

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEURE ET LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

وزارة التعليم العالي و البحث العلمي

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES

**THESE**

Présentée pour l'obtention du diplôme de

**Doctorat en Sciences**

**Domaine : Sciences et Technologie**

***OPTION : Génie chimique***

***Par***

M<sup>lle</sup> : TIAR Chafia

***Thème***

Synthèse et caractérisation des matériaux naturels et mésoporeux.

Application à l'élimination des micropolluants

Soutenue le :10 /12/2016

devant la commission d'examen :

Mr S.NACEF

Pr, U. Sétif-1

Président

Mr M.BOUTAHALA

Pr. U. Sétif-1

Rapporteur

Mme H.ZAGHOUANE-BOUDIAF

MCA. U. Sétif-1

Co Rapporteur

Mr A. MERROUCHE

Pr. U. Msila

Examineur

Mr N. CHELALI

Pr. U. BBA

Examineur

Mr A. BOUKEROUI

MCA. U. Bejaia

Examineur

# Remerciements

*Le présent travail a été effectué au sein de l'Equipe de génie chimique, catalyse et environnement, Laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) à la Faculté de technologie de l'Université Ferhat Abbas-Sétif 1*

*Je remercie chaleureusement, le Professeur **Mokhtar Boutahala** directeur de thèse,*

*Mme **Hassina Zaghouane-Boudiaf** qui a assuré la co-direction de ce travail.*

*Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail :*

*Mr **Nacef Saci**, directeur de Laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC),*

*qui a accepté d'être président du jury, Mr **N.Chelali**, Mr **A.Merrouch**,*

*Mr **A.Boukeroui**, pour leurs précieux rapports.*

*Je tiens également à souligner la contribution de Sabira et Nedjoua, je les remercie.*

*Je tiens à remercier tous les membres de cette équipe pour l'intérêt qu'ils ont manifesté au cours de la réalisation de ce travail.*

*Enfin, je remercie, toutes les personnes qui m'ont encouragé et soutenu de près ou de loin durant la réalisation de ce travail.*

*Ce travail n'aurait jamais pu se réaliser sans le soutien continu de ma famille et sans leur éducation basée sur des valeurs morales fondées sur le respect des autres et du travail. Que cette thèse apporte la fierté méritée à mes parents.*

# *Sommaire*

# Sommaire

Liste de figures .....	vi
Liste de tableaux .....	ix

## Introduction

### Chapitre I : Synthèse bibliographique

I.1 Généralités.....	3
I.1.1 Pollutions du milieu .....	3
I.1.2 Procédés de dépollution .....	4
I.2 Les minéraux argileux.....	5
I.2.1 Généralités sur les argiles.....	5
I.2.2 Les argiles cationiques .....	5
I.2.3 Classification des argiles .....	7
I.2.4 la montmorillonite .....	7
I.2.5 Propriétés caractéristiques des argiles.....	8
I.2.5.1 La capacité d'échange cationique .....	8
I.2.5.1.1 Méthode de mesure de la CEC .....	9
I.2.5.2 La surface spécifique.....	9
I.2.5.3 Propriétés de gonflement.....	10
I.2.6 Modification des argiles .....	10
I.2.6.1 L'activation des argiles .....	10
I.2.6.2 Les argiles organophiles.....	11
I.2.7 Les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires HDLs).....	12
I.2.7.1 Formule chimique et structure des (HDL) .....	12
I.2.7.1.1 Le feuillet : nature de $M^{II}$ et $M^{III}$ .....	13

I.2.7.1.2 L'espace interfeuillelet.....	14
I.2.7.1.3 Calcination .....	15
I.2.8 Méthodes de synthèses des (HDL).....	15
I.2.8.1 Coprécipitation directe .....	15
I.2.8.2 Echange anionique .....	16
I.2.8.3 Reconstruction.....	16
I.2.9 Les différentes applications des HDLs.....	16
I.3 Charbon actif.....	17
I.3.1 Introduction .....	17
I. 3.2 Elaboration de charbon actif .....	17
I.3.2.1 Matières premières .....	17
I.2.2.2 La carbonisation (la pyrolyse).....	17
I.3.2.3 Activation.....	18
I.3.3 Structure interne du charbon actif.....	19
I.3.4 Les fonctions de surfaces d'un charbon actif.....	20
I.4 Les adsorbants et l'élimination des polluants chimiques.....	22
I.4.1 Elimination des polluants chimiques en utilisant les charbons actifs commerciaux	22
I.4.2 Adsorbants peu coûteux non conventionnels et élimination des polluants chimiques	23
I.4.2.1 Argile.....	25
I.4.2.2 Biomasse .....	25
But de travail .....	26

## **Chapitre II : Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). Etude de l'élimination du SDBS et du BS**

II.1 Protocole expérimental .....	27
II.1.1 Synthèse des argiles anioniques.....	27

II.1.1.1 Synthèse de MgAl-CO <sub>3</sub> .....	27
II.1.2 Calcination des HDLs .....	28
II.2 Caractérisation physico-chimique des HDLs synthétisées.....	28
II.2.1 La diffraction de rayons X .....	28
II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	31
II.2.2.1 Domaine de 3000-4000 cm <sup>-1</sup> .....	32
II.2.2.1 Domaine de 2000-1200 cm <sup>-1</sup> .....	32
II.2.2.3 Domaine de 1200-500 cm <sup>-1</sup> .....	33
II.2.3. Mesures texturales .....	33
II.2.4 Détermination du point isoélectrique des échantillons .....	36
II.3 Etude de l'élimination du BS et du SDBS sur les HDLs .....	37
II.3.1 Polluants.....	37
II.3.1.1 Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (DBSS ou SDBS (Anglais)).....	37
II.3.1.2 Le Beirich Scarlet (BS).....	37
II.3.2 Cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les différentes HDLs.....	38
II.3.2.1 Cinétique d'adsorption du SDBS sur les HDLs synthétisées (temps de contact)....	38
II.3.2.2 Cinétique d'adsorption du BS sur les HDLs synthétisées (temps de contact).....	41
II.3.2.3 Etude de l'effet thermique .....	43
II.3.2.4 Effet de l'ajout d'un autre métal bivalent .....	44
II.3.3 Dynamique de l'adsorption du SDBS et BS sur les HDLs non calcinés (modélisation) .....	45
II.3.3.1 Equation du pseudo-premier ordre.....	45
II.3.3.2 Equation du pseudo-second ordre.....	46
II.3.3.4 Modèle de la diffusion intra-particule.....	52
II.3.4 Etude des isothermes d'adsorption .....	57
II.3.5 Étude des isothermes d'adsorption .....	57
II.3.5.1 Isotherme de Langmuir .....	60
II.3.5.2 Isotherme de Freundlich .....	60
II.3.6 Mécanisme d'adsorption.....	63

II. 3.7 L'effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur MgAl-C .....	66
II.3.8 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption.....	67
II.2.9 La régénération de la phase MgAl-C .....	70

### **Chapitre III : Synthèse et caractérisation des bentonites organophiles. Etude de l'élimination du SDBS et du BS**

III.1 Préparation des argiles cationiques .....	71
III.1.1 Purification de la bentonite.....	71
III.1.2 Préparation de la bentonite sodique homoionique.....	71
III.1.3 Activation de la bentonite.....	72
III.1.4 Préparation des bentonites organophiles .....	72
III.2 Caractérisation physico-chimique des échantillons.....	74
III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX) .....	74
III.2.1.1 Les bentonites hydrophiles (BB, BNa et BBA).....	74
III.2.1.2 Les bentonites hydrophobes organophiles.....	77
III.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) .....	77
III.2.2.2 Les bentonites hydrophiles .....	77
III.2.2.2 Les bentonites organophiles .....	78
III.2.3 Mesures texturales .....	82
III.2.4. Point isoélectrique des bentonites ( $pH_{PZC}$ ) .....	83
III.3 Etude de l'élimination des polluants choisis sur les bentonites organophiles .....	84
III.3.1 Cinétique d'adsorption du SDBS et du BS sur les différentes bentonites organophiles .....	84
III.3.2. Modèles et mécanisme de l'adsorption .....	86
III.3.3. L'isotherme d'adsorption .....	91
III.3.3.1 Effet du traitement préliminaire de la bentonite naturelle sur l'adsorption. « choix du meilleur adsorbant » .....	93
III.3.4 L'effet du pH sur l'adsorption du BS sur la BBC18 .....	94
III.3.5 Influence de la température sur le processus d'adsorption polluants/BBC18 .....	95

III.3.5.1 Détermination des paramètres thermodynamiques.....	96
--	----

## **Chapitre IV : Charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Elimination du SDBS et du BS**

IV.1 Préparation d'un charbon actif .....	98
IV.1.1 Purification .....	98
IV.1.2 Activation avec l'acide phosphorique .....	99
IV.1.3 Carbonisation .....	99
IV.2 Analyses physico-chimiques des échantillons.....	99
IV.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF) .....	103
IV.2.2 Détermination du point isoélectrique des charbons actifs préparés .....	107
IV.2.3 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm .....	108
IV.3 Etude de l'élimination des polluants choisis sur les charbons actifs synthétisés .....	108
IV.3.1 Cinétiques d'adsorption du SDBS et BS sur NAA, NOA et ROA .....	108
IV.3.2 Modèles et mécanisme de l'adsorption .....	111
IV.3.3 L'isotherme d'adsorption .....	112
IV.3.4 L'effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA .....	115
IV.3.5 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption .....	116
<b>Conclusion générale</b> .....	118
<b>Références bibliographiques</b> .....	121

## Liste des figures

<b>Figure I. 1.</b> (a) Tétraèdre $[\text{SiO}_4]^{4-}$ et (b) Couche de tétraèdres .....	6
<b>Figure I. 2.</b> Octaèdre $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ et Couche d'octaèdres. ....	6
<b>Figure I. 3.</b> L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite. ....	8
<b>Figure I. 4.</b> Répartition des ions dans les feuillets de HDL.....	12
<b>Figure I. 5.</b> Une feuille de graphène .....	19
<b>Figure I. 6.</b> Structure cristalline du charbon actif.....	20
<b>Figure I. 7.</b> Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif (Boehm, 1994) .....	21
<b>Figure I. 8.</b> Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse. ....	22
<b>Figure II. 1.</b> Diffraction des rayons X (a) $\text{MgAl-CO}_3$ (b) $\text{MgAl-C}$ .....	29
<b>Figure II. 2.</b> Diffraction des rayons X (a) $\text{MgNiAl-CO}_3$ (b) $\text{MgNiAl-C}$ .....	29
<b>Figure II. 3.</b> Diffraction des rayons X (a) $\text{ZnMgNiAl-CO}_3$ (b) $\text{ZnMgNiAl-C}$ .....	29
<b>Figure II. 4.</b> Spectres infrarouge de la phase $\text{MgAl}$ (a) avant et (b) après calcination.....	31
<b>Figure II. 5.</b> Spectres infrarouge de la phase $\text{MgNiAl}$ (a) avant et (b) après calcination.....	31
<b>Figure II. 6.</b> Spectres infrarouge de la phase $\text{ZnMgNiAl}$ (a) avant et (b) après calcination ..	31
<b>Figure II. 7.</b> (a) Isothermes d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des.....	34
<b>Figure II. 8.</b> Points isoélectriques de $\text{MgAl-CO}_3$ et $\text{MgAl-C}$ .....	36
<b>Figure II. 9.</b> Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration initiale pour les 3 HDLs non calcinés .....	39
<b>Figure II. 10.</b> Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration initiale pour.... les 3 HDLs calciné.....	40
<b>Figure II. 11.</b> Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 HDLs non calciné.....	41
<b>Figure II. 12.</b> Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 HDLs calcinés .....	42
<b>Figure II. 13.</b> Effet thermique de l'adsorption du SDBS sur les trois HDLs .....	43
<b>Figure II. 14.</b> Effet thermique de l'adsorption du BS sur les trois HDLs .....	44
<b>Figure II. 15.</b> Effet de l'ajout d'un métal bivalent (a) SDBS (b) BS .....	45

<b>Figure II. 16.</b> Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption .....	47
<b>Figure II. 17.</b> Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption .....	48
<b>Figure II. 18.</b> Représentations graphiques du modèle de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption.....	53
<b>Figure II. 19.</b> Représentations graphiques du modèle de la diffusion intra-particulaire sur l'adsorption.....	54
<b>Figure II. 20.</b> Isothermes d'adsorption du SDBS sur les trois HDLs non calcinées et calcinées à pH=7 .....	58
<b>Figure II. 21.</b> Isothermes d'adsorption du BS sur les trois HDLs non calcinées et calcinées à pH=7 .....	59
<b>Figure II. 22.</b> Les quantités adsorbées du SDBS et BS sur les HDLs .....	63
<b>Figure II. 23.</b> Spectres IRTF de MgAl-C après adsorption.....	64
<b>Figure II. 24.</b> Spectres IRTF de MgAl-C après adsorption .....	64
<b>Figure II. 25.</b> Le spectre DRX de la phase MgAl non calcinée, calcinée et après adsorption	65
<b>Figure II.26.</b> Effet de pH <sub>i</sub> sur l'adsorption du SDBS et BS sur MgAl-C à T=25°C, m=50mg, V=50mL, .....	66
<b>Figure II. 27.</b> Effet de la température sur l'adsorption du BS et SDBS sur MgAl-C .....	67
<b>Figure II. 28.</b> Histogramme de la régénération du MgAl-C.....	70
<b>Figure III. 1.</b> Modification chimique d'une montmorillonite .....	72
<b>Figure III. 2.</b> Spectres DRX des différents échantillons .....	76
<b>Figure III. 3.</b> Spectres IRTF des bentonites hydrophiles et organophiles.....	80
<b>Figure III. 4.</b> Les isothermes d'adsorption et de désorption des bentonites .....	82
<b>Figure III. 5.</b> Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration pour les 3 bentonites.....	84
<b>Figure III. 6.</b> Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 bentonites.....	85
<b>Figure III. 7.</b> Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 bentonites.....	85
<b>Figure III. 8.</b> Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du SDBS et .....	89
<b>Figure III. 9.</b> Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticule sur l'adsorption du SDBS.....	90

<b>Figure III. 10.</b> Représentation graphique des isothermes d'adsorption du (a) SDBS et (b) BS sur les différentes bentonites organophiles. (m = 50 mg, V = 50 mL, pH <sub>BS, SDBS</sub> = 7, T = 25 <sup>0</sup> C et Vagi = 200 tr/min). .....	91
<b>Figure III. 11.</b> Histogramme montrant la capacité d'adsorption des bentonites organophiles. ....	93
<b>Figure III. 12.</b> Les structures suggérées d'adsorption du SDBS ou du BS sur la BBC18.....	94
<b>Figure III. 13.</b> Effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur la BBC18 .....	95
<b>Figure III. 13.</b> Effet de la température sur l'adsorption du SDBS et du BS sur la BBC18 .....	96
<b>Figure IV. 1.</b> (a) L'isotherme d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour NAA.....	102
<b>Figure IV. 2.</b> (a) L'isotherme d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour NOA.....	102
<b>Figure IV. 3.</b> (a) L'isotherme d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour ROA.....	102
<b>Figure IV. 4.</b> Spectres IRTF pour NAB, NOB et ROB.....	104
<b>Figure IV. 5.</b> Spectres IRTF pour NAA, NOA et ROA .....	104
<b>Figure IV. 6.</b> Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration pour les charbons actifs .....	109
<b>Figure IV. 7.</b> Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les charbons actifs .....	110
<b>Figure IV. 8.</b> Représentation graphique des isothermes d'adsorption du (a) SDBS et (b) BS sur les différents charbons actifs .....	113
<b>Figure IV. 9.</b> Effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA.....	115
<b>Figure IV. 10.</b> Effet de la température sur l'adsorption du BS et SDBS sur le NAA.....	116

## Liste des tableaux

<b>Tableau I.1.</b> Capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux. ....	5
<b>Tableau I.2.</b> Composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques.....	11
<b>Tableau II. 1.</b> Paramètres de maille des phases non calcinées des HDLs synthétisées .....	30
<b>Tableau II. 2.</b> Paramètres texturales des échantillons .....	35
<b>Tableau II. 3.</b> Les points isoélectriques des HDLs .....	36
<b>Tableau II. 4.</b> Caractéristiques physico-chimique du SDBS et du BS .....	38
<b>Tableau II. 5.</b> Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du SDBS sur les trois phases non calcinées et calcinées pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	50
<b>Tableau II. 6.</b> Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du BS sur les trois phases non calcinées et calcinées pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	51
<b>Tableau II. 7.</b> Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois phases non calcinées et calcinées pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	56
<b>Tableau II. 8.</b> Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich trouvées par les modèles linéaire et non linéaire pour l'adsorption du SDBS sur les trois échantillons.....	61
<b>Tableau II. 9.</b> Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich trouvées par les modèles linéaire et non linéaire pour l'adsorption du BS sur les trois échantillons.....	62
<b>Tableau II. 10.</b> Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDBS et du BS sur les trois phases à différentes températures .....	69
<b>Tableau III. 1.</b> Les bentonites préparées et étudiées .....	73
<b>Tableau III. 2.</b> Composition chimique de la bentonite sodique .....	75
<b>Tableau III. 3.</b> Composition chimique de la bentonite activée à l'acide sulfurique 1M.....	75
<b>Tableau III. 4.</b> Attribution des modes de vibration des bentonites. ....	81
<b>Tableau III. 5.</b> Données expérimentales des études texturales des bentonites modifiées.....	83
<b>Tableau III. 6.</b> Le point isoélectrique des bentonites .....	83

<b>Tableau III. 7.</b> Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois bentonites organophiles pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	87
<b>Tableau III. 8.</b> Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois bentonites organophiles pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	88
<b>Tableau III. 9.</b> Constantes de Langmuir et de Freundlich dans l'adsorption du SDBS et du BS sur les bentonites organophiles. ....	92
<b>Tableau III. 10.</b> Les paramètres thermodynamiques $\Delta H^0$ , $\Delta S^0$ et $\Delta G^0$ relatifs à l'adsorption du SDBS et du BS. ....	97
<b>Tableau IV. 1.</b> L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés. ....	101
<b>Tableau IV. 2.</b> Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF avant et après activation. ....	106
<b>Tableau IV. 3.</b> Les fonctions de surfaces ....	107
<b>Tableau IV. 4.</b> Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois charbons actifs pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	111
<b>Tableau IV. 5.</b> Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois bentonites organophiles pour différentes concentrations initiales à 25°C. ....	112
<b>Tableau IV. 6.</b> Constantes de Langmuir et de Freundlich dans l'adsorption du SDBS et du BS sur charbons synthétisés ....	114
<b>Tableau IV. 7.</b> Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA à différentes températures. ....	117

# *Introduction Générale*

## **Introduction générale**

Plusieurs procédés de décontamination de l'eau sont possibles dans le cas d'espèces chimiques solubles : l'adsorption, l'oxydation et la filtration. Le choix de la technique utilisée dépendra de son coût, ainsi que de la pollution à traiter mais l'adsorption est une technique couramment employée. Cette technique semble être bien adaptée à l'industrie à cause de son efficacité prouvée dans l'élimination de polluants organiques et également pour des considérations économiques.

Le principe de traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. L'adsorbant le plus largement utilisé est le charbon actif. Cependant, son coût onéreux a incité les chercheurs à développer de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels, moins coûteux, plus faciles à trouver et à utiliser tels que les noyaux d'olive, les noyaux de pêche, les noyaux de datte, les épis de maïs, les grains de café, le marc de café et les argiles.

Les utilisations industrielles de poudres de bentonite dépendent de la qualité et la quantité des smectites et d'autres minéraux, et le type, la valence et la quantité des cations échangeables. Les bentonites peuvent être utilisées soit naturelle soit modifiées avec des traitements physico-chimiques tels que l'activation par l'acide et l'échange d'ion en fonctions des domaines d'applications.

Les hydroxydes doubles lamellaires (notées HDLs) ou encore les argiles anioniques, font l'objet d'un vif intérêt durant ces dernières années pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse en raison de leur surface importante (20 à 120 m<sup>2</sup>/g). Les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle peut atteindre jusqu'à 5 mmol/g, valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques (par. exp. la montmorillonite : CEC  $\approx$  1.2mmol/g).

Dans le but de trouver un solide ayant une capacité d'adsorption importante, un solide non polluant, peu onéreux et facile d'utilisation, nous avons préparé des adsorbants à base d'argile anionique synthétisée, d'argile cationique et de charbons actifs synthétisés. Leur efficacité a été testée en étudiant l'adsorption du dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et du Biebrich Scarlet (BS), micropolluants des eaux de surfaces et des nappes phréatiques.

Les tests d'adsorption des deux polluants ont été réalisés sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) non calcinés et après calcination à 500 °C, sur les argiles cationiques organophiles et sur les trois charbons actifs synthétisés qui sont : un charbon actif préparé à partir de noyaux d'aubépine, un charbon actif préparé à partir de noyaux d'olive et un charbon actif préparé à partir du résidu d'olive

Ce manuscrit se compose de quatre chapitres. Dans le premier chapitre, une synthèse bibliographique sur les argiles et les minéraux argileux d'une manière générale et sur les charbons actifs.

Le chapitre II est consacré à la synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires. Le chapitre III traite de la synthèse des argiles organophiles et leur application dans l'élimination du SDBS et du BS.

Le chapitre IV présente l'adsorption du SDBS et du BS sur trois types de charbons actifs issus de la biomasse.

Et enfin une conclusion finale.

# ***Chapitre I:***

## ***Synthèse bibliographique***

## **Chapitre I : Synthèse bibliographique**

### **I.1 Généralités**

#### **I.1.1 Pollutions du milieu**

Les problèmes de pollution que nous connaissons proviennent de l'ensemble des activités humaines, domestiques, industrielles et agricoles, et sont le fait non seulement de produits d'origine naturelle (pétrole, minerais...) ou anthropogénique (boues de station d'épuration, polluants organiques persistant provenant de l'incinération des déchets...), mais aussi et surtout de substances synthétiques produites par la chimie (colorants, engrais, pesticides...)

Un polluant chimique est une substance toxique pour la flore, la faune et l'homme, et présente à des concentrations telles dans les milieux naturels qu'elle a des répercussions sur l'environnement et la santé. Les exemples de polluants connus du public que l'on retrouve dans les effluents, sont nombreux et très variés, allant des nitrates, phosphates, détergents, produits phytosanitaires (dont les pesticides), solvants chlorés, en passant par les métaux (plomb, nickel, mercure, chrome, cadmium...), les colorants (pigments).

D'autres sont moins connus mais sont considérés comme substances dangereuses prioritaires : (composés organiques volatiles (COV), hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAP) dont le pentachlorophénol (PCP), pesticides, phtalates...)

Parmi les différents types de pollutions chimiques, on peut distinguer :

- Une pollution biodégradable (matière organique) qui, dans certains cas, peut poser des problèmes ; par exemple, les effluents issus de l'industrie agro-alimentaire renferment des matières organiques non toxiques par elles-mêmes, mais dont la dégradation par voie bactérienne consomme l'oxygène dissous dans le cours d'eau entraînant la mort de nombreux organismes aquatiques;
- Une pollution toxique (à des degrés variables) qui provient des activités humaines telles que l'agriculture, les industries, les transports, les activités domestiques, le stockage de déchets, les boues... ;
- Des pollutions azotées et phosphorées : l'azote et le phosphore sont des éléments nutritifs à l'origine des phénomènes d'eutrophisation (prolifération des algues) ;

- Et des pollutions radioactives provenant de tirs d'armes nucléaires, de rejets autorisés et d'accidents liés aux utilisations civiles de la radioactivité dans les domaines de l'énergie, des transports, de la métrologie et de la santé.

### **I.I.2 Procédés de dépollution**

Les techniques de dépollution des effluents varient selon les substances cibles, (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou micrométrique), le traitement continu ou en batch des effluents et la nature finale des déchets, (boues solides, solutions très concentrées, particules saturées en polluants).

Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles (Ely, 2010) :

- Les techniques visant à former une phase concentrée en polluants. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration,
- Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation, .
- Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Souvent, plusieurs techniques sont utilisées en série de manière à traiter plusieurs types de polluants sur une même chaîne ou rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisie.

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer la séparation des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption ou les coûts de préparation ou d'utilisation d'adsorbant. Les adsorbants qui ont fait l'objet d'étude sont les charbons actifs, les zéolithes, les polymères, les argiles cationiques, anioniques et les composites.

## **I.2 Les minéraux argileux**

### **I.2.1 Généralités sur les argiles**

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la surface de la terre et utilisées depuis longtemps dans différents domaines.

En général, il existe deux grands types d'argiles :

- le Kaolin
- les argiles gonflantes

Ces dernières sont appelées ainsi, en raison de leurs contenances en eau structurale, qui varie en fonction de l'état d'hydratation de l'argile.

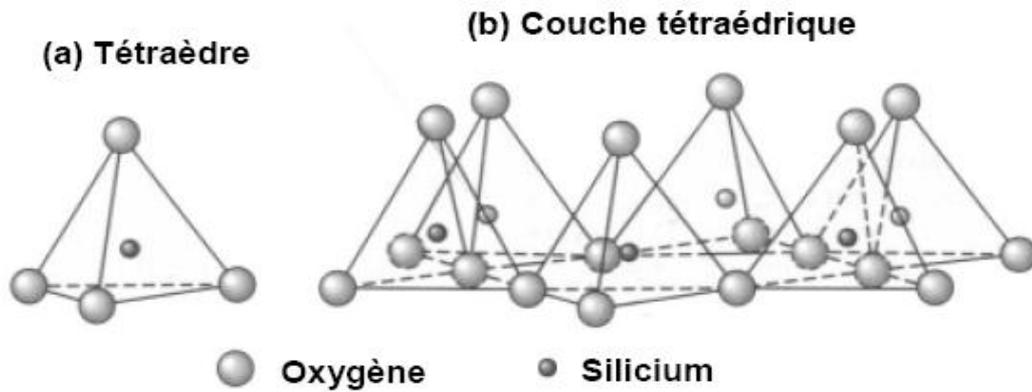
Parmi elles on peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

- Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.
- Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

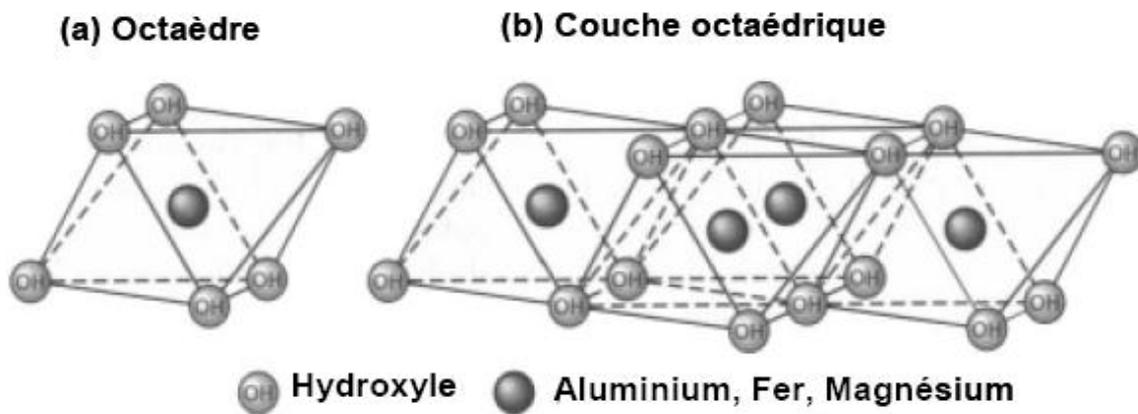
### **I.2.2 Les argiles cationiques**

L'argile est une matière première, composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse (Bouras., 2003). La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O, OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique (Tessier., 1984). Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets (Figure I.1).

D'un autre coté l'octaèdre est formé par un cation trivalent ( $\text{Al}^{3+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mg}^{2+}$ ) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (Figure I.2) (Bouna., 2012). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire.



**Figure I. 1.** (a) Tétraèdre  $[\text{SiO}_4]^{4-}$  et (b) Couche de tétraèdres



**Figure I. 2.** Octaèdre  $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$  et Couche d'octaèdres.

### I.2.3 Classification des argiles

Il existe différentes classifications des argiles. La plus classique est basée sur l'épaisseur et la structure de feuillet. On distingue ainsi quatre groupes (Jazja., 2003):

**i) Minéraux à 7 Å** : Le feuillet est constitué d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O ou de type 1:1. Son épaisseur est d'environ 7 Å. A ce type correspond le groupe de la Kaolinite et la serpentine.

**ii) Minéraux à 10 Å** : Le feuillet est constitué de deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Il est qualifié de T : O : T ou de type 2:1. Son épaisseur est d'environ 10 Å.

**iii) Minéraux à 14 Å** : Le feuillet est constitué de l'alternance de feuillets T : O : T et de couches octaédriques interfoliaires.

### I.2.4 la montmorillonite

La structure de la montmorillonite a été donnée pour la première fois par Marshall (1935).

Le feuillet élémentaire de la montmorillonite est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T). Les ions du  $\text{Si}^{4+}$  sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène. Les ions  $\text{Al}^{3+}$  sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygène et deux ions hydroxyles. Les feuillets élémentaires sont de type 2/1 séparés par des molécules d'eau et des cations échangeables (Cailler, et al., 1982) (figure I.3).

La formule générale pour la demi maille est :  $\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{Al}_{(2-x)}\text{R}_x)(\text{OH})_2\text{CE}_x\text{nH}_2\text{O}$

Où : CE : les cations échangeables, R : représente le magnésium. On trouve de très nombreuses variétés chimiques ou R est remplacé par différents cations divalents.

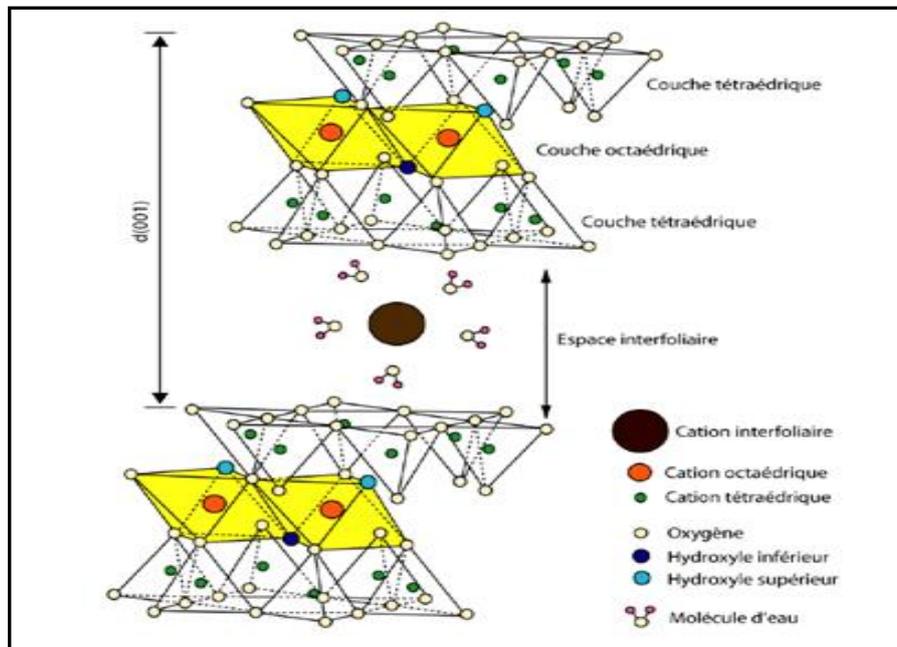


Figure I. 3. L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite.

## I.2.5 Propriétés caractéristiques des argiles

### I.2.5.1 La capacité d'échange cationique

La capacité d'échange cationique (C.E.C) est définie comme le nombre de cations monovalents à substituer aux cations compensateurs pour annuler la charge électrique de 100g d'argile sèche (tableau I.1). Elle dépend à la fois du rayon des cations hydratés, de leur charge et de leur masse atomique. Elle s'exprime généralement en milliéquivalents pour 100 grammes (méq/100g) (Le pluart., 2002).

Tableau I.1. Capacité d'échange cationique de quelques minéraux argileux.

Kaolinites	De 3 à 15 meq/100g
Illites	De 10 à 40 meq/100g
Chlorites	De 30 à 60 meq/100g
Smectites	De 80 à 120 meq/100g

Il y a dans les argiles deux principales causes d'existence d'une capacité d'échange ionique, l'une interne et l'autre externe.

### ✚ La présence de substitutions isomorphiques (CEC interne) :

La plus fréquente est la substitution de  $\text{Al}^{3+}$  par  $\text{Mg}^{2+}$  dans la couche octaédrique, c'est le mécanisme principal d'échange pour une montmorillonite. Pour cette argile, la distance entre les sites négatifs situés au niveau de la couche octaédrique et le cation échangeable situé à la surface du feuillet est telle que les forces d'attraction sont faibles. Des substitutions de Si par Al dans la couche tétraédrique sont également possibles.

### ✚ Les phénomènes de bordure (CEC externe) :

Aux bordures d'un feuillet, les valences du silicium et de l'oxygène en couche tétraédrique d'une part, de l'aluminium et de l'oxygène en couche octaédrique, d'autre part, ne sont pas saturées. Pour compenser ces valences, des molécules d'eau s'hydrolysent et il y a apparition de groupes silanol (Si-OH) ou aluminol (Al-OH) qui, en fonction du pH, peuvent capter ou libérer des protons. Ces derniers peuvent être échangés avec d'autres cations, le nombre et la nature des charges de bordure de feuillet seront directement liés au pH (Jozja., 2003).

#### I.2.5.1.1 Méthode de mesure de la CEC

Il existe différentes méthodes de mesure de la CEC. En général, on introduit une montmorillonite naturelle dans une solution contenant un excès de cations, puis on réalise une analyse élémentaire afin d'évaluer la quantité de cations échangés entre l'argile et la solution. Cette méthode se fait généralement avec  $\text{NH}_4^+$ , ou  $\text{Ba}^{2+}$ , le dosage est précis à l'aide de microanalyse élémentaire. Les cations qui restent dans la montmorillonite définissent la capacité d'échange cationique qui dépend de l'argile étudiée (Meunier., 2002).

#### I.2.5.2 La surface spécifique

Les propriétés des argiles sont principalement contrôlées par leur surface. La surface totale comprend la surface externe, comprise entre les particules argileuses et la surface interne, correspondant à l'espace interfoliaire.

Les méthodes de détermination de la surface spécifique des phyllosilicates les plus couramment utilisées reposent sur l'introduction progressive d'un réactif dans une suspension aqueuse jusqu'à saturation. Le bleu de méthylène est un cation fréquemment utilisé. La méthode BET conduit à des valeurs des surfaces spécifiques beaucoup plus faibles, qui ne sont pas représentatives que de la surface externe des phyllosilicates (Sahnoun., 2011)

**I.2.5.3 Propriétés de gonflement**

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance interfoliaire d'équilibre sous une pression donnée. Les propriétés de gonflement des montmorillonites sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries interfoliaires. Cependant, cette condition n'est pas suffisante car ces propriétés de gonflement vont être gouvernées par le type et le nombre de cations inorganiques présents dans les galeries. Tous les phyllosilicates ne possèdent pas cette aptitude au gonflement. Plus les cations compensateurs sont petits et faiblement chargés, plus le gonflement de l'argile sera important. Ces ions facilement hydratables permettent grâce à leur complexion avec des molécules d'eau la diminution des forces attractives entre feuillets. Le gonflement est décroissant selon le type de cation compensateur suivant :  $\text{Li}^+ > \text{Na}^+ > \text{Ca}^+ > \text{Fe}^+ > \text{K}^+$  (Le Pluart., 2002; Gaombalet, 2004).

Dans la littérature, on trouve deux modes de gonflement qui se distinguent par leur aptitude d'hydratation. Il s'agit :

- Un gonflement cristallin lié au nombre de couches d'eau adsorbée entre les feuillets.
- Un gonflement osmotique se produit lorsque l'énergie d'hydratation est suffisante pour franchir la barrière de potentiel due aux forces électrostatiques attractives entre feuillets (Le Pluart., 2002).

**I.2.6 Modification des argiles**

Il y a eu plusieurs tentatives pour améliorer la qualité et les caractéristiques des argiles en les modifiant avec différentes techniques. Parmi les argiles modifiées on trouve l'argile activée et organophile.

**I.2.6.1 L'activation des argiles**

L'argile joue un rôle important dans certains domaines d'activités, tels la fabrication de médicaments, le traitement des eaux polluées, par exemple dans l'adsorption de composés organiques toxiques.

L'activation est un procédé qui consiste à améliorer les propriétés d'adsorption de l'argile en lui faisant subir un traitement thermique ou chimique (Dali, et al., 2006). En utilisant en général le carbonate de sodium ou des acides forts, tels que l'acide sulfurique.

En faite, l'activation de la montmorillonite est largement étudiée. Au cours du traitement :

- i) Les cations qui se trouvent dans l'espace interfoliaire sont remplacés par les ions  $\text{H}^+$ .

- ii) La dissolution de l'aluminium de la couche octaédrique et du silicium de la couche tétraédrique avec la dissolution des cations structuraux.
- iii) Augmentation de la surface spécifique (Tyagi, et al., 2006).

### **I.2.6.2 Les argiles organophiles**

Les minéraux argileux sont généralement inefficaces dans l'adsorption des contaminants anioniques et hydrophobes ou les polluants organiques polaires (Shen., 2004).

La modification organophile des argiles, leur confère une structure hydrophobe qui permet une meilleure adsorption des matières organiques dissoutes dans l'eau : comme exemple, on cite les polluants phénoliques, les colorants et les matières grasses. Une des conséquences de cette transformation est d'écarter les feuillets, cet écartement va cependant dépendre de la conformation de la chaîne alkyle (horizontale, verticale, de biais).

La montmorillonite en particulier, a été largement utilisée pour préparer l'argile organophile en raison de ses excellentes propriétés, comme sa haute capacité d'échange cationique, son comportement au gonflement, les propriétés d'adsorption et sa grande surface.

Il y a plusieurs méthodes pour rendre l'argile organophile, on trouve:

- L'échange cationique des ions présents (sodium ou calcium) de l'espace interfoliaire avec des cations organiques connus.
- Le greffage d'organosilanes sur les bords des feuillets (présence de groupes silanols).
- D'autres modifications originales sont possibles comme l'utilisation de complexation du cation alcalin par un éther couronne. L'échange cationique est la méthode la plus facile et la plus utilisable.

La modification organophile consiste à traiter une argile brute ou traitée préalablement par une activation acide, ou par NaCl, avec un tensioactif (He, et al., 2014). En général, les tensioactifs les plus utilisés sont des amines quaternaires à longue chaîne d'alkyle (Daoudi., 2013), leur adsorption est pratiquement irréversible car ils sont difficilement déplaçables par d'autres cations. Les groupements organiques fonctionnels des cations ammonium quaternaires sont peu hydratables.

L'intercalation des cations organiques est accompagnée d'une expansion de la distance interfoliaire, mise en évidence par la diffraction des rayons X ou de neutrons. Cette expansion varie de 13 à 30 Å car elle est fonction du nombre de carbones composant le surfactant cationique utilisé.

### I.2.7 Les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires HDLs)

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (*HDL*) font l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications (Zhang, et al., 2013)

Elles présentent des propriétés physico-chimiques très importantes dues à la diversité des anions intercalés aussi bien dans le feuillet que dans l'espace interlamellaire (Tong, et al., 2010).

Dans cette partie nous allons présenter la structure, les principales propriétés physico-chimiques des (*HDL*) ainsi que les différentes méthodes de synthèse.

#### I.2.7.1 Formule chimique et structure des (HDLs)

La structure d'un (*HDL*) est constituée d'un empilement de feuillets de type brucite ( $M^{II}, M^{III}$ )  $(OH)_2$  formés d'octaèdres ( $M^{II}, M^{III}$ )  $(OH)_6$  à arêtes communes (Crepaldi, et al., 1998).

Ces octaèdres sont formés par un cation au centre et six atomes d'oxygène ou groupement hydroxyles ainsi la couche octaédrique est formée par l'association de plusieurs octaèdres sur un plan.

L'espace qui sépare les deux feuillets s'appelle espace interlamellaire ou interfoliaire, il contient des anions (figure I-4).

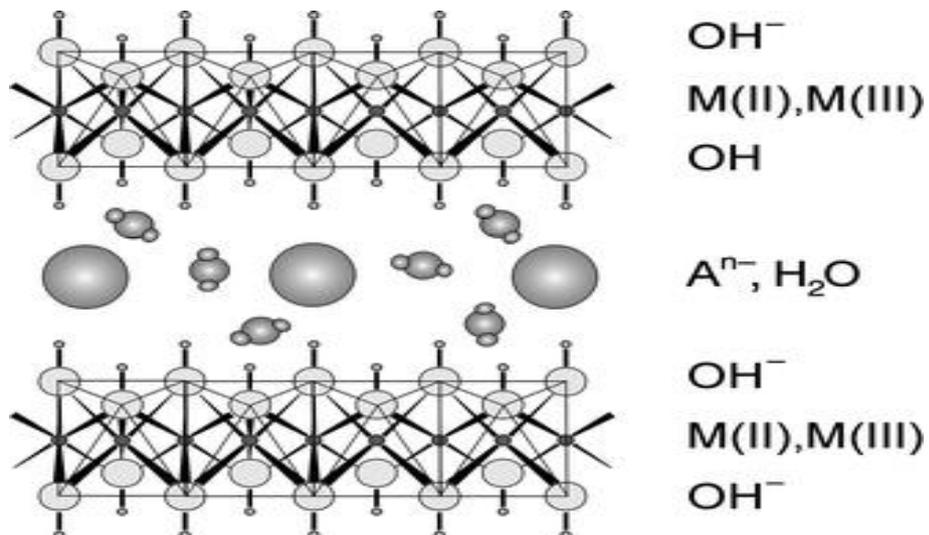
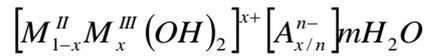


Figure I. 4. Répartition des ions dans les feuillets de HDL

D'une façon générale, les argiles anioniques présentent la formule chimique suivante (Zhu, et al., 2012)



$M^{II}$  et  $M^{III}$ : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.

$A^{n-}$ : représente l'anion compensateur intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, les anions compensateurs les plus souvent rencontrés sont :  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  (Morimoto, et al., 2011): et le plus commun c'est l'anion  $CO_3^-$ .

Pour l'hydrotalcite de type  $Mg - Al - CO_3^{2-}$  les anions font une expansion du paramètre c de  $4.8 \text{ \AA}$  pour la brucite à  $7.8 \text{ \AA}$  pour les (HDL).

$n$ : la charge d'anion,  $m$ : le nombre de molécule d'eau avec  $m = 1 - \frac{3}{x}$

$x$ : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est définie comme  $x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$ , la valeur de  $x$  est généralement comprise entre 0.14 et 0.5, pour les HDL de type  $Mg - Al$ , la valeur de  $x$  varie de 0.20 à 0.36 (Bascialla, et al., 2008):

$R$  est le rapport molaire des cations  $R = \frac{M^{II}}{M^{III}}$  qui varie généralement entre 1 et 5 et pour le

HDL de type  $Mg - Al$ , ce rapport varie de 1.7 à 4 dont  $x = \frac{1}{1 + R}$

Dans les hydroxydes doubles lamellaires, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent, générant ainsi une charge positive. Cet excès de charge est neutralisé par la formation d'une structure lamellaire dans laquelle les couches positives ordonnées sont séparées les unes des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent. L'électroneutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables ( $A^{n-}$ ) accompagnés par des molécules d'eau ( $m H_2O$ ) (Ruan, et al., 2013).

La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets. Elles sont généralement plus fortes que les forces de cohésion entre feuillets (Ocelli, et al., 2003).

### I.2.7.1.1 Le feuillet : nature de $M^{II}$ et $M^{III}$

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDL.

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle (Lva, et al., 2007). Cependant, d'autres métaux peuvent être associés (Goh, et al., 2008, Bai, et al., 2013):

Métaux divalents:  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$ , .....

Métaux trivalents:  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ , .....

### I.2.7.1.2 L'espace interfeuille

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, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire, généralement, l'espace interlamellaire 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 (Géraud, 2006).

L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuille (Géraud, 2006):

- *anions simples*:  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CrO_4^{2-}$  ...
- *halocomplexes*:  $(NiCl_4)^-$ ,  $(CoCl_4)^-$ ,  $(IrCl_6)^{2-}$  ...
- *cyanocomplexes*:  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  ...
- *oxocomplexes*:  $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$ ,  $[MoO_2(O_2)C_4H_2O_6]^{4-}$  ...
- *ligands macrocycliques*: métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- *oxométallates*: chromate, vanadate, molybdate...
- *hétéropolyoxometalates*:  $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$  ...
- *anions organiques ou polymères*: acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonateacrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de

l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets (Meyen, et al., 1990).

### I.2.7.1.3 Calcination

La calcination des phases (HDL) conduit à leurs déshydratations puis à leurs déshydroxylation qui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent généralement sous forme de l'oxyde du métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures justes supérieures à la déshydroxylation des (LDH). On obtient alors un mélange divisé d'oxydes des métaux divalent et trivalent; il a été dans certains cas mis en évidence l'existence d'une phase de type spinelle mal organisée plus riche en métal divalent que celle cristallisant à température élevée. La grande variété de mélanges d'oxydes qu'il est possible d'obtenir ainsi présente un potentiel d'applications intéressant (reconstruction, catalyse, céramiques, ...) (Ferreira et al., 2004; Erickson et al., 2005).

## I.2.8 Méthodes de synthèses des (HDLs)

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

### I.2.8.1 Coprécipitation directe

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée (Grogire, 2012).

L'avantage particulier de la méthode de coprecipitation est qu'elle tient compte du contrôle précis de la densité de charge (le rapport  $\frac{M^{II}}{M^{III}}$ ) au sein des feuillets d'hydroxyde.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des cations de la matrice, il est nécessaire d'exécuter la synthèse à un pH auquel les hydroxydes de  $M^{II}$  et  $M^{III}$  précipitent. Pour rassurer cela, il est nécessaire de contrôler le pH et le rapport  $\frac{M^{II}}{M^{III}}$  dans la solution initiale.

Sans contrôle du  $pH$ , formation des phases d'impuretés  $M^{II}(OH)_2$  et /ou  $M^{III}(OH)_3$  et par conséquent un  $HDL$  probablement avec un rapport  $\frac{M^{II}}{M^{III}}$  indésirable (Taoa, et al., 2006).

### I.2.8.2 Echange anionique

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un  $HDL$  précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au  $pH$  souhaité tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du  $CO_2$  de l'air.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions  $NO_3^-$  pour la matrice est moindre que celle des ions  $Cl^-$  et  $CO_3^{2-}$  (Basu, et al., 2014).

### I.2.8.3 Reconstruction

Les  $HDL$  ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet de mémoire » des  $HDL$ .

Les oxydes mixtes obtenus après calcination des  $HDL$ , remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de  $CO_2$ , se recombinaient pour former une nouvelle phase  $HDL$  (Pérez-Ramírez, et al 2007, Stanimirova, et al., 2008).

## I.2.9 Les différentes applications des HDLs

Depuis quelques années les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches et d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échanges anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse ou catalyseurs (Busca, et al. 2010, Wang, et al., 2014), absorbants (Pereira de Sà, et al. 2013, Palmer, et al., 2010), comme additifs de polymère (Cui et al., 2010) et pigments hybrides (Sun, et al., 2010, Tang, et al., 2011).

## **I.3 Charbon actif**

### **I.3.1 Introduction**

L'application du charbon actif en poudre ou en grains dans le domaine de la production d'eau potable a commencé à se développer à partir des années 1950. Utilisé initialement d'une manière très sporadique au début du siècle pour assurer la dépollution des eaux, le charbon actif a ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les composés organiques responsables de goûts et d'odeurs et de diminuer la concentration globale en matière organique dissoute (Xu, et al., 2014).

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois, la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...). Toutes matières premières organique qui contient du carbone, est à priori susceptible de convenir pour l'obtention de charbon actif. Le choix de la matière première sera essentiellement dépendant des possibilités d'approvisionnement locales permettant des prix de revient compétitifs. Néanmoins, les matières premières utilisées conditionneront en grande partie la qualité finale du charbon actif. Une fois ces matières premières sélectionnées, elles sont activées physiquement ou chimiquement. Par cette activation on obtient, une structure de carbone hautement poreuse et très active.

### **I. 3.2 Elaboration de charbon actif**

#### **I.3.2.1 Matières premières**

##### **a) Origine végétale**

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées :

- Déchets agricoles non utilisables exemple : Noyaux d'olive (Hazzaa et al., 2015 ; Alslaibi et al., 2013), coque de noix de coco (Yang et al., 2010), bagasse de canne à sucre (Subramanian et al., 2013 ; Valix et al., 2004)
- Arbre sous forme de copeaux ou de sciure de bois exemple : Bouleau, chêne, eucalyptus (Heidari et al ., 2014), lignite (Nor et al., 2013)

#### **I.2.2.2 La carbonisation (la pyrolyse)**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures

inférieures à 800°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène) (Bouchelta, et al., 2012).

La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils.

Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>) (Marin et al., 2012 ; Gao et al., 2015)

### **I.3.2.3 Activation**

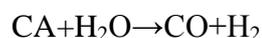
Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores (Malik et al., 2007).

L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation (vapeur d'eau, CO<sub>2</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, NaOH,...).

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» de type graphitique. L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

L'activation du composé carboné peut se faire suivant deux procédés :

➤ l'activation physique consiste à traiter le carbonisât à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à une température comprise entre 750 et 1000°C. Ceci entraîne une gazéification partielle du solide (Atheba, 2009)



➤ l'activation chimique consiste à imprégner le charbon par des corps tels que le ZnCl<sub>2</sub> (Rangabhashiyam et al., 2015; Pezoti et al., 2014), H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Kundu et al., 2014; Nahil et al., 2012; MA et al., 2013), le NaOH (Sun et al., 2012; Muniandy et al., 2014) et à calciner le mélange.

La nature de l'agent d'activation a une influence sur la distribution poreuse et la formation des groupements fonctionnels de surface.

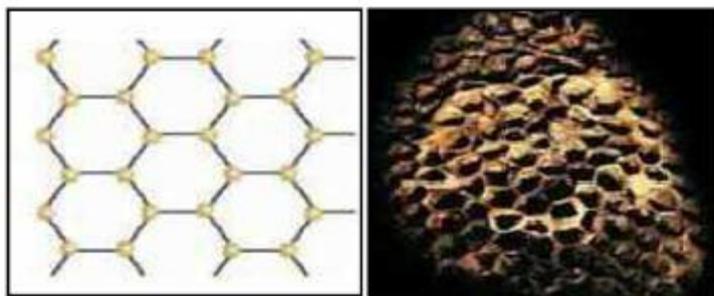
Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores ont différentes formes et dimensions. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation (température, durée, agent d'activation).

Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur (Ayrat, 2009).

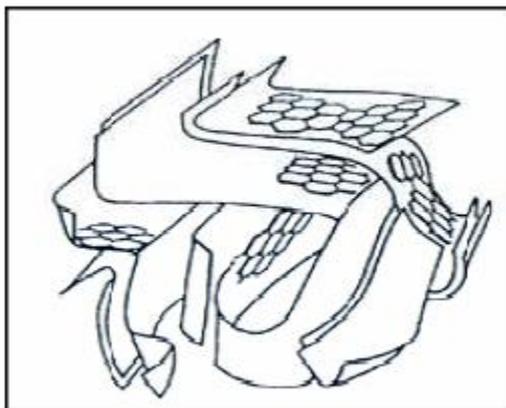
La distribution de la taille des pores du charbon actif est grandement déterminée par le degré d'imprégnation plus ce dernier est élevé, plus grand sera le diamètre des pores (Bansal et al., 2005).

### I.3.3 Structure interne du charbon actif

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (figure I.5). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dû à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène...) dans le réseau cristallin. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant (figure I.6).



**Figure I. 5.** Une feuille de graphène



**Figure I.6.** Structure du charbon actif

### I.3.4 Les fonctions de surfaces d'un charbon actif

La surface d'un charbon peut être soit hydrophobe (on parle de surface « propre »), soit hydrophile quand la quantité de groupes de surface oxygénés augmente, ceci dépend du mode de préparation. Le matériau pourra ainsi présenter un caractère acido-basique. En effet, les CA peuvent avoir des quantités considérables d'oxygène et d'hydrogène, et également des atomes de chlore, de soufre et d'azote, mais en quantités plus petites. Ces éléments sont normalement présents dans le matériau précurseur et deviennent partie intégrante de la structure chimique des charbons pendant les processus de carbonisation, d'activation ou de traitements postérieurs, sous la forme de fonctions de surface. La chimie de surface va donc jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du CA dans les processus d'adsorption et de catalyse. Il est donc indispensable de caractériser les propriétés de surface des charbons, en particulier il faut connaître la nature des liaisons entre les hétéroatomes et les atomes de carbone. L'hétéroatome prédominant en bordure des plans de graphène est, le plus souvent, l'oxygène sous différentes formes (on parle de groupes fonctionnels de surface).

Les premiers travaux portant sur l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par les groupes de Boehm (Boehm, 1966) et de Donnet (Donnet, 1968) dans les années 60.

Dans des articles plus récents, Boehm (Boehm, 1994) a mis en évidence les fonctions acides de surface suivantes (Figure I.7) : (a) acide carboxylique, (b) anhydride carboxylique, (c) lactone, (d) lactol, (e) hydroxyle, (f) carbonyle, (g) quinone et (h) type éther (xanthène).

Les liaisons du carbone à ces groupes présents en surface sont très influencées par la structure du substrat auquel ils sont liés et par la nature des groupes voisins, de telle façon qu'une description des fonctions de surface basée sur des formes mésomériques serait certainement plus réaliste (Ehrburger et al., 2001).

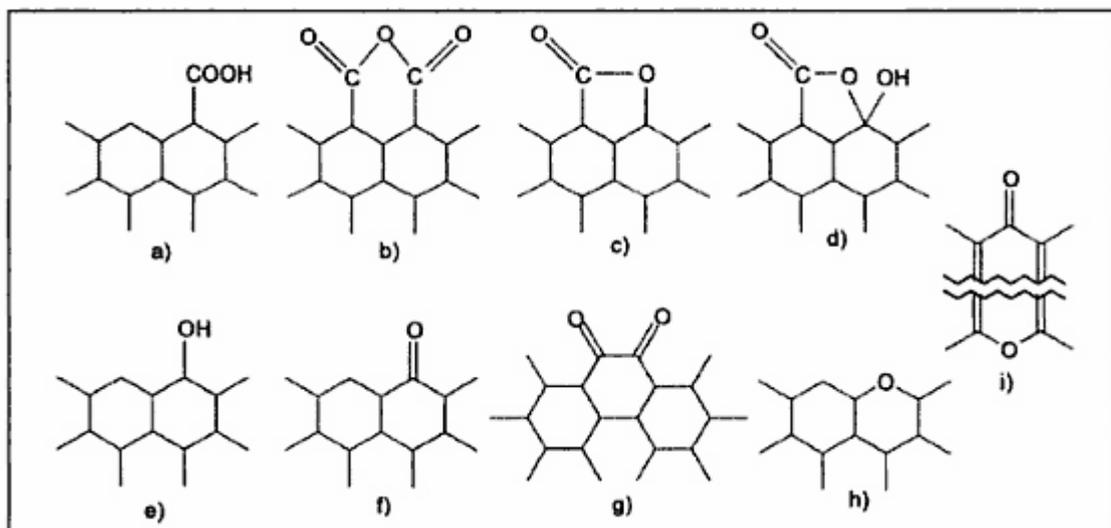


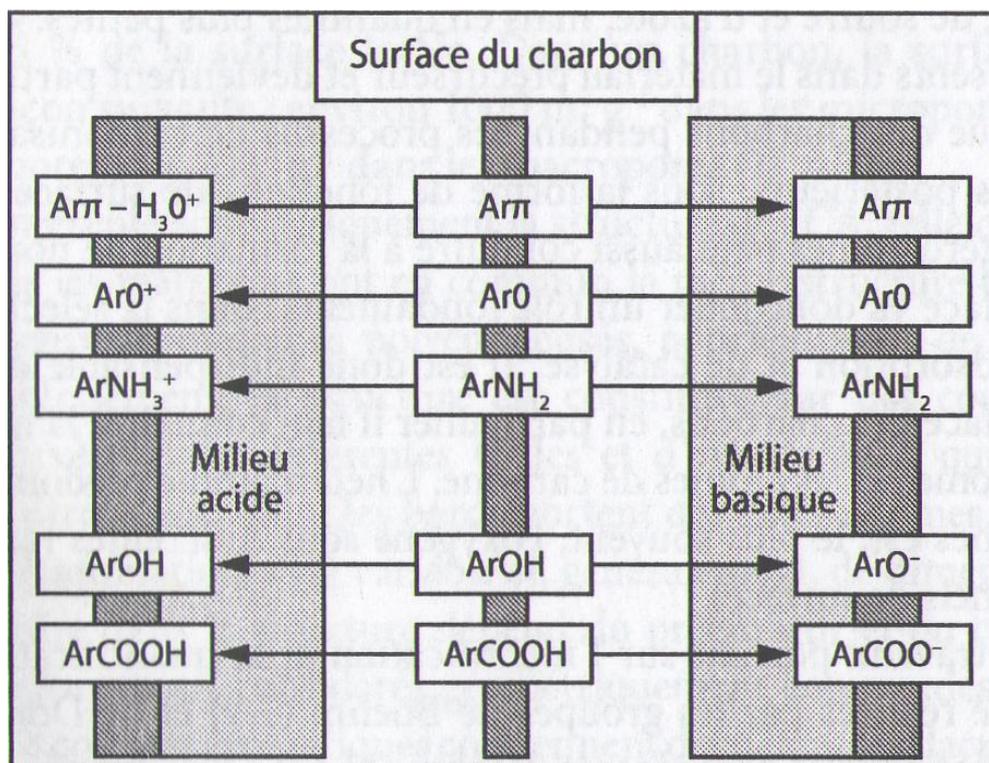
Figure I. 7. Structures possibles des fonctions de surface dans le charbon actif (Boehm, 1994)

Les fonctions de surface, en majorité de caractère acide, sont responsables du caractère amphotère des CA actifs, qui dépend du pH du milieu. La surface d'un charbon peut donc développer soit des charges positives soit des charges négatives, comme on peut l'observer dans la figure I.7 Ces charges sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou répulsion entre le soluté et l'adsorbant.

La Figure I.8 montre également les contributions des fonctions de surface et des électrons  $\pi$  des plans de base ( $A\pi$ ) pour la charge développée à la surface des CA en solution aqueuse.

Il y a deux sources principales de charge positive : les fonctions oxygénées de nature basique (pyrones, chromènes), et la formation de complexes donneur-accepteur d'électrons entre les plans de base qui agissent comme des bases de Lewis par exemple pour les molécules d'eau qui donne  $H_3O^+$ .

Dans les charbons riches en azote, il peut aussi se produire une protonation des groupes amine (Radovic et al., 2001). La capacité de la surface du charbon pour acquérir une charge positive ou négative varie selon le pH du milieu. En effet, la charge dépend de la valeur du  $pH_{pzc}$ .



**Figure I. 8.** Représentation schématique des fonctions de surface du charbon actif en phase aqueuse. (Radovic et al., 2001).

## I.4 Les adsorbants et l'élimination des polluants chimiques

### I.4.1 Elimination des polluants chimiques en utilisant les charbons actifs commerciaux

Les techniques d'adsorption qui utilisent les adsorbants, sont largement répandues pour enlever certaines classes de polluants chimiques de l'eau usée.

Cependant, parmi tous les matériaux adsorbants proposés, le charbon actif est le plus populaire pour l'élimination des polluants des eaux résiduaires, en raison de leur grande capacité d'adsorption, cette capacité est principalement due à leurs caractéristiques structurales et leur texture poreuse qui donne une grande surface spécifique, et leur nature chimique qui peut être facilement modifiée par traitement chimique afin d'augmenter leurs propriétés.

Cependant, le charbon actif présente plusieurs inconvénients. La régénération du carbone saturé est également chère provoque une perte de l'adsorbant. L'utilisation des carbones basés sur les produits de départ relativement chers est également injustifiée pour la plupart des applications de lutte contre la pollution. Ceci a mené beaucoup d'industriels à la recherche des adsorbants plus économiques (Ahmaruzzaman, 2008).

**I.4.2 Adsorbants peu coûteux non conventionnels et élimination des polluants chimiques**

En raison des problèmes mentionnés ci-dessus, l'intérêt des recherches dans la production des adsorbants alternatifs pour remplacer le charbon actif coûteux a été intensifié ces dernières années. L'attention s'est concentrée sur les divers matériaux naturels, qui peuvent enlever des polluants de l'eau usagée. Le coût est réellement un paramètre important pour comparer les matériaux adsorbants. Un adsorbant peut être considéré moins onéreux s'il est abondant dans la nature et exige moins d'opérations unitaires pour son traitement. Il peut également être défini comme sous-produit ou déchet de l'industrie. Certains déchets des industries et des opérations agricoles, des matériaux naturels et des bioadsorbants représentent les adsorbants alternatifs potentiellement économiques. Bon nombre d'entre eux ont été examinés et proposés pour l'élimination des polluants (Ahmaruzzaman, 2008).

**I.4.2.1 Argile**

Les minéraux argileux sont classés parmi les meilleurs adsorbants, en raison de leurs bas coûts, abondance dans la plupart des continents du monde et de propriétés d'adsorption élevées. Ils possèdent une structure lamellaire et sont considérés comme matériaux hôtes intéressants. Ils sont classifiés par les différences en leurs structures lamellaires.

Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant en utilisant les minéraux argileux telles que la bentonite, le kaolin, la diatomite pour leur capacité d'adsorption non seulement inorganique mais également les molécules organiques.

Anirudhan et al., 2015 ont étudié l'adsorption compétitive des colorants basiques (l'acide bleu, cristal violet et rhodamine) sur la Na-bentonite et HDTMA-Bentonite. Ils ont constaté que l'adsorption des colorants est influencée par le pH et la concentration de la solution. Le modèle pseudo-second ordre décrit mieux le processus d'adsorption sur les argiles organophiles. Les argiles organophiles ont montré une grande affinité vis-à-vis des mélanges binaires basique.

Kıranşan et al., 2014 ont préparé une montmorillonite modifiée par le bromure de cetyltriméthylammonium, ils ont montré que le rendement de l'élimination de l'acide orange 7 (AO7) augmente de 52.74% à 94.08% avec l'augmentation de la capacité d'échange cationique (CEC) de 0.5 à 1 CEC. Les résultats de l'étude de l'isotherme ont adapté le modèle de Freundlich ( $R^2 > 0.9$ ). L'adsorption du AO7 sur la montmorillonite modifiée augmente

avec l'augmentation de la température qui pourrait être expliquée par la nature endothermique de processus d'adsorption.

Toor., 2012 étudièrent l'adsorption du Rouge Congo (RC) sur trois adsorbants à base de montmorillonite : une montmorillonite modifiée par le traitement thermique (TA), une montmorillonite modifiée par l'activation avec l' HCl (0.1 M) à 30°C (AA) et une montmorillonite modifiée par la combinaison entre les deux traitements (ATA). L'étude a conclu que la montmorillonite ATA possède une grande capacité d'adsorption (d'environ 95%) par rapport aux deux autres matrices.

Rodriguez-Sarmiento et al., 2001 ont étudié l'adsorption du dodecylbenzene sulfonate de sodium (SDBS) sur une bentonite colombienne traitée par plusieurs tensionactifs (hexadecyltrimethylammonium bromide (CTAB), tetramethylammonium bromide (TAB), alkylbenzyltrimethylammonium chloride (BTC) and hexadecylbenzyltrimethylammonium chloride (CDAC)) pour obtenir des bentonites organophiles. Les résultats d'adsorption montrent que la capacité d'adsorption de la bentonite modifiée par le CTAB est plus grande que les autres bentonites organophiles avec  $q_{\max} = 220$  mg/g et le modèle d'isotherme de Langmuir est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption du SDBS sur les bentonites organophilique étudiés.

Menezes dos Santos et al., 2013 ont consacré leurs recherches essentiellement sur les tests d'adsorption de l'acide green 68 :1 sur les HDLs calciné et non calciné de type MgAl. A travers les différents résultats obtenus, ils ont montré que la capacité d'adsorption de l'HDL calcinée est plus grande que la capacité d'adsorption de l'HDL non calciné avec une capacité d'adsorption de 154.8 mg/g et 99.1 mg/g respectivement pour l'HDL calciné et non calciné.

Ahmed et Gasser, 2012 ont préparé un hydroxyde double lamellaire de type MgFe-CO<sub>3</sub> dont le rapport molaire est de 3. Les propriétés adsorbantes de ces matériaux ont été testées dans l'adsorption du Rouge Congo (CR). Il a été montré que le MgFe-CO<sub>3</sub> est particulièrement efficace pour l'élimination du CR. L'adsorption du CR sur MgFe.CO<sub>3</sub> est atteinte à 15 minutes pour une concentration de 100 mg/l du CR. Le modèle de Langmuir est le modèle qui décrit mieux les résultats expérimentaux avec une capacité d'adsorption de 104,6 mg/g. L'HDL préparé peut être réutilisé plusieurs fois après la régénération. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique en nature.

**I.4.2.2 Biomasse**

La biomasse a un potentiel élevé comme adsorbant en raison de ses caractéristiques physico-chimiques. La littérature récente sur les méthodes d'élimination des polluants à partir des eaux usées focalise sur l'adsorption et le processus de biodégradation microbienne.

Il ya plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, nous allons présenter quelques études. Parmi ces études, on cite :

[Al bahri et al., 2012](#) ont étudié l'adsorption du diuron sur un charbon actif synthétisé à partir de pépins de raisins activé par l'acide phosphorique, ils ont trouvé que l'augmentation du rapport d'activation de pépins raisin par  $H_3PO_4$  provoque l'évolution de la distribution de taille des pores. L'application du modèle de diffusion intraparticulaire à montré que ce phénomène est la seule étape qui contrôle la vitesse au cours des premiers stades de l'adsorption, les données d'équilibre ont été mieux décrites par le modèle de pseudo-second ordre.

[Saygili et al., 2015](#) ont étudié la performance d'un charbon actif préparé à partir des déchets industriels, ils ont constaté que ce charbon peut être utilisé efficacement dans l'adsorption des colorants cationiques et anioniques par rapport aux autres charbons commerciaux.

[Djilani et al., 2012](#) ont étudié l'élimination des micropolluants organiques par adsorption sur charbon actif préparé à partir de déchets agricoles, cette étude à montré que les déchets agricoles, en particulier les résidus du café, grains de melon et de peau orange peuvent être utilisés comme matières premières pour une production peu coûteuse et efficace des charbons actifs, l'efficacité de ces matériaux a été examinée en utilisant deux polluants organiques communs: o-nitrophénol et p-nitrotoluène, L'élimination de ces composés s'est étendue de 70 à 90% pour tous les adsorbants, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption est entre 75 et 135 minutes. Une analyse cinétique a prouvé que le mécanisme de l'adsorption dépend de l'adsorbant et que chacun des trois matériaux montre des capacités très semblables d'adsorption. L'adsorption d'o-nitrophénol peut être décrite par le modèle de pseudo-second-ordre. Ce modèle peut être employé pour décrire l'adsorption du p-nitrotoluène dans les solutions diluées seulement.

Pour l'adsorption de colorant Orange 30 dispersé [Un et al., 2015](#) ont utilisé le Chêne vert pour la préparation du charbon actif, ils ont trouvé que l'efficacité du charbon actif préparé dépend considérablement selon le type de l'agent d'activation.

Pour l'élimination des métaux lourds et des colorants de l'eau [Cordero et al., 2013](#) ont utilisé des charbons actifs issus de la biomasse de Prunus, ils ont montré que les charbons actifs obtenus à partir de noyaux de prune offrent des meilleures propriétés d'adsorption pour l'enlèvement des ions de  $Pb^{2+}$  de l'eau et l'adsorption des colorants acide bleu 25 et bleu de méthylène ; cependant, ont été fortement conditionnées par la chimie de surface des adsorbants préparés. Les données d'équilibre ont été mieux décrites par l'isotherme sips par rapport aux isothermes de Langmuir et Freundlich.

[Al Othman et al., 2014](#) ont étudié la fabrication des charbons actifs à partir des déchets d'agriculture, les résultats de cette étude montrent que la cinétique de l'adsorption de bleu de méthylène suit le modèle de pseudo-second ordre, les paramètres thermodynamiques indiquent que le processus d'adsorption est spontanée et endothermique et de nature physique.

### **But de travail**

Le but de Notre travail est focalisé sur la recherche de matériaux moins onéreux et disponibles localement. Ces matériaux à base d'argiles cationiques (bentonite), d'hydroxyde double lamellaire et de charbon actif, un sous produit de l'agriculture locale, ont été synthétisés, caractérisés et testés dans l'adsorption de deux micropolluants, un tensioactif le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et un colorant azoïque le Biebrich Scarlet (BS).

## ***Chapitre II :***

***Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). Etude de l'élimination du SDBS et du BS***

## Chapitre II : Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). Etude de l'élimination du SDBS et du BS

Ce chapitre est présenté en trois parties. La première présente le protocole expérimental utilisé pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. La deuxième est consacrée à la caractérisation des matériaux synthétisés. Les échantillons ont été analysés par la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IRTF) et les mesures texturales (BET).

La troisième partie concerne l'adsorption de deux polluants à savoir le SDBS et le BS. Elle est effectuée sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) non calcinés et calcinés.

### II.1 Protocole expérimental

#### II.1.1 Synthèse des argiles anioniques

On trouve rarement les argiles anioniques nommées également hydroxydes double lamellaire (HDLs) dans la nature, mais elles peuvent être facilement synthétisées en laboratoire. Ces dernières présentent les mêmes caractéristiques que les argiles cationiques naturelles. La synthèse d'une argile anionique peut être réalisée par la coprécipitation d'une solution de sels divalents  $Mg^{2+}$  par exemple et trivalent comme le  $Al^{3+}$  et d'une solution basique de  $(NaOH + Na_2CO_3)$  selon la méthode de Reichle (Reichle W.T., 1986). Nous préparons trois types d'HDLs à base de cation trivalent  $Al^{3+}$  et de cations divalents  $Mg^{2+}$ ,  $(Mg^{2+}+Ni^{2+})$  et  $(Mg^{2+}+Ni^{2+}+Zn^{2+})$  avec un rapport molaire égal à 2, mais nous présentons la synthèse détaillée d'une seule argile anionique qui est  $MgAl-CO_3$ .

##### II.1.1.1 Synthèse de $MgAl-CO_3$

➤ solution 1 : dans 500 ml d'eau distillée on met une solution de  $MgCl_2.6H_2O$  de concentration 0.66M et une solution d' $AlCl_3.9H_2O$  de concentration 0.33M

➤ solution 2 : 500ml d'eau distillée contenant NaOH de concentration 2M, et de  $Na_2CO_3$  de concentration 1M

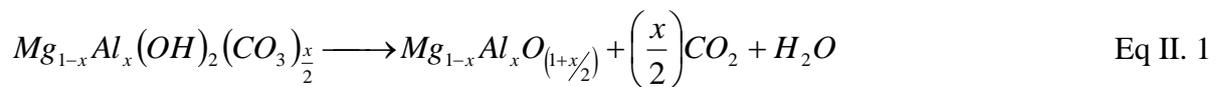
L'addition de la solution 2 dans la solution 1 se fait goutte à goutte sous agitation pendant 3 heures et 30 minutes à température ambiante. Afin de faciliter la cristallisation du précipité, le mélange obtenu au bout de 3h et 30 minutes est maintenu à une température de  $60C^\circ$  sous agitation pendant 16 heures, et pour éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium, le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au

nitrate d'argent des eaux de lavage. Il est ensuite séché à 65°C pendant 48 heures, puis broyé finement. On obtient une poudre blanche homogène qui sera stockée dans des flacons fermés à l'abri de toutes les contaminations.

Le même procédé a été utilisé pour la préparation des autres HDLs : **MgNiAl-CO<sub>3</sub>** et **ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub>**.

### II.1.2 Calcination des HDLs

Les HDLs (MgAl, MgNiAl et ZnMgNiAl) ont été calcinés à 500°C pendant 5 heures avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. la réaction de calcination est décrite par l'équation II.1



Les HDLs calcinés seront notés **MgAl-C**, **MgNiAl-C** et **ZnMgNiAl-C**.

## II.2 Caractérisation physico-chimique des HDLs synthétisées

Dans le but de connaître les nouvelles propriétés acquises par les matériaux après les différents traitements subis, nous avons procédé à plusieurs analyses qui sont la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge et la détermination de la surface spécifique.

### II.2.1 La diffraction de rayons X

La diffraction des rayons X aux angles variant de 2 à 80 degrés, pour tous les échantillons, a été menée sur un diffractomètre Bruker D8 Advance Diffractometer qui opère à 40kV et 30 mA avec une radiation CuK $\alpha$  ( $\lambda = 0,154$  nm). Elle a pour but d'identifier correctement les échantillons et d'apprécier les changements après les différents traitements. Toutes les valeurs des distances réticulaires données ont été calculées en utilisant la relation de Bragg  $\lambda = 2 d \sin\theta$ .

Sur les figures (II.1), (II.2) et (II.3) nous avons représenté les diffractogrammes des échantillons MgAl, MgNiAl et ZnMgNiAl des phases calcinées et non calcinées.

Les spectres DRX des phases non calcinées MgAl-CO<sub>3</sub>, MgNiAl-CO<sub>3</sub> et ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub> (figure II.1.a, figure II.2.a et figure II.3.a) indiquent des structures lamellaires bien ordonnées montrant une bonne cristallinité des échantillons. De plus les espaces interfoliaires  $d_{003}$  sont égaux à 7.52, 7.45 et 7.61 Å respectivement. Nous observons aussi des raies symétriques

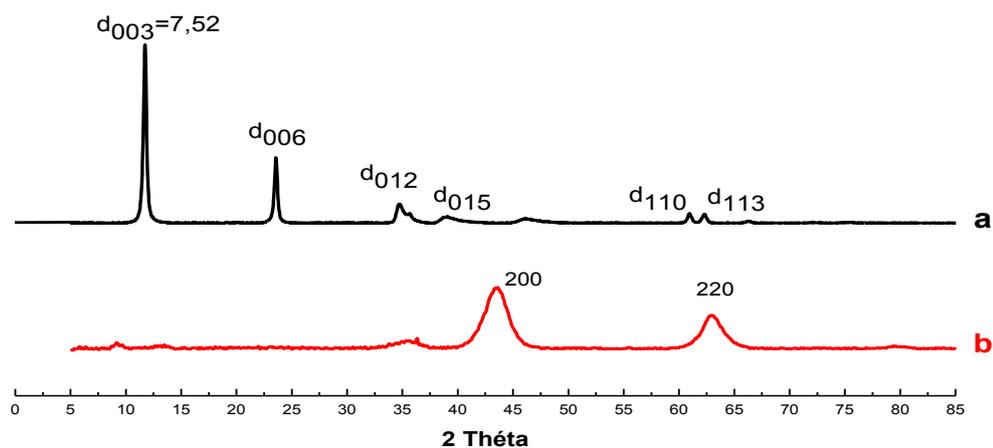


Figure II. 1. Diffraction des rayons X (a) MgAl-CO<sub>3</sub> et (b) MgAl-C

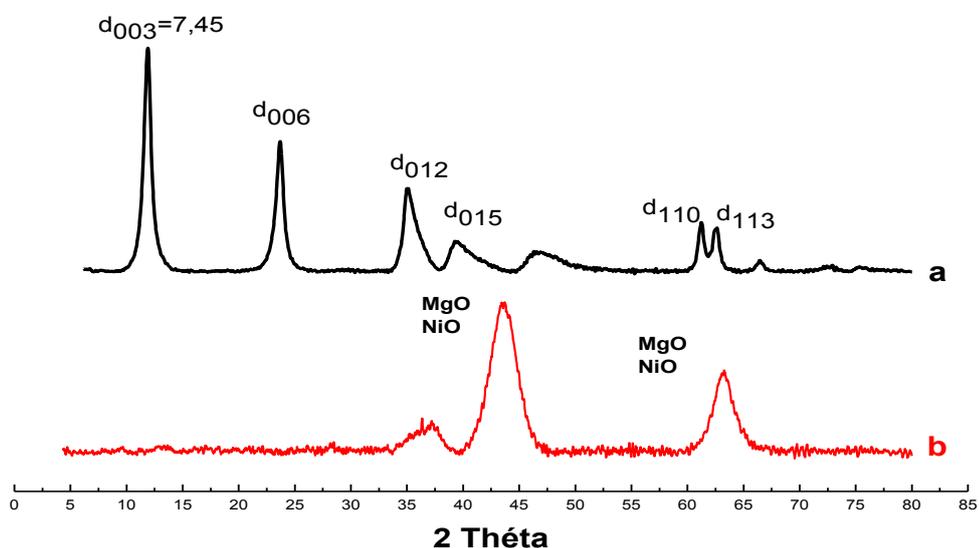


Figure II. 1. Diffraction des rayons X (a) MgNiAl-CO<sub>3</sub> et (b) MgNiAl-C

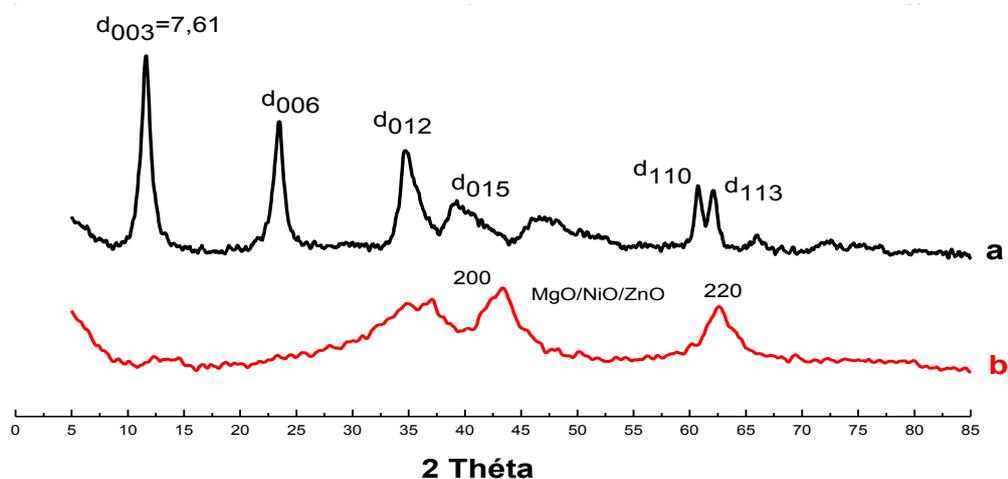


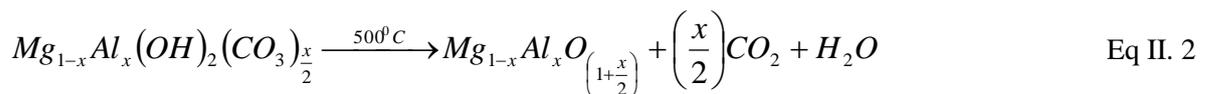
Figure II. 3. Diffraction des rayons X (a) ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub> et (b) ZnMgNiAl-C

selon les plans hkl suivants: (003), (006), (110), (113) et des raies asymétriques selon les plans réticulaires (009), (015) et (018) correspondant à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature (Depin, et al. 2004). En outre la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les paramètres de maille  $a = 2d(110)$  et  $c = 3d(003)$  déduits à partir des diagrammes et regroupés dans le tableau II.1 sont en assez bon accord avec ceux trouvés dans la littérature (Rodriguez-Chiang, et al.,2016). En ce qui concerne le paramètre  $c$ , qui est en relation avec la nature de l'espèce interlamellaire, la valeur observée varie légèrement d'une phase à l'autre bien que dans tous les cas, l'anion interlamellaire soit l'anion carbonate. Une telle variation peut s'expliquer par la nature des cations métalliques, la composition du feuillet et le taux d'hydratation.

**Tableau II. 1.** Paramètres de maille des phases non calcinées des HDLs synthétisées.

Phases	$d_{003}$	$d_{110}$	$a$	$C$
MgAl-CO <sub>3</sub>	7.52	1.52	3.04	22.56
MgNiAl-CO <sub>3</sub>	7.45	1.51	3.02	22.35
ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	7.61	1.52	3.04	22.83

Les spectres des phases calcinées MgAl-C, MgNiAl-C et ZnMgNiAl-C (figure II.1.a à II.3.b) indiquent que la calcination modifie profondément la structure cristalline des HDLs. Les spectres montrent une structure presque amorphe. On remarque que les pics  $d_{003}$  ont complètement disparu et que les différents pics apparus dans la structure cristallisée des HDLs non calcinées ont disparu et sont remplacés par de nouveaux pics qui correspondent aux oxydes métalliques formées. Ce phénomène est du à la déshydratation et décarbonisation des HDLs calcinés à 500°C (Rodriguez-Chiang, et al.,2016). Les spectres des trois échantillons, après traitement thermique, montrent la même allure. Les différents pics qui apparaissent sur ces structures correspondent aux oxydes de métaux  $M^{II}O$  et  $M^{II}M^{III}O$ . Ces oxydes mixtes dont la formule pourrait être  $M_{1-x}L_xO_{1+(x/2)}$  (You, et al. 2002), avec  $L = Al^{3+}$  et  $M = Mg^{2+}, Ni^{2+}, Zn^{2+}$ . Ces oxydes de métaux peuvent se produire selon la réaction ci-dessous (Eq II.2) :

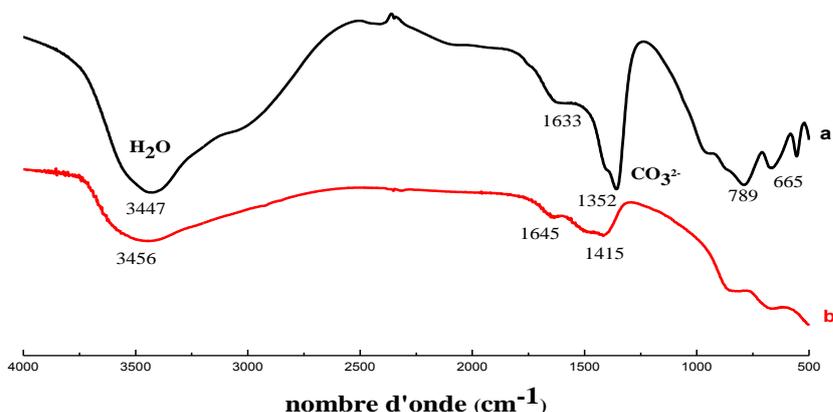


Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés ce qui se traduit sur les diagrammes DRX par un élargissement des raies comme mentionnée en littérature (You, et al., 2002).

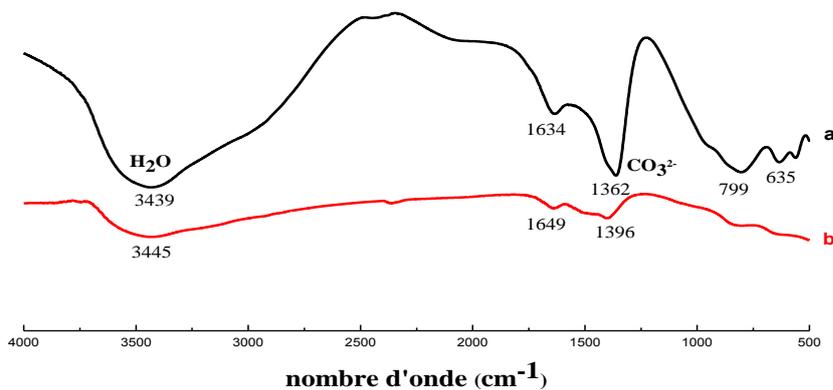
Les plans *hkl* correspondants à ces solutions solides sont les plans (200) et (220) (Depin, et al., 2004).

**II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformer de fourrier (IRTF)**

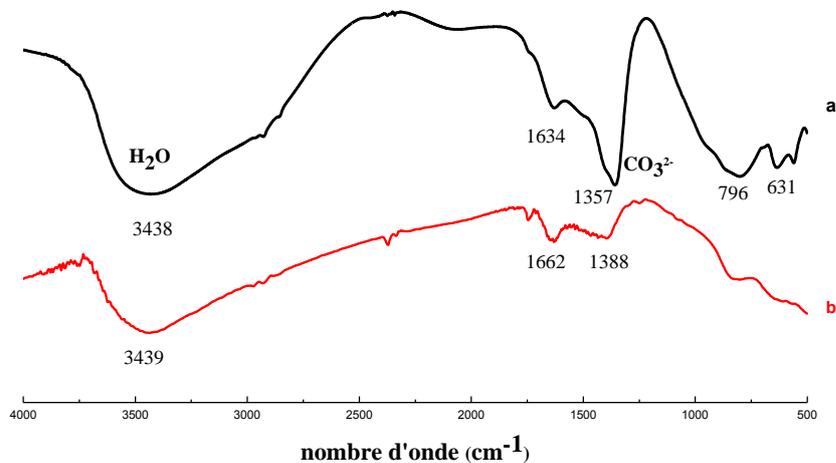
Les spectres IR superposés des phases MgAl, MgNiAl et ZnMgNiAl calcinées et non calcinées sont donnés respectivement sur les figures II.4 ; II.5 et II.6.



**Figure II. 2.** Spectres infrarouge de la phase (a) MgAl-CO<sub>3</sub> et (b) MgAl-C



**Figure II. 3.** Spectres infrarouge de la phase (a) MgNiAl-CO<sub>3</sub> et (b) MgNiAl-C



**Figure II. 4.** Spectres infrarouge de la phase (a) ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub> et (b) ZnMgNiAl-C

Les spectres infrarouges des phases HDLs non calcinées (spectres (a)) montrent des bandes caractéristiques des HDLs avec des anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire, similaires à celles décrites en littérature (Yang, et al., 2002, Rao, et al., 2005). Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de  $500-4000\text{ cm}^{-1}$  à température ambiante. Nous pouvons interpréter ces différents spectres comme suit :

### II.2.2.1 Domaine de $3000-4000\text{ cm}^{-1}$

Les spectres des phases HDLs non calcinées (figure II.4.a, à II.6.a) montrent des bandes d'absorption autour de  $3447$ ,  $3439$  et  $3438\text{ cm}^{-1}$  respectivement attribuées aux vibrations de valence des groupements  $OH$  existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet (Depin, et al., 2004) respectivement pour les phases  $MgAl-CO_3$ ,  $MgNiAl-CO_3$  et  $ZnMgNiAl-CO_3$ .

Après calcination sur les figures (figure II.4.b, à II.6.b) on peut observer une large bande dans le domaine  $3000-3700\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la bande d'absorption des groupements ( $OH$ ) avec des intensités plus faibles pour les trois phases calcinées qui absorbent dans les nombres d'ondes suivants :  $3432$ ,  $3445$  et  $3439\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour  $MgAl$ ,  $MgNiAl$  et  $ZnNiMgAl$ .

### II.2.2.1 Domaine de $2000-1200\text{ cm}^{-1}$

Dans ce domaine, nous observons deux pics principaux à ( $1633$  et  $1352$ ), ( $1634$  et  $1362$ ) et à ( $1634$  et  $1362\text{ cm}^{-1}$ ) respectivement pour les phases non calcinées,  $MgAl-CO_3$ ,  $MgNiAl-CO_3$  et  $ZnMgNiAl-CO_3$ . Ces pics correspondent respectivement aux modes de vibration de déformation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaire et aux modes de vibration des anions carbonates.

Après calcination nous remarquons des pics à  $1645$ ,  $1649$  et à  $1640\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour les trois phases  $MgAl-C$ ,  $MgNiAl-C$  et  $ZnMgNiAl-C$  indiquant l'existence des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet même après calcination. Une réduction très nette des pics caractéristiques des anions carbonates observés à  $1415$ ,  $1396$  et à  $1388\text{ cm}^{-1}$  pour les phases calcinées, montrant la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonation des HDLs.

### II.2.2.3 Domaine de 1200-500 $cm^{-1}$

Les bandes dans l'intervalle 800-500  $cm^{-1}$  pour les trois phases non calcinées correspondent aux vibrations de valence des oxydes métalliques MII/MIII-O (Bouraada, et al.2008)

### II.2.3. Mesures texturales

Les isothermes d'adsorption et de désorption de  $N_2$  à 77 K des échantillons HDLs calcinés et non calcinés sont représentées sur la figure II.7. Les isothermes d'adsorption sont de type II de la classification *BDET* (Brunauer, Deming, Emmet et Teller), reprise par l'IUPAC en 1985, qui classe les isothermes d'adsorption physiques en 06 types (Rouquerol, et al., 1999).

Les boucles d'hystérésis sont de type H3, souvent observées avec des adsorbants microporeux ayant des feuillets liés entre eux de façon plus ou moins rigide et entre lesquels peut se produire une condensation capillaire. La caractéristique des isothermes II est la présence simultanée des micropores et des mésopores.

Les échantillons étudiés sont  $MgAl-CO_3$ ,  $MgAl-C$ ,  $MgNiAl-CO_3$ ,  $MgNiAl-C$ ,  $ZnMgNiAl-CO_3$  et  $ZnMgNiAl-C$ .

De cette étude, nous avons déterminé les paramètres suivants : surface spécifique, surface externe, le volume et la taille des pores. Les méthodes utilisées sont : la méthode B.E.T, la méthode t-plot et la méthode B.J.H. Le tableau II.2 regroupe tous les résultats obtenus, le volume des monocouches en ( $cm^3/g$ ), La constante  $C$  de l'équation *BET*, la surface *BET* ( $S_{BET}$ ) en ( $m^2/g$ ). La surface externe t-plot ( $a_{ext}$ ) en ( $m^2/g$ ), Le volume des pores ( $V_p = \frac{a_{max}(g/g)}{\rho_{liq}(g/cm^3)}$ ).

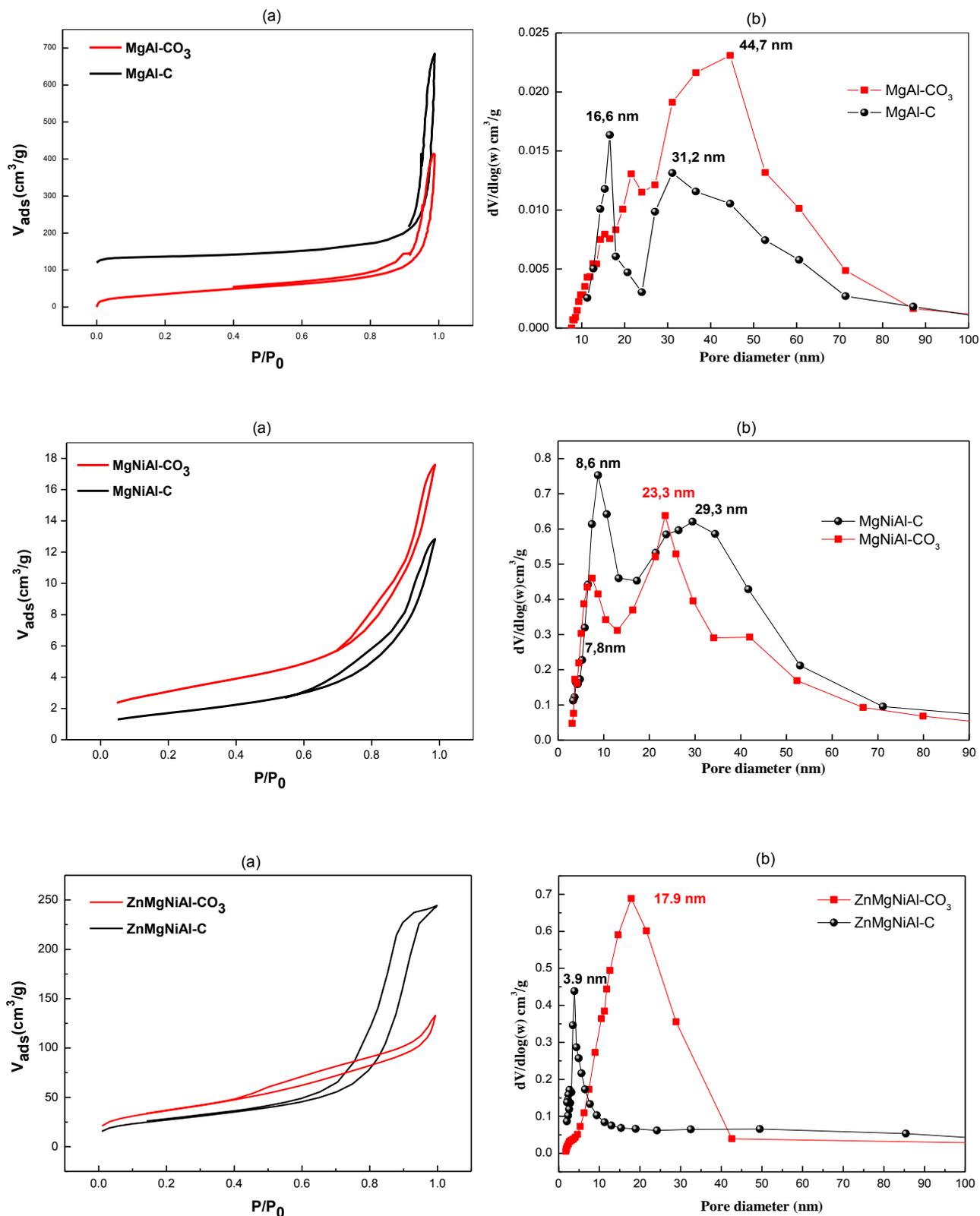


Figure II. 5. (a) Isothermes d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour HDLs non calcinés et calcinés

Tableau II. 2. Paramètres texturales des échantillons

	MgAl-CO <sub>3</sub>	MgAl-C	MgNiAl-CO <sub>3</sub>	MgNiAl-C	ZnMgNiAl	ZnMgNiAl-C
V <sub>m</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	13.5	30.3	31.5	56.6	28.7	38.13
C	134.0	47.0	3	-	103.7	38.2
S <sub>BET</sub> (m <sup>2</sup> /g)	58.8	131.7	137.4	246.5	125.0	166.1
V <sub>p</sub> (cm <sup>3</sup> /g)	0.022	0.031	0.451	0.59	0.002	0.003
d <sub>p</sub> (nm)	44.5	16.6	23.50	29.40	17.9	3.9

D'après les résultats du tableau II.2, nous observons que les surfaces *BET* des échantillons calcinés sont plus grandes que les surfaces *BET* des échantillons non calcinés : ceci est attribué au traitement thermique des échantillons à 500°C. L'élimination de l'eau (déshydroxylation) et du dioxyde de carbone (décarbonation) pendant la calcination (Dupin, et al ; 2004) peut conduire à la formation de canaux et de pores qui sont accessibles aux molécules d'azote et accroître dans ce sens la surface spécifique des échantillons calcinés. Les résultats trouvés sont en accord avec les études bibliographiques, qui rapportent les surfaces spécifiques entre 150 et 200 m<sup>2</sup>/g (Perez-Lopez, et al ; 2006).

En effet, les surfaces spécifiques sont : 58.8, 137.4 et 125.0 m<sup>2</sup>/g pour les échantillons non calcinés et 131.7, 246.5 et 166.1 m<sup>2</sup>/g pour les échantillons calcinés respectivement pour les échantillons MgAl, MgNiAl et ZnMgNiAl.

Les pores se classent en i) macropores : diamètres supérieurs à 50 nm, ii) mésopores : diamètres compris entre 50 nm et 2 nm ; iii) micropores : diamètres inférieurs à 2 nm (Rouquerol, et al., 1999). Selon le tableau, nous remarquons que nos échantillons (HDLs) sont plutôt mésoporeux (figure II.7) avec un diamètre des mésopores de :

d = 44.7 nm pour MgAl-CO<sub>3</sub>

d = 16.6 et 31.2 nm pour MgAl-C

d = 7.8 et 23.3 nm pour MgNiAl-CO<sub>3</sub> non calciné

d = 8.6 et 29.3 nm pour MgNiAl-C

d = 17.9 nm pour ZnNiAl-CO<sub>3</sub> et d = 3.9 nm pour ZnMgNiAl-C

II.2.4 Détermination du point isoélectrique des échantillons

Le point isoélectrique  $pH_{PZC}$  (point de zéro charge) est défini comme étant la valeur du  $pH$  où les charges positives sont égales aux charges négatives.

Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par Nandi et al, 2009. 0.1 mg d'HDLs est ajouté à 100 mL d'eau à différents  $pH_i$  allant de 2 à 12. Le mélange est agité pendant 24 h au bout duquel on mesure le  $pH$  final ( $pH_f$ ) des mélanges. On trace alors  $\Delta pH$  ( $\Delta pH = pH_f - pH_i$ ) en fonction du  $pH_i$  de la solution. L'intersection de cette courbe avec l'axe des abscisses nous donne la valeur du point isoélectrique.

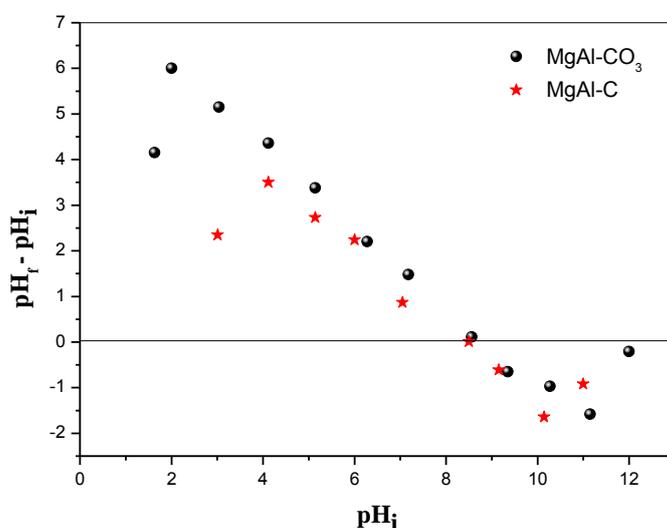


Figure II. 6. Points isoélectriques de MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-C

En exemple, la figure II.8 nous donne les résultats pour MgAl-CO<sub>3</sub> et MgAl-C ou les valeurs sont respectivement 8.69 et 8.5. Par exemple, on dit que si le  $pH$  de la solution est inférieur à 8.69 le support MgAl-CO<sub>3</sub> est chargé positivement et il est attracteur d'anions, s'il est supérieur le support est chargé négativement et il est attracteur de cations. Tous les résultats des points isoélectriques sont donnés dans le tableau II.3.

Tableau II. 3. Les points isoélectriques ( $pH_{PZC}$ ) des HDLs

	MgAl-CO <sub>3</sub>	MgNiAl-CO <sub>3</sub>	ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	MgAl-C	MgNiAl-C	ZnMgNiAl-C
$pH_{pzc}$	8.6	9.1	8.1	8.5	8.1	8.0

**II.3 Etude de l'élimination du BS et du SDBS sur les HDLs**

Les tests préliminaires sur les matériaux non calcinés et calcinés ont indiqué que ces matériaux ont une bonne affinité pour le SDBS et le BS.

**II.3.1 Polluants**

Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et l'Acid Red 66 ou Beibrich Scarlet (BS) ont servi de molécules sondes pour notre étude. Le choix de ces molécules a été motivé d'une part par leur caractère nocif pour l'environnement et d'autre part par la facilité de leur dosage dans l'eau.

**II.3.1.1 Le dodecyl benzène sulfonate de sodium (DBSS ou SDBS (Anglais))**

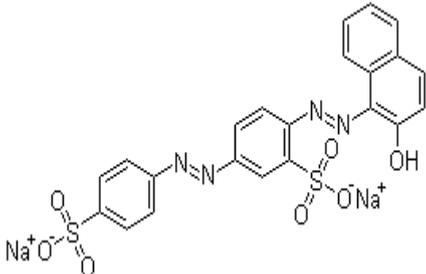
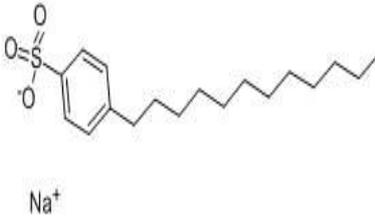
Le SDBS est un agent tensioactif largement utilisé dans les tâches domestiques et industrielles. La décharge de ce composé dans les eaux induit de nombreux problèmes de contamination de l'environnement et, en conséquence, d'une réduction marquée de la qualité des sources de l'eau potable. D'ailleurs, l'élimination de ce produit par voie biologique cause parfois la génération des sous-produits d'oxydation qui sont plus toxiques que le composé original. Par conséquent, de nouvelles techniques ont été développées pour permettre à ce polluant d'être efficacement éliminé du milieu aqueux ([Rivera-Utrillaa, 2006](#)).

**II.3.1.2 Le Beibrich Scarlet (BS)**

Le BS (acide red 66) est un colorant anionique synthétique de la famille azoïque, développé depuis quelque années, ayant une structure composée de sulfonâtes  $\text{SO}_3^-$  et de deux groupes azoïques, il est utilisé pour la teinture, la laine, le coton, la soie...etc ([Kansal, 2010](#)). Comme tous les colorants, il doit être éliminé du milieu aqueux, puisque ces dernières années, les recherches ont prouvé que ce colorant est très néfaste pour la santé de l'Homme, lorsqu'il se trouve même sous forme de traces dans l'eau.

Dans le tableau II.4 sont données les caractéristiques physico-chimiques des polluants étudiés

**Tableau II. 4.** Caractéristiques physico-chimique du SDBS et du BS

Nom	Biebrich Scarlet(BS) Acide red 66	dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS)
Nature	Colorant acide	Tensioactif (CMC=600mg/L)
λ max	507 nm	222 nm
Formule brute	C <sub>22</sub> H <sub>14</sub> N <sub>4</sub> O <sub>7</sub> SNa <sub>2</sub>	CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>11</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> SO <sub>3</sub> Na
Masse molaire (g/mol)	556.50	348.48
Structure chimique		
pH à 25 °C	7.02	7.05

**II.3.2 Cinétique d’adsorption du SDBS et BS sur les différentes HDLs**

**II.3.2.1 Cinétique d’adsorption du SDBS sur les HDLs synthétisées (temps de contact)**

Les résultats de l’adsorption du SDBS en fonction du temps à différentes concentrations initiales allant de 100 mg/L à 400 mg/L sur les HDLs non calcinées et calcinées sont représentés sur les figures II.9 et II.10. D’après ces figures nous constatons que les quantités maximales adsorbées du SDBS sont obtenues au bout de 30 et 50 min respectivement pour les faibles et les fortes concentrations pour les trois HDLs non calcinées et calcinées. Après cette durée, ces quantités demeurent constantes, et les temps d’équilibre sont atteints pour les différentes concentrations. De même, nous constatons que la vitesse d’adsorption est relativement rapide et que l’affinité adsorbant/adsorbat est importante dès les premières minutes.

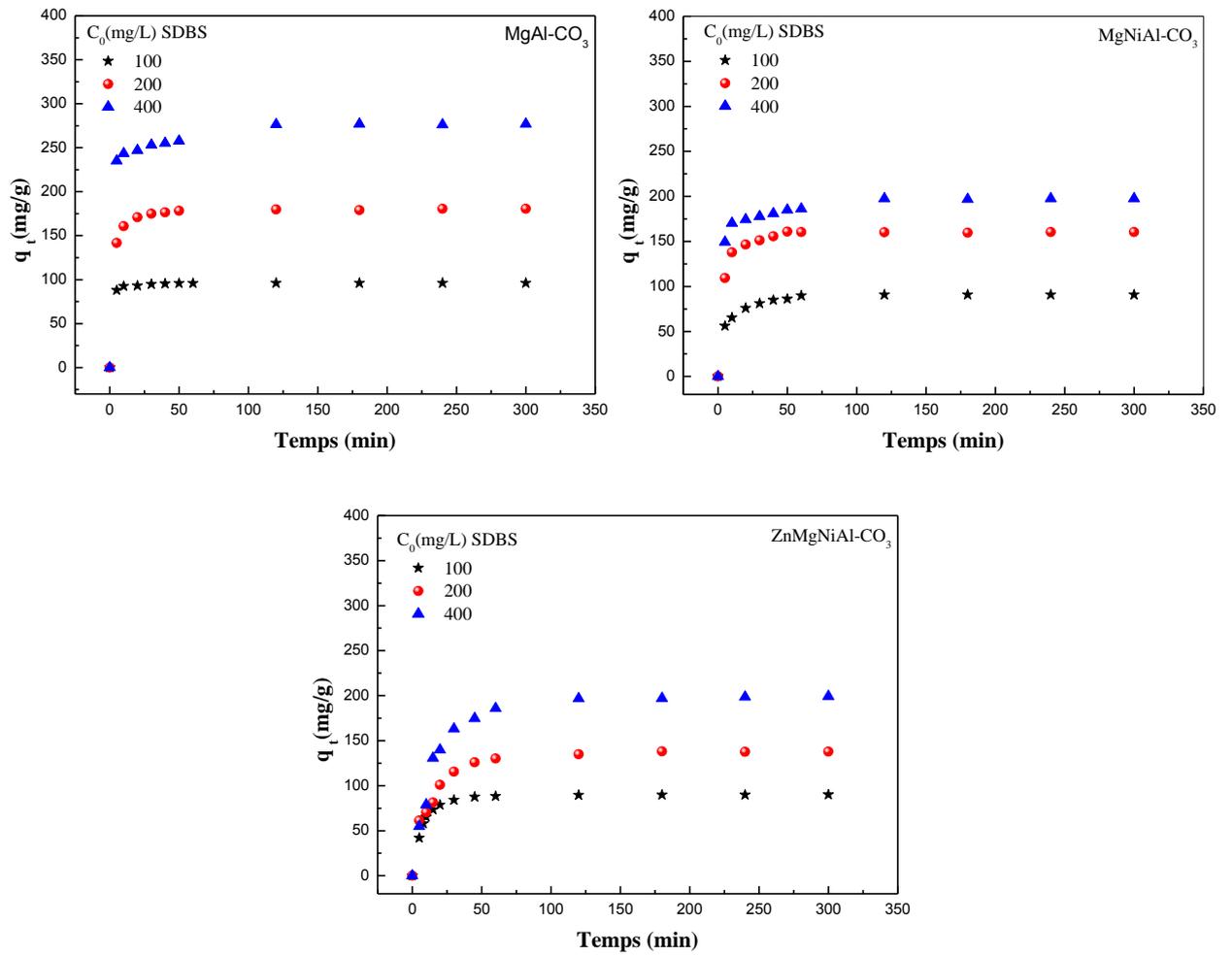


Figure II. 7. . Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration initiale pour les 3 HDLs non calcinés (m=50 mg, V=50 mL, vitesse=200 tr/min et T=25°C)

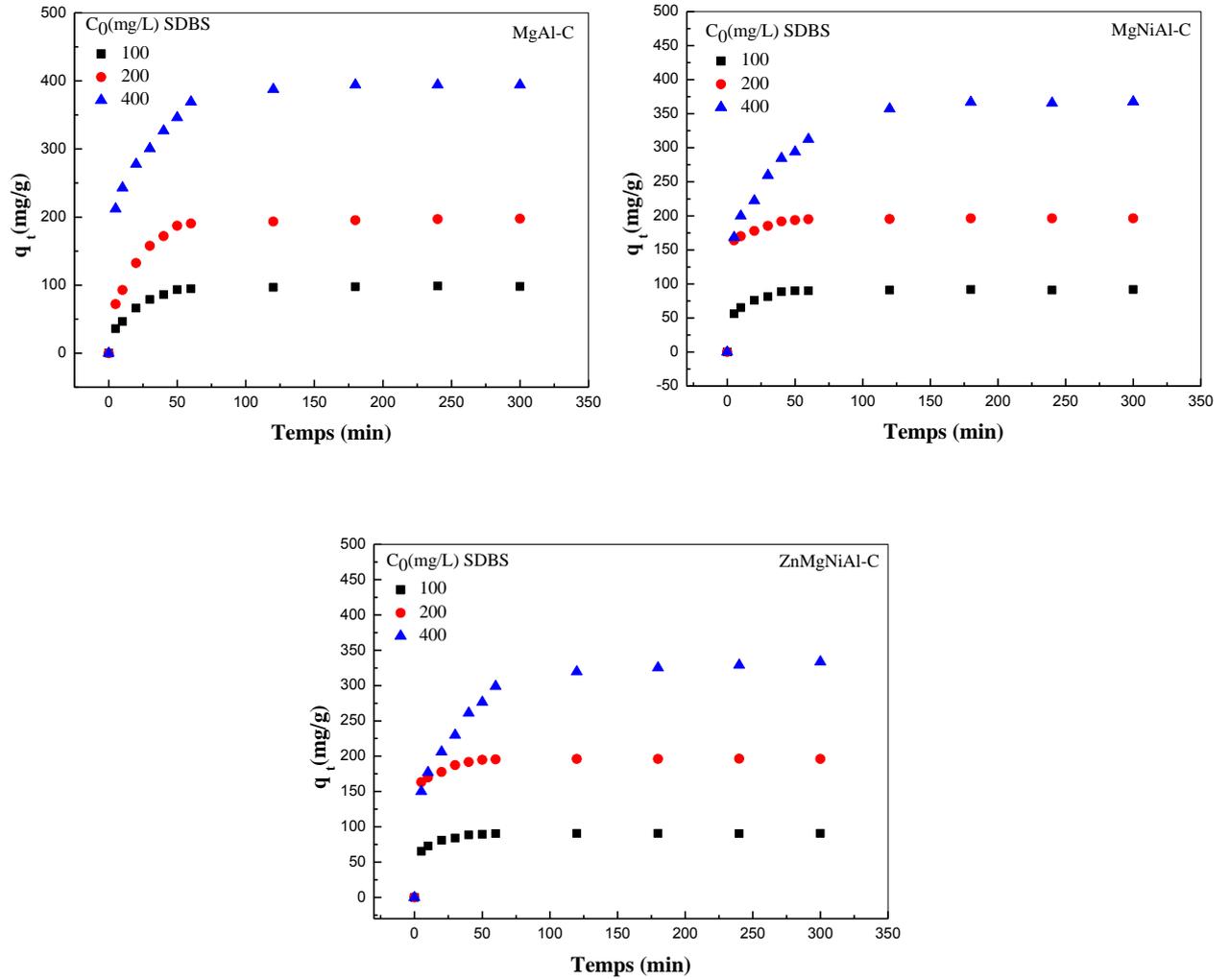
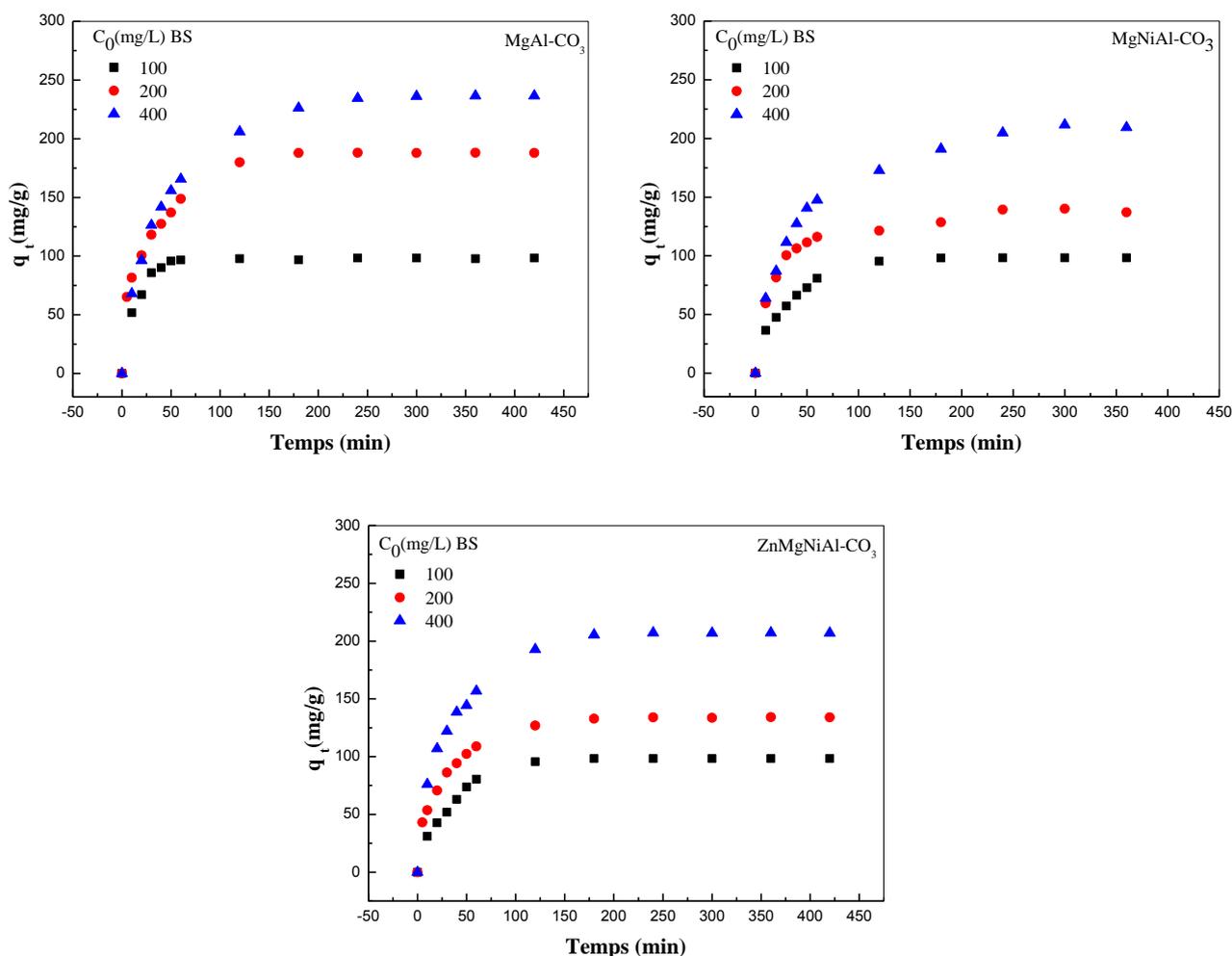


Figure II. 8. Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration initiale pour les 3 HDLs calcinées (m=50 mg, V=50 mL, vitesse=200 tr/min et T=25°C)

### II.3.2.2 Cinétique d'adsorption du BS sur les HDLs synthétisées (temps de contact)

Les cinétiques d'adsorption du BS sur les différents HDLs non calcinés et calcinés sont représentées sur les figures II.11 et II.12. Les concentrations initiales en BS varient de 100 à 400 mg/L. D'après ces figures nous observons que les temps nécessaires pour avoir l'équilibre d'adsorption du BS sur les HDLs est d'environ 3 heures pour les trois HDLs non calcinés et 2 heures pour les trois HDLs calcinés. Ceci indique que la vitesse d'adsorption est relativement lente.



**Figure II. 9.** Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 HDLs non calcinés ( $m=50$  mg,  $V=50$  mL, vitesse=200 tr/min et  $T=25^\circ\text{C}$ )

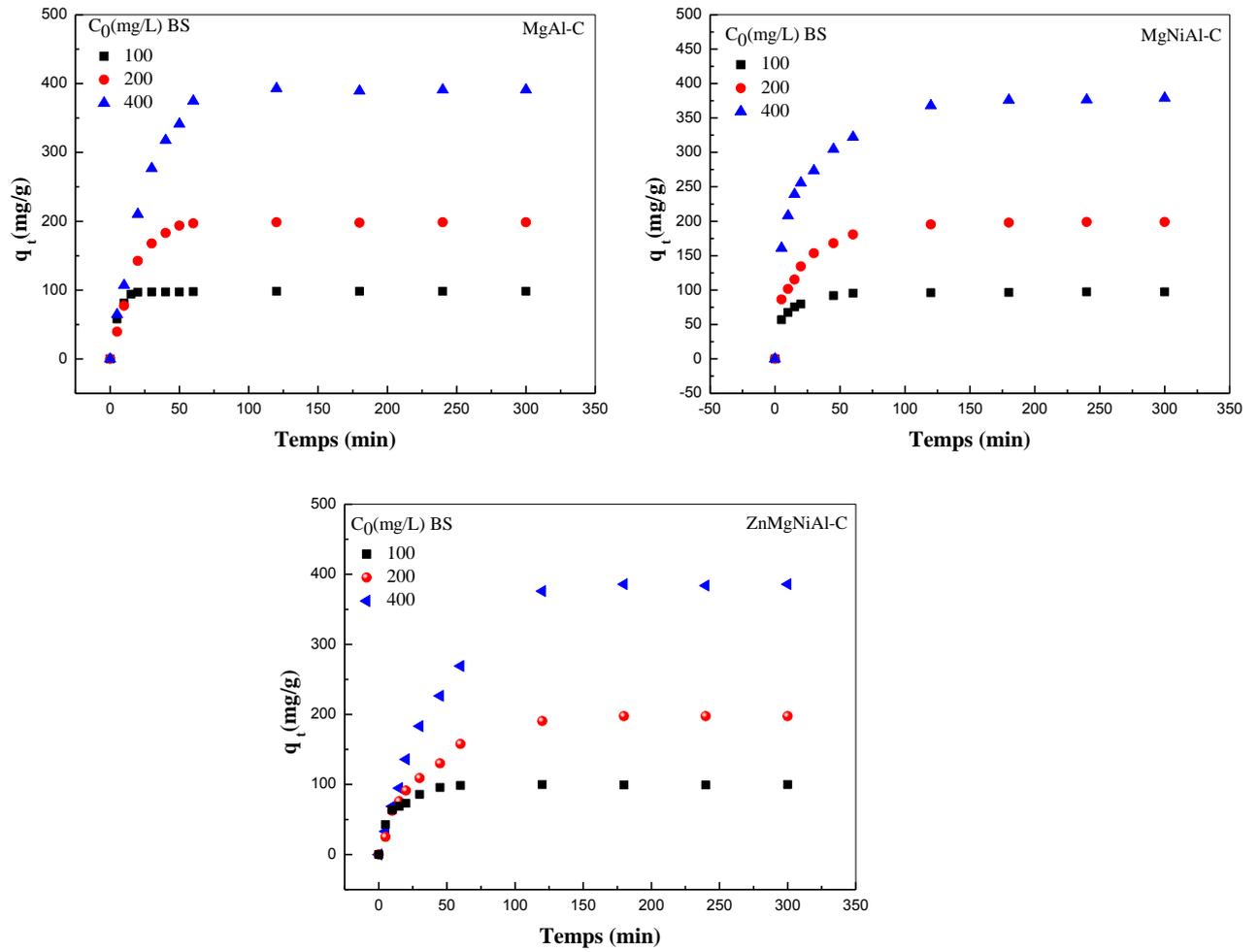


Figure II. 10. Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 HDLs calcinés (m=50 mg, V=50 mL, vitesse=200 tr/min et T=25°C)

## II.3.2.3 Etude de l'effet thermique

Pour étudier l'effet thermique (la calcination) des matériaux sur l'élimination des deux polluants, sur la figure II.13 nous avons représenté les quantités adsorbées en fonction du temps pour la même concentration de 400 mg/L. Nous observons que la capacité d'adsorption augmente après la calcination, on peut expliquer cette augmentation de la capacité d'adsorption par l'augmentation de la surface et de la disponibilité de la porosité ainsi que l'élimination des cations initiaux tels que les ions  $\text{CO}_3^-$  et  $\text{H}_2\text{O}$ .

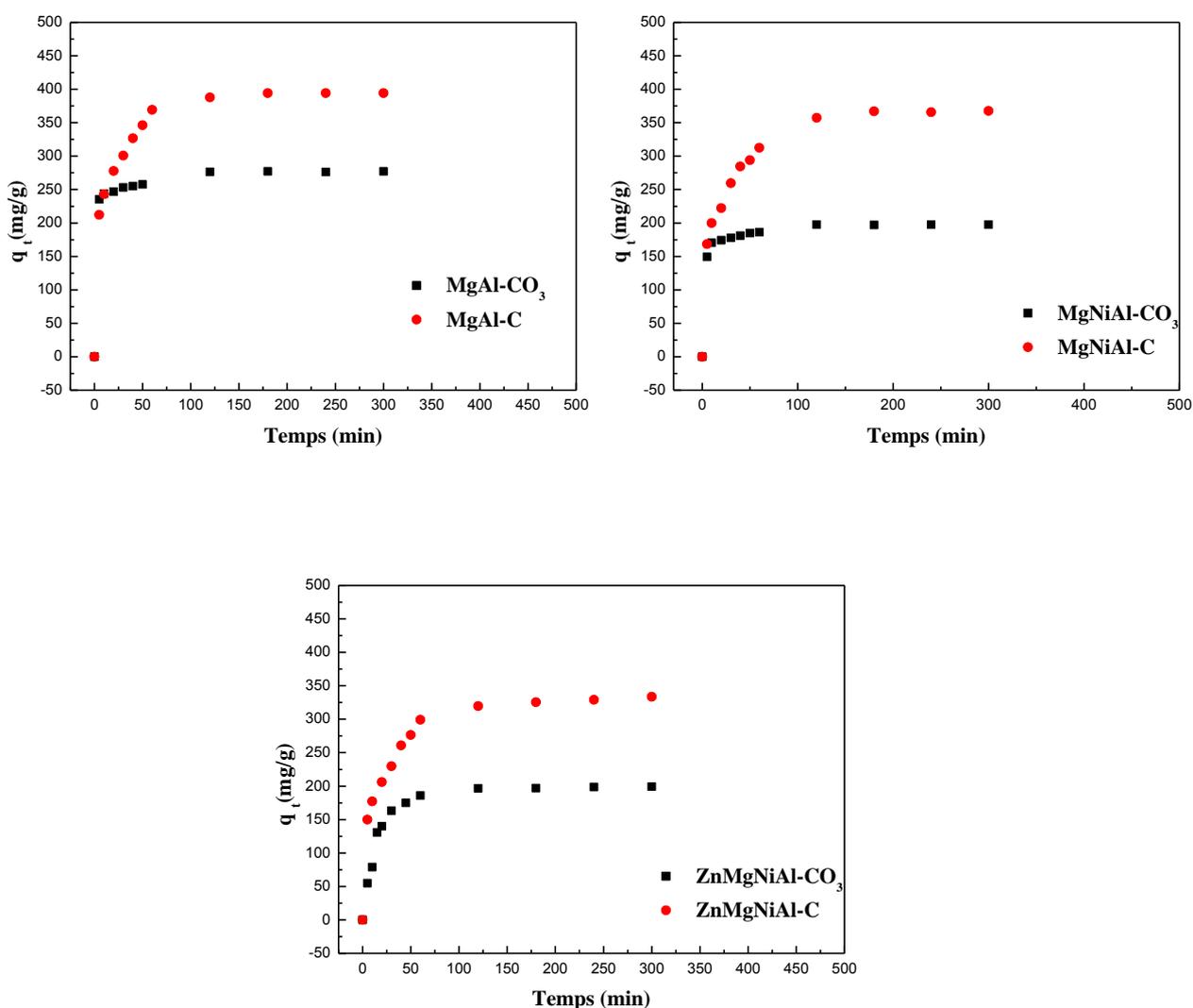


Figure II. 11. Effet de la calcination des HDLs sur l'adsorption du SDBS

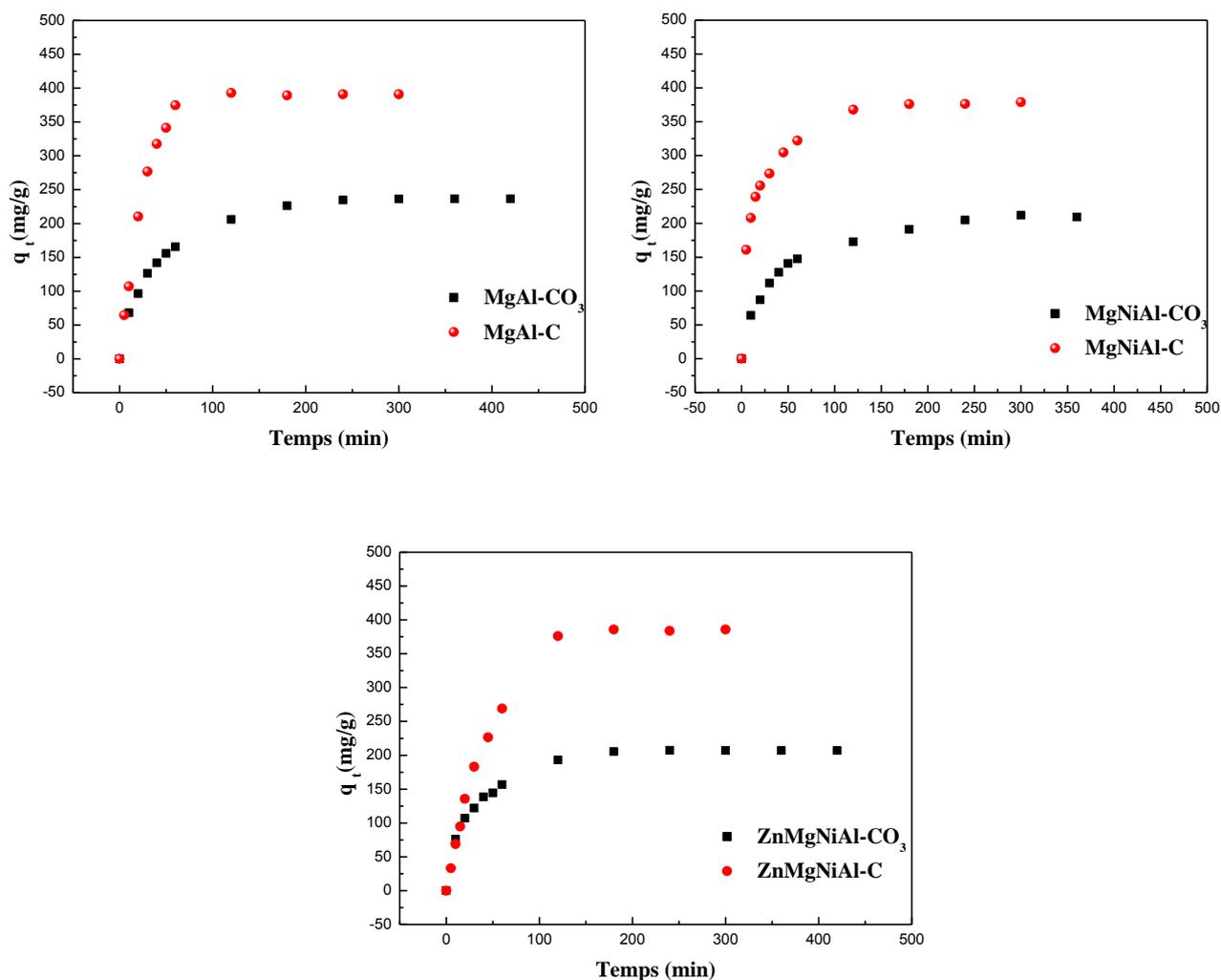


Figure II. 12. Effet de la calcination des HDLs sur l'adsorption du BS

### II.3.2.4 Effet de l'ajout d'un autre métal bivalent

Sur la figure II.15 nous avons présenté l'effet de l'ajout d'un autre métal bivalent sur la capacité d'adsorption des HDLs en fonction du temps. Nous remarquons que la capacité d'adsorption diminue en fonction de l'ajout d'un autre métal. Ceci peut être expliqué par la diminution de la capacité des matériaux à cause des substitutions isomorphiques nouvelles dans la couche octaédrique.

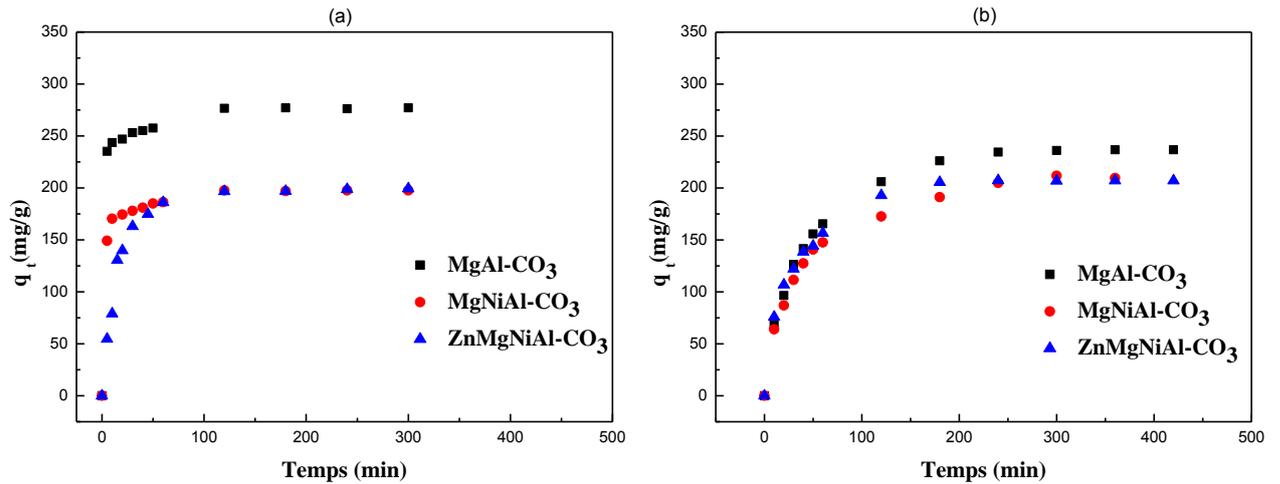


Figure II. 13. Effet de l'ajout d'un métal bivalent (a) SDBS et (b) BS

### II.3.3 Dynamique de l'adsorption du SDBS et BS sur les HDLs non calcinés (modélisation)

Différents modèles peuvent être utilisés pour analyser la cinétique d'adsorption. Parmi ces modèles, nous avons choisis d'analyser les cinétiques d'adsorption en utilisant le modèle du pseudo-premier ordre, le modèle du pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticule. Le rapprochement des résultats expérimentaux avec ceux de la modélisation est mesuré par les coefficients de corrélation  $R^2$ .

#### II.3.3.1 Equation du pseudo-premier ordre

La constante de vitesse d'adsorption des polluants sur les HDLs non calcinées et calcinées est déterminée à partir de l'équation de pseudo-premier ordre dont l'expression est donnée par l'équation de Lagergren (Lagergren, 1898)

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \tag{Eq II.3}$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont les quantités adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant  $t$  exprimées en  $(mg / g)$ .

$k_1$  : c'est la constante de vitesse  $(l.min^{-1})$ .

L'intégration de l'équation (II.3) avec les conditions aux limites  $t = 0$  jusqu'à  $t = t$  et  $q_t = 0$  jusqu'à  $q_t = q_t$  donne :

$$\ln\left(\frac{q_e}{q_e - q_t}\right) = k_1 t \quad \text{Eq II.4}$$

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.II.5}$$

La linéarisation de l'équation (II.5) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq.II.6}$$

Le graphe de  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  devrait donner une droite, où  $k_1$  et  $q_e$  peuvent être déterminés à partir de la pente et l'intersection à l'origine respectivement. Si l'ordonnée à l'origine n'est pas égale à  $q_e$ , la réaction ne suit pas le modèle de premier ordre, malgré un coefficient élevé (Crini, et al., 2007).

La variation de la vitesse devrait être proportionnelle aux premières concentrations adsorbées en surface. La relation entre la concentration initiale et la vitesse d'adsorption n'est pas linéaire quand la diffusion de pore limite le processus d'adsorption sauf pour les premières minutes (Khaled, et al., 2009).

En outre, les valeurs  $q_e$  calculées sont trop faibles comparées aux valeurs expérimentales et les coefficients de corrélation  $R^2$  sont relativement faibles pour la plupart des valeurs d'adsorption (tableaux II.5 et II.6) qui indiquent que l'adsorption du SDBS et BS sur les trois HDLs ne suit pas une réaction de premier ordre.

**II.3.3.2 Equation du pseudo-second ordre**

La cinétique d'adsorption peut être aussi décrite par le modèle de pseudo-second ordre donné par l'équation suivante (Ho, et al., 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq II.7}$$

Où :  $k_2$  ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre,  $q_e$  et  $q_t$  sont les quantités adsorbées respectivement à l'équilibre et à l'instant  $t$  exprimées en ( $\text{mg} / \text{g}$ ).

L'intégration de l'équation (II.7) pour les conditions aux limites  $q_t = 0$  à  $q_t = q_t$  et  $t = 0$  à  $t = t$ , peut être simplifiée, réarrangée et linéarisée pour donner :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq II.8}$$

Les constantes de vitesse du second ordre ont été utilisées pour calculer les vitesses initiales d'adsorption par l'équation :

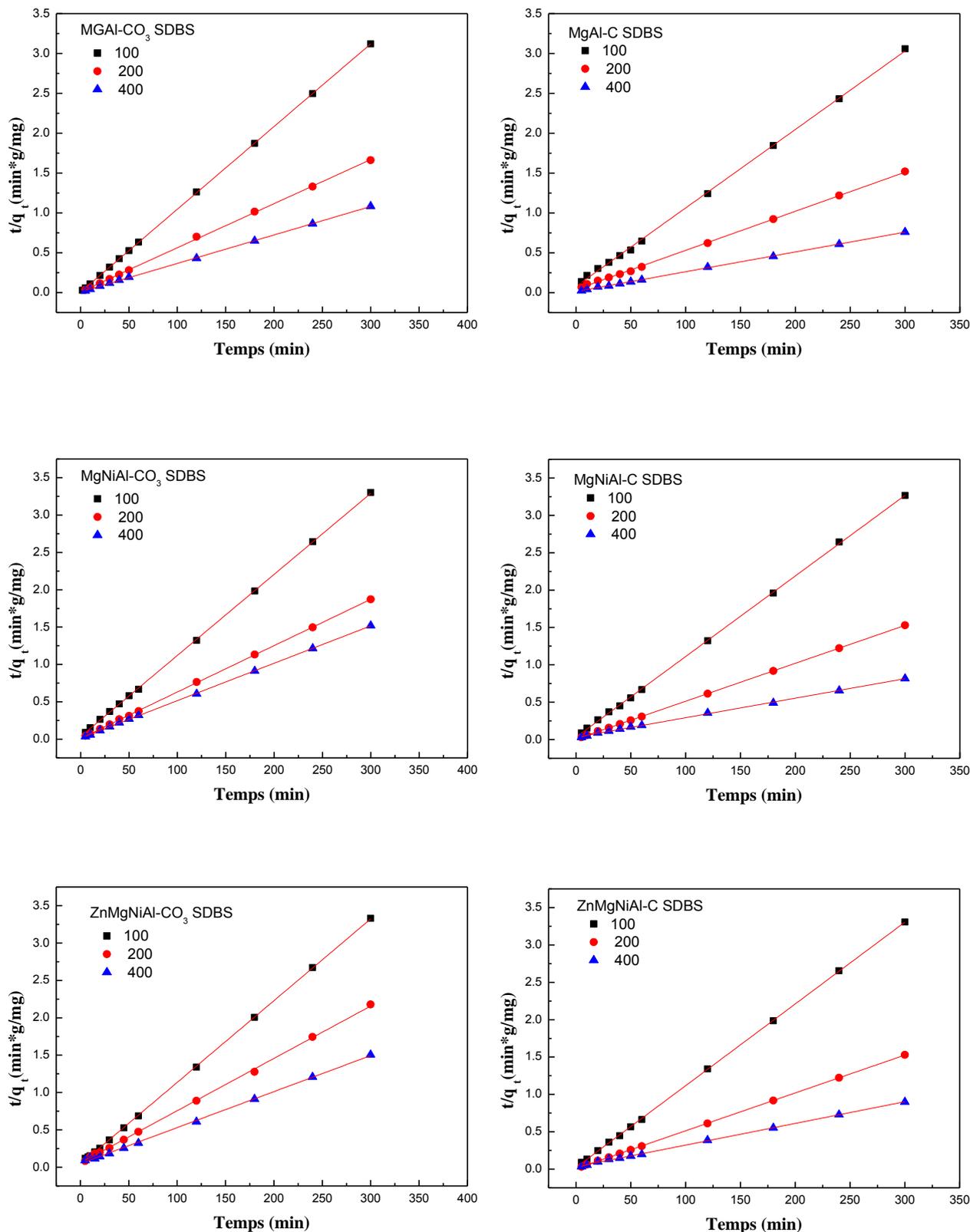


Figure II. 14. . Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du SDBS en fonction de la concentration initiale pour les trois HDLs non calcinées et calcinées

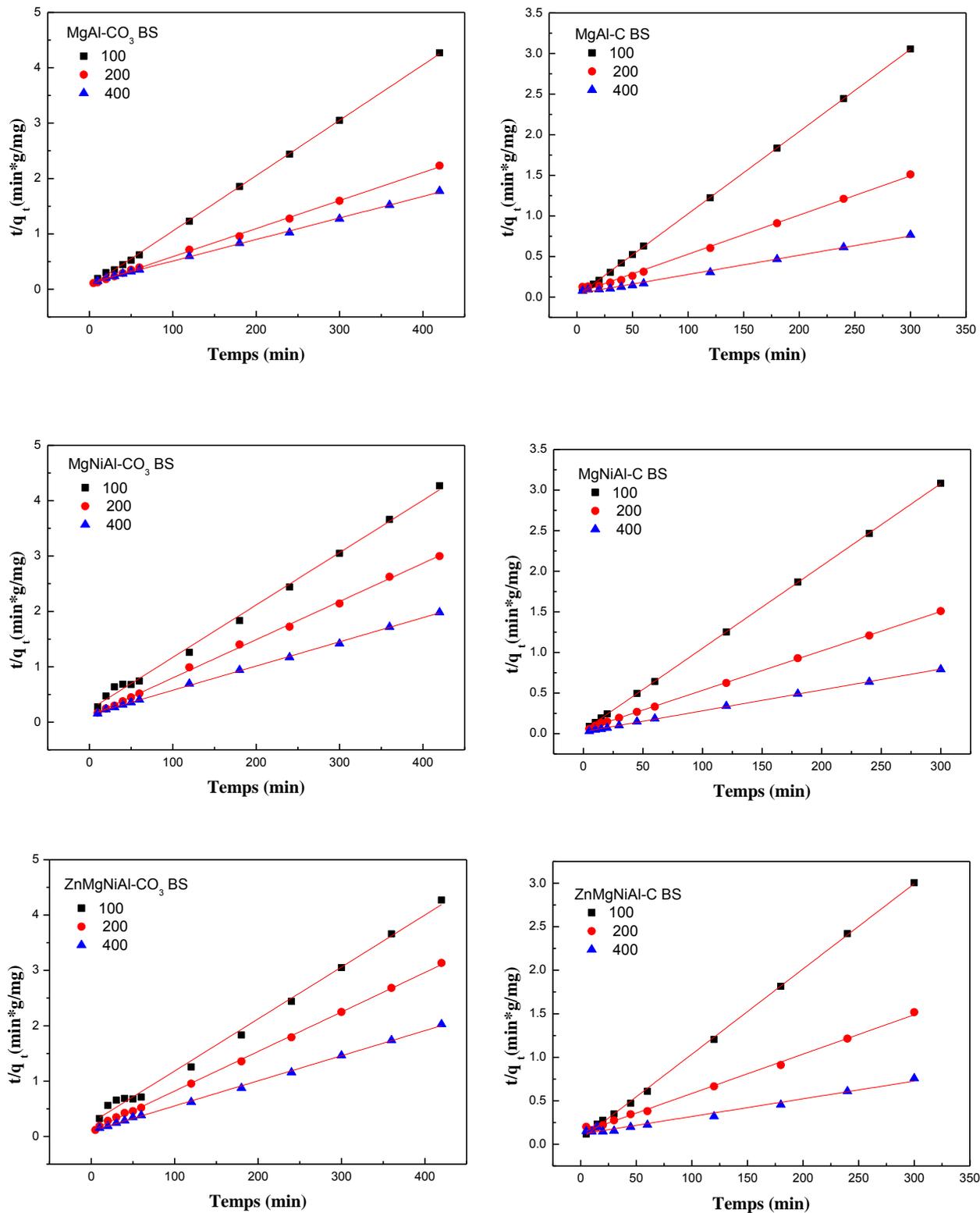


Figure II. 15. Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du BS en fonction de la concentration initiale pour les trois HDLs non calcinées et calcinées

$$h = K_2 \cdot q_e^2 \quad \text{Eq II.9}$$

Comme il a été montré précédemment, le graphe  $\ln (q_e - q_t)$  en fonction de  $t$  ne montre pas de bons résultats pour toute la période d'adsorption, le graphe  $t/q_t$  donne une droite avec un coefficient de corrélation  $R^2$  élevé pour toutes les concentrations étudiées (figure II.16 et figure II.17) confirmant l'applicabilité de l'équation du pseudo-second ordre au processus étudié. Les valeurs de  $k_2$  et  $q_e$  ont été calculées à partir de l'intersection et la pente des courbes  $t/q_t = f(t)$ .

Les valeurs de  $R^2$  et  $q_e$  montrent aussi que l'application de cette équation donne de bons résultats (tableaux II.5 et II.6) soit pour la forme linéaire. Pour toutes les concentrations, les valeurs de  $R^2 > 0.996$  et les valeurs de  $q_e$  calculées sont égales aux valeurs de  $q_e$  expérimentales. Ceci indique que l'adsorption du SDBS et BS sur les trois HDLs obéit au modèle cinétique de pseudo second ordre pour toute la période d'adsorption.

Les constantes de vitesses  $k_2$  diminuent lorsque la concentration initiale augmente de 100 à 400 mg/l (tableaux II.5 et II.6).

**Tableau II. 5.** Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du SDBS sur les trois phases non calcinées et calcinées pour différentes concentrations initiales à 25°C.

	Modèle de la cinétique		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
	C(mg/L)	Q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (l/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g / mg.min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	Vi(mg/ g.min)	R <sup>2</sup>
MgAl-CO <sub>3</sub>	100	96.13	0.050	11.62	0.700	25*10 <sup>-3</sup>	96.33	232.0	0.999
	200	180.59	0.058	39.14	0.957	4.7*10 <sup>-3</sup>	180.83	154.3	0.999
	400	276.93	0.016	41.66	0.945	1.4*10 <sup>-3</sup>	280.11	113.7	0.999
MgAl-C	100	98.08	0.018	50.61	0.841	1.2*10 <sup>-3</sup>	101.62	13.7	0.999
	200	197.42	0.017	100.15	0.905	0.6*10 <sup>-3</sup>	204.08	97.6	0.999
	400	394.19	0.019	122.81	0.637	0.4*10 <sup>-3</sup>	403.22	67.8	0.999
MgNiAl-CO <sub>3</sub>	100	90.83	0.036	53.25	0.920	3.3*10 <sup>-3</sup>	92.16	27.8	0.999
	200	160.33	0.016	24.78	0.842	3.3*10 <sup>-3</sup>	161.30	87.3	0.999
	400	197.48	0.023	42.91	0.974	1.2*10 <sup>-3</sup>	200.00	67.2	0.999
MgNiAl-C	100	91.83	0.058	47.94	0.947	3.5*10 <sup>-3</sup>	92.76	30.3	0.999
	200	196.17	0.061	49.34	0.978	3.7*10 <sup>-3</sup>	197.23	146.6	0.999
	400	367.55	0.016	184.87	0.937	0.2*10 <sup>-3</sup>	383.14	32.	0.999
ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	100	89.80	0.050	42.04	0.940	3.1*10 <sup>-3</sup>	91.40	25.9	0.999
	200	137.75	0.028	72.12	0.951	1.0*10 <sup>-3</sup>	142.24	20.2	0.999
	400	199.30	0.034	128.60	0.967	0.4*10 <sup>-3</sup>	207.46	20.4	0.999
ZnMgNiAl-C	100	90.70	0.076	46.59	0.884	5.2*10 <sup>-3</sup>	91.32	43.6	0.999
	200	196.19	0.072	60.72	0.967	4.1*10 <sup>-3</sup>	197.23	160.6	0.999
	400	333.56	0.015	142.70	0.932	0.2*10 <sup>-3</sup>	344.82	309.1	0.999

**Tableau II. 6.** Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du BS sur les trois phases non calcinées et calcinées pour différentes concentrations initiales à 25°C.

Modèle de la cinétique	Pseudo premier ordre					Pseudo second ordre			
	C(mg/L)	q <sub>max</sub> (mg/g)	K <sub>1</sub> (l/min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g / mg.min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	Vi(mg/ g.min)	R <sup>2</sup>
MgAl-CO <sub>3</sub>	100	98.36	0.021	20.11	0.547	1.2*10 <sup>-3</sup>	99.70	19.68	0.999
	200	188.85	0.023	143.96	0.989	0.3*10 <sup>-3</sup>	197.23	11.99	0.998
	400	236.62	0.018	206.33	0.984	0.1*10 <sup>-3</sup>	257.73	8.43	0.999
MgAl-C	100	98.16	0.082	292.67	0.978	0.5*10 <sup>-3</sup>	207.03	21.90	0.996
	200	198.39	0.030	270.11	0.921	0.1*10 <sup>-3</sup>	421.94	24.03	0.994
	400	390.88	0.021	20.11	0.547	2.0*10 <sup>-3</sup>	99.70	19.68	0.999
MgNiAl-CO <sub>3</sub>	100	98.35	0.028	92.62	0.992	4.6*10 <sup>-3</sup>	105.59	51.50	0.998
	200	139.29	0.010	58.28	0.829	0.4*10 <sup>-3</sup>	144.50	9.37	0.998
	400	210.41	0.013	153.71	0.970	0.1*10 <sup>-3</sup>	229.88	7.13	0.998
MgNiAl-C	100	97.38	0.031	31.75	0.814	2.5*10 <sup>-3</sup>	98.71	25.04	0.999
	200	198.85	0.029	122.62	0.994	0.5*10 <sup>-3</sup>	206.61	21.64	0.999
	400	379.09	0.019	187.24	0.958	0.2*10 <sup>-3</sup>	400.00	37.76	0.999
ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	100	98.83	0.029	195.92	0.992	0.4*10 <sup>-3</sup>	105.37	4.66	0.999
	200	134.12	0.024	104.82	0.993	0.4*10 <sup>-3</sup>	140.44	8.65	0.996
	400	207.13	0.029	190.63	0.974	0.2*10 <sup>-3</sup>	220.26	10.38	0.987
ZnMgNiAl-C	100	99.77	0.069	88.66	0.982	1.8*10 <sup>-3</sup>	101.93	18.83	0.998
	200	197.63	0.026	192.9	0.992	0.2*10 <sup>-3</sup>	202.02	7.67	0.996
	400	385.69	0.030	488.28	0.958	0.06*10 <sup>-3</sup>	390.68	9.18	0.987

### II.3.3.4 Modèle de la diffusion intra-particule

Le modèle de la diffusion intra-particulaire suggère que le mécanisme d'adsorption d'adsorbats sur des adsorbants solides poreux se déroule en plusieurs étapes :

- Transfert forcé du réactif dans les interstices du lit, par convection forcée du fluide à travers le lit de grain ;
- Diffusion externe du réactif A à travers la couche limite située au voisinage du grain ;
- Diffusion interne du réactif (diffusion intra-particule) dans la structure poreuse du solide ;
- Adsorption du réactif A sur un site actif de la surface de l'adsorbant.

Comme les expériences ont été réalisées en batch avec une agitation importante, ceci peut montrer que l'étape limitant la vitesse d'adsorption est la diffusion intra-particule. Cette possibilité est testée graphiquement en portant la quantité du SDBS et BS adsorbée sur les HDLs en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) à partir de l'équation suivante (Khaled, et al., 2009) :

$$q_t = k_{dif} t^{1/2} + C \quad \text{Eq II.10}$$

où  $C$  et  $k_{dif}$  ( $mg/g.min^{1/2}$ ) sont respectivement l'ordonnée à l'origine qui donne l'épaisseur de la couche et la constante de vitesse de la diffusion intra-particule.

Les tracés de  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  montrent deux parties linéaires (figure II.18 et figure II.19). Les constantes de vitesse  $k_{dif}$  et  $C$  sont évaluées respectivement à partir de la pente et l'ordonnée à l'origine de la première ligne. Toutes les valeurs trouvées sont regroupées dans le tableau II.7.

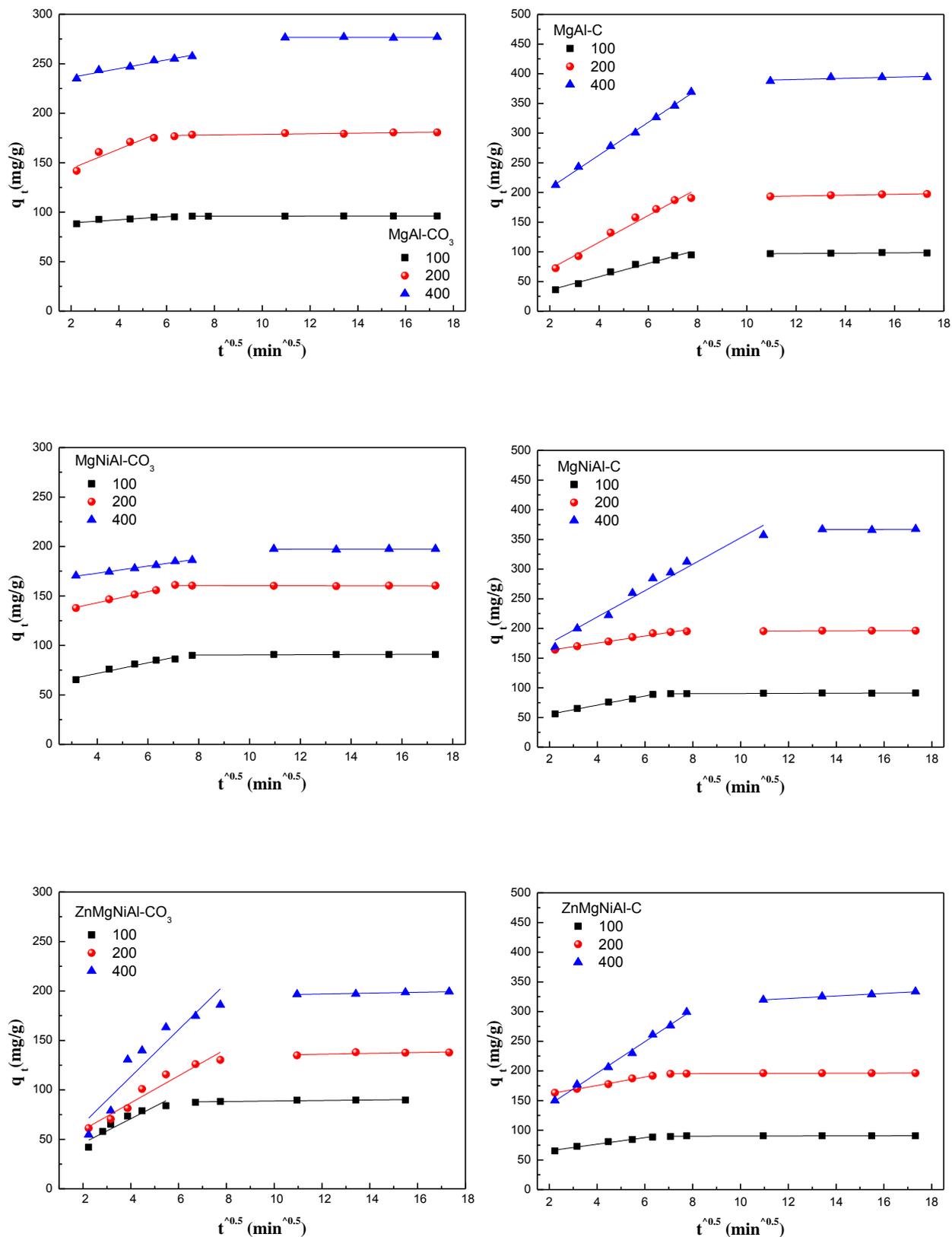


Figure II. 16. Représentations graphiques du modèle de la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du SDBS en fonction de la concentration, pour les trois HDLs non calcinées et calcinées

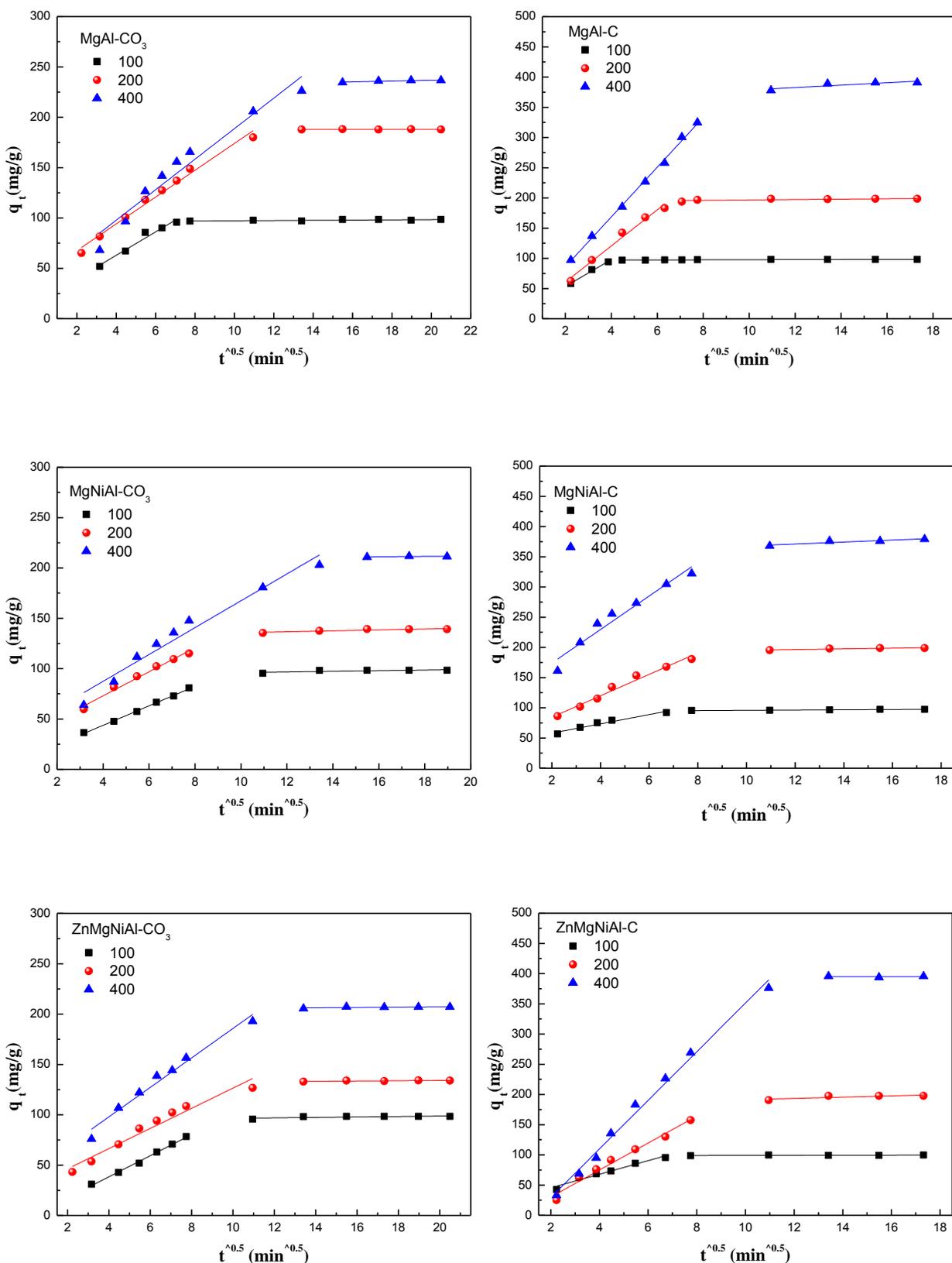


Figure II. 17. Représentations graphiques du modèle de la diffusion intra-particulaire sur l'adsorption du BS en fonction de la concentration, pour les trois HDLs non calcinées et calcinées

La première ligne donnée par les figure II.18 et figure II.19 représente l'adsorption en surface au début de la réaction, et la seconde représente la diffusion intra-particule à la fin de la réaction. Ho (Ho, 2003) a montré que si la diffusion intra-particule est la seule étape limitante, la droite obtenue doit obligatoirement passer par l'origine, ce qui n'est pas le cas sur les figures citées précédemment. Donc la diffusion intra-particule n'est pas la seule impliquée dans le processus d'adsorption étudié.

Les valeurs de  $R^2$  sont données dans les tableaux II.7. Les constantes de vitesse de diffusion intraparticules  $k_{\text{dif}}$  varient de 1.583 à 41.173 mg/g min<sup>1/2</sup>.

**Tableau II. 7.** Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois phases non calcinées et calcinées pour différentes concentrations initiales à 25°C.

	C(mg/g)	Le modèle de diffusion intraparticulaire	MgAl-CO <sub>3</sub>	MgAL-C	MgNiAl-CO <sub>3</sub>	MgNiAL-C	ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	ZnMgNiAL-C
SDBS	100	K(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	1.583	11.257	5.366	7.716	12.323	5.540
		C(mg/g)	85.94	12.99	50.21	40.00	21.56	54.34
		R <sup>2</sup>	0.780	0.974	0.938	0.988	0.868	0.972
	200	K(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	9.844	22.61	5.616	5.970	13.656	7.094
		C(mg/g)	124.33	25.60	120.55	151.39	32.26	247.15
		R <sup>2</sup>	0.848	0.976	0.988	0.978	0.937	0.991
	400	K(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	4.447	27.658	3.600	22.226	23.717	26.133
		C(mg/g)	227.26	15.23	158.56	130.43	28.74	26.133
		R <sup>2</sup>	0.953	0.997	0.989	0.963	0.866	0.995
BS	100	K(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	11.642	22.239	9.673	7.680	10.480	11.237
		C(mg/g)	16.33	9.03	5.03	42.29	3.52	23.00
		R <sup>2</sup>	0.956	0.943	0.997	0.946	0.994	0.948
	200	K(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	13.305	29.906	11.943	17.725	10.037	22.310
		C(mg/g)	40.93	1.00	25.29	48.93	26.19	14.32
		R <sup>2</sup>	0.943	0.980	0.980	0.976	0.952	0.976
	400	K(mg/g.min <sup>0.5</sup> )	15.150	41.173	13.336	27.717	14.624	40.222
		C(mg/g)	37.20	3.82	34.02	118.70	39.47	51.02
		R <sup>2</sup>	0.943	0.997	0.959	0.944	0.969	0.990

**II.3.4 Etude des isothermes d'adsorption**

La relation type entre la quantité adsorbée d'une substance et sa concentration en solution à l'équilibre et à température constante est nommée isotherme d'adsorption. L'isotherme d'adsorption est importante du point de vue théorique et pratique. Afin d'optimiser le design du système d'adsorption pour l'élimination des polluants, il est important d'établir des corrélations plus appropriées des données d'équilibres de chaque système. Les équations de l'isotherme d'équilibre sont utilisées pour décrire les données expérimentales de l'adsorption. Les paramètres obtenus à partir des différents modèles fournissent les informations importantes sur les mécanismes d'adsorption, les propriétés de surface et les affinités adsorbant/adsorbant (El Nemr, et al., 2009).

Dans ce sens, sur les figures II.20 et II.21, nous avons représenté les isothermes d'adsorption du SDBS et du BS sur les trois HDLs non calcinées et calcinées. Les conditions expérimentales que nous avons choisies pour cette étude sont :  $50 \leq C_0 \leq 1000$  mg/L,  $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 50$  mL,  $m = 50$ mg,  $V_{\text{agi}} = 200$  tr/min et un temps de contact optimisé dans l'étude cinétique pour chaque processus adsorbant/adsorbant. D'après ces figures, nous observons que pour les faibles concentrations, l'adsorption du SDBS et du BS sur les trois phases d'HDLs calcinées montre une grande affinité et pour les fortes concentrations, elle diminue. Les isothermes obtenues pour tous les HDLs sont de type L suivant la classification de Giles indiquant une forte affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant.

En littérature, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'affinité adsorbant-adsorbant. Dans la partie qui suit nous allons présenter les différents modèles appliqués et expliquer les mécanismes d'adsorption impliqués dans les différents processus.

**II.3.5 Étude des isothermes d'adsorption**

Les corrélations entre la quantité adsorbée et la concentration initiale en phase liquide ont été testées avec les modèles de Langmuir et Freundlich (linéaire et non linéaire)

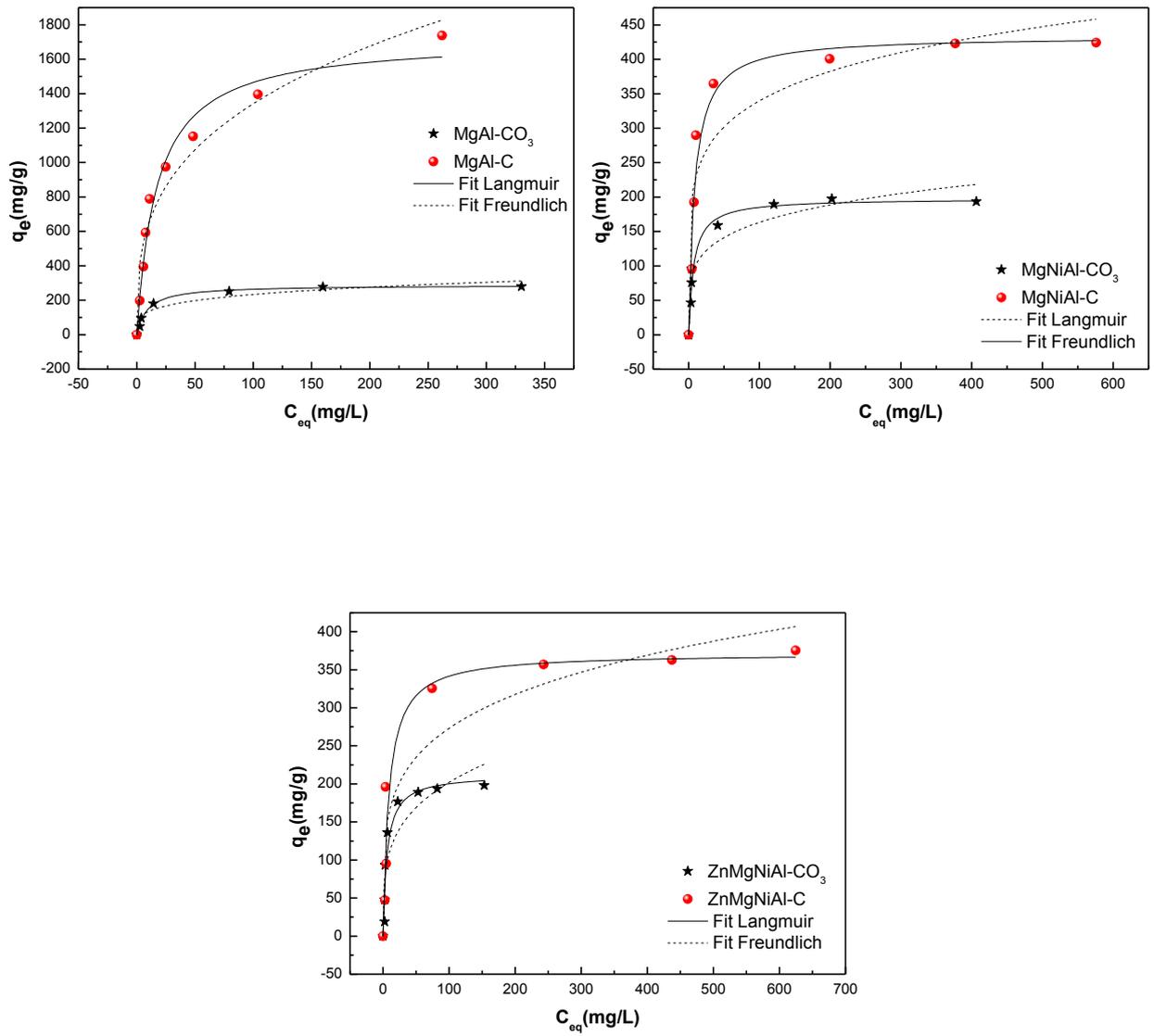


Figure II. 18. Isothermes d'adsorption du SDBS sur les trois HDLs non calcinées et calcinées à pH=7

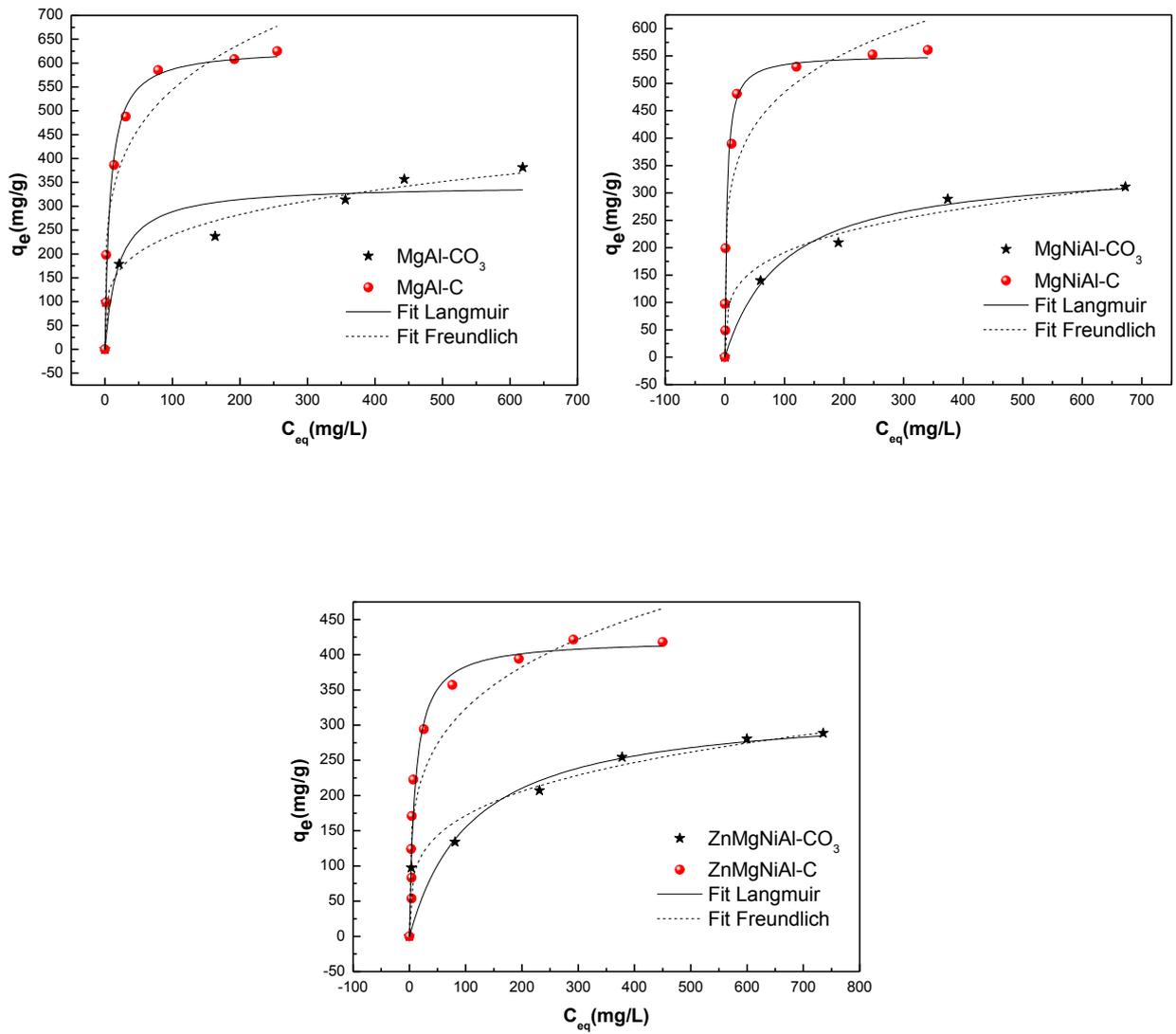


Figure II. 19. Isothermes d'adsorption du BS sur les trois HDLs non calcinées et calcinées à pH=7

### II.3.5.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir théorique (Langmuir, 1916) a été appliqué pour l'adsorption d'un soluté en monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. L'isotherme de Langmuir suppose que l'énergie d'adsorption est uniforme sur toute la surface (Doğan, et al., 2000). Elle a été choisie pour estimer la capacité d'adsorption maximale correspondant au recouvrement complet d'une monocouche sur la surface du solide. L'équation de Langmuir est exprimée comme suit:

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq II.11}$$

Dans cette équation  $q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre en mg/g et en mg/L. On peut calculer  $q_e$  comme suit  $q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m}$

Où :  $q_e$  est la quantité de l'adsorbat fixée à l'équilibre sur l'adsorbant;  $C_0$  et  $C_e$  sont respectivement la concentration initiale et la concentration à l'équilibre de l'adsorbat exprimées en mg/L;  $V$  est le volume de la solution et  $m$  la masse de l'adsorbant.

Dans l'équation (II.11),  $q_{\max}$  est la constante qui exprime le recouvrement de la monocouche complète en mg/g;  $K_L$  est la constante d'équilibre en L/mg. Cette constante exprime l'énergie apparente d'adsorption. L'équation de Langmuir peut être linéarisée selon la forme de Langmuir-1-

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{q_m K_L} \quad \text{Eq II.12}$$

Le graphe de  $C_e/q_e = f(C_e)$  donne une droite linéaire de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/K_L q_m$ . Les résultats obtenus par le modèle de Langmuir pour l'élimination du SDBS et du BS sur les HDLs sont montrés sur les tableaux II.7 et II.8 et les figures (II.20) et (II.21).

### II.3.5.2 Isotherme de Freundlich

Le modèle de Freundlich (Freundlich, 1906) est la première équation connue qui décrit le processus d'adsorption. C'est une équation empirique qui peut être utilisée pour l'adsorption non idéale impliquant une adsorption hétérogène. Elle préconise l'adsorption en multicouches. L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation non linéaire suivante:

$$q_e = K_F C_e^n \quad \text{Eq II.13}$$

Où  $K_F$  est le coefficient de distribution de l'adsorption. Il représente la quantité de soluté adsorbée pour une concentration unitaire à l'équilibre ;  $n$  indique l'intensité de l'adsorption de l'adsorbat sur une surface hétérogène

L'équation (Eq II.13) peut être linéarisée sous forme logarithmique

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \tag{Eq II.14}$$

On applique ce modèle en portant graphiquement  $\ln (q_e) = f(\ln C_e)$  pour le modèle linéaire et en appliquant l'équation (II.14) pour le modèle non linéaire. Les données de l'analyse sont portées sur les tableaux II.8 et II.9.

**Tableau II. 8.** Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich trouvées par les modèles linéaire et non linéaire pour l'adsorption du SDBS sur les trois échantillons

Modèle de l'isotherme	MgAl-CO <sub>3</sub>	MgAl-C	MgNiAl-CO <sub>3</sub>	MgNiAl-C	ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	ZnMgNiAl-C
<b>Linéaire</b>						
<u>Langmuir</u>						
q <sub>m</sub> (mg/g)	277.7	1844.6	198.0	431.0	212.3	380.2
K <sub>L</sub> (l/mg)	0.105	0.045	0.143	0.101	0.111	0.072
R <sup>2</sup>	0.999	0.994	0.999	0.999	0.980	0.999
<u>Freundlich</u>						
n	0.32	0.43	0.25	0.23	0.41	0.30
K <sub>F</sub> (mg/g)	52.6	202.1	50.9	115.9	35.3	67.0
R <sup>2</sup>	0.807	0.854	0.808	0.623	0.583	0.680
<b>Non linéaire</b>						
<u>Langmuir</u>						
q <sub>m</sub> (mg/g)	287.7	1719.7	197.8	433.4	212.3	371.7
K <sub>L</sub> (l/mg)	0.110	0.057	0.144	0.116	0.163	0.113
R <sup>2</sup>	0.974	0.994	0.975	0.960	0.927	0.930
<u>Freundlich</u>						
n	0.24	0.32	0.21	0.17	0.26	0.22
K <sub>F</sub> (mg/g)	77.0	306.7	62.7	154.5	61.2	100.4
R <sup>2</sup>	0.911	0.950	0.914	0.852	0.869	0.810

Tableau II. 9. Constantes des isothermes de Langmuir et de Freundlich trouvées par les modèles linéaire et non linéaire pour l'adsorption du BS sur les trois échantillons

Modèle de l'isotherme	MgAl-CO <sub>3</sub>	MgAl-C	MgNiAl-CO <sub>3</sub>	MgNiAl-C	ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	ZnMgNiAl-C		
<i>Linéaire</i>	<u>Langmuir</u>							
	q <sub>m</sub> (mg/g)	387.6	641.0	332.2	565.0	310.5	434.7	
	K <sub>L</sub> (l/mg)	0.022	0.119	0.016	0.215	0.014	0.068	
	R <sup>2</sup>	0.967	0.999	0.971	0.999	0.975	0.997	
	<u>Freundlich</u>							
	n	0.22	0.32	0.19	0.30	0.21	0.22	
	K <sub>F</sub> (mg/g)	87.5	128.42	80.5	130.5	66.7	123.2	
	R <sup>2</sup>	0.976	0.820	0.865	0.722	0.896	0.884	
	<i>Non linéaire</i>	<u>Langmuir</u>						
		q <sub>m</sub> (mg/g)	344.7	631.6	352.8	541.3	327.9	412.5
		K <sub>L</sub> (l/mg)	0.051	0.131	0.010	0.289	0.008	0.099
		R <sup>2</sup>	0.865	0.984	0.636	0.946	0.986	0.947
<u>Freundlich</u>								
n		0.24	0.23	0.25	0.19	0.26	0.24	
K <sub>F</sub> (mg/g)		185.7	79.8	59.4	196.0	51.3	106.0	
R <sup>2</sup>		0.982	0.913	0.872	0.966	0.971	0.880	

D'après les résultats des tableaux, nous remarquons que les coefficients de corrélation du modèle de Langmuir sont supérieurs à 0.98, ce qui indique que les isothermes d'adsorption du SDBS et du BS sur les HDLs synthétisées sont bien décrites par le modèle de Langmuir. Ceci suggère que l'adsorption se fait avec la même énergie sur tous les sites et qu'il a formation d'une monocouche dont la capacité maximale  $q_m$  est la suivante calculée par le modèle linéaire et le modèle non linéaire : pour le SDBS 1844 et 1719 ; 431 et 433 ; 380 et 372 mg/g respectivement pour les phases MgAl-C, MgNiAl-C et ZnMgNiAl-C. Les capacités maximales de la monocouche  $q_m$  du BS sont 641 et 631 ; 565 et 552 ; 432 et 421 mg/g pour

les phases MgAl-C, MgNiAl-C et ZnMgNiAl-C respectivement pour les formes linéaire et non linéaire également.

Nous observons les mêmes effets concernant l'ajout du métal sur les capacités d'adsorption la phase MgAl calciné reste toujours le matériau qui présente la meilleure capacité d'adsorption (figure II.22).

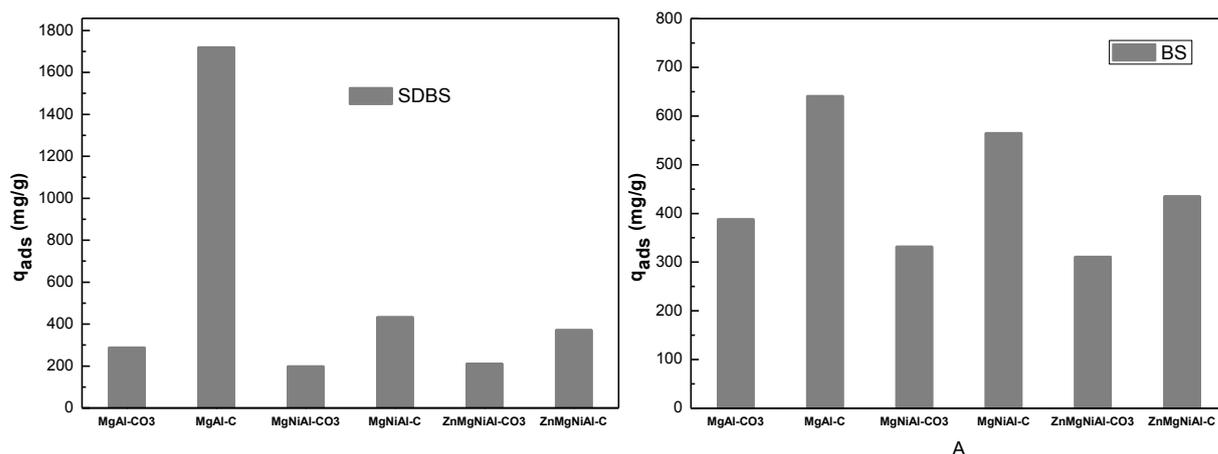


Figure II. 20. Les quantités adsorbées du SDBS et BS sur les HDLs

### II.3.6 Mécanisme d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, nous avons ajouté la diffraction des rayons et la spectroscopie infrarouge de l'échantillon MgAl-C après adsorption. Les résultats sont donnés sur les figures II.23, II.24 et II.25. Les spectres infrarouges montrent bien que le SDBS et le BS sont adsorbés sur les échantillons par l'apparition des bandes relatives au SDBS et au BS (figure II.23, II.24):

- Pour les phases MgAl-C+SDBS et MgAl-C+BS nous remarquons deux raies adjacentes, une raie à  $2922, 2960\text{ cm}^{-1}$  et une autre à  $2853, 2866\text{ cm}^{-1}$  respectivement, ces deux raies caractérisent les vibrations de valence ( $\nu(C-H)$ ), de  $C-H$  symétrique et asymétrique de la liaison  $C-H$  de la chaîne linéaire du SDBS (Bouraada, et al., 2008) et  $CH_2$  du BS;
- Les nombres d'ondes suivants ( $1606, 1468\text{ cm}^{-1}$ ) et ( $1612, 1461\text{ cm}^{-1}$ ) pour les phases MgAl-C+SDBS et MgAl-C+BS indiquent la présence de la liaison ( $C=C$ ) qui est présente au niveau du noyau benzénique (Rao, et al., 2005 et Costa, et al., 2008);

- Des pics à  $1186\text{ cm}^{-1}$ , à  $1184\text{ cm}^{-1}$  caractérisent l'existence des groupements sulfonates ( $\nu(S=O)$  symétrique) et un pic à  $1031\text{ cm}^{-1}$  caractérisant ( $\nu(S=O)$  asymétrique) pour les phases MgAl-C+SDBS et MgAl-C+BS respectivement. Un pic à  $1004\text{ cm}^{-1}$  caractérise la vibration de la chaîne linéaire du SDBS ( $\nu(C-C)$ ) (Rao, et al., 2005 et Costa, et al., 2008).

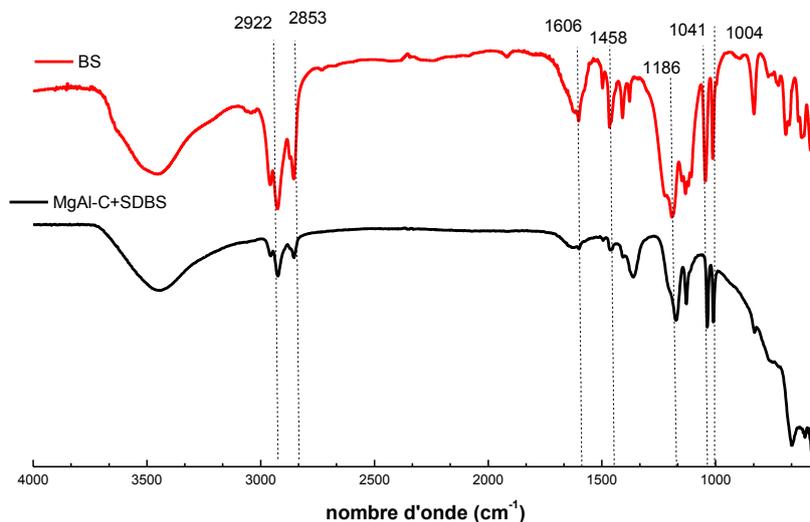


Figure II. 21. Spectres IRTF de MgAl-C après adsorption

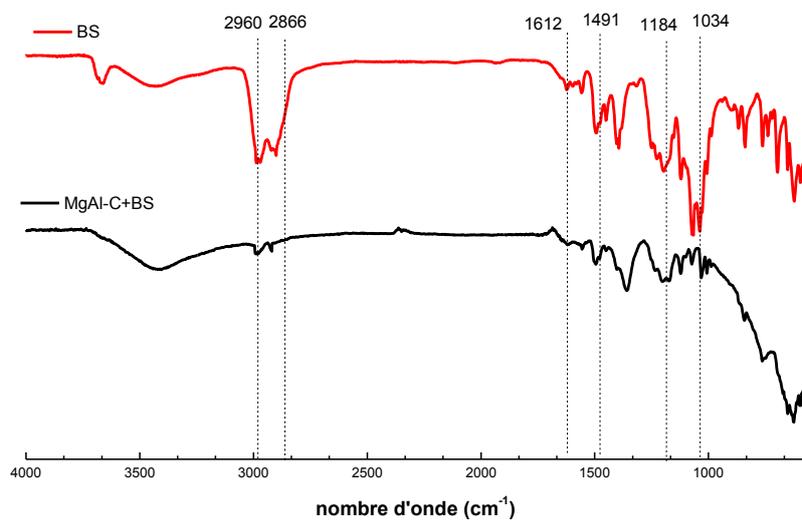
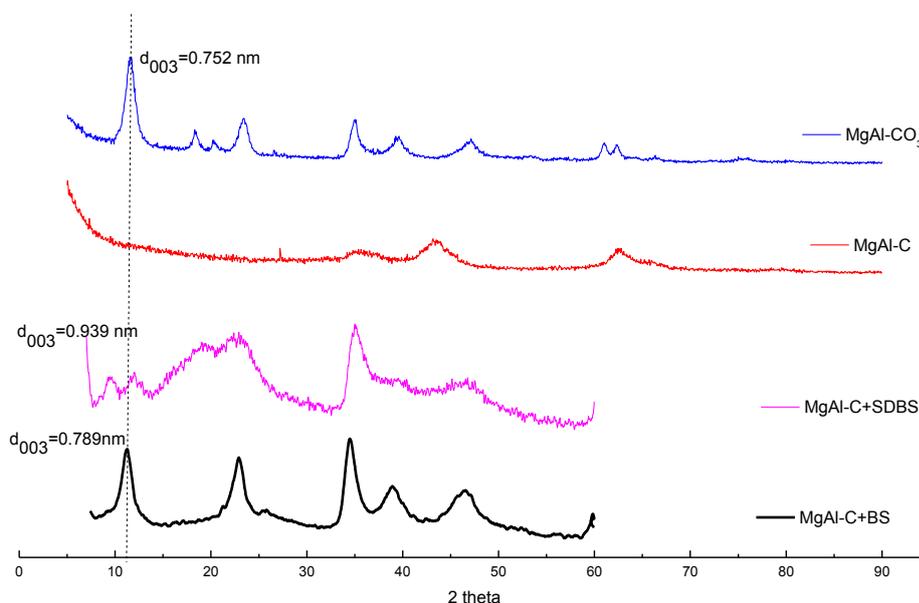


Figure II. 22. S Spectres IRTF de MgAl-C après adsorption

Les spectres DRX montrent que l'échantillon calciné s'est reconstruit après adsorption aussi bien du BS que du SDBS (figure II.25). L'apparition de sa structure cristallisée avec une distance interlamellaire de 0.939 nm pour le SDBS et de 0.789 nm pour le BS confirme sa reconstruction. On voit que dans le cas de l'échantillon calciné après adsorption le  $d_{003}$  est supérieur à sa valeur initiale avant sa calcination. Ceci montre que la molécule de SDBS largement supérieur à la molécule carbonate s'est intercalé dans la structure en plus des ions carbonates de la solution en donnant un  $d_{003}$  plus grand.

Par contre le spectre DRX qui montre la reconstruction de l'HDL après adsorption du BS avec une distance lamellaire de même ordre que celle de la cristallinité originale de l'HDL. Il est possible aussi que le BS se soit intercalé dans la structure en même temps que les carbonates, mais comme la molécule du BS est probablement de même grandeur que les carbonates, le  $d_{003}$  reste pratiquement inchangé.

D'après les résultats de l'étude précédente, nous avons trouvé que le meilleur adsorbant pour les deux polluants choisis est l'échantillon MgAl-C. Pour cela, et pour mieux le connaître nous avons continué à l'étudier en faisant varier quelques paramètres qui influent sur sa capacité d'adsorption comme le pH et la température.



**Figure II. 23.** Le spectre DRX de la phase MgAl non calcinée, calcinée et après adsorption

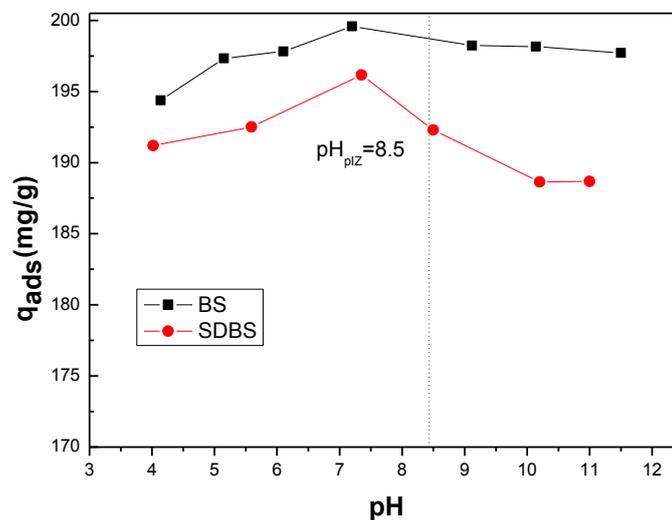
### II. 3.7 L'effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur MgAl-C

Le pH initial de la solution est un paramètre important qui contrôle le processus d'adsorption.

Le changement du pH de la solution peut être du à :

- la charge de la surface de l'adsorbant,
- le degré d'ionisation de la molécule adsorbée
- le degré de dissociation des groupes fonctionnels des adsorbants.

L'effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur MgAl-C a été étudié pour des valeurs de pH allant de 4 à 11. Pour cette étude nous avons fixé la concentration initiale à 200 mg/L, la température à 25°C et la vitesse d'agitation 200 tr/mn.



**Figure II. 24.** Effet de  $pH_i$  sur l'adsorption du SDBS et BS sur MgAl-C à  $T=25^\circ\text{C}$ ,  $m=50\text{mg}$ ,  $V=50\text{mL}$ ,  $C_i=200\text{ mg/L}$

Le SDBS en solution est toujours sous forme d'anions SDBS<sup>-</sup>. D'après la figure II.26, nous observons que l'adsorption du SDBS augmente lorsqu'on augmente le pH de 4 à 7 puis elle diminue. Ceci s'explique par le fait que le  $pH_{pzc}$  de MgAl est égal à 8.3 et que pour les valeurs du pH inférieur à  $pH_{pzc}$  le support est attracteur d'anions. Pour les pH supérieur Mg Al est attracteur de cations et comme le SDBS est un anion il y a répulsion de charges, en plus de la compétition des ions OH<sup>-</sup> avec le SDBS<sup>-</sup> donc l'adsorption diminue. La capacité d'adsorption maximum du SDBS a été atteinte dans la marge de pH de 6–8, avec un rendement de 96%. . Ce résultat confirme les données de la littérature avec d'autres adsorbants, tels que le charbon actif (Zhou, et al., 2012), oxydes minéraux, et argiles (Pavan,

et al., 1999). L'adsorption est favorisée en milieu acide qu'en milieu basique. En outre, nous n'excluons pas le fait qu'un échange ionique peut intervenir entre l'anion SDBS et l'anion interfoliaire des HDLs.

### II.3.8 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

La température a deux effets importants sur le processus d'adsorption (Karaoglu et al., 2010) :

- Elle augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbât à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules de l'adsorbant en diminuant la viscosité de la solution
- Elle augmente aussi la solubilité de l'adsorbât et donc joue un rôle important sur la quantité adsorbée à l'équilibre

L'effet de la température sur l'adsorption du SDBS et du BS sur MgAl-C a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 55 °C.

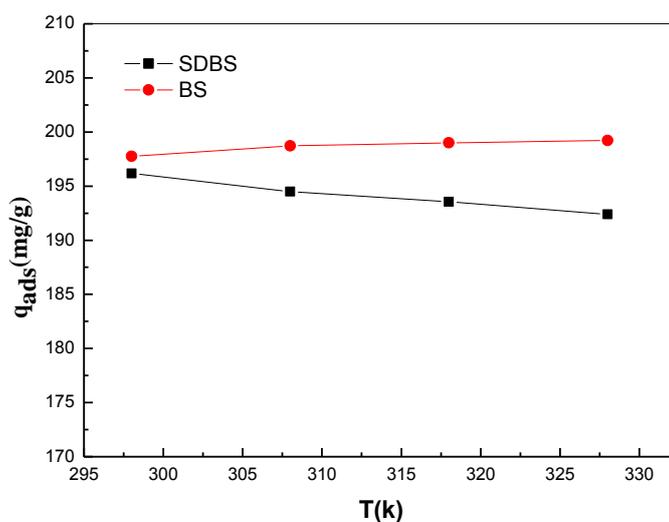


Figure II. 25. Effet de la température sur l'adsorption du BS et SDBS sur MgAl-C

D'après les résultats donnés sur la figure II.27, nous constatons que l'élévation de la température, augmente légèrement la quantité adsorbée du BS sur l'HDL. Le processus est donc endothermique pour le système BS/ MgAl-C. Les mêmes résultats ont été trouvés par différents auteurs dans l'adsorption des colorants anioniques (Extremera, et al. 2012, Drici Setti et al. 2010). Par contre pour le SDBS, nous remarquons que lorsque la température augmente la quantité adsorbée augmente, dans ce cas, le phénomène est exothermique.

Les paramètres thermodynamiques de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), de l'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et de l'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) de l'adsorption du SDBS et BS sur MgAl-C ont été déterminés en utilisant les équations suivantes (Purkait et al. 2004) :

$$\Delta G_{ads}^0 = \Delta H_{ads}^0 - T\Delta S_{ads}^0 \quad \text{Eq II. 15}$$

$$\log K_d = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{Eq II.16}$$

Où :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \quad \text{Eq II.17}$$

$$\log(K_d * 1000) = -\frac{\Delta H^0}{2.303RT} + \frac{\Delta S^0}{2.303R} \quad \text{Eq II.18}$$

$q_e/C_e$  l'affinité de l'adsorption.

R est constante des gaz parfait  $R = 8.314 \text{ J/ (mol. k)}$ .

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) ont été calculées par la connaissance de l'enthalpie d'adsorption ( $\Delta H^\circ$ ) et de l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ).  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  est obtenu à partir du graphe  $\log(K_d * 1000)$  en fonction de  $1/T$  de l'équation (II.18). Ces deux paramètres étant déterminés,  $\Delta G^\circ$  est déterminée de l'équation (II.16). Les valeurs de  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$  pour une concentration initiale de 200 mg/l sont portées sur le tableau II.10.

**Tableau II. 10.** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDBS et du BS sur les trois phases à différentes températures

L'adsorbat	Temp. (K)	Les paramètres thermodynamiques		
		$\Delta H^0_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^0_{\text{ads}}$ (J/mol.K)	$\Delta G^0_{\text{ads}}$ (kJ/mol)
SDBS	298			-26.73
	308	-18.57	27.39	-27.00
	318			-27.28
	328			-27.55
298				-28.43
BS	308	28.23	190.16	-30.33
	318			-32.24
	328			-24.14

D'après les résultats que nous avons obtenu dans le tableau II.10, nous constatons que les valeurs de l'énergie libre  $\Delta G^0_{\text{ads}}$  à différentes températures indiquent que le processus est spontané, cela veut dire que les forces attractives adsorbant-adsorbat sont suffisamment fortes pour pouvoir s'établir sans apport de source d'énergie extérieure.

La valeur négative du  $\Delta H^0$  montre que l'adsorption du SDBS sur MgAl-C est exothermique et donc plus favorable aux basses températures. Pour le BS la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H^0$  montre que le processus du système MgAl-C/BS est endothermique indiquant qu'une température croissante facilite et fait croître l'adsorption.

La valeur positive du  $\Delta S^0_{\text{ads}}$  montre que le système HDL-adsorbat est moins ordonné que les molécules de l'adsorbat en phase liquide (Li et al., 2004).

### II.2.9 La régénération de la phase MgAl-C

La régénération de l'adsorbant est un facteur économique important pour les procédés de traitement. Ce processus est focalisé sur le mécanisme de régénération d'adsorbants chargés de polluant, leur recyclage, et leur réutilisation et à lutter contre la pollution secondaire (Benhouria, et al., 2015).

L'étude de la régénération a été réalisée immédiatement après l'adsorption du SDBS et du BS sur MgAl-C. Pour cela, la concentration initiale du SDBS et BS était 200 mg/L. Les MgAl-C saturés avec le SDBS et le BS ont été calciné à 500°C encore pendant 3 heures, les matériaux obtenus ont été réutilisés pour l'adsorption des deux polluants. Ces expériences ont été répétées, et le rendement de l'élimination (R%) a été déterminé. Les résultats de la régénération sont portés sur l'histogramme de la figure II.28.

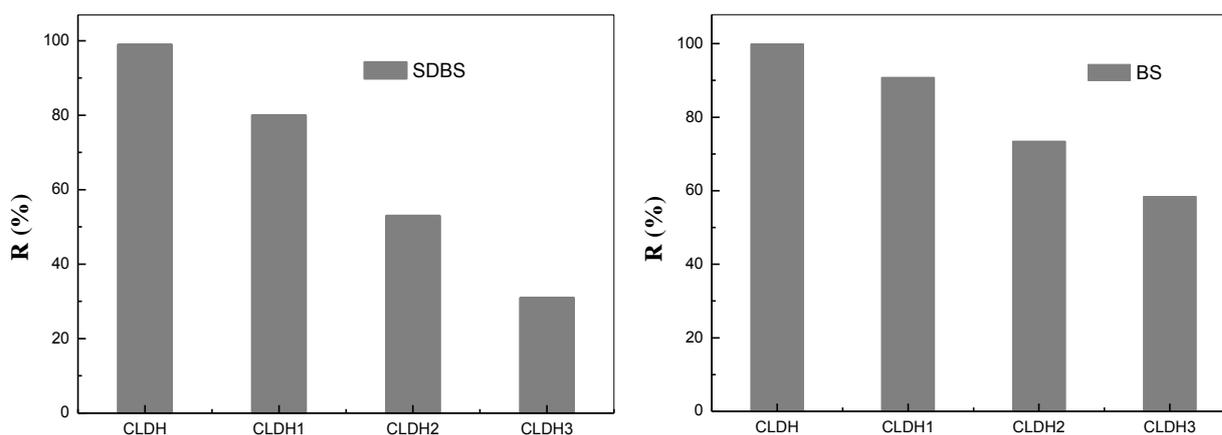


Figure II. 26. Histogramme de la régénération du MgAl-C

Il peut être constaté que, après le premier cycle de la régénération, la capacité d'adsorption du SDBS a diminué de 99% à 80% et pour le BS de 100% à 91%, par rapport à MgAl-C originale. La réduction progressive après la régénération pendant le deuxième et le troisième cycle est due à la décomposition de certains composés calcinés par les deux polluants qui ont été probablement incorporés dans le mélange des oxydes métalliques après la deuxième et la troisième régénération thermique, ce qui a probablement perturbé la reconstruction de la structure du matériau calciné et donc une diminution de la cristallinité du MgAl-C et la capacité d'adsorption (Guo, et al., 2013).

## ***Chapitre III :***

***Synthèse et caractérisation des bentonites organophiles. Etude de l'élimination du SDBS et du BS***

## **Chapitre III : Synthèse et caractérisation des bentonites organophiles.**

### **Etude de l'élimination du SDBS et du BS**

Le but de ce chapitre est de présenter les protocoles expérimentaux utilisés pour la préparation des différents matériaux. Ces matériaux sont de nombre de 06 :

1. Les matériaux précurseurs : la bentonite brute, la bentonite sodique et la bentonite activée.
2. Les matériaux organophiles : la bentonite brute organophile (BBC18), la bentonite sodique organophile (BNaC18) et la bentonite activée organophile (BBAC18).

Nous présenterons également toutes les caractérisations telles que la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IRTF) et les mesures texturales (BET).

Dans ce chapitre, seront présentés aussi l'étude de l'adsorption du SDBS et du BS sur les bentonites organophiles.

### **III.1 Préparation des argiles cationiques**

#### **III.1.1 Purification de la bentonite**

La bentonite naturelle utilisée est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia dans l'ouest algérien. Le terme bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. La bentonite de Magnia comporte plus de 80% de montmorillonite. Sa composition chimique est : 69.4% SiO<sub>2</sub>, 1.1% MgO, 14.7% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.8% K<sub>2</sub>O, 0,3% CaO, 1.2% Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0.5% Na<sub>2</sub>O, 0.2% TiO<sub>2</sub>, 0.05% As, 11% de perte au feu (Boutahala et Tedjar, 1993).

La bentonite naturelle est lavée plusieurs fois à l'eau distillée afin de réduire et éliminer les impuretés organiques et les impuretés cristallines comme le quartz, feldspath et les grosses particules. La fraction récupérée est désignée par la bentonite brute (**BB**).

#### **III.1.2 Préparation de la bentonite sodique homoionique**

Le traitement préliminaire de la bentonite brute par homo-ionisation sodique consiste à remplacer tous les cations échangeables de nature diverses par des cations de sodium.

Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille (< 2µm) correspondant à la montmorillonite homo-ionique sodique.

Du point de vue pratique la préparation de la bentonite sodique se fait avec une procédure rapportée par [Zaghouane-Boudiaf et Boutahala., 2011](#):

- Contact avec l'eau oxygénée pour l'élimination de la matière organique (2h).
- Homogénéisation sodique par traitements répétés (3 fois) avec une solution de NaCl (1M) pendant 24h.
- Élimination des impuretés cristallines et des sels résiduels par centrifugation et lavage à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au chlorure.
- Récupération de la fraction inférieure à 2 µm par sédimentation. Celle-ci est ensuite séchée à l'étuve à 80°C et broyée jusqu'à l'obtention d'une poudre homogène. L'échantillon obtenu est noté **BNa**.

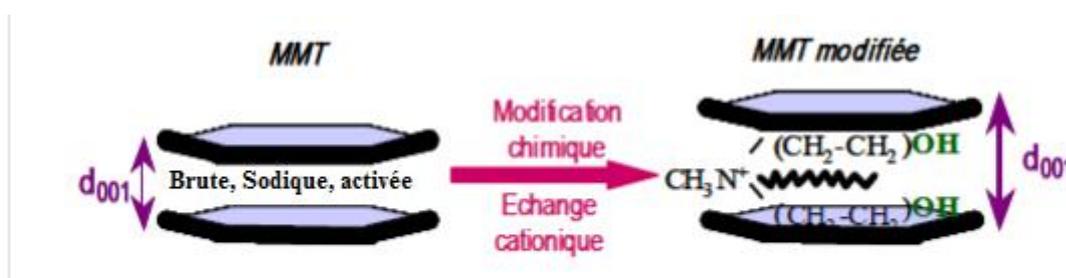
**III.1.3 Activation de la bentonite**

L'activation de la bentonite par l'acide surtout sulfurique est une étape importante pour modifier les propriétés structurales et texturales et par conséquent l'obtention des matériaux ayant des surfaces spécifiques et porosités élevées ([Pálková et al., 2013](#); [Pálková et al., 2011](#)). La bentonite activée est obtenue en traitant goutte à goutte une masse de bentonite avec de l'acide sulfurique (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) avec une concentration 1 M à 90 °C, sous agitation permanente pendant 6 heures. Elle est lavée, séchée puis broyée. Le résultat est une bentonite brute activée notée **BBA**.

**III.1.4 Préparation des bentonites organophiles**

Depuis les années 1940, l'échange des cations de l'espace interfoliaire de l'argile avec les tensio-actifs cationiques, généralement les alkyl-ammonium a été largement étudié. la présence d'un tel ion au sein des galeries interfoliaire entraîne une distance basale plus grande que pour l'argile non modifiée.

La figure III.1 schématise l'effet de la modification chimique de la bentonite par un alkyl ammonium.

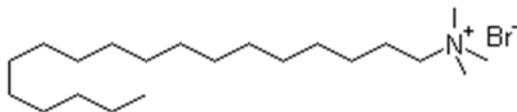


**Figure III. 1.** Modification chimique d'une bentonite

### ✚ Procédure d'échange cationique organophile

Dans ce travail, nous avons rendu la bentonite brute (BB), la bentonite brute-activée (BBA) et la bentonite sodique en matériaux organophiles en les échangeant par le tensioactif octadécyltriméthyl-ammonium-bromide (ODTMA) noté C18.

- Sa structure :



- Sa formule :  $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{18}-\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ .
- Sa masse molaire : 392.52 g /mol.

La capacité d'échange cationique de la bentonite a été saturée à 1CEC par l'alkyl- ammonium en sachant que les BB, BBNa, BBA que nous avons préparées ont respectivement une CEC de 100 ; 120 et 7,4 méq /100 g d'argile (Sahnoun ; 2011).

Dans un erlenmeyer de 1 litre, on introduit 10 ml d'acide chlorhydrique (HCl 1N). Le volume est complété avec de l'eau distillée. La solution est mise sous une agitation lente à une température à 80°C (température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique) Lorsque cette température est stable, nous introduisons la quantité adéquate d'octadécyl triméthyl ammonium afin de l'ioniser. Après 3 heures d'agitation, le surfactant est dissout et ionisé, nous introduisons alors 10 grammes de bentonite brute. Après 3 heures d'échange cationique la bentonite modifiée est ensuite lavée avec l'eau distillée jusqu'à obtention d'un test négatif (fait avec du nitrate d'argent) au brome des eaux de lavage. Finalement elle est séchée, broyée puis conservée dans des flacons fermés.

Dans le tableau suivant, nous présentons les échantillons des bentonites préparées et leurs dénominations.

**Tableau III. 1.** Les bentonites préparées et étudiées

Bentonite brute	<b>BB</b>
Bentonite sodique (montmorillonite sodique)	<b>BNa</b>
Bentonite brute activée	<b>BBA</b>
Bentonite brute organophilisée par l'ODTMA	<b>BBC18</b>
Bentonite sodique organophilisée par l'ODTMA	<b>BNaC18</b>
Bentonite brute activée organophilisée par l'ODTMA	<b>BBAC18</b>

## III.2 Caractérisation physico-chimique des échantillons

### III.2.1 Diffraction des rayons X (DRX)

#### III.2.1.1 Les bentonites hydrophiles (BB, BNa et BBA)

Les diffractogrammes des argiles précurseurs bentonite brute (BB), bentonite sodique (BNa) et bentonite activée (BBA) sont présentés sur la Figure III.2.

Le spectre DRX de la bentonite (BB) révèle la présence de minéraux argileux et de phases cristallines sous forme de bentonite dont les pics principaux caractéristiques sont  $d_{020} = 4,47\text{Å}$  ;  $d_{060} = 1,49\text{Å}$  et  $d_{150} = 1,69\text{Å}$  correspondent respectivement aux minéraux de type 2 : 1 (Chen., 2014) ; à la présence de smectite dioctaédrique (Karakaya et al., 2011). On observe aussi des impuretés comme le quartz ( $\text{SiO}_2$ ) à  $2\theta = 26,76^\circ$ ,  $50,16^\circ$ ,  $27,8^\circ$  et de feldspath « albite » ( $\text{NaAlSi}_3\text{O}_8$ ) à  $2\theta = 23,72^\circ$ .

D'autres réflexions apparaissent avec de faibles intensités. Elles peuvent être attribués aux carbonate sous forme de calcite situé à  $2\theta = 20,98^\circ$  (Vipulanandan et al., 2014).

La première réflexion à  $2\theta = 7,5^\circ$  identifie le groupe de minéraux argileux et caractérise la distance interfoliaire  $d_{001}$ . L'espacement basal ou distance interfoliaire obtenu pour notre bentonite est  $d_{001} = 13,4\text{Å}$ . Ce résultat est compris entre 12 et 16 Å ce qui correspondant aux argiles de type T.O.T.

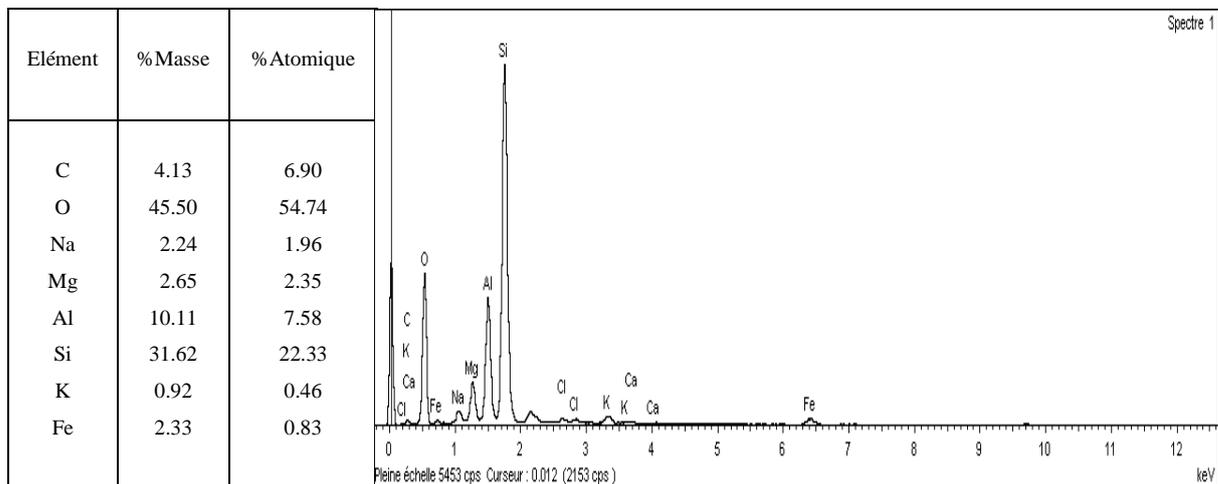
L'examen du diffractogramme de la BNa montre une diminution de l'espacement basal de 13,4 à 12,27Å. Le pic paraît très régulier, bien défini sans épaulement apparent. Ces caractéristiques définissent un espace interfoliaire occupé uniquement par un cation unique qui est le sodium et l'existence d'une monocouche de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire (Aliouane., 2002). Aussi l'examen du spectre DRX de la bentonite sodique montre la disparition ou une grande diminution de certaines raies caractéristiques des phases cristallines sous formes d'impuretés, particulièrement celle du quartz situé à  $2\theta = 26,76^\circ$ . Ceci montre une bonne purification de notre bentonite.

Comme il a été décrit dans la littérature (Jeenpadiphat et al., 2013; 2014), le traitement de la bentonite avec l'acide affecte sa cristallinité. L'espacement basal s'est légèrement élargie de 13,4 Å à 13,9Å. Le spectre montre aussi une réduction de l'intensité des pics caractéristiques de la bentonite brute avec élargissement des sommets. Nous voyons aussi la disparition de certaines raies caractérisant les impuretés cristallines (Quartz).

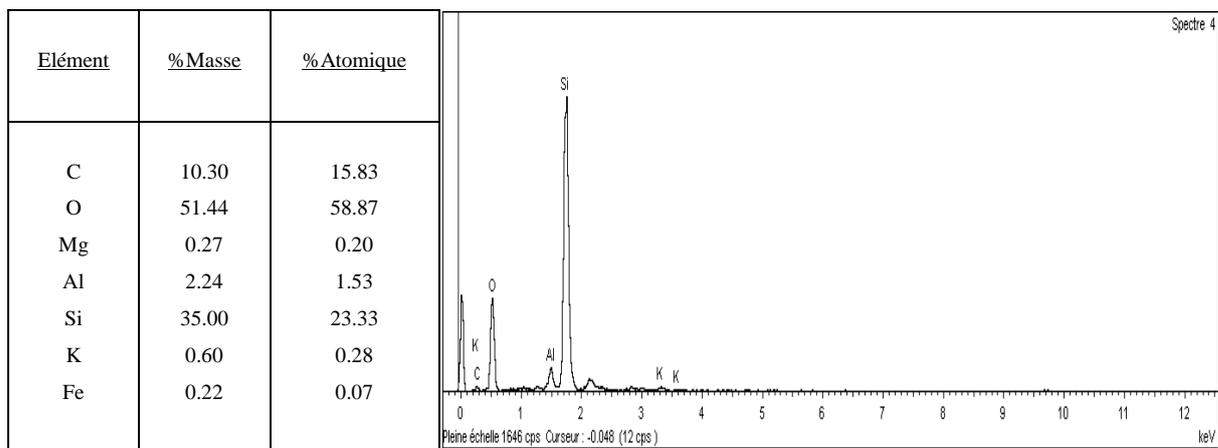
La dissolution de la phase smectite aboutit à une dissolution successive de la couche octaédrique et l'élimination partielle d'Al, Fe et le Mg ce qui a été confirmé par la microscopie électronique à balayage (MEB-EDS) (Tableau III.2 et Tableau III.3). Pour les conditions de notre traitement acide, le pourcentage en Fer, en Al, en Mg passe de 2.33 ;

10.11 ; 2.63% à 0.22 ; 2.24 ; 0.20% respectivement pour les trois éléments. De plus lorsque l'aluminium se détache de la couche octaédrique change la densité électronique dans la structure du cristal d'où changement de la réflexion 001 (Zaghouane-Boudiaf et al., 2014). Le pourcentage en atomes de Si passe de 31.62 à 35%.

**Tableau III. 2.** Composition chimique de la bentonite sodique



**Tableau III. 3.** Composition chimique de la bentonite activée à l'acide sulfurique 1M



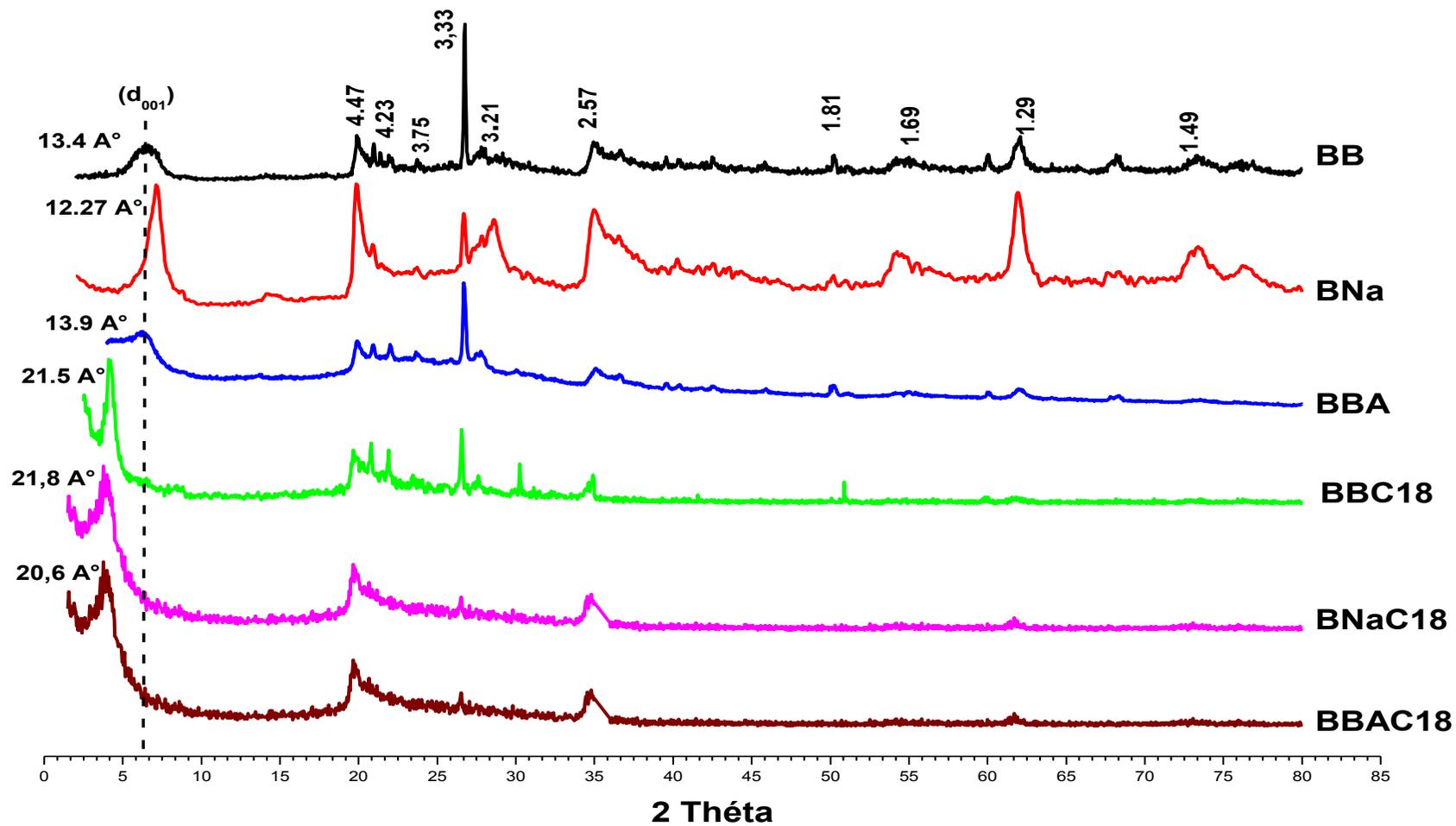


Figure III. 2. Spectres DRX des différents échantillons

### III.2.1.2 Les bentonites hydrophobes organophiles

Sur la figure III.2, nous avons représenté les spectres de diffraction des rayons X des bentonites organophiles BBC18, BNaC18 et BBAC18. Sur ces spectres on remarque que les premiers pics correspondant à la distance  $d_{001}$  caractérisant l'espace interlamellaire se sont déplacés vers des angles de diffraction plus faible témoignant une augmentation de la distance interfoliaire des trois supports. Cette augmentation est principalement due à l'intercalation de l'alkyle ammonium (C18) dans l'espace interfoliaire. Les résultats obtenus sont 21.5, 21.8 et 20.6 °A respectivement pour le BBC18, BNaC18 et BBAC18, ces résultats sont conformes aux résultats donnés par l'étude faite par [Bianchi, et al., 2013](#) ( $d_{001}=21.2^\circ\text{A}$  après l'intercalation avec l'ODTMA).

### III.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

Sur la figure III.3 nous avons représenté les spectres des échantillons BB, BNa, BBA, BBC18, BNaC18 et BBAC18.

#### III.2.2.1 Les bentonites hydrophiles

Le spectre de la BB montre dans la région haute fréquence une bande située à 3628  $\text{cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence du groupement **OH** associé aux cations octaédriques (généralement  $\text{Al}^{3+}$ ). La large bande d'intensité moyenne à 3420  $\text{cm}^{-1}$  est due à la vibration de valence des hydroxyles des molécules d'eau situées dans l'espace interlamellaire liés à l'hydrogène. La bande d'intensité basse située aux fréquences inférieures à 1636  $\text{cm}^{-1}$  et qui est due à la vibration de déformation des molécules d'eau adsorbées dans l'espace interfoliaire. Les bandes intenses à 1033  $\text{cm}^{-1}$  et 518  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de valence et de déformation des groupements de silicate **Si-O-Si** et **O-Si-O** respectivement situées dans les feuilles tétraédriques ([Salimi et al., 2014](#)). Dans les bentonites, le pic de vibration de valence de **Si-O** apparaît autour de 1100  $\text{cm}^{-1}$ , leur déplacement vers les basses fréquences attribuées à la présence d'ion ferrique en site octaédrique perturbant les vibrations des **Si-O** ([Djebbar., 2014](#)). On observe aussi un épaulement qui apparaît autour de 916  $\text{cm}^{-1}$  du au mode de déformation d'**Al-Al-OH** indiquant la présence de smectite octaédrique. Les bandes situées à 847  $\text{cm}^{-1}$ , 694  $\text{cm}^{-1}$  correspondent à la vibration de **Mg-Al-OH** et la déformation hors plan du couple **Si-O** et **Al-O** respectivement ([Toor et al., 2012](#)) tandis que la présence du quartz donné par la bande située à 798  $\text{cm}^{-1}$  confirme le résultat obtenu par la DRX ([Ezquerro., 2015](#)).

Le spectre IR de la bentonite BNa à quelques détails près semblable à celui de la **BB** avec désintensifications des bandes et une faible déviation des pics caractéristiques surtout pour la vibration de valence des groupements **OH** située à  $3420\text{ cm}^{-1}$  indiquant l'effet de l'échange cationique hydraté sur la structure des smectites (Elkhalifah et al., 2013).

Pour la bentonite activée BBA, au cours du traitement par l'acide, les protons pénètrent dans les couches de la bentonite et attaquent les groupements **OH** et contribuent à la polarisation des molécules d'eau situées dans la couche interfoliaire résultant de la déshydroxylation et la dissolution des atomes centraux qui peuvent changer les bandes caractéristiques attribuées aux groupements **OH** et les cations compensateurs de la couche octaédrique. Ainsi, les bandes situées à  $3420\text{ cm}^{-1}$  et  $1636\text{ cm}^{-1}$  caractérisant l'eau d'hydratation montrent une diminution significative. L'intensité de la bande d'élongation des **OH** située à  $3628\text{ cm}^{-1}$  est également réduite. Après le traitement par l'acide, la bande caractéristique des cations octaédriques **Mg-Al-OH** a disparu (Zaghaouane-Boudhief et al, 2014).

### III.2.2.2 Les bentonites organophiles

La spectroscopie IR est très utilisée pour étudier la confirmation d'adsorption des tensioactifs sur les minéraux argileux et leur conformation (Daoudi et al, 2013). Les bandes de vibration de valence des groupements  $\text{CH}_2$  sont très sensibles au rapport de conformation gauche ou trans, à la densité de tensioactifs et aux interactions entre la chaîne alkyle et la bentonite.

En même temps, les bandes de vibration **Si-O** sont sensibles à l'augmentation de la distance interlamellaire.

#### Domaine allant de $2700$ à $3100\text{ cm}^{-1}$

Dans ce domaine les spectres montrent l'apparition de deux nouvelles bandes à 2929, 2849; 2916, 2848 et 2921,  $2851\text{ cm}^{-1}$  respectivement pour la BBC18, BNaC18 et la BBAC18. Celles-ci sont attribuées aux modes de vibration de valence antisymétriques  $\nu_{as}$  et symétriques  $\nu_s$  du groupement  $\text{CH}_2$ .

Cette conformation intermédiaire entre l'état solide et l'état liquide pour les trois phases montre une interaction entre l'ODTMA et les couches de silicate des bentonites, et par conséquent le milieu devient plus hydrophobe.

**Domaine allant de 900 à 1100 cm<sup>-1</sup>**

Les spectres IR des bentonites modifiées montrent que lors de leur organophilisation, le pic qui caractérise la vibration de valence des groupements **Si-O** subit une faible diminution de l'intensité et une déviation de la fréquence de leurs bandes. Ce phénomène peut s'expliquer par l'existence des interactions entre les molécules de l'ODTMA et les groupements siloxane sur la surface de la bentonite.

Les spectres IR montrent également l'intercalation du surfactant par l'apparition des modes de vibration de cisaillement à 1445-1480 cm<sup>-1</sup> et de balancement à 710-730 cm<sup>-1</sup> des groupements CH<sub>2</sub>. L'IR montre aussi la diminution de l'intensité des pics qui caractérise la vibration des molécules d'H<sub>2</sub>O situées dans l'espace interfoliaire à 3400-3450 cm<sup>-1</sup> et 1630-1650 cm<sup>-1</sup>.

Les différentes fréquences de vibration des échantillons étudiés sont présentées sur le tableau III.4

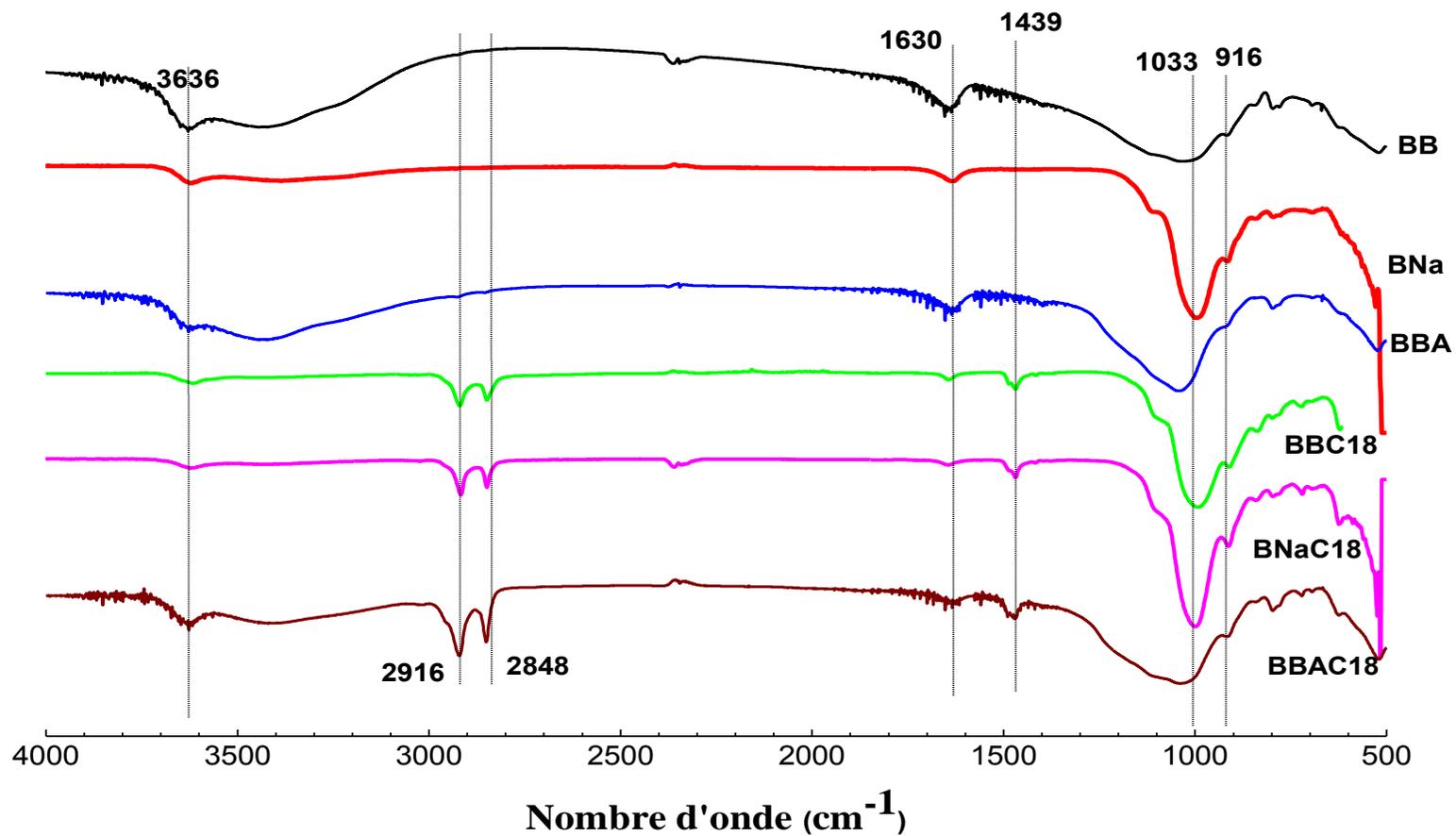


Figure III. 3. Spectres IRTF des bentonites hydrophiles et organophiles

**Tableau III. 4.** Attribution des modes de vibration des bentonites.

Échantillons	Nombres d'ondes ( $cm^{-1}$ )												
	Al-OH-Al	H-OH	CH2	CH2	HOH	CH2	Si-O	Al-OH-Al	Si-O-Al, Al-OH-Mg	QUAR TZ	Si-O-Mg, Mg-OH	O-Si-O	CH2
<b>BB</b>	3628	3420	-	-	1636	-	1032	916	845	796	617	518	-
<b>BBC18</b>	3631	3416	2929	2849	1643	1467	992	911	838	798	622	520	721
<b>BNa</b>	3621	3421	-	-	1630	-	995	916	841	796	619	528	-
<b>BNaC18</b>	3623	3421	2916	2848	1645	1449	999	912	841	796	624	511	719
<b>BBA</b>	3628	3430	-	-	1635	-	1042	915	842	797	625	521	-
<b>BBAC18</b>	3618	3418	2921	2851	1639	1468	1040	916	841	797	624	520	721

III.2.3 Mesures texturales

La figure montre Les isothermes d’adsorption et de désorption de N<sub>2</sub> à 77 K sur les bentonites modifiées. Les isothermes d’adsorption sont de type II de la classification BDET (Brunauer, Deming, Emmet et Teller). Elles montrent des hystérésis de type H4 selon la classification de L’IUPAC (Hameed, et al., 2008)

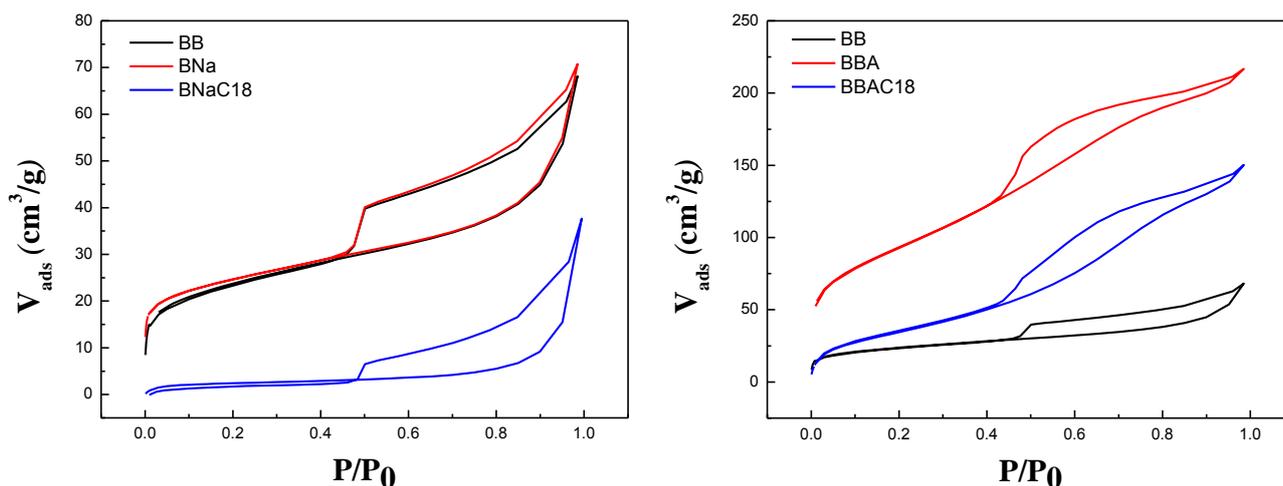


Figure III. 4. Les isothermes d’adsorption et de désorption des bentonites

D’après la Figure III.4 on voit que la capacité d’adsorption de N<sub>2</sub> des montmorillonites organophiles diminue par rapport aux montmorillonites sodique et activée. Ces dernières pourraient adsorber le N<sub>2</sub> dans les basses et les hautes pressions relatives, alors que les bentonites organophiles adsorbent moins principalement dans la gamme des pressions relatives élevées. Cela indique que les montmorillonites sodique et activée ont une grande porosité (micropores, mésopores et macropores), tandis que les montmorillonites organophiles ont peu de micropores.

Le tableau III.5 regroupe tous les résultats : le volume des monocouches en ( $cm^3/g$ ), La constante  $C$  de l’équation  $BET$ , la surface  $BET$  ( $S_{BET}$ ) en ( $m^2/g$ ).

La surface externe t-plot ( $a_{ext}$ ) en ( $m^2/g$ )

Le volume des pores 
$$V_p = \frac{a_{max} (g / g)}{\rho_{liq} (g / cm^3)}$$

**Tableau III. 5.** Données expérimentales des études texturales des bentonites modifiées

	BB	BNa	BBA	BNaC18	BBAC18
$V_m$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.5	15.75	3.0	-	0.011
C	750	108	97	-	875.4
$S_{BET}$ (m <sup>2</sup> /g)	45	70	282	4.6	1.1
$S_{ext}$ (t-plot) (m <sup>2</sup> /g)	20.1	41.3	125.4	-	-
$S_\mu$ (m <sup>2</sup> /g)	24.9	28.6	157	-	-
$V_p$ (cm <sup>3</sup> /g)	0.068	-	0.25	-	-

D'après les résultats du tableau III.5, nous remarquons que les surfaces BET des bentonites organophiles sont très faibles par rapport à celles des précurseurs. Elles sont de 4.6 m<sup>2</sup>/g pour la BNaC18 et 1.1 m<sup>2</sup>/g pour la BBAC18. Cette grande réduction est due essentiellement à l'insertion des molécules de surfactants dans les espaces interfoliaires qui bloquent le passage aux molécules d'azote.

#### III.2.4. Point isoélectrique des bentonites (pH<sub>PZC</sub>)

Pour déterminer le point isoélectrique des argiles cationique, nous avons utilisé les mêmes principes que pour les argiles anioniques. Les points isoélectriques de tous les échantillons sont rassemblés dans le tableau III.6. Les pH<sub>PZC</sub> sont compris entre 5.2 et 7.6 pour tous les échantillons étudiés.

**Tableau III. 6.** Les points isoélectriques des bentonites

Échantillons	BB	BBC18	BNa	BNaC18	BBA	BBAC18
pHpzc	7,2	7,6	7,1	6,1	5,2	6,8

### III.3 Etude de l'élimination des polluants choisis sur les bentonites organophiles

Dans cette partie, nous abordons l'étude de l'efficacité des bentonites traitées et intercalées avec l'ODTMA vis-à-vis de l'adsorption du SDBS et du BS.

#### III.3.1 Cinétique d'adsorption du SDBS et du BS sur les différentes bentonites organophiles

La quantité adsorbée du SDBS et du BS en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales 50, 100 et 200 mg/L sur tous les adsorbants est représentée sur la figure III.5 et figure III.6.

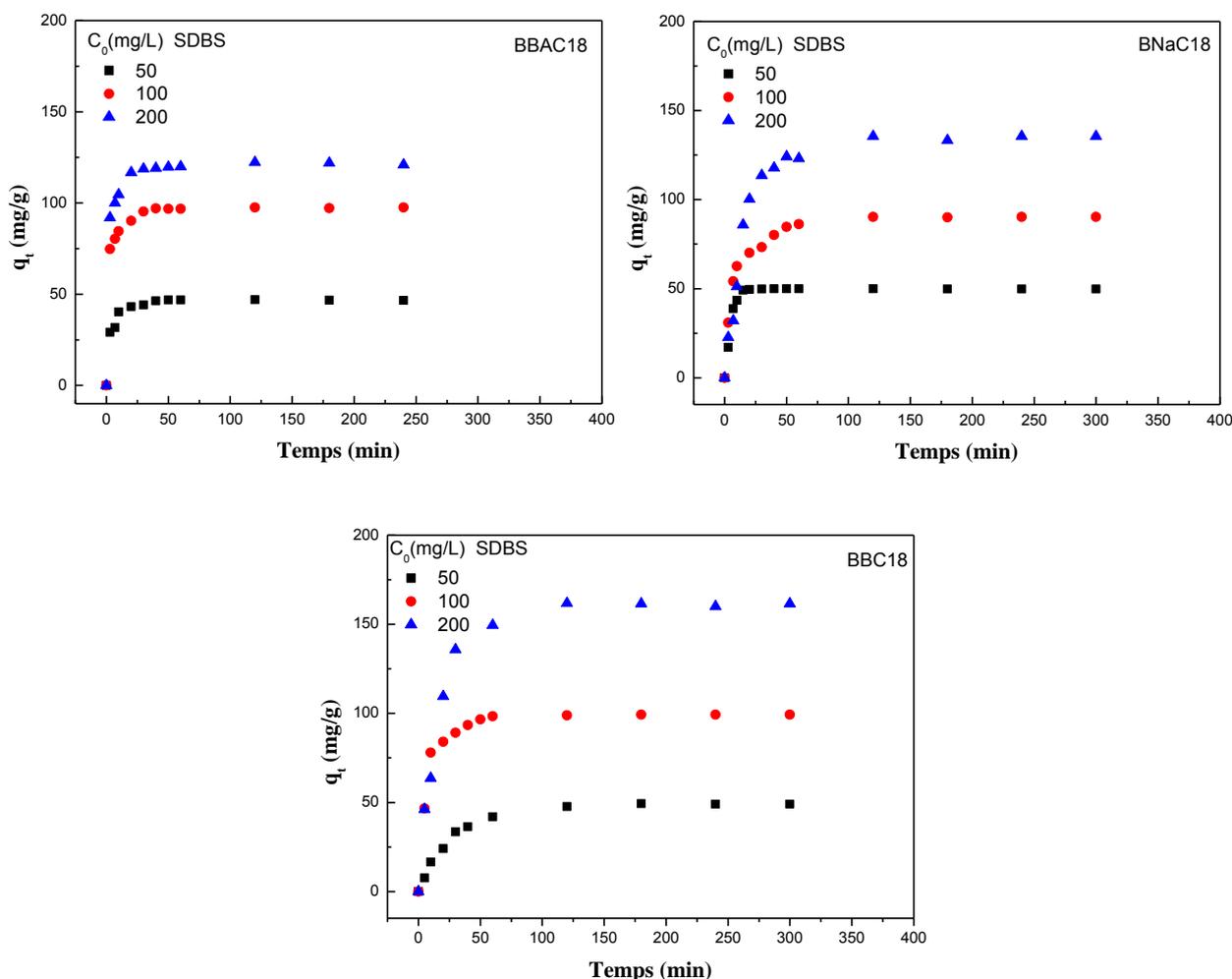


Figure III. 5. Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration pour les 3 bentonites Organophiles

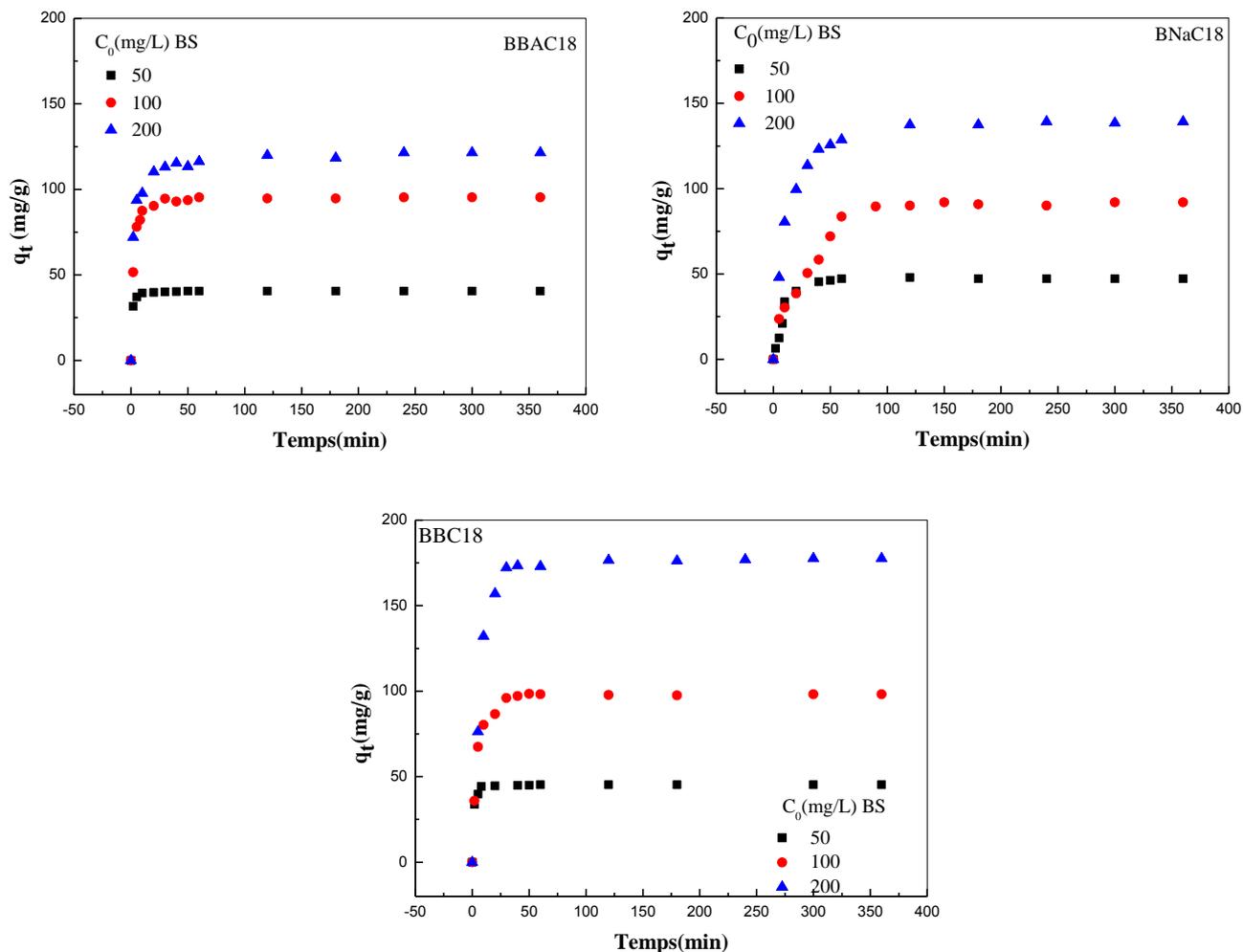


Figure III. 6. Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les 3 bentonites organophiles

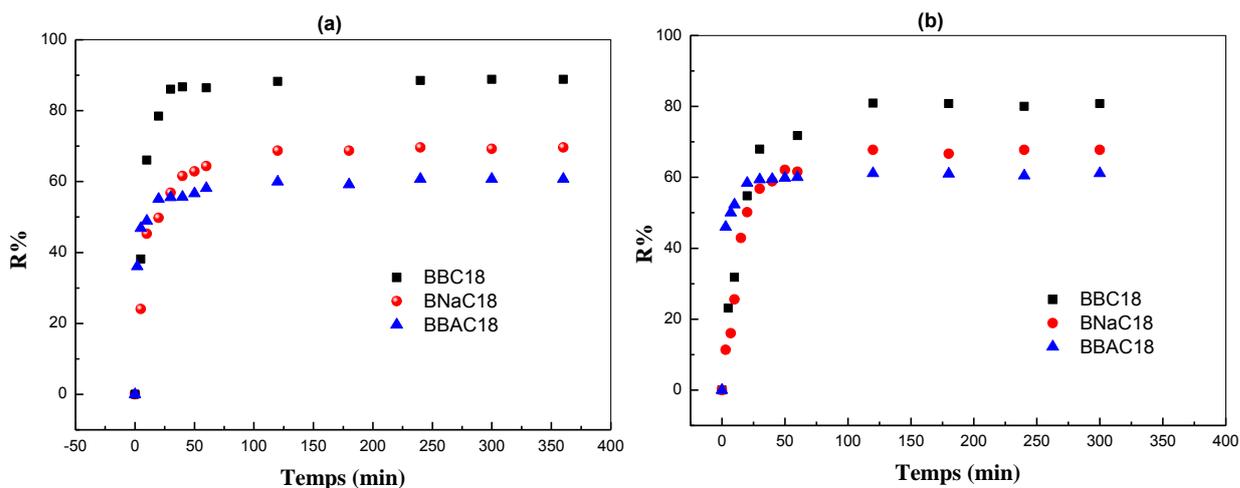


Figure III. 7. Cinétique d'adsorption du (a) BS, (b) SDBS en fonction de la concentration pour les 3 bentonites organophiles

Les courbes obtenues montrent que lorsque la concentration initiale de la solution augmente, la quantité adsorbée augmente aussi. D'après l'allure des courbes, on peut dire qu'il y a beaucoup d'affinité entre l'adsorbat et les supports étudiés. L'adsorption est très rapide dans les premières minutes et diminue lorsque le temps de contact augmente. Ceci est dû au grand nombre de sites d'adsorption libres sur la surface de l'adsorbat dans les premières minutes. Ces sites diminuent lorsque le temps de contact augmente jusqu'à l'équilibre qui est atteint au bout de 50 et 120 min respectivement pour les faibles et les fortes concentrations.

Sur la figure III.7 nous avons représenté le pourcentage du SDBS et du BS éliminé par les différents types de bentonites organophiles, BBC18, BNaC18 et la BBAC18 pour la même concentration initiale 200 mg/L. On remarque que l'échantillon BBC18 élimine nettement mieux que les autres bentonites organophiles pour une même concentration de 200 mg/L du BS où le pourcentage éliminé est de 89, 70 et 61% respectivement pour BBC18, BNaC18 et BBAC18. Pour la même concentration du SDBS le pourcentage éliminé est 81, 68 et 61% respectivement pour BBC18, BNaC18 et BBAC18.

### **III.3.2. Modèles et mécanisme de l'adsorption**

Pour identifier le mécanisme du procédé d'adsorption, trois modèles ont été étudiés de manière à trouver les paramètres optimaux de l'adsorption du SDBS et du BS sur les bentonites organophiles. Les modèles que nous avons utilisés sont : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Les équations appropriées à ces modèles ont été données au chapitre II. Les résultats des modèles de la cinétique sont donnés dans le tableau III.7 et tableau III.8.

**Tableau III. 7.** Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois bentonites organophiles pour différentes concentrations initiales à 25°C.

Modèle de la cinétique		Pseudo premier ordre				Pseudo second ordre				
		C	$q_{eexp}$	$K_1$	$q_{e(cal)}$	$R^2$	$K_2$	$q_{e(cal)}$	$V_i$	$R^2$
SDBS	BBAC18	50	47.03	0.074	19.35	0.870	$13.7 \cdot 10^{-3}$	47.35	30.71	0.999
		100	97.54	0.070	24.16	0.877	$9.55 \cdot 10^{-3}$	98.03	91.77	0.999
		200	122.28	0.046	24.32	0.848	$7.9 \cdot 10^{-3}$	122.10	117.77	0.999
	BNaC18	50	49.87	0.282	79.27	0.960	$15.7 \cdot 10^{-3}$	50.20	39.56	0.999
		100	90.32	0.043	52.95	0.967	$2.0 \cdot 10^{-3}$	92.33	17.05	0.999
		200	135.50	0.042	109.37	0.912	$0.6 \cdot 10^{-3}$	142.65	12.21	0.997
	BBC18	50	49.03	0.029	42.51	0.992	$8.9 \cdot 10^{-3}$	53.44	25.41	0.997
		100	99.29	0.057	52.86	0.946	$3.0 \cdot 10^{-3}$	100.70	30.42	0.999
		200	161.52	0.034	116.04	0.830	$0.5 \cdot 10^{-3}$	168.63	14.21	0.999
BS	BBAC18	50	40.52	0.101	6.69	0.926	$77.5 \cdot 10^{-3}$	40.65	128.06	0.999
		100	95.28	0.057	23.07	0.842	$9.8 \cdot 10^{-3}$	96.15	90.60	0.999
		200	121.46	0.026	29.82	0.912	$2.9 \cdot 10^{-3}$	123.45	44.19	0.999
	BNaC18	50	47.18	0.079	42.79	0.978	$3.2 \cdot 10^{-3}$	48.40	7.49	0.999
		100	92.02	0.034	97.69	0.875	$5.2 \cdot 10^{-3}$	98.52	50.47	0.995
		200	139.25	0.036	83.93	0.946	$1.0 \cdot 10^{-3}$	142.24	20.23	0.999
	BBC18	50	45.21	0.067	4.98	0.700	$28.0 \cdot 10^{-3}$	45.24	57.30	0.999
		100	98.22	0.103	62.47	0.966	$5.9 \cdot 10^{-3}$	98.81	57.60	0.999
		200	177.36	0.057	72.56	0.728	$1.8 \cdot 10^{-3}$	179.21	57.80	0.999

$C(\text{mg/L}), q_{eexp}$  et  $q_e(\text{mg/g}), K_1(\text{L/min}), K_2(\text{g/mg.min}), V_i(\text{mg/g.min})$

Les résultats de la modélisation de la cinétique sont donnés dans le tableau III.7. Le coefficient de corrélation  $R^2$  est la valeur statistique qui nous permet de reconnaître le meilleur modèle applicable au processus lorsque sa valeur s'approche ou est égale à 1. Sur le tableau III.7 on peut lire que le coefficient  $R^2$  qui est le plus proche de 1 est celui trouvé pour le modèle de pseudo-second ordre pour les trois supports. De plus on voit que les quantités maximums adsorbées sont très proches des valeurs expérimentales. On peut donc dire que le modèle de pseudo-second ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du SDBS et du BS sur les supports étudiés. Ce résultat paraît presque banal, la plupart des processus d'adsorption de matières organiques sur les supports argileux sont des processus de

pseudo-second ordre. Les mêmes résultats ont été trouvés par beaucoup d’auteurs (Zaghouane-Boudiaf, et al., 2014, Luo, et al., 2015; Anirudhan, et al., 2015)

Les constantes obtenues dans le modèle de la diffusion intraparticulaire sont données dans le tableau III.8. Celui-ci montre que le modèle de la diffusion intraparticulaire existe mais n’est toujours pas l’étape limitante du processus. Si c’était le cas, le tracé de  $q_t = f(t^{0.5})$  passe obligatoirement par l’origine. En observant la figure IV.9, on remarque que le tracé de  $q_t = f(t^{0.5})$  ne passe pas par l’origine.

**Tableau III. 8.** Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d’adsorption du SDBS et BS sur les trois bentonites organophiles pour différentes concentrations initiales à 25°C.

C (mg/L)		50			100			200		
La diffusion intra- articulaire	$K_i$	C	$R^2$	$K_i$	C	$R^2$	$K_i$	C	$R^2$	
	SDBS	BBAC18	4.228	22.92	0.803	5.441	65.97	0.987	9.066	76.11
BNaC18		13.062	2.95	0.975	9.184	19.79	0.970	17.532	7.05	0.925
BBC18		6.302	4.21	0.965	10.984	26.02	0.962	19.940	8.84	0.874
BS	BBAC18	4.429	25.94	0.867	9.563	52.09	0.871	7.049	68.71	0.921
	BNaC18	8.986	10.03	0.961	13.897	30.34	0.899	8.677	1.03	0.967
	BBC18	7.346	23.37	0.999	12.441	29.51	0.993	27.927	27.24	0.847

$K_i(mg/g.min^{0.5}), C(mg/g)$

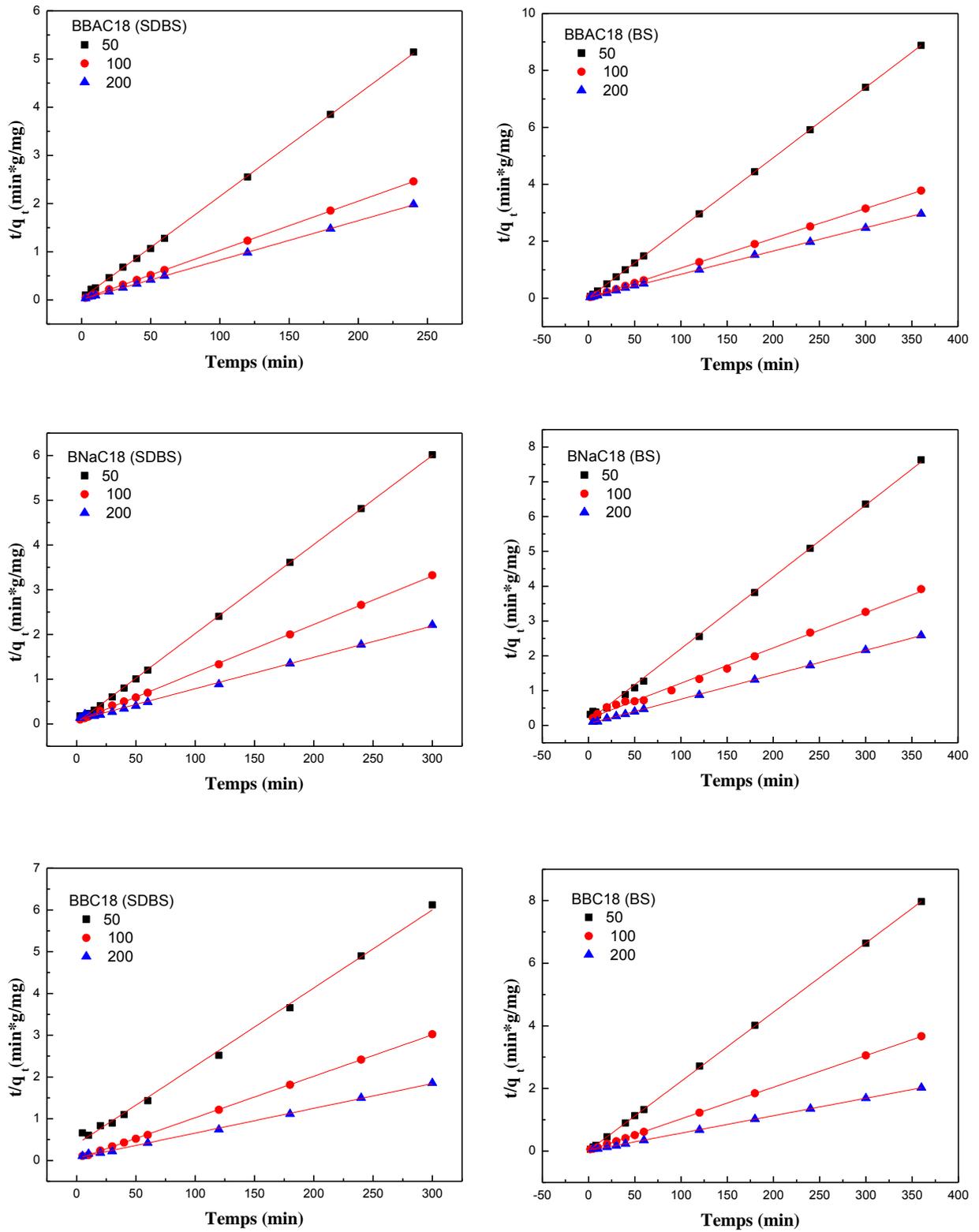


Figure III. 8. Représentation graphique du modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du SDBS et du BS en fonction de la concentration initiale pour les trois bentonites organophiles

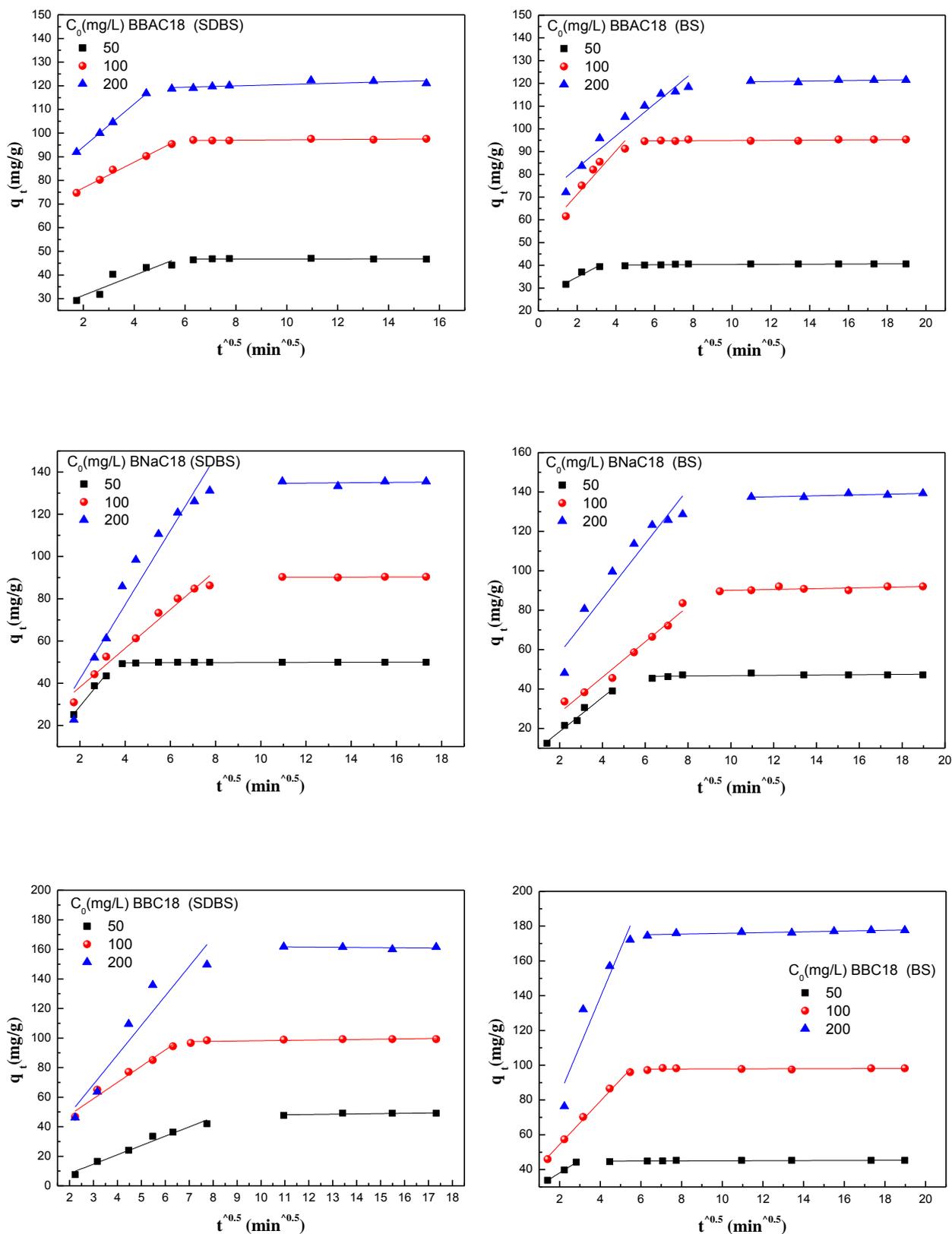


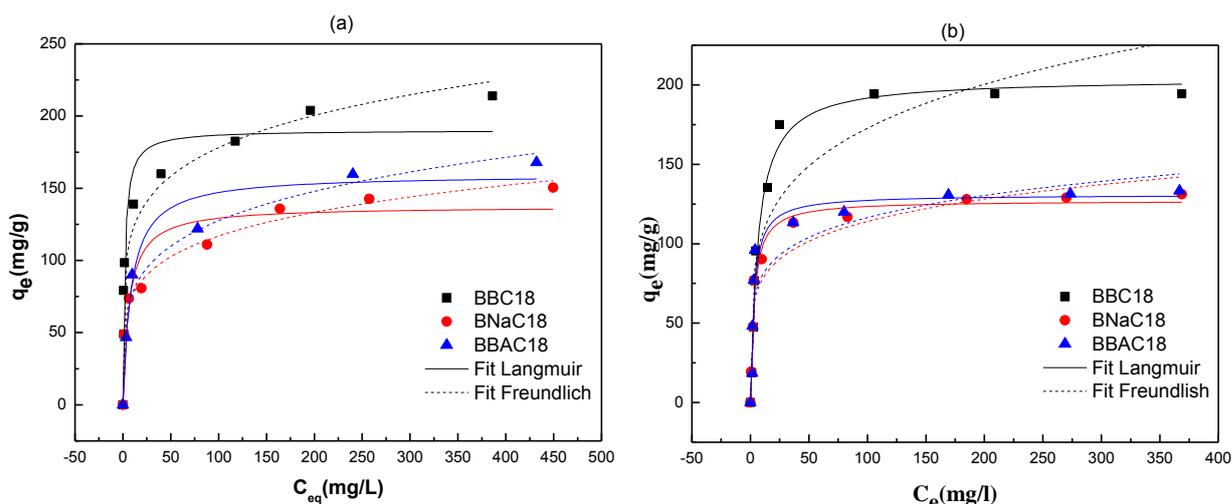
Figure III. 9. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire sur l'adsorption du SDBS et du BS en fonction de la concentration initiale pour les trois bentonites organophiles

### III.3.3. L'isotherme d'adsorption

L'adsorption du SDBS et du BS sur les bentonites organophiles est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 100 mL. Les conditions utilisées pour la réalisation des isothermes sont : une concentration initiale qui varie de 50 à 600 mg/L, un temps de contact de 3 h pour assurer l'équilibre, une masse de 50 mg, le pH de la solution des deux molécules ( $\text{pH}_{(\text{SDBS}, \text{BS})}=7$ ), la vitesse d'agitation a été maintenue à 200 tr/min. La procédure est la même que celle utilisée pour les argiles anioniques.

La figure III.10 montre que l'adsorption du SDBS et du BS sur les trois argiles suit une isotherme de type L. Ce type présente, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible.

Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale augmente jusqu'à saturation des sites d'adsorption. Si nous comparons les trois isothermes nous remarquons que la quantité adsorbée sur la BBC18 est beaucoup plus grande que celle adsorbée sur la BNaC18 et la BBAC18.



**Figure III. 10.** Représentation graphique des isothermes d'adsorption du (a) SDBS et (b) BS sur les différentes bentonites organophiles.

Les résultats de la modélisation des isothermes pour les trois bentonites organophiles sont donnés dans le tableau III.9.

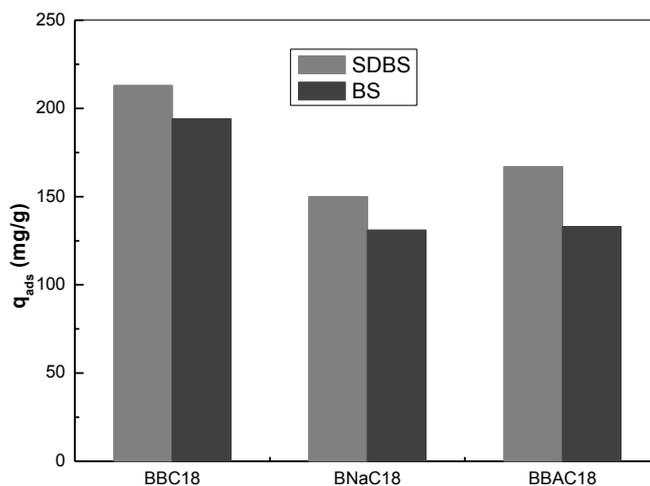
**Tableau III. 9.** Constantes de Langmuir et de Freundlich dans l’adsorption du SDBS et du BS sur les bentonites organophiles.

		SDBS			BS		
Modèle de l’isotherme		BBC18	BNaC18	BBAC18	BBC18	BNaC18	BBAC18
<i>Linéaire</i>	<u>Langmuir</u>						
	q <sub>m</sub> (mg/g)	241.6	153.4	172.4	200.0	130.5	133.0
	K <sub>L</sub> (l/mg)	0.122	0.070	0.143	0.163	0.163	0.192
	R <sup>2</sup>	0.997	0.995	0.996	0.998	0.996	0.999
	<u>Freundlich</u>						
	n	0.15	0.19	0.17	0.10	0.40	0.23
	K <sub>F</sub> (mg/g)	88.7	48.4	60.5	36.1	39.0	87.6
	R <sup>2</sup>	0.979	0.985	0.979	0.748	0.744	0.961
	<i>Non linéaire</i>	<u>Langmuir</u>					
q <sub>m</sub> (mg/g)		190.2	137.4	159.5	204.9	124.3	129.8
K <sub>L</sub> (l/mg)		0.540	0.158	0.118	0.155	0.354	0.359
R <sup>2</sup>		0.925	0.884	0.961	0.984	0.977	0.926
<u>Freundlich</u>							
n		0.19	0.19	0.21	0.24	0.16	0.16
K <sub>F</sub> (mg/g)		81.5	48.9	47.7	58.8	52.4	55.2
R <sup>2</sup>		0.958	0.991	0.973	0.867	0.893	0.833

D’après le tableau précédent on remarque que le modèle de Langmuir décrit très bien les isothermes d’adsorption. Il y a donc formation d’une monocouche de polluant et l’adsorption des molécules se fait avec la même énergie pour toutes les molécules adsorbées. Le coefficient de corrélation R<sup>2</sup> pour le modèle de Langmuir est supérieur à 0.9 surtout lorsqu’on applique le modèle linéaire R<sup>2</sup> est supérieur à 0.99.

### III.3.3.1 Effet du traitement préliminaire de la bentonite naturelle sur l'adsorption. « choix du meilleur adsorbant »

L'effet du traitement de la bentonite naturelle échangée à 1 CEC avec l'ODTMA sur la quantité adsorbée du SDBS et du BS est représenté dans la figure III.11.



**Figure III. 11.** Histogramme montrant la capacité d'adsorption des bentonites organophiles.

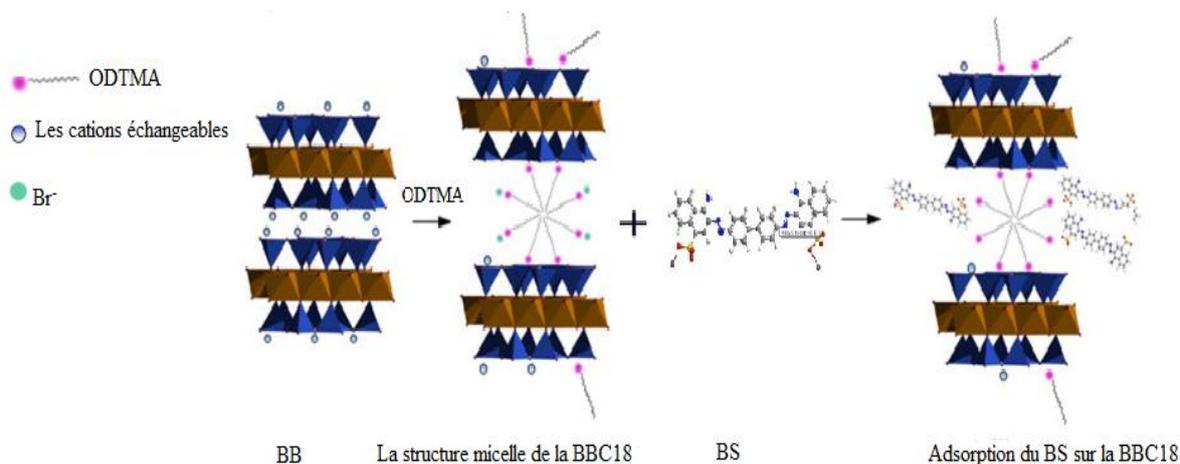
Comme illustré sur l'histogramme, nous remarquons que la BBC18 a une grande affinité vis-à-vis du SDBS et du BS. C'est donc le meilleur adsorbant par rapport à la BNaC18 et la BBAC18 avec une quantité adsorbée obtenue par le modèle de Langmuir égale à 200 mg/g. En se basant sur les études qui montrent que la capacité d'adsorption des argiles organophiles est liée à la longueur de la chaîne du surfactant, à l'hydrophobicité et à la densité de charge de l'argile, on peut interpréter la haute capacité d'adsorption de la BBC18 par rapport aux autres phases par le facteur suivant :

La grande quantité des charges positives dans les bentonites organophiles selon (Zheng et al., 2013) est liée à la nature de l'arrangement du tensioactif dans l'espace interfoliaire.

Cela peut exister dans notre cas car la BBC18 qui a un excès de charges positives sur sa surface (supérieur à celle de la BNaC18 et de la BBAC18) a pu adsorber de plus grande quantité de SDBS et de BS.

De plus, en IRTF nous avons constaté que le surfactant dans la BBC18 se comporte comme un liquide dont la conformation est gauche et par conséquent l'espace interlamellaire est

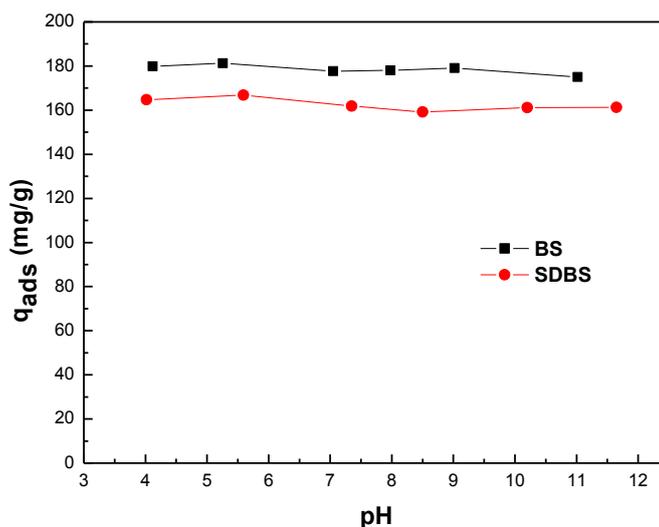
beaucoup plus occupé par le tensioactif, qui augmente la quantité adsorbée et ce que nous avons remarqué. La figure III.12 montre le processus depuis l'échange cationique de la BB avec le tensioactif jusqu'à l'élimination du BS.



**Figure III. 12.** Les structures suggérées d'adsorption du SDBS ou du BS sur la BBC18

### III.3.4 L'effet du pH sur l'adsorption du BS sur la BBC18

Le pH est un paramètre important pour déterminer les propriétés d'adsorption d'un adsorbant. La figure III.13 montre la variation de la quantité adsorbée du SDBS et du BS en fonction du pH allant de 4 à 11. Sur cette figure on remarque une adsorption stable à différentes valeurs du pH, et qu'il n'existe aucun effet significatif du pH sur la quantité adsorbée du SDBS et du BS sur la BBC18.



**Figure III. 13.** Effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur la BBC18

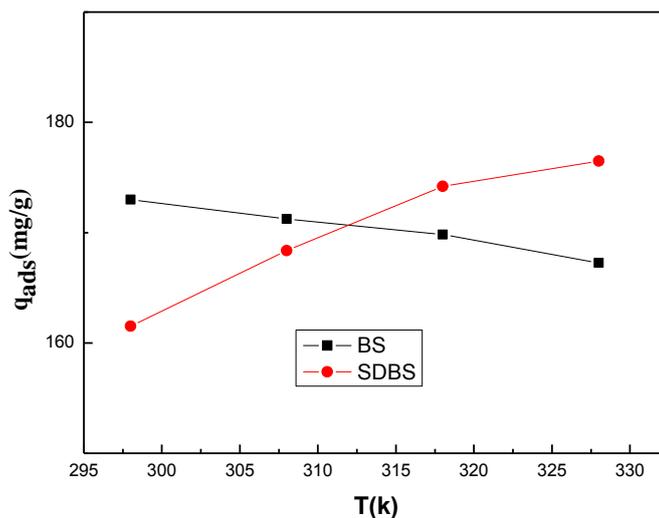
Cette observation comparée à plusieurs études montrent que l'organophilisation des argiles par échange cationique élevée ou avec des tensioactifs quaternaire ayant une grande chaîne alkyle se traduit par une capacité d'adsorption élevée ne variant pas avec le pH de l'adsorbat (Vimonses et al., 2009; Yang et al, S., 2015; Yang et al 2014). Les charges négatives des deux polluants sont plutôt attirés par les charges positives de l'alkyl-ammonium C18, et peuvent être adsorbés dans l'intercouche de l'argile en régime permanent avec des forces électrostatiques élevées (Nguyen et al., 2013).

D'après la littérature, plusieurs mécanismes aussi peuvent être adoptés au processus d'adsorption du SDBS et du BS sur les bentonites organophiles : interactions avec formation des liaisons hydrogène, interactions hydrophobe-hydrophobe ou formation de liaisons de type Van Der waals (Park et al., 2013).

### III.3.5 Influence de la température sur le processus d'adsorption polluants/BBC18

Dans le chapitre II nous avons cité les effets principaux de la température sur le processus d'adsorption : on rappelle que l'élévation de la température augmente la vitesse de diffusion des molécules d'adsorbat, elle augmente aussi sa solubilité et donc joue un rôle important sur la quantité adsorbée à l'équilibre.

L'effet de la température sur l'adsorption du SDBS et BS sur BBC18 a été évalué en procédant à des températures de 25, 35, 45 et 55 °C. La masse de l'adsorbant a été fixée à 50 mg, nous avons maintenu une vitesse d'agitation de 200 tr/min et une concentration initiale de 200 mg/L.



**Figure III.1.** Effet de la température sur l'adsorption du BS et SDBS sur la BBC18

D'après les résultats donnés sur la figure III.14, nous constatons que l'élévation de la température, augmente la quantité adsorbée du SDBS sur BBC18. Le processus est donc endothermique pour le système SDBS/ BBC18.

Par contre, pour le BS nous remarquons que lorsque la température augmente la quantité adsorbée diminue, le phénomène est exothermique.

### III.3.5.1 Détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température nous permet aussi d'accéder aux paramètres thermodynamiques en utilisant l'équation de Van't Hoff que nous avons déjà utilisée pour les argiles anioniques. Les valeurs de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  de l'adsorption du BS et du SDBS sur la BBC18 sont données dans le tableau III.10.

**Tableau III. 10.** Les paramètres thermodynamiques  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  relatifs à l'adsorption du SDBS et du BS.

L'adsorbat	Temp. (K)	Les paramètres thermodynamiques		
		$\Delta H^0_{\text{ads}}$ (kJ/mol)	$\Delta S^0_{\text{ads}}$ (J/mol.K)	$\Delta G^0_{\text{ads}}$ (kJ/mol)
<b>SDBS</b>	298			-20.54
	308			-21.77
	318	16.16	123.16	-23.00
	328			-24.23
<b>BS</b>	298			-21.73
	308			-22.26
	318	-5.95	52.9	-22.79
	328			-23.32

Les valeurs positives du  $\Delta H^0_{\text{ads}}$  indiquent que l'adsorption du SDBS sur la BBC18 est endothermique indiquant qu'une température croissante facilite et fait croître l'adsorption. Pour le BS la valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^0_{\text{ads}}$  montre que le processus du système BBC18-BS est exothermique et donc est plus favorable aux basses températures.

De même, par comparaison de la valeur du  $\Delta H^0$  avec les différentes énergies des forces (c.à.d. les forces de Van Der waals 4-10 kJ/mol, les forces d'interaction hydrophobe environ

5kJ/mol, la liaison d'échange est de 40kJ/mol, et les forces des liaisons chimique > 60kJ/mol) (Liu et al., 2014), on peut dire qu'il existe des forces électrostatiques de type Van Der Waals et des interactions hydrophobes qui jouent un rôle important sur le processus d'adsorption.

## ***Chapitre IV :***

***Charbons actifs synthétisés à  
partir des résidus de l'agriculture.  
Elimination du SDBS et du BS***

## **Chapitre IV : Charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Elimination du SDBS et du BS**

Le charbon actif est un support adsorbant largement utilisé pour éliminer les substances organiques des eaux usées et de l'eau à rendre potable. Sa production est possible dans le cadre de la valorisation de déchets lino-cellulosiques ou minéraux et peuvent être produits dans de nombreux pays. Dans ce même objectif d'offrir la possibilité de développer des adsorbants dans un contexte de développement durable (matières premières locales) et avec des coûts compatibles avec l'économie.

L'objectif de l'étude de l'adsorption sur un charbon actif synthétisé est également de montrer que les matériaux préparés peuvent inclure des matériaux divers et ciblés pour l'élimination de solutés parfaitement définis. Le charbon actif reste un adsorbant universel et sa structure poreuse permet d'une part une adsorption localisée au niveau de groupements fonctionnels mais également, pour une très large part dans le cas de composés organiques, une adsorption non spécifique dans la porosité.

### **IV.1 Préparation d'un charbon actif**

Le charbon actif (CA) utilisé dans cette étude est un produit synthétisé à partir de déchets végétaux provenant de la région nord de Sétif (Algérie) afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux. Parmi ces déchets on trouve les noyaux d'aubépine jaune (noyaux d'azérolier), les noyaux d'olive qui ont été rejetés par l'alimentation quotidienne et le résidu d'olive qui est constitué de tous les rejets de la presse d'olive (il peut contenir des noyaux d'olive cassés, d'enveloppe d'olive, des petites branches et des feuillettes).

#### **IV.1.1 Purification**

Les noyaux d'aubépine jaune, les noyaux d'olive et le résidu d'olive ont été collectés dans une même région, ils ont été broyés, tamisés pour obtenir une poudre fine. Cette dernière a été lavée plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer toutes les impuretés comme la poussière et les substances hydrosolubles, puis séchée à 110°C pendant 24 h avant de subir une activation.

### IV.1.2 Activation avec l'acide phosphorique

L'activation des charbons par l'acide phosphorique est largement utilisée (Hadoun et al., 2013). Cette méthode consiste à mélanger 10 g de poudre de chaque matériau avec 20 g de solution  $H_3PO_4$  (40 % en poids) et les maintenir sous agitation pendant 10 h. Le mélange est mis à l'étuve pendant 24 h à 110 °C.

### IV.1.3 Carbonisation

Après l'activation par l'acide phosphorique le produit est ensuite mis dans un four à calcination avec une vitesse de chauffe de 10°C/min et maintenu à une température de 450 °C pendant une heure. Le produit obtenu est lavé avec l'eau distillée plusieurs fois jusqu'à ce que le pH du surnageant devient  $\approx 5.5$ , il est ensuite séché à 110 °C pendant 24 h, selon la méthode décrite dans la littérature (Sun et al., 2012). Il sera conservé à l'abri de toutes les contaminations jusqu'à son utilisation dans les tests d'adsorption.

Les échantillons obtenus sont donnés : **NAA (noyaux d'aubépine activés)**, **NOA (noyaux d'olive activés)**, **ROA (résidu d'olive activé)**

## IV.2 Analyses physico-chimiques des échantillons

Les caractéristiques des charbons actifs préparés ont été déterminées comme suit:

➤ La teneur en humidité a été déterminée en utilisant la méthode de séchage au four (Ahmed et Dehdan, 2012). On met 0.5 g de charbon actif dans un creuset en céramique et on le pèse. Ensuite on le sèche dans une étuve à 110°C jusqu'à ce que son poids reste constant. A sa sortie de l'étuve, on le refroidit à température ambiante puis on le repèse.

Le taux d'humidité (% H) peut être calculé par la formule suivante :

$$\%H = \frac{M3 - M2}{M1} * 100 \quad \text{Eq IV.1}$$

Où :  $M1$ : la masse initiale du CA utilisée en (g).  $M2$ : La masse du creuset rempli après séchage en (g).  $M3$ : La masse du creuset rempli avant séchage en (g).

➤ Le taux de cendre et l'indice d'iode ont été déterminés par des méthodes classiques (Theydan et Ahmed, 2012). Un échantillon de 0.5g de charbon actif est séché dans une étuve à 80°C pendant 24 heures puis placé dans un creuset en céramique. Ce creuset est introduit

dans un four réglé à 650°C est maintenu pendant 3 heures à cette température. Après refroidissement à température ambiante on pèse à nouveau le creuset.

Le taux de cendre (% C) est calculé comme suit :

$$\%C = \frac{M3 - M2}{M1} * 100 \quad \text{Eq IV.2}$$

Où : *M1*: la masse initiale du CA utilisée en (g). *M2*: La masse du creuset avant carbonisation en (g). *M3*: La masse du creuset rempli après carbonisation en (g).

➤ L'indice d'iode permet de mesurer le contenu des micropores d'un Charbon actif. Selon cette méthode (Ahmed et Dehdan, 2012), on met 10 ml d'une solution d'iode 0.1N dans un erlenmyer et on dose par une solution de thiosulfate de sodium 0.1N, en présence de quelques gouttes d'une solution d'empois d'amidon comme indicateur jusqu'à la disparition de la couleur.

Ensuite on ajoute 0.05g du charbon actif à un erlenmyer qui contient 15ml d'une solution d'iode 0.1N avec agitation pendant 4 min. Après, on filtre et on dose l'iode de 10ml de filtrat par la solution de thiosulfate de sodium 0.1N en présence de deux gouttes d'une solution d'amidon.

L'indice d'iode peut être calculé par la formule suivante :

$$Id = \frac{(Vb - Vs). N(126.29). (15|10)}{M} \quad \text{Eq IV.3}$$

Où :

(Vb-Vs) : différence des résultats du titrage à l'essai à blanc et à l'essai avec adsorbant en (ml de thiosulfate de sodium 0.1N). N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l). 126.9 : la masse atomique d'iode. M : la masse de l'adsorbant en (g).

➤ La Surface spécifique a été déterminée à partir de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote à 77 K en utilisant la méthode B.E.T, le volume et la taille des pores ont été trouvés par la méthode B.J.H.

➤ La spectroscopie infrarouge a été examinée par un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque Agilent Technologies, Cary 600 Series FTIR spectrometre.

Les résultats des surfaces spécifiques, d'analyses d'humidités, des taux de cendre et des indices d'iode des charbons actifs étudiés sont indiqués dans le tableau IV.1.

Les caractéristiques les plus importantes sont les surfaces spécifiques et l'indice d'iode et les résultats de ce tableau montrent que les surfaces de NAA, NOA et ROA sont respectivement 1672.7 m<sup>2</sup>/g, 1683.5 m<sup>2</sup>/g et 1212.7 m<sup>2</sup>/g. Ces résultats sont supérieurs à ceux rapportés par (Sun et al., 2012) qui ont montré que la surface spécifique du charbon actif préparé à partir de la plante de type *Cyperus alternifolius* par activation chimique par H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> était de 1066.4 m<sup>2</sup>/g. Les indices d'iode de NAA, NOA et ROA dans cette étude sont supérieurs à ceux rapportés par Haimour et Emeish (Haimour et Emeish, 2006), 495 mg / g, par du charbon actif préparé à partir de noyaux de dattes par activation chimique utilisant de l'acide phosphorique.

**Tableau IV. 1.** L'humidité, le taux de cendre et l'indice d'iode des matériaux bruts et des charbons actifs étudiés.

Echantillon	NAA	NOA	ROA
Humidité (%)	1.8	3.7	6.0
Taux de cendre (%)	2.3	3.4	5.2
L'indice d'iode (mg/g)	723.7	571.0	530.3
Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	1672.7	1683.4	1212.7
Diamètre des pores (Å°)	2.0- 2.6- 4.0	9.2- 13.2- 19.0	9.2- 19.0

Figures (IV.1, IV.2 et IV.3) montrent les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> (figure (IV.1a), (IV.2a) et (IV.3a)) et la distribution de la taille des pores (figures (IV.1b), (IV.2b) et (IV.3b)) pour les charbons actifs préparés. On peut voir d'après les figures (IV.1a), (IV.2a) et (IV.3a)) que les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> sont de type IV. La caractéristique des isothermes IV est la présence simultanée des micropores et des mésopores. On remarque une adsorption importante à faible P/P<sub>0</sub>, et une boucle d'hystérésis de type H<sub>4</sub>, indiquant la présence simultanée de micro et mésopores. L'isotherme de type IV est indiqué par plusieurs adsorbants industriels mésoporeux (Liou, 2010). Ces résultats sont comparables à ceux d'autres charbons produits activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (Sun et al., 2012).

Les figures (IV.1b), (IV.2b) et (IV.3b) illustrent les distributions de la taille des pores BJH (Pore Size Distribution). La distribution de la taille des pores montre que les surfaces des charbons actifs activés avec H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> sont mésoporeuses et ils peuvent être d'excellents adsorbants pour les molécules organiques de grande taille.

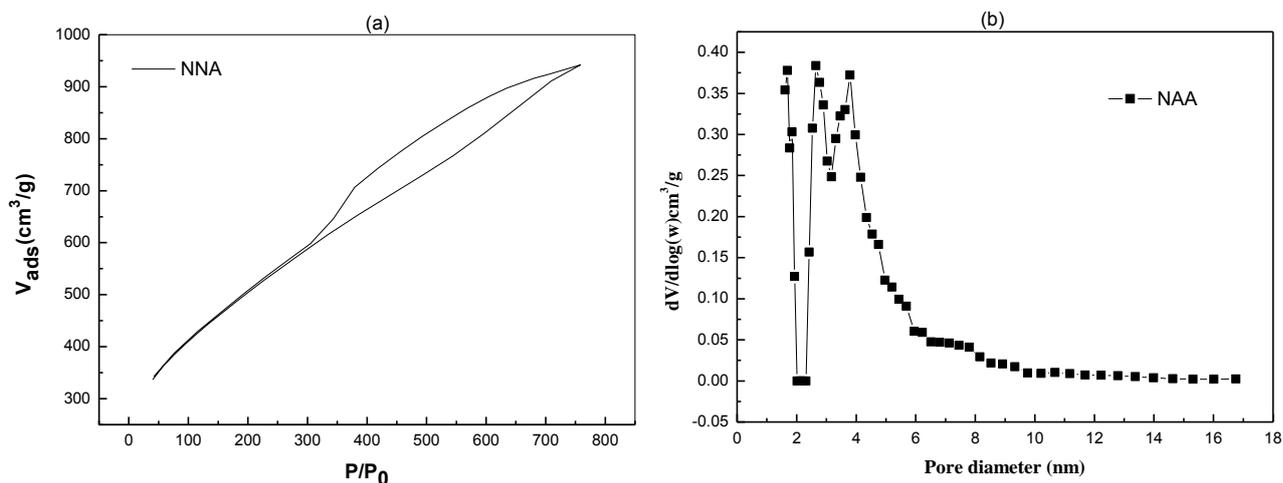


Figure IV. 1. (a) L'isotherme d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour NAA

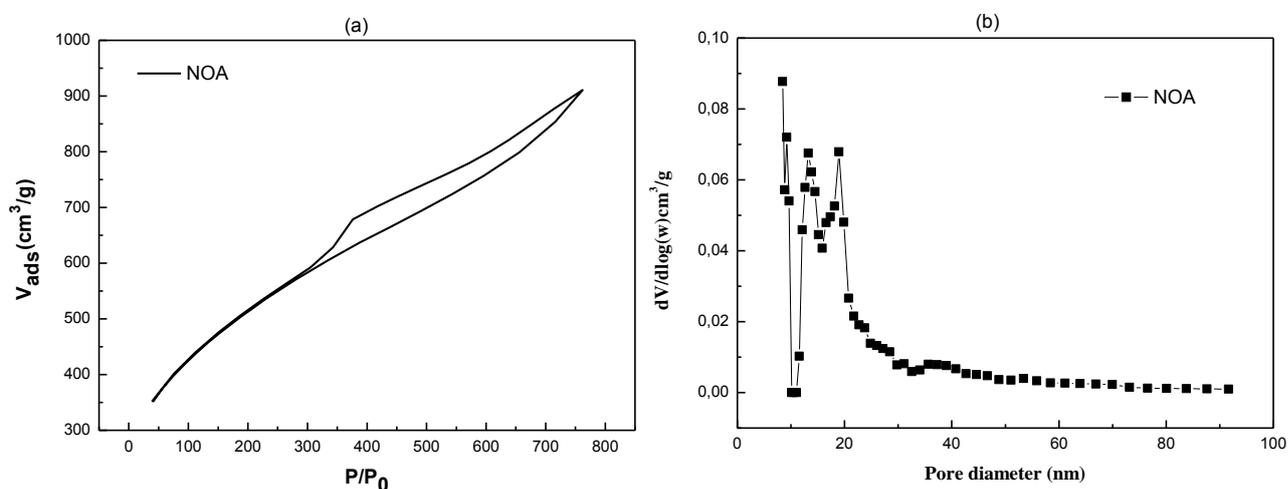


Figure IV. 2. (a) L'isotherme d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour NOA

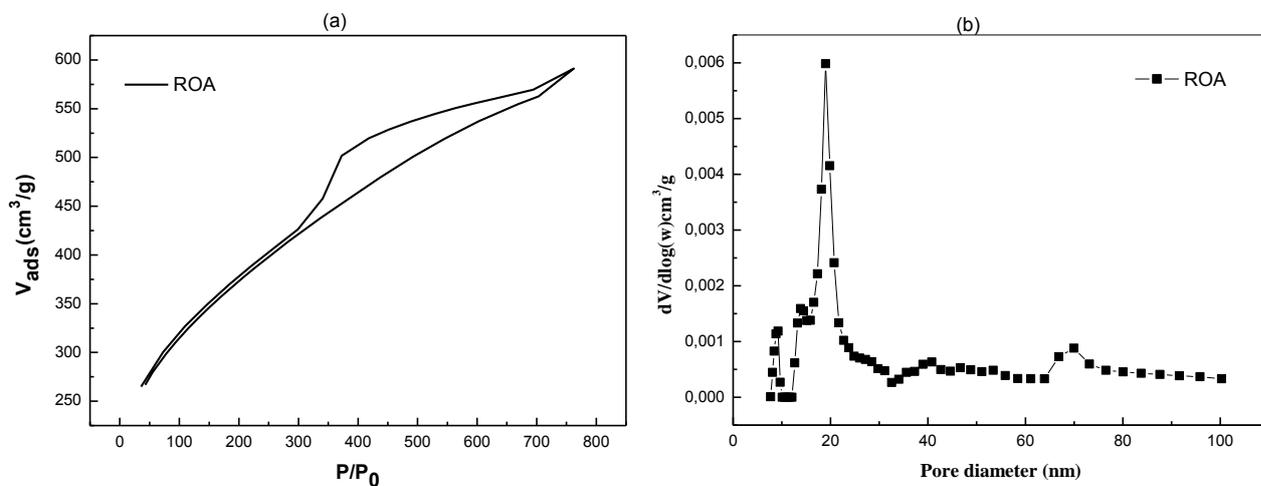


Figure IV. 3. (a) L'isotherme d'adsorption et de désorption, (b) Méthode BJH : distribution de la taille des pores pour ROA

**IV.2.1. Spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)**

La structure des pores d'un charbon actif est très importante dans la détermination des propriétés d'adsorption de l'adsorbant. Cependant, l'importance de la chimie superficielle des charbons actifs ne devrait pas être ignorée.

La spectroscopie infrarouge est une technique analytique simple et rapide permettant de déterminer la présence de divers groupes fonctionnels.

Les spectres infrarouges de NAB, NOB et ROB sont illustrés sur la figure IV.4, d'après cette figure nous remarquons que les 3 échantillons donnent des spectres très semblables, qui confirme que les deux matériaux ont des groupes fonctionnels similaires ([Sun et al., 2012](#); [Reffas et al., 2010](#)).

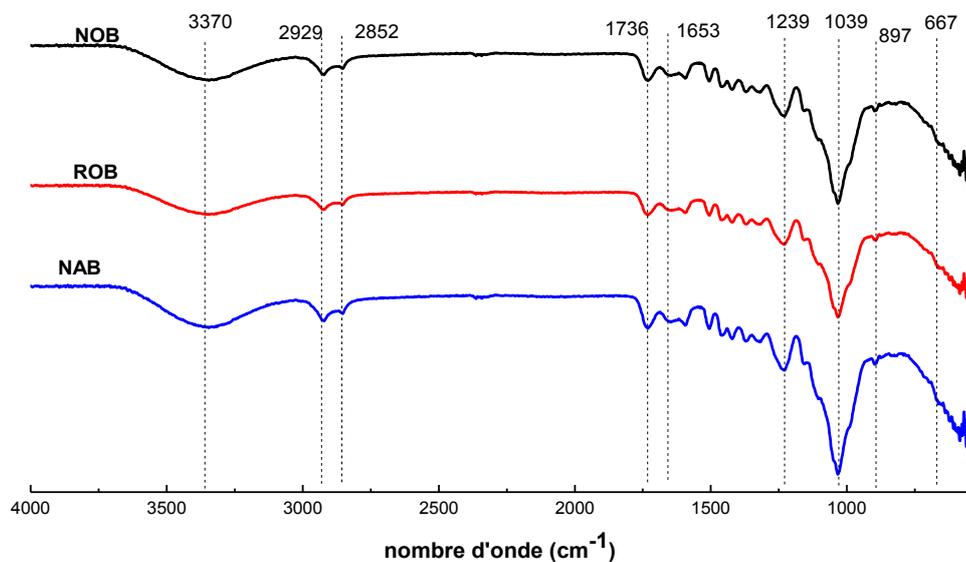


Figure IV. 4. Spectres IRTF pour NAB, NOB et ROB

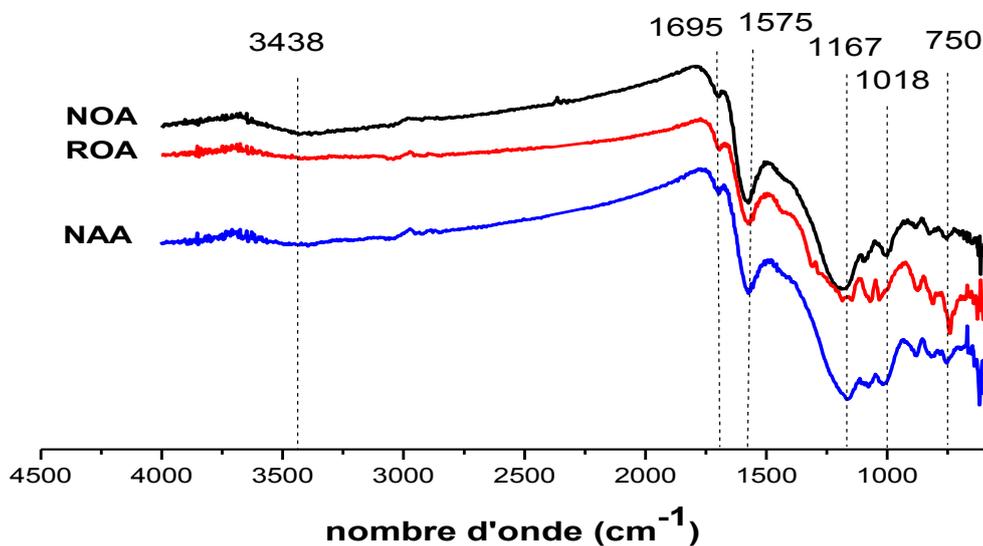


Figure IV. 5. Spectres IRTF pour NAA, NOA et ROA

Une large bande située à  $3370\text{cm}^{-1}$  correspond aux vibrations de valence des groupements hydroxyles (de carboxyles, phénols ou alcools) et de l'eau adsorbée dans les NAB, NOB et ROB. (Liao et al., 2012). Des bandes d'absorption à  $2929$  et  $2852\text{cm}^{-1}$  résultant principalement des vibrations d'élongation des C-H aliphatiques.

La bande à  $1736\text{cm}^{-1}$  attribuée aux groupes carboxyliques (C=O). Les vibrations oléfiniques (C=C) causent l'apparition de la bande à environ  $1653\text{cm}^{-1}$ . Les petites bandes d'absorption à  $1505$  et  $1422\text{cm}^{-1}$  due aux vibrations d'élongation des liaisons C=C dans les cycles aromatiques. Les petites bandes d'absorption à  $1460$  et  $1367\text{cm}^{-1}$  sont attribuées aux vibrations de déformation dans le plan de  $\text{CH}_3$  et  $\text{CH}_2$ . La bande située à  $1321\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée à la vibration d'élongation C-O dans les groupes carboxyliques. Une bande à  $1239\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux esters (par exemple R-CO-O-R'), éthers (par exemple R-O-R') ou des groupes phénols (Anisuzzaman et al., 2015). La bande relativement intense à  $1039$  peut être attribuée aux groupes d'alcool (R-OH). Les petites bandes entre  $600$  et  $900\text{cm}^{-1}$  sont dues au mode de déformation hors du plan de C-H dans des cycles aromatiques. (Baccar et al., 2009; Djilani et al 2012).

Les spectres infrarouges des NAA, NOA et ROA sont donnés sur la figure IV.5. Essentiellement nous remarquons que l'absorption dans la région  $1300-1000\text{cm}^{-1}$  est généralement attribuée à du phosphore et à des composés phosphocarbonés (Kaouah et al., 2012; Yorgun et al., 2015; Xu et al., 2014).

En comparant les deux figures, nous pouvons montrer qu'il y a des modifications profondes dans le domaine entre  $1700-1000\text{cm}^{-1}$ . Ces modifications rendent le spectre du charbon actif moins compliqué que celle du précurseur. D'après les spectres des échantillons activés, on peut remarquer que :

- Une diminution de l'intensité de la bande correspondant à des groupes C=O ( $\sim 1700\text{cm}^{-1}$ ). Ceci montre que les charbons activés par l'acide phosphorique contiennent moins de groupe C=O par rapport à la matière première. La diminution de la quantité de groupes carbonyle peut être dû à l'effet de l'hydrolyse du  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . (Baccar et al., 2009)
- Une disparition des bandes situées entre  $1500$  et  $1200\text{cm}^{-1}$ , et un déplacement de la bande R-OH de  $1039$  à  $1167\text{cm}^{-1}$ .
- Une disparition de la bande oléfinique C=C ( $1653\text{cm}^{-1}$ ) et l'apparition d'une forte bande d'absorption ( $1575\text{cm}^{-1}$ ) correspondant à des groupes aromatiques C=C. Ceci se traduit par le fait que la structure de charbon actif est plus riche en composés aromatiques.

D'après l'interprétation de ces spectres, on peut conclure que l'imprégnation de l'acide dans la matière première, suivie par une étape de pyrolyse conduit à une structure plus carbonée et aromatique en raison de l'effet de déshydratation de  $H_3PO_4$  et la disparition des matières volatiles. D'autre part, l'IR et d'autres analyses chimiques suggèrent que l'activation chimique par l'acide phosphorique conduit à l'incorporation de l'élément phosphore dans la structure du charbon obtenu. (Baccar et al., 2009)

Les bandes les plus intenses avant et après activation sont reportées dans le tableau IV.2

**Tableau IV. 2.** Bandes infrarouges observées dans les spectres IRTF avant et après activation.

Etat	Position de bande	
	(cm-1)	Attribution
Avant activation (échantillons brutes)	3370	$\nu$ (O-H)
	2929, 2852	$\nu$ (C-H)
	1736	$\nu$ (C=O)
	1653	$\nu$ (C=C)
	1505, 1422	$\nu$ (C=C) cycle aromatique
	1460, 1367	$\delta_{as}$ (de $CH_3$ , $CH_2$ ), $\delta_s$ ( $CH_3$ )
	1321	$\nu$ (C-O)
	1239	esters, éthers
	1039	R-OH
897, 667	$\gamma$ (C-H) cycle aromatique	
Après activation	3438	$\nu$ (O-H)
	1695	$\nu$ (C=O)
	1575	$\nu$ (C=C), cycle aromatique
	1167	$\nu$ (C-O)
	1018	R-OH
	873, 813, 750	$\gamma$ (C-H) cycle aromatique

$\nu$ , élongation;  $\delta$ , déformation dans le plan ;  $\gamma$ , déformation hors du plan; s, symétrique ; as, asymétrique

### IV.2.2 Détermination du point isoélectrique des charbons actifs préparés

Pour déterminer le point isoélectrique des NOA et ROA, nous avons utilisé les mêmes principes que pour les argiles anioniques et cationiques. Les points isoélectriques des échantillons sont respectivement 2.2, 2.2 et 3.05 pour NAA, NOA et ROA.

### IV.2.3 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériau (0,1 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solution basique NaOH, de concentration 0,1 M et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. La solution est agitée pendant 4 jours à une vitesse constante 200 tr/min à la température ambiante et puis centrifugé. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 ml de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M (Farahani, et al., 2011), en présence de deux gouttes de phénolphaléine comme indicateur de couleur (Al-Ghouti, et al., 2011). Cette méthode permet de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Les résultats sont exprimés en mmol/g de matériau. Le tableau IV.3 mentionné ci-dessous montre l'ensemble des résultats expérimentaux de  $pH_{pzc}$  et des fonctions de surface.

**Tableau IV. 3.** Les fonctions de surfaces

Echantillon	NOA	ROA	NNA	Bibliographié (Altenor, et al., 2009)
$pH_{pzc}$	2.2	3.05	2.2	3.75
Acidité (mmol/g)	2.5	2.6	2.4	2.02
Basicité (mmol/g)	0.14	0.28	0.20	0.13

Les résultats de titrage de Boehm (Tableau IV.3) montrent une basicité faible inférieure à 0.3 mmol/g pour l'ensemble des matériaux et une acidité relativement forte supérieure à 2 mmol/g pour tous les matériaux donc la majorité des groupements fonctionnels de la surface des adsorbants sont acides. les résultats sont similaires à ceux trouvés par Altenor, et al., 2009.

### **IV.3 Etude de l'élimination des polluants choisis sur les charbons actifs synthétisés**

#### **IV.3.1 Cinétiques d'adsorption du SDBS et BS sur NAA, NOA et ROA**

Pour étudier l'influence de la concentration de l'adsorbat sur les matériaux synthétisés, des essais ont été menés avec des concentrations de 100 à 400mg/L. Les autres paramètres sont maintenus constants.

En représentant l'évolution de la concentration initiale du SDBS et BS en fonction du temps (figure IV.6 et IV.7), nous avons constaté que :

Les cinétiques d'adsorption du SDBS et du BS sur NAA et NOA présentent les mêmes allures caractérisées par une forte adsorption dès les premières minutes de contact, suivie d'une étape lente jusqu'à atteindre un état d'équilibre au bout de 40 min pour les faibles concentrations et de 100 min pour les fortes concentrations. La cinétique d'adsorption est rapide pendant les premières minutes de la réaction, ceci peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre des sites actifs disponibles à la surface du matériau adsorbant, est beaucoup plus important que celui des sites restant après un certains temps (Dinçer et al., 2007; Yaneva et al., 2006).

Pour le ROA nous remarquons que pour le SDBS le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 min, par contre pour le BS le temps d'équilibre est atteint au bout de 6h pour les faibles concentrations et de 8 h pour les fortes concentrations ceci indique que l'adsorption est très lente pour ce matériau.

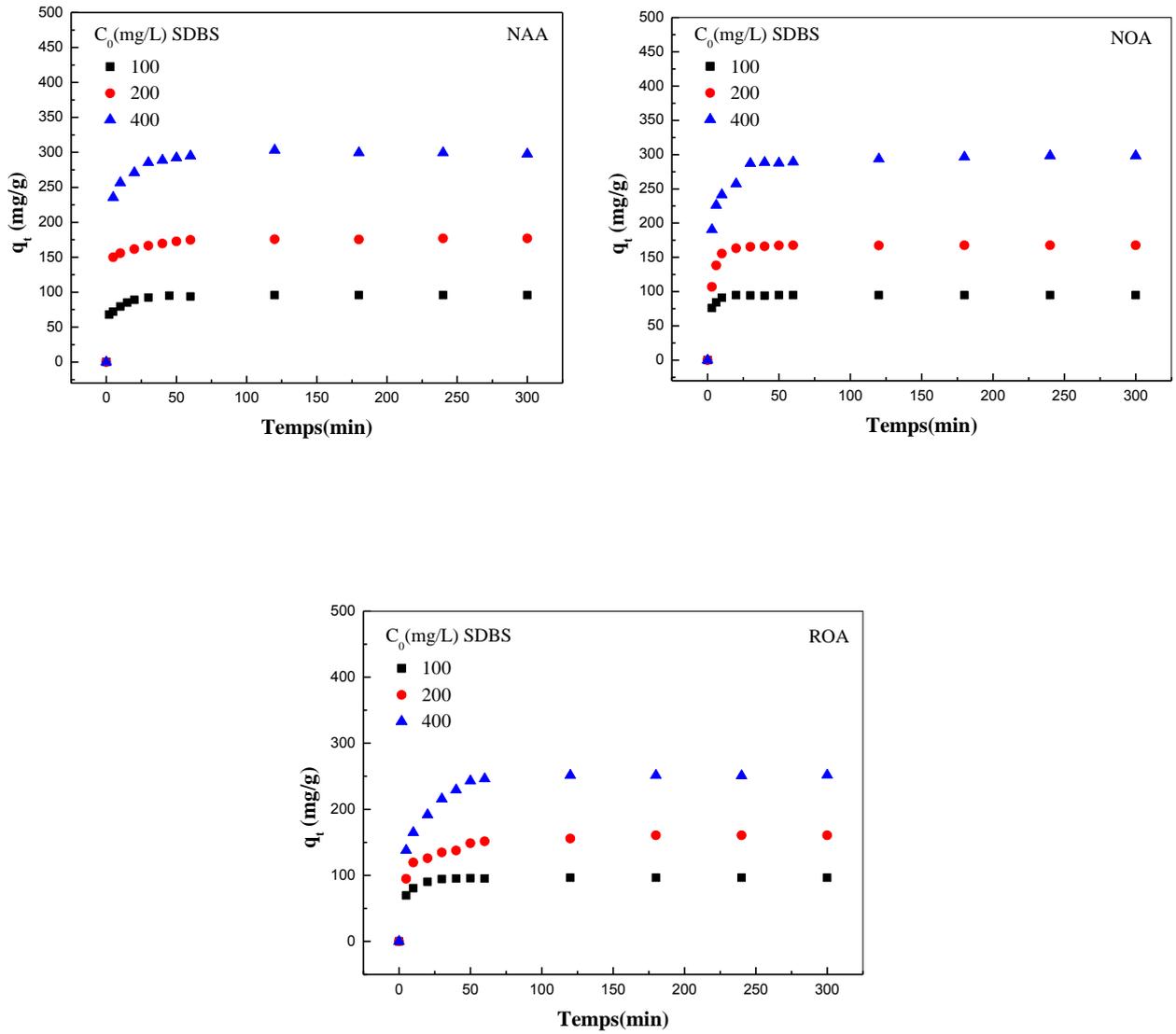


Figure IV. 6. Cinétique d'adsorption du SDBS en fonction de la concentration pour les charbons actifs

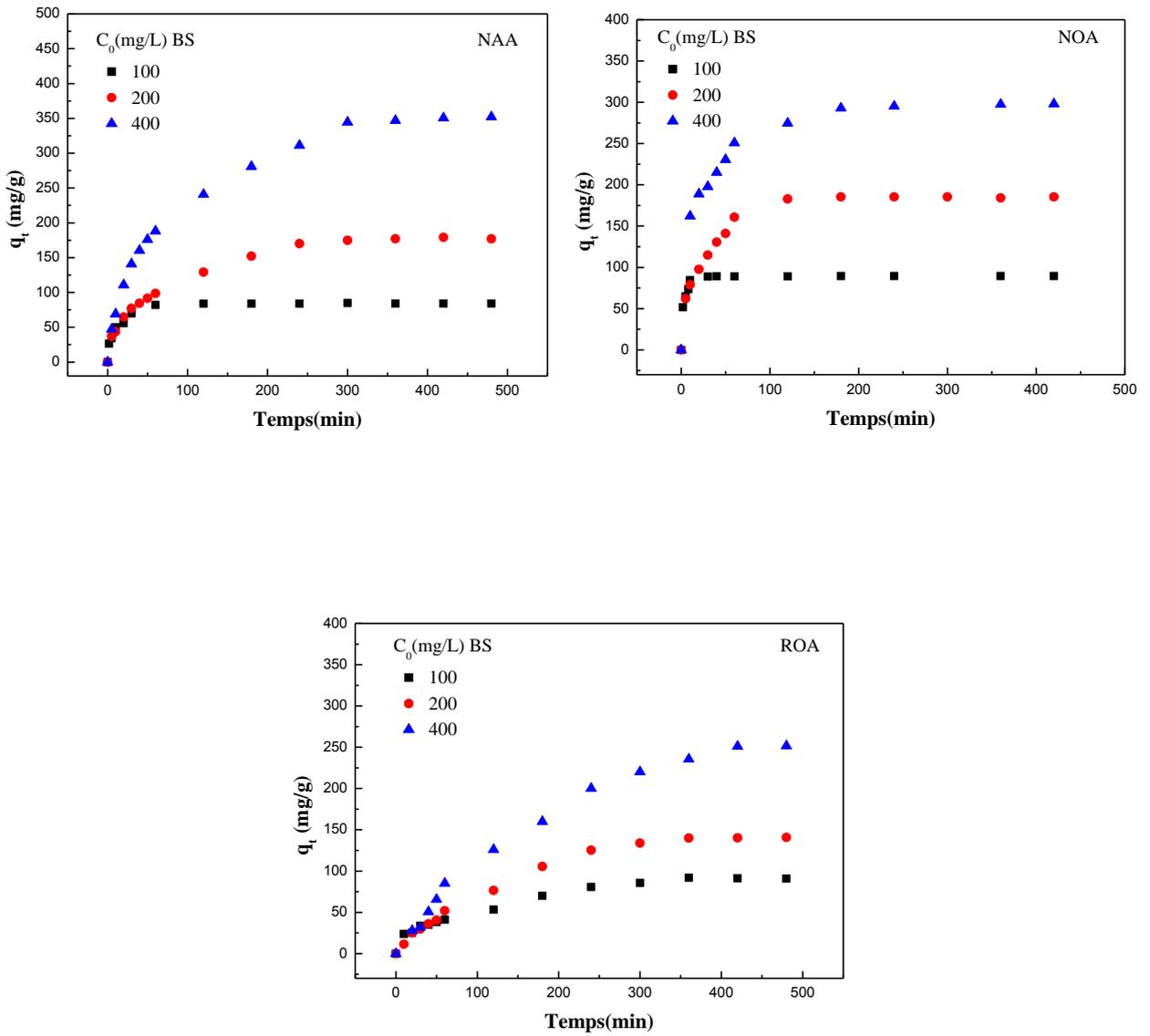


Figure IV. 7. Cinétique d'adsorption du BS en fonction de la concentration pour les charbons actifs

IV.3.2 Modèles et mécanisme de l'adsorption

Pour bien décrire le processus d'adsorption du SDBS et du BS sur les différents matériaux, les différents modèles suivants ont été appliqués : Le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Les résultats obtenus sont représentés dans les tableaux IV.4 et IV.5. Dans ces tableaux, nous avons donné les différentes constantes des modèles d'adsorption à savoir les constantes de vitesse, les quantités adsorbées maximales théoriques, expérimentales et les coefficients de corrélation  $R^2$ .

**Tableau IV. 4.** Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois charbons actifs pour différentes concentrations initiales à 25°C.

		Modèle de la cinétique		Pseudo premier ordre			Pseudo second ordre			
		C	$q_{eexp}$	$K_1$	$q_e$	$R^2$	$K_2$	$q_e$	$V_i$	$R^2$
SDBS	ROA	100	96.28	0.106	46.80	0.997	$8.8 \cdot 10^{-3}$	96.80	82.90	0.999
		200	160.65	0.022	51.33	0.878	$1.2 \cdot 10^{-3}$	164.00	31.00	0.999
		400	251.66	0.056	167.50	0.970	$0.9 \cdot 10^{-3}$	256.41	57.85	0.999
	NOA	100	95.00	0.102	11.57	0.513	$29.7 \cdot 10^{-3}$	95.06	268.38	0.999
		200	167.75	0.020	9.19	0.543	$7.7 \cdot 10^{-3}$	168.35	218.23	0.999
		400	298.25	0.021	48.57	0.773	$1.5 \cdot 10^{-3}$	300.30	135.27	0.999
	NAA	100	95.68	0.862	35.69	0.875	$7.5 \cdot 10^{-3}$	96.24	69.46	0.999
		200	176.81	0.044	35.72	0.975	$0.4 \cdot 10^{-3}$	177.62	12.62	0.999
		400	303.25	0.037	68.83	0.964	$0.2 \cdot 10^{-3}$	300.30	18.03	0.999
BS	ROA	100	90.81	0.008	80.80	0.974	$0.1 \cdot 10^{-3}$	106.5	1.36	0.999
		200	140.65	0.013	205.00	0.933	$0.03 \cdot 10^{-3}$	198.0	1.17	0.999
		400	251.53	0.011	401.01	0.785	$0.01 \cdot 10^{-3}$	416.6	1.73	0.999
	NOA	100	89.37	0.141	41.08	0.921	$1.3 \cdot 10^{-3}$	87.0	98.40	0.999
		200	185.25	0.013	81.12	0.751	$0.4 \cdot 10^{-3}$	193.4	13.10	0.999
		400	298.06	0.016	143.88	0.985	$0.2 \cdot 10^{-3}$	309.5	22.04	0.999
	NAA	100	84.12	0.863	191.53	0.700	$1.9 \cdot 10^{-3}$	85.54	13.90	0.999
		200	179.01	0.859	1365.12	0.660	$0.1 \cdot 10^{-3}$	196.85	4.30	0.995
		400	352.00	1.038	5327.83	0.671	$0.04 \cdot 10^{-3}$	393.70	6.95	0.995

$C(mg/L)$ ,  $q_{eexp}$  et  $q_e(mg/g)$ ,  $K_1(L/min)$ ,  $K_2(g/mg.min)$ ,  $V_i(mg/g.min)$

Comme il est montré sur les deux tableaux (IV.4 et IV.5), parmi les modèles utilisés, le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle de la diffusion infra-particulaire, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de corrélation le plus élevé est celui du modèle de pseudo-second-ordre. On peut déduire donc que ce modèle est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption du SDBS et du BS sur différents charbons actifs avec un coefficient de corrélation  $R^2=0.99$  pour tous les charbons actifs étudiés, les résultats obtenus sont similaires à ceux qui sont trouvés dans la littérature (Kaouah et al., 2013; Bohli et al., 2015; Alslaibi et al., 2013).

**Tableau IV. 5.** Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption du SDBS et BS sur les trois bentonites organophiles pour différentes concentrations initiales à 25°C.

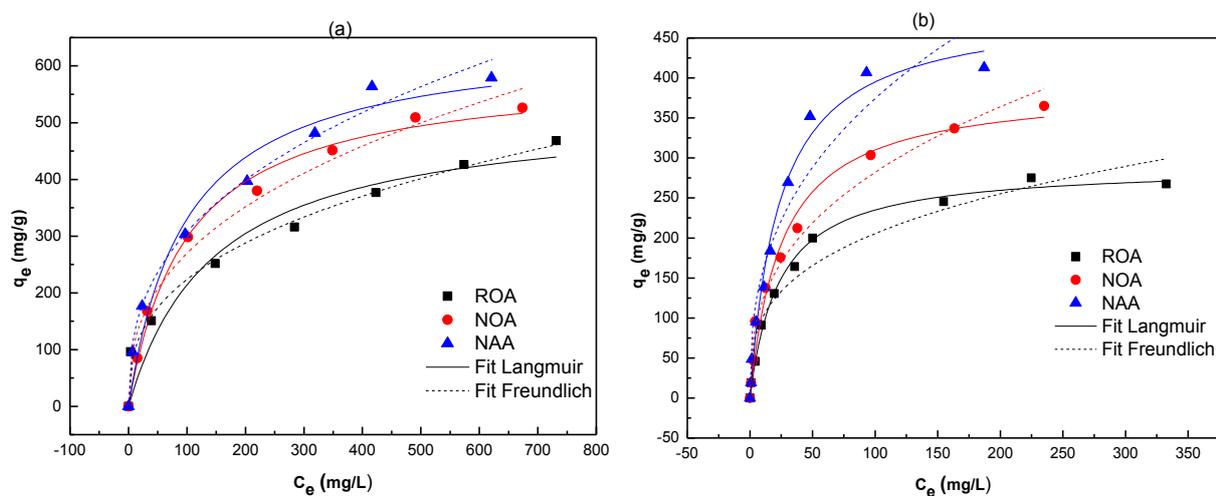
		C (mg/L) 100			200			400		
Le modèle de diffusion intra-particulaire		$K_i$	C	$R^2$	$K_i$	C	$R^2$	$K_i$	C	$R^2$
SDBS	ROA	9.20	82.36	0.920	7.69	54.12	0.942	20.08	99.46	0.978
	NOA	10.44	58.13	0.996	33.94	50.44	0.950	22.98	160.90	0.832
	NAA	6.42	58.88	0.979	4.62	140.45	0.991	10.44	220.48	0.828
BS	ROA	4.61	6.42	0.990	9.02	18.90	0.993	15.02	40.00	0.993
	NOA	17.68	22.68	0.992	14.62	119.7	0.966	17.75	25.81	0.965
	NAA	8.83	17.12	0.961	10.04	18.08	0.992	19.53	23.36	0.972

$K_i(mg/g.min^{0.5}), C(mg/g)$

**IV.3.3 L'isotherme d'adsorption**

Dans cette étude, en faisant varier la concentration de 50 jusqu'à 1000 mg/L. Le temps d'équilibre a été choisi sur la base des résultats des cinétiques d'adsorption de deux polluants par les charbons synthétisés. La figure IV.8 représente les isothermes d'adsorption du SDBS et du BS sur les charbons actifs.

Ces isothermes indiquent qu'il ya une grande affinité entre les adsorbats et les trois charbons synthétisés, particulièrement à des faibles concentrations. Selon la classification de Gil et al, les isothermes d'adsorption sur les différents matériaux ont la même allure, elles correspondent à des isothermes de type L qui est caractérisé par une forte attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant.



**Figure IV. 8.** Représentation graphique des isothermes d'adsorption du (a) SDBS et (b) BS sur les différents charbons actifs

Parmi les différents modèles d'adsorption disponibles dans la littérature, deux d'entre eux ont été appliqués pour décrire les résultats expérimentaux, les modèles de Langmuir et de Freundlich. Les résultats obtenus par les différents modèles pour l'élimination des deux polluants sur les charbons synthétisés sont montrés sur le tableau IV.6.

D'après le tableau IV.6 le modèle de Langmuir décrit de façon moins satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption du SDBS : les coefficients de corrélation sont compris entre 0,93 et 0,99 (la forme linéaire et non linéaire) pour l'adsorption du SDBS sur les différents adsorbants. Dans le tableau IV.6 sont présentées les valeurs des paramètres de Langmuir calculés pour l'adsorption du BS sur les différents adsorbants. Les coefficients de corrélation obtenus pour tous les adsorbants sont satisfaisants  $R^2 > 0,98$ . Il traduit une adsorption localisée sur des sites d'adsorption répartis de manière homogène.

L'analyse des coefficients de détermination montre que le modèle de Freundlich décrit correctement les isothermes d'adsorption du SDBS sur les différents adsorbants. Les valeurs des coefficients de corrélation élevées obtenues sont en accord avec le fondement du modèle de Freundlich qui implique une hétérogénéité de surface avec la présence de sites relatifs aux charbons synthétisés. Le modèle de Freundlich décrit de façon moins satisfaisante les données expérimentales de l'adsorption du BS sur les charbons synthétisés avec des coefficients de corrélation supérieurs 0,91.

**Tableau IV. 6.** Constantes de Langmuir et de Freundlich dans l'adsorption du SDBS et du BS sur charbons synthétisés

		SDBS			BS		
Modèle de l'isotherme		ROA	NOA	NAA	ROA	NOA	NAA
<i>Linéaire</i>	<u>Langmuir</u>						
	q <sub>m</sub> (mg/g)	475.9	598.8	637.0	288.2	392.1	463.0
	K <sub>L</sub> (l/mg)	0.010	0.010	0.013	0.047	0.043	0.051
	R <sup>2</sup>	0.955	0.995	0.976	0.997	0.993	0.992
	<u>Freundlich</u>						
	n	0.31	0.46	0.40	0.45	0.50	0.56
	K <sub>F</sub> (mg/g)	90.4	29.6	47.3	26.4	30.5	33.1
	R <sup>2</sup>	0.970	0.970	0.993	0.921	0.914	0.972
	<i>Non linéaire</i>	<u>Langmuir</u>					
q <sub>m</sub> (mg/g)		527.3	592.3	652.9	289.9	389.0	488.5
K <sub>L</sub> (l/mg)		0.006	0.010	0.010	0.043	0.034	0.042
R <sup>2</sup>		0.935	0.992	0.966	0.994	0.981	0.981
<u>Freundlich</u>							
n		0.36	0.38	0.38	0.31	0.36	0.37
K <sub>F</sub> (mg/g)		42.2	46.3	54.40	48.8	52.1	66.1
R <sup>2</sup>		0.993	0.980	0.990	0.946	0.976	0.925

Les capacités maximales de la monocouche obtenues à partir du modèle de Langmuir pour le SDBS sont 527.3, 592.3 et 652.9 mg/g et pour le BS sont 289.9, 389.0 et 488.5 mg/g respectivement pour ROA, NOA et NAA, d'après ces résultats nous constatons que le meilleur adsorbant pour les deux polluants choisis est le matériau NAA, ces valeurs peuvent être corrélés aux valeurs des surfaces BET des matériaux et leurs porosités. Pour cela, nous avons continué à l'étudier en faisant varier quelques paramètres qui influent sur sa capacité d'adsorption comme le pH et la température.

#### IV.3.4 L'effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA

L'influence du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS par le NAA est étudié, en utilisant 50 ml du polluant de concentration 200 mg/l pour des pH de 2 à 11 à une température de 25°C, la quantité de charbon utilisée est 50mg. Les résultats sont représentés sur la figure IV.9.

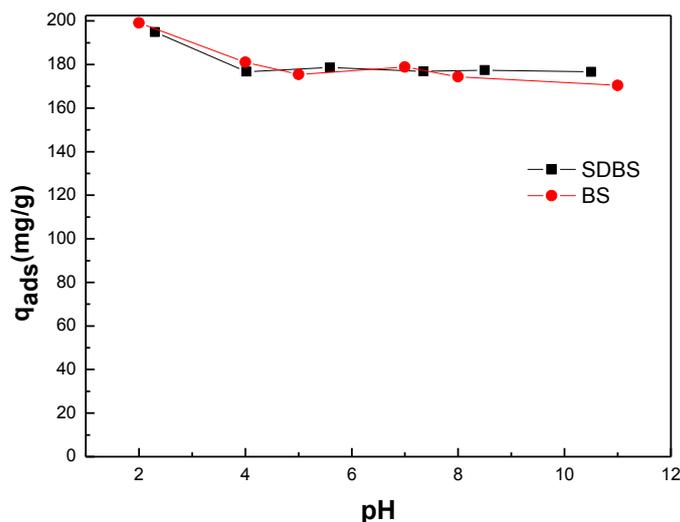
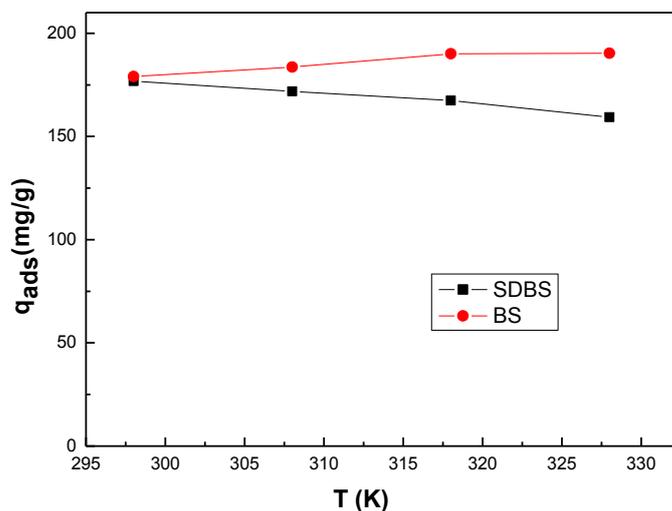


Figure IV. 9. Effet du pH sur l'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA

D'après la figure IV.9, nous observons que le pH de la solution n'a pas d'effet majeur sur l'adsorption du SDBS et du BS sur ce charbon actif. Ces résultats indiquent que les interactions électrostatiques adsorbat-adsorbant ne jouent pas un rôle important dans l'adsorption des deux polluants sur la surface du charbon actif, car l'ionisation progressive des composés oxygénés de la surface avec l'augmentation du pH n'a pas réduit l'adsorption du SDBS et du BS sur le charbon actif, ce qui suggère que les interactions électrostatiques répulsives entre la surface de charbon actif (chargées négativement à des valeurs de pH au-dessus de sa  $pH_{pZC}$ ) et le SDBS, BS (chargé négativement) ne sont prépondérantes mais nous pouvons suggérer des interactions  $\pi$ - $\pi$  du charbon actif et les noyaux aromatiques des deux polluants (Reffas et al., 2010).

### IV.3.5 Etude de l'effet de la température sur l'adsorption

La détermination de l'effet de la température est un paramètre important pour expliquer la thermodynamique d'adsorption. Dans ce but, nous avons réalisé des expériences dans différentes conditions de température dans la gamme 25-55 °C (figure IV.10).



**Figure IV. 10.** Effet de la température sur l'adsorption du BS et SDBS sur le NAA

D'après les résultats donnés sur la figure V.10, nous constatons que l'élévation de la température, augmente légèrement la quantité adsorbée du BS sur le NAA. Le processus est donc endothermique. Par contre pour le SDBS, nous remarquons que lorsque la température augmente la quantité adsorbée augmente, dans ce cas, le phénomène est exothermique.

Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$ , la variation de l'entropie standard  $\Delta S^0$  et la variation libre de Gibbs  $\Delta G^0$  de la réaction d'adsorption de chaque molécule sur le NAA sont liés au coefficient de distribution de l'équation de Van't Hoff que nous avons déjà utilisée dans le chapitre II.

Les valeurs de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  de l'adsorption du BS et du SDBS sur le NAA sont données dans le tableau IV.7.

**Tableau IV. 7.** Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA à différentes températures

L'adsorbat	Temp. (K)	Les paramètres thermodynamiques		
		$\Delta H_{\text{ads}}^0$ (kJ/mol)	$\Delta S_{\text{ads}}^0$ (J/mol.K)	$\Delta G_{\text{ads}}^0$ (kJ/mol)
<i>SDBS</i>	298			-22.11
	308			-22.27
	318	-17.52	15.50	-22.43
	328			-22.58
<i>BS</i>	298			-22.95
	308			-24.88
	318	34.67	193.35	-26.82
	328			-28.75

Dans cette étude, l'énergie libre des processus d'adsorption du SDBS et du BS sur le NAA varie de -22.1 à -28.7 KJ/mol. Par conséquent, le mécanisme d'adsorption se fait plutôt par physisorption et le processus d'adsorption est spontané.

En outre, la valeur négative de la variation d'enthalpie confirme que le procédé d'adsorption du BS est exothermique. Pour le BS la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H^0$  montre que le processus du système NAA/BS est endothermique.

Les valeurs positives de  $\Delta S^0$ , elles indiquent une augmentation irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface de solution pendant l'adsorption (Lian, et al., 2009).

# *Conclusion Générale*

## *Conclusion générale*

Le but principal de cette étude est la préparation et la synthèse de matériaux à partir d'argile de type bentonite, d'argile anionique synthétisée et de charbons actifs obtenus à partir des résidus de l'agriculture. Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques et par adsorption de deux micropolluants, le dodecyl benzène sulfonate de sodium (SDBS) et le Biebrich Scarlet (BS).

La bentonite brute a été lavée par l'eau distillée, après séchage, la bentonite lavée a été échangée avec le sel NaCl. La bentonite lavée a été aussi activée par H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Tous ces matériaux ont été par la suite échangés par le tensioactif, qui est l'octadécyltriméthyl ammonium de bromide « ODTMA ». Les échantillons obtenus sont au nombre de 06.

Les argiles anioniques connues sous le nom d'hydroxyde double lamellaire ont été synthétisées selon la méthode décrite en littérature. Trois types de l'HDL ont été synthétisés. Les HDLs à deux métaux (MgAl), trois métaux (MgNiAl) et à quatre métaux (ZnMgNiAl). Ces échantillons ont été calcinés à 500°C pendant 5 heures. Au total 06 adsorbants ont été testés.

Les charbons actifs ont été obtenus à partir des résidus de l'agriculture. Nous avons récolté 03 types à savoir les noix d'olive, les noix d'aubépine jaune et les résidus d'olive. Ces matériaux ont été activés par l'acide phosphorique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) et calcinés pendant 1h à 450°C, puis lavés jusqu'à ce que les eaux de lavage aient un pH proche à 06.

Ces matériaux ont été caractérisés par : Diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et analyse texturale par BET. Les résultats de caractérisation ont montré que :

- ✓ Les argiles cationiques indiquent des distances interfoliaires respectivement de l'ordre de 13.4, 12.3 et 13.9 Å pour les bentonites brute (BB), sodique (BNa) et activée (BBA). Après organophilisation, nous observons des distances interfoliaires de l'ordre 21.5, 21.8 et 20.6 Å respectivement pour BBC18, BNaC18 et BBAC18. Ces résultats confirment l'intercalation du tensioactif dans l'espace des feuillets. Cette intercalation du tensioactif est confirmée par IR. Ces spectres IR indiquent des bandes de vibration de valence antisymétrique et symétrique caractérisant la liaison CH<sub>2</sub> du tensioactif. Les analyses texturales indiquent des surfaces qui diminuent après organophilisation.

## *Conclusion générale*

- ✓ Par DRX, les HDLs synthétisés ont montré les mêmes pics de diffraction que ceux mentionnés en bibliographie. Les distances interfoliaires sont 7.52 Å, 7.45 Å et 7.61 Å respectivement pour les phases MgAl-CO<sub>3</sub>, MgNiAl-CO<sub>3</sub> et ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub>. Après calcination de ces matériaux, les surfaces ont augmenté du à cause de la déshydratation et de la décarbonation. Les HDLs après calcination et adsorption, leur structure cristalline est reconstruite sous l'effet connu de l'effet de mémoire.
- ✓ Les charbons actifs obtenus par activation de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> et traitement thermique à 450°C/1h, les propriétés texturales ont été améliorés. Les surfaces BET obtenues sont respectivement 1672.7, 1683.4 et 1212.7 m<sup>2</sup>/g pour les noyaux d'aubépine activés (NAA), les noyaux d'olive activés (NOA) et les résidus d'olive activés (ROA).

L'étude de l'adsorption de deux molécules qui sont le SDBS et le BS a montré que les différents matériaux préparés, moyennant certaines conditions sont des bons adsorbants.

- Les résultats de l'adsorption des deux polluants indiquent des cinétiques d'adsorption très rapides, les temps de contact variant de 50 min à 3 heures. Ces cinétiques ont été modélisées par différentes modèles. Seul le modèle du deuxième ordre décrit bien les résultats. Les coefficients de corrélation sont tous > 0.99.
- L'étude des isothermes indiquent une forte interaction entre les adsorbants et les adsorbats. L'allure des isothermes est de type L. La modélisation montre que le modèle de Langmuir est le plus plausible pour décrire ces résultats expérimentaux. Les quantités adsorbées maximales sont résumés dans le tableau suivant :

Matériaux	Les quantités adsorbées	
	SDBS	BS
MgAl-CO <sub>3</sub>	287.7	344.7
MgAl-C	1719.7	631.6
MgNiAl-CO <sub>3</sub>	197.8	352.8
MgNiAl-C	433.4	541.3
ZnMgNiAl-CO <sub>3</sub>	212.3	327.9
ZnMgNiAl-C	371.7	412.5
BBC18	190.2	204.9
BNaC18	137.4	124.3
BBAC18	159.5	129.8
NAA	652.9	488.5
NOA	592.3	389.0
ROA	527.7	289.9

D'après ces résultats, nous remarquons que l'argile anionique de type MgAl-C est le meilleur adsorbant. Les matériaux synthétisés se classent selon leur capacité d'adsorption suivant la séquence suivante :

MgAl-C > NAA > NOA > ROA > MgNiAl-C > ZnMgNiAl-C > MgAl-CO<sub>3</sub> > ZnMgNiAl-CO<sub>3</sub> > MgNiAl-CO<sub>3</sub> > BBC18 > BBAC18 > BNaC18.

*Références  
bibliographiques*

*Références bibliographiques*

**A**

**Ahmed.** M. J, Dhedan. S. K. Equilibrium isotherms and kinetic modeling of methylene blue adsorption on agricultural wastes-based activated carbons. *Fluid Phase Equilibria.* 317 (2012) 9-14.

**Ahmed,** I.M., Gasser, M.S., Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg-Fe-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide (LDH). *Applied Surface Science* 259 (2012) 650–656

**Ahmaruzzaman,** Md., Adsorption of phenolic compounds on low-cost adsorbents: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* 143 (2008) 48–67.

**Al Bahri,** M., Calvo, L., Gilarranz, M.A., Rodriguez, J.J., Activated carbon from grape seeds upon chemical activation with phosphoric acid: Application to the adsorption of diuron from water, *Chemical Engineering Journal* 203 (2012) 348–356.

**Al-Ghouti.** M.A, Al-Degs. Y. S, New adsorbents based on microemulsion modified diatomite and activated carbon for removing organic and inorganic pollutants from waste lubricants. *Chemical Engineering* 173 (2011) 115-128.

**Aliouane,** N., Hammouche, A., De Doncker, R.W., Telli, L., Boutahala, M., Brahim, B., Investigation of hydration and protonic conductivity of H-montmorillonite. *Solid State Ionics.* (2002) 103-110.

**Al Othman,** Z.A., Habila, M.A., Ali, R., Ghafar, A., Hassouna, M.S., Valorization of two waste streams into activated carbon and studying its adsorption kinetics, equilibrium isotherms and thermodynamics for methylene blue removal. *Arabian Journal of Chemistry* 7 (2014) 1148–1158.

**Alslaibi,** T.M., Abustan, I., Ahmad, M.A., Abu Foul, A., Cadmium removal from aqueous solution using microwaved olive stone activated carbon. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 589–599.

**Altenor.** S, Carene. B, Emmanuel. E, Lambert. J, Ehrhardt. J.-J, Gaspard. S. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *J. of Hazard. Mater.* 165 (2009) 1029-1039.

**Anirudhan,** T.S., Binusreejayan, D., Synthesis and characterization of multi-carboxyl-functionalized nanocellulose/nanobentonite composite for the adsorption of uranium (VI) from aqueous solutions: Kinetic and equilibrium profiles. *Chemical Engineering.* 273 (2015) 390–400.

**Anisuzzaman,** S.M., Joseph, C.G., Taufiq-Yap, Y.H., Krishnaiah, D., Tay, V.V., Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4 dichlorophenol from simulated wastewater. *Journal of King Saud University – Science* (2015) xxx, xxx–xxx.

**Atheba**, G.P, traitement des eaux par action combinée de la photocatalyse solaire et de l'adsorption sur charbon actif : conception et réalisation du procédé. Thèse de doctorat, chimie physique, Université Paul Verlaine, Metz, (2009)

**Ayral**, C., Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat, génie des procédés et de l'environnement, Université de Toulouse, (2009).

### **B**

**Baccar**, R., Bouzida. J, Fekib, M, Montiola, A, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions. *Journal of Hazardous Materials*, 162 (2009) 1522–1529.

**Bai**. Z.M, Wang. Z.Y, Fu. F, Yang. N, Characterization and friction performances of Co-Al-layered double metal hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfonate. *Applied Clay Science* 75-76 (2013) 22-27

**Bansal**, R.C., Goyal, M., *Activated Carbon Adsorption*. (2005)

**Bascialla**, G., Regazzoui, A.E., Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 328 (2008) 34-39

**Basu**. D, Das. A, Stöckelhuber. K.W , Wagenknecht. U, Heinrich. G, Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites, *Progress in Polymer Science* 39 (2014) 594–626.

**Benhouria**, A., Islama, Md.A., Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Hameed, B.H., Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue. *Chemical Engineering* 270 (2015) 621–630.

**Bianchi**, A.E., Fernández, M., Pantanetti, M., Viña, R., Torriani, I., Sánchez, R.M.T., Punte., ODTMA<sup>+</sup> and HDTMA<sup>+</sup> organo-montmorillonites characterization: New insight by WAXS, SAXS and surface charge. *Applied Clay Science*. 83–84 (2013) 280–285.

**Boehm**, H.P., *Chemical Identification of Surface Groups* 16 (1966) 179–274

**Boehm**, H.P., Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, *Carbon* 32(5) (1994) 759-769.

**Bohli**, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases. *C. R. Chimie* 18 (2015) 88–99.

**Bouchelta**, C., Medjram, M.S., Zoubida, M., Chekkat, F.A., Ramdane, N., Bellat, J.P., Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94 (2012) 215–222

**Bouna, L.**, Fonctionnalisation des minéraux argileux d'origine marocaine par TiO<sub>2</sub> en vue de l'élimination par photocatalyse de micropolluants organiques des milieux aqueux. Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2012).

**Bouraada, M.**, Lafjah, M., Ouali, M. S., De Menorval, L.C., Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate- and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 911–918.

**Bouras, N.**, Propriétés absorbantes d'argiles pontées organophiles : Synthèse et caractérisation. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2003).

**Boutahala, M.**, Tedjar, F., Application of exchanged montmorillonite as protonic solid electrolyte. *Solid States Ionics* 61 (1993) 257-263.

**Busca, G.**, Costantino, U., Montanari, T., Ramis, G., Resini, C., Sisani, S., Nickel versus cobalt catalysts for hydrogen production by ethanol steam reforming: Ni-Co-Zn-Al catalysts from hydrotalcite-like precursors, *international journal of hydrogen energy* 35 (2010) 5356-5366

### **C**

**Cailler., S.** Henin, S., M. Patureau, M., *Minéralogie des argiles*, 1. Structure et propriétés physico-chimiques. 2<sup>ème</sup> édition, (1982).p 11,29.

**Chen, Z.**, Jina, Q., Guo,Z ., Montavon, G., Wu., Surface complexation modeling of Eu(III) and phosphate on Na-bentonite: Binary and ternary adsorption systems. *Chemical Engineering*. 256 (2014) 61-68.

**Cordero, H.T.**, Aguilar, L.G.J., Castillo, D., Montoya, V.H., Petriciolet, A.B., Morán, M.A.M., Synthesis and adsorption properties of activated carbons from biomass of *Prunus domestica* and *Jacaranda mimosifolia* for the removal of heavy metals and dyes from water. *Industrial Crops and Products* 42 (2013) 315– 323.

**Crepaldi, E. L.**, Valim, J. B., Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica. Nova*. 21 (1998) 300-311.

**Crini, G.**, Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., Removal of C.I. Basic Green 4 (Malachite Green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin based adsorbent: kinetic and equilibrium studies, *Sep. Purif. Technol.* 53 (2007) 97–110.

**Costa, F.R.**, Leuteritz, A., Wagenknecht, U., Jehnichen, D., Häußler, L., Heinrich, G., Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: Preparation and characterization, *Applied Clay Science* 38 (2008) 153–164

**Cui, G.**, Evans, D. G., & Li, D., Synthesis and UV absorption properties of 5,5-thiodisalicyclic acid intercalated Zn–Al layered double hydroxides. *Polymer Degradation and Stability* 95 (2010) 2082–2087.

**D**

**Dali**, Z., Y. H. Bouabdasselem, N. Bettahar, Élimination des composés organiques par des argiles locales, C. R. Chimie 9 (2006) 1295–1300.

**Daoudi**, E.M., Boughaleb, Y., El Gaini, L., Meghea, I., Bakasse, M., Modeling of alkyl quaternary ammonium cations intercalated into montmorillonite lattice. Materials Research Bulletin. 48 (2013)1824-1829.

**Djebbar**, M., Argile de Maghnia : purification et adsorption de polluants. Thèse doctorat, Université d'Oran (2014).

**Djilani**, C., Zaghoudi, R., Modarressi, A., Rogalski, M., Djazi, F., Lallam, A., Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. Chemical Engineering Journal 189–190 (2012) 203–212.

**Diñçer**, A.R., Gunes, Y., Karakaya, N., Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. Journal of Hazardous Materials 141 (2007) 529–535.

**Dögan**. M, Alkan. M, Onganer. Y, Adsorption of methylene blue from aqueous solution onto perlite, Water Air Soil Pollut. 120 (2000) 229–249.

**Donnet**, J.B, The chemical reactivity of carbons .Volume 6, Issue 2 (1968) 161-176.

**Dupin**, J.C., Martinez, H., Guimon, G., Dumitriu ,E., Fechete, L., Intercalation compounds of Mg-Al layered doubles hydroxides with dichlophenac : Different methods of preparation and physico-chemical characterization . Appl. Clay Sci.27 (2004) 95-106.

**E**

**Ehrburger**, P., Guterl, V.C., Rand, B., Yardim, M.Y., Surface properties of carbons for advanced carbonbased composites, in Design and control of structure of advanced carbon materials for enhanced performance. Appleyard Academic Publishers, (2001) 374,385.

**Elkhalifah**, A.E.I., Maitra, S., Bustam, M.A., Murugesan, T., Effects of exchanged ammonium cations on structure characteristics and CO<sub>2</sub> adsorption capacities of bentonite clay. Applied Clay Science. 83–84 (2013) 391–398.

**El Nemr**, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., Khaled, A., Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel. Journal of Hazardous Materials 161 (2009) 102–110

**Ely**, A., Synthèse et propriétés de biosorbants à base d'argiles encapsulées dans des alginates : application au traitement des eaux. Thèse de doctorat, Université de Limoges (2010)

**Ericksona**. K.L., Bostroma T.E, Frosta R.L. A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM Materials Letters 59 (2005) 226– 229.

**Extremera, R.**, Pavlovic, I., Pérez, M.R., Barriga, C., Removal of acid orange 10 by calcined Mg/Al layered double hydroxides from water and recovery of the adsorbed dye. *Chemical Engineering Journal* 213 (2012) 392–400

**Ezquerro, C.S.**, Ric, G.I., Miñana, C.C., Bermejo, J.S., Characterization of montmorillonites modified with organic divalent phosphonium cations. *Applied Clay Science*. 111 (2015) 1-9.

## **F**

**Farahani, M.**, Abdullah. S. R. S, Hosseini. S, Shojaeipour. S, Kashisaz. M. Adsorption based cationic dyes using the carbon active sugarcane bagasse. *Procedia Environmental Sciences* 10 (2011) 203-208.

**Ferreira. O.P.**, Alves. O.L., Gouveia. D.X., Souza. F.A.G., Depaiva J., Mendes. F.J, Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds. *J. Solid State Chem.*, 177 (2004) 3058–3069.

**Freundlich. H.M.F.**, Ueber die adsorption in losungen, *Z. Phys. Chem. (Leipzig)* 57A (1906) 385–470.

## **G**

**Gao, Y.**, Yue, Q., Xu, S., Gao, B., Li, Q., Yu, H., Preparation and evaluation of adsorptive properties of micro-mesoporous activated carbon via sodium aluminate activation. *Chemical Engineering Journal* 274 (2015) 76–83.

**Gaombalet, J.**, Le gonflement des argiles et ses effets ouvrages souterrains de stockage LE, thèse doctorat, Ecole Polytechnique (2004).

**Garg, V.K.**, Gupta, R., Yadav, A.B., Kumar, R., Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 89 (2003) 121-124

**Gérand. E.**, Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaire macroporeuses, thèse de doctorat, Université Palaise Pascal (2006)

**Goh. K.H.**, Lim. T.T, Dong. Z, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions; A review. *Water research* 42 (2008) 1343-1368

**Gregoire. B.**, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, thèse de doctorat, Ecole doctorale SESAMES (2012).

**Grim, R.E.**, *Clay Mineralogy. Science*. 135 (1962) 890.

**Guo, Y.**, Zhu, Z., Qiu, Y., Zhao, J., Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect. *Chemical Engineering Journal* 219 (2013) 69–77

**H**

**Hadoun**, H., Sadaouib, Z., Souamia, N., Sahela, D., Toumert, I., Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> chemical activation. *Applied Surface Science* 280 (2013) 1-7

**Hameed**, B.H., Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal* (2008)

**Hazzaa**. R, Hussein. M, Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation* (2015), in press.

**He**, H., Ma, L., Zhu, J., Frost, R.L., Theng, B.K.G., Bergaya, F., Synthesis of organoclays: A critical review and some unresolved issues. *Applied Clay Science*. 100 (2014) 22-28.

**Heidari**, A., Younesi, H., Rashidi, A., Ghoreyshi, A., Adsorptive removal of CO<sub>2</sub> on highly microporous activated carbons prepared from Eucalyptus camaldulensis wood: Effect of chemical activation. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 579–588.

**Ho**, Y.S., McKay, G., Wase, D.A.J., Foster, C.F., Study of the sorption of divalent metal ions on to peat. *Adsorption Science Technology* 18 (2000) 639–650.

**Ho**, Y.S., Removal of copper ions from aqueous solution by tree fern. *Water Res* 37 (2003) 2323–2330.

**J**

**Jazja**, N., étude de matériaux argileux Albanais caractérisation d'une bentonite magnésium, impacte de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité. Thèse Doctorat, Université d'Orléans (2003)

**Jeenpadiphat**, S., Tungasmita, D.N., Acid-activated pillar bentonite as a novel catalyst for the esterification of high FFA oil. *Powder Technology*. 237 (2013)634-640.

**K**

**Kansal**, S.K., Ali, A.H., Kapoor, S., Photocatalytic decolorization of bieberich scarlet dye in aqueous phase using different nanophotocatalysts. *Desalination*. 259 (2010) 147–155.

**Kaouah**, F., Boumaza, S., Berrama, T., Bendjama, Z., Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for the removal of Basic Red 46 », *Journal of Cleaner Production* 54 (2013) 296-306.

**Karakaya**, M.Ç., Karakaya, N., Bakır, S., Some properties and potential applications of the Na- and Ca-bentonites of ordu (N.E. Turkey). *Applied Clay Science*. 54 (2011) 159-165.

**Karaoglu, M.H.,** Dogan, M., Alkan, M., Kinetic analysis of reactive blue 221 adsorption on kaolinite. *Desalination* 256 (2010) 154-165.

**Kıranşan, M.,** Darvishi, R., Soltani, C., Hassani, A., Karaca, S., Khataee, A., Preparation of cetyltrimethylammonium bromide modified montmorillonite nanomaterial for adsorption of a textile dye. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 45 (2014) 2565–2577

**Khaled, A.,** El Nemr, A., El-Sikaily A., Abdelwahab, O., Removal of Direct N Blue-106 from artificial textile dye effluent using activated carbon from orange peel: Adsorption isotherm and kinetic studies. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 100–110

**Khehra, M.S.,** Saini, H.S., Sharma, D.K., Chadha, B.S., Chimni, S., Biodegradation of azo dye C.I. Acid Red 88 by an anoxic–aerobic sequential bioreactor. *Dyes Pigm.* 70 (2006) 1–7.

**Kundu, A.,** Gupta, B.S., Hashim, M.A., Redzwan, G., Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating. *Journal of Cleaner Production* xxx (2014) 1-8

**Kyzas, G.Z.,** Lazaridis, N.K., Mitropoulos, A.Ch.. Removal of dyes from aqueous solution with untreated coffee residues as potential low-cost adsorbents: Equilibrium, reuse and thermodynamic approach. *Chem. Eng. J.* 189 (2012) 148-159.

### **L**

**Lagergren, S.,** Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar* 24 (1898) 1–39

**Langmuir, I.,** The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295

**Le Pluart, L.,** Nano composites 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)

**Li, Y, Liu, C, Chiou, C,** Adsorption of Cr (III) from wastewater by wine processing waste sludge. *J. Colloid Interf. Sci.* 273 (2004) 95–101.

**Liao, P.,** Ismael, Z.M., Zhang, W., Yuan, S., Bao, J., Adsorption of dyes from aqueous solutions by microwave modified bamboo charcoal. *Chemical Engineering Journal* 195–196 (2012) 339–346.

**Liou, T.H.** Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass-based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.* 158 (2010) 129–142.

**Luo, Z.,** Gao, M., Yang, S, Yang, Q.,. Adsorption of phenols on reduced-charge montmorillonites modified by bispyridinium dibromides: Mechanism, kinetics and thermodynamics studies. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 482 (2015) 222–230.

**Lva, L., Heb, J., Weib, M., Evansb, D.G., Zhoua, Zh.,** Treatment of high fluoride concentration water by Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Water research* 41 (2007) 1534-1542.

## *M*

**Ma, X., Ouyang, F.,** Adsorption properties of biomass-based activated carbon prepared with spent coffee grounds and pomelo skin by phosphoric acid activation. *Applied Surface Science* 268 (2013) 566–570.

**Malik, R., Ramteke, D.S., Wate, S.R.,** Adsorption of malachite green on groundnut shell waste based powdered activated carbon. *Waste Management* 27 (2007) 1129–1138

**Marin, M.O., Gonzaleza, C., Macias, A., Serrano, V.G.,** Preparation of activated carbon from cherry stones by physical activation in air. Influence of the chemical carbonisation with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 94 (2012) 131–137.

**Menezes dos Santos, R.M., Lima Gonçalves, R.G., Constantino, V.R.L., Marciano da Costa, L., Mendes da Silva, L.H., Tronto, J., Pinto, F.G.,** Removal of Acid Green 68:1 from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides. *Applied Clay Science* 80–81 (2013) 189–195

**Meunier.,** 2002. Argiles. Edition scientifique GB.

**Meyn, M., Beneke, K., Lagaly, G.,** Ion-exchange reactions of layered doubles hydroxides. *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201-5207.

**Morimoto. K, Tamura. K, Lyi. N, Ye. J, Yamada. H,** Adsorption and photodegradation proprieties of anionic dyes by layered doubles hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 72 (2011) 1037-1045

**Muniandy, L., Adam, F., Mohamed, A.R.,** The synthesis and characterization of high purity mixed microporous/ mesoporous activated carbon from rice husk using chemical activation with NaOH and KOH. *Microporous and Mesoporous Materials* 197 (2014) 316–323.

## *N*

**Nahil, M.A., Williams, P.T.,** Pore characteristics of activated carbons from the phosphoric acid chemical activation of cotton stalks. *Biomass and Bioenergy* 37 (2012) 142 -149.

**Nandi, B.K., Goswami, A., P, M.K.,** Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. *J. Hazard. Mater.,* 16 (2009) 387–395

**Nguyen, V.N., Nguyen, T.D.C., Dao, T. P., Tran, H.T., Nguyen, D.B., Ahn, D.H.,** Synthesis of organoclays and their application for the adsorption of phenolic compounds from aqueous solution. *Industrial and Engineering Chemistry.* 19 (2013) 640–644.

**Nor**, N.M., Chung, L.L., Teong, L.K., Mohamed, A., Synthesis of activated carbon from lignocellulosic biomass and its applications in air pollution control-a review. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 1 (2013) 658–666.

### **O**

**Occelli**, M.L., Olivier, J.P., Auroux, A., Eckert, H., Basicity and prosity of a calcined hydrotalcite-type material from nitrgen porosimetry and adsorption microcalmetry methods. *Chem.Mater.* 15 (2003) 4231-4238

### **P**

**Pálková**, H., Hronský, V., Jankovič, L., Madejová, J., The effect of acid treatment on the structure and surface acidity of tetraalkylammonium-montmorillonites. *Colloid and Interface Science.* 395 (2013) 166–175.

**Pálková**, H., Jankovič, L., Zimowska, M., Madejová, J., Alterations of the surface and morphology of tetraalkyl-ammonium modified montmorillonites upon acid treatment. *Colloid and Interface Science.* 363 (2011) 213–222.

**Palmer**, S. J., & Frost, R. L., Use of hydrotalcites for the removal of toxic anions from aqueous solutions. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 49 (2010) 8969–8976.

**Park**, Y., Ayoko, G.A., Kurdi, R., Horváth, E., Kristóf, J., Frost, R.L., Adsorption of phenolic compounds by organoclays: Implications for the removal of organic pollutants from aqueous media. *Colloid and Interface Science.* 406 (2013) 196–208.

**Pavan**, P.C., Crepaldi, E.L., Gomes, G., Valim, J.B., Adsorption of sodium dodecylsulfate on a hydrotalcite-like. (1999).

**Pereira de Sà**, F, Cunha. B.N, Nunes. L.M, Effect of pH on the adsorption of Sunset Yellow FCF food dye into a layered double hydroxide (CaAl-LDH-NO<sub>3</sub>), *Chemical Engineering Journal* 215–216 (2013) 122–127

**Perez-Lopez**, O.,W., Senger, A., Marcilio, N.,R., Lansarin, M.,A.,.. Effect of composition and thermal pretreatment on properties of NiMgAl catalysts for CO<sub>2</sub> reforming of methane, *Appl. Catal. A* 303 (2006) 234–244.

**Pérez-Ramírez**, J., S. Abelló, and N.M. van der Pers, Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry - A European Journal*, **13**(3) (2007) 870-878.

**Pezoti**, O., Cazetta, A.L., Souza, I.P., Bedin, K.C., Martins, A.C., Silva, T.L., Almeida, V.C., Adsorption studies of methylene blue onto ZnCl<sub>2</sub>-activated carbon produced from buriti shells (*Mauritia flexuosa* L.). *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 20 (2014) 4401–4407.

**Purkait**, M.K., S DasGupta, S., De, S., Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant. *Separation and Purification Technology.* 37 (2004) 81-92.

**R**

**Radovic, L.,** Castilla, R.M., Utrilla, C.R., Chemistry and Physics of Carbon. (2001)

**Rangabhashiyam, S.,** Selvaraju, N., Adsorptive remediation of hexavalent chromium from synthetic wastewater by a natural and ZnCl<sub>2</sub> activated Sterculia guttata shell. Journal of Molecular Liquids 207 (2015) 39–49.

**Rao, M.M.,** Reddy, B.R., Jayalakshmi, M., Jaya, V.S., Sridhar, B., Hydrothermal synthesis of Mg–Al hydrotalcites by urea hydrolysis. J. Mater Research Bulletin 40 (2005) 347–359.

**Reffas, A.,** Bernardeta, V., Davida, B., Reinerta, L., Bencheikh Lehocineb, M., Duboisc, M., Batissec, N., Duclauxa, L., Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. Journal of Hazardous Materials 175 (2010) 779–788

**Reichle, W.T.,** Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite. Solid State Ionics 22 (1986) 135–141.

**Rivera-Utrillaa, J.,** Méndez-Diaza, J., Sanchez-Poloa M., Removal of the surfactant sodium dodecylbenzenesulphonate from water by simultaneous use of ozone and powdered activated carbon: Comparison with systems based on O<sub>3</sub> and O<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Water research 40 (2006) 1717 – 1725

**Robinsong, T.,** McMullan, G., Marchant, R., Nigam, P., Remediation of Dyes in Textile Effluent: A Critical Review on Current Treatment Technologies with a proposed Alternative, Bioresour. Technol. 77 (2001) 247-255

**Rodriguez-Chianga, L.M.,** Llorcab, J., Dahl, O.P., Effect of Fe–Zn–Mg–Al hydrotalcites on the methane potential of synthetic sulfate-containing wastewater. Journal of Water Process Engineering 10 (2016) 120–127

**Rodriguez-Sarmiento, D.C.,** Pinzon-Bello, J.A., Adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate on organophilic bentonites. Applied Clay Science 18 (2001) 173–181

**Rouquerol, F.,** Rouquerol, J., Sing, k., Adsorption by Powders and porous Solids, Principles, Methodologie and Application, Academic Press, London, 1999.

**Ruan. X,** Huang. S, Chen. H, Qian. G, Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide, Applied Clay Science 72 (2013) 96–103

**S**

**Sahnoun, S.,** Synthèses, caractérisations et applications des argiles Organophiles. Mémoire de magister, Université Farhet Abbas Sétif-1-(2011).

**Salimi, K.,** Rzaev, Z.M.O., Piškina., E., Functional organo-Mt/copolymer nanoarchitectures. XXII. Interlamellar graft copolymerisation of l-lactic acid onto poly (maleic anhydride-alt-1-

octadecene) in the presence of different clays as catalyst-nanofillers. *Applied Clay Science*. 101 (2014) 106–118.

**Saygili, H.**, Güzel, F., Onal, Y., Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. *Journal of Cleaner Production* 93 (2015) 84-93.

**Shen., Y.**, Phenol sorption by organoclays having different charge characteristics. *Colloids and Surfaces. A: Physicochem. Eng.* 232 (2004) 143–149.

**Subramaniana, S.**, Pandec, G., Weireldd, G.D., Giraudona, J., Franc, J., Lamoniera, O., Batrac, V.S., Sugarcane bagasse fly ash as an attractive agro-industry source for VOC removal on porous carbon. *Industrial Crops and Products* 49 (2013) 108– 116.

**Sun, Z.**, Jin, L., Shi, W., Wei, M., & Duan, X., Preparation of an anion dye intercalated into layered double hydroxides and its controllable luminescence properties. *Chemical Engineering Journal* 161 (2010) 293–300

**Sun, Y.**, Yue, Q., Gao, B., Li, Q., Huang, L., Yao, F., Xu, X., Preparation of activated carbon derived from cotton linter fibers by fused NaOH activation and its application for oxytetracycline (OTC) adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science* 368 (2012) 521–527

**Stanimirova, T.** and V. Balek, Characterization of layered double hydroxide Mg-Al-CO<sub>3</sub> prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 94(2) (2008) 477-481.

## *T*

**Tang, P.**, Feng, Y., & Li, D., Improved thermal and photostability of an anthraquinone dye by intercalation in a zinc–aluminum layered double hydroxides host. *Dyes and Pigments* 90 (2011) 253–258.

**Taoa, Q.**, Zhanga, Y., Zhanga, X., Yuan, P., He, H., Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 708–715

**Tessier, D.**, Étude expérimentale de l'organisation des matériaux argileux, hydratation, gonflement et structuration au cours de la dessiccation et de la humectation. (1984) 33-34.

**Theydana, S.K.**, Ahmed, M.J., Adsorption of methylene blue onto biomass-based activated carbon by FeCl<sub>3</sub> activation: Equilibrium, kinetics, and thermodynamic studies. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 97 (2012) 116–122

**Tong, D.S.**, Zhou, C.H., Li, M.Y., Yu, W.H., Beltramini, J., Lin, C.X., Xu, Z.P., Structure and catalytic properties of Sn-containing layered double hydroxides synthesized in the presence of dodecylsulfate and dodecylamine, *Appl. Clay Sci.* 48 (2010) 569–574.

**Toor, M.**, Jin, B., Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing diazo dye. *Chemical Engineering*. 187 (2012) 79–88.

**Tyagi B.**, Ch. D. Chudasama, R. V. Jasra, Determination of structural modification in acid activated montmorillonite clay by FT-IR spectroscopy, *Spectrochimica Acta Part A* 64 (2006) 273–278.

**U**

**Un**, U.T., Ate, F., Erginel, N., Ozcan, O., Oduncu, E., Adsorption of Disperse Orange 30 dye onto activated carbon derived from Holm Oak (*Quercus Ilex*) acorns: A 3k factorial design and analysis. *Journal of Environmental Management* 155 (2015) 89-96

**V**

**Valix**, M., Cheung, W.H., McKay, G., Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption. *Chemosphere* 56 (2004) 493–501.

**Vimonses**, V., Lei, S., Jin, B., Chow, C.W.K., Saint, C., Kinetic study and equilibrium isotherm analysis of Congo Red adsorption by clay materials. *Chemical Engineering*.148 (2009) 354-364.

**Vipulanandan**, C., Mohammed, A.S., Hyperbolic rheological model with shear stress limit for acrylamide polymer modified bentonite drilling muds. *Petroleum Science and Engineering*. 122 (2014) 38-47.

**W**

**Wang**. X, Wua. P, Lu. Y, Huang. Z, Zhu. N, Lin. C, Dang. Z, NiZnAl layered double hydroxides as photocatalyst under solar radiation for photocatalytic degradation of orange G, *Separation and Purification Technology* 132 (2014) 195–205

**X**

**Xu**. J., Chen. L., Qu. H., Jiao. Y., Xie. J., Xing. G., Preparation and characterization of activated carbon from reedy grassleaves by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Applied Surface Science* 320 (2014) 674–680.

**Y**

**Yaneva**, Z., Koumanova, B., Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *Journal of Colloid and Interface Science* 293 (2006) 303–311.

**Yang**, K, Peng, J., Srinivasakannan, C., Zhang, L., Xia, H., Duan, X, Preparation of high surface area activated carbon from coconut shells using microwave heating. *Bioresource Technology* 101 (2010) 6163–6169.

**Yang, S., Gao, M., Luo, Z.,** Adsorption of 2-Naphthol on the organo-montmorillonites modified by Gemini surfactants with different spacers. 256 (2014) 39–50.

**Yang, S., Gao, M., Luo, Z., Yang, Q.,** The characterization of organo-montmorillonite modified with a novel aromatic-containing gemini surfactant and its comparative adsorption for 2-naphthol and phenol. Chemical Engineering Journal. 268 (2015) 125–134.

**Yang, W., Kim, Y., Liu, T.P.K., Sahimi, M., Tsotsis, T.T. ,** A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxide. Chem.Eng.Sci.57 (2002) 2945-2935.

**Yorgun, S., Yıldız, D.,** Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 000 (2015) 1-10.

**You, Y., H. Zhao, G. F. Vance,** hybrid organic-inorganic derivatives of layered double Hydroxides and dodecylbenzensulfonate : preparation and adsorption characteristics. J. Mater. Chem 12 (2002) 907–912.

### **Z**

**Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M.,** Kinetic analysis of 2, 4, 5-trichlorophenol adsorption onto acid-activated montmorillonite from aqueous solution. Mineral Processing. 100 (2011) 72-78.

**Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M., Sahnoun, S., Tiar, C., Gomri, F.,** Adsorption characteristics, isotherm, kinetics, and diffusion of modified natural bentonite for removing the 2,4,5-trichlorophenol. Applied Clay Science. 90 (2014) 81–87.

**Zaghouane-Boudiaf, H., Boutahala, M.,** Preparation and characterization of organo-montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. Advanced Powder Technology. 22 (2011) 35–740.

**Zhang, L., Zhang, B., Wu, T., Sun, D., Li, Y.,** Adsorption behavior and mechanism of chlorophenols onto organoclays in aqueous solution. Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 484 (2015) 118–129

**Zhang, Y.X., Hao, X.D., Kuanga, M., Zhaoc, H., Wen, Z.Q.,** Preparation, characterization and dye adsorption of Aunanoparticles/ZnAl layered double oxides nanocomposites. Applied Surface Science 283 (2013) 505– 512

**Zheng, S., Sun, Z., Park, Y., Ayoko, G.A., Frost, R.L.,** Removal of bisphenol A from wastewater by Ca-montmorillonite modified with selected surfactants. Chemical Engineering Journal 234 (2013) 416–422

**Zhou, Y., Lu, P., Lu, J.,** Application of natural biosorbent and modified peat for bisphenol a removal from aqueous solutions, Carbohydr. Polym. 88 (2012) 502–508.

**Zhu, H., Wang, L., Tang, P., Feng, Y., Li, D.,** Improving thermal stability and light fastness of acid red 114 by incorporating its anions in a ZnAl- layered double hydroxides matrix, Particuology 10 (2012) 503-508

## **Résumé :**

Ce travail repose sur la synthèse des bentonites organophiles, des hydroxydes doubles lamellaires (*HDLs*) et des charbons actifs synthétisés à base des résidus de l'agriculture et leurs applications dans l'adsorption de polluants organiques.

Pour mieux identifier ces matériaux nous les avons caractérisés par diffraction des rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge IRTF et analyse structurale par B.E.T.

L'adsorption du tensioactif, dodecyl benzène sulfonate sodium (*SDBS*), et du colorant, Biebrich Scarlet (BS), a été réalisée sur les matériaux précédemment synthétisés. L'étude de l'adsorption des deux molécules a montré que les différents matériaux préparés, moyennant certaines conditions sont de bons adsorbants.

**Mots clés :** pollution, tensioactif, colorant, minéraux argileux, adsorption.

## **Abstract:**

This work is based on the synthesis of organophilic bentonites, layered double hydroxides (LDHs) and activated carbons synthesized from agricultural residues and their applications in the adsorption of organic pollutants.

For identification of these materials we have characterized them by X-ray diffraction (XRD), FTIR infrared spectroscopy and structural analysis by B.E.T.

Adsorption of tensioactif, sodium dodecyl benzene sulphonate (SDBS), and the dye, Biebrich Scarlet (BS), was performed on the previously synthesized material. The study of the adsorption of the two molecules showed that different materials prepared, under certain conditions are good adsorbents.

**Key words:** pollution, tensionactif, dye, clay minerals, adsorption.

## **ملخص:**

يستند هذا العمل على تحضير مواد عبارة عن طين أوركائوفيلي، هيدروكسيدات الطبقات المزدوجة (LDHs) و كربون منشط مستخرج من المخلفات الزراعية وتطبيقاتها في ادمصاص الملوثات العضوية.

لتحديد خصائص هذه المواد استعملنا تقنيات مختلفة DRX ، FTIR و B.E.T .

أجريت على المواد التي تم تحضيرها ادمصاص نوعين من الملوثات العضوية: tensioactif ، SDBS، وملون، BS. قد أظهرت هذه الدراسة أن هذه المواد المحضرة هي مواد ادمصاص جيدة.

**مفتاح:** التلوث، tensioactif ، ملون، المعادن الطينية، الادمصاص