

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1

FACULTE DE TECHNOLOGIE

THESE

Présentée au Département de génie des procédés

Pour l'obtention du diplôme de

DOCTORAT EN SCIENCES

Filière : Génie des procédés

Option : Génie chimique

Par

M^{eme} : SAHNOUN Sousna

THEME

Etude des propriétés physico-chimiques des surfaces de structure lamellaire. Elimination des micropolluants.

Soutenue le 26/12/2018 devant le Jury:

BOUGUETTOUCHA Abdallah	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Président
BOUTAHALA Mokhtar	Professeur	Univ. F. Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
MERROUCHE Abdallah	Professeur	Univ. M. Boudiaf Msila	Examineur
CHEBLI Derradji	M.C.A	Univ. F. Abbas Sétif 1	Examineur
REFFAS Abdelbaki	M.C.A	Univ. M. Boudiaf Msila	Examineur
BAKIRI Zahir	M.C.A	Univ. Constantine-3-	Examineur

REMERCIEMENTS

Je remercie avant tout Allah qui m'a aidé à accomplir ce modeste travail.

Au cours de ces années, j'ai été encadrée par le Pr Boutahala Mokhtar, je tiens à le remercier pour son encadrement et sa disponibilité .

Je tiens particulièrement à exprimer toute ma gratitude à tous les membres de jury qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.

J'adresse mes remerciements également à tous les membres du laboratoire LGPC, chercheurs, technicien , ingénieur avec qui j'ai eu le plaisir de travailler.

Enfin, je remercie toute ma famille pour m'avoir encadré et soutenu durant ces années. Je remercie particulièrement mes parents qui m'ont accompagné tout au long de mon parcours et sans lesquels je n'aurais probablement pas fait cette thèse.

Enfin, je tiens à remercier profondément mon marie qui m'a soutenu pendant ces années.

Dédicaces

A ma chère mère, à mon cher père, je dédie ce travail.

Je dédie ce travail également à mes chers frères et sœurs.

A ma fille Alaâ.

A mon marie.

Table des matières

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Introduction générale	1

Chapitre I : Étude bibliographique

I.1 La pollution des eaux par les colorants et les produits pharmaceutiques.....	4
I.2 Les colorants	4
I.3 Les produits pharmaceutiques	6
I.4 Les méthodes de traitement pour l'élimination des colorants et les produits pharmaceutiques.....	8
I.5 Le processus d'adsorption	12
I.6 Les matériaux adsorbants	14
I.6.1 Les minéraux argileux.....	14
I.6.2 Les polymères.....	20
I.7 Les mécanismes d'absorption des contaminants sur les adsorbants.....	23
I.8 La Désorption (régénération).....	24

Chapitre II : Matériels et méthodes

II.1 Préparation des adsorbants.....	25
II.1.1 Préparation des bentonites organophiles.....	25
II.1.1.1 La purification de la bentonite.....	25
II.1.1.2 Préparation de la bentonite sodique (NaB).....	25
II.1.1.3 Échange ionique de la bentonite sodique par l'alkyl d'ammonium.....	26
II.1.2 Préparation de l'hydrotalcite MgAl-CO ₃	27
II.1.3 Préparation de MgAl-CO ₃ calciné (CaMgAl).....	28
II.1.4 Synthèse de la polyaniline (PANI)	28
II.1.5 Synthèse des composites à base de la polyaniline.....	28
II.2 Techniques de caractérisation.....	29
II.2.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	29

II.2.2	Diffraction des rayons X.....	30
II.2.3	Analyse thermogravimétrique (ATG/DTA).....	30
II.2.4	L'analyse texturale par adsorption d'azote.....	30
II.2.5	Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	32
II.2.6	La capacité d'échange cationique (C.E.C).....	32
II.2.7	Détermination des points isoélectriques des argiles et des composites (Point de zéro charge, pH_{PZC}).....	33
II.3.	Les polluants modèles.....	33
II.3. 1	Tartrazine.....	33
II.3. 2	L'acide salicylique.....	34
II.4	Etude d'adsorption.....	35
II.4.1	Etablissement de la courbe d'étalonnage.....	35
II.4.2	Protocole expérimentale d'adsorption.....	36
II.4.2.1	Effet du pH.....	36
II.4.2.2	La cinétique d'adsorption.....	37
a-	Le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO).....	37
b-	Le modèle pseudo-second ordre (PSO).....	37
c-	Le modèle de diffusion intraparticule.....	38
II.4.2.4	Les isothermes d'adsorption.....	38
a-	Le modèle de Langmuir.....	39
b-	Le modèle de Freundlich.....	39
II.4.2.3	Effet de la température.....	40
II.5	Désorption et régénération des composites.....	40

Chapitre III : Résultats de caractérisation

III-1	La Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	42
III-1-1	Analyse par IRTF des bentonites.....	42
III-1-2	Analyse par IRTF des des MgAl-CO ₃ et CaMgAl.....	44
III-1-3	Analyse par IRTF des composites.....	45
a-	Analyse par IRTF de PANI, MgAl-CO ₃ -PANI et CaMgAl-PANI.....	45
b-	Analyse par IRTF de Chitosane et Chitosane-PANI (Cht-PANI).....	46

III-2 La diffraction de rayons X (DRX).....	47
III-2-1 Analyse par DRX des bentonites organophiles	47
III-2-2 Analyse par DRX des MgAl-CO ₃ et CalMgAl	49
III-2-3 Analyse par DRX des composites	50
a-Analyse par DRX de PANI, MgAl-CO ₃ -PANI et CalMgAl-PANI.....	50
b-Analyse par DRX de Chitosane et Chitosane-PANI (Cht-PANI).....	51
III-3 Analyse thermogravimétrique (ATG /DTG).....	52
III-3-1 Analyse thermogravimétrique des bentonites organophiles.....	52
III-3-2 Analyse thermogravimétrique des MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	53
III-3-3 Analyse thermogravimétrique des composites	54
a-Analyse thermogravimétrique de PANI, MgAl-CO ₃ -PANI et CalMgAl-PANI...54	
b-Analyse thermogravimétrique de Chitosane et Cht-PAN.....	56
III-4 L'analyse texturale par adsorption d'azote.....	57
III-4-1 L'analyse texturale par adsorption d'azote des bentonites.....	57
III-4-2 L'analyse texturale par adsorption d'azote des MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	57
III-4-3 L'analyse texturale par adsorption d'azote de polyaniline et le composite CalMgAl-PANI	58
III.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	59
III.5.1 Microscopie Electronique à Balayage de MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	59
III.5.2 Microscopie Electronique à Balayage de PANI et les composites	61
III-6 La capacité d'échange cationique (C.E.C) des bentonites.....	64
III-7 Détermination des points isoélectriques (Point de zéro charge, PZC).....	64
III.7.1 Les points isoélectriques des bentonites.....	64
III.7.2 Les points isoélectriques de Mg-Al-CO ₃ et le CalMgAl.....	65
III.7.3 Les points isoélectriques de PANI et les composites.....	65

CHAPITRE IV : Résultats d'adsorption

IV.1 Etude de l'adsorption de la tartrazine (TAR) et l'acide salicylique (AS) par les bentonites Organophiles.....	67
IV.1.1 Effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophile...67	

IV.1.2 Effet de la concentration initiale de TAR et l'AS sur l'adsorption par les bentonites organophiles.....	69
IV.1.3 Cinétiques d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles	70
IV.1.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles.....	72
IV.1.5 Mécanisme d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles	74
IV.1.6 Étude des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles	79
IV.1.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles	80
IV.2 L'adsorption de la tartrazine (TAR) par MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	82
IV.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de TAR sur MgAl-CO ₃ et CalMgAl.	82
IV.2.2 Effet de la concentration initiale de TAR sur l'adsorption par les MgAl-CO ₃ et CalMgAl.	83
IV.2.3 Les cinétiques d'adsorption de TAR sur MgAl-CO ₃ et CalMgAl.	84
IV.2.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption de TAR sur MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	84
IV.2.5 Mécanisme d'adsorption de TAR sur MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	85
IV.2.6 Étude des isothermes d'adsorption de TAR sur MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	86
IV.2.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de TAR sur MgAl-CO ₃ et CalMgAl.....	87
IV.3 L'adsorption de la tartrazine (TAR) et l'acide salicylique (AS) par la polyaniline et les composites	88
IV.3.1 Effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites	88
IV.3.2 Effet de la concentration initiale de TAR et l'AS sur l'adsorption par la polyaniline et les composites	90
IV.3.3 Les cinétiques d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites	92
IV.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites	95

IV.3.5 Mécanisme d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites....	100
IV.3.6 Étude des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites	103
IV.3.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites	104
IV.4. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	105
IV.5 La désorption (régénération).....	108
IV.6 Analyse du mécanisme d'adsorption de tartrazine.....	110
IV.6.1 Analyse du mécanisme d'adsorption de tartrazine sur les bentonites Organophiles	110
IV.6.2 Analyse du mécanisme d'adsorption de tartrazine sur les composites Cht-PANI et CalMgAl-PANI	110
IV.7 Comparaison de la capacité d'adsorption de TAR /AS avec d'autres adsorbants.....	113
Conclusion générale.....	116
Références bibliographiques.....	119

Liste des figures

Chapitre I

Figure I.1 : structure générale d'un colorant azoïque

Figure I.2 : Les quatre principaux types d'isothermes

Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite

Figure I.4 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire

Figure I.5 : Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b)

Figure I.6 : Structure générale de la PANI.

Chapitre II

Figure II.1 : Structure moléculaire de l'ODTMABr

Figure II.2 : Structure chimique de la tartrazine.

Figure II.3 : Structure chimique de l'acide salicylique.

Chapitre III

Figure III.1 : Spectre IRTF des bentonites brute, sodique et organophiles dans le domaine 4000-400 cm^{-1}

Figure III.2 : Spectre IRTF de MgAl-CO_3 et CaMgAl dans le domaine 4000-500 cm^{-1}

Figure III.3 : Spectre IRTF de PANI, MgAl-CO_3 -PANI et CaMgAl-PANI dans le domaine 4000-500 cm^{-1}

Figure III.4 : Spectre IRTF de Cht et Cht-PANI dans le domaine 4000-500 cm^{-1}

Figure III.5: Diffractogrammes des bentonites brute , sodique et Organophiles .

Figure III.6 : Diffractogrammes de MgAl-CO_3 et CaMgAl .

Figure III.7 : Diffractogrammes de MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et PANI.

Figure III.8 : Diffractogrammes de Cht et Cht-PANI.

Figure III.9 : Résultats de ATG (a) et DTG (b) de RB et des organo-bentonites.

Figure III.10. Résultats d'ATG de MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Figure.III.11. Résultats de ATG/ DTG de PANI, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI

Figure III.12 : Résultats de ATG/ DTG de Cht et Cht-PANI.

Figure III.13 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les bentonites : RB, NaB ,1CEC-NaB

Figure III.14 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour le MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Figure III.15 : Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote pour PANI et CalMgAl-PANI

Figure III.16 : MEB de MgAl-CO₃ à l'échelle 200 , 100 et 20 μm

Figure III.17 : MEB de CalMgAl à l'échelle 200 , 50 et 20 μm

Figure III.18 : MEB de PANI à l'échelle 500 , 100 , 20 et 10 μm

Figure III.19 : MEB de MgAlCO₃-PANI à l'échelle 200 , 100 , 50 et 20 μm

Figure III.20 : MEB de MgAlC-PANI à l'échelle 200 , 100 , 50 et 20 μm

Figure III.2 :1 MEB de Cht à l'échelle 200 , 100 , 50 et 20 μm

Figure III.22 : MEB de Cht-PANI à l'échelle 50,20,10 et 5 μm

Figure III.23 : Les points isoélectriques de 1CEC-NaB et NaB

Figure III.24 : Les points isoélectriques de MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Figure III.25 : Les points isoélectriques de PANI est ses composites

Chapitre IV

Figure IV.1 : effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'AS par les bentonites organophiles ($C_{0TAR}=200\text{mg/L}$, $C_{0AS}=100\text{mg/L}$)

Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de TAR et l'As par les bentonites organophiles.

Figure. IV.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles à différentes concentrations.

Figure. IV.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles à différentes concentrations.

Figure IV.5 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles par le modèle de pseudo-deuxième –ordre.

Figure IV.6 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles par le modèle de pseudo-deuxième -ordre .

Figure IV.7 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles par le modèle de la diffusion intraparticule

Figure IV.8 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles par le modèle de la diffusion intraparticule

Figure IV.9 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles

Figure IV.10 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles

Figure IV.11 effet du pH sur l'adsorption de TAR par MgAl-CO_3 et CaMgAl .

Figure IV.12 : effet de la concentration initiale de TAR par les MgAl-CO_3 et CaMgAl .

Figure. IV.13 : La cinétique en fonction de la concentration de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO_3 et CaMgAl

Figure IV.14 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO_3 et CaMgAl par le modèle de pseudo-deuxième –ordre

Figure IV.15 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR MgAl-CO₃ et CalMgAl par le modèle de la diffusion intraparticule.

Figure IV.16 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl .

Figure IV.17 : effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'As par la PANI et les composites (C₀(TAR)=400mg/L, C₀(AS)=100mg/L)

Figure IV.18 : Effet de la concentration initiale de TAR par la PANI et les composites

Figure IV.19 : Effet de la concentration initiale de AS par la PANI et les composites

Figure IV.20 : La cinétique en fonction de la concentration de TAR sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI

Figure IV.21 : La cinétique en fonction de la concentration de l'AS sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

Figure IV.22 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur la polyaniline et les composites par le modèle de pseudo-deuxième –ordre

Figure IV.23 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'AS sur la polyaniline et les composites par le modèle de pseudo-deuxième –ordre

Figure IV.24 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR par la PANI et les composites par le modèle de la diffusion intraparticule.

Figure IV.25 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'AS par la PANI et les composites par le modèle de la diffusion intraparticule.

Figure IV.26 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de TAR et l'AS sur PANI et ses composites .

Figure IV.27 : Effet de la température sur l'adsorption de TAR sur 4CEC-NaB, MgAl-CO₃, CalMgAl et Cht-PANI .

Figure IV.28: Effet de la température sur l'adsorption de l'AS sur les argiles organophiles, PANI, et CalMgAlPANI.

Figure IV.29: Adsorption/désorption de tartrazine par MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI pour les cycles de régénération.

Figure.IV.30 : MEB de Cht-PANI (a) et CalMgAl-PANI (b) après adsorption de tartrazine.

Figure.IV.31 : Spectres IRTF de Cht-PANI avant et après adsorption de tartrazine

Figure.IV.32 : Spectres IRTF de CalMgAl-PANI avant et après adsorption de tartrazine

Liste des tableaux

Chapitre II

Tableau II.1 : Les matériaux préparés et étudiés

Chapitre III

Tableau III.1: les valeurs de CEC des bentonites organophiles

Chapitre IV

Tableau IV.1 : Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles en fonction de la concentration initiale

Tableau IV.2: Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles en fonction de la concentration initiale.

Tableau IV.3 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de TAR sur les organo-bentonites.

Tableau IV.4 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS sur les organo-bentonites.

Tableau IV.5 : résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl en fonction de la concentration initiale

Tableau IV.6: les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la tartrazine sur MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Tableau IV.7 : résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur la polyaniline et les composites .

Tableau IV.8: résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de AS sur la polyaniline et les composites

Tableau IV.9 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la tartrazine sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

Tableau IV.10 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CaMgAl-PANI et Cht-PANI.

Tableau IV.11 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de TAR.

Tableau IV.12 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'AS

Tableau IV.13 : Comparaison de la capacité d'adsorption de TAR par nos adsorbants avec différents adsorbants issus de la bibliographie.

Table IV.14 : Comparaison de la capacité d'adsorption de l'AS par nos adsorbants avec différents adsorbants issus de la bibliographie.

Introduction générale

Introduction générale

Depuis longtemps, la pollution multiple a menacé les différentes sources d'eau. La dégradation de la qualité de l'eau engendre une perturbation globale de l'environnement (Valton., 2012). Pour satisfaire la demande croissante des êtres humains à la modernisation sociale et de satisfaction personnelle, et en raison du développement rapide des industries chimiques et pétrochimiques, les eaux de surface et souterraines sont polluées par divers produits chimiques organiques et inorganiques, tels que des composés phénoliques, des colorants et métaux lourds.

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans nombreuses industries telles que : l'industrie de textile, papeterie, plastique, etc. Ces colorants sont toxiques et ils peuvent colorer les eaux de rejets qu'il est nécessaire de traiter avant leur rejet. De plus, la plupart des colorants synthétiques ne sont pas biodégradables et peuvent engendrés un risque pour notre santé et de nuisances pour notre environnement (Crini et Badot., 2007).

En outre, il existe une nouvelle forme de pollution des eaux : les substances pharmaceutiques. Les causes de la présence de produits pharmaceutiques à l'état de traces dans l'environnement sont multiples. Les médicaments sont excrétés par les patients sous forme de métabolites après transformation par l'organisme, et peuvent se retrouver dans le milieu naturel via les égouts et les stations d'épuration, ainsi que des médicaments non utilisés liés au rejet direct par le patient. Les rejets des hôpitaux sont une source importante de la présence de certains médicaments dans l'environnement. Les produits vétérinaires causent aussi la présence de produits pharmaceutiques dans les eaux superficielles et dans l'eau souterraine (Togola et al. 2008). Il existe encore d'autres sources de rejets, telles que les émissions des usines de production de médicaments.

Il existe différentes techniques utilisées dans l'élimination des colorants des eaux usées, telles que l'adsorption, la coagulation, l'oxydation avancée et la séparation membranaire (Mustafa et al. ,2014).

Les méthodes communes utilisées pour la dépollution des eaux usées, ciblant des produits pharmaceutiques, basées soit sur la filtration ou le traitement biologique sont des méthodes inappropriées (Raki'ca et al. 2014). Il est souvent recommandé d'utiliser des procédures de traitement complémentaires, telles que la filtration membranaire, l'osmose inverse et

Introduction générale

l'utilisation de charbons actifs avec les méthodes classiques dans l'élimination des composés pharmaceutiques dans les eaux usées, car ces composés ne sont pas complètement éliminés lors des traitements (*Rakić et al. 2014*).

L'adsorption par le charbon actif est une méthode efficace pour traiter l'eau. Les charbons actifs sont couramment utilisés comme adsorbants. Toutefois, leur coût initial et leur coût de régénération ont limité leur utilisation comme adsorbant, et rend le processus peu rentable pour les applications industrielles (*Venkat et al. 2007*). Pour cette raison, les recherches sont axées sur l'utilisation d'adsorbants de faible coût, réutilisables, disponibles localement, adsorbants biodégradables fabriqués à partir des sources naturelles (*Mudhoo et Beekaroo.,2011*).

L'objectif de ce travail est l'étude de l'adsorption de la tartrazine et l'acide salicylique sur les argiles, anionique et cationique, et sur les composites à base de bio polymère- polymère synthétique –argiles.

Ce travail est présenté en quatre chapitres. Le premier chapitre présente des notions liées à la pollution de façon générale et aux colorants et les composés pharmaceutiques de façon particulière. Puis, nous posons les notions théoriques décrivant le phénomène d'adsorption. Nous présentons ensuite, une étude bibliographique approfondie sur la structure et la nomenclature des matériaux argileux en général, afin de mieux distinguer les spécificités de la bentonite et les HDLs. Nous présentons aussi, les polymères d'une façon générale, le chitosane et la polyaniline d'une façon un peu particulière.

Dans le deuxième chapitre, nous présentons les différents adsorbants employés ainsi que les différents modes opératoires concernant la synthèse et la préparation. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyse et les protocoles expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.

Le troisième chapitre présente les différents résultats de caractérisation des matériaux employés au cours de cette thèse. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse texturale par BET, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Introduction générale

Le quatrième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de la tartrazine et l'acide salicylique sur les matériaux synthétisés. En premier lieu, une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres (pH, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température). Cette première partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour l'adsorption de la tartrazine et l'acide salicylique. Nous avons aussi établi les isothermes d'adsorption et appliqué les modèles de Freundlich et Langmuir et testé la régénération pour quelques matériaux.

Et enfin, ce travail se termine par une conclusion générale. Elle résume les principaux résultats obtenus lors de cette étude.

Chapitre I :
Étude bibliographique

I.1. La pollution des eaux par les colorants et les produits pharmaceutiques

La pollution de l'eau est le problème majeur de l'environnement. Cette pollution de l'eau résulte de l'utilisation de différents types de produits chimiques utilisés dans le secteur agricole (herbicides, pesticides, engrais), de l'utilisation de détergents et de savons par les êtres humains dans la vie quotidienne et de la pollution engendrée par les secteurs industriels (galvanoplastie, mines et autres industries chimiques) qui libèrent des produits chimiques hautement toxiques (*Pandey, 2017*).

Les colorants synthétiques sont largement utilisés dans de nombreux secteurs industriels, tels que l'alimentation, le textile, le papier, le caoutchouc, les plastiques, les cosmétiques et les produits pharmaceutiques. Ces industries ont déversé de grandes quantités des eaux usées dans les cours d'eau sans aucun traitement antérieur. Ces rejets constituent une source très importante de pollution et conduisent à la détérioration de la santé humaine et environnementale. La protection des milieux et l'amélioration de la qualité de l'eau par l'élimination des colorants des effluents industriels sont devenues de plus en plus sévères ces dernières années (*Bentahar et al. 2018*).

Les produits pharmaceutiques et médicaux sont aussi une source importante de la contamination de l'eau. Le travail de *Akhtaret al., 2015* présente la concentration de quelques produits pharmaceutiques (amoxicilline, caféine, diclofénac, ibuprofène ...etc) fréquemment détectés dans différentes sources et les effluents de l'eau.

D'après plusieurs études qui ont été réalisées dans la bibliographie, *Jones et al., 2005* a revu que les effets à court terme sur la santé humaine résultant de la présence de faibles concentrations de produits pharmaceutiques dans l'eau de boisson sont extrêmement faibles.

I.2 Les colorants

On peut définir les colorants comme des composés organiques qui ont une couleur et qu'ils sont utilisés pour donner de la couleur à différents substrats comme (*Ngulube et al., 2017*) le papier, les cosmétiques, les médicaments, les produits alimentaires, les plastiques, les textiles, les industries de l'imprimerie et de la teinture. Les colorants sont essentiellement des composés chimiques qui peuvent se fixer sur des surfaces ou des tissus pour donner de la couleur (*Yagub et al., 2014*).

Il existe plusieurs manières de classer les colorants commerciaux. Ils peuvent être classés en termes de méthodes d'application, de couleur et de structure. La classification basée sur l'application est souvent favorable, en raison de la complication de la nomenclature des couleurs à partir de leur structure chimique. Selon la classification chimique, on trouve : les colorants azoïques, les colorants triphénylméthanes, les colorants indigoïdes, les colorants anthraquinoniques et les colorants nitrés et nitrosés (Yagub et al.,2014).

La catégorie des colorants azoïques est la plus répandue sur le plan de l'application, parce qu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes (Robert et al.,2000 ; Guillard et al.,2003).

Le groupe fonctionnel azo (-N=N-) est le groupe qui caractérise les colorants "azoïques", ce groupe relie deux groupements alkyles ou aryles identiques ou non (azoïque symétrique et dissymétrique).

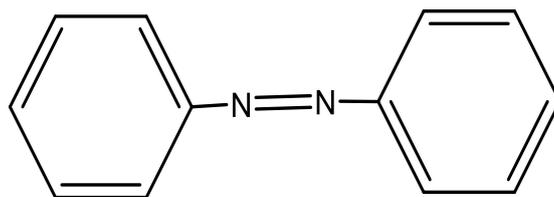


Figure I.1: structure générale d'un colorant azoïque

La contamination due aux colorants azoïques pose un grave problème de santé publique, car ils peuvent être toxiques et cancérigènes (Pirkarami et al.,2013).En plus, des réactions allergiques, dermatologiques, etc peuvent être causées par quelques colorants dispersés (Hammami.,2008).Les groupements azoïques dans certains colorants acides sont à la base de leur toxicité. Par réduction de ces groupements, ils libèrent des amines aromatiques qui provoquent l'apparition des tumeurs chez l'homme (Arroussi.,2013). Les colorants posent également de nombreux problèmes environnementaux graves car ils sont généralement stables à la lumière, aux agents oxydants, ainsi que de leurs propriétés non biodégradables (Pirkarami et al.,2013).

Parmi les colorants azoïques, on trouve la tartrazine (la molécule cible de notre travail). Ce colorant fait partie des colorants synthétiques mono azoïques. La tartrazine est un colorant alimentaire synthétiques utilisés dans une grande catégorie des produits tels que : jus, glaces , champoings, gélules, sirops (Houdjedj.,2012) . La tartrazine a certains effets nocifs, tels que le

purpura, et la vascularite, l'asthme et l'urticaire (*Ahmed et al., 2015*). Depuis, il est considéré comme produit dangereux pour les êtres humains et les animaux. La tartrazine semble provoquer les réactions les plus allergiques et intolérantes de tous les colorants azoïques, en particulier chez les asthmatiques. Pour l'être humain, ce colorant peut causer de l'eczéma, des migraines, un cancer de la thyroïde et du lupus. La tartrazine est considérée comme hautement toxique et peut jouer un rôle de catalyseur dans l'hyperactivité. Diverses réponses immunologiques ont été attribuées à l'ingestion de tartrazine, notamment la vision floue, les démangeaisons, la faiblesse générale, l'anxiété, la dépression clinique, les vagues de chaleur, la sensation de suffocation (*Ansari et al., 2011*).

I.3 Les produits pharmaceutiques

Parmi les substances actuellement retrouvées dans les divers systèmes aquatiques, on trouve les composés pharmaceutiques. Ces composés font l'objet de nombreuses problématiques, aussi bien dans le domaine environnemental qu'en termes de santé publique (*Togola et al., 2008*). En 1980, les résidus médicamenteux ont été détectés dans les milieux aquatiques. La présence de ces polluants a conduit les scientifiques à s'interroger sur ses effets sur la santé humaine et l'environnement (*Moreau Defarges et al., 2011*).

Halling et al., 1998 ont montré les voies d'exposition prévues pour l'environnement pour différents types de produits pharmaceutiques. Il a divisé grossièrement les substances médicales en substances utilisées par l'homme ou en médecine vétérinaire.

Les substances médicales utilisées par l'homme entreront dans le réseau d'égouts avec l'urine et les matières fécales et une portion inconnue de substances médicamenteuses humaines commercialisées aboutit dans le système d'égout en tant que surplus de substances médicales considérées comme des déchets (*Halling et al. 1998*).

Le médicament vétérinaire peut être sous forme d'agents de croissance pour la production de bétail, des coccidiostatiques pour la production de volaille, des substances thérapeutiques pour le traitement du bétail dans les champs, et des additifs chimiques dans les fermes piscicoles (*Halling et al. 1998*).

En plus de ce qui est mentionné précédemment, le rejet direct des principes actifs utilisés au cours de la fabrication des médicaments est parmi les causes de présence des substances médicamenteuse dans l'environnement.

Plus de 600 substances pharmaceutiques actives (ou leurs métabolites et leurs produits de transformation) appartiennent à une variété de groupes thérapeutiques ont été décelées dans l'environnement (*Frank et al., 2014*), on cite : les antibiotiques (Sulfaméthoxazole, Ciprofloxacine, Ofloxacin, Norfloxacine), les analgésiques (Diclofenac, Ibuprofène, Naproxène, Paracétamol, Acide acétylsalicylique), les hypolipidémiants (Acide clofibrrique), les bêtabloquants (Propranolol), les produits de contraste à usage radiologique, et les oestrogènes synthétiques (OEstrone, OEstriol).

Concernant les effets de faibles doses à long terme (toxicité chronique), aucune donnée n'est disponible. Mais, il existe un grand débat à cause de la présence de composés pharmaceutiques dans l'environnement.

La féminisation du poisson a été signalée dans les systèmes d'eau douce et marins. La cause de ce phénomène était due à une exposition à des produits oestrogéniques présents dans les effluents des usines de traitement des eaux usées (*Sumpter et Johnson, 2005*).

La résistance bactérienne aux antibiotiques est un autre phénomène observé, ce phénomène est dû à l'exposition des bactéries à des résidus d'antibiotiques dans les sources d'eaux usées et eaux usées traitées (*Soufan .,2001*).

En outre, des bactéries résistantes à certains antibiotiques peuvent provoquer une nocivité indirecte pour l'homme. Ces bactéries résistantes capable de se transmettre à l'homme via l'eau ou l'alimentation, peuvent coloniser le tube digestif des humains et produire des infections résistantes à l'antibiothérapie (*Soufan .,2001*).

Les évaluations présentées dans la publication de *Schwabet al.,2005* appuient la conclusion selon laquelle les traces de produits pharmaceutiques dans les eaux de surface et l'eau de boisson ne présentent aucun risque appréciable pour la santé humaine. Les interactions potentielles entre les traces de produits pharmaceutiques individuels dans les eaux de surface sont tout aussi difficiles à évaluer que les interactions entre d'autres traces de produits chimiques dans les eaux de surface et nécessitent des techniques de recherche et d'évaluation des risques supplémentaires pour quantifier tout risque potentiel pour la santé humaine. Des évaluations individuelles sont requises pour certaines classes de produits pharmaceutiques (par exemple, les œstrogènes et les cytotoxiques)(*Schwabet al.,2005*).

Parmi les composés pharmaceutiques, on trouve l'acide salicylique, à un moment donné, était le médicament le plus vendu au monde, synthétisé en 1898 en Allemagne (*Raskin.,1992*). Cependant, John Buchner (1928) a isolé le glucoside à l'alcool salicylique (Salicine) de l'écorce de saule à Munich qui a été désigné par Rafacle Piria (1938) comme acide salicylique (AS). Le mot acide salicylique (AS) a été dérivé du mot latin "Salix", c'est-à-dire le saule. Il est distribué de manière omniprésente dans l'ensemble du royaume végétal (*Raskin et al.,1990*) et est classé dans le groupe des hormones végétales (*Raskin.,1992*). L'acide salicylique bénéficie de divers rôles réglementaires dans le métabolisme des plantes (*Popova et al.,1997*).

L'acide salicylique est utilisé dans des nombreux produits de soin de la peau pour le traitement de l'acné, du psoriasis, de la kératose pilaire et des verrues. Depuis l'antiquité, il est utilisé pour soulager les maux et les douleurs et à réduire la fièvre (*Suresh et al.,2014*). L'acide salicylique est fréquemment appliqué en tant qu'intermédiaire pharmaceutique pour la production de médicaments tels que l'aspirine, le diflunisal et le benorilate (*Huang et al.,2011*). L'acide salicylique à faible concentration peut être utilisé comme d'additif cosmétique dans le secteur des cosmétiques (*Huang et al.,2011*).

L'acide salicylique est un polluant typique des eaux usées industrielles et peut causer des problèmes environnementaux. Il peut induire des nausées maux et des de tête, et affecte même les fonctions normales du foie et des reins. Pour ces raisons, l'élimination efficace de l'acide salicylique des eaux usées est fait l'objet de nombreuses attentions ces dernières années (*Fu et al.,2015*).

I.4 Les méthodes de traitement pour l'élimination des colorants et les produits pharmaceutiques

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, et les produit pharmaceutiques ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux résiduaires polluées. De nombreuses méthodes ont été utilisées pour traiter les eaux usées, elles peuvent être divisées en trois grands types: biologiques (enzyme, micro-organisme), chimiques (oxydation,ozonation, électrolyse) et physiques (filtration,adsorption,coagulation/floculation, osmose inverse) (*Saratale et al.,2011*).

La biodégradation des colorants synthétiques par les micro-organismes est une méthode courante et simple de traitement des eaux usées. Cette méthode de traitement biologique inclue l'élimination de la couleur par des micro-organismes. Une grande variété de micro-organismes

sont capables de décolorer une large gamme de colorants y compris (*Saratale et al., 2011*); des champignons (*Saratale et al., 2006*), des bactéries (*Kalyani et al., 2008*), des algues (*Daeshwar et al., 2007*), des plantes (phytoremédiation) (*Kagalkar et al., 2009*), et des levures (*Saratale et al., 2009*). Mais les processus impliqués dans la dégradation biologique peuvent être complexes. La plupart des colorants synthétiques sont cependant très stables et résistants à la dégradation biologique (*Ngulube et al., 2017*).

Les méthodes d'oxydation chimiques utilisent divers agents oxydants, tels que l'ozone (O_3), le peroxyde d'hydrogène (H_2O_2) et le permanganate (MnO_4) pour modifier la composition chimique d'un composé ou d'un groupe de composés, donc elles permettent la destruction ou la décomposition des molécules de colorant (*Saratale et al., 2011*). La forte réactivité de l'ozone avec de nombreux colorants a offert généralement de bons rendements d'élimination de la couleur, ce que fait de l'ozone l'oxydant le plus utilisé (*Dos Santos et al., 2007*). *Kasiri et al., 2013* ont utilisé l'ozone comme oxydant pour la décoloration de solutions contenant des colorants azoïques, Bleu Noir Naphtol (AB1), jaune acide 19 (AY19) et l'acide orange 7 (AO7), qui sont des colorants largement utilisés dans les procédés de teinture et de finition du cuir. *Sevimli et al., 2002* ont réalisé un traitement à l'ozone des effluents textiles et des colorants.

L'ozone peut être appliqué à l'état gazeux et n'augmente pas le volume des eaux usées et des boues (*Yagub et al., 2014*). Cependant, sa demi-vie est extrêmement courte, pour seulement 20 minutes, son coût élevé, la production des sous-produits toxiques limitent l'application pratique de cette technique (*Katheresan et al., 2018*).

La faible efficacité habituelle des techniques d'oxydation chimie classiques à éliminer la couleur et à cause de sa limitation chimiques peuvent être surmontées par la mise au point de processus dits d'oxydation avancés (POA) utilisant des agents oxydants puissants (O_3 , H_2O_2) et / ou des catalyseurs (Fe, Mn, TiO_2) en présence ou en absence d'une source d'irradiation. Les processus d'oxydation chimie impliquent principalement la génération d'un oxydant très puissant et non sélectif, le radical hydroxyle (OH^\cdot), pour la destruction des polluants réfractaires et dangereux présents dans les eaux polluées (*Alaton et al., 2002*). Malgré le bon marché relatif de la méthode de Fenton et son rendement élevé de l'élimination et la décoloration des colorants solubles et insolubles, la production élevée de boues associées à cette approche a limité l'utilisation de ce processus. Le procédé H_2O_2 / UV est la technologie POA la plus efficace, principalement en raison du pourcentage élevé de l'élimination de colorant. Cependant, il est

moins efficace pour les eaux usées fortement colorées et les colorants dispersés ou en cuve et entraîne également la formation de sous-produits indésirables, tandis que l'utilisation inefficace de la lumière UV augmente le coût de ce processus. L'oxydation électrochimique est très efficace pour détruire les composés organiques et produire des produits non dangereux, mais son principal inconvénient est le coût élevé de l'électricité nécessaire, ce qui a également limité son utilisation (*Saratale et al., 2011*).

Les méthodes d'élimination des colorants physiques classiques sont l'adsorption, la coagulation ou la floculation, l'échange d'ions, l'irradiation, la filtration membranaire, la nanofiltration ou l'ultra filtration et l'osmose inverse (*Katheresan et al., 2018*).

Les méthodes physiques basées sur la coagulation-floculation des colorants sont efficaces pour l'élimination des colorants principalement soufrés et dispersés, mais ils sont pas adaptées pour les colorants acides, directs, réactifs et de cuve (*Katheresan et al., 2018*). Des méthodes de filtration telles que l'ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse ont été utilisées pour la réutilisation de l'eau et la récupération chimique (*Saratale et al., 2011*). La méthode de la filtration membranaire est efficace pour la récupération et la réutilisation de l'eau. Les processus de nano filtration et ultrafiltration peuvent éliminer tout type de colorant. L'osmose inverse est une méthode commune de recyclage de l'eau, elle est efficace pour décolorer et dessaler une variété de colorants, en obtenant un produit propre et pur (*Katheresan et al., 2018*). L'inconvénient de la membrane est sa facilité d'encrassement. En plus, ces méthodes de traitements nécessitent des coûts d'investissement élevés (*Katheresan et al., 2018*). *Liang et al., 2014* ont traité des eaux usées fortement concentrées contenant plusieurs colorants synthétiques (acides, colorants basiques et réactifs) par des processus individuels de coagulation / floculation (CF) et de nano filtration (NF) ainsi que leur combinaison (appelée CF –NF). *Yeap et al., 2014* ont testé l'efficacité d'un nouveau polymère hybride inorganique-organique en tant que floculant et leur mécanisme de formation des floccs pour le traitement de deux colorants, le bleu de Cibacron F3GA (Bleu réactif 2) et Terasil Yellow W-4G (Disperse Yellow 211). Des floculants à base de polyamine ont été synthétisés et appliqués par *Choi et al., 2001* pour éliminer la couleur, la turbidité et les composés organiques des eaux usées de colorant. *Han et al., 2016* ont combiné deux processus d'osmose directe (FO) avec la coagulation / floculation (CF) pour le traitement des eaux résiduaires en textile.

Les produits pharmaceutiques contenant de l'eau et leurs produits de transformation doivent être traités chimiquement ou physiquement en utilisant un procédé efficace pour les effets néfastes de l'eau contaminée (Kyzas *et al.*, 2015). Plusieurs méthodes ont été étudiées pour éliminer les produits pharmaceutiques de l'eau contaminée comme la biodégradation (Hack *et al.*, 2015), la photocatalyse (Dalrymple *et al.*, 2007), et les procédés d'oxydation avancés électrochimiques (Feng *et al.*, 2013). Au cours de processus d'oxydation avancés des contaminants, y compris les produits pharmaceutiques (Yang *et al.*, 2007), des intermédiaires sont générés, leur toxicité peut même être supérieure à celle des contaminants d'origine (Kyzas *et al.*, 2015).

Les techniques physiques restent l'option de traitement la plus appropriée. Parmi eux, l'adsorption est la plus prometteuse puisqu'elle est efficace (Kyzas *et al.*, 2015). La méthode d'adsorption a suscité un intérêt considérable en raison de sa plus grande efficacité pour l'élimination des polluants inorganiques/organiques dangereux présents dans les effluents (Yagub *et al.*, 2014).

Le choix d'un adsorbant est basé sur des caractéristiques telles que la haute affinité, la capacité pour les composés cibles et la possibilité de régénération de l'adsorbant (Saratale *et al.*, 2011). Le charbon actif commercial est utilisé dans nombreuses industries textiles comme adsorbant rentable et potentiel pour le traitement des déchets de teinture. Divers adsorbants dérivés de matériaux naturels peuvent être utilisés comme des adsorbants à faible coût (Yagub *et al.*, 2014) comme la tourbe, l'argile (Rehman *et al.*, 2013 ; Nandi *et al.*, 2009), les déchets agricoles (Fathi *et al.*, 2015 ; Soldatkina *et al.*, 2013), les bio-polymères (chitosane, chitine) (Dotto *et al.*, 2012), et plume de poule (Mittal *et al.*, 2007)...etc pour l'élimination de la couleur des eaux usées colorées.

L'élimination par adsorption des produits pharmaceutiques a fait l'objet de recherches intéressantes au cours des deux dernières décennies. Akhtar *et al.*, 2015 ont discuté dans leur revue la capacité d'adsorption des produits pharmaceutiques par divers adsorbants tels que le charbon actif, les argiles, la silice et les adsorbants polymères.

I.5 Le processus d'adsorption

L'adsorption a été jugée meilleure par rapport aux autres techniques de traitement des eaux polluées en termes de flexibilité et de simplicité de conception, de coût initial, d'insensibilité aux polluants toxiques et de facilité d'utilisation (Yagub *et al.*, 2014).

Le terme adsorption désigne l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (interface liquide-solide ou interface gaz-solide). La substance qui s'accumule à l'interface est appelée adsorbat et le solide sur lequel l'adsorption se produit est appelée adsorbant (Yagub *et al.*, 2014). L'adsorption peut être de deux natures différentes selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant (Couderc., 2002 ; Manol., 2007) : adsorption chimique ou physique. L'adsorption chimique ou la chimisorption où les énergies d'interactions sont élevées et s'accompagnent de la formation d'une liaison. La désorption est difficile. L'adsorption physique ou la physisorption où l'énergie d'interaction mise en jeu est faible. Il n'y a pas de formation de liaison (Couderc., 2002).

Dans un système solide-liquide, l'adsorption entraîne l'élimination des solutés de la solution et leur accumulation à la surface solide. Le soluté restant dans la solution atteint un équilibre dynamique avec celui adsorbé sur la phase solide (De Gisi *et al.*, 2016). La quantité de l'adsorbat qui peut être absorbée par un adsorbant en fonction de la concentration restante de l'adsorbat à température constante, peuvent être décrits par une isotherme d'adsorption. Elle peut donner des informations sur les mécanismes d'adsorption des polluants à la surface des solides (RECORD., 1997). Selon Giles., 1960, on distingue quatre principaux types d'isothermes suivant l'allure de la courbe en fonction de la pente initiale et des sous-groupes sont décrits pour chaque classe, basés sur la forme de la plus haute de partie de la courbe pour chaque type d'isotherme. Les quatre types principaux (Fig. I.2) sont : S, L, H (haute affinité) et C.

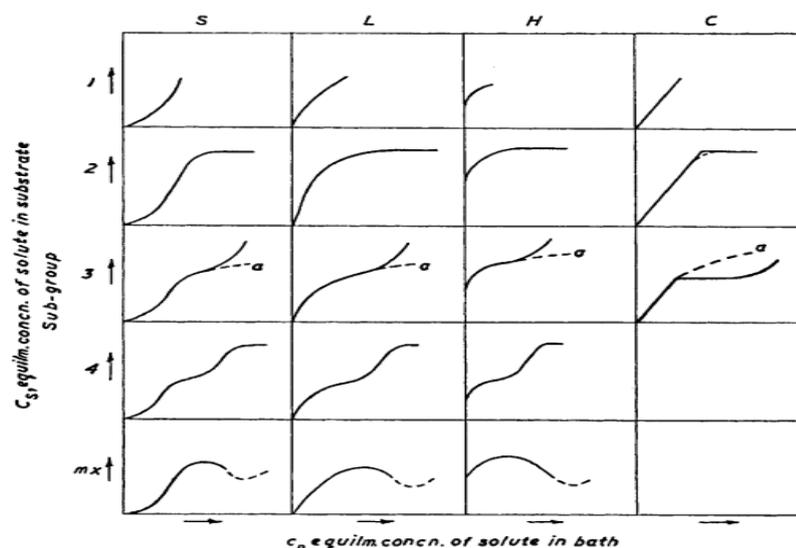


Figure I.2 : Les quatre principaux types d'isothermes (Giles et al ;1960) (tirée de la publication originale)

Des fonctions mathématiques ont été utilisées pour décrire les isothermes d'adsorption (RECORD., 1997). Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les isothermes de Freundlich et de Langmuir.

La cinétique d'adsorption est également un autre facteur important dans l'adsorption. Elle explique la rapidité de la réaction chimique et fournit des informations sur les facteurs affectant la vitesse de réaction et elle donne également des renseignements sur les étapes d'adsorption (*Crini et al.,2009 ; Crini et al.,2008*). La cinétique d'adsorption décrit l'évolution de la quantité adsorbée de l'adsorbat en fonction de temps de contact.

Un processus d'adsorption comporte trois étapes. Premièrement, le transfert de masse externe de l'adsorbat de la solution en vrac à la surface externe de l'adsorbant, suivi de la diffusion interne de l'adsorbat vers les sites de sorption et enfin de la sorption elle-même (*Largitte et Pasquier.,2016*). Les données expérimentales des cinétiques sont décrites à l'aide de divers modèles ou formules empiriques. Certains modèles sont basés sur le fait que l'adsorption est l'étape limitante du processus d'adsorption, d'autres supposent que la diffusion est l'étape limitante. Ainsi, l'adaptation aux modèles permet d'élucider le mécanisme d'adsorption (*Largitte et Pasquier.,2016*).

Quatre modèles cinétiques ont été largement utilisés dans la littérature pour les processus d'adsorption : Modèle de pseudo-premier-ordre, modèle de pseudo-second-ordre, modèle d'Elovich et la diffusion intraparticule.

Le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO) : Le modèle de Lagergren (*Lagergren.,1898*) est un modèle souvent utilisé pour décrire l'adsorption des polluants. Il est en accord avec la physisorption comme étant l'étape limitante dans l'adsorption. Ce modèle est applicable seulement dans les premières minutes du phénomène d'adsorption (*Crini et al.,2009*).

Le modèle pseudo-second ordre (PSO) (modèle donné par de Ho et Mackay) (*Ho et McKay.,1998*) , le modèle de Ho et Mackay de second ordre est le plus utilisé car il est valable pour une large gamme de temps. Le modèle de Ho et McKay suppose que la chimisorption comme étant l'étape limitante. Ce modèle est très utilisé dans la littérature.

L'équation d'Elovich présentée à l'origine en 1939, est l'un des modèles les plus utilisés, satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et elle convient pour les systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes (*Wu et al.,2009*).

Le modèle de diffusion intraparticule (le modèle de Weber et Morris) (*Weber et Morris.,1963*) est parmi les modèles de diffusion le plus utilisé . Ce modèle donne des

informations sur le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans la cinétique (*Crini et al.,2009*).

I.6 Les matériaux adsorbants

Un adsorbant est l'élément le plus important du processus d'adsorption. Divers matériaux ont été étudiés en tant qu'adsorbants pour la dépollution des eaux usées. Cependant, des critères doivent être pris en compte lors de choix d'un matériau comme par exemples : la disponibilité , la particularité des caractéristiques texturales (granulométrie, de porosité et de surface spécifique),la grande capacité d'adsorption vis-à-vis d'une large gamme de polluants, cinétique d'adsorption rapide, efficacité indépendante des conditions physico-chimiques de la solution (concentration, pH, force ionique, température, présence éventuelle de compétiteurs ou d'inhibiteurs...),la stabilité d'un point de vue chimique, thermique et/ou mécanique, la facilité à régénérer si besoin (*Crini et al.,2009*). Il n'existe pas de matériau idéal capable d'adsorber tous les types de polluants utilisés par tous les types d'industries (*Crini et al.,2009*).

Parmi les divers adsorbants on trouve : les minéraux argileux, les polymères (bio et synthétisés), les charbons actifs, les déchets de l'agriculture, les composites, etc...

I.6.1 Les minéraux argileux

Les minéraux virtuellement argileux sont les constituants de base des matières premières d'argile (*Lee et Tiwari.,2012*).Les minéraux argileux sont des phyllosilicates dans lesquels les couches individuelles sont composées d'une feuille tétraédrique (T) et d'une feuille octaédrique (O) dans une proportion de 1: 1 ou de 2: 1 (*Brigatti et al., 2013*). Les minéraux d'argile extensibles en couches (par exemple, la smectite, l'hydrotalcite) possèdent toujours des charges sur leur couche de feuille; ces charges compensées par des contre-ions inorganiques occupant l'espace interfoliaire (*Zawrah et al .,2014*).

Les minéraux argileux ont l'avantage d'être abondants et disponibles à moindre coût ; de plus, ces minéraux agissent comme de bons adsorbants en raison de leur capacité d'échange de cations élevée et de leurs surfaces spécifiques élevées par rapport à leur petite taille de particule. Leurs réactions de surface produisent donc de forts effets biochimiques et écologiques sur les sols et l'eau, justifiant ainsi l'utilisation de ces matériaux dans les traitements de décontamination et de remédiation (*Mouni et al.,2018*). Cependant, les matériaux argileux montrent une capacité d'adsorption insignifiante et une sélectivité vis-à-vis de plusieurs

polluants organiques avec les impuretés anioniques. Sur cette base et dans le but de traiter de tels problèmes associés aux polluants anioniques organiques et inorganiques ou même, dans certains cas, aux polluants cationiques inorganiques, des recherches ont été lancées pour développer les propriétés des matériaux naturels avec des modifications possibles.

En outre, les argiles naturelles qui possèdent des charges négatives permanentes dans les structures cristallines les rendent aptes à la modification de sa surface par des tensioactifs cationiques à longue ou courte chaîne grâce aux cations échangeables présents dans l'espace interlamellaire (*Lee et al.,2012*). Ces cations échangeables servent à compenser la charge négative de ces argiles. Donc, la nature de la région intercalaire de l'argile peut être modifiée pour la rendre plus hydrophobe et donc une meilleure affinité pour les matières organiques et pour augmenter la capacité d'adsorption vis-à-vis de divers polluants provenant de solutions aqueuses. La modification peut être réalisée par l'échange des cations échangeables, qui se logent dans l'espace interlamellaire, avec certaines molécules organiques (habituellement des cations organiques). Par conséquent, de telles modifications faites par des cations organiques ont pour résultat que le complexe argile-organo soit un excellent adsorbant pour les impuretés organiques peu solubles dans l'eau, anioniques ou non ioniques présentes dans le milieu aquatique (*Lee et al.,2012*).

Au cours des deux dernières décennies, la bentonite modifiée par des tensioactifs cationiques a été la plus largement étudiée des argiles organophiles.

Le nom de bentonite a été suggéré en 1898 par Knight (*Knight., 1898*) pour des matériaux argileux avec des propriétés savonneuses à partir de son apparition dans l'unité Fort Benton (Wyoming, États-Unis). *Hewitt.,1917* et *Wherry.,1917* ont d'abord établi que cette argile particulière est un produit d'altération des cendres volcaniques, bien qu'une observation antérieure de *Condra.,1908* ait suggéré cette origine pour une argile similaire du nord du Nebraska (USA).

En Algérie, les gisements de bentonite les plus importants se trouvent dans l'ouest algérien. On relève en particulier la carrière de Mostaganem et de celle de Maghnia (*Bouabdellah et Slack.,2016*).

La bentonite est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite (*Pandey ., et al 2017*) dont la structure est schématisé par la figure I.3. La structure de la montmorillonite a été donnée pour la première fois par Marshall

(*Marshall.,1935*). La montmorillonite est un minéral argileux de type 2:1 où son feuillet élémentaire est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) séparées par un espace interfoliaire où se logent les molécules d'eau et des cations échangeables. Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles (*Caillère et al.,1982 ; Bouchet et al.,2000*).

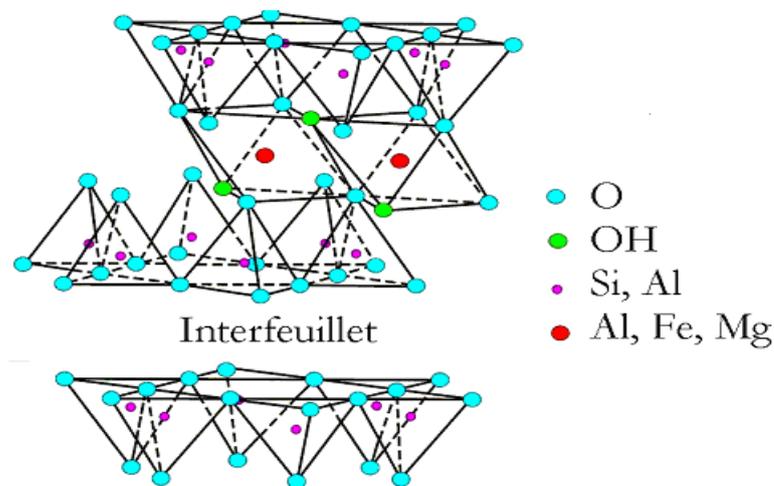


Figure I.3 : Représentation schématique de l'empilement des feuillets unitaires dans une montmorillonite (*Luckham et Rossi.,1999*).

Les argiles brutes et modifiée sont fait l'objet de nombreuses études dans la littérature en raison de leur faible coût et leur disponibilité : *Aguiar et al.,2017* ont utilisé une hétérostructure d'argile poreuse (PCH), préparée à partir de la bentonite naturelle, avec des piliers de silice (Si-PCH) et la PCH avec de la silice-zircone (SiZr-PCH) comme adsorbants pour l'élimination des colorants réactifs, Remazol Violet 5R (RV5R) et Acide Blue 25 (AB25). *Belbachir et Makhoukhi.,2017* ont étudié l'adsorption des colorants textiles synthétiques, Bezathren-Blue, Bezathren-Vert et Bezathren-Rouge sur la bentonite sodique (Bt-Na^+). *Shen et al.,2009* ont étudié les performances de la bentonite modifiée au polydiallyldiméthylammonium (PDADMA-bentonite) en tant qu'adsorbant pour éliminer les colorants anioniques, acide Scarlet GR (AS-GR), acide turquoise blue 2G (ATB-2G) et le carmin l'indigo (IC), dans trois différents système mono, binaire et ternaire. *Liu et al.2011* ont étudié l'adsorption de la tétracycline (TC), du chloramphénicol (CAP) et du sulfaméthoxazole

(SMX) sur des dispersions minérales argileuses. Seul TC a montré une adsorption significative, tandis que CAP et SMX s'adsorbent faiblement sur les argiles.

Une autre catégorie d'argile (argiles anioniques) présentent une excellente capacité à capturer des anions organiques et inorganiques grâce à sa liaison intercouche relativement faible, connues sous le nom hydroxydes double lamellaires (HDLs) ou de composés hydrotalcites. Au cours des dernières décennies, ces argiles anioniques ont attiré l'attention de l'industrie et du milieu universitaire. Bien que les HDLs existent en tant que minéraux naturels, ils sont également relativement simples et économiques à synthétiser. La structure des HDLs est basée sur des feuilles de type brucite chargées positivement et les charges positives sont équilibrées par l'intercalation d'anions dans les régions intercalaires hydratées. Les propriétés les plus intéressantes des HDLs comprennent une grande surface spécifique, une capacité d'échange d'anions élevée et une bonne stabilité thermique (Goh et al., 2008).

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 Valim., 1988). 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, où une fraction des cations divalents octaédrique coordonnés par des groupes hydroxyle ont été substitués par des cations trivalents, donnant des charges positives dans les feuilles (Goh et al., 2008). La charge positive nette est compensée par des anions dans l'espace interfoliaire qui sépare les deux feuillets. Les anions compensateurs les plus souvent rencontrés sont : Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} (Vaysse., 2001). Certaines molécules d'eau hydrogénées peuvent occuper l'espace interfoliaire (Goh et al., 2008) (figure I.5).

Les HDLs peuvent être représentées par la formule générale $[M_{(1-x)}^{2+}M_x^{3+}(OH)_2]^{x+} (A^{n-})_{x/n}, mH_2O$ (Theiss et al., 2014 ; Fan et al., 2014 ; Feng et al., 2015 ; Peng. et al., 2016 ; Goh et al., 2008).

Où M^{2+} et M^{3+} désignent respectivement les cations divalents (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ,) et trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} ,),

A^{n-} désigne l'anion interfoliaire de valence n, l'anion assurant la neutralité de l'édifice (Cl^- , NO_3^- , CO_3^{2-} ,)

x : la fraction molaire de trivalent dans le feuillet $x = (M^{3+}) / ((M^{2+}) + (M^{3+}))$ (Vaysse.,2001 ;Feng et al.,2015 ; Peng. et al.,2016), détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions (Grégoire .,2012).

m : le nombre de molécule d'eau.

Le matériau d'origine de ces argiles anioniques est l'hydrotalcite minérale naturelle dont la formule est $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ (Goh et al., 2008).

De nombreuses méthodes de synthèse des HDLs ont été développées. Ici, trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées. La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée est la coprécipitation. Elle comporte à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates (Vaysse.,2001). Elle se fait par l'addition dans un réacteur contenant de l'eau d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé. Une solution alcaline (NaOH, KOH) est ajoutée afin de maintenir le pH à une valeur sélectionnée pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la coprécipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées (Mostarih.,2006). Pour améliorer la cristallisation de cette phase synthétisée, des traitements complémentaires sont parfois utilisés : mûrissement à diverses températures, sous reflux, ou en conditions hydrothermales (Mostarih.,2006).

Une autre méthode est utile lorsque les techniques de coprécipitation sont inapplicables, par exemple lorsque les anions et les métaux forment un précipité plus stable que la phase HDL (Gregoire .,2012), elle s'appelle l'échange anionique. Pour réaliser cette méthode, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après 24h d'agitation à température ambiante (Mostarih.,2006).

Une autre méthode courante pour produire des HDL est la reconstruction. La reconstruction est une propriété unique des HDLs de retrouver sa structure d'origine après une calcination et formation d'oxydes mixtes suivie d'une réhydratation (Mishra et al.,2018). Ce phénomène s'appelle « l'effet de mémoire ».

Après la calcination des HDLs, les molécules d'eau intercalaires, les groupes hydroxyle et les anions intercalés sont complètement éliminés, laissant ainsi les oxydes métalliques mixtes. Lorsque ces oxydes de métaux sont remis dans l'eau ou dans une autre solution contenant l'anion que l'on désire intercaler, HDL est régénérée (Mishra *et al.*, 2018). La réussite de ce procédé réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé (Gregoire *et al.*, 2012).

Cette propriété des HDLs peut être utilisée par exemple pour la régénération d'un catalyseur de composition simple, l'élimination de contaminants peut se faire par une simple calcination (Mostarih, 2006).

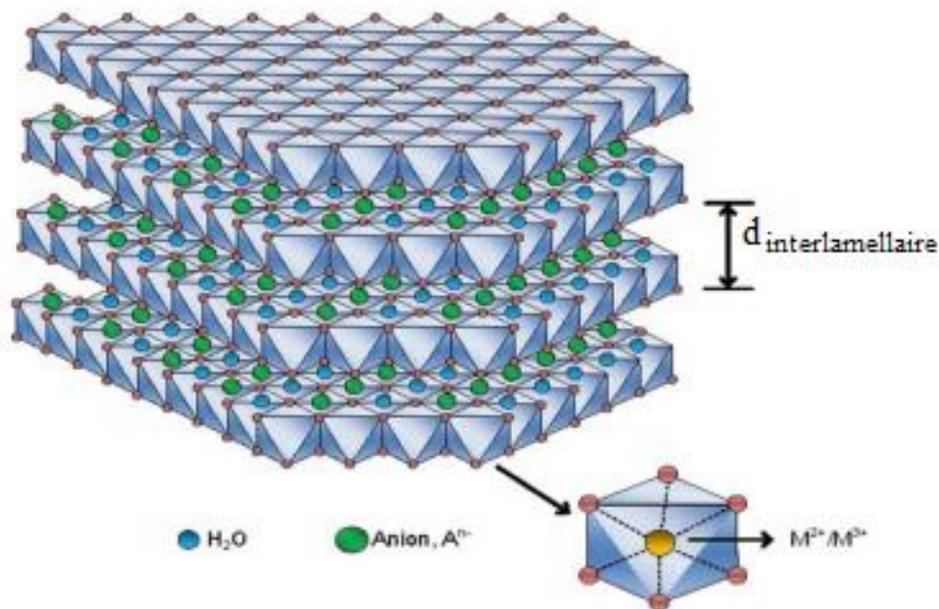


Figure I.4 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire (Tronto *et al.*, 2013)

Plusieurs études ont été publiées sur l'adsorption des colorants par les HDLs, on cite : le rouge congo par Mg-Fe-CO₃-HDL (Ahmed *et Gasser.*, 2012) et par NiFe-HDL calciné et non calciné (avec un rapport molaire Ni²⁺/Fe³⁺ de 3) (Lei *et al.*, 2017), méthyle d'orange par CuMgAl avec un rapport molaire différent de Cu/Mg (0/3, 1/2, 1/1 et 2/1) (Bharali *et Deka.*, 2017), jaune brillant par hydroxyde double lamellaire MgAl mésoporeuse hexagonale (Pourfaraj *et al.*, 2017). Zaghouane-Boudiaf *et al.*, 2012 ont utilisé des hydrotalcites non calcinés (MgNiAl – CO₃) et calcinés (MgNiAl – C) dans l'adsorption de méthyle orange (MO)

à partir d'une solution aqueuse. *Chebli et al., 2016* ont synthétisé $Mg-Al-CO_3$ par la méthode de coprécipitation. Sa forme calcinée Mg-Al a été obtenue par calcination à 500 °C. Les deux matériaux ont été utilisés pour adsorber le colorant Biebrich Scarlet. Un nouvel hydroxyde double à base de quatre métaux Mg – Al – Cu – Fe – CO_3 (HDL) a été synthétisé par la méthode de co-précipitation par *Harizi et al., (2018)*. Une partie de HDL synthétisée a été soumise à une calcination (CLDH) en utilisant un traitement thermique à une température de 550 ° C. L'application du matériau synthétisé (HDL) ainsi que de son produit dérivé (CLDH) comme adsorbant pour le colorant anionique acide rouge 66(AR66) a été étudiée.

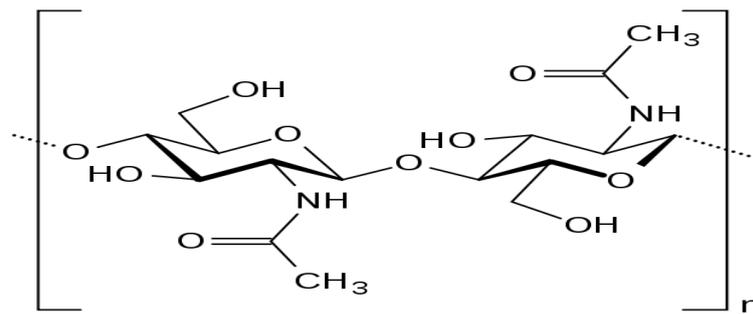
1.6.2 Les polymères

Un polymère est une macromolécule (une grande molécule) obtenue par la répétition d'une unité constitutive s'appelée monomère reliées par des liaisons covalentes (*Gourgues-Lorenzon et Haudin, 2006*). Contrairement au polymère, un monomère est un composé de faible masse molaire. La polymérisation est la réaction qui, à partir des monomères, forme en les liants des composés de masse moléculaire plus élevée, les polymères ou macromolécules (*Weiss., 2009*).

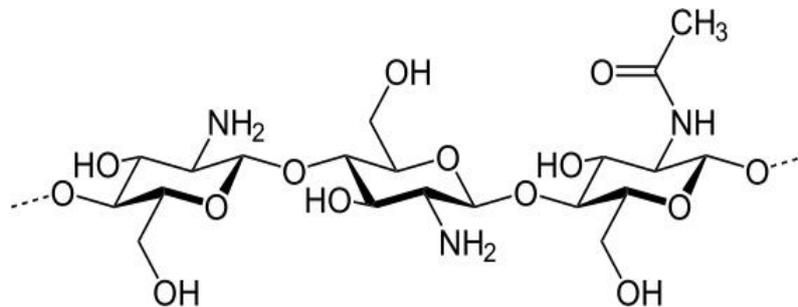
Plusieurs critères permettent de classer les polymères : usages technologiques (élastomères, thermoplastiques, thermodurcissables), le plan chimique (produits de polyaddition, produits de polycondensation), la structure (polymères linéaires, polymères ramifiés, polymères réticulés), l'origine (naturels ou synthétiques) (*Hattab., 2015*). Dans ce travail, nous nous limiterons à l'origine de polymère.

L'application de biopolymères est l'une des méthodes d'adsorption émergentes pour l'élimination des polluants, même à de faibles concentrations (*Crini ; 2006*). Parmi les polymères naturels, on trouve le chitosane. C'est un polymère d'origine naturelle issu de l'exosquelette des arthropodes et de l'endosquelette des céphalopodes (*Venault de bourleuf ; 2010*). Le chitosane est un copolymère linéaire flexible de 2-acétamido-2-déoxy- β -D-glucopyranose et 2-amino-2-déoxy- β -D-glucopyranose liés en β (1-4). Le chitosane est obtenu par N-désacétylation partielle de la chitine (*Payet ; 2005*). Leur structure chimique est représentée sur la Figure I.5. Ce biopolymère est caractérisé par son degré d'acétylation (DA) ou par son degré de désacétylation (DD). En effet, le degré d'acétylation de chitosane ne dépasse pas 30% (*Crini et al., 2009*), c'est-à-dire que le chitosane possède 30% de groupements acétyles et 70% de groupements amines sur ses chaînes.

En raison de la présence de groupes amine et hydroxyle (qui peuvent servir de sites actifs) dans le chitosane, il peut être utilisé comme adsorbant pour éliminer les polluants (*Wan Ngah et al., 2011*). Les groupes amine du chitosane peuvent être cationisés, c'est pour quoi ils adsorbent fortement les colorants anioniques par attraction électrostatique dans les milieux acides (*Kumar, 2000*).



a) chitine



b) chitosane

Figure I.5 : Structure chimique de la chitine (a) et du chitosane (b)

Un autre polymère peut être un bon candidat comme adsorbant pour l'élimination des déchets organiques "la polyaniline" (PANI). La forme sel d'émeraude (ES) de la PANI semble être polycationique et peut fournir un site cationique pour l'adsorption de l'anion, et l'existence des groupes amine et imine dans les squelettes peut également être en faveur de l'adsorption (*Xu et al., 2015*).

La polyaniline (PANI) est l'un des polymères conducteurs le plus étudié ces dernières années en raison de sa haute conductivité électrique, sa facilité de synthèse, sa bonne stabilité chimique

et thermique, de son comportement électrochimique particulier, de son faible coût (Hattab.,2015).

La structure de la polyaniline peut être représentée sous la forme générale décrite dans la figure I.6. Cette structure n'est pas figée, elle dépend par son état d'oxydation et de protonation (Hattab.,2015).

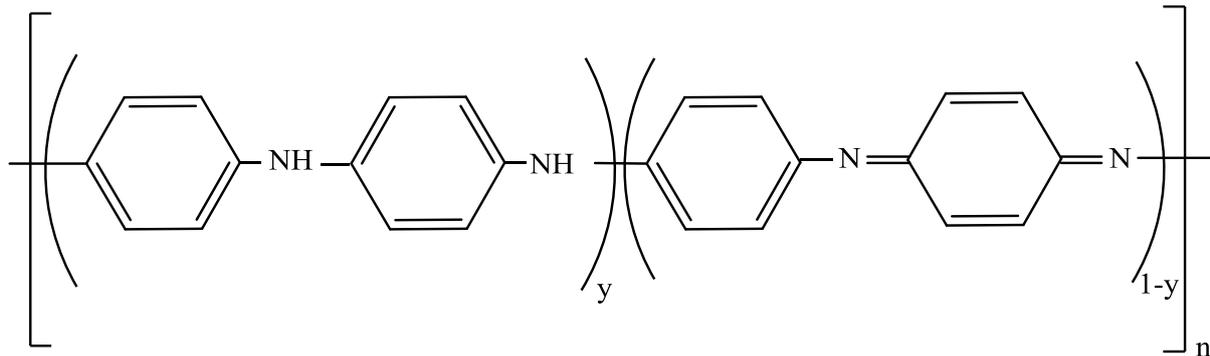


Figure I.6: Structure générale de la PANI (Hattab.,2015 ;Nicolas-Debarnot et Poncin-Epaillard;2003).

A chaque degré d'oxydation, la PANI existe sous différents états d'oxydation bien définis : la leucoéméraldine, l'éméraldine et la pernigraniline.

La leucoéméraldine : ($y = 1$) elle est constituée d'enchaînement de 100% de motifs à l'état réduit de type benzène diamine. L'éméraldine : ($y = 0.5$) elle est composée de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone diimine. La protonation de la forme éméraldine base avec un acide donne la forme l'éméraldine sel (ES). La pernigraniline : ($y = 0$) cette forme est composée d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone diimine (Martins.,2007).

Il existe différentes méthodes de synthèse en solution de la polyaniline comme : La polymérisation oxydative chimique, la polymérisation photochimique, la polymérisation par catalyse enzymatique et la polymérisation utilisant des électrons accepteurs. Cependant, la synthèse la plus usuelle est la polymérisation chimique oxydative, qui a l'avantage d'être une méthode simple capable de produire une PANI stable avec une masse moléculaire plus importante que celle obtenue par les autres méthodes (Hattab.,2015).

Récemment, des composites de chitosane ou de polyaniline ont été développés pour améliorer leur applicabilité dans les procédés d'adsorption. Différents types de substances ont été utilisés pour former du composite avec du chitosane pour l'adsorption des colorants, comme la montmorillonite (*Wang et Wang, 2007*) pour adsorber le rouge congo, le polyuréthane pour éliminer acide violet 48 (*Won et al., 2009*), l'alcool polyvinylique, le polychlorure de vinyle, la kaolinite pour adsorber le méthyle orange (*Zhu et al., 2010*). *Auta et Hameed., 2012* ont étudié un déchet à base de thé qui a été activé (WTAC) et mélangé avec le chitosane pour former un adsorbant composite (WTAC-CCB) utilisé pour l'élimination de deux colorants : le bleu de méthylène (MB) et l'acide bleu 29 (AB29).

I.7 Les mécanismes d'adsorption des contaminants sur les adsorbants

Des phénomènes physico-chimiques ou d'interactions peuvent expliquer le mécanisme d'adsorption entre l'adsorbant, l'adsorbat et la solution aqueuse (*Crini et al., 2009*).

Les propriétés des adsorbats et des adsorbants sont très spécifiques et dépendent de leurs constituants (*De Gisi et al., 2016*) et l'adsorption dépend de leur nature chimique et de leur composition, respectivement (*Sophia et Lima. al., 2018*).

Le processus d'adsorption est régulé par des interactions physiques et dans certains cas des interactions chimiques peuvent survenir (*Sophia et Lima., 2018*). L'adsorption physique est réalisée principalement par la force de la polarisation, l'interaction stérique, l'interaction π - π , les forces de Van der Waals, les liaisons hydrogène, l'hydrophobicité et les interactions dipolaires induites par le dipôle. Contrairement à la physisorption, les substances adsorbées par chimisorption impliquent le développement d'une liaison chimique par partage d'électrons entre l'adsorbant et le polluant. L'adsorption chimique est plus fréquente entre les ions métalliques et les adsorbants qui possèdent plusieurs groupes fonctionnels (*Sophia et Lima., 2018*).

I.8 La Désorption (régénération)

Après le procédé d'adsorption, il est clair que l'adsorbant devient saturé. Pour économiser le processus d'adsorption, cet adsorbant saturé doit être réutilisable. Pour ceci la désorption de l'adsorbat adsorbé est la meilleure solution. Le procédé de désorption sert à rendre l'adsorbant à son état et sa capacité initiale d'adsorption.

Différentes méthodes de régénération ont été utilisées avec différents degrés de succès. Ces méthodes comprennent le lavage au solvant, le traitement thermique (augmentation de

température), électrochimiques, chimique (changement de conditions chimiques, p.ex. le pH), ... etc (*Kulkarni et Kaware., 2014*).

Lorsque l'adsorbant est peu coûteux, est très difficile à régénérer, il est plus économique de jeter l'adsorbant après utilisation (*Crini et al., 2009*).

Chapitre II : Matériels et méthodes

Dans ce deuxième chapitre, nous présentons les différents adsorbants employés ainsi que les différents modes opératoires concernant la synthèse et la préparation. Ensuite, nous décrivons les techniques d'analyse et les protocoles expérimentaux utilisés au cours de cette thèse.

II.1 Préparation des adsorbants

Les modes opératoires de la préparation de quatre catégories matériaux, les bentonites organophiles, l'hydrotalcite $MgAl-CO_3$ (non calcinée et calcinée), la polyaniline, et les composites à base de la polyaniline, sont détaillés ci-dessous.

II.1.1 Préparation des bentonites organophiles

II.1.1.1 La purification de la bentonite

La bentonite utilisée est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia. La composition chimique de la bentonite du gisement de Maghnia est : 60.5% SiO_2 , 3.8% MgO , 18.6% Al_2O_3 , 0.9% K_2O , 1,0% CaO , 2.3% Fe_2O_3 , 1.2% Na_2O , 0.1% TiO_2 . Le rapport SiO_2/Al_2O_3 est de 3.25 (Ali-dahmane et al., 2014).

La bentonite naturelle est lavée plusieurs fois à l'eau distillée. La fraction obtenue est nommée la bentonite brute (RB).

II.1.1.2 Préparation de la bentonite sodique (NaB)

Le traitement préliminaire de la bentonite naturelle par homoionisation sodique consiste, non seulement, à remplacer tous les cations échangeables de natures diverses par des cations de sodium tous identiques, mais aussi à la débarrasser de toutes les phases cristallines (quartz, feldspath, calcite, ...). Nous la symboliserons dans la suite de notre travail par NaB.

Après broyage et tamisage de l'argile brute, notée RB, on met une quantité de celle-ci en contact avec une solution de $NaCl$ (1M), puis mise en agitation pendant 24 heures à température ambiante. Après centrifugation, on récupère la phase argileuse. L'opération est répétée trois fois de suite pour s'assurer que l'échange cationique entre les cations compensateurs et les ions Na^+ a été effectué.

Ensuite, on lave l'argile plusieurs fois de suite avec de l'eau distillée pour l'élimination des ions chlorures. L'efficacité de lavage est vérifiée par l'addition de quelques gouttes d'une solution de nitrate d'argent ($AgNO_3$) au résidu du rinçage.

L'argile récupérée après purification est mise dans l'eau distillé, après agitation, on la met dans une éprouvette pendant 24 h, après sédimentation, la suspension d'argile est récupérée (Bouras.,2003). Cette fraction est centrifugée, récupérée puis mise à l'étuve à 80 °C pendant 24 h. L'échantillon obtenu est noté NaB.

II.1.1.3 Échange ionique de la bentonite sodique par l'alkyl d'ammonium

En littérature (Le Pluart.,2002), il a été vérifié l'influence des paramètres qui conditionnent le procédé d'échange cationique d'une bentonite sodique avec des ions d'alkyl d'ammonium.

Nous avons rendu la bentonite sodique organophile en l'échangeant par l'octadécyltriméthylammonium bromide (ODTMABr) $C_{21}H_{46}NBr$ (C_{18}) fourni par SIGMA-ALDRICH. La capacité d'échange a été saturée à 1CEC, 2CEC, 3CEC et 4CEC par l'alkyl ammonium. Les cations initiaux, particulièrement les protons ont été échangés par les cations des surfactants.

Le tensioactif que nous avons utilisé est l'octadécyltriméthyl-ammonium-bromide noté C18, sa formule chimique est : $CH_3-(CH_2)_{17}-N(CH_3)_3Br$, et sa masse molaire est : 392.5 g /mol.

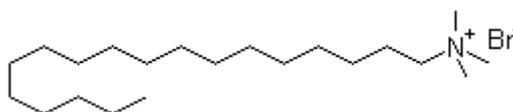


Figure II.1 : Structure moléculaire de l'ODTMABr

Théoriquement la CEC de la bentonite est de 120 méq / 100g d'argile .

Dans une fiole jaugée d'un litre nous introduisons 10 ml d'acide chlorhydrique 1N. Le volume est complété au trait de jauge avec de l'eau distillée. Cette solution acide est portée à la température 80°C pour le procédé optimisé. Lorsque la température est stable, nous introduisons séparément l'ODTMABr à 1CEC ,2CEC ,3 CEC et 4 CEC. Après trois heures d'agitation à 80 ° C, l'ODTMABr est dissoute et ionisée.

Nous introduisons la bentonite sodique. Après trois heures d'échange cationique la bentonite modifiée est ensuite lavée avec l'eau distillée afin d'éliminer les ions bromures. La présence d'ion bromure est vérifiée par une solution de nitrate d'argent.

Les échantillons obtenus sont notés 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB.

II.1.2 Préparation de l'hydrotalcite $MgAl-CO_3$

La synthèse de l'hydrotalcite a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sels de Mg^{2+} et d' Al^{3+} et d'une solution basique contenant ($NaOH + Na_2CO_3$) selon la méthode décrite en littérature (*You et al.,2002a*) (*Zhao et Nagy.,2004*)(*You et al.,2002b*).

Pour la synthèse on a préparé deux solutions :

La solution du sel : dans 500 ml d'eau distillée on met du $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ (0.66M) et du $Al(Cl)_3 \cdot 9H_2O$ (0.33M).

La solution basique : 500ml d'eau distillée contenant $NaOH$ (2M) et de Na_2CO_3 (1M).

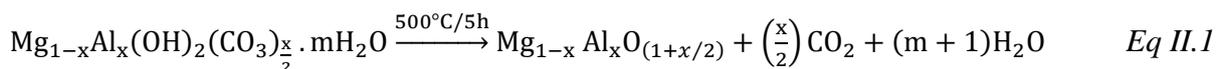
L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. . Durant la synthèse, le pH a été maintenu constant à 10.

Pour faciliter la cristallisation du précipité, le mélange obtenu (précipité amorphe blanc) a été mis dans un bain marie à 65°C sous agitation pendant 18 heures. Ensuite le précipité obtenu a subi une opération de lavage dans le but d'éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium, puis séché à 65°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. La phase obtenue est $Mg-Al-CO_3$.

Tous les produits chimiques utilisés dans la synthèse l'hydrotalcite $MgAl-CO_3$, tels que $MgCl_2 \cdot 6H_2O$, $AlCl_3 \cdot 9H_2O$, Na_2CO_3 , $NaOH$, ont été fournis par Sigma-Aldrich.

II.1.3 Préparation de $MgAl-CO_3$ calciné ($CalMgAl$)

Afin d'améliorer les propriétés texturales, l'hydrotalcite $MgAl-CO_3$ a été calcinée à 500°C pendant 5h. Cette calcination conduit à sa déshydratation puis à sa déshydroxylation. Cette calcination induit l'élimination de l'ion compensateur (CO_3^{2-}) et des molécules d'eau, ce qui provoque l'effondrement de la structure lamellaire (*Lv et al.,2006*). Selon *Lv et al.,2006* , la réaction de calcination de $MgAl-CO_3$ est présentée par l'équation suivante :



II.1.4 Synthèse de la polyaniline (PANI)

Nous proposons une voie de synthèse directe de la polyaniline (PANI), la polymérisation oxydative chimique, c'est à dire par oxydation de l'aniline ($C_6H_5NH_2$) en utilisant le peroxydisulfate d'ammonium ($(NH_4)_2S_2O_8$) comme oxydant, dans une solution d'acide chlorhydrique. La réaction de polymérisation s'effectue sous agitation magnétique. Au bout de 4h de réaction, le produit est récupéré, rincé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions de chlore. Nous obtenons ainsi une poudre de couleur verte foncée, la polyaniline (PANI).

L'aniline (ANI) et le persulfate d'ammonium nécessaires à la polymérisation ont été fournis par GPR RECTAPUR.

II.1.5 Synthèse des composites à base de la polyaniline

Nous avons synthétisé trois composites à base de la polyaniline-argile et polyaniline chitosane. Les argiles utilisées dans la préparation des composites sont : MgAl-CO₃ et MgAl-CO₃ Calciné (CalMgAl).

La polymérisation a été effectuée dans un erlenmeyers. Les masses d'argile (MgAl-CO₃ et CalMgAl) ont été dispersées séparément dans des solutions de HCl sous une agitation. L'aniline est additionnée dans les suspensions ci-dessus. Des quantités de persulfate d'ammonium ont été ajoutées au mélange réactionnel, les mélanges ont été maintenus 4 h sous agitation. Il est ensuite lavé à l'eau distillée. Il est enfin séché. Nous obtenons ainsi, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI.

Le composite Chitosane-Polyaniline (Cht-PANI) a été synthétisé avec le même protocole que celui des argiles.

Les matériaux caractérisés dans ce travail sont :

➤ *Les matériaux simples :*

- La bentonite brute (RB) ,
- La bentonite sodique (NaB) ,
- Les bentonites organophiles de 1CEC à 4 CEC (1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB)
- Mg-Al-CO₃ (MgAl-CO₃), Mg-Al-CO₃ calciné (CalMgAl),
- Le chitosane brut (Cht),

- La polyaniline (PANI),
- *Les composites :*
 - Mg-Al-CO₃/Polyaniline (MgAl-CO₃-PANI) ,
 - Mg-Al-CO₃ calcinée /Polyaniline (CalMgAl-PANI),
 - Chitosane/Polyaniline (Cht-PANI),

Les différents matériaux préparés et leurs abréviations sont rassemblés dans le tableau (II.1)

Tableau II.1 : les matériaux préparés et étudiés

<i>Matériau</i>	<i>Abréviation</i>
Bentonite brute	<i>RB</i>
Bentonite sodique	NaB
Les bentonites organophile de 1CEC à 4 CEC	1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB
Mg -Al-CO ₃	MgAl-CO ₃
Mg-Al-CO ₃ calciné	CalMgAl
Chitosane	Cht
Polyaniline	PANI
Mg-Al-CO ₃ /Polyaniline	MgAl-CO ₃ -PANI
Mg-Al-CO ₃ calciné /Polyaniline	CalMgAl-PANI
Chitosane/Polyaniline	Cht-PANI

II.2 Techniques de caractérisation

II.2.1 Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est basée sur l'interaction entre un rayonnement infrarouge et l'échantillon analysé.

L'analyse IR des échantillons a été effectuée par spectromètre infrarouge à transformée de Fourier (8400S Shimadzu) fonctionnant en mode transmission, sur une gamme de 400 à 4000 cm⁻¹. Les échantillons sont conditionnés sous forme de dispersion dans une pastille KBr.

II.2.2 Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé. La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau.

Nous avons utilisé un diffractomètre de rayons X à poudre, Miniflex II Rigaku Desktop, utilisant une anticathode de cuivre (la radiation $\text{Cu K}\alpha = 1,5418 \text{ \AA}$). Cet appareil fonctionne sous une tension de 30 kV et une intensité de 15 mA.

II.2.3 Analyse thermogravimétrique (ATG/DTG)

L'analyse thermogravimétrique et sa dérivée sont des techniques qui permettent de déterminer certaines propriétés thermiques de molécules. Elles permettent, entre autres, de déterminer la température de dégradation, de fusion et de cristallisation de petites molécules.

L'analyse thermogravimétrique a été conduite sur l'appareil LABSYS evo de SETARAM, dans l'intervalle de température de 35 à 900°C. Les échantillons ont été testés avec une vitesse de chauffage de 10°/min et sous un flux d'azote. L'utilisation de la courbe dérivée DTG de l'analyse ATG permet de calculer plus précisément les pertes de masse en identifiant plus nettement les températures de début et de fin de réaction.

II.2.4 L'analyse texturale par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption-désorption des échantillons ont été réalisées avec un appareil de type Autosorb-iQ.

L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{\text{ads}} = f(P/P^0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représenté par P/P^0 , P étant la pression d'équilibre et P^0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures ont été effectuées à 77 K. Les données ont été traitées avec le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller).

Le traitement mathématique de l'isotherme d'adsorption par la méthode BET permet de calculer l'aire spécifique des échantillons.

La capacité monomoléculaire des échantillons étudiés a été calculée en utilisant la transformée linéaire de l'équation BET (Dans le domaine $0.05 < P/P^0 < 0.35$, qui est le domaine de validité de l'équation BET) :

$$\frac{P/P_0}{V_{ads} (1 - \frac{P}{P_0})} = \frac{1}{V_m \times C} + \frac{C-1}{V_m \times C} P/P_0 \quad Eq II.2$$

Avec

V_{ads} : volume de gaz adsorbé par gramme de solide sous la pression P ;

P_0 : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience ;

V_m : volume de gaz nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbat ;

C : la constante de l'équation BET qui dépend de la température et de la différence entre l'énergie de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat, donnée par l'équation

$$\text{suivante : } C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \quad Eq II.3$$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ; E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ; R : constante des gaz parfaits

T : température absolue

Si $C \gg 1$: affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface.

Si $C \ll 1$: affinité plus importante de l'adsorbat pour lui-même.

L'aire spécifique d'un solide peut être estimée par la formule suivante :

$$S_{BET} (m^2/gk) = \frac{V_m}{V_M} \times \frac{N_A}{m_s} \times \sigma_m \times 10^{-20} \quad Eq II.4$$

Où

m_s : masse de l'adsorbant ; N_A : constante d'Avogadro ($6.023 \cdot 10^{23}$) ;

σ_m aire occupée par une molécule d'azote $\sigma_m^{N_2} = 16.2A^{02}$,

V_M volume molaire ($22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$).

Les mesures texturale par adsorption d'azote concernent principalement les matériaux suivants :

-Bentonite brute (BB) ,bentonite sodique (NaB) et 1CEC-NaB.

- Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-CO₃ calcinée.

-Polyaniline (PANI)

- Mg-Al-CO₃ calcinée /Polyaniline (CalMgAl-PANI).

II.2.5 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) (NEO SCOPE JEOL, JCM-5000) a été utilisée pour déterminer la morphologie des échantillons, l'état de la surface avant, après modification et après adsorption.

La microscopie électronique à balayage concerne principalement les matériaux suivants :

- Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-CO₃ calcinée,
- Polyaniline (PANI) ,
- Mg-Al-CO₃ /Polyaniline (MgAlCO₃-PANI),
- Mg-Al-CO₃ calciné /Polyaniline (CalMgAl-PANI),
- Chitosane brut et le Cht-PANI.

II.2.6 La capacité d'échange cationique (C.E.C) (Senturq et al.,2009)

La capacité d'échange cationique (C.E.C) correspond au nombre de cations monovalents qu'il est possible de substituer aux cations compensateurs pour compenser la charge négative de 100 grammes d'argile (Le Pluart.,2002).

Pour mesurer la CEC, on a utilisé la méthode du complexe bis-éthylène-diamine cuivre II [Cu(EDA)₂]²⁺. Le complexe est préparé comme suit : 102 ml d'éthylène-diamine 1M C₂H₈N₂ est mélangé avec 50 ml de CuCl₂ (1M), la solution est diluée avec l'eau distillée jusqu'à 1 L pour obtenir une solution de complexe de 0.05 M.

Pour calculer la CEC, 5 ml de complexe est mélangé avec 0.5 g de l'argile sèche, puis on fait la dilution jusqu'à 25ml avec l'eau distillée, ce mélange est mis sous agitation pendant 30 min puis centrifugé.

La méthode iodométrique a été utilisée pour déterminer la concentration du complexe restante dans le surnageant. Pour ceci, 5ml de HCl de concentration 0.1M ont été mélangés avec 5ml de surnageant pour détruire le complexe [Cu(EDA)₂]²⁺ puis on introduit 1g de KI (l'iodure de potassium), le mélange est titré avec Na₂S₂O₃ (0,02M), l'amidon est utilisé comme indicateur.

Les mêmes étapes sont répétées à blanc (sans argile).

La CEC est calculée par la relation suivante :

$$\text{CEC (meq/100g)} = \frac{M.V.S(X - Y)}{1000m} \quad \text{Eq II.5}$$

M : la masse molaire du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+2}$ (246,2 g/mol), V : volume du complexe $[\text{Cu}(\text{EDA})_2]^{+2}$ utilisé pour le titrage (mL), S : concentration molaire de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (mole/L) (0,02M), Y : le volume de titrage de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ avec l'argile en mL, x : volume de titrage de la solution de $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ à blanc (sans utilisation d'argile) en mL, m : masse de l'argile en g.

Les mesures de la CEC ont concerné les matériaux suivants :

- La bentonite sodique (NaB),
- Les bentonites organophile de 1CEC à 4 CEC (1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB)

II.2.7 Détermination des points isoélectriques (points de zéro charge, pH_{PZC})

Le point isoélectrique est le pH où les charges négatives de l'adsorbant sont égales aux charges positives. Si le pH de la solution est supérieur au pH_{pzc} les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la solution, au contraire, si le pH de la solution est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+ .

Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par B.K.Nandi (*Nandi et al., 2009*)

Un mélange de masse / l'eau distillée (1 : 1) à différents pH allant de 2 à 12 est agité pendant 24 h. On trace le pH final en fonction du pH initial de la solution ($\text{pH}_f = f(\text{pH}_i)$). On peut aussi tracer ΔpH ($\Delta\text{pH} = \text{pH}_f - \text{pH}_i$) en fonction du pH initial (pH_i) de la solution.

II.3. Les polluants modèles

Afin d'évaluer l'efficacité de nos adsorbants, nous avons choisi de travailler avec des molécules modèles de polluants organiques. Il s'agit d'un colorant azoïque, la tartrazine, et une molécule d'origine pharmaceutique, l'acide salicylique.

II.3. 1 Tartrazine

Ce colorant fait partie des colorants synthétiques mono azoïques. C'est le sel trisodique de 4,5-dihydro-5-oxo-1-(4-sulfophenyl)-4-[4-sulfophenyl-azo]-1H-pyrazole-3-acide carboxylique. Sa formule chimique est : $\text{C}_{16}\text{H}_{12}\text{Na}_4\text{O}_9\text{S}_2$ (Fig.II.2) et son poids moléculaire $\text{PM} = 534,37$ g/mole (*Kapor et al. 2001*). Elle se présente sous forme de poudre jaune orange. La tartrazine utilisé dans ce travail est fourni par SIGMA ALDRICH CHEMICAL.

La tartrazine est bien soluble dans l'eau (150 g/L à 20°C) (Houdjedj.,2012).

La tartrazine est connue également sous différents noms :

- E 102, Food yellow 4
- FD&C N°5
- C.I. ACID YELLOW 23, CI 19140

Ce colorant a été choisi comme représentant des colorants azoïques sulfonés hautement solubles dans l'eau et les plus réfractaires à la biodégradation (Olcay et al.2009).

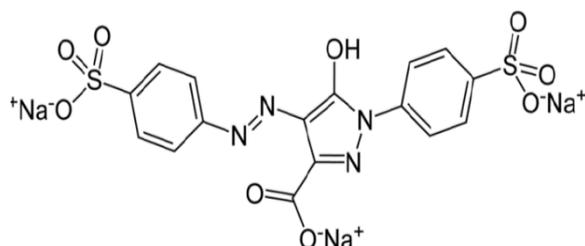


Figure II.2 Structure chimique de la tartrazine.

Les valeurs de pKa de différents groupes attracteurs représentant la molécule de tartrazine sont : 2.0, 5.0 et 10.86 (Klett et al.,2014). Ainsi, pour la solution $\text{pH} > \text{pKa}$, les molécules de tartrazine existent sous une forme anionique et pour la solution de $\text{pH} < \text{pKa}$, les molécules de tartrazine existent sous forme cationique (Goscianska et Pietrzak.,2015).

II.3. 2 L'acide salicylique

L'acide salicylique ou acide 2-hydroxybenzoïque, de formule chimique $\text{C}_7\text{H}_6\text{O}_3$, est l'un des trois isomères de l'acide hydroxybenzoïque, constitué d'un noyau benzénique substitué par un groupe carboxyle (acide benzoïque) et un groupe hydroxyle (phénol) en position ortho (Figure II.3). L'acide salicylique utilisé dans ce travail est fourni par SIGMA ALDRICH CHEMICAL

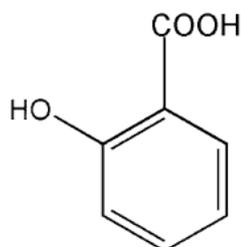


Figure II.3 Structure chimique de l'acide salicylique.

La solubilité de l'acide salicylique dans l'eau est 2000 mg/L à 20°C, 2240 mg/L à 25°C (Daas.,2015) , et son poids moléculaire PM = 138.12 g/mol. L'acide salicylique a deux pKa 2.98 et 13.1 (Huang et al.,2012).

II.4 Etude d'adsorption

II.4.1 Etablissement des courbes d'étalonnage

En adsorption, quand on n'a qu'un composé à doser, la spectrométrie UV/Visible est la méthode la plus facile. C'est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

Pour calculer la concentration de la tartrazine et l'acide salicylique restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage (Absorbance (DO) = f(C)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser. Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées.

Les courbes d'étalonnage ont été réalisées à partir d'une solution-mère de concentration donnée, nous avons préparé les solutions standards de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant un Spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 UV vis à une longueur d'onde de 426 et 297 nm pour la tartrazine et l'acide salicylique, respectivement.

Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée en fonction de la concentration, C , et qui obéit à la relation de Beer –Lambert montré dans l'équation suivante :

$$A = DO = \varepsilon.l.C$$

A : absorbance

C, la concentration de l'espèce absorbante (mol /L).

ε (L.mol⁻¹.cm⁻¹) est le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément, et l (cm) la longueur d'onde traversée.

l , le trajet optique, exprimé en centimètres (cm)

II.4.2 Protocole expérimentale d'adsorption

Dans la partie adsorption, la quantité adsorbée est calculée, en utilisant la relation suivante :

$$q_{ads,t} = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} \quad Eq II.6$$

Où :

q_{ads}, q_t (mg/g): la quantité adsorbée à l'équilibre ou un temps t pour la cinétique,

C_0 : la concentration initiale de la solution de l'adsorbat (mg/L),

C_e : la concentration résiduelle (mg/L),

V : le volume de la solution (L),

m : la masse de l'adsorbant (g).

On peut également quantifier les quantités adsorbées par le rendement $R\%$

Le rendement d'élimination des composés organiques est défini par :

$$R(\%) = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad Eq II.7$$

R est le pourcentage de la quantité de l'adsorbat fixée.

C_0 : la concentration initiale de la solution de l'adsorbat (mg/L) ;

C_e : la concentration résiduelle de la solution de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L).

II.4.2.1 Effet du pH

Le pH initial est un paramètre très important, il a un effet sur la quantité adsorbée. Il peut changer : la charge de la surface de l'adsorbant, le degré de l'ionisation de l'adsorbat et le degré de la dissociation des groupes fonctionnels des sites actifs de l'adsorbant (*Nandi et al., 2009*).

L'influence du pH sur l'adsorption de tartrazine et l'acide salicylique par les adsorbants est étudié à la température $23 \pm 2^\circ\text{C}$, en utilisant 10 ml d'adsorbat de concentration connue pour des pH de 2 à 11 pour tous les adsorbants (10mg d'adsorbant), et pour des valeurs de pH

comprises entre 3 et 12 pour l'adsorption de TAR sur le MgAl-CO₃ et CalMgAl. La quantité de l'adsorbant utilisé est 10 mg. Le pH a été ajusté avec des solutions de NaOH et HCl.

II.4.2.2 La cinétique d'adsorption

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre. Pour étudier les cinétiques en fonction de la concentration de tartrazine, un volume de 10ml de solution contenant la TAR est mis en contact, au temps t=0, avec une quantité de 10 mg d'adsorbant et à pH de la solution. L'étude a été réalisée pour des concentrations en colorant 100 et 200 mg/L pour l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles et le MgAl-CO₃/CalMgAl, et de concentration allant de 50 à 400 mg/L pour l'adsorption de TAR sur la PANI et ses composites. Pour l'étude de la cinétique d'adsorption de l'acide salicylique, un volume de 10 mL de solution contenant l'AS, de concentration allant de 50 à 200 mg/L est mis en contact, au temps t=0, avec une quantité de 10 mg d'adsorbant et à pH de la solution mère. Les différents résultats obtenus tracés sous forme de courbes $q_t = f(t)$.

Les données expérimentales cinétiques peuvent être modélisées en utilisant des équations mathématiques. Les trois modèles cinétiques utilisés sont : modèle de pseudo-premier-ordre, modèle de pseudo-deuxième-ordre et la diffusion intraparticule.

a- Le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO) :

L'expression est donnée par Lagergren (*Lagergren.,1898*) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{Eq II.8}$$

Où k_1 : constante de vitesse de réaction de premier ordre d'adsorption (min^{-1})

q_e : la quantité de l'adsorbant adsorbée à l'équilibre (mg/g), q_t : la quantité de l'adsorbant adsorbée à l'instant t (mg/g), t : temps de contact (min).

La linéarisation de model de pseudo-premier-ordre est donnée par l'expression :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad \text{Eq II.9}$$

b- Le modèle pseudo-second ordre (PSO) :

Le modèle pseudo-second ordre (PSO) est donné par l'expression suivante (*Ho et McKay.,1998*) :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad \text{Eq II.10}$$

Où k_2 : constante de vitesse de réaction de second ordre d'adsorption du TAR/AS (g/mg/min), q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g); q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g), t : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \times q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad \text{Eq II.11}$$

c- Le modèle de diffusion intraparticule :

C'est le modèle de Weber et Morris (*Weber et Morris.,1963*), il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_i t^{1/2} + C \quad \text{Eq II.12}$$

q_t : c'est la quantité adsorbée au temps t (mg/g), C : intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, La valeur de C donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, k_i : la constante de diffusion intraparticule (mg/g min^{1/2}).

II.4.2.3 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption (*Luo et al.,2010*). Elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption en monocouche ou en multicouches, interactions latérales entre molécules ou non (*Jiang et al.,2009*).

Les isothermes d'adsorption sont établies à température $23 \pm 2^\circ\text{C}$ et à pH de la solution mère. Dans des flacons, nous introduisons des masses (m) d'adsorbant, de 10 mg, auxquelles nous ajoutons un volume de solution de 10 ml de l'adsorbat de concentration initiales déterminés. Ces flacons fermés sont placés sous agitation pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Par la suite, le contenu du flacon est centrifugé puis analysé par UV-VIS.

Les isothermes d'adsorption peuvent donc être décrites par des fonctions mathématiques plus ou moins complexes. Ces représentations mathématiques permettent l'estimation de l'adsorption de l'adsorbant en fonction des propriétés l'adsorbant (*RECORD.,1997*).

Les modèles les plus utilisés dans la littérature sont les modèles de Freundlich et de Langmuir.

a- Le modèle de Langmuir :

Langmuir (*Langmuir.,1918*) définit l'équilibre d'adsorption comme un processus dynamique entre les molécules arrivant à la surface et celles quittant la surface. Langmuir considère que les sites d'adsorption sont équivalents, que la surface est homogène et qu'il n'y pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées.

Ce modèle est décrit par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{q_{\max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq II.13}$$

Où q_e (mg/g): est la quantité adsorbée à l'équilibre, q_{\max} (mg/g) est la quantité adsorbée maximale nécessaire pour la monocouche, K_L (L/mg, L/mol) : la constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir et elle est relative à l'énergie d'adsorption. Une valeur élevée de K_L signifie une forte adsorption. C_e : la concentration à l'équilibre (mg/L).

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} C_e + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad \text{Eq II.14}$$

b- Le modèle de Freundlich

L'équation de Freundlich est basée sur l'adsorption sur des surfaces hétérogènes (*Freundlich., 1906*):

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad \text{Eq II.15}$$

Avec q_e et C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus,

K_F et $1/n$ des constantes de Freundlich. K_F est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant ; $1/n$ indique l'effet de la concentration sur la capacité d'adsorption et représente l'intensité de l'adsorption. Si l'adsorption est favorable alors n est supérieur à 1.

La linéarisation de l'équation de Freundlich donne :

$$\text{Ln}q_e = \text{Ln}K_f + \frac{1}{n} \text{Ln}C_e \quad \text{Eq II.16}$$

II.4.2.4 Effet de la température

Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption de tartrazine/ l'acide salicylique sur les adsorbants, les expériences ont été faites à des températures différentes de 15°C à 45°C, en utilisant 10 mg d'adsorbant dans un 10 ml de solution de concentration 100 mg/L pour l'AS et 200 mg/L ou 400mg/L pour la tartrazine et à pH de la solution.

Les données expérimentales pour l'adsorption du TAR et l'AS sur nos adsorbants à différentes températures ont été appliquées pour déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre ΔG , enthalpie ΔH et entropie en utilisant les équations de Van't Hoff :

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{Eq II.17}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{Eq II.18}$$

K constante d'équilibre,

T : la température en kelvin,

R : constante des gaz parfait $R=8.314 \text{ Jmol}^{-1}\text{K}^{-1}$,

ΔH° : l'enthalpie (kJ/mol), ΔS° : l'entropie en (J/mol. K)

A partir du graphe $\ln (K)=f(1/T)$, on trouve une droite de pente ($-\Delta H^\circ /R$) et d'ordonnée à l'origine ($\Delta S^\circ/R$).

L'étude de l'effet de la température sur l'adsorption de TAR a été faite sur les adsorbants suivants : 4CEC-NaB, MgAl-CO₃, CalMgAl et Cht-PANI

Pour l'adsorption de l'AS, l'effet de la température a été réalisé sur les adsorbants suivants : 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB, CalMgAl-PANI et Cht-PANI et PANI

II.5. Désorption et régénération des composites

Dans cette partie, nous avons réalisé la régénération des composites qui représentent les meilleurs quantités adsorbés vis à vis de la tartrazine.

La faible quantité d'adsorption de tartrazine sur les composites Cht-PANI, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI à un pH élevé implique que l'adsorbant chargé en tartrazine peut être

désorbé au milieu alcalin. Des expériences de désorption de la tartrazine à partir des composites ont été réalisées en utilisant le NaOH comme agent de désorption et une solution de HCl comme agent d'activation (Wang *et al.*,2015). De façon répétitive, les adsorbants régénérés ont été appliqués pour traiter la même concentration de solution de tartrazine ($C_0 = 200 \text{ mg / L}$).

La capacité de désorption du colorant TAR (q_e , désorbée, mg / g) a été calculée comme suit (Daneshvar *et al.*,2017) :

$$q_e, \text{ désorption} = C_f \cdot \frac{m}{V} \quad \text{Eq II.19}$$

où, $q_{e,\text{désorbée}}$ est la quantité de TAR désorbée par gramme de l'adsorbant saturé de TAR à l'équilibre (mg/g), C_f est la concentration de colorant dans la solution de désorption (mg / L), V est le volume de la solution (L) et m est la masse de l'adsorbant saturée de colorant (g).

L'efficacité de désorption (%) de TAR a été calculée à l'aide de l'équation suivante (Daneshvar *et al.*,2017) :

$$R\% = \frac{q_{e,\text{désorbée}}}{q_{e,\text{adsorbée}}} \times 100 \quad \text{Eq II.20}$$

Où $R\%$ est l'efficacité de désorption du colorant TAR (%) et $q_{e,\text{désorption}}$ et $q_{e,\text{adsorbée}}$ correspondent à la capacité de désorption et de l'adsorption du colorant TAR (mg / g), respectivement.

Chapitre III

Résultats de caractérisation

Ce chapitre a pour but de présenter les différents résultats de caractérisation des matériaux employés au cours de cette thèse. En ce qui concerne la caractérisation des échantillons, nous avons utilisé les techniques suivantes : la diffraction de rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), l'analyse texturale par BET, l'analyse thermogravimétrique (ATG) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

III-1 La Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

III-1-1 Analyse par IRTF des bentonites

Le spectre IRTF de la bentonite intercalée par l'Octadecyltriméthylammonium bromide (ODTMABr) $C_{21}H_{46}NBr$ (C_{18}) peut être divisé en sections selon les groupes fonctionnels. Par exemple : la région de vibration des OH, la région de vibration de CH et la région et vibration de la trame silicatée.

Sur la figure III.1, nous avons présenté les spectres IRTF des bentonites brute, sodique et organophiles.

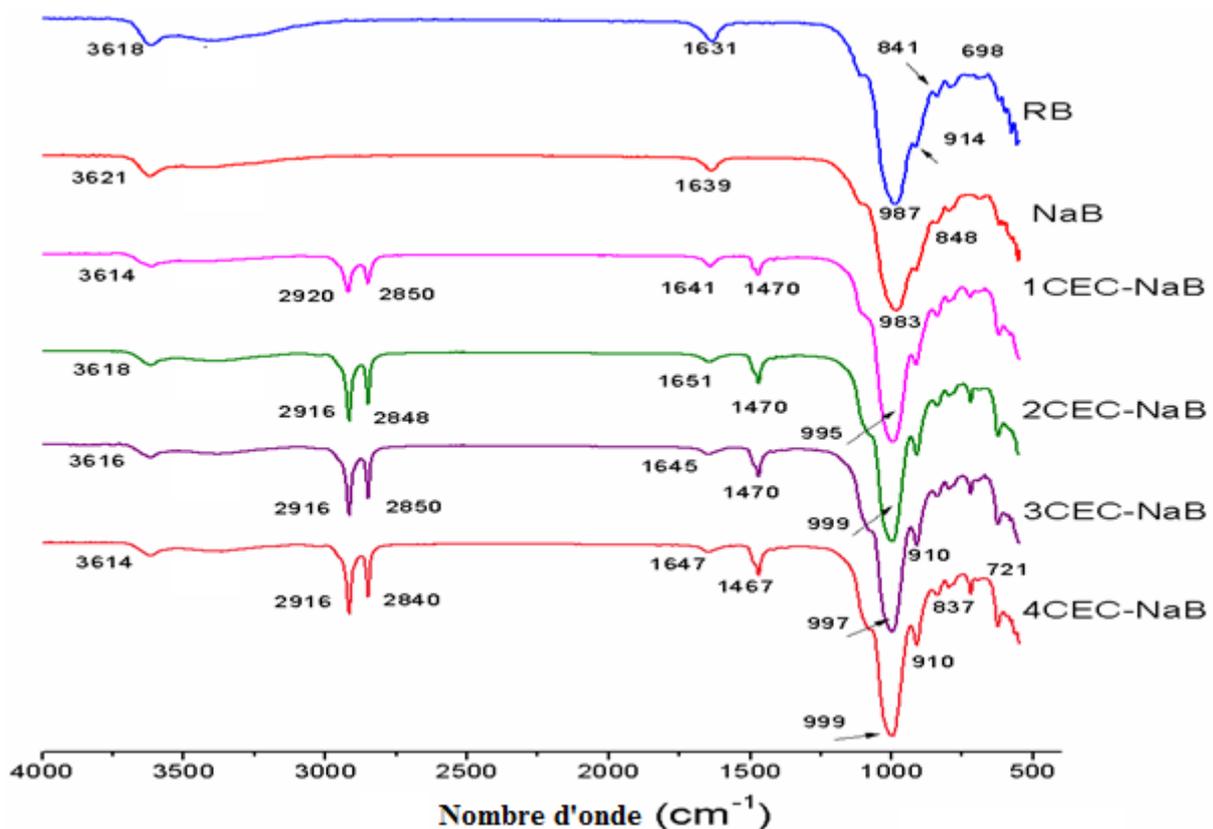


Figure III.1 : Spectre IRTF des bentonites brute, sodique et organophiles dans le domaine 4000-400 cm^{-1}

Deux types de vibrations des OH sont observées sur le spectre : les vibrations de valences et les vibrations de déformations : les vibrations de valences des OH (dans le domaine 4000-3000 cm^{-1}) et les vibrations de déformation (Domaine 1500-1700 cm^{-1}).

Les vibrations de valences des OH (dans le domaine 4000-3000 cm^{-1}) correspondent aux OH du réseau, la figure III-1 montre des bandes aiguës à 3614 cm^{-1} , 3618 cm^{-1} , 3616 cm^{-1} et 3614 cm^{-1} pour 1, 2, 3 et 4 CEC-NaB respectivement, dues aux vibrations de valences des OH liés à 2 Al (Al-OH-Al). Les fréquences de ces bandes sont constantes pour les quatre bentonites organophiles, ce qui indique que ces vibrations sont indépendantes de la concentration en tensioactif, les mêmes résultats sont indiqués dans la littérature (Xi *et al.* 2005).

Les vibrations de déformations des OH (Domaine 1500-1700 cm^{-1}) correspondent aux OH de l'eau physisorbée. La figure III-1 montre les changements de la position de la bande d'absorption dus aux vibrations de déformation angulaire (H-O-H) de la molécule d'eau adsorbée sur les bentonites organophiles. La position de cette bande est déplacée de 1641 cm^{-1} pour 1CEC-NaB à 1651 cm^{-1} pour 2CEC-NaB puis elle diminue pour 3CEC-NaB (1645 cm^{-1}) et à 1647 cm^{-1} pour 4CEC-NaB. Avec l'intercalation de surfactant, les propriétés de la surface de la bentonite sont modifiées du caractère hydrophile au caractère hydrophobe. Avec la diminution de la teneur en eau, les vibrations de (H-O-H) se déplacent à haute fréquence, indiquant que les liaisons d'hydrogènes sont faibles. Dans la littérature, il a été montré que la position de la bande de mode de vibration de déformation d'OH de H₂O diminue avec la diminution de la teneur en eau dans la bentonite (He *et al.*, 2004). Yan *et al.* (Yan *et al.*, 1996a ; Yan *et al.*, 1996b) montrent que la diminution dans la fréquence de la bande (H-O-H) est due au couplage entre les vibrations de valence des molécules de H₂O et Si-O de la couche 2 : 1 à cause de la formation des liaisons d'hydrogènes.

Dans La région de vibration de CH (C18 (ODTMABr) de la bentonite) 2700-3000 cm^{-1} , nous voyons l'apparition de bandes de vibration de valence symétrique et antisymétrique de CH₂, ce qui indique l'intercalation de tensioactif. Comme il est montré dans la figure III-1, les intensités des deux bandes à 2920 et à 2849 cm^{-1} , correspondent aux vibrations de valences antisymétrique et symétrique de CH₂ de tensioactif respectivement, augmentent avec l'augmentation de la concentration de surfactant, la fréquence des bandes d'absorption de valence de CH₂, symétrique et antisymétrique est fortement dépendante de la concentration en tensioactif. La longueur d'onde de la vibration de valence antisymétrique de CH₂ varie de 2920 pour Bnt-1CEC-NaB à 2916 cm^{-1} pour 2,3, et 4CEC-NaB. Cependant, pour le mode de vibration

symétrique de CH₂ il n'y a pas un grand changement, la longueur d'onde varie de 2850 cm⁻¹ pour 1CEC-NaB à 2848 cm⁻¹ pour 2CEC-NaB, 2850 cm⁻¹ pour 3CEC-NaB et 2840 cm⁻¹ pour 4CEC-NaB. Ceci montre que les vibrations symétriques de CH₂ sont moins sensibles à la concentration de tensioactif que le mode de vibration antisymétrique de CH₂. Les mêmes résultats sont trouvés par *He et al. 2004* et *Xi et al., 2004*. Le tensioactif donne aussi une bande aux alentours de 1474 cm⁻¹ qui est attribuée aux vibrations de déformation des groupements CH₂ (*Ma et al., 2016*)

Dans le domaine 1200-400 cm⁻¹ (La région et vibration de la trame silicatée) s'observe, les vibrations de déformations M^{VI}—O—H et les vibrations de valence et de déformation de la trame silicatée. Les bandes à 1111 et 983 cm⁻¹ dans le spectre de NaB correspondent aux vibrations d'élongation de Si-O et Si-O-Si de la bentonite. Après l'intercalation de ODTMABr, la bande à 983 cm⁻¹ passe à une fréquence plus élevée (995-999 cm⁻¹). Cependant, les bandes à 914 et 848 cm⁻¹, correspondant aux vibrations de déformation Al-OH et Mg-O (*He et al., 2006*).

III-1-2 Analyse par IRTF des MgAl-CO₃ et CalMgAl

Les spectres IRTF superposés de la phase Mg-Al-CO₃ avant et après calcination sont représentés sur la figure (III-2).

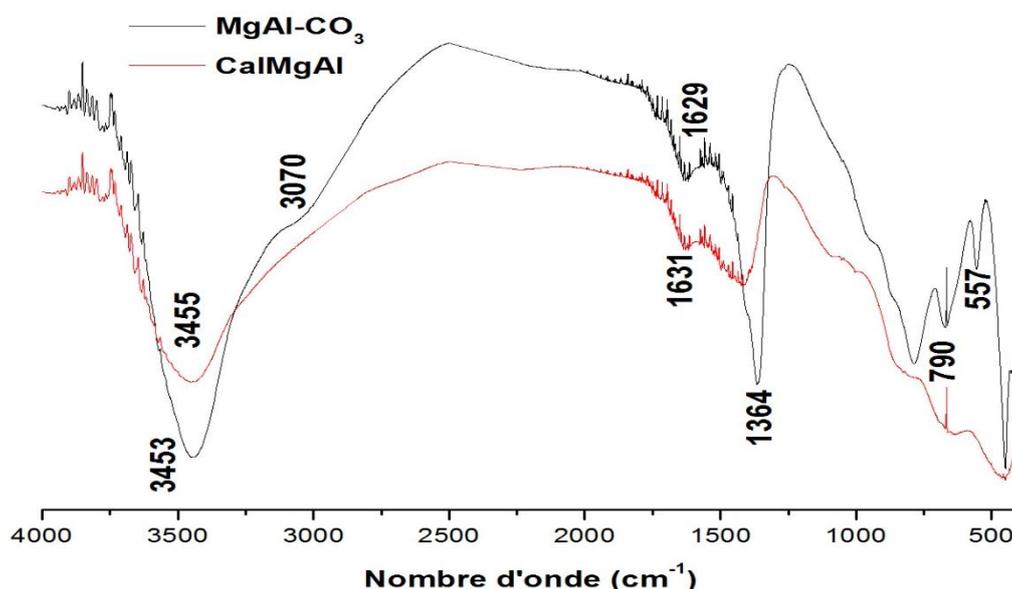


Figure III.2 : Spectre IRTF de MgAl-CO₃ et CalMgAl dans le domaine 4000-500 cm⁻¹

Dans le domaine 2000-3700 cm^{-1} et avant la calcination, le spectre IRTF de la phase Mg-Al- CO_3 (Fig. III-2) montre une bande d'absorption autour de 3453 cm^{-1} . Cette large bande correspond aux modes de vibration de valence symétrique des groupements OH et les molécules d'eaux (Dupin *et al.*,2004). La petite bande à 3070 cm^{-1} a été attribuée à des interactions hydroxyles avec des impuretés d'ions carbonate dans l'espace interfoliaire, et a été assignée au mode de pontage $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-}$ (Özgümüüs *et al.*,2013) par des liaisons hydrogène.

Dans le domaine de 1200 -2000 cm^{-1} , nous observons deux pics principaux à (1629, 1364 cm^{-1}), 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 (Rao *et al.*,2005).

Après le traitement à 500°C, on observe une diminution sensible de l'intensité des bandes dans le domaine 3000-3700 cm^{-1} qui sont attribuée aux modes de vibrations de valence des groupements (OH) et une réduction bien nette de pic caractérisant l'existence des anions carbonates observés à 1359 cm^{-1} pour la phase calcinée, montrant la perte des anions carbonates. Les bandes dans la gamme de 500-750 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation métal-oxygène-métal (Benselka-Hadj *et al.*, 2011)

III-1-3 Analyse par IRTF des composites

a- Analyse par IRTF de PANI, MgAl- CO_3 -PANI et CalMgAl-PANI

Les courbes spectroscopiques IRTF de PANI, MgAl- CO_3 -PANI et CalMgAl-PANI sont présentés sur la figure III.3.

Le spectre IRTF de la PANI préparée présente les bandes caractéristiques à 1555 cm^{-1} (vibration d'élongation C = C), 1476 cm^{-1} (vibration d'élongation de C = C de l'anneau benzénoïde), 1298 et 1236 cm^{-1} (vibration d'élongation de C-N) (Olad *et Azhar.*,2013), les bandes à 1114 et 798 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation de C-H dans le plan et de C-H hors du plan de noyau benzénique, respectivement (Ayad *et al.*,2017). La bande dans la gamme de 3000-3500 cm^{-1} correspond à des vibrations d'élongation d'amines secondaires (N-H) (Ayad *et al.*,2013). Ces bandes s'accordent bien avec les bandes de la PANI rapportées par Wang *et al.* (Wang *et al.*,2014 b).

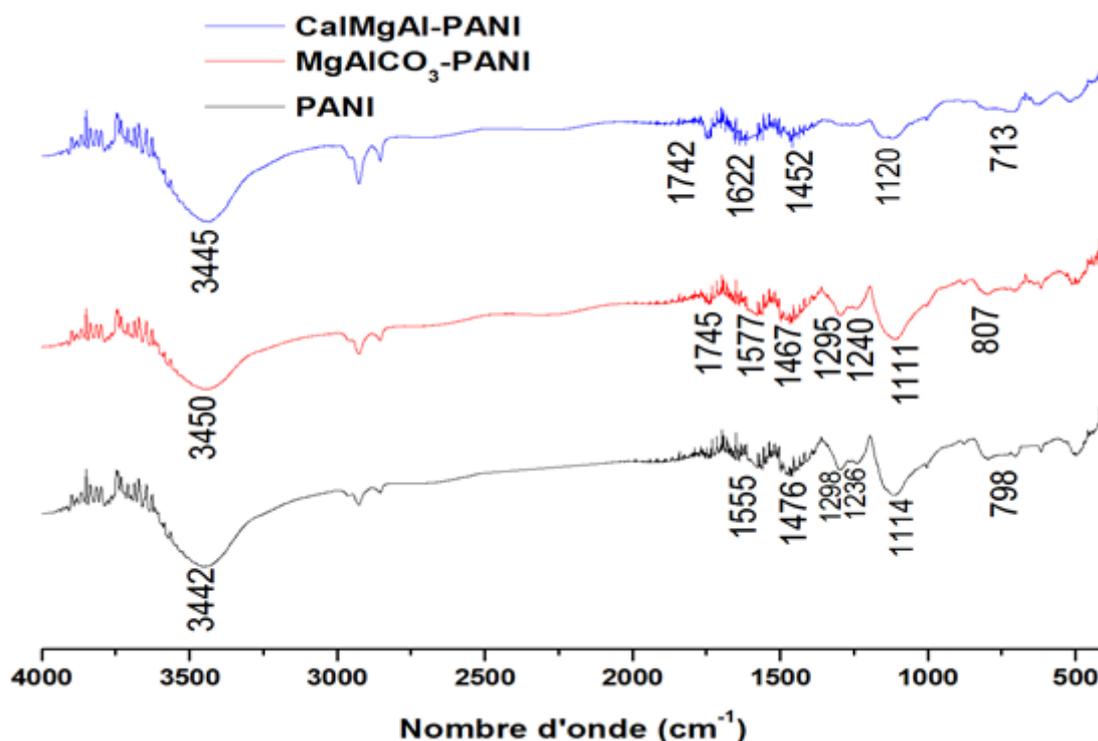


Figure III.3 : Spectre IRTF de PANI, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI dans le domaine 4000-500 cm⁻¹

Après le greffage de CalMgAl et le MgAl-CO₃ par la PANI, les bandes caractéristiques de PANI sont présentes dans les deux formes de CalMgAl et le MgAl-CO₃ et un déplacement notable des pics de 1555, 1476 et 1114 cm⁻¹ vers 1622, 1452 et 1120 cm⁻¹ pour CalMgAl-PANI et vers 1577, 1467 et 1111 cm⁻¹ pour MgAl-CO₃-PANI s'est produit et ce changement pourrait être attribué à l'interaction due aux forces physiques entre CalMgAl, MgAl-CO₃ et PANI. L'absence de la bande CO₃ à environ 1364 cm⁻¹ dans les spectres du MgAl-CO₃-PANI est une indication de l'achèvement du processus d'échange.

b-Analyse par IRTF de Chitosane et Chitosane-PANI (Cht-PANI)

Les courbes spectroscopiques IRTF de Chitosane et le Chitosane-PANI (Cht-PANI) sont présentés sur la figure III.4.

Le spectre IRTF de Cht présente des bandes d'absorption à 3446, 2924, 2870, 1654, 1593 et 1086 cm⁻¹. La bande à 3446 cm⁻¹ est attribuée au vibration d'élongation des deux groupes amine primaire (Igberase et al., 2017b) et -OH présents dans le chitosane (Karthik et Meenaksh ; 2014). Le pic situé à 2924 cm⁻¹ correspond à la vibration d'élongation de C-H (Igberase et al., 2017a). Le pic à 1654 cm⁻¹, indiquant un pic de vibration d'élongation de C = O dans -NHCO- (Karthik et Meenaksh ; 2014). Le pic à 1593 cm⁻¹ est dû au vibration de

déformation de N – H (*Mahmoodi et al.,2011*). Le pic à 1422 cm^{-1} correspond au mode de déformation symétrique CH_3 (*An et al.,2017*). Les bandes à 1384 et 1081 cm^{-1} correspondent probablement aux vibrations de déformation de C – H et aux vibrations de d'élongation de C – O, respectivement (*Mahmoodi et al.,2011*).

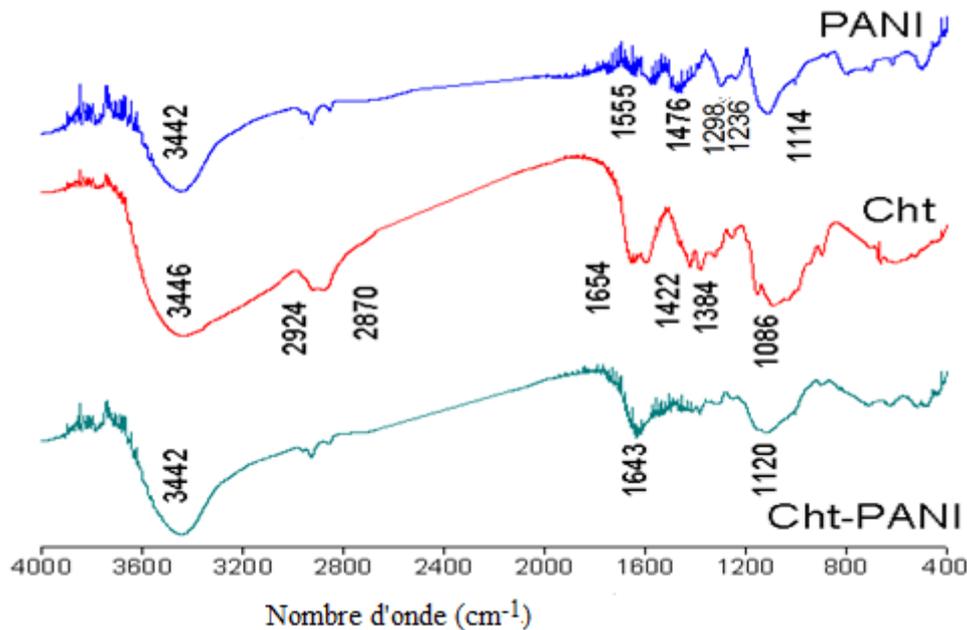


Figure III.4 : Spectre IRTF de Cht et Cht-PANI dans le domaine $4000\text{-}500\text{ cm}^{-1}$

Le spectre FTIR du composite Cht-PANI montre les bandes d'adsorption suivantes à 3442 , 2936 , 2853 , 1643 et 1120 cm^{-1} . Par rapport à Cht, de nombreux groupes fonctionnels se sont déplacés vers différentes bandes ou ont disparu. Les bandes à 3446 , 1654 cm^{-1} se sont déplacées vers une bande de fréquence inférieure à 3442 , 1643 cm^{-1} . Au contraire, le pic à 2870 , 2924 cm^{-1} et les bandes entre 1200 et 1500 cm^{-1} ont disparu.

La réduction de l'intensité de pic à $3200\text{-}3500$ dans le Cht-PANI par rapport au chitosane est due probablement que des quantités appréciables des O-H et de N-H de chitosane greffées avec la chaîne de PANI (*Hosseini. et al. ,2009*).

III-2 La diffraction de rayons X (DRX)

III-2-1 Analyse par DRX des bentonites organophiles

Les diffractogrammes de RB, NaB et les organo-bentonites préparés avec différentes charges de tensioactif sont présentés sur la figure III-5. Les principales raies n'ont pas été modifiées, malgré les différents traitements subis par la bentonite brute. On remarque des raies

intenses aux alentours de $2\theta=5^\circ, 20^\circ, 35^\circ$ et 62° correspondant aux réflexions (hkl) de type (001), (110), (200) et (060) caractéristiques de la bentonite.

Le diffractogramme de NaB montre une disparition de certaines raies caractéristiques des phases cristallines, particulièrement celle du quartz situé à $2\theta=26,7^\circ$, de la cristobalite située à $2\theta=21,5^\circ$ et une atténuation de certaines raies (Dziadkowiec *et al.*, 2017).

La valeur de la distance interfoliaire qui correspond au pic d_{001} pour la bentonite sodique ($d_{001}=12,7 \text{ \AA}$) a diminué par rapport à la valeur de bentonite brute ($d_{001}=14,9 \text{ \AA}$), confirmant une bonne purification de l'argile brute.

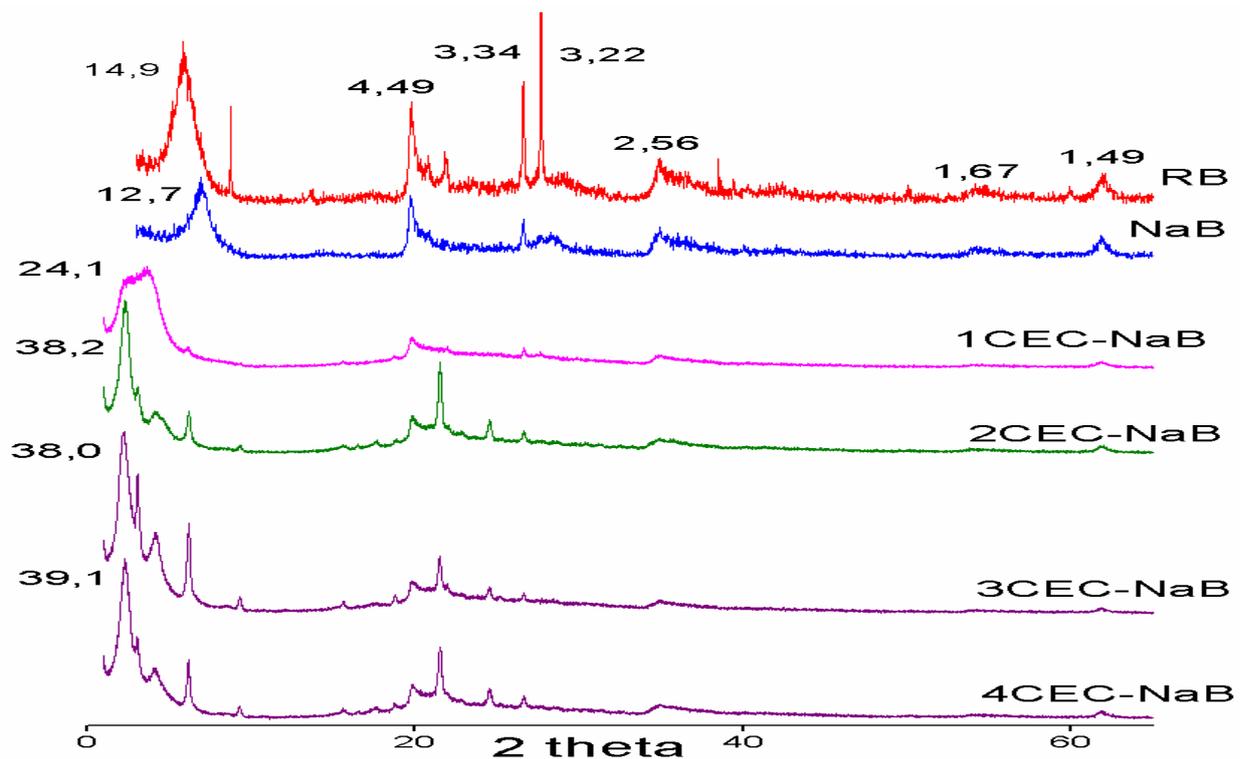


Figure III.5 : Diffractogrammes des bentonites brute, sodique et Organophiles.

D'après la bibliographie (Park *et al.*, 2013), l'espacement basal des argiles organophiles augmente avec l'augmentation de la quantité du surfactant utilisée (C_{18}). Dans notre cas, l'espacement basal (d_{001}) des organo-bentonites augmente avec la concentration en tensioactif. Les organo-bentonites préparées avec 1 CEC, 2 CEC, 3 CEC et 4 CEC présentent des valeurs d_{001} respectivement de $24,1 \text{ \AA}$, $38,2 \text{ \AA}$, $38,0 \text{ \AA}$ et $39,1 \text{ \AA}$. L'augmentation de l'espacement basal de bentonites préparées reflète une quantité croissante d'ODMTABr dans l'espace intercalaire de la bentonite (Gomri *et al.*, 2016). Il a été suggéré que la configuration structurale des chaînes alkyles pourrait être la suivante : monocouche ($13,7 \text{ \AA}$), bicouche ($17,7 \text{ \AA}$), pseudo-trimoléculaire ($21,7 \text{ \AA}$), complexe de paraffine ($> 22,0 \text{ \AA}$) (Bonczek *et al.* 2002).

III-2-2 Analyse par DRX des $MgAl-CO_3$ et $CalMgAl$

Le diffractogramme de $MgAl-CO_3$ et $CalMgAl$ est représenté sur la figure III-6. Le $MgAl-CO_3$ montre un diagramme de diffraction bien cristallisé qui correspond à une phase hydrocalcite avec des réflexions symétriques à $2\theta = 11.7^\circ$; 23.4° ; 34.7° ; 38.8° ; 46.3° ; 60.7° ; 62.1° ; ces valeurs correspondent à 7.6 \AA (d003); $3,8 \text{ \AA}$ (d006); $2,6 \text{ \AA}$ (d012); $2,3 \text{ \AA}$ (d015); $1,9 \text{ \AA}$ (d018); $1,5 \text{ \AA}$ (d110); $1,5 \text{ \AA}$ (d113). Les mêmes résultats sont cités dans la littérature (Zaghouane et al.,2011).

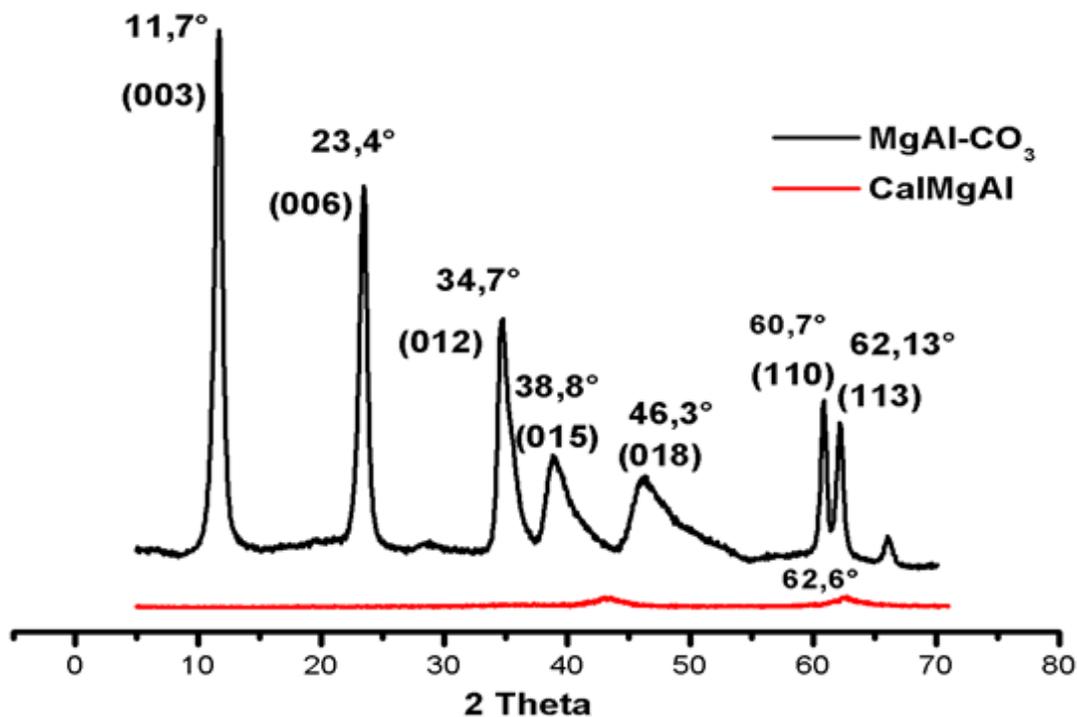


Figure III.6 : Diffractogrammes de $MgAl-CO_3$ et $CalMgAl$.

Nous pouvons observer que la calcination de $MgAl-CO_3$ entraîne une disparition des raies de diffraction de la phase lamellaire, en raison d'une déshydroxylation du système entraînant un dégagement des vapeurs des molécules H_2O et le départ des anions CO_3^{2-} .

Après la calcination, le $MgAl-CO_3$ est converti à un matériau amorphe. Le diagramme de diffractogramme de $CalMgAl$ montre des pics à $2\theta = 43.2^\circ$ et 62.6° qui correspondent aux oxydes (MgO) (Abdelkader et al.2011). Ces oxydes formés après la calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bande.

b-Analyse par DRX de Chitosane et Chitosane-PANI (Cht-PAN)

Le chitosane est un polymère partiellement cristallin, et cette nature cristalline présentée par le chitosane est principalement due à l'accumulation de chaînes linéaires dans la structure du polymère (Igherase et Osifo.,2015). La figure III.8 correspond au diagramme de diffraction de Cht brut et le composite Cht-PANI. Pour Cht, des pics de diffraction ont été observés à $2\theta = 10.3^\circ$ et 19.7° . Le diagramme DRX de Cht-PANI montre des pics cristallins distincts correspondant au Cht et à la PANI, ce qui confirme le greffage de PANI sur Cht, avec de petits décalages dans la position des pics. La cristallinité de Cht a été réduite après greffage avec la PANI et ceci peut être dû à l'interaction intermoléculaire entre le Cht et la PANI.

Cependant, le diagramme XRD de Cht-PANI montre une diminution des intensités, par rapport de la PANI et du Cht, cette diminution des intensités des pics de Cht-PANI peut être due à la formation de nouvelles liaisons chimiques entre le chitosane et la PANI.

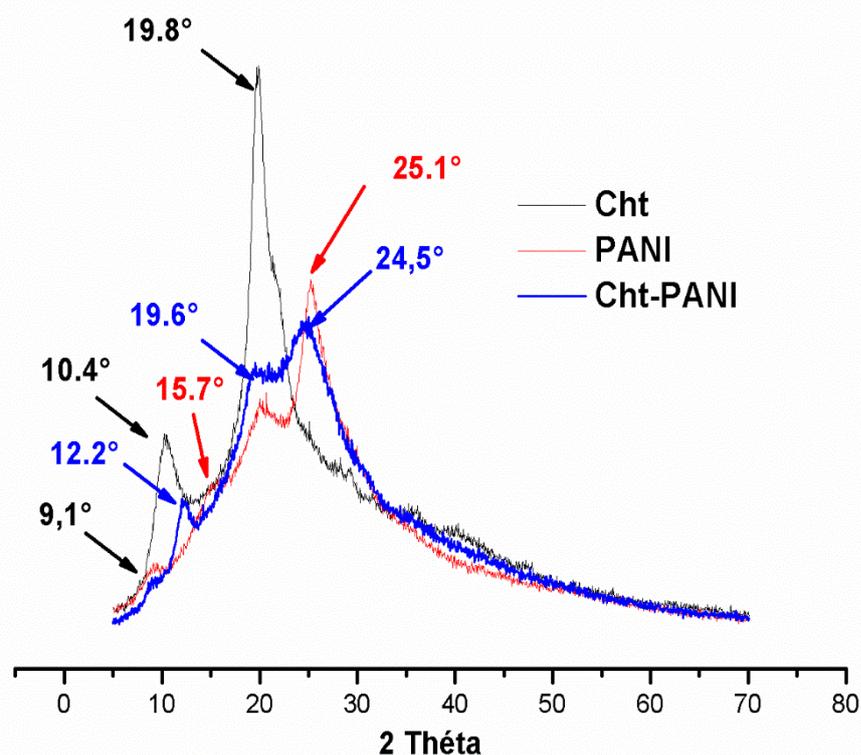


Figure III.8 : Diffractogrammes de Cht et Cht-PANI.

III-3 Analyse thermogravimétrique (ATG /DTG)

III-3-1 Analyse thermogravimétrique des bentonites organophiles

Les courbes ATG / DTG de RB et d'organo-bentonites sont présentées sur la figure III.9. La courbe DTG de RB (figure III-9 b) présente deux pics, à 42 ° C et 629 ° C. Le premier correspond à la perte d'eau adsorbée en surface (eau libre) (*He et al.,2006*). Le deuxième correspond à la déshydroxylation des unités structurales OH dans la bentonite (*Chen et al.2017*). Pour les organo-bentonites, l'échange par l'ODTMABr a conduit à un pic unique avec un maximum à 261 ° C, attribué à la décomposition du surfactant (*Xi et al.,2004*). Les deux pics à 56 ° C et 668 ° C correspondent respectivement à la perte d'eau adsorbée (eau hydratée) et d'hydroxyles structuraux (*He et al.,2006*). La figure III.9a de l'ATG représente le pourcentage de la masse perdue de l'échantillon en fonction de la température. Le premier pourcentage de perte pour la déshydratation de l'eau adsorbée est respectivement de 5.7%, 3.3%, 2.4%, 2.9% et 2.8% pour le RB, le 1CEC-NaB, le 2CEC-NaB, le 3CEC-NaB et le 4CEC-NaB. Le pourcentage expérimental de perte de masse du surfactant est de 20.9%, 33.3%, 37.2% et 36.1% respectivement pour 1 CEC-NaB, 2 CEC-NaB, 3 CEC-NaB et 4 CEC-NaB. La diminution du pourcentage massique d'organo-bentonites dans la gamme de températures de 100 à 200 ° C est principalement due au remplacement partiel des cations hydratés Na⁺ par le tensioactif. Le pourcentage de la perte structurelle d'hydroxyle pour RB, 1CEC-NaB, 2 CEC-NaB, 3 CEC-NaB et 4 CEC-NaB est de 3.0%, 4.5%, 3.9%, 3.7% et 3.6%.

Ces résultats confirment les résultats obtenus par DRX et le IRTF concernant l'organophilisation et l'hydrophobie des argiles échangées.

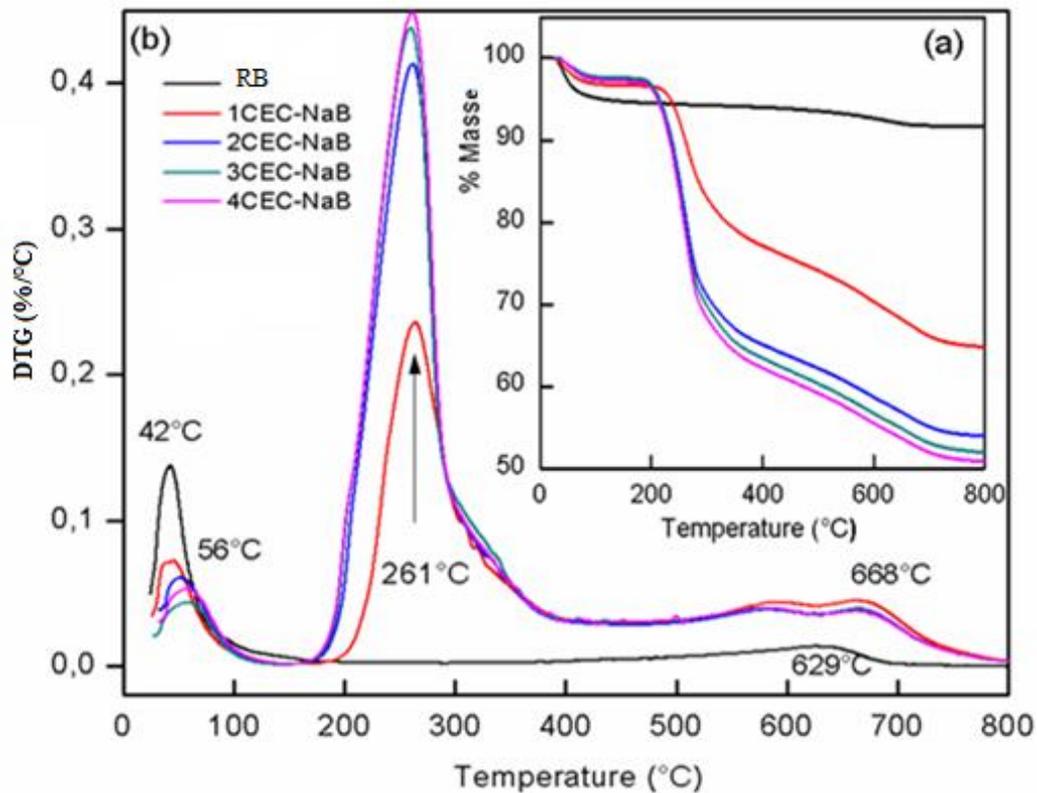


Figure III.9 : Résultats d'ATG (a) et DTG (b) de RB et des organo-bentonites.

III-3-2 Analyse thermogravimétrique des $MgAl-CO_3$ et $CaMgAl$

Les courbes de l'analyse thermogravimétrique (Fig. III.10) montrent que le $MgAl-CO_3$ se décompose selon trois étapes, la perte des molécules d'eau de surface et des molécules intercalées de la température ambiante à 250 °C est de 17%. La deuxième région entre 250 °C et 500 °C, la perte de poids est de 22%, est principalement attribuée à la déhydroxylation et la décomposition des anions interfoliaires (CO_3^{2-}) (Chebli et al., 2016). La troisième étape se chevauche avec la seconde, est attribuée à la destruction de la structure lamellaire) et la formation des oxydes mixtes (Chebli et al., 2016).

Les pertes de masse de $CaMgAl$ sont clairement plus faibles par rapport au $MgAl-CO_3$ dans tout le domaine de température étudié.

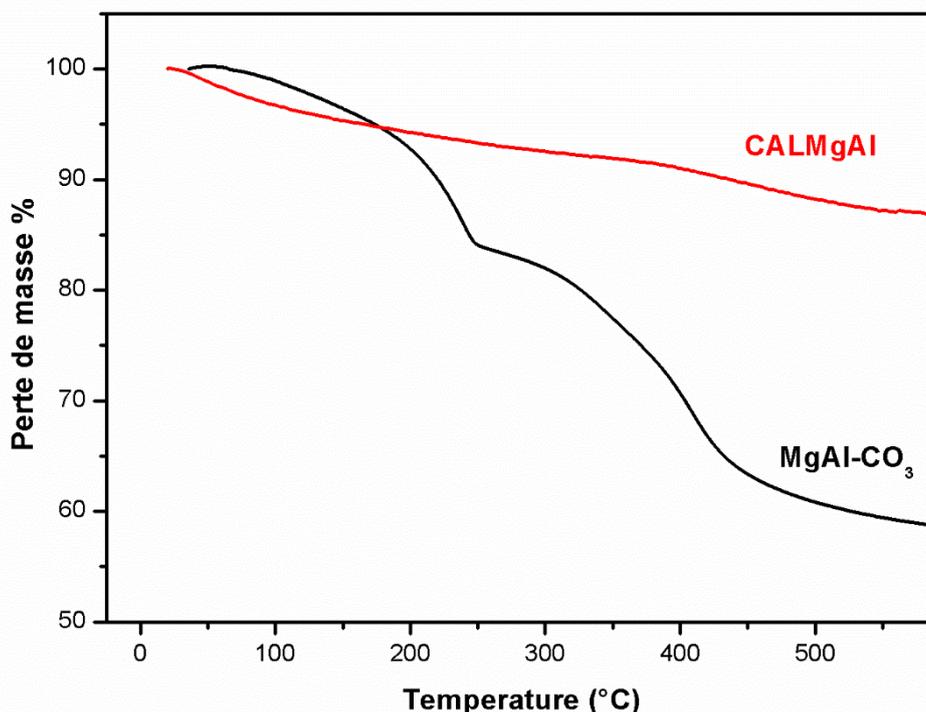


Figure III.10. Résultats d'ATG de MgAl-CO₃ et CalMgAl.

III-3-3 Analyse thermogravimétrique des composites

a- Analyse thermogravimétrique de PANI, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI

La Figure.III.11 montre les résultats de TGA/ DTG de PANI, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI.

Pour la polyaniline, nous remarquons une faible perte de masse, de moins de 9 %, entre la température ambiante et 165 °C résultant du départ de l'eau physisorbée. La deuxième perte de masse est enregistrée dans l'intervalle de températures qui s'étend de 160 à 355 °C et représente une perte de poids de 11 %, elle est attribuée probablement à l'élimination de la molécule dopante et l'oligomère (Zhao *et al.*,2015). La troisième perte de masse correspond à une perte de poids d'environ 30 %. Elle est due à la rupture de liaisons au sein du matériau, ce qui entraîne la dégradation de PANI (Salem *et al.*,2016), elle s'étale au-delà de 355 °C .

Les courbes ATG pour les MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI (Fig. III.11) montrent que ces deux composites subit trois étapes de décomposition similaires à celles de la polyaniline pure. La première étape, de la température ambiante à environ 140 °C, correspond à la perte d'eau physisorbée . Les pertes de poids sont respectivement de 6% et 8% pour MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI. La deuxième perte de poids dans un domaine de température allant de 160 à 430 °C est respectivement de 32.2% et 16% pour MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI. Cette perte de masse peut être due au dédopage thermique de la molécule dopante et l'oligomère

(Zhao *et al.*,2015). Pour l'échantillon MgAl-CO₃-PANI, cette deuxième perte de masse de 32.2% peut être attribuée à l'élimination de la molécule dopante et à la déhydroxylation de MgAl-CO₃. La troisième perte de masse d'environ 15% et 25% pour MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI, respectivement, au-delà de 435 °C, est attribuée à la décomposition thermique et à la dégradation des chaînes de PANI.

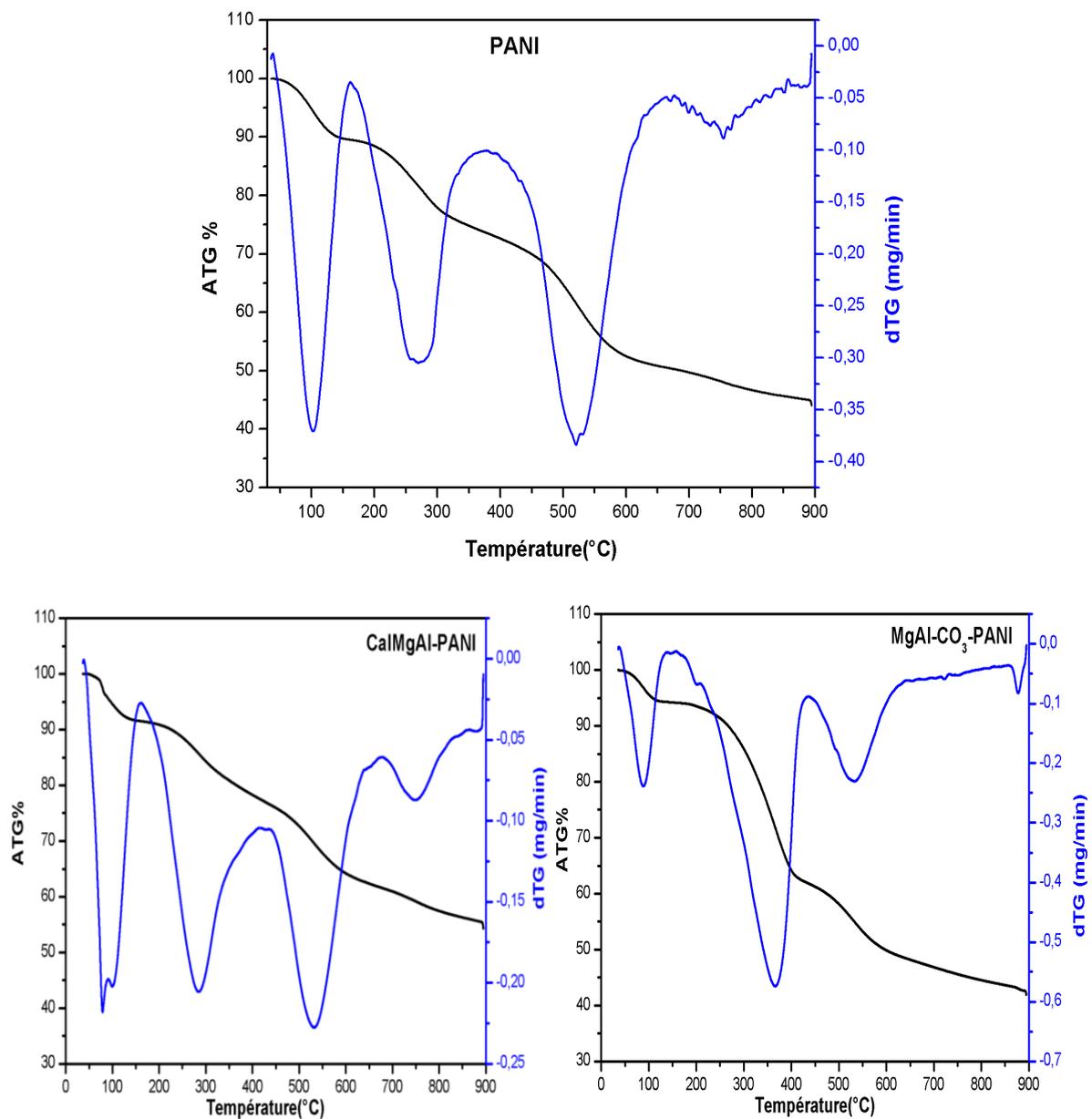


Figure III.11. Résultats de ATG/ DTG de PANI, MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI

b- Analyse thermogravimétrique de Chitosane et Cht-PANI

La figure III.12 montre l'étude thermogravimétrique pour le Chitosane et Cht-PANI.

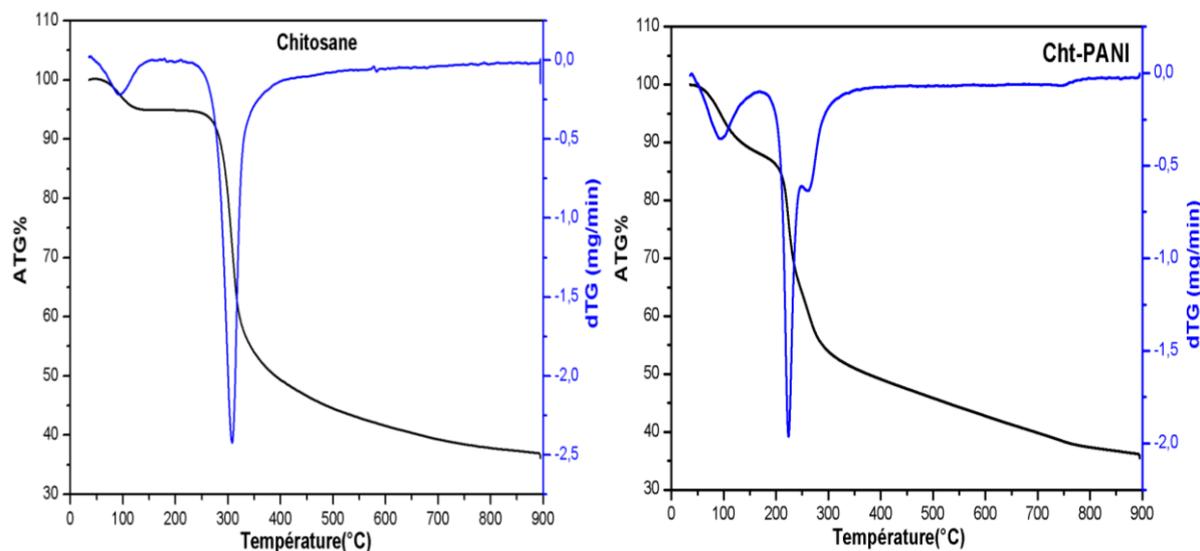


Figure III.12 : Résultats de ATG/ DTG de Cht et Cht-PANI.

La courbe DTG de Cht présente deux pics endothermiques importants à 98 ° C et à 307 ° C. Les deux stades de perte de poids observés dans la courbe TGA coïncident avec les deux pics endothermiques dans les profils DTG. La première perte de poids (6%) entre des températures de 35 ° C et 150 ° C est due à l'élimination de l'eau physisorbée. La deuxième étape, allant de 220 ° C à 900 ° C avec une perte de poids de 57%, est attribuée à la déshydratation des cycles saccharidiques et à la décomposition des unités acétylées et désacétylées de l'adsorbant et à la décomposition de Cht (*Igberase et al,2017*).

L'analyse par DTG du composite Cht-PANI montre trois pics. La première à 98 ° C est liée à la libération de molécules d'eau physisorbée dans le composite, ce qui est cohérent avec le résultat de l'ATG. Une perte autour de 200-250 ° C dans la courbe ATG, associée au deuxième pic à 225 ° C, a probablement été impliquée dans la décomposition du chitosane. Le troisième pic à 262 ° C dans le domaine de 250 à 900 ° C est attribué à la dégradation de la chaîne du polymère (*Kannusamy et Sivalingam,2013*). En comparant les courbes ATG / DTG de trois matériaux (PANI ,Cht, Cht-PANI), il est clairement observé que la décomposition du composite Cht-PANI se produit à des températures plus basses que celles de Cht et PANI. Cela peut être lié à l'influence des substances volatiles du chitosane libre et / ou de la PANI, qui accélèrent le processus de dégradation du composite (*Silva et al.,2014*).

III-4 L'analyse texturale par adsorption d'azote

III-4-1 L'analyse texturale par adsorption d'azote des bentonites

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons RB, NaB et 1CEC-NaB sont montrés sur la Fig.III.13. On peut voir que ces isothermes sont de type II de la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) (*Brunauer et al., 1940*). Après échange avec le tensioactif, la capacité de l'organo-bentonite à adsorber l'azote diminue.

La surface BET de la bentonite brute (RB) est égale à $45 \text{ m}^2/\text{g}$. Les résultats montrent également que la surface spécifique de NaB diminue de $87 \text{ m}^2/\text{g}$ à $9 \text{ m}^2/\text{g}$ pour l'échantillon 1CEC-NaB, indiquant que le tensioactif avec une grande taille moléculaire partage une partie de l'espace entre les couches, ce qui entraîne l'inaccessibilité de la surface interne aux molécules d'azote en raison des pores remplis par le surfactant (*Gomri et al., 2016*).

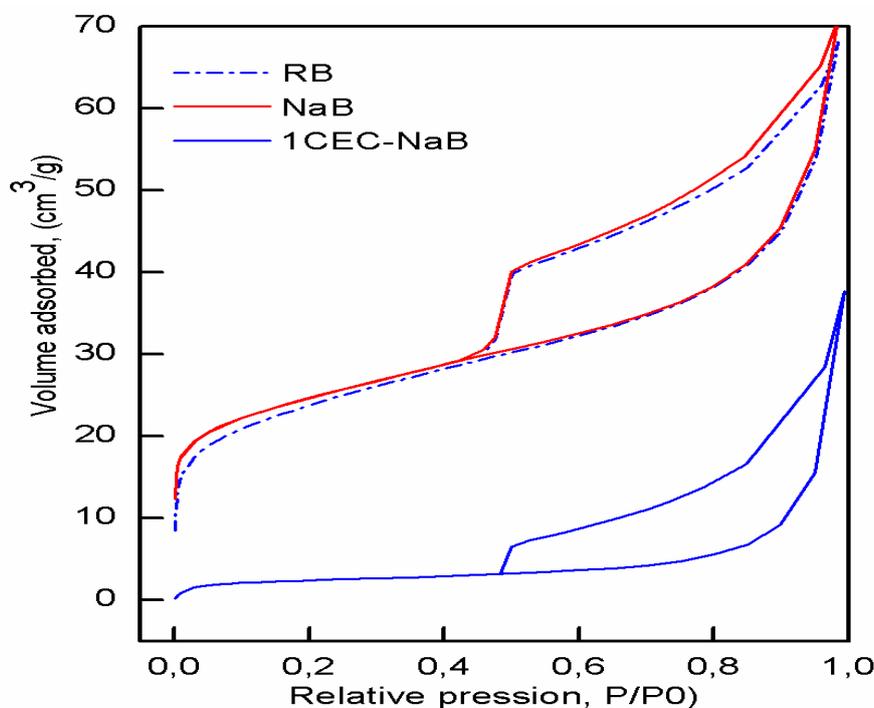


Figure III.13 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour les bentonites : RB, NaB ,1CEC-NaB

III-4-2 L'analyse texturale par adsorption d'azote des MgAl-CO₃ et CalMgAl

La figure III.14 montre les isothermes d'adsorption-désorption de N₂ pour MgAl-CO₃ et CalMgAl. Les matériaux présentent des isothermes de type II selon la classification de la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) (*Brunauer et al., 1940*). La figure III.14 montre également l'hystéresis de type H3 à pression relative élevée, ce qui est typique des agrégats de particules en forme de plaques donnant lieu à des pores en forme de

fente (Zaghouane-Boudiaf *et al.*, 2012). Les surfaces spécifiques de MgAl-CO₃ et CalMgAl sont de 59 et 132 m²/g, respectivement. La perte de dioxyde de carbone à 500 °C de MgAl-CO₃ peut conduire à la formation de pores et l'augmentation de la surface et de la porosité (Zaghouane *et al.*, 2011).

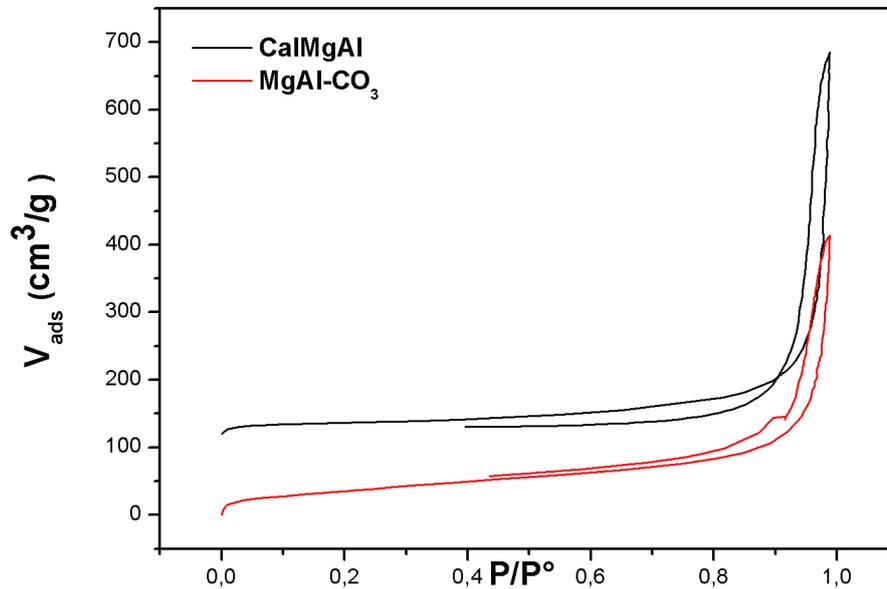


Figure III.14 : Les isothermes d'adsorption/désorption d'azote pour le MgAl-CO₃ et CalMgAl.

III-4-3 L'analyse texturale de polyaniline et le composite CalMgAl-PANI

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons PANI et CalMgAl-PANI sont montrés sur la Fig.III.15.

Les isothermes d'adsorption/désorption sont de type II, et sont caractéristiques d'une adsorption en multicouche, elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses.

Les surfaces BET sont 26 et 48 m²/g pour PANI et CalMgAl-PANI respectivement. Nous remarquons que la valeur de S_{BET} de CalMgAl-PANI est plus grande que celle de PANI. Cette valeur est due à la porosité de MgAl-CO₃ calcinée. Cependant, la surface du composite CalMgAl-PANI est faible par rapport à la surface BET de CalMgAl (132 m²/g). Ceci confirme le succès de la formation du composite de CalMgAl avec la PANI.

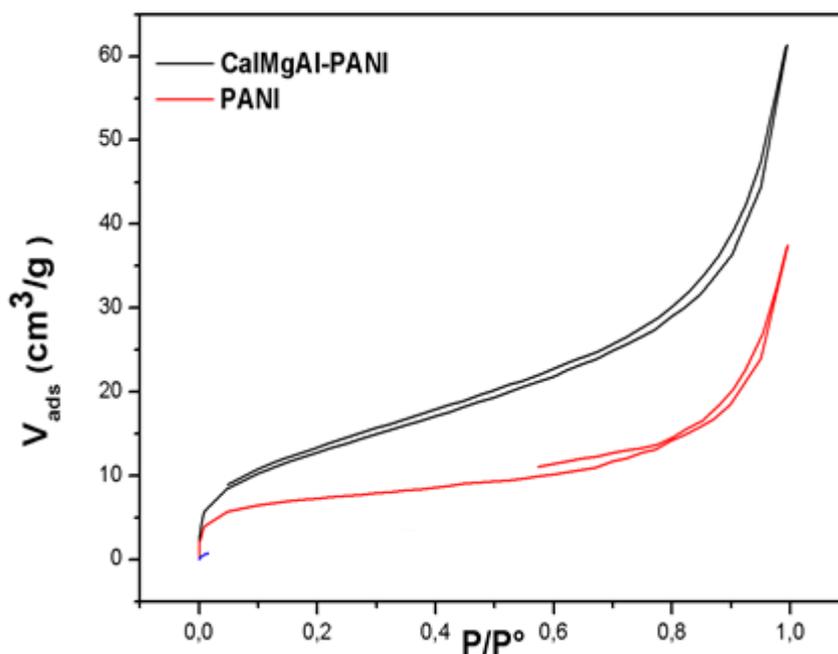


Figure III.15 : Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote pour PANI et CalMgAl-PANI

III.5 Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

Il est connu que la microscopie électronique à balayage (MEB) est l'un des outils de diagnostic de surface les plus largement utilisés. La véritable interprétation d'une micrographie électronique à balayage n'est pas toujours simple. Dans ce qui suit, nous présentons la microscopie électronique à balayage de MgAl-CO₃, CalMgAl, Cht, PAN, CalMgAl-PANI, MgAlCO₃-PANI et Cht-PANI.

III.5.1 Microscopie Electronique à Balayage de MgAl-CO₃ et CalMgAl

Les images de MEB de MgAl-CO₃, CalMgAl sont montrées sur la figure III.16 et III.17. La figure III.16 montre la micrographie MEB de MgAl-CO₃ avant la calcination à l'échelle 200 , 100 , 20 et 10 μ m. La surface de MgAl-CO₃ présente une structure lisse et serrée. L'image du CalMgAl (figure III.17) montre des formes nettement distinctes et des particules angulaires minéralogique de différentes tailles.

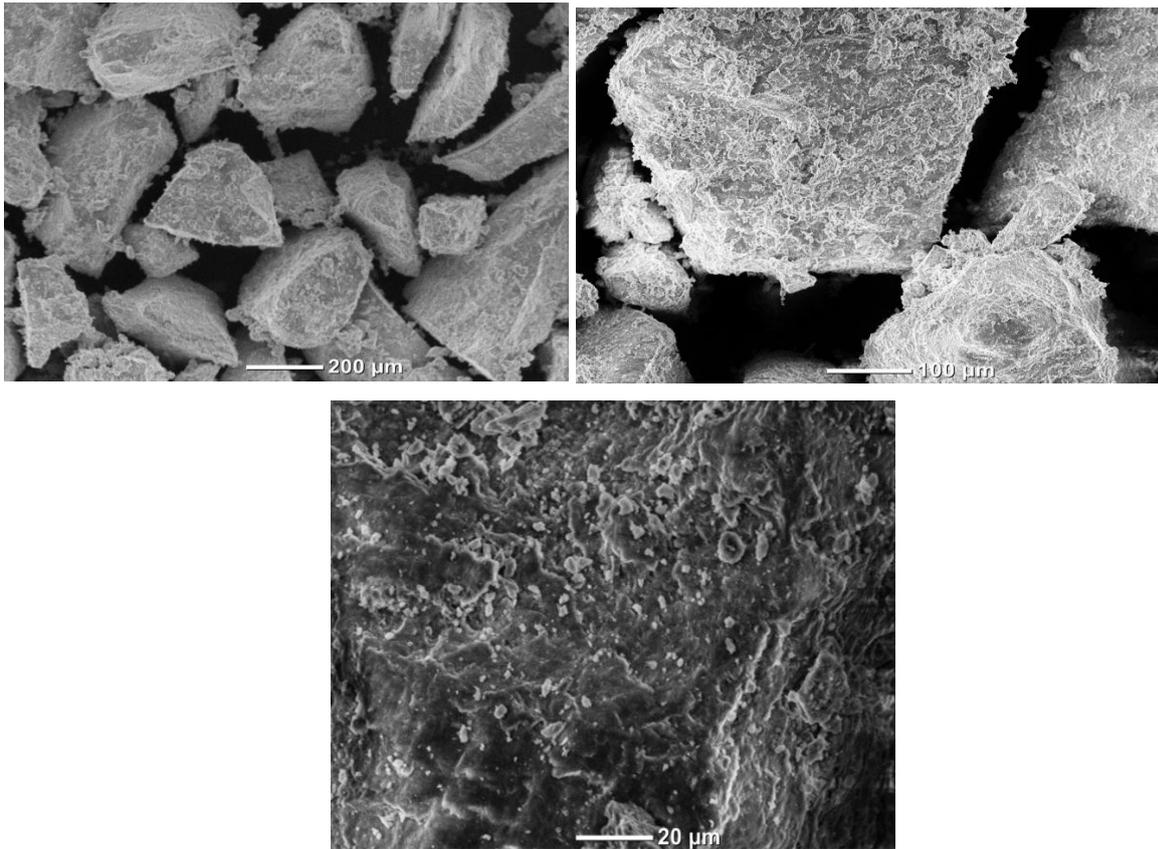


Figure III.16 MEB de MgAl-CO₃ à l'échelle 200 , 100 et 20 μm

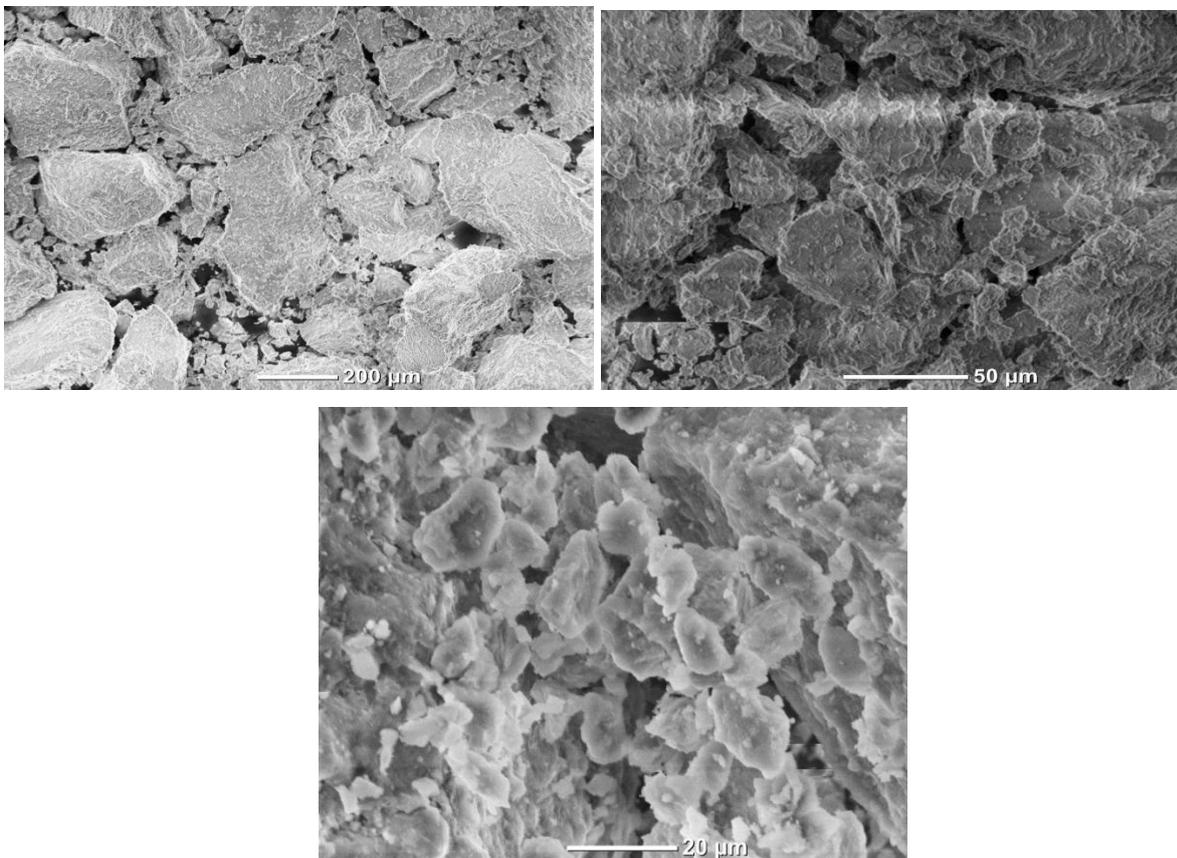


Figure III.17 MEB de CaMgAl à l'échelle 200 , 50 et 20 μm

III.5.2 Microscopie Electronique à Balayage de PANI et les composites

Les morphologies de Cht, PAN, CalMgAl-PANI, MgAlCO₃-PANI et Cht-PANI ont été étudiées par microscopie électronique à balayage (MEB).

L'image de MEB pour la PANI de la figure III.18 montre des particules agrégées sans taille uniforme.

La Fig.III.20 montre l'image de MEB du composite CalMgAl-PANI. La figure III.20 montre une structure rugueuse et poreuse pour le CalMgAl-PANI. Ceci indique une distribution uniforme de PANI sur la surface de CalMgAl. Les morphologies de surface de MgAlCO₃-PANI et CalMgAl-PANI sont clairement différentes de celles du MgAlCO₃ et CalMgAl.

L'image MEB du chitosane pure, Fig.III.21 montre une surface lisse, opaque et homogène avec quelques rides sans pores. L'image MEB du composite Cht-PANI (Fig.III.22) indique que les particules sont en structure fibreuse.

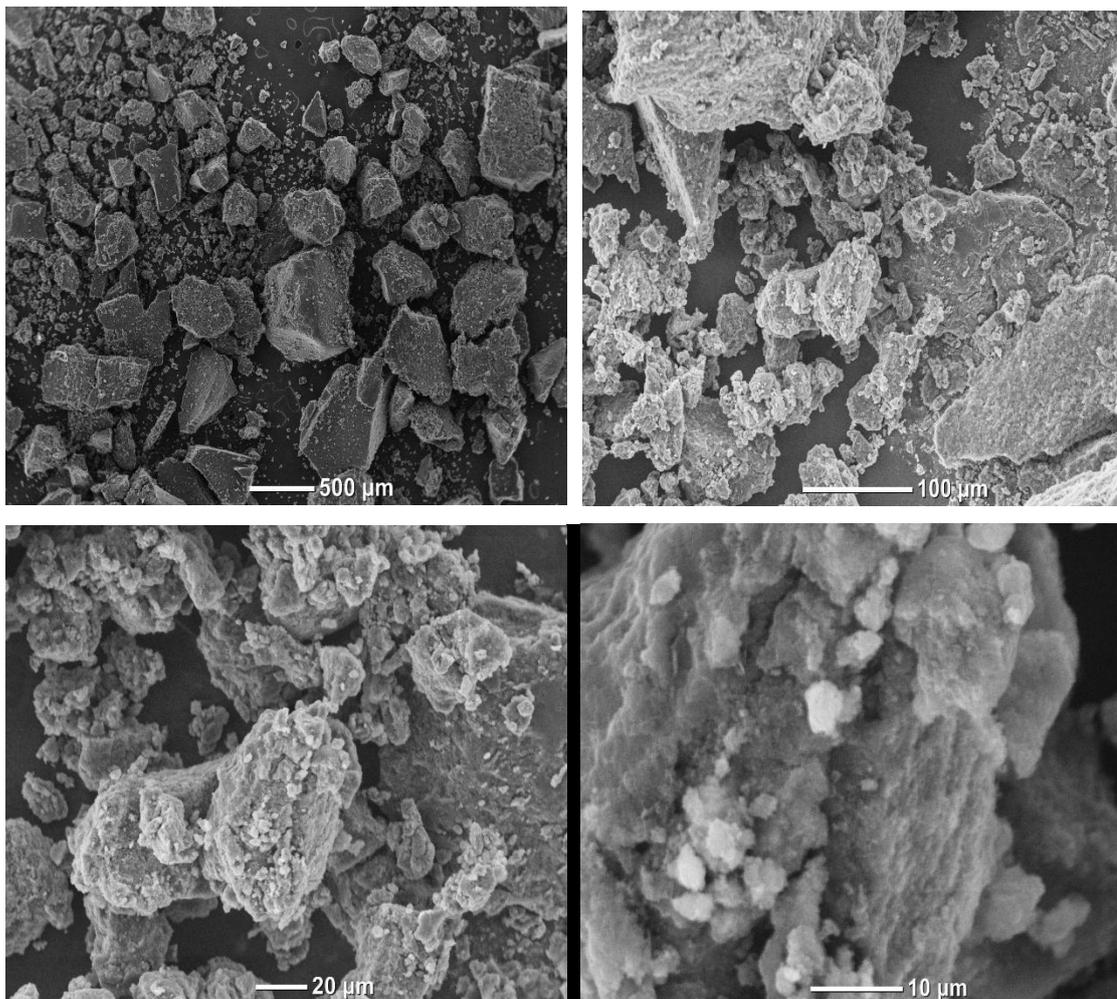


Figure III.18 : MEB de PANI à l'échelle 500 , 100 , 20 et 10 μm

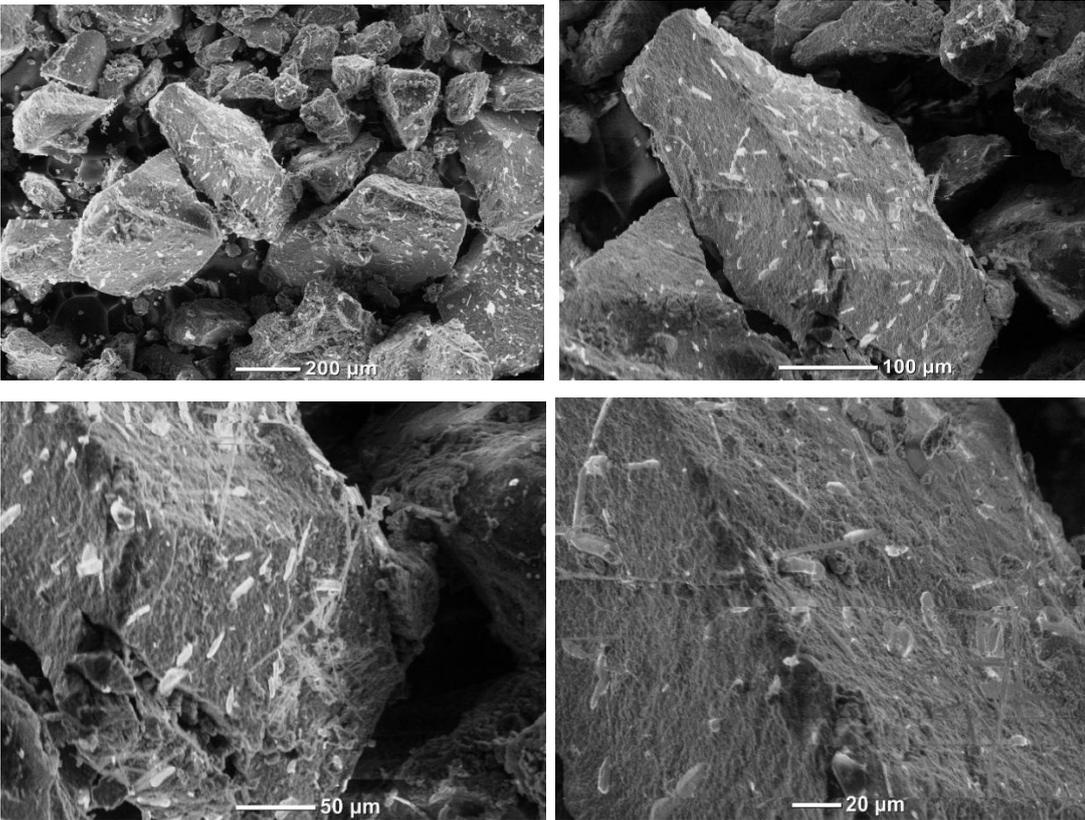


Figure III.19 : MEB de MgAlCO₃-PANI à l'échelle 200 , 100 , 50 et 20 μm

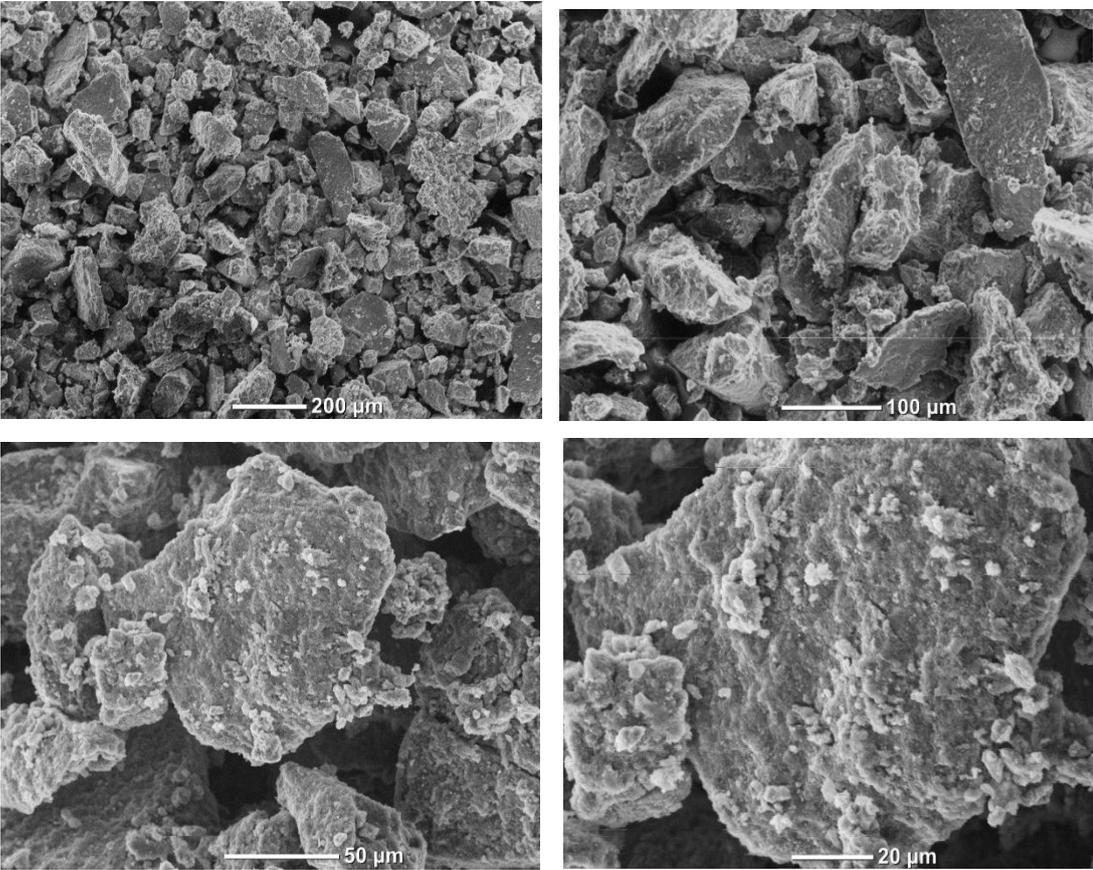


Figure III.20 : MEB de CaMgAl-PANI à l'échelle 200 , 100 , 50 et 20 μm

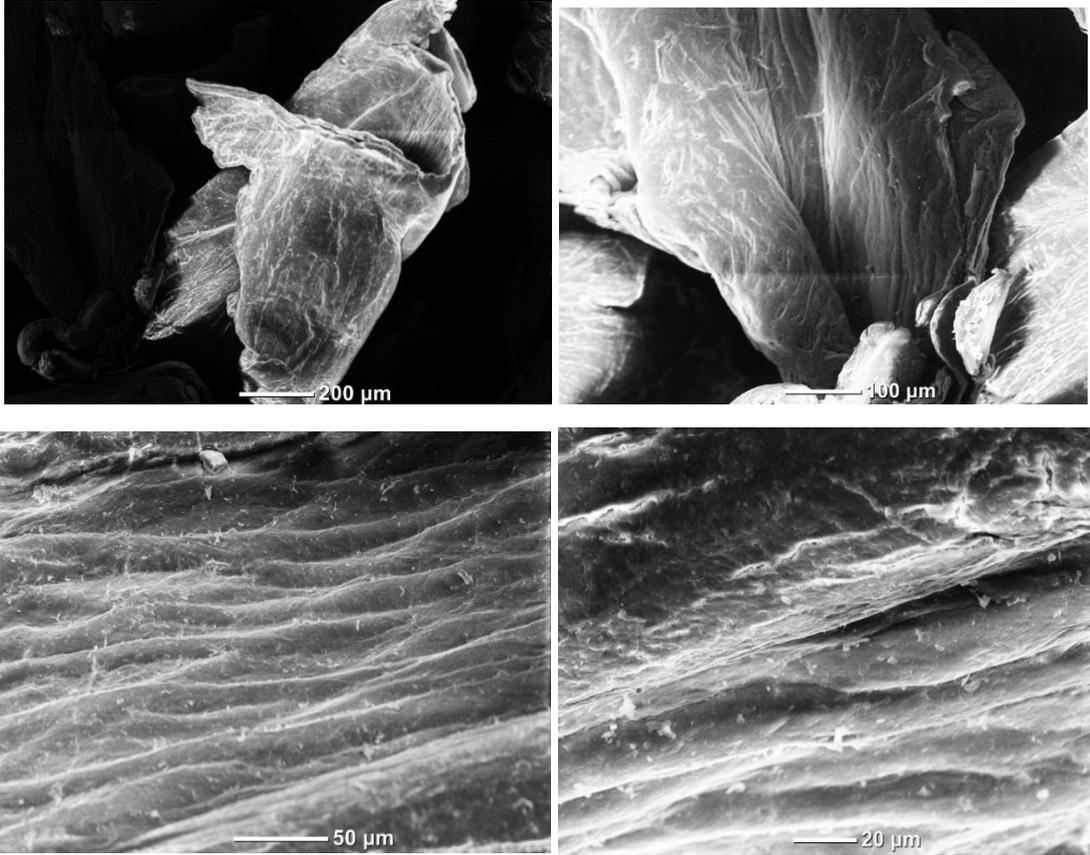


Figure III.21 : MEB de Cht à l'échelle 200 , 100 , 50 et 20 µm

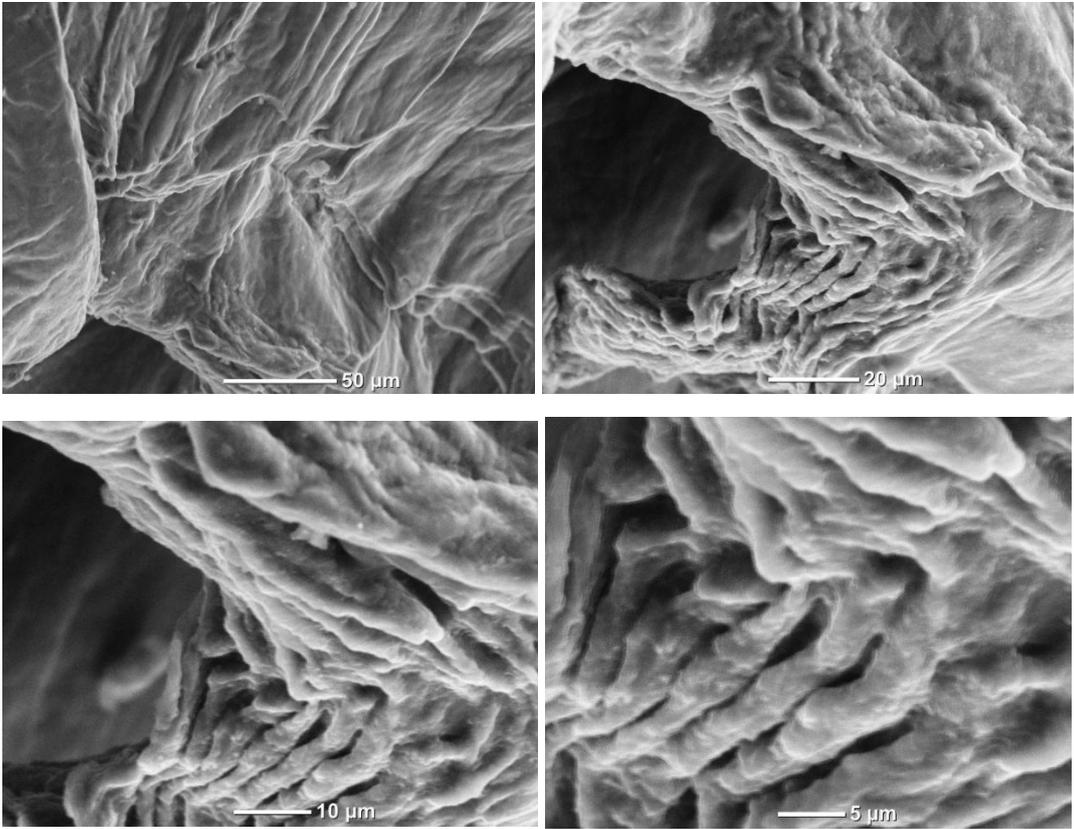


Figure III.22 : MEB de Cht-PANI à l'échelle 50,20,10 et 5 µm

III-6 La capacité d'échange cationique (C.E.C) des bentonites

Les résultats de la CEC des bentonites sodique et organophiles sont donnés dans le tableau III.1.

Tableau III.1: les valeurs de CEC des bentonites organophiles

Argile	NaB	1CEC-NaB	2CEC-NaB	3CEC-NaB	4CEC-NaB
CEC	119,6	26,1	11,3	3,9	1,5

Pour la bentonite sodique, la CEC obtenu est de l'ordre de 119 meq/100g, alors que la CEC des argiles organophiles est très faible. Les valeurs de CEC sont de 26.1 ; 11.3 et 3.9 et 1.5 meq/100g pour le 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et le 4 CEC-NaB, respectivement. On peut dire que tous les sites négatifs de l'espace interfoliaire de la bentonite sont occupés par le tensioactif C18 (ODTMABr), de plus ce tensioactif est difficilement déplaçable par d'autres cations, qui rend l'échange cationique difficile.

III-7 Détermination des points isoélectriques (Point de zéro charge, pH_{PZC})

III.7.1 Les points isoélectriques des bentonites.

Nous avons représenté pH_f en fonction du pH_i des supports à base de la bentonite organophile, les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.23. Après analyse des courbes, nous remarquons que le point isoélectrique d'argile organophile est 6.9 ± 0.3 et 6.5 ± 0.3 pour NaB.

On peut dire que pour les valeurs de $pH < pH_{PZC}$, le support est attracteur d'adsorbat chargé négativement et pour les $pH > pH_{PZC}$, le support est attracteur d'adsorbat chargé positivement.

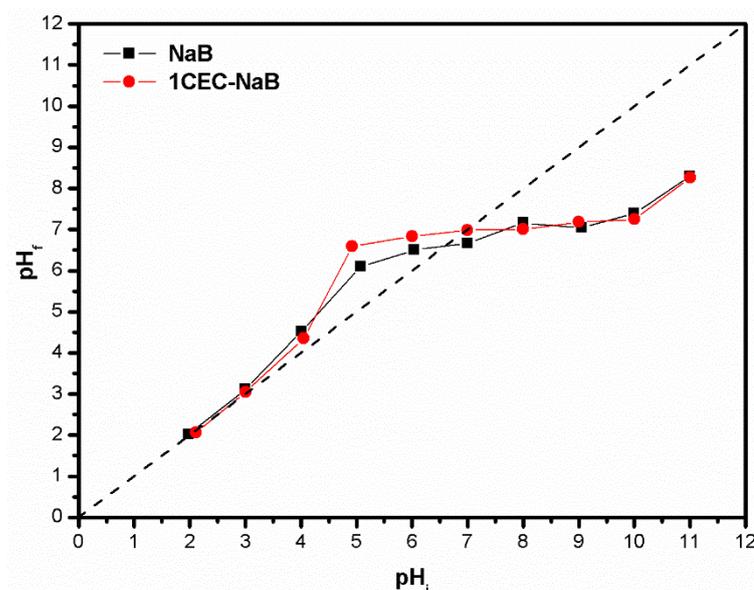


Figure III.23 : Les points isoélectriques de 1CEC-NaB et NaB.

III.7.2 Les points isoélectriques de Mg-Al-CO₃ et le CalMgAl.

Les résultats obtenus de pH_f en fonction de pH_i pour le Mg-Al-CO₃ et le CalMgAl sont représentés dans la figure (III.24).

Nous pouvons estimer que le point isoélectrique de Mg-Al-CO₃ et le CalMgAl est proche de 8.6 et 8.4 (± 0.3), respectivement.

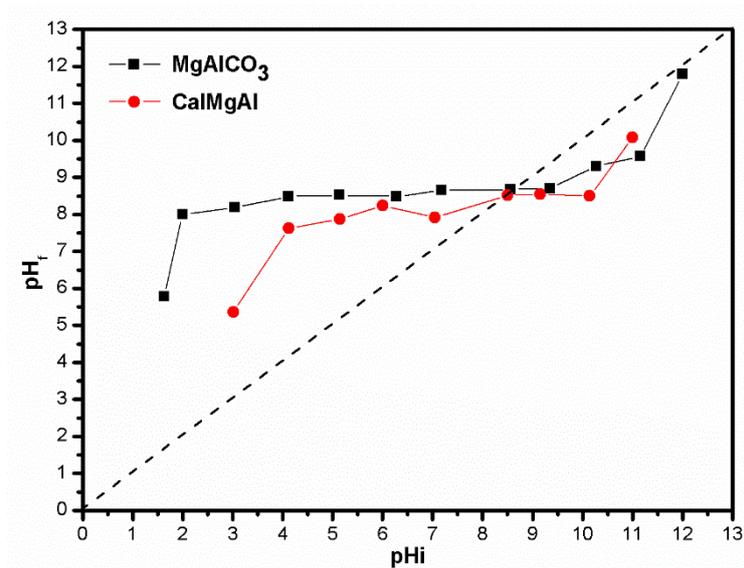


Figure III.24 : Les points isoélectriques de MgAl-CO₃ et CalMgAl.

III.7.3 Les points isoélectriques de la PANI et les composites

Les résultats des points isoélectriques de la PANI et les composites sont obtenus par un mélange de masse / solution NaCl (0.01M) à différents pH allant de 2 à 12 est agité pendant 24 h. On trace le pH final en fonction du pH initial de la solution ($pH_f = f(pH_i)$)

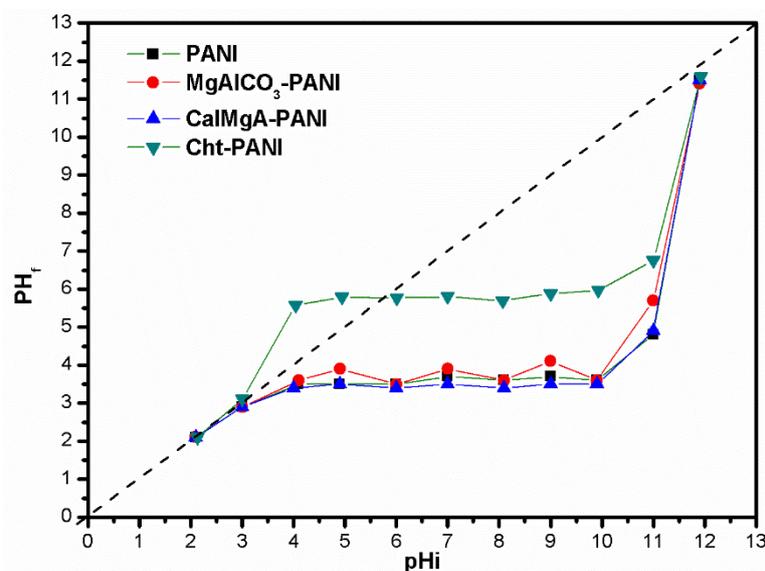


Figure III.25 : Les points isoélectriques de PANI et les composites

A partir de figure III.25, il semble que le traitement par polymérisation déplace le point isoélectrique vers les pH acide, ce qui est lié directement à la modification chimique des groupements à la surface de ces composites.

Les points isoélectriques sont $\text{pH}_{\text{pzc}} = 3 \pm 0.3$ pour PANI, $\text{MgAlCO}_3\text{-PANI}$, CaMgAl-PANI , et de l'ordre 5.8 ($\text{pH}_{\text{PZC}} \pm 0.3$) pour Cht-PANI .

CHAPITRE IV

Résultats d'adsorption

Dans cette partie, nous présentons les études d'adsorption de la tartrazine et de l'acide salicylique sur les bentonites organophiles, MgAl-CO₃, CalMgAl et les composites à base de polyaniline. Les études portent sur les effets du pH, de la concentration et de la température. Les études de cinétique, d'isotherme et de régénération ont été aussi discutées.

IV.1 Etude de l'adsorption de la tartrazine (TAR) et l'acide salicylique (AS) par les bentonites Organophiles

Cette partie a pour objectif de voir l'effet de l'augmentation de la concentration de l'ODTMABr intercalé dans la bentonite sur la capacité d'adsorption des bentonites organophiles vis-à-vis de TAR et l'AS. L'adsorption de ces derniers sur les bentonites organophiles dépend de divers facteurs comme le pH de la solution, la concentration de la molécule adsorbée et le temps de contact.

IV.1.1 Effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles

Le facteur le plus important qui contrôle le processus d'adsorption est le pH de la solution. Il peut déterminer la charge de la surface de l'adsorbant, et l'ionisation de l'adsorbat (Le passage sous la forme d'anions ou de cations) (Benhouria., 2016).

La figure IV.1 montre les résultats de l'effet du pH de la solution sur l'élimination de TAR et l'AS.

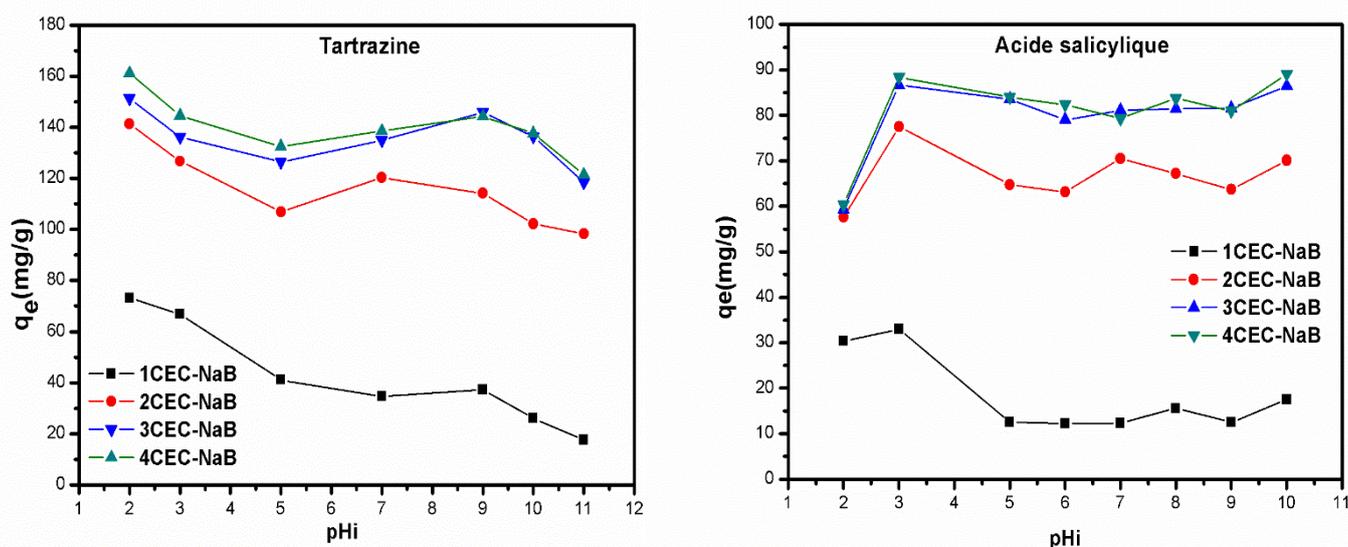


Figure IV.1 : effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'AS par les bentonites organophiles

($C_{0TAR}=200\text{mg/L}$, $C_{0AS}=100\text{mg/L}$)

Pour la tartrazine, lorsque le pH augmente, la quantité adsorbée de la tartrazine diminue pour les quatre adsorbants. On trouve que l'adsorption maximale de la tartrazine est atteinte en milieu acide à pH 2. Des résultats similaires ont été rapportés par *Dotto et al.,2012*, *Mittal et al.,2006*, *Goscianska et Pietrzak.,2015* et *Vargas et al.,2012*. Les valeurs de pKa de différents groupes attracteurs représentant la molécule de tartrazine sont 2,0, 5,0 et 10,86. (*Klett et al., 2014*). Ainsi, pour une solution de $\text{pH} > \text{pKa}$, les molécules de tartrazine existent sous une forme anionique et pour la solution de $\text{pH} < \text{pKa}$, les molécules de tartrazine existent sous une forme cationique (*Vargas et al., 2012*). Le pH_{Hzc} des organo-bentonites sont proche de 6.9 ± 0.3 . A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{Hzc}}$, la surface est chargée positivement ($\text{SOH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{SOH}_2^+$) et favorise l'adsorption de la tartrazine et à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{Hzc}}$, ($\text{SOH} \leftrightarrow \text{SO}^- + \text{H}^+$) la surface est chargée négativement (*Gautam et al.,2015*). A $\text{pH}=2$, les organo-bentonites possèdent des sites positivement chargés. Par conséquent, l'adsorption se produit entre la surface chargée positivement et la forme anionique de la tartrazine ($\text{SOH}_2^+ + \text{Dye} - \text{SO}_3^- \rightarrow \text{Dye} - \text{SO}_3^- - \text{SOH}_2^+$). Lorsque le pH augmente, le nombre de sites négatifs augmente et la surface devient chargée négativement. Par conséquent, la répulsion du colorant anionique avec des charges négatives peut être favorisée, c'est pourquoi la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH des solutions de tartrazine.

Pour l'AS, on voit que la capacité d'adsorption maximale est observée à un $\text{pH} \approx 3$. La capacité d'adsorption de l'acide salicylique sur les organo-bentonites augmente lorsque le pH de la solution augmente de 2 à 3. A $\text{pH} = 2$, le point isoélectrique des bentonites organophiles est plus élevé que le pH de la solution, de sorte que la surface des bentonites organophiles devient chargée positivement. En outre, le pKa de l'acide salicylique est égal à 2,98 (*Xiao et al.,2012*) et 13.1, donc à $\text{pH}=2$, ce polluant existe principalement sous forme moléculaire, entraînant une répulsion entre la surface de l'adsorbant et la forme moléculaire et diminuant la capacité d'adsorption. A $\text{pH} = 3$, l'adsorbat est de plus en plus présent sous forme d'anions. Simultanément, les organo-bentonites sont chargées positivement ($\text{pH} < \text{PZC}$), provoquant une attraction électrostatique accrue des anions d'adsorbat et augmentant la capacité d'adsorption. La capacité d'adsorption de l'AS diminue avec l'augmentation du pH de la solution de $\text{pH} \approx 3$ à $\text{pH} \approx 5$, et reste presque constante de $\text{pH} = 5$ à $\text{pH}=10$. L'AS est ionisé et le nombre de sites négatifs augmente des argiles organophiles augmente, provoquant une répulsion électrostatique des anions d'adsorbat carboxylate et une diminution de la capacité d'adsorption (*Essandoh et al.,2014*). Pour des $\text{pH} \geq 7$, il pourrait y avoir un autre mode d'adsorption. *Huang et al.,2014* ont

observé une allure similaire, dans le domaine de pH de 2 à 10, de l'adsorption de l'AS par un nouveau polystyrène / polyacryldiéthylènetriamine post-réticulé (PST_pc/PADETA).

IV.1.2 Effet de la concentration initiale de TAR et l'AS sur l'adsorption par les bentonites organophiles

L'effet de la concentration initiale de la solution de TAR et l'AS sur l'adsorption par les bentonites organophiles a été étudié. Des expériences avec différentes concentrations initiales de TAR et d'AS ont été effectuées et le graphe de la capacité d'adsorption (q_e) et du pourcentage d'élimination (%) par rapport aux différentes concentrations initiales de TAR et l'AS sont présentés dans la figure IV.2. Il est observé que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration de la solution, mais le pourcentage d'élimination diminue.

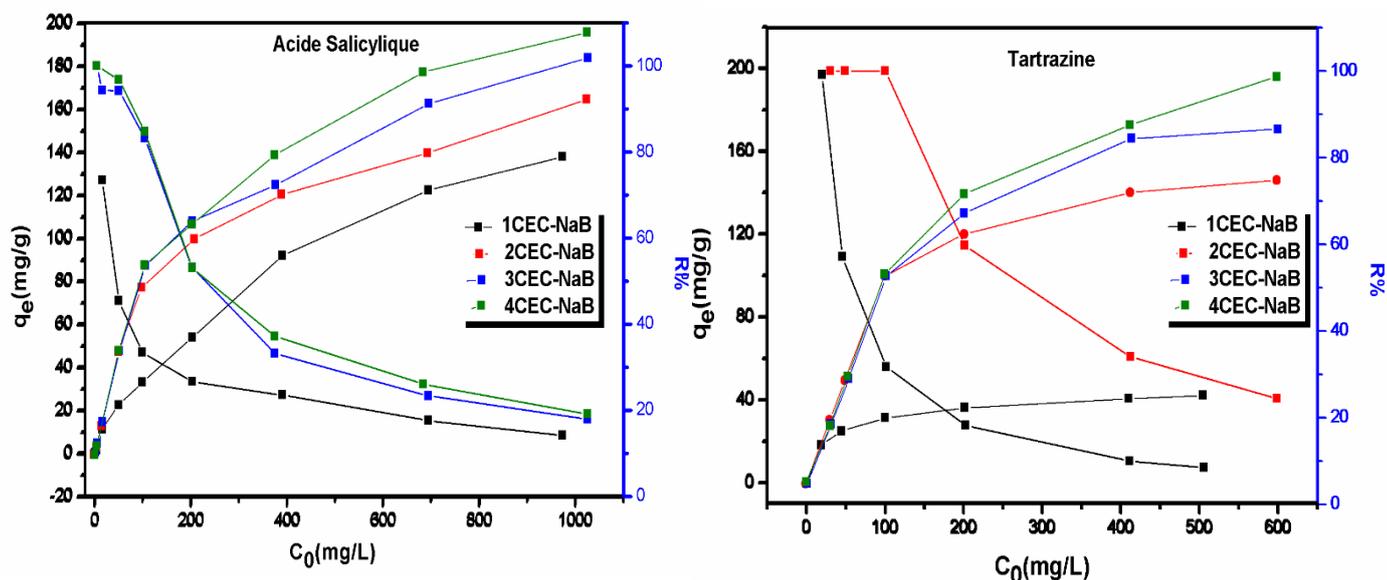


Figure IV.2 : Effet de la concentration initiale de TAR et l'AS par les bentonites organophiles.

Le pourcentage d'élimination de l'adsorbat (AS /TAR) diminue lorsque la concentration initial en TAR/AS augmente. Pour les faibles concentrations, des sites d'adsorption sont disponibles en excès pour les molécules de TAR/AS, mais pour une concentration plus élevée en TAR/AS, le rapport des sites actifs d'adsorptions disponibles par rapport aux molécules de TAR/AS est réduit et tous les sites de l'adsorbant se saturent facilement en raison de la concentration élevée en molécules de TAR/AS dans la solution entraînant une diminution de l'élimination à une concentration plus élevée. En outre, la concentration de TAR/AS résiduelle est plus élevée pour les grandes concentrations initiales de TAR/AS. À une dose fixe de l'adsorbant, la quantité de l'adsorbat adsorbée a augmenté en augmentant la concentration de la solution de l'adsorbat. En cas des faibles concentrations, la plupart des sites d'adsorption

restent inoccupés en raison du faible nombre des molécules de TAR/AS, tandis que pour les grandes concentrations, la plupart des sites d'adsorbant sont occupés par les molécules de TAR/AS, ce qui donne une capacité d'adsorption plus élevée par rapport aux faibles concentrations (Srivastava *et al.*,2015).

IV.1.3 Cinétiques d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre. Les résultats de la cinétique d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles (1,2,3 et 4CEC-NaB) sont représentés sur les figures IV.3 et IV.4. Sur la figure IV.3, nous reportons l'étude cinétique de l'adsorption de TAR. La figure IV.4 est relative à l'adsorption de l'AS.

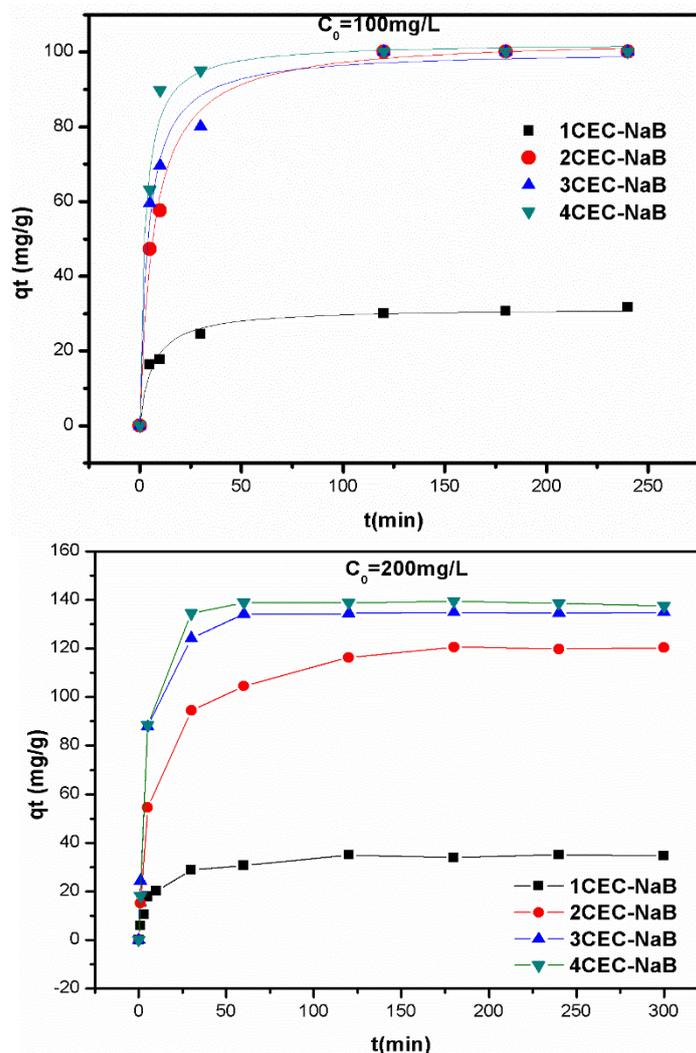


Figure. IV.3 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles à différentes concentrations.

Les cinétiques d'adsorption de TAR et l'AS sur 1, 2,3 et 4 CEC-NaB 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. L'équilibre est atteint au bout de 30,60 et 120 min pour l'AS, et 120 min pour la TAR pour les concentrations 100 et 200 mg/L, respectivement. Pendant les premières minutes de la réaction, la cinétique d'adsorption est rapide, ceci peut être expliqué par le fait qu'en début d'adsorption, les sites actifs vacants à la surface de l'adsorbant, sont beaucoup plus nombreux que ceux des sites restants après un certain temps (Dincer et al.,2007 ; Yaneva et Koumanova.,2006).

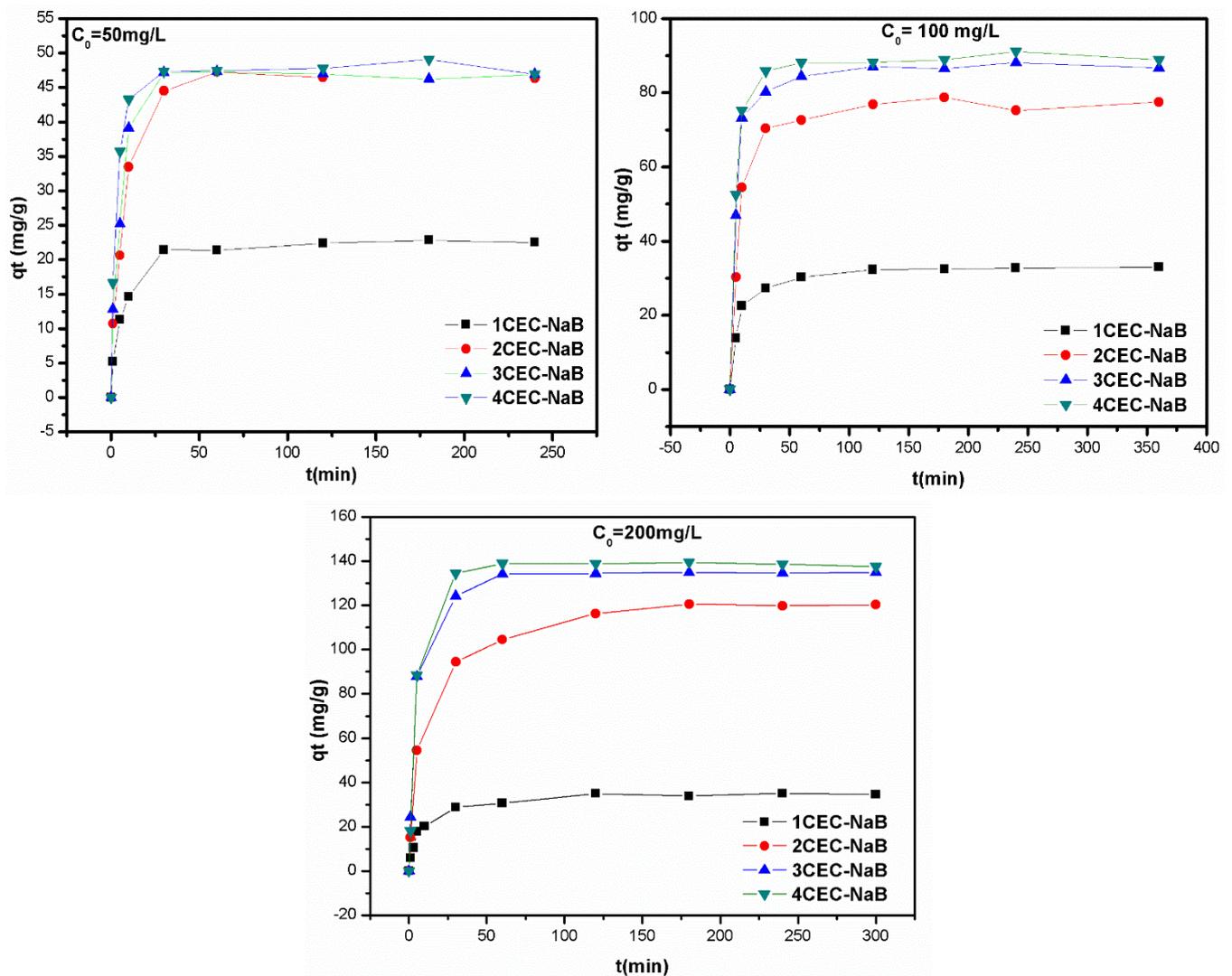


Figure. IV.4 : Effet du temps de contact sur l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles à différentes concentrations

IV.1.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles

Les deux modèles de cinétique qui ont été appliqués pour évaluer les paramètres d'adsorption sont : le modèle de pseudo-premier-ordre et le modèle de pseudo-second -ordre. Les explications et les expressions linéaires de chaque modèle sont données dans le chapitre II. Les résultats obtenus sont donnés dans les tableaux IV.1 et IV.2.

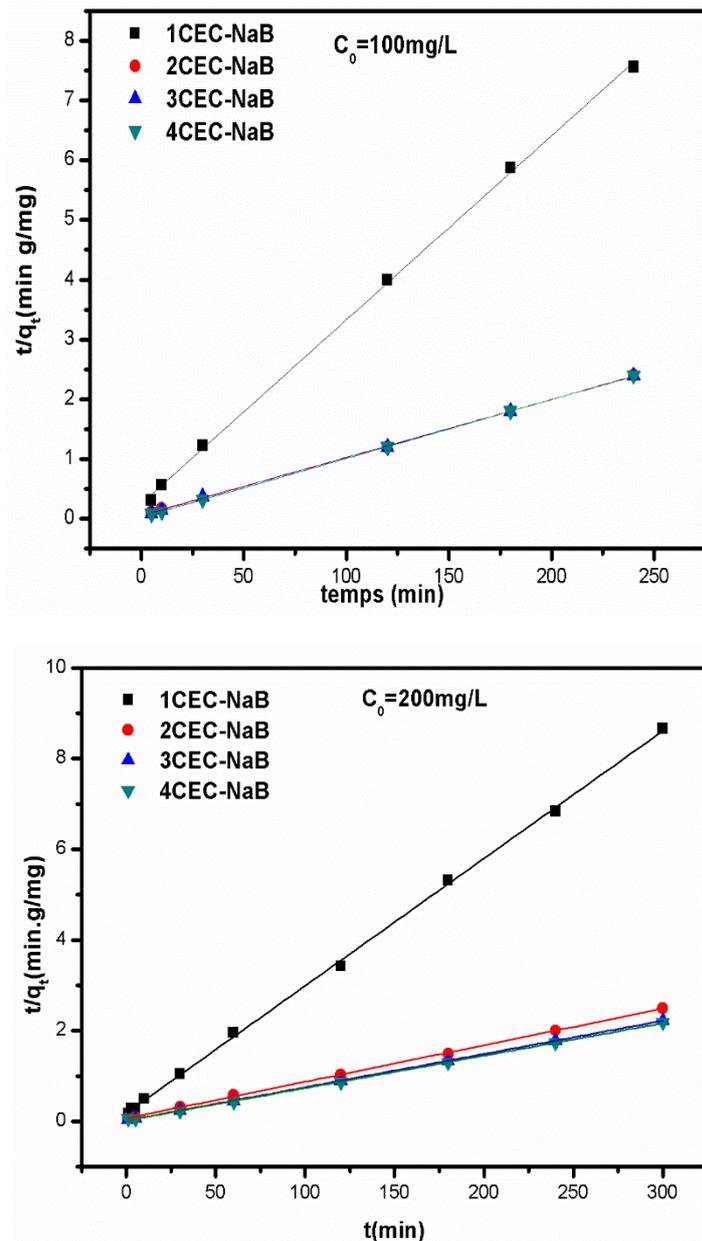


Figure IV.5 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles par le modèle de pseudo-second -ordre.

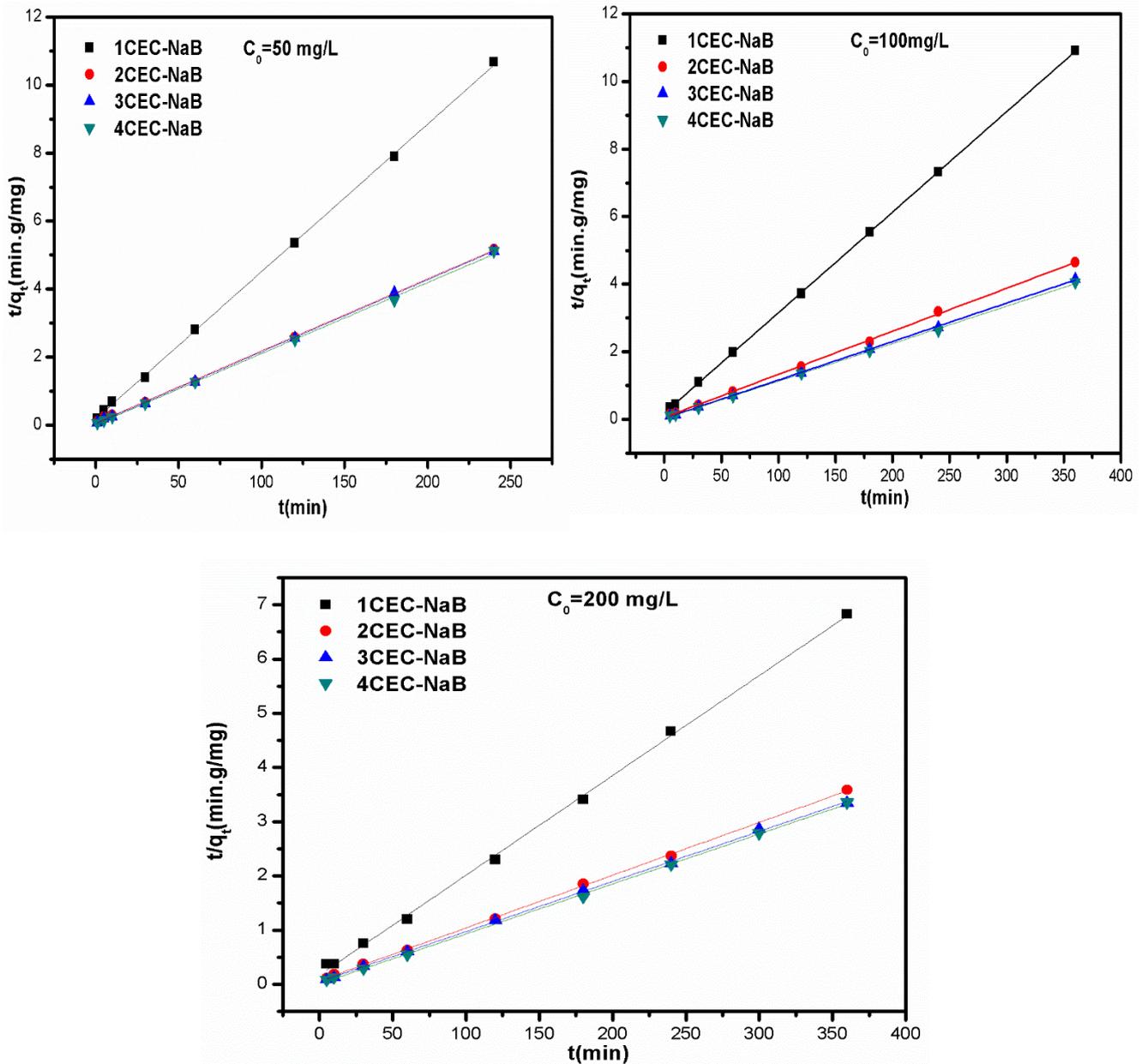


Figure IV.6 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles par le modèle de pseudo-second -ordre

Comme il est montré sur les deux tableaux IV.1 et IV.2, 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 de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles pour toute la période d'adsorption avec un coefficient de corrélation $R^2=0.999$. Ceci suggère que le système d'adsorption étudié appartient au modèle cinétique pseudo-second ordre.

Dans tous les cas, nous voyons que la constante de vitesse de modèle pseudo-second ordre diminue lorsque la concentration augmente. De même les quantités adsorbées calculées sont très proches que les quantités adsorbées expérimentales.

Un phénomène similaire est trouvé par *Bulut et al., 2008* dans l'adsorption de rouge Congo sur la bentonite, et par *Ma, et al.2013* dans l'adsorption de méthylorange par l'argile activée, et aussi dans l'adsorption de l'AS sur biochar bois de pin (*Essandoh et al., 2015*).

L'élimination rapide de TAR/AS de la solution d'adsorbat suggère que la plus grande partie de l'adsorbat est éliminée par interaction de la surface extérieure de l'adsorbant, tandis que l'adsorption ultérieure pouvait être due à la participation d'autres processus tels que la diffusion intraparticule et le mécanisme de diffusion des pores (*Srivastava et al., 2015*).

IV.1.5 Mécanisme d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles

Le mécanisme de diffusion entre l'adsorbant et l'adsorbat n'est pas bien élucidé par les modèles susmentionnés. Cependant, *Weber et Morris (Weber et Morris.,1963)* ont décrit le mécanisme de diffusion intraparticule entre les solutés et les particules.

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la représentation graphique de q_t par rapport à $t^{1/2}$ sera linéaire ; et si cette ligne passe par l'origine, le processus limitant le débit est uniquement dû à la diffusion intraparticule (*Lin et al.,2011*).

Sur la base de la figure IV.7 et IV.8 et des faibles valeurs de R^2 pour le modèle de diffusion intraparticule présentées dans les tableaux IV.1 et IV.2, les courbes sont non linéaires pour l'ensemble des concentrations étudiées, indiquant que la diffusion intraparticule n'est pas la seule étape limitante, mais d'autres processus peuvent également être impliqués dans le processus d'adsorption. Deux étapes distinctes sont clairement observées dans la Fig. IV.8 pour la concentration 50 mg/L de l'AS. La première étape décrit la phase d'adsorption instantanée. La deuxième partie (la partie plateau) représente l'équilibre.

Pour la concentration 100 et 200 mg/L, les tracés q_t par rapport à $t^{1/2}$ comportent trois étapes : (1) une partie incurvée initiale ; (2) une partie linéaire intermédiaire ; et (3) un plateau. La première partie correspond à l'adsorption instantanée, qui est très rapide.

La deuxième région illustre l'adsorption plus lente et graduelle lorsque l'adsorbat diffuse lentement vers la surface intérieure des particules (*Islam et al.,2015*). La troisième partie est l'étape finale d'équilibre, représente l'équilibre d'adsorption.

Les valeurs de k_3 ont été déterminées à partir des pentes des droites linéaires et présentées dans les tableaux IV.1 et IV.2. La valeur du paramètre 'C' décrit l'épaisseur de la couche limite entourant les particules.

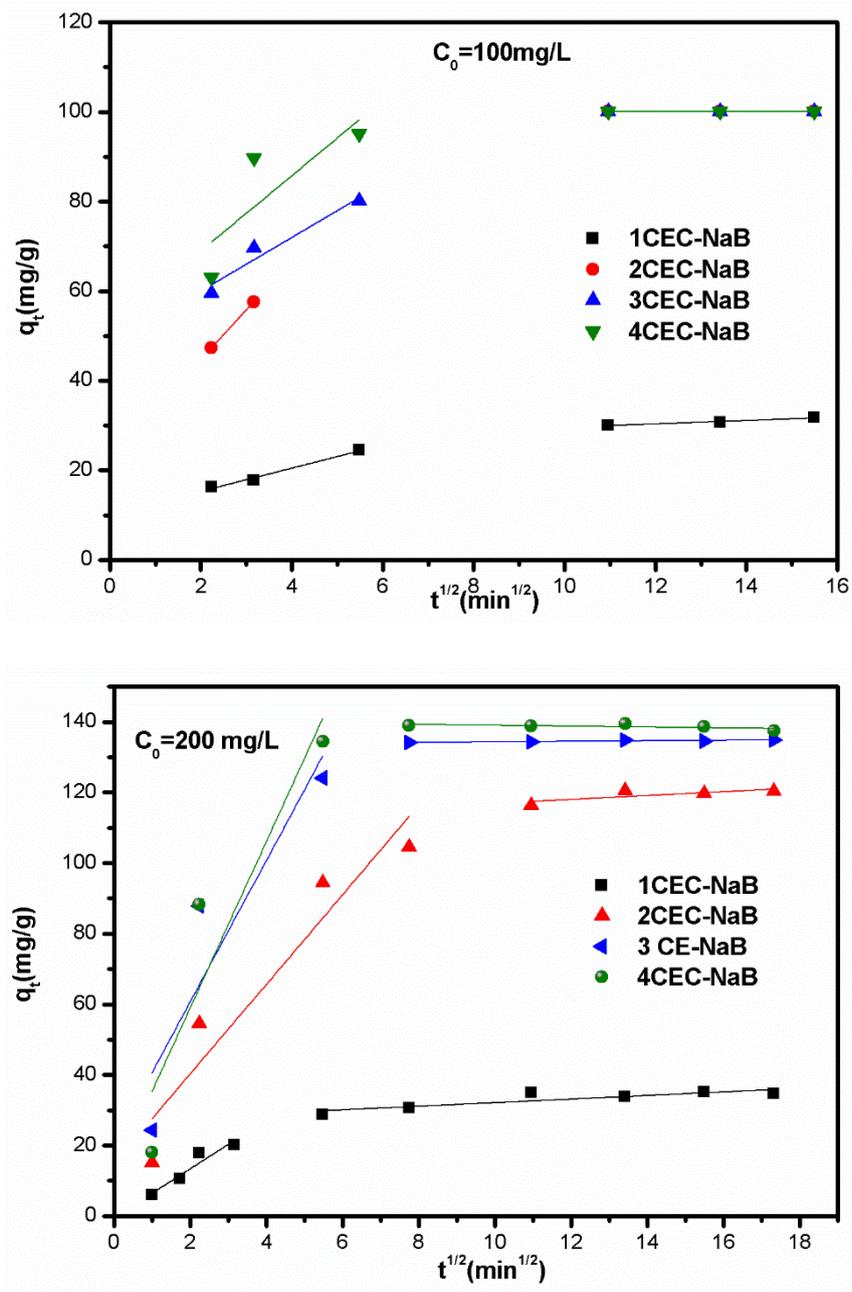


Figure IV.7 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles par le modèle de la diffusion intraparticule

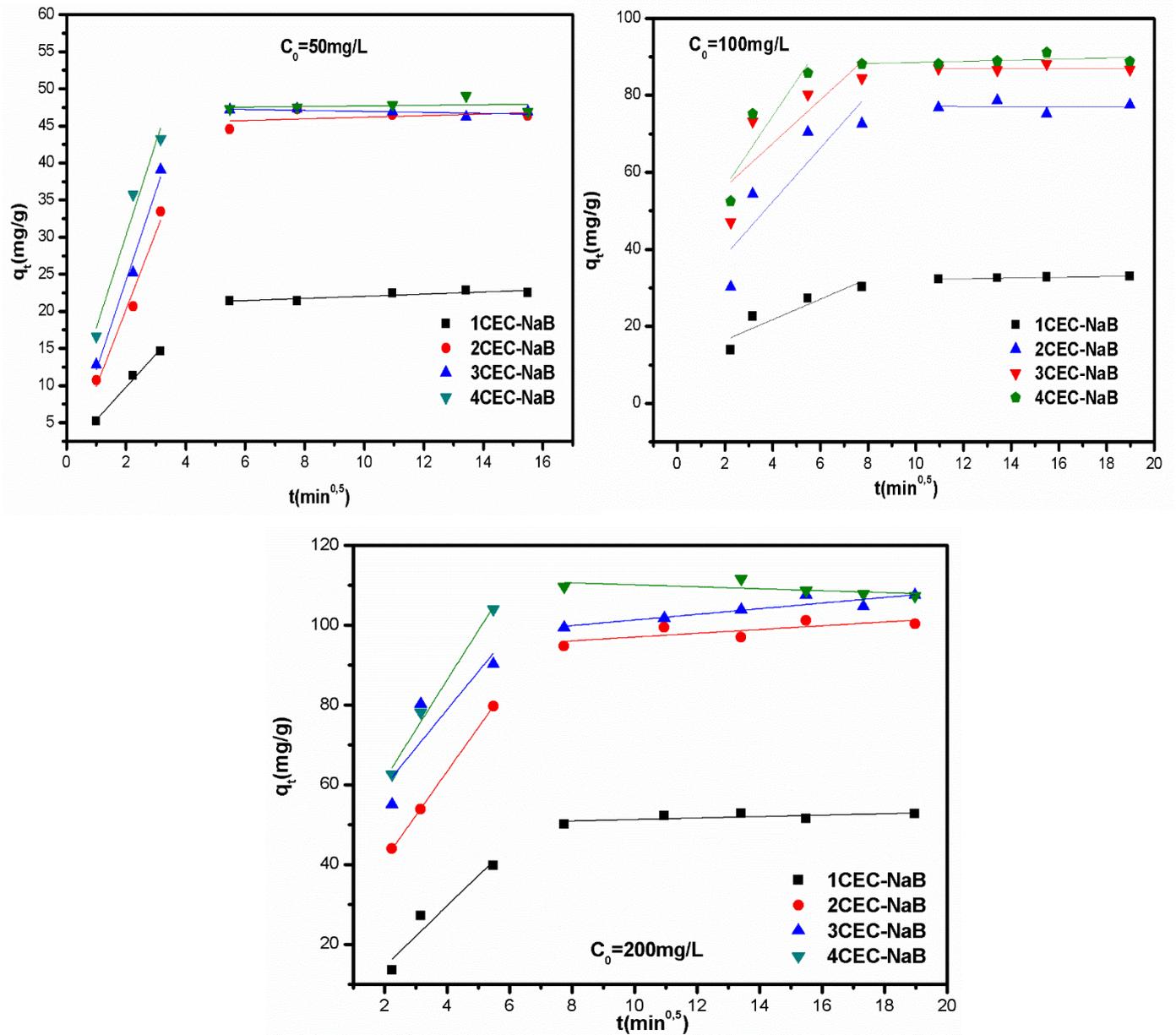


Figure IV.8 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles par le modèle de la diffusion intraparticulaire

Tableau IV.1 : Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles en fonction de la concentration initiale

	$q_{exp}(mg/g)$	$C_0(mg/L)$	<i>Pseudo-premier-ordre</i>			<i>Pseudo-second-ordre</i>			<i>Diffusion intraparticule</i>		
			$k_1.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	$k_2.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	k_3	C	R^2
1CEC-NaB	31.8	100	17.1	18.0	0.909	38.0	32.5	0.999	1.2	15.3	0.901
	34.6	200	14.1	20.3	0.922	3.8	35.7	0.999	1.6	12.9	0.737
2CEC-NaB	100.1	100	85.7	39.3	0.849	1.6	103.3	0.999	4.2	43.0	0.896
	120.4	200	19	71.5	0.962	1.0	123.9	0.999	5.6	42.1	0.720
3CEC-NaB	100.1	100	44.4	65.4	0.601	1.9	102.7	0.999	3.0	59.3	0.877
	134.9	200	81.0	105.6	0.909	2.7	137.0	0.999	4.9	68.3	0.502
4CEC-NaB	100.1	100	90.6	58.1	0.704	5.1	101.1	0.999	1.9	75.1	0.440
	137.5	200	113	120.3	0.975	2.9	139.9	0.999	5.2	68.7	0.453

$k_1(min^{-1})$, $k_2(g/mg\ min)$, $k_3(mg/g\ min^{1/2})$, $q_{e,cal}(mg/g)$, $C(mg/g)$

Tableau IV.2: Résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles en fonction de la concentration initiale

	$q_{exp}(mg/g)$	$C_0(mg/L)$	<i>Pseudo-premier-ordre</i>			<i>Pseudo-second-ordre</i>			<i>Diffusion intraparticule</i>		
			$k_1.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	$k_2.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	k_3	C	R^2
1CEC-NaB	22.8	50	10.3	10.2	0.254	10.6	23.1	0.999	1.1	10.2	0.632
	33.01	100	15.0	2.4	0.901	4.8	33.6	0.999	0.9	19.1	0.626
	52.7	200	14.6	21.3	0.764	1.9	54.3	0.998	2.0	23.1	0.614
2CEC-NaB	47.2	50	17.0	8.6	0.672	6.6	47.2	0.999	2.2	21.1	0.529
	77.5	100	12.0	27.1	0.525	2.7	78.4	0.999	2.1	46.8	0.492
	101.2	200	12.1	35.7	0.706	1.3	102.8	0.999	3.2	53.0	0.666
3CEC-NaB	47.2	50	16.0	18.6	0.616	10.9	47.2	0.999	1.8	25.8	0.461
	86.7	100	2.0	20.3	0.531	4.7	87.9	0.999	1.7	63.1	0.438
	107.5	200	10.5	34.6	0.688	1.7	108.2	0.999	2.3	70.0	0.653
4CEC-NaB	49.1	50	15.9	9.2	0.299	25.4	47.9	0.999	1.4	31.4	0.377
	88.9	100	17.0	13.6	0.677	6.0	90.01	0.999	1.5	67.7	0.409
	111.6	200	6.4	23.4	0.320	7.0	108.6	0.999	2.0	77.7	0.459

$k_1(min^{-1})$, $k_2(g/mg\ min)$, $k_3(mg/g\ min^{1/2})$, $q_{e,cal}(mg/g)$, $C(mg/g)$

IV.1.6 Étude des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles

En générale, les isothermes d'adsorption décrivent la manière dont les polluants interagissent avec les matériaux adsorbants. Elles sont aussi essentielles pour l'optimisation des voies du mécanisme d'adsorption, et pour la description des propriétés de surface et des capacités des adsorbants (*Foo et Hameed.,2010*)

Les résultats de l'étude de l'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles à l'équilibre sont représentés sur les figures IV.9 et IV.10.

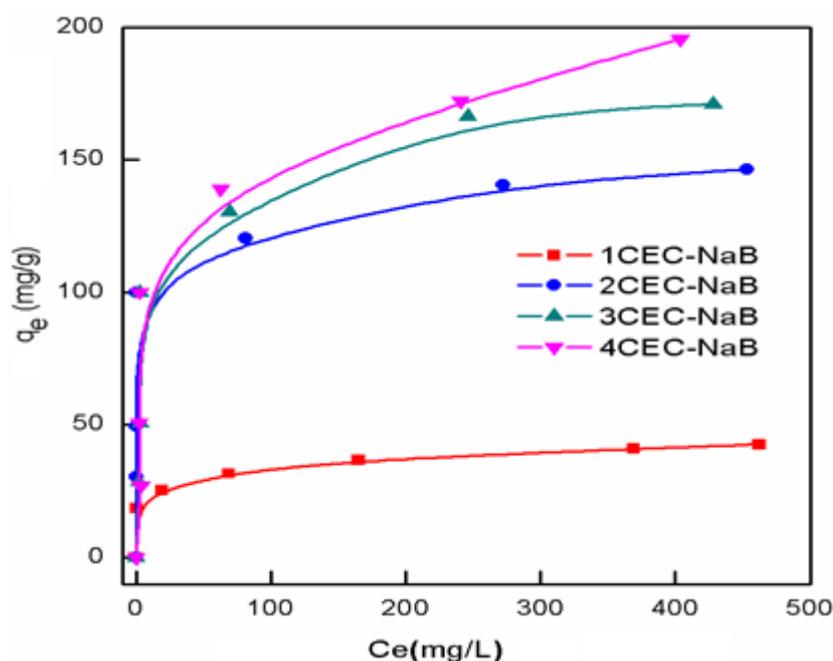


Figure IV.9 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles

Les tracés indiquent une forte affinité pour les surfaces organo-bentonites, en particulier pour les faibles concentrations de TAR et l'AS. Les isothermes sont de type L, selon la classification de *Giles.,et al 1960* . Elles sont caractérisées par une pente décroissante à mesure que la concentration augmente, car les sites libres d'adsorption diminuent à mesure que l'adsorbant se recouvre. Ce comportement d'adsorption pourrait s'expliquer par la forte affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant à faibles concentrations, qui diminue ensuite à mesure que la concentration augmente (*Donald.,2003*).

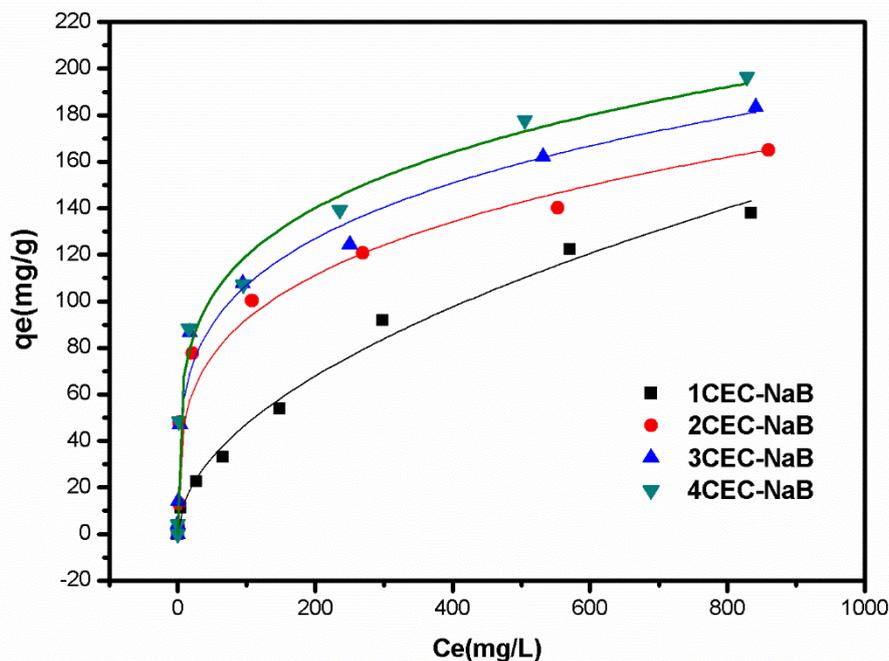


Figure IV.10 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles

Les quantités maximales adsorbées expérimentales de TAR sur les bentonites organophiles sont 42.6, 146.3, 171 et 195.5 mg/g, et pour l'AS sont 137.8, 165.0, 183.4 et 196.3 mg/g pour 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB, respectivement.

Globalement, il est à noter que la quantité adsorbée de TAR et l'AS augmente significativement avec l'augmentation de la concentration du tensioactif intercalé, même si ces échantillons ont une surface spécifique plus petite que celle de la bentonite non modifiée. Cette augmentation peut être due à l'augmentation de l'hydrophobie des bentonites menant à la l'augmentation des sites actifs résultant à une augmentation de la capacité d'adsorption.

IV.1.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur les bentonites organophiles

Dans cette étude, les équations isothermes de Langmuir et Freundlich (Voir le chapitre II) ont été utilisées pour modéliser les données expérimentales. Ces deux modèles à deux paramètres sont les plus couramment employés. Le modèle de Langmuir explique le processus d'adsorption de monocouche qui se produit sur la surface homogène de l'adsorbant, alors que l'isotherme de Freundlich estime que le processus d'adsorption se produit en multicouche sur une surface hétérogène, et il suppose que l'adsorption se produit sur des sites avec une énergie d'adsorption différente.

L'applicabilité de ces deux modèles a été évaluée par les valeurs du coefficient de corrélation R^2 . Les paramètres de Langmuir et Freundlich tels que K_L , q_m , K_F et $1/n$ en conjonction avec les valeurs R^2 sont présentés dans le tableau IV.3 et IV.4.

Tableau IV.3 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de TAR sur les bentonites organophiles.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	q_{\max}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
1 CEC-NaB	43.2	0.039	0.996	21.3	0.104	0.936
2 CEC-NaB	145.8	0.232	0.998	72.6	0.116	0.982
3 CEC-NaB	175.8	0.074	0.998	29.5	0.312	0.917
4 CEC-NaB	201.0	0.0449	0.993	26.9	0.363	0.884

q_{\max} (mg/g), K_L , (l/mg), K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}).

Tableau IV.4 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles.

	<i>Langmuir</i>			<i>Freundlich</i>		
	q_{\max}	K_L	R^2	K_F	$1/n$	R^2
1 CEC-NaB	164.7	0.005	0.925	4.9	0.495	0.981
2 CEC-NaB	165.8	0.019	0.983	7.2	0.509	0.868
3 CEC-NaB	180.8	0.030	0.978	24.1	0.316	0.868
4 CEC-NaB	197.6	0.027	0.981	44.4	0.216	0.978

q_{\max} (mg/g), K_L , (l/mg), K_F (mg/g (L/mg)^{1/n}).

Selon les valeurs élevées de R^2 , les données d'adsorption du colorant tartrazine sur les organo-bentonites sont mieux décrites par le modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich, suggérant que l'adsorption des composés étudiés se fait dans une couche monomoléculaire et que tous les sites d'adsorption sur l'adsorbant sont homogènes. L'adsorption maximale en monocouche q_{\max} de l'isotherme de Langmuir sont respectivement de 43,2, 145,8, 175,8 et 201.0 mg / g pour 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB, respectivement. Les valeurs du coefficient de corrélation pour l'adsorption de l'AS sur les bentonites organophiles apparaissent que l'isotherme de Langmuir est la meilleure isotherme pour prédire l'adsorption, sauf pour le 1CEC-NaB où le modèle de Freundlich décrit mieux l'isotherme que le modèle de Langmuir. L'adsorption en monocouche maximale (q_{\max}) de l'isotherme de Langmuir sont de 164,7, 165,8, 180,8 et 197,6 mg / g pour 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB, respectivement.

Dans les deux cas, les valeurs de $1/n$ sont inférieures à 1, traduisant de ce fait que les phénomènes d'adsorption sont favorables.

Un bon accord, entre les données expérimentales et le modèle de Langmuir, a été aussi trouvé concernant l'adsorption de tartrazine sur nanotubes de carbone décorés avec des nanoparticules d'argent (*Goscianska et al., 2015*), et sur bentonite revêtue du chitosane réticulé (*Ngah et al., 2006*), et l'adsorption de l'acide salicylique sur résines hyper-réticulées modifiées par la diéthylènetriamine (HJ-M01) (*Huang et al., 2012*).

IV.2 L'adsorption de la tartrazine (TAR) par MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Dans le cas des adsorbants MgAlCO₃ et CalMgAl, l'étude de l'adsorption a été faite seulement pour le colorant, car les tests de l'adsorption de l'AS sur les MgAl-CO₃ et CalMgAl ont montré une mauvaise adsorption.

Dans cette partie, nous présentons le comportement de MgAl-CO₃, avant et après la calcination, vis-à-vis de l'adsorption de TAR.

IV.2.1 Effet du pH sur l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl.

La figure IV.11 montre les résultats de l'effet du pH de la solution sur l'élimination de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl dans le domaine de pH de 3 à 11.

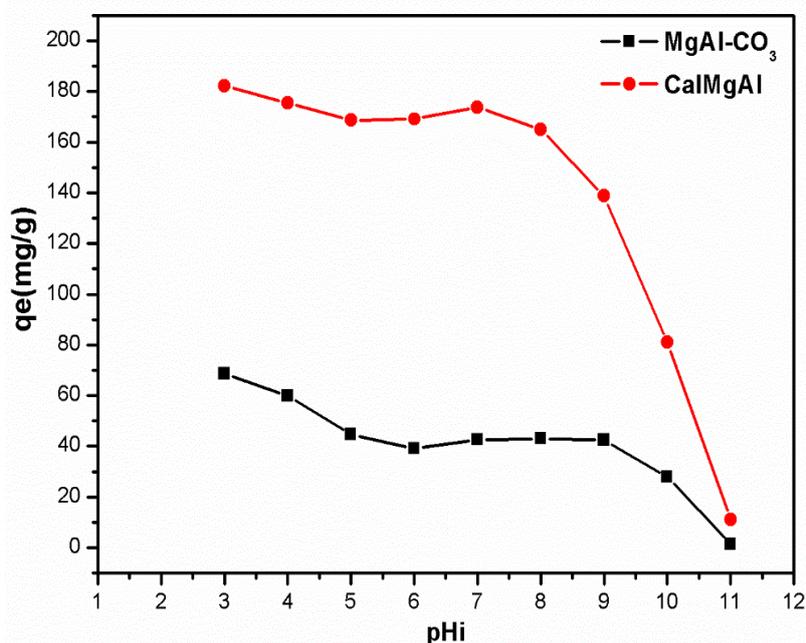


Figure IV.11 effet du pH sur l'adsorption de TAR par MgAl-CO₃ et CalMgAl (C₀=200mg/L)

La figure IV.11 montre la quantité de TAR adsorbée en fonction du pH initial de solution de TAR. Lorsque le pH augmente, la quantité de TAR adsorbé diminue pour les deux

adsorbants. Nous observons que l'adsorption maximale de TAR est atteinte à $\text{pH}=3$. Dans notre cas, les pH_{PZC} de MgAl-CO_3 et CaMgAl sont égaux à 8.6 et 8.4 (± 0.3), respectivement. A $\text{pH} < \text{PZC}$, la surface est chargée positivement et favorise l'adsorption du colorant TAR anionique et à $\text{pH} > \text{PZC}$, la surface est chargée négativement. A $\text{pH}=3$, l'adsorbant est plus chargé positivement. Par conséquent, l'adsorption se produit entre la surface chargée positivement et les anions de TAR. Lorsque le pH augmente, le nombre de sites négatifs augmente et la surface devient chargée négativement, d'où la répulsion du colorant anionique TAR avec des charges négatives, c'est pourquoi la capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation du pH des solutions de TAR. En plus, en milieu basique, la présence de OH^- induit une diminution accrue de l'adsorption, en raison de la compétition entre OH^- excès dans la solution et les anions de TAR (Zaghouane-Boudiaf et al.,2012).

IV.2.2 Effet de la concentration initiale de TAR sur l'adsorption par les MgAl-CO_3 et CaMgAl .

Les figures IV.12 montre l'effet de la concentration initiale de TAR sur l'adsorption par les MgAlCO_3 et CaMgAl . Pour la TAR, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de TAR.

Pour MgAl-CO_3 , le pourcentage d'élimination de TAR a diminué de 78% à 6% pour des concentrations de TAR allant de 25 à 1000 mg/L. Par contre dans le cas de CaMgAl , il a été constaté que l'efficacité d'élimination du colorant tartrazine reste constante (100%) pour la concentration initiale en colorant de 25 à 100 mg/L. Le pourcentage de l'adsorption a diminué (de 87,5 à 33.4%) pour une concentration de tartrazine de 200 à 1000 mg / L.

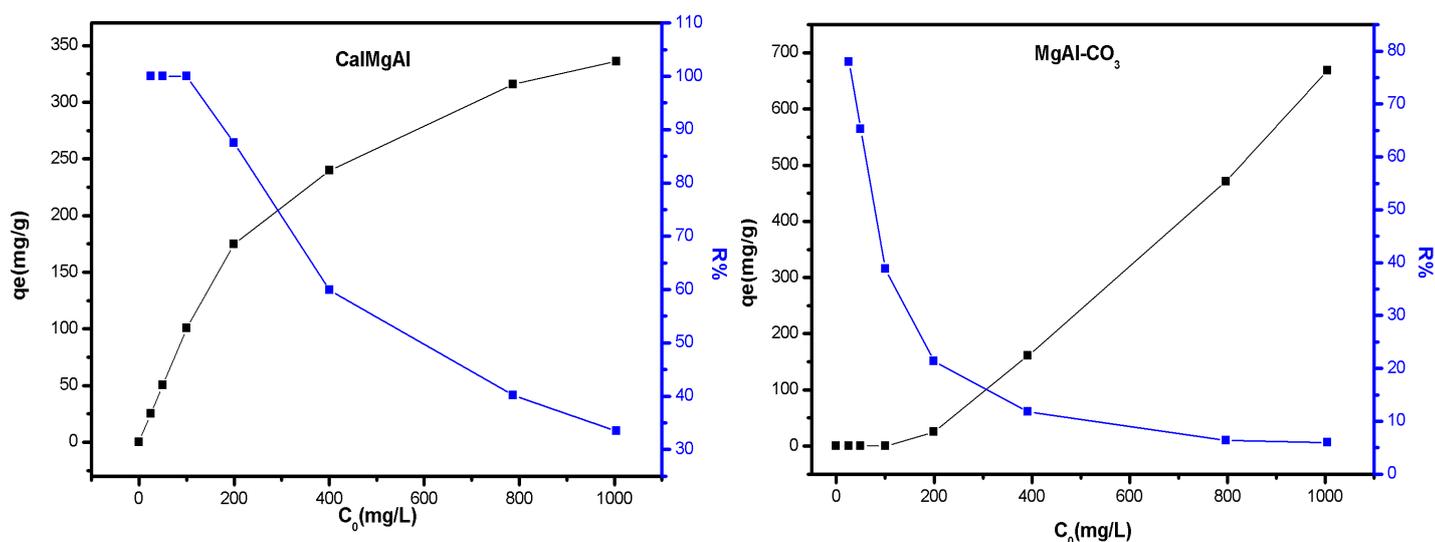


Figure IV.12 : effet de la concentration initiale de TAR par les MgAl-CO_3 et CaMgAl .

IV.2.3 Les cinétiques d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Les résultats de la cinétique d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl sont représentés sur les figures IV.13.

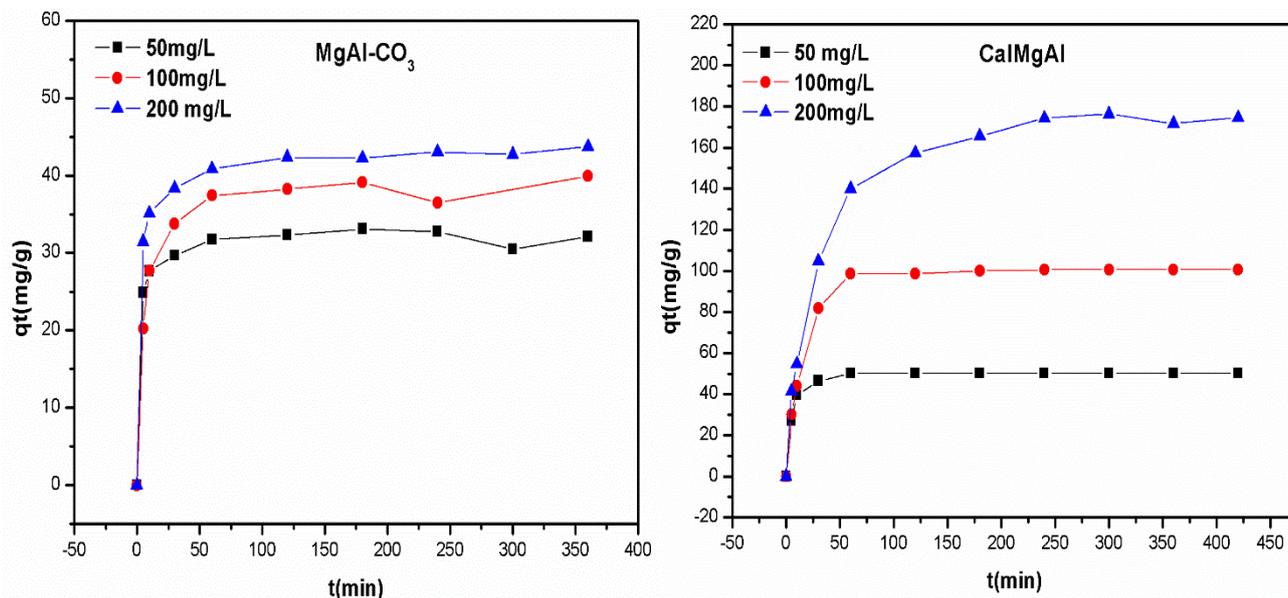


Figure. IV.13 : La cinétique en fonction de la concentration de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl

Les cinétiques d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl 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. L'équilibre est atteint au bout de 60 min pour MgAl-CO₃, et 60 et 240 min pour CalMgAl pour les concentrations 50, 100 et 200 mg/L, respectivement.

IV.2.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Les résultats obtenus de la modélisation de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl sont donnés dans les tableaux IV.5.

Les coefficients de corrélation (R^2) du modèle du pseudo-second-ordre sont supérieurs à ceux des autres modèles cinétiques, ce qui indique que le modèle du pseudo-second-ordre décrit mieux le processus d'adsorption de TAR sur les adsorbants (figure IV.14). Les valeurs calculées expérimentalement de q_e dans les deux adsorbants sont très proches des valeurs théoriques calculées.

Tableau IV.5 : résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl en fonction de la concentration initiale

	C ₀ (mg/l)	q _{exp}	Pseudo-premier-ordre			Pseudo-second-ordre			Diffusion Intraparticule		
			k ₁ .10 ⁴	q _{e, cal}	R ²	k ₂ .10 ⁴	q _{e, cal}	R ²	k ₃ .10	C	R ²
MgAl-CO ₃	50	33.09	62.9	5.61	0.315	272.9	31.86	0.997	3.3	27.04	0.496
	100	39.92	101.5	11.06	0.471	47.8	39.62	0.996	9.1	25.3	0.587
	200	43.74	104.5	10.78	0.697	62.8	43.71	0.999	6.1	33.6	0.762
CalMgAl	50	50.21	802.5	36.37	0.874	89.3	50.85	0.999	8.3	36.9	0.457
	100	100.67	286.7	56.93	0.916	11.8	103.31	0.999	31.5	49.3	0.583
	200	174.55	105.6	98.56	0.851	2.8	184.16	0.999	70.0	55.4	0.795

k₁ (min⁻¹), k₂ (g/mg min), k₃ (mg/g min^{1/2}), q_{e, cal} (mg/g), C (mg/g)

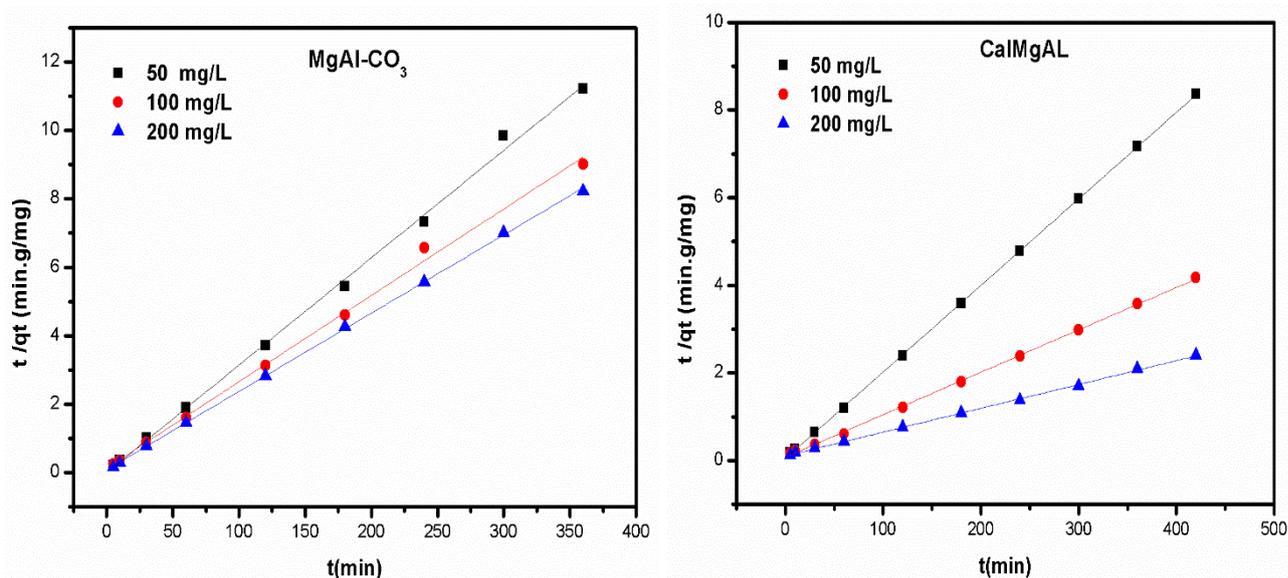


Figure IV.14 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl par le modèle de pseudo-second -ordre

IV.2.5 Mécanisme d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl

Pour reconnaître le mécanisme d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl, le modèle de weber et Morris a été utilisé. Les résultats sont regroupés dans la figure IV.15. Les graphes de q_t versus t^{1/2} montrent que le mécanisme d'adsorption se déroule en deux étapes, sauf dans le cas de CalMgAl pour la concentration 200 mg/L, où le mécanisme se déroule en trois étapes. Dans notre cas, les lignes du tracé ne passent pas par l'origine, il en ressort que la diffusion intraparticule n'est pas le seul facteur limitant en cas d'élimination de la TAR par les MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Les valeurs de k_3 sont présentées dans le tableau IV.5, et elles ont été déterminées à partir des pentes des droites linéaires.

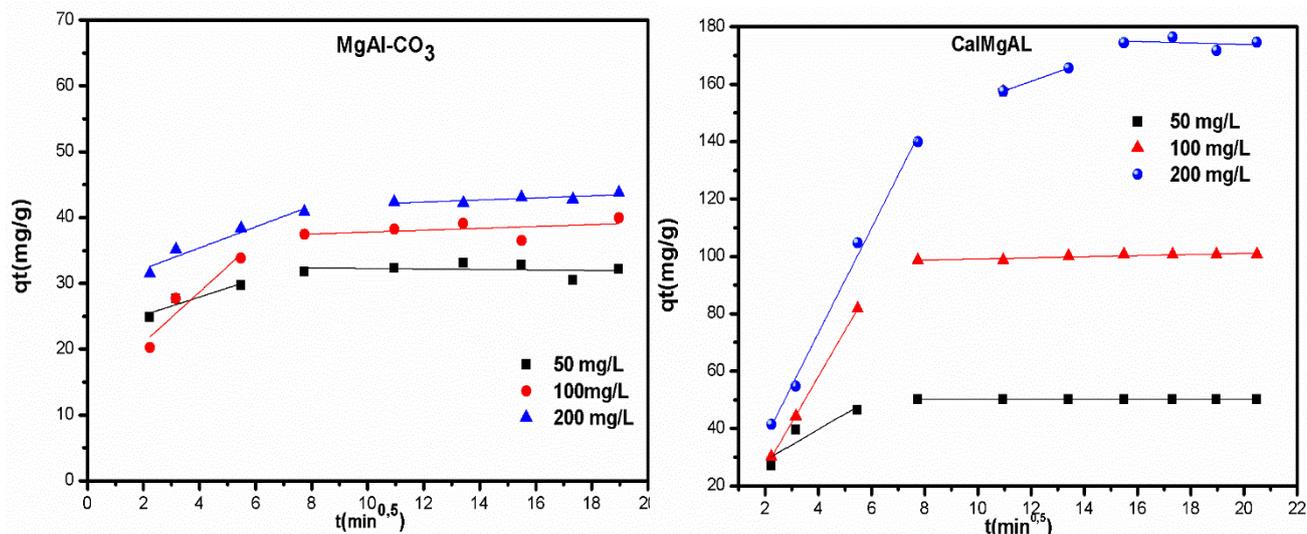


Figure IV.15 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR MgAl-CO₃ et CalMgAl par le modèle de la diffusion intraparticule.

IV.2.6 Étude des isothermes d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl

Les résultats de l'étude de l'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl à l'équilibre sont représentés sur les figures IV.16.

Les isothermes d'adsorption de la TAR sur MgAl-CO₃ et CalMgAl sont illustrées sur la figure IV.16. Ces isothermes montrent que la TAR a une haute affinité pour les surfaces de MgAl-CO₃ et CalMgAl, en particulier à de faibles concentrations d'adsorbat. La structure des HDL est constituée des feuilles d'hydroxyde chargées positivement.

On peut suggérer que l'adsorption de colorant sur MgAl-CO₃ peut se produire via un mécanisme d'échange, l'échange probablement se produisant sur les surfaces extérieures du planificateur et sur les bords des intercouches dans la MgAl-CO₃ (Guo et al., 2013). Pour le cas du CalMgAl, l'adsorption est due probablement par reconstruction de la structure de HDL (effet mémoire) (Zaghouane-Boudiaf et al., 2012 ; Chebli et al., 2016).

La figure IV.16 montre que la quantité adsorbée de TAR augmente après la calcination de MgAl-CO₃. Les quantités maximales adsorbées expérimentales de TAR sont 60.5 et 336.0 mg/g, pour MgAl-CO₃ et CalMgAl, respectivement. La capacité d'adsorption de la tartrazine sur le MgAl-CO₃ calciné (CalMgAl) est presque six fois supérieure à celle de MgAl-CO₃ non calciné.

Cette amélioration dans la quantité adsorbée pour CalMgAl est due probablement à l'augmentation de la surface spécifique par calcination et simultanément la libération d'anions intercalés (principalement CO_3^{2-}) de l'espace interfoliaire qui produit plus de sites actifs pour l'adsorption de TAR pendant le processus de reconstruction des HDL (Zaghouane-Boudiaf *et al.*, 2012). Des résultats semblables ont été trouvés par Zaghouane-Boudiaf *et al.*, 2012, pour l'adsorption de méthylorange par des hydrotalcites non calcinées ($\text{MgNiAl} - \text{CO}_3$) et calcinées ($\text{MgNiAl} - \text{C}$). Ainsi, dans l'étude de Chebli *et al.*, 2016 pour l'adsorption Biebrich Scarlet par $\text{Mg} - \text{Al} - \text{CO}_3$ et sa forme calcinée.

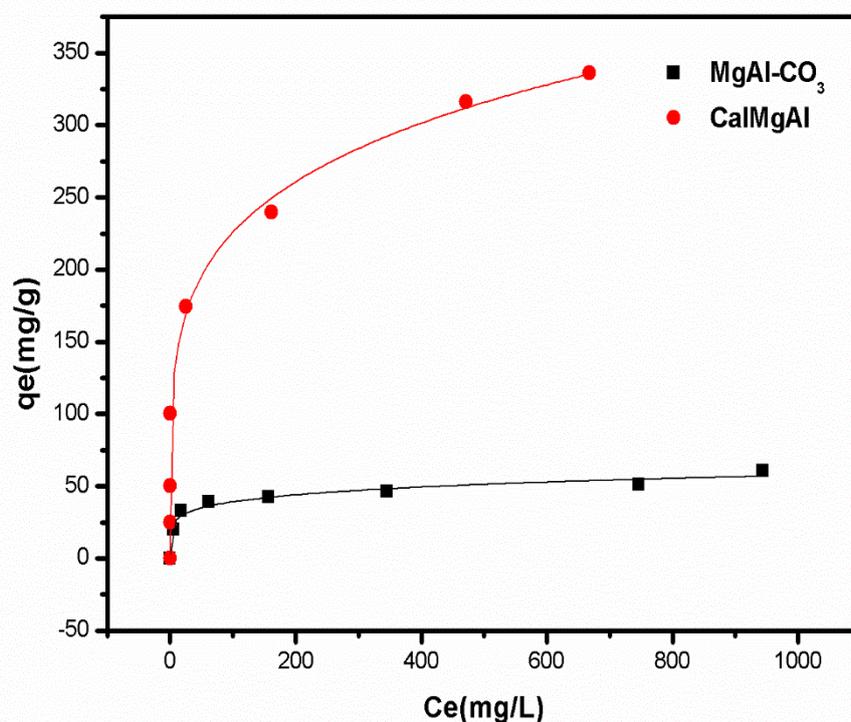


Figure IV.16 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de TAR sur $\text{MgAl} - \text{CO}_3$ et CalMgAl

IV.2.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de TAR sur $\text{MgAl} - \text{CO}_3$ et CalMgAl

Les résultats obtenus de la modélisation sont donnés dans le tableau IV.6. Selon les valeurs élevées de R^2 , les données d'adsorption du colorant tartrazine sur les $\text{MgAl} - \text{CO}_3$ et CalMgAl sont mieux décrites par le modèle de Langmuir par rapport à celui de Freundlich. Les quantités adsorbées maximales en monocouche (q_{max}) des isothermes de Langmuir sont respectivement de 58.3 et 334.5 mg / g pour $\text{MgAl} - \text{CO}_3$ et CalMgAl. Les valeurs de n (dans la gamme de 1 à 10) du modèle de Freundlich confirment l'adsorption favorable de TAR sur $\text{MgAl} - \text{CO}_3$ et CalMgAl (Wang *et al.* 2014).

Tableau IV.6 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la tartrazine sur MgAl-CO₃ et CalMgAl.

Adsorbant	q _{exp} (mg/g)	Langmuir			Freudlich		
		q _{max} (mg/g)	K _L (l/mg)	R ²	K _F	n	R ²
MgAl-CO ₃	60.5	58.3	0.025	0.925	17.1	5.6	0.903
CalMgAl	336.0	334.5	0.064	0.990	89.7	4.9	0.986

IV.3 L'adsorption de la tartrazine (TAR) et l'acide salicylique (AS) par la polyaniline et les composites

Différents polymères naturels ou synthétiques ont été utilisés comme adsorbant pour traiter les eaux polluées. La polyaniline (PANI) est un bon candidat comme adsorbant pour l'élimination des déchets organiques. Cette partie a pour objectif de voir l'effet de greffage de la PANI dans les matrices de MgAl-CO₃ et CalMgAl sur la capacité d'adsorption de ces derniers vis-à-vis de TAR et l'AS. En plus, nous présenterons le comportement d'un autre composite chitosane/ polyaniline (Cht-PANI) dans l'adsorption de TAR et l'AS.

IV.3.1 Effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites

La figure IV.17 montre les résultats de l'effet du pH de la solution sur l'élimination de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites (MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et le Cht-PANI).

La figure IV.17 montre que l'efficacité d'élimination de la tartrazine a changé légèrement lorsque les valeurs de pH varient de 2 à 9 et diminue nettement lorsque le pH atteint la valeur 11. Des résultats similaires ont également été rapportés par *Srivastava et al.,2015*.

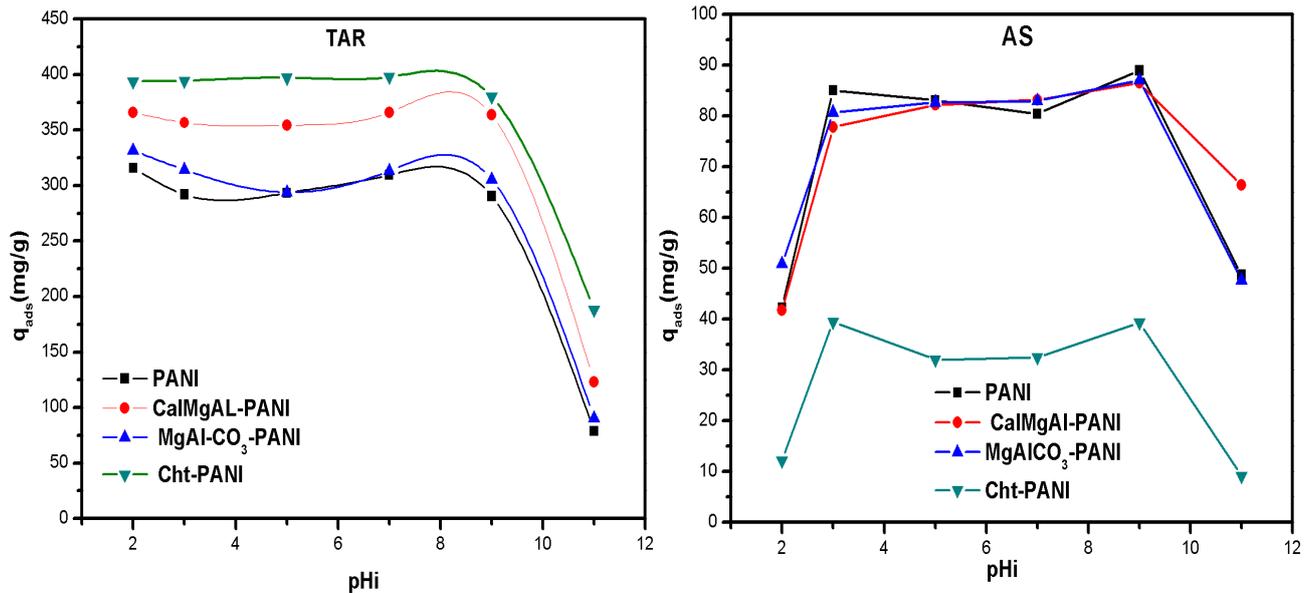


Figure IV.17 : Effet du pH sur l'adsorption de TAR et l'As par la PANI et les composites
($C_0(\text{TAR})=400\text{mg/L}$, $C_0(\text{AS})=100\text{mg/L}$)

Dans le domaine de $\text{pH} \leq 9$, quand les composites sont ajoutés à la solution de tartrazine, le pH de la solution va chuter à des valeurs de pH proches des pH_{PZC} des adsorbants ($\text{pH}_{\text{PZC}}=3 \pm 0.3$ pour PANI, MgAlCO₃-PANI et CalMgAl-PANI, et $\text{pH}_{\text{PZC}} = 5.8 \pm 0.3$ pour Cht-PAN). Par conséquent, à pH inférieur à 9, la surface des composites est toujours chargée positivement, une interaction électrostatique entre les anions du colorant avec la surface d'adsorbant chargée positivement entraîne une adsorption élevée de TAR, et une convergence dans les quantités adsorbées. À $\text{pH}=11$, les composites ne restent plus chargés positivement. Simultanément, la TAR devient de plus en plus chargée négativement, provoquant une répulsion entre les anions du colorant et les composites chargés négativement. A des pH plus élevés ($\text{pH} > 10$), l'existence d'une répulsion entre la surface des composites et les anions de colorant et la compétition entre les ions OH^- et les anions de colorant, pour les sites de sorption, entraîne une diminution de l'efficacité d'élimination de la tartrazine.

Pour l'AS, on voit que la capacité d'adsorption maximale est observée dans l'intervalle de 3 à 9. A $\text{pH} = 2$, la surface de la polyaniline et les composites sont chargée positivement. En outre, le pK_a de l'acide salicylique est égal à 2,98 (Xiao *et al.*,2012), donc ce polluant existe principalement sous forme moléculaire (Essandoh *et al.*,2015), entraînant une répulsion entre la surface de l'adsorbant et la forme moléculaire et diminuant la capacité d'adsorption. À un pH plus élevé ($3 \leq \text{pH} \leq 9$), pendant le contact de la solution de l'AS (pour des $\text{pH}=3$ à 9), le pH de la solution initiale va chuter vers des valeurs de pH proche de pH_{PZC} des adsorbants, donc

l'adsorbat est de plus en plus présent sous la forme anionique, en plus les adsorbants sont chargés positivement provoquant une augmentation de l'attraction des anions de l'adsorbat et une augmentation de la capacité d'adsorption. À pH=11, il est évident que les adsorbants sont chargés négativement entraînant une répulsion entre les anions de l'AS et les composites et une diminution de la capacité d'adsorption.

IV.3.2 Effet de la concentration initiale de TAR et l'AS sur l'adsorption par la polyaniline et les composites

Les figures IV.18 et IV.19 montrent l'effet de la concentration initiale de TAR et l'AS sur l'adsorption par la polyaniline et les composites. Pour la TAR, la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de TAR.

Il a été constaté que l'efficacité d'élimination du colorant tartrazine reste constante (100%) pour la concentration initiale en colorant de 25 à 200 mg/L pour la PANI et les composites. Le pourcentage d'élimination de TAR diminue de 100% à 27.4% ,29.9%,30.7% et 38.9 % pour des concentrations de TAR allant de 25 à 1600 mg/L pour PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

Pour l'AS, on voit que la quantité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale, et l'efficacité diminue de 88.6% à 36.6% pour la PANI, de 83.4% à 34.4% pour le CalMgAl-PANI, de 78% à 33.9% pour MgAlCO₃-PANI et 48.4% à 15.7% pour Cht-PANI.

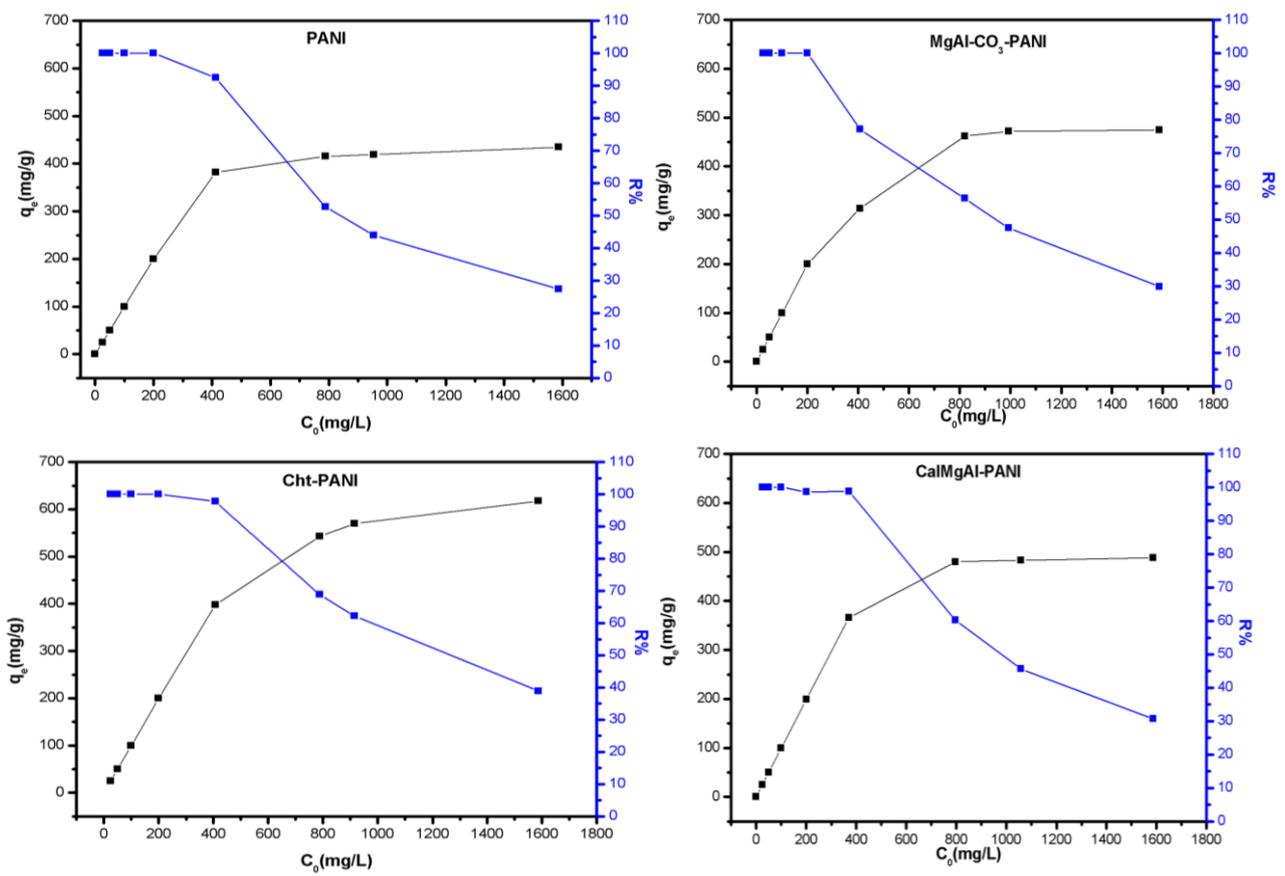


Figure IV.18 : Effet de la concentration initiale de TAR par la PANI et les composites

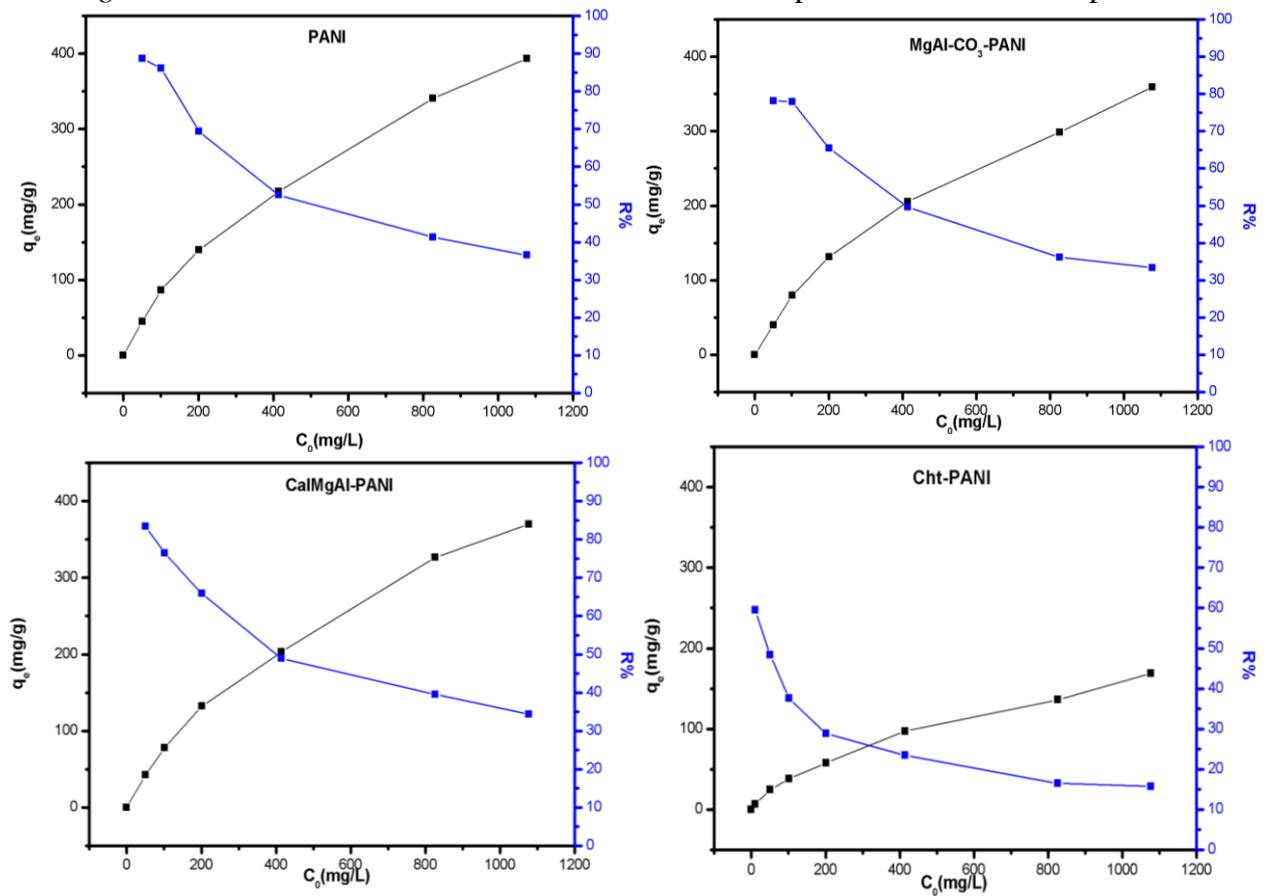


Figure IV.19 : Effet de la concentration initiale de AS par la PANI et les composites

IV.3.3 Les cinétiques d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer le temps d'équilibre. Les résultats de la cinétique d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites sont représentés sur les figures IV.20 et IV.21.

La figure IV.20 montre l'influence du temps de contact sur l'adsorption de tartrazine sur PANI, MgAlCO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI avec différentes concentrations initiales (50, 100, 200 et 400 mg / L). On trouve que pour une concentration initiale en tartrazine de 50, 100 et 200 mg L⁻¹, les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre sont respectivement de 30, 60 et 180 min, pour tous les adsorbants.

Dans le cas de la concentration initiale en tartrazine de 400 mg L⁻¹, le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre est de 900 pour PANI et MgAl-CO₃-PANI et de 1100 min pour CalMgAl-PANI et Cht-PANI. L'augmentation du temps d'équilibre avec l'augmentation de la concentration initiale en TAR est due à la concurrence accrue pour les sites d'adsorption active de l'adsorbant.

La figure IV.21 montre l'influence du temps de contact sur l'adsorption de l'AS sur PANI, MgAlCO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI avec différentes concentrations initiales (50, 100 et 200 mg /L). On trouve que pour toutes les concentrations, le temps nécessaires pour atteindre l'équilibre est de 60 min, pour tous les adsorbants.

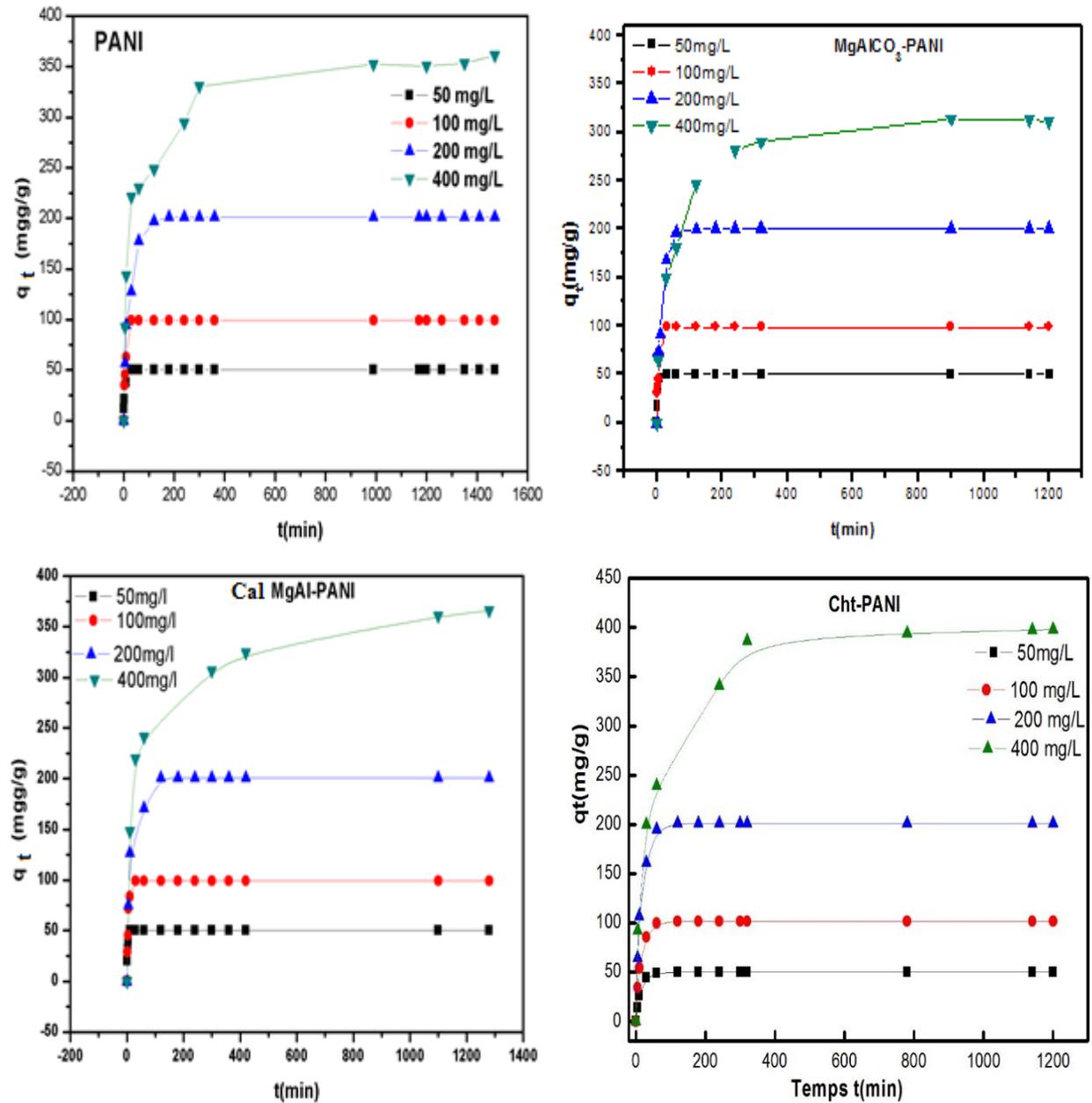


Fig. IV.20 : La cinétique en fonction de la concentration de TAR sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI

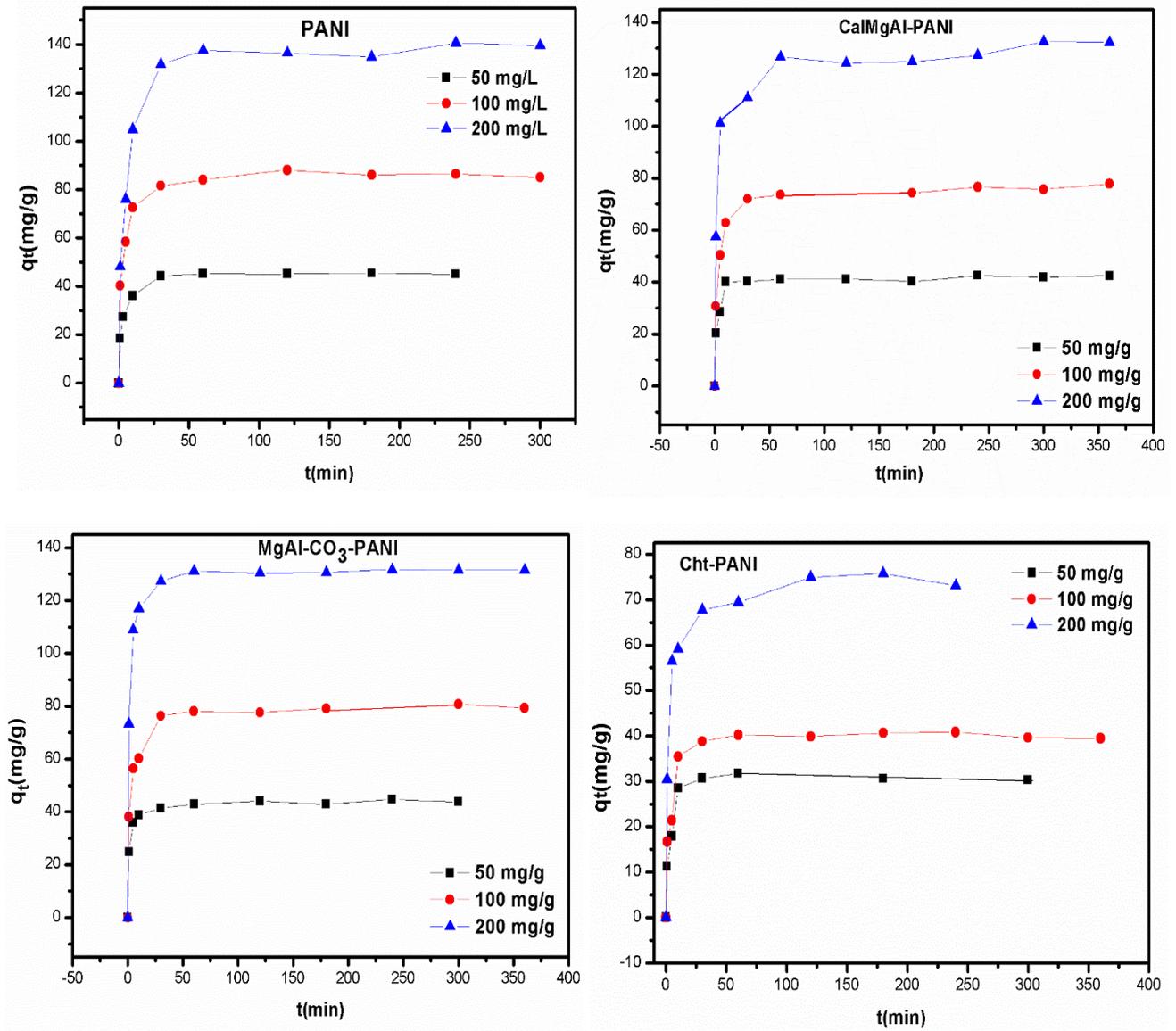


Figure IV.21 : La cinétique en fonction de la concentration de l'AS sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI

IV.3.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites

La cinétique d'adsorption de l'AS et TAR sur PANI et ses composites a été analysée par l'équation du pseudo-premier ordre et l'équation du pseudo-second ordre, en utilisant la méthode d'analyse linéaire.

Le tableau IV.7 montre les résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur la polyaniline et les composites. Comme le montre le tableau IV.7, les coefficients de corrélation du modèle de pseudo-second ordre pour tous les adsorbants sont de 0,999. Ce modèle est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption des adsorbants pour la tartrazine que le modèle du pseudo-premier-ordre ($R^2 = 0,799-0,995$), suggèrent que l'adsorption de la tartrazine sur PANI et ses composites suit le modèle cinétique de pseudo-second ordre. De plus, les valeurs expérimentales de la capacité d'adsorption (q_{exp}) sont très proches des valeurs calculées de la capacité d'adsorption (q_{cal}). Les mêmes résultats sont trouvés pour l'adsorption de TAR sur le composite PANI / Al₂O₃ (Ahmed et al.,2015) et un composite nanocouche de polyaniline (la polyaniline a été synthétisée chimiquement sur la surface de sciure de bois sous forme de couche mince) (Ansari et al.,2011).

Les constantes des cinétiques d'adsorption de l'AS, sur la polyaniline et les composites, et les valeurs de régression linéaire de la modélisation par les modèles PPO et PSO ont été répertoriées dans le tableau IV.8. Le coefficient de corrélation (R^2) a été utilisé pour juger de l'applicabilité des modèles cinétiques. Le coefficient de corrélation du modèle de pseudo-second ordre ($R^2 = 0,999$) est supérieur à celui du modèle de pseudo-premier ordre ($R^2 = 0,265-0,796$). Il révèle que le processus cinétique d'adsorption s'accordait parfaitement avec le modèle cinétique pseudo-second ordre. Le modèle pseudo-second ordre présente l'accord favorable entre les valeurs théoriques ($q_{e, cal}$) et les valeurs expérimentales ($q_{e,exp}$), alors que le résultat inverse a été trouvé pour le modèle de pseudo-premier ordre. Par conséquent, les résultats suggèrent que le modèle de pseudo-second ordre est préférable pour prédire le comportement d'adsorption de l'AS sur la polyaniline et les composites. Les mêmes résultats sont trouvés pour l'adsorption de l'AS sur : biochar bois de pin (Essandoh et al.,2015), acétate de cellulose (CA) mélange membranes imprimés (He et al.,2015) et les résines hyper-réticulées modifiées par la diéthylènetriamine (Huang et al.,2012)

Les figures IV.22 et IV.23 montrent la représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites par le modèle de pseudo-second -ordre.

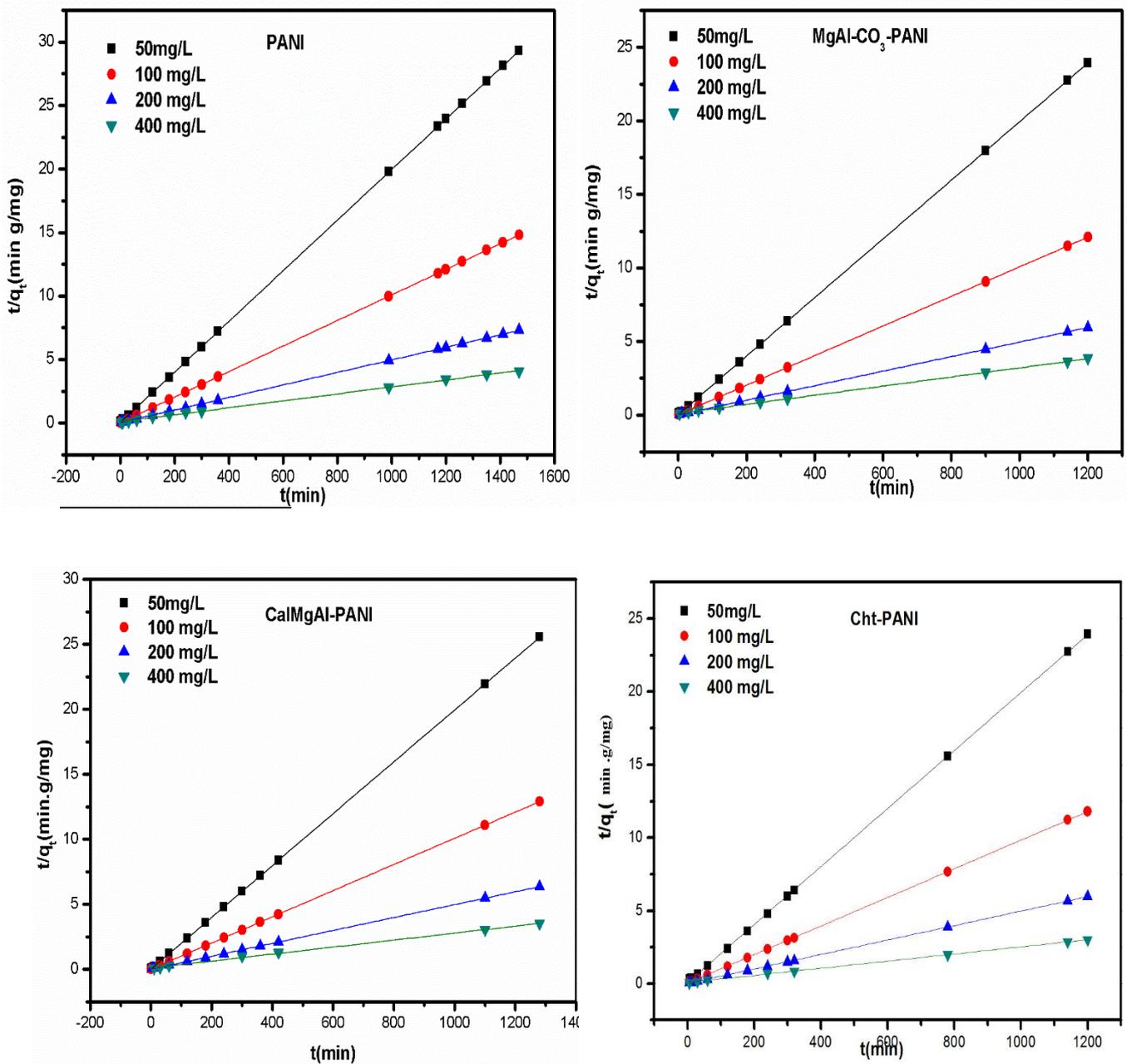


Figure IV.22 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR sur la polyaniline et les composites par le modèle de pseudo-second -ordre

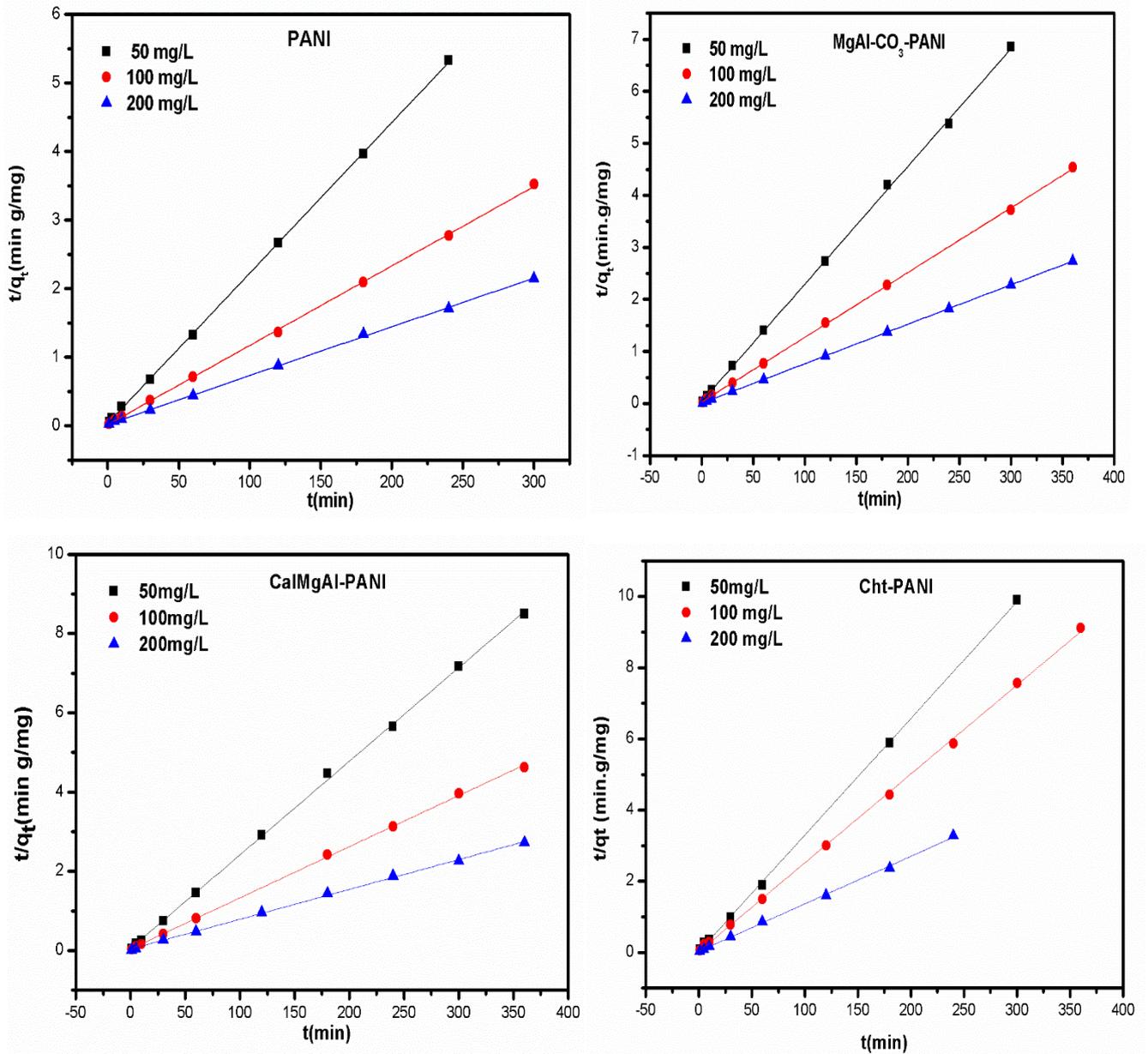


Figure IV.23 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'AS sur la polyaniline et les composites par le modèle de pseudo-second -ordre

Tableau IV.7 : résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de TAR sur la polyaniline et les composites

	$q_{exp}(mg/g)$	$C_0(mg/L)$	<i>Pseudo-premier ordre</i>			<i>Pseudo second ordre</i>			<i>Diffusion intraparticule</i>		
			$k_1.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	$k_2.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	K_3	C	R^2
<i>PANI</i>	50	50	134	46.8	0.979	15.5	50.2	0.999	0,5	36.1	0.284
	100	100	97	92.1	0.955	4.7	100	0.999	0.9	72.2	0.311
	200	200	31	171.5	0.990	0.9	202.4	0.999	2.3	131.1	0.424
	361.22	400	4.5	185.1	0.902	0.09	363.1	0.999	5.8	136.8	0.767
<i>MgAlCO₃-PANI</i>	50	50	229.8	48.4	0.992	25.8	50.2	0.999	0.6	35.4	0.268
	100	100	111.9	95.4	0.980	5.0	100	0.999	1.4	63.9	0.352
	200	200	42.7	143.9	0.931	1.1	202.4	0.999	2.5	137.0	0.320
	314.02	400	4.2	162.4	0.916	0.09	322.6	0.999	6.1	131.2	0.705
<i>CalMgAl-PANI</i>	50	50	31.9	46.1	0.978	42	50.2	0.999	0.42	40.3	0.210
	100	100	184	87.9	0.941	9.3	99.3	0.999	1.2	71.1	0.292
	200	200	27.3	144.6	0.799	1.2	202.0	0.999	2.6	138.6	0.375
	365.92	400	3.4	201.3	0.942	0.07	371.8	0.998	5.8	179.6	0.853
<i>Cht-PANI</i>	50	50	61	45.6	0.987	5.0	50.4	0.999	0.6	34.6	0.287
	100	100	65	97.5	0.995	2.6	102.1	0.999	1.2	77.0	0.314
	200	200	56	186.8	0.992	1.2	202	0.999	2.6	137.5	0.332
	397,5	400	06	242.4	0.885	0.08	408.2	0.999	8.0	160.7	0.744

$k_1(min^{-1})$, $k_2 (g/mg min)$, $k_3(mg/g min^{1/2})$, $q_{e,cal} (mg/g)$, $C(mg/g)$

Tableau IV.8 : résultats des modèles de cinétique de l'adsorption de AS sur la polyaniline et les composites

	$q_{exp}(mg/g)$	$C_0(mg/l)$	<i>Pseudo-premier-ordre</i>			<i>Pseudo-second –ordre</i>			<i>Diffusion intraparticule</i>		
			$k_1.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	$k_2.10^3$	$q_{e,cal}$	R^2	k_3	C	R^2
<i>PANI</i>	45.43	50	18.3	8.6	0.406	15.4	45.7	0.999	1.48	27.45	0.554
	88.07	100	9.9	23.1	0.585	9.9	86.3	0.999	2.09	58.01	0.535
	140.46	200	13.8	40.4	0.628	2.3	140.7	0.999	4.39	79.09	0.572
<i>MgAlCO₃-PANI</i>	44.03	50	0.01	8.9	0.477	15.5	44.2	0.999	0.79	33.15	0.510
	80.75	100	9.5	18.1	0.509	5.7	80.3	0.999	1.74	54.03	0.552
	131.75	200	13.5	16.6	0.608	7.8	131.9	0.999	1.99	102.3	0.431
<i>CalMgAl-PANI</i>	42.48	50	10.7	8.5	0.625	11.0	42.3	0.999	0.77	30.41	0.414
	77.85	100	10.1	22.7	0.639	4.4	77.4	0.999	1.76	49.44	0.537
	132.6	200	12.6	47.8	0.796	1.7	132.6	0.999	49.44	84.95	0.596
<i>Cht-PANI</i>	39.75	50	12.3	11.9	0.653	46.0	30.5	0.999	0.84	19.81	0.298
	40.85	100	0.78	6.7	0.265	29.7	40.0	0.999	0.95	26.21	0.446
	75.78	200	1.3	22.2	0.491	6.3	74.9	0.999	2.22	46.85	0.573

$k_1(min^{-1})$, $k_2(g/mg\ min)$, $k_3(mg/g\ min^{1/2})$, $q_{e,cal}(mg/g)$, $C(mg/g)$

IV.3.5 Mécanisme d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites

La diffusion intraparticule est un processus de transport impliquant le mouvement des espèces de la solution à la phase solide. Un graphique qui exprime la quantité de l'adsorbé adsorbé, q_t (mg / g) en fonction de la racine carrée du temps, donne la constante de vitesse en calculant la pente de la courbe.

Deux étapes nettes différentes sont clairement observées pour la concentration de 50, 100 et 200 mg / L et trois étapes pour la concentration élevée (400 mg / L) pour l'adsorption de tartrazine sur PANI et les composites. La première étape, comprenant une période d'adsorption, décrit la phase d'adsorption instantanée où le taux d'adsorption de TAR est élevé en raison d'une grande surface et d'une faible compétition entre les molécules de tartrazine.

La partie linéaire intermédiaire, pour la concentration 400 mg/L illustre l'adsorption plus lente et graduelle lorsque l'adsorbé diffuse lentement vers la surface intérieure des particules (*Islam et al., 2015*). La dernière partie pour les concentrations 50, 100, 200 mg / L et 400mg/L, est l'étape finale d'équilibre, représente l'équilibre d'adsorption.

Pour l'adsorption de l'AS, deux étapes sont clairement observées, la première correspond à l'adsorption instantanée et la deuxième correspond à l'équilibre d'adsorption.

Selon ce modèle, les courbes (Fig.IV.24 et IV.25) ne sont pas linéaires pour toute la gamme des concentrations étudiées, indiquant que la diffusion intraparticule n'est pas la seule étape limitante, mais qu'un autre processus peut également être impliqué dans le processus d'adsorption.

Les valeurs de k_3 ont été déterminées à partir des pentes des courbes linéaires et présentées dans les tableaux IV.7 et IV.8.

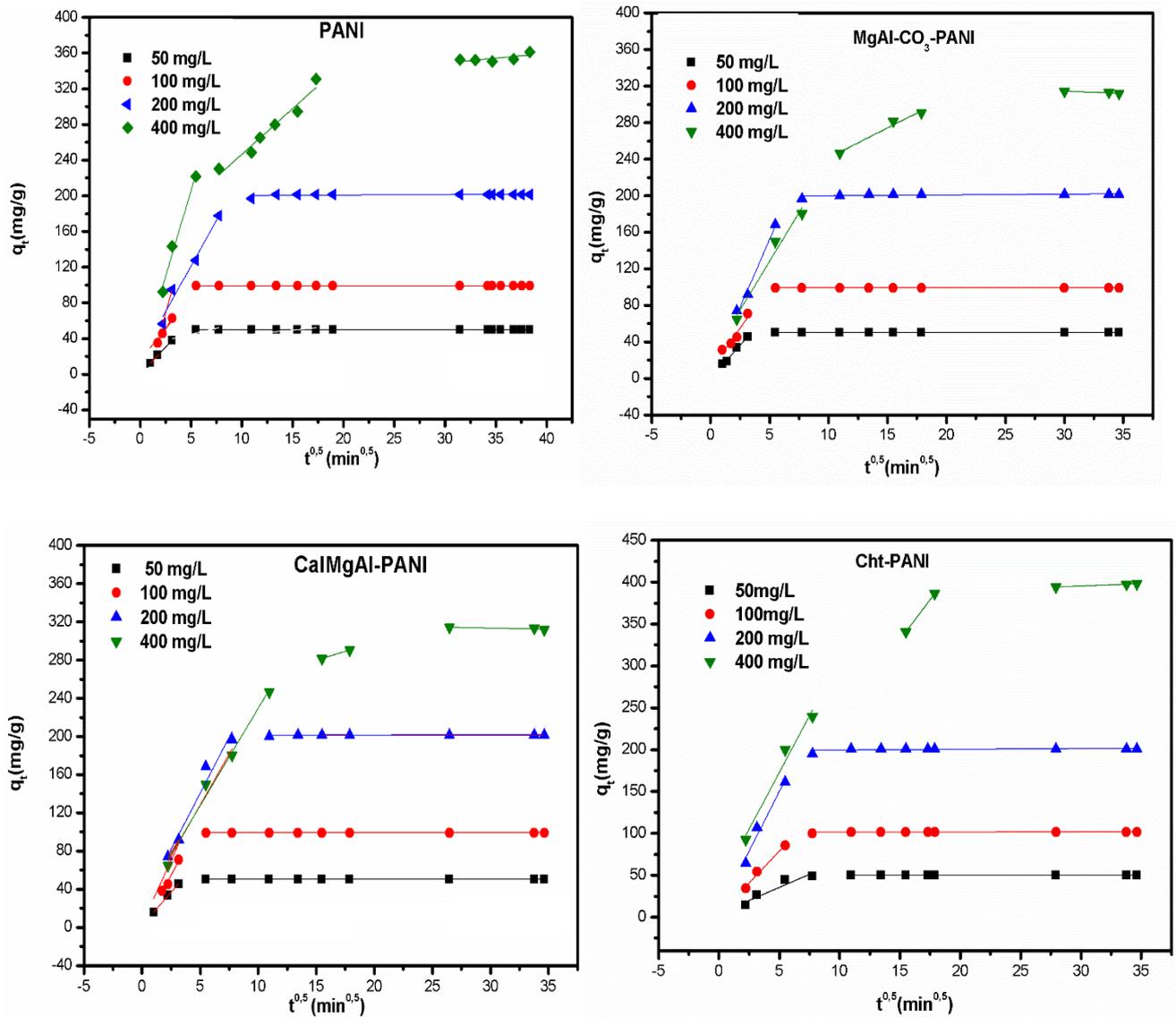


Figure IV.24 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de TAR par la PANI et les composites par le modèle de la diffusion intraparticulaire.

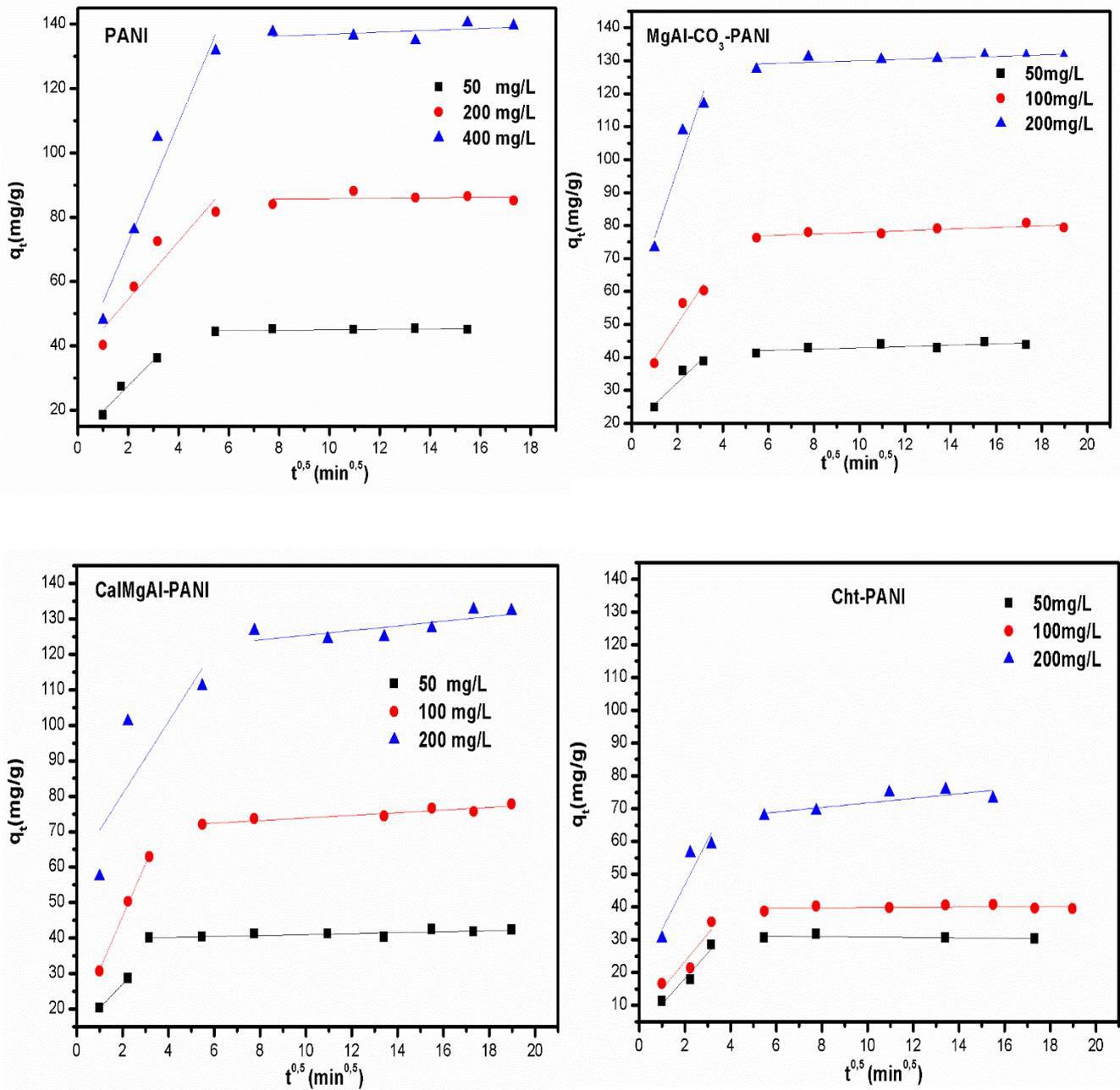


Figure IV.25 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique de l'adsorption de l'AS par la PANI et les composites par le modèle de la diffusion intraparticulaire.

IV.3.6 Étude des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites

La forme des isothermes est le premier outil expérimental permettant de diagnostiquer l'adsorption. Les résultats de l'étude de l'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et ses composites à l'équilibre sur les différents échantillons sont représentés sur les figures IV.26. La forme de ces isothermes d'adsorption de TAR sur PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI est de type H selon la classification de Giles.,et al 1960 . Cette isotherme indique que la tartrazine a une haute affinité pour toutes les surfaces d'adsorbant, en particulier à des faibles concentrations, et représente un système où le colorant est fortement attiré par l'adsorbant.

Dans le cas de l'adsorption de l'AS par la polyaniline et les composites, la forme des isothermes d'adsorption est de type L. Elles sont caractérisées par la forte affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant à faibles concentrations, qui diminue ensuite à mesure que la concentration augmente

Les quantités maximales adsorbées expérimentales de TAR sont 434.5, 474.7 ,487.8 et 617,8 mg/g, et pour l'AS sont 393.5, 359.3, 370.1 et 169.0 mg/g pour PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI, respectivement. Nous remarquons qu'il y a une grande affinité TAR / (PANI et les composites), et il y a une élimination totale pour les concentrations inférieures ou égale à 200 mg/L.

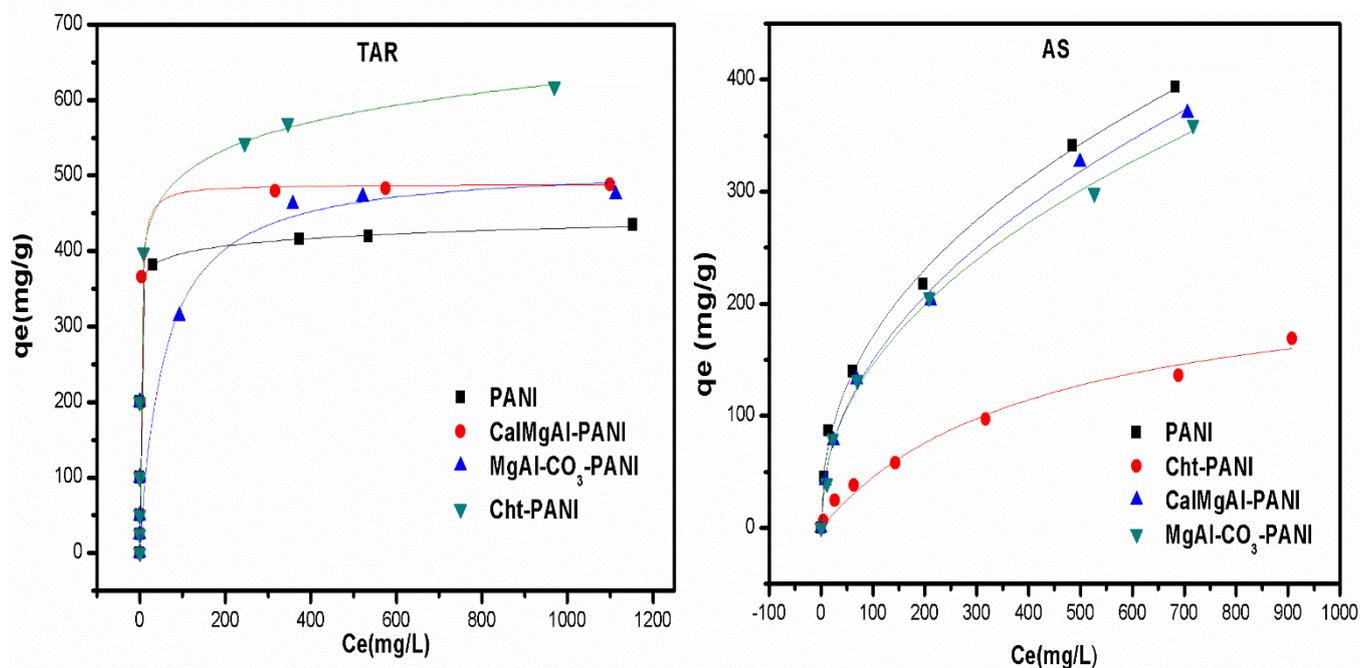


Figure IV.26 : Représentation graphique des isothermes de l'adsorption de TAR et l'AS sur PANI et les composites

Pour la TAR, la polyaniline et ses composites se classent selon leur capacité d'adsorption suivant la séquence suivante : Cht-PANI > CalMgAl-PANI > MgAl-CO₃-PANI > PANI. Le composite Cht-PANI possède la plus grande quantité adsorbée pour la TAR, cette grande quantité est due au couplage des propriétés adsorptions de la PANI et le chitosane. Le composite Cht-PANI contient des groupes amines –NH₂ protonés (–NH₃⁺) dans la polyaniline et dans le chitosane. La capacité d'adsorption élevée est due à la forte interaction électrostatique entre le –NH₃⁺ de chitosane et de polyaniline et les anions de colorant.

Les composites CalMgAl-PANI et MgAl-CO₃-PANI donnent une quantité adsorbée, pour la TAR, un peu plus grande que celle de PANI. Nous croyons que la PANI est le responsable sur une grande quantité adsorbée de colorant sur ces composites, car il n'y a pas une grande amélioration dans la capacité d'adsorption. Une partie de colorant a été adsorbée sur les surfaces externes chargées positivement des MgAl-CO₃ / CalMgAl, et une partie a été attirée par les groupes amines protonés de la polyaniline. Nous pensons que la polyaniline couvrait partiellement le MgAl-CO₃ / CalMgAl, résultant un entrave du processus d'adsorption de TAR sur la surface de MgAl-CO₃ / CalMgAl.

Pour l'AS, la polyaniline et ses composites se classent selon leur capacité d'adsorption suivant la séquence suivante : Cht-PANI < CalMgAl-PANI < MgAl-CO₃-PANI < PANI. Les composites CalMgAl-PANI, MgAl-CO₃-PANI et Cht-PANI donnent une quantité adsorbée, pour l'AS, plus faible que celle de la PANI. Nous estimons que la PANI est le responsable sur l'adsorption de l'AS sur ces composites. Il pourrait y avoir un mode de répulsion entre ces composites et l'AS.

IV.3.7 Modélisation des isothermes d'adsorption de TAR et l'AS sur la polyaniline et les composites

Les résultats obtenus de la modélisation sont donnés dans les tableaux IV.9 et IV.10. On montre que l'adsorption de la tartrazine suit l'isotherme de Langmuir. La valeur élevée du coefficient de corrélation ($0,998 \leq R^2 \leq 0,999$) indique que le modèle de Langmuir peut être mieux appliqué que celui de Freundlich ($0,641 \leq R^2 \leq 0,997$), indiquant la nature homogène des adsorbants et que l'adsorption de la tartrazine est un processus d'adsorption en monocouche. Les valeurs $1/n$ sont comprises entre 0 et 1, indiquant des conditions favorables pour l'adsorption. De plus, l'adsorption en monocouche maximale (q_{\max}) de l'isotherme de Langmuir est respectivement de 432,9, 478,5, 487,8 mg / g et 613.5 mg/g pour PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

Tableau IV.9 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de la tartrazine sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L (\text{l/mg})$	R^2	$K_F(\text{mg/g (L/mg)}^{1/n})$	$1/n$	R^2
PANI	432.9	0.246	0.999	337.78	0.0351	0.992
MgAl-CO ₃ -PANI	478.5	0.110	0.998	149.01	0.177	0.748
CalMgAl-PANI	487.8	0.556	0.999	233.66	0.115	0.641
Cht-PANI	613.5	0.138	0.997	332.7	0.0953	0.997

Les valeurs du coefficient de corrélation pour l'adsorption de l'AS montrent que le modèle de Freundlich est le meilleur modèle pour prédire l'adsorption de l'acide salicylique sur la polyaniline et ses composites.

Tableau IV.10 : les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption de l'AS sur PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

	Langmuir			Freundlich		
	$q_{\max}(\text{mg/g})$	$K_L (\text{l/mg})$	R^2	$K_F(\text{mg/g (L/mg)}^{1/n})$	$1/n$	R^2
PANI	427.4	0.01	0.952	23.8	0.429	0.985
MgAl-CO ₃ -PANI	398.4	$7.66 \cdot 10^{-3}$	0.967	14.79	0.49	0.975
CalMgAl-PANI	421.9	$7.48 \cdot 10^{-3}$	0.957	16.08	0.48	0.995
Cht-PANI	197.2	$40.88 \cdot 10^{-3}$	0.930	3.06	0.59	0.992

IV.4. Détermination des paramètres thermodynamiques

Pour mieux comprendre la nature et le mécanisme de l'adsorption de l'AS et TAR sur les surfaces des adsorbants, une étude de l'adsorption à différentes températures a été utilisée pour calculer les paramètres thermodynamiques (l'énergie libre ΔG , enthalpie ΔH et entropie) (voir le chapitre II). Les valeurs de ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0 de l'adsorption de TAR et l'AS sur les adsorbants sont données dans les tableaux IV.11 et IV.12. Pour tous les adsorbants figurant dans les tableaux IV.15 et IV.16 la valeur ΔG^0 est négative ce qui indique que le processus est spontané (Fabryanty et al., 2017). De plus, nous remarquons une diminution dans les valeurs de ΔG^0 avec une augmentation de la température indiquant que l'adsorption devient plus

favorable à haute température (Fabryanty et al.,2017). La valeur positive de ΔS^0 indique l'augmentation du caractère aléatoire à l'interface solide / liquide pendant l'adsorption de TAR et l'AS (Karthik et al.2015). Les résultats montrent que le processus d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃, CalMgAl , PANI , Cht-PANI est endothermique alors qu'il est exothermique dans le cas de l'adsorption de TAR sur 4CEC-NaB et dans l'adsorption de l'AS sur 1,2,3 et 4 CEC-NaB, CalMgAl-PANI , Cht-PANI et PANI (Mittal et al.,2006 ; Klett et al.,2014).

Tableau IV.11 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de TAR

Adsorbant	T(K)	ΔG^0 (KJ/mol)	ΔH^0 (KJ/mol)	ΔS^0 (J/mol K)
4CEC-NaB	288	-18.7	-3.44	53.1
	298	-19.3		
	308	-19.8		
	318	-20.3		
MgAl-CO ₃	288	-13.3	1.7	52
	298	-13.8		
	308	-14.3		
	318	-14.8		
CalMgAl	288	-19.5	32.3	179.9
	298	-21.3		
	308	-23.1		
	318	-24.9		
Cht-PANI	288	-27.5	11.6	135.6
	298	-28.8		
	318	-31.5		

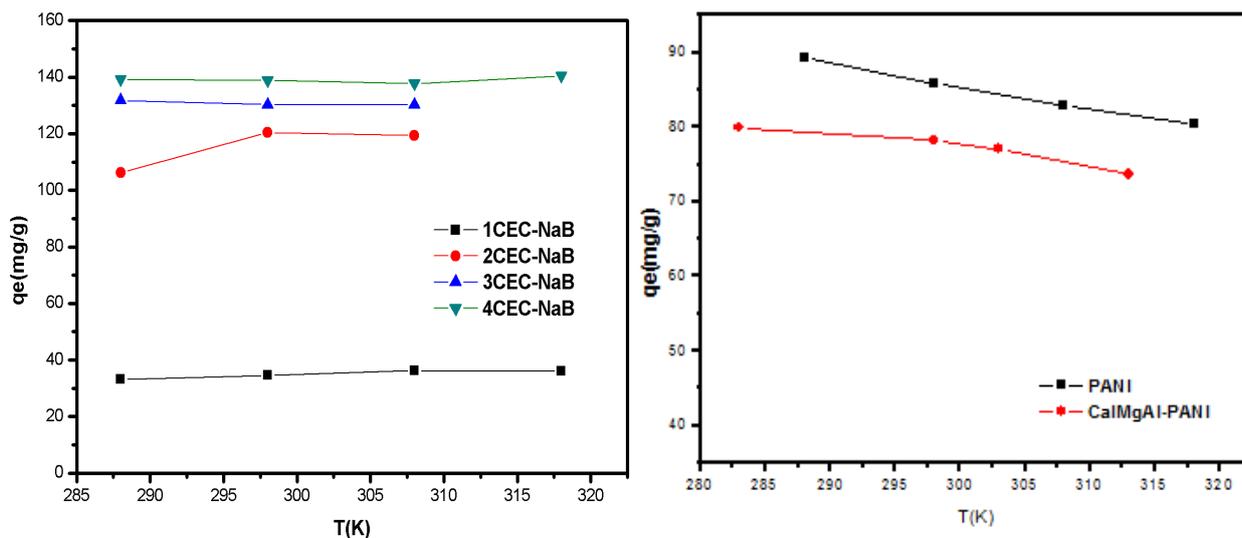


Figure IV.27 : Effet de la température sur l'adsorption de l'AS sur les argiles organophiles, PANI, et CalMgAlPANI.

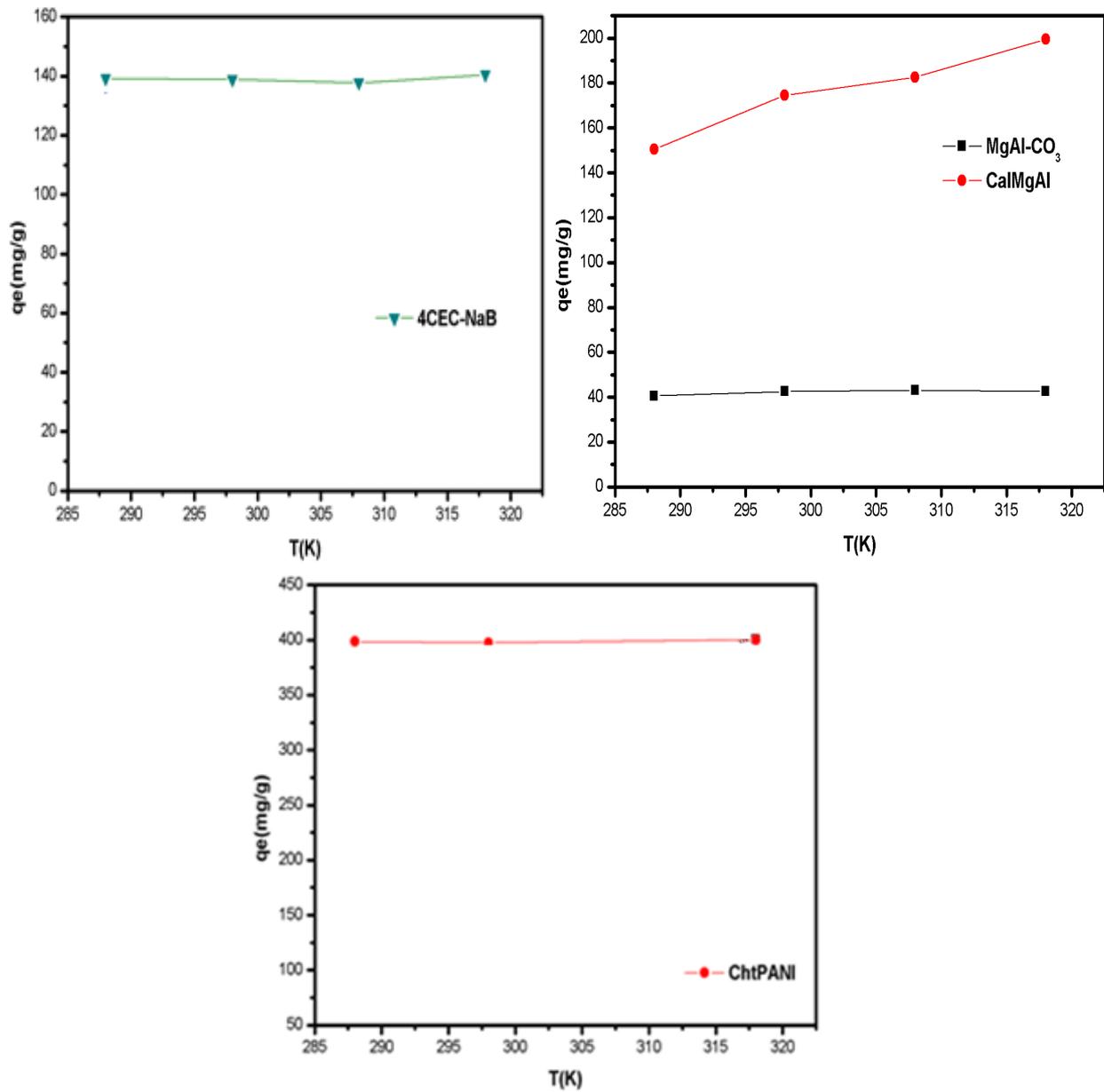


Figure IV.28 : Effet de la température sur l'adsorption de TAR sur 4CEC-NaB, MgAl-CO₃, CalMgAl et Cht-PANI

Tableau IV.12 : paramètres thermodynamiques de l'adsorption de l'AS

Adsorbant	T(K)	ΔG° (KJ/mol)	ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (J/mol K)
1CEC-NaB	288	-15.3	-7.8	25.9
	298	-15.5		
	308	-15.8		
	318	-16.0		
	328	-16.3		
2CEC-NaB	288	-20.3	-8.9	39.6
	298	-20.7		
	318	-21.5		
	328	21.9		
3CEC-NaB	288	-21.3	-17.6	12.32
	298	-21.4		
	308	-21.5		
	318	-21.7		
4CEC-NaB	288	-21.1	-7.1	48.6
	298	-21.6		
	308	-22.1		
	328	-23.1		
PANI	288	-21.6	-20.9	2.65
	298	-21.7		
	308	-21.7		
	318	-21.7		
CalMgAl-PANI	283	-20.1	-9.5	37.4
	298	-20.6		
	303	-20.8		
	313	-21.2		

IV.5 La désorption (régénération)

Pour rendre la méthode d'adsorption plus respectueuse de l'environnement et économique, la régénération de l'adsorbant est un aspect très important (*Kulkarni et Kaware.,2014*).

Dans cette thèse, nous présentons seulement la régénération de TAR sur les adsorbants suivants : MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI.

La faible quantité d'adsorption de tartrazine sur les composites à un pH élevé implique que l'adsorbant chargé en tartrazine peut être désorbé en milieu alcalin. Des expériences de désorption de la tartrazine ont été réalisées en utilisant du NaOH comme agent de désorption et une solution de HCl comme agent d'activation (*Wang et al.,2015*). De façon répétitive, les adsorbants régénérés ont été appliqués pour traiter la même concentration de solution de tartrazine ($C_0 = 200 \text{ mg / L}$).

Cette expérience a été évaluée en procédant à des cycles successifs d'adsorption/désorption. Après chaque cycle, la quantité adsorbée est calculée comme précédemment. Les résultats sont montrés dans la figure IV.29.

La faible diminution de chaque cycle peut être attribuée à la rupture des chaînes de polymère par un traitement répété acide / base au cours de la régénération (Bhaumik *et al.*, 2016). Cependant, la diminution n'est pas trop importante, démontrant la grande réutilisabilité du composite et montrant une excellente propriété de régénération.

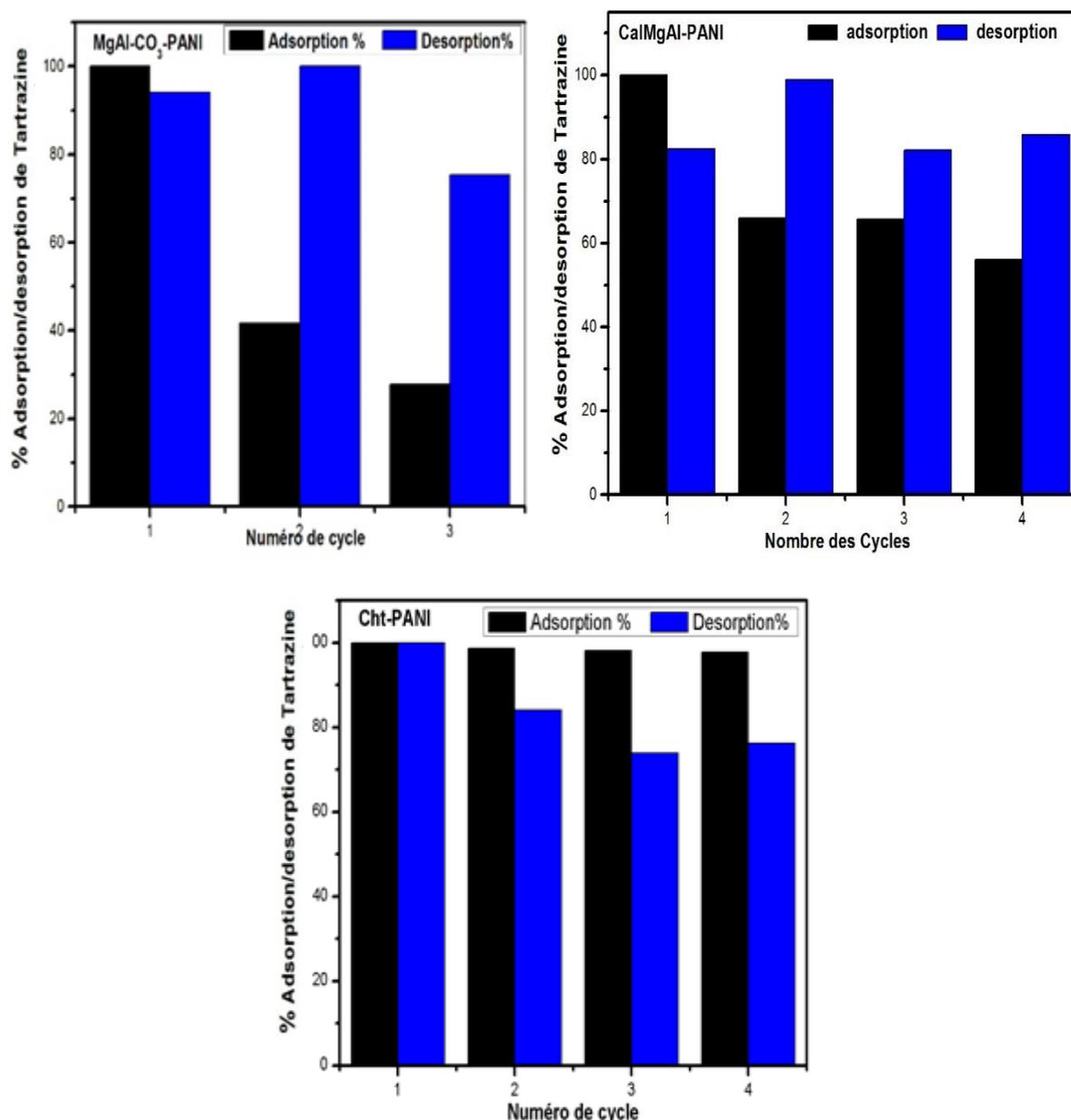


Figure IV.29 : Adsorption/désorption de tartrazine par MgAl-CO₃-PANI, CaMgAl-PANI et Cht-PANI pour les cycles de régénération

IV.6 Analyse du mécanisme d'adsorption de tartrazine

Dans cette partie, nous essayons d'expliquer les mécanismes suggérés d'adsorption de TAR sur quelques adsorbants (les bentonites organophiles, Cht-PANI et CalMgAl-PANI)

IV.6.1 Analyse du mécanisme d'adsorption de tartrazine sur les bentonites organophiles

L'adsorption limitée de la tartrazine par le NaB non modifié a été grandement améliorée en convertissant le NaB en organo-bentonite avec une molécule de tensioactif organique à différentes concentrations.

Après l'intercalation de ODTMABr à différentes concentrations, une augmentation des valeurs d'espacement 'd' 24,1, 38,2, 38,0 et 39,1 Å, est observée avec des charges ODTMABr croissantes, à savoir, 1CEC, 2CEC, 3CEC et 4CEC, respectivement. Il est bien connu que lorsque la modification de la quantité est supérieure à la CEC de la bentonite, c'est-à-dire 1 à 4 CEC, un complexe de paraffine avec un espacement $d > 22 \text{ \AA}$ serait formé (Bonczek et al. 2002). Selon ce modèle, il semble que les tensioactifs intercalés entre les couches de bentonite possèdent un complexe de paraffine. On pourrait supposer que la tartrazine peut être adsorbée par échange anionique avec l'ion bromure de la molécule ODTMABr qui a été fixée dans l'espace interfoliaire de la bentonite. Dans le processus de modification, ODTMA⁺ est d'abord fixé dans l'espace interfoliaire de la bentonite par échange cationique. Il est suggéré que les interactions hydrophobes de van der Waals opèrent dans de tels cas et conduisent à une double couche de chaînes alkyle interdigitées. La liaison pour l'ion bromure pourrait être un site actif pour l'adsorption du colorant. Lorsque l'échange anionique s'est produit, le bromure de contre-ion a été désorbé et remplacé par le colorant anionique (Ma et al. 2011).

IV.6.2 Analyse du mécanisme d'adsorption de tartrazine sur les composites Cht-PANI et CalMgAl-PANI

Le mécanisme d'adsorption de la tartrazine sur les composites a été étudié par MEB et l'analyse IRTF. Selon l'image MEB du Cht-PANI et CalMgAl-PANI après l'adsorption du colorant (Fig.IV.30), les pores ont disparu et la surface a été lissée et légèrement altérée ce qui confirme les changements structuraux dans les deux composites Cht-PANI et CalMgAl-PANI.

Dans le spectre IRTF de Cht-PANI et CalMgAl-PANI après adsorption de colorant (Fig.IV.31 et IV.32), certaines modifications ont été vérifiées par rapport au spectre avant adsorption. Après l'adsorption de TAR sur Cht-PANI, de nombreux groupes fonctionnels se sont déplacés vers différentes bandes. Les bandes à 3442, 1643 et 1120 sont décalées à des

fréquences plus basses à 3436, 1639 et 1102 cm^{-1} , respectivement, tandis que le pic à 1305 cm^{-1} est légèrement décalé à une bande à haute fréquence à 1338 cm^{-1} .

Dans le spectre IRTF de CalMgAl-PANI après adsorption de colorant (Fig.IV.32), certaines modifications ont été vérifiées par rapport au spectre avant adsorption. Après l'adsorption de TAR sur CalMgAl-PANI, de nombreux groupes fonctionnels se sont déplacés vers différentes bandes. Les bandes à 3441, 1740, 1573 et 1112 ont été transférées à des fréquences plus élevées à 3446, 1742, 1622 cm^{-1} et 1120 cm^{-1} , respectivement, tandis que le pic à 1461 cm^{-1} légèrement décalé vers une bande de fréquence inférieure à 1452 cm^{-1} . Au contraire, le pic à 1295 cm^{-1} a disparu après adsorption.

Ces changements indiquent que l'interaction possible de la surface se trouve avec les ions TAR. A partir des résultats mentionnés ci-dessus, il a été observé que les composites possèdent une grande capacité d'adsorption pour l'élimination de TAR.

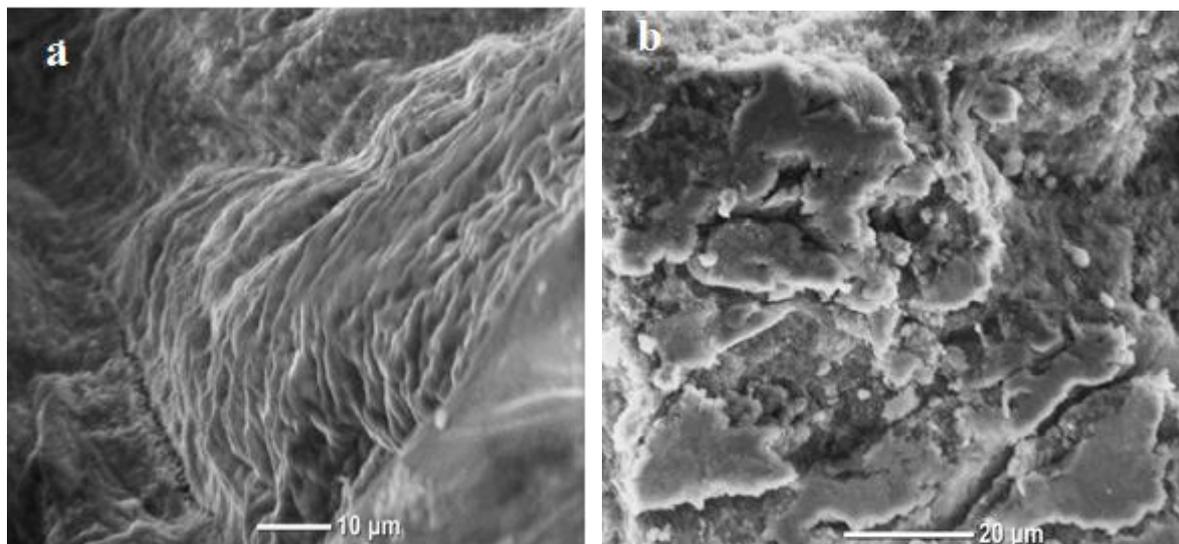


Figure.IV.30 : MEB de Cht-PANI (a) et CalMgAl-PANI (b) après adsorption de tartrazine.

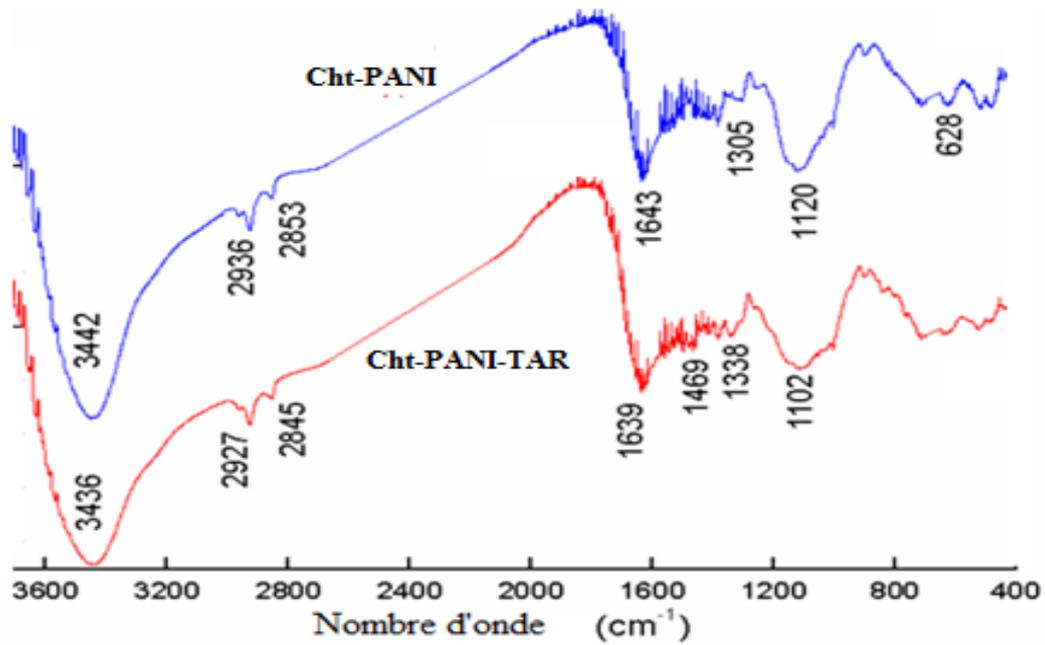


Figure.IV.31 : Spectres IRTF de Cht-PANI avant et après adsorption de tartrazine

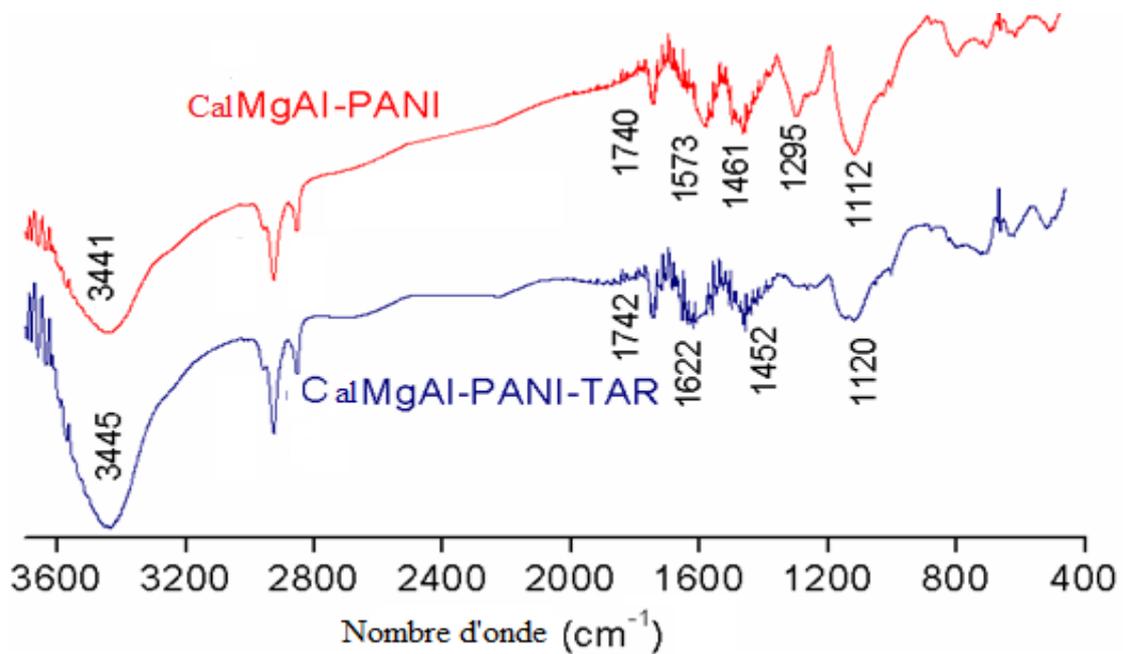
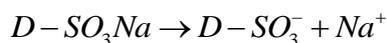


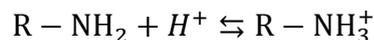
Figure.IV.32 : Spectres IRTF de CalMgAl-PANI avant et après adsorption de tartrazine

Le mécanisme suivant suggère que l'adsorption de TAR sur les composites peut être comme suit :

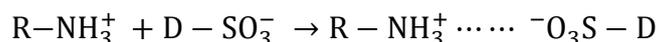
Le colorant est d'abord dissous et les groupe sulfonates sont dissociés :



En outre, les groupes amine des composites ont été protonés en présence de H^+ .



En raison de l'attraction électrostatique entre ces deux contre-ions, le processus d'adsorption se fait comme suit :



Pour l'adsorption de TAR sur CalMgAl-PANI : Ajoutez à ce qui a été mentionné précédemment sur la façon d'adsorption de TAR sur les composites. Il s'ajoute à cela que la tartrazine s'adsorbe aussi sur la surface poreux de CalMgAl.

Pour l'adsorption de TAR sur Cht-PANI : Le chitosane contient des fonctions NH_2 , ces fonctions sont aussi protonées et elles donnent à ce composite une affinité de plus pour le colorant anionique.

IV.7 Comparaison de la capacité d'adsorption de TAR /AS avec d'autres adsorbants

Les capacités d'adsorptions des matériaux étudiés vis-à-vis de TAR/AS ont été comparées à d'autres matériaux issus de la bibliographie (tableaux IV.13 et 14)

Il a été observé que 4CEC-NaB, CalMgAl et la PANI et ses composites présentent une capacité d'adsorption de TAR beaucoup plus élevée que celle des autres adsorbants rapportés.

Pour l'AS, les résultats obtenus montrent que tous les adsorbants synthétisés présentent une capacité d'adsorption plus grande que celle des autres adsorbants rapportés dans le tableau IV.14.

Tableau IV.13 : Comparaison de la capacité d'adsorption de TAR par nos adsorbants avec différents adsorbants issus de la bibliographie.

Adsorbants	q_{\max} (mg /g)	Références
Cendres	12.6	(Mittal et al.,2006)
Soja déshuilé	24.6	(Mittal et al.,2006)
Plume de poule	74.82	(Mittal et al.,2007)
Nanoparticule de ténorite enrobée de polypyrrole	42.50	(Srivastava et al., 2015)
Sciure	4.71	(Banerjee et al.,2017)
Charbon actif de Lantana Camara	90.9	(Gautam et al., 2015)
Composite de nanocouche polyaniline	2.47	(Ansari et al., 2011)
Bentonite réticulée enrobée de chitosane	294.1	(Ngah et al., 2010)
5 Ag / CNT	84.04	(Goscianska et al., 2015)
1CEC-NaB	43.2	Cette étude
2CEC-NaB	145.8	Cette étude
3CEC-NaB	175.8	Cette étude
4CEC-NaB	201.0	Cette étude
MgAl-CO ₃	58.3	Cette étude
CalMgAl	334.5	Cette étude
PANI	432.9	Cette étude
MgAl-CO ₃ -PANI	478.5	Cette étude
CalMgAl-PANI	487.8	Cette étude
Cht-PANI	613.5	Cette étude

q_{\max} : La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir

Table IV.14 : Comparaison de la capacité d'adsorption de l'AS par nos adsorbants avec différents adsorbants issus de la bibliographie.

Adsorbants	q_{\max} (mg /g)	Références
Biochar bois de pin	7.56	(Essandoh et al., 2015)
Polydivinyl benzène / polyméthylacryléthylène diamine	151.72	(Xiao et al., 2016)
IPN		
Charbon actif (F400)	31.4	(Combarros et al.,2014)
Charbon actif (GAC 830)	17.5	(Combarros et al.,2014)
Carbone poreux hiérarchique	10.74	(Karen et al.,2014)
Résines de polystyrène hyper réticulées modifiées par l'aniline	166.3	(Wang et al.,2013)
1CEC-NaB	164.7	Cette étude
2CEC-NaB	165.8	Cette étude
3CEC-NaB	180.8	Cette étude
4CEC-NaB	197.6	Cette étude
PANI	427.4	Cette étude
MgAl-CO ₃ -PANI	398.4	Cette étude
CaMgAl-PANI	421.9	Cette étude
Cht-PANI	197.2	Cette étude

q_{\max} : La capacité maximale d'adsorption selon le modèle de Langmuir

Conclusion générale

Conclusion générale

Le but de ce travail consiste à préparer des adsorbants pour l'élimination de certains polluants qui existent dans les eaux usées.

Tout d'abord, nous avons préparé des bentonites organophiles à partir d'une bentonite naturelle. La bentonite brute a été traitée préliminairement par homoionisation sodique, puis intercalée par différentes concentrations (1CEC, 2CEC, 3CEC et 4CEC) de surfactant (l'Octadecyltriméthylammonium bromide). Le but de cette étape était de rendre le milieu plus lipophile vis-à-vis des polluants organiques et par conséquent d'étendre leur plage de concentration. Nous avons aussi synthétisé l'argile de type HDL, Mg-Al-CO₃, par la méthode de coprécipitation. Le Mg-Al-CO₃ a été calciné à 500°C pour obtenir une phase poreuse (CaMgAl). Ces adsorbants préparés ont été évalués par leurs performances d'adsorption vis-à-vis d'un colorant anionique, la tartrazine, et une molécule d'origine pharmaceutique, l'acide salicylique.

Puis, le Mg-Al-CO₃ et le CaMgAl ont été optimisés dans leurs aptitudes à éliminer la tartrazine et l'acide salicylique par le greffage de la polyaniline 'PANI'. Nous avons synthétisé des composites à base de la polyaniline, Mg-Al-CO₃-PANI, CaMgAl-PANI et chitosane-PANI.

Ces matériaux ont été caractérisés par : Diffraction des Rayons X (DRX), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), analyse texturale par BET, l'analyse thermogravimétrique ATG et la microscopie électronique à balayage MEB.

La spectroscopie IRTF des bentonites organophiles montre l'apparition de nouvelles bandes d'absorption, dans la région 2850-2950 cm⁻¹, attribuées aux vibrations de valence de CH₂ des molécules d'ODTMABr. La DRX montre une augmentation de l'espacement basal de bentonites préparées reflète une quantité croissante d'ODMTABr dans l'espace intercalaire de bentonite. L'échantillon 1CEC-NaB donne une surface spécifique très faible de l'ordre de 9 m²/g. la grande réduction de la surface spécifique de NaB (87 m²/g) après organophilisation est due essentiellement à l'insertion de ODTMABr dans l'espace interfoliaire provoquant ainsi le remplissage des micropores par la tension actif. Dans le courbe ATD, l'échange d'ions ODTMABr a conduit à un pic unique avec un maximum à 261 ° C, attribué à la décomposition du surfactant.

Après traitement thermique de MgAl-CO₃, nous observons dans le spectre IRTF une diminution des intensités des bandes attribuées aux anions carbonates. Aussi, l'absence des pics caractérisant l'existence des molécules d'eaux a été clairement observée.

Le diagramme de diffractogramme de CalMgAl montre la disparition complète des réflexions symétriques qui correspond à une phase hydrotalcite (MgAl-CO₃) à $2\theta = 11.7^\circ ; 23.4^\circ ; 34.7^\circ ; 38.8^\circ ; 46.3^\circ ; 60.7^\circ ; 62.1^\circ$. Les surfaces spécifiques de MgAl-CO₃ et CalMgAl obtenues sont 58,8 et 131,7 m²/g, respectivement. La perte de masse de CalMgAl est clairement plus faible par rapport au MgAl-CO₃ dans tout le domaine de température étudié

Le greffage de CalMgAl, MgAl-CO₃ et le chitosane par la PANI a été confirmé par IRTF, DRX, BET et MEB. L'apparition des pics IRTF caractéristiques de la PANI, avec un déplacement notable des pics s'est produit et ce changement pourrait être attribué aux forces physiques entre CalMgAl, MgAl-CO₃, chitosane et la PANI. Les diagrammes XRD des composites montrent des pics cristallins caractéristiques de la PANI à $2\theta = 9.1^\circ, 15.7^\circ, 20^\circ$ et 25.1° avec un peu de décalage, et les pics caractéristiques pour chaque matrice utilisé dans la polymérisation.

La surface BET de la PANI est 26 m²/g, cette surface a augmenté après le greffage de la PANI dans CalMgAl, $S_{BET} \text{ CalMgAl-PANI} = 48 \text{ m}^2/\text{g}$, cette augmentation est due à la porosité de cette dernière CalMgAl ($S_{BET} \text{ CalMgAl} = 132 \text{ m}^2/\text{g}$). Cependant, la surface du composite CalMgAl-PANI est faible par rapport à la surface BET de CalMgAl. Ceci confirme le succès de la formation du composite de CalMgAl avec PANI.

Pour les composites MgAl-CO₃-PANI et CalMgAl-PANI, nous observons l'apparition d'une troisième perte de masse, qui correspond à la dégradation de la PANI.

Les morphologies de surface de MgAlCO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI sont clairement différentes de celles du MgAlCO₃, CalMgAl et Chitosane.

Concernant l'adsorption de TAR et l'AS par les différents adsorbants, les résultats ont montré que :

- ✓ L'adsorption dépend du pH de la solution, avec une adsorption plus élevée de TAR sur les bentonites, le MgAl-CO₃ et CalMgAl à pH acide, et une adsorption élevée sur la PANI et les composites dans le domaine de pH de 2 à 9. Pour l'adsorption de l'AS, l'adsorption est élevée à pH=3.

- ✓ La modélisation de la cinétique des adsorbats a révélé sa conformité au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre pour les différents types de supports. La diffusion intraparticule intervient mais, elle n'est pas le processus limitant.
- ✓ Pour la modélisation des isothermes, il a été montré que le modèle de Langmuir peut décrire les isothermes d'adsorption de la TAR sur tous les adsorbants. Par contre dans le cas de l'AS le modèle de Freundlich est le plus favorable pour tous les adsorbants, sauf le cas des argiles organophiles (2 CEC-NaB ,3CEC-NaB et 4CEC-NaB) où le modèle de Langmuir est le plus favorable.
- ✓ L'adsorption maximale en monocouche q_{max} pour 1CEC-NaB, 2CEC-NaB, 3CEC-NaB et 4CEC-NaB sont de l'ordre de 43.2, 145.8, 175.8 et 201.0 mg / g pour la tartrazine, et de l'ordre 164.7 , 165.8, 180.8 et 197.6 mg / g pour l'acide salicylique , respectivement. Il est à noter que la quantité adsorbée de TAR et l'AS augmente significativement avec l'augmentation de la concentration du tensioactif intercalé dans la bentonite.

Les quantités maximales de tartrazine adsorbées sont 58.3 et 334.5 mg / g pour MgAl-CO₃ et CalMgAl., respectivement. Cette amélioration dans la quantité adsorbée pour CalMgAl est due probablement à l'augmentation de la surface spécifique par calcination.

L'adsorption maximale en monocouche q_{max} pour PANI, MgAl-CO₃-PANI, CalMgAl-PANI et Cht-PANI sont de l'ordre de 432.9, 478.5, 487.8 mg / g et 613.5 mg/g pour la tartrazine, et de l'ordre 427.4 ,398.4 ,421.9 et 197.2 mg / g pour l'acide salicylique, respectivement.

- ✓ L'étude thermodynamique a révélé que le processus d'adsorption de TAR sur MgAl-CO₃, CalMgAl , PANI , Cht-PANI est endothermique alors qu'il est exothermique dans le cas de TAR sur 4CEC-NaB et dans l'adsorption de l'AS sur 1,2,3 et 4 CEC-NaB, CalMgAl-PANI , Cht-PANI et PANI.
- ✓ La grande réutilisabilité de l'adsorption de TAR par les composites a été démontré par l'étude de la régénération.

Perspectives

Pour compléter cette étude, nous proposons les perspectives suivantes :

- 1/ Faire des études en lit fixe.
- 2/ Préparer d'autres composites et les appliquer dans les systèmes simple et binaire.
- 3/ Appliquer les matériaux dans l'adsorption des colorants de la région de Sétif.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- Abdelkader.N.B.H, Bentouamib.A, Derriche.Z, Bettahara.,N, L.-C. de Menorval. Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chem.Eng. J.*169 (2011) 231–238.
- Aguiar.J.E, Cecilia .J.A.,Tavares P.A.S.,Azevedo. D.C.S, Castellón.E.R , Lucena.S.M.P, Junior I.J.S, Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures, *Applied clay science*,135 (2017) 35-44
- Ahmed.I.M, Gasser M.S., Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃ layered double hydroxide (LDH), *Applied Surface Science* 259 (2012) 650–656.
- Ahmed.Z, Gilani.S.R, Nazir.A, Naveed.M, Wajid.M.K, Ahmed.M , Naseer.Y, application of PANI/Al₂O₃ composite towards the removal of tartrazine dye from aqueous solution, *Sci.Int.(Lahore)*,27(2015),319-323.
- Akhtar.J, Amin.N.A.S ,Shahzad.K, A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption, *Desalination and Water Treatment*, (2015) 1–19
- Alaton.I.A, Balcioglu.I.A , Bahnemann.D.W. Advanced oxidation of a reactive dyebath effluent :comparison of O₃,H₂O₂/UV-C and TiO₂/UV-A processes, *Water Research* 36 (2002) 1143–1154.
- Ali-dahmane.T ,Adjdir.M ,Hamacha.R, Villieras.F, Bengueddach.A ,Weidler.P.G, The synthesis of MCM-41 nanomaterial from Algerian Bentonite: The effect of the mineral phase contents of clay on the structure properties of MCM-41, *C. R. Chimie* 17 (2014) 1–6.
- An. Z-Z, Li.Z, Guo.Y-Y, Chen.X-L, Zhang.K-N, Zhang.D-X, Xue.Z.H, Zhou.X-B, Lu.X-Q. Preparation of Chitosan/N-doped graphene natively grown on hierarchical porous carbon nanocomposite as a sensor platform for determination of tartrazine, *Chinese Chemical Letters* 28(2017) 1492-149
- Ansari.R , Keivani.MB., Delavar.A.F, Application of polyaniline nanolayer composite for removal of tartrazine dye from aqueous solutions, *J Polym Res* 18 (2011) 1931–1939
- Akhtar.J, Aishah Saidina Amin.A.S, Shahzad.K., A review on removal of pharmaceuticals from water by adsorption., *Desalination and Water Treatment.*, (2015) 1–19.

Arroussi Abdelaziz, Elaboration et caractérisation des billes à base d'un biopolymère et leurs applications dans l'environnement, mémoire de magister, Université abou bekr belkaid Tlemcen, 2013.

Auta.M, Hameed.B.H., Coalesced chitosan activated carbon composite for batch and fixed-bed adsorption of cationic and anionic dyes, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, 105(2013) 199-206

Ayad.M, El-Hefnawy.G , Zaghlol.S, Facile synthesis of polyaniline nanoparticles; its adsorption behavior, *ChemEng J.* 217 (2013) 460–465.

Ayad.M.M, Amer .W.A., Kotp.M.G, Minisy I.M, Rehab.A.F, Kopecky'c.D. Fitlc P, Synthesis of silver-anchored polyaniline–chitosan magnetic nanocomposite: a smart system for catalysis. *RSC Adv.* 7(2017) 18553.

Banerjee.S, Chattopadhyaya.M.C, Adsorption characteristics for the removal of a toxic dye, tartrazine from aqueous solutions by a low cost agricultural by-product, *Arabian J. Chem.* 10 (2017) S1629-S163

Belbachir.I, Makhoukhi.B, Adsorption of Bezathren dyes onto sodic bentonite from aqueous solutions, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 000 (2017) 1–7.

Benhouria Assia, Synthèses des composites smectites /biopolymères comme adsorbants des Micropolluants : Caractérisation et Modélisation, thèse de doctorat UNIVERSITE FERHAT ABBAS SETIF-1, 2016.

Benselka-Hadj Abdelkader.N , Bentouami.A, Derriche.Z, Bettahar.N, de Ménorval. L.-C, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 169 (2011) 231–238

Bentahar.S, Dbik.A, El Khomri.M, El Messaoudi.N, Lacherai.A, Removal of a cationic dye from aqueous solution by natural clay, *Go to Groundwater for Sustainable Development*, 6 (2018), 255-262

Bharali.D, Deka.R.C, Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide, *Colloids and Surfaces A* 525 (2017) 64–76.

Bhaumik.M , McCrindle.R.I, Maity.A, Agarwal.S, Gupta.V.K, Polyaniline nanofibers as highly effective re-usable adsorbent for removal of reactive black 5 from aqueous solutions, *J Colloid Interface Sci.* 466 (2016) 442–451.

Bonczek.J.L, Harris.W. G. , Nkedi-Kizza.P, Monolayer to bilayer transitional arrangements of hexadecyltrimethylammonium cations on Na-montmorillonite, *Clays and Clay Minerals*, 50 (2002) 11– 17.

Bouabdellah.M , Slack.J.F , *Mineral Deposits of North Africa*, Springer, 2016

Bouchet.A.,Meunier.A, Sardini.P, *Minéraux argileux*, Edition Eyrolles, (2000).

Bouras Omar, « Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation », Thèse d'état. Université de Limoges (2003).

Brigatti, M.F., Galan, E., Theng, B.K.G., Structure and mineralogy of clay minerals. In: Bergaya, F., Lagaly, G. (Eds.), *Handbook of Clay Science, Part A*, second ed. Elsevier, Amsterdam, (2013). 21–82

Brunauer.S, Deming. L.S., Deming W.E, Teller.E, On a theory of the van der waals adsorption of gases, *J. Am. Chem. Soc.* 62(1940)1723.

Bulut E, Özacar M, Şengil İA. Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo red onto bentonite. *J Hazard Mater* , 154 (2008) 613–22

Caillère.S, S. Hénin.S, Rautureau.M, *Minéralogie des argiles : Structure et propriétés physico chimiques Tome II*, Edition Masson, Paris, (1982).

Chebli.D, Bouguettoucha.A,Reffas.A , Tiar.C ,Boutahala.M, Holger Gulyas , Abdeltif Amrane, Removal of the anionic dye Biebrich scarlet from water by adsorption to calcined and non-calcined Mg–Al layered double hydroxides, *desalination and Water Treatment* (2016) 1–13

Chen.Q, Zhu.R, Ma.L, Zhou.Q, Zhu.J, He.H, Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite.*Appl. Clay. Sci.* 135 (2017) 129–135.

Chibwe K. and Jones. W., Synthesis of polyoxometallate-pillared layered double hydroxides via calcined precursors., *Chemistry of materials*,1 (1989) , 489- 490.

Choi.J.H., Shin. W.S., Lee.S.H., Joo.D.J., Lee.J.D., Choi S.J., Park.L.S, Application of synthetic polyamine flocculants for dye wastewater treatment, *Sep. Sci. Technol.* 36 (13) (2001) 2945–2958

Combarros.R.G .,I. Rosas., A. G. Lavín., M. Rendueles.,M. Díaz,. Influence of Biofilm on Activated Carbon on the Adsorption and Biodegradation of Salicylic Acid in Wastewater, *Water Air Soil Pollut.* 225(2014).

Condra, G.E., 1908. Geology and water resources of a portion of the Missouri Rivervalley in northwestern Nebraska. US. Geol. Surv., Water-Supply Pap., 215: 59 pp.

Couderc Gaëtan, Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux. Thèse de doctorat, l'université de LYON I, 2002.

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

Crini G, Badot PM , Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique . Presses universitaires de Franche-Comté.2007

Crini G, Badot PM. Application of chitosan, a natural aminopolysaccharide, for dye removal from aqueous solutions by adsorption processes using batch studies: A review of recent literature. *Prog Polym Sci* . 33(2008) 399 – 447

Crini, G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology*, 97 (2006) 1061–1085.

Crini Gregorio, Pierre-Marie Badot P.M, Eric Guibal.E, Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, Presses Univ. Franche-Comté, 2009

Daas Nihed, Synthèse et caractérisation des matériaux modifiés : Application à l'élimination des micropolluants, Mémoire de magister, Université FERHAT ABBAS Sétif -1- ,2015

Daeshwar, N., M. Ayazloo, A. R. Khataee, and M. Pourhassan, “Biological Decolorization of Dye Solution Containing Malachite Green by Microalgae *Cosmarium* sp.,” *Bioresour. Technol.*, 98, 1176 (2007)

Dalrymple .O.K, Yeh D.H, Trotz M.A. Removing pharmaceuticals and endocrine-disrupting compounds from wastewater by photocatalysis. *J Chem Technol Biotechnol* 82(2007)121–34.

Daneshvar.E, Vazirzadeh.A, Niazi.A, Kousha.M , Naushad.M , Bhatnagar.A. Desorption of Methylene blue dye from brown macroalga: Effects of operating parameters, isotherm study and kinetic modeling, *Journal of Cleaner Production* 152 (2017) 443-453

De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., Notarnicola, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: a review. *Sustain. Mater. Technol.* 9 (2016)10–40.

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

Donald L.Sparks, Sorption Phenomena on Soils, *Environmental Soil Chemistry* (Second Edition) 2003,chapter 5 ,Pages 133-186

Dos Santos.A.B, Cervantes.F.J, Jules B. Lier , Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters: Perspectives for anaerobic biotechnology, *Bioresource Technology* 98 (2007) 2369–2385

Dotto.G.L,Vieira.M. L. G, Pinto.L.A. A., Kinetics and Mechanism of Tartrazine Adsorption onto Chitin and Chitosan ,*Ind. Eng. Chem. Res.* 51 (2012) 6862–6868.

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

Dziadkowiec.J, Mansa.R, Quintela.A, Rocha.F, Detellier.C, Preparation, characterization and application in controlled release of Ibuprofen-loaded Guar Gum/Montmorillonite Bionanocomposites. *Appl. Clay. Sci.* 135 (2017) 52-63.

Essandoh.M, Kunwar.B, Charles U. Pittman Jr, Mohan.D, Mlsna.T, Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar, *Chemical Engineering Journal*, 265 (2015) 219-22 2014.

Fabryanty.R, Valencia.C, Soetaredjo.F.E, Putro.J.N, Santoso.S.P, Kurniawan.A, Ju.Y, Ismadji.S, Removal of Crystal Violet Dye by Adsorption Using Bentonite – Alginate Composite, *Journal of Environmental Chemical Engineering* , 5(2017) 5677-5687.

Fan.G, Li.F, Evans.D.G , Duan.X, Catalytic applications of layered double hydroxides: recent advances and perspectives, *Chem. Soc. Rev.*,2014.

Fathi. M.R., Asfaram.A, Farhangi.A, Removal of Direct Red 23 from aqueous solution using corn stalks: Isotherms, kinetics and thermodynamic studies, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy* 135 (2015) 364–372

Feng,J, He.Y, Liu.Y, Du.Y ,Li.D, Supported catalysts based on layered double hydroxides for catalytic oxidation and hydrogenation: general functionality and promising application prospects, *Chem. Soc. Rev*,2015.

Feng L, van Hullebusch ED, Rodrigo MA, Esposito G, Oturan MA. Removal of residual anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals from aqueous systems by electrochemical advanced oxidation processes. A review. *Chem Eng J* 228 (2013) 944–64.

Foo. K.Y., Hameed B.H., Insights into the modeling of adsorption isotherm systems, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 2–10

Frank-Andreas Weber, Tim aus der Beek, Axel Bergmann (IWW, Muelheim, Allemagne) Alexander Carius et Gregor Grüttner (adelphi, Berlin, Allemagne) Silke Hickmann, Ina Ebert, Arne Hein, Anette Küster, Johanna Rose, Juliane Koch-Jugl, Hans-Christian Stolzenberg (Agence fédérale pour l'environnement, Dessau-Roßlau, Allemagne), Les produits pharmaceutiques dans l'environnement – perspective à l'échelle mondiale Présence, effets, et action concertée potentielle au titre de la SAICM, Le Ministre de l'Environnement de la protection de la nature de la construction et de la sûreté nucléaire, Allemande,2014

Freundlich. H.M.F.,Uber die adsorption in losungen,*Z. Phys. Chem .* 57(1906) 385-470.

Fu.Z, He.C ,Li.H , Yan.C , Chen.L , Huang.J,Liu.Y.N, A novel hydrophilic–hydrophobic magnetic interpenetrating polymer networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solution, *Chemical Engineering Journal* 279 (2015) 250–257.

Gautam.R. K, Gautam.PK, Banerjee.S, Rawat.V, Soni.S, Sharma.SK, Chattopadhyaya. M.C., Removal of tartrazine by activated carbon biosorbents of *Lantana camara*: Kinetics, equilibrium modeling and spectroscopic analysis. *J.Environ.Chem.Eng..* 3 (2015) 79-88.

Giles, C.H. ; McEWAN, T.H. ; Nakhwa, S.N. and Smith, D. Studies in Adsorption. Part XI . A System of classification of Solution Adsorption Isotherms, and its Use in Diagnosis of Adsorption Mechanisms and in Measurement of Specific Surface Areas of Solids. *J. Chem. Soc.*, 3(1960) 3973-3993.

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

Gomri.F, Boutahala.M, Zaghouane- Boudiaf.H, Korili.S.A, Gil.A, *Desalination.Water Treat.* (2016) 1.

Goscianska.J, Pietrzak.R, Removal of tartrazine from aqueous solution by carbon nanotubes decorated with silver nanoparticles , *Catalysis Today*. 249 (2015) 259.

Gourgues-Lorenzon.A.F, Haudin.J.M, *Matériaux pour l'ingénieur*, Presses des MINES, 2006. 390 p.

Gregoire Brian, *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*. Thèse de doctorat l'Université de Lorraine,2012.

Grégorio, Badot Pierre-Marie, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique*, Presses Univ. Franche-Comté, 2007, 352 pages.

Guillard.C, Lachheb.H, Houas.A, Ksibi.M, Elaloui.E, Herrmann.J.M, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 158 (2003) 27-36.

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, *Chem. Eng. J.* 219 (2013) 69–77

Hack.N, Reinwand.C, Braun.G.A., Horn.H, Frimmel. F.H., Biodegradation of phenol, salicylic acid, benzenesulfonic acid, and iomeprol by *Pseudomonas fluorescens* in the capillary fringe, *Journal of Contaminant Hydrology.*, 183 (2015) 40-54.

Haitham .K, Razak.S, M. A. Nawi, Kinetics and isotherm studies of methyl orange adsorption by a highly recyclable immobilized polyaniline on a glass plate, *Arabian Journal of Chemistry*, In Press, Corrected Proof, <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2014.10.010>

Halling-Sorensen B., Nors Nielsen S., Lanzky P.F., Ingerslev F., Holten Lutzhoft H.C., Jorgensen S.E. (1998) "Occurrence, Fate and Effects of Pharmaceutical Substances in the Environment-A Review" *Chemosphere*, 36, 357-393.

Hammami.S, *Étude de dégradation des colorants de textile par les procédés d'oxydation avancée. Application à la dépollution des rejets industriels*, Thèse doctorat, Université Paris-Est et Tunis El Manar, 2008.

Han Gang, Liang Can-Zeng, Chung Tai-Shung, Weber Martin, Staudt Claudia, Maletzko Christian , Combination of forward osmosis (FO) process with coagulation/flocculation (CF) for potential treatment of textile wastewater, *Water Research* 91 (2016) 361-370

Harizi.I,Chebli.D,Bouguettoucha.A, Rohani.S, Amrane.A, A New Mg–Al–Cu–Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and Isotherm Analysis, A New Mg–Al–Cu–Fe-LDH Composite to Enhance the Adsorption of Acid Red 66 Dye: Characterization, Kinetics and Isotherm Analysis, Arabian Journal for Science and Engineering,(2018)1–17

Hattab Youcef, Etude de l'évolution des propriétés électriques et thermiques de nanocomposites polymères-Argiles en milieux agressifs, thèse de doctorat, Université de sciences et de la technologie d'Oran Mohamed Boudiaf ,2015

He .H, Frost R.L, Zhu.J ; Infrared study of HDTMA⁺ intercalated montmorillonite ; Spectrochimica Acta Part A 60 (2004) 2853-2859.

He .H, Yang D,Yuan P., Shen W., Frost R.L, A novel organoclay with antibacterial activity prepared from montmorillonite and Chlorhexidini Acetas . J. Colloid.Interface.Sci, 297 (2006) 235.

He.Z, Meng.M , Yan.L , Zhu.W , Sun.F , Yan.Y , Liu.Y , Liu.S, Fabrication of new cellulose acetate blend imprinted membrane assisted with ionic liquid ([BMIM]Cl) for selective adsorption of salicylic acid from industrial wastewater, Separation and Purification Technology 145 (2015) 63–74

Hewitt, D.F.. The origin of bentonite. J. Wash. Acad. Sci., 7 (1917)196-198.

Ho.Y.S, McKay.G, Sorption of dye from aqueous solution by peat, The *Chemical Engineering Journal* 70(1998) 115-124.

Hosseini. S.H, Simiari. J, Farhadpour. B, Chemical and Electrochemical Grafting of Polyaniline onto Chitosan, Iran Polym. J. 18 (2009)3-13

Houdjedj Nabila , Evaluation du risque toxicologique du colorant alimentaire tartrazine, à court terme chez la souris swiss, Thèse de Doctorat,université d'oran,2012

Huang.J, Jin.X, Mao.J , Yuan.B , Deng.R , Deng.S , Synthesis, characterization and adsorption properties of diethylenetriamine-modified hypercrosslinked resins for efficient removal of salicylic acid from aqueous solution, Journal of Hazardous Materials 217–218 (2012) 406–415.

Huang.J, Yang.L,Wang.X, Li.H, Chen.L, Liu.Y, A novel post-cross-linked polystyrene/polyacryldiethylenetriamine (PST_{pc}/PADETA) interpenetrating polymer

networks (IPNs) and its adsorption towards salicylic acid from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 248 (2014) 216–222.

Huang.J,Wang.G,Huang.K., Enhanced adsorption of salicylic acid onto a -naphthol-modified hyper-cross-linked poly(styrene-co-divinylbenzene) resin from aqueous solution., *Chemical Engineering Journal* 168 (2011) 715–721

Igberase.E , Osifo.P & Ofomaja.A, Chromium (VI) ion adsorption by grafted cross-linked chitosan beads in aqueous solution - a mathematical and statistical modeling study, *Environ Technol.* 38(2017a) 3156-3166.

Igberase.E , Osifo.P , Equilibrium, kinetic, thermodynamic and desorption studies of cadmium and lead by polyaniline grafted cross-linked chitosan beads from aqueous solution. *J IND ENG CHEM Journal* .26 (2015) 340–347

Igberase.E, Osifo.P, Ofomaja.A , The Adsorption of Pb, Zn, Cu, Ni, and Cd by Modified Ligand in a Single Component Aqueous Solution: Equilibrium, Kinetic, Thermodynamic, and Desorption Studies, *Int J Anal Chem.* 2017 (2017b) 1-15

Islam.M.A, Tan. I.A.W., Benhouria.A, Asif.M, Hameed.B.H, Mesoporous and adsorptive properties of palm date seed activated carbon prepared via sequential hydrothermal carbonization and sodium hydroxide activation, *Chemical Engineering Journal*, 270 (2015) 187-195

Jiang.M, Wang.Q, Jin Xi, Chen Z, Removal of Pb(II) from aqueous solution using modified and unmodified kaolinite clay, *Hazardous Materials*,170 (2009) 332–339.

Jones.O.A., Lester.J.N., Voulvoulis.N., Pharmaceuticals: A threat to drinking water? *Trends Biotechnol.* 23 (2005) 163–167.

Joyeux M. “Residus medicamenteux et risques sanitaires d’origine hydrique” *Environnement Risques Sante*, 5 (2006) 301-306.

Kalyani, D. C., A. A. Telke, R. S. Dhanve, and J. P. Jadhav, “Ecofriendly Biodegradation and Detoxification of Reactive Red 2 Textile Dye by Newly Isolated *Pseudomonas* sp. SUK1,” *J. Hazard. Mater.*, 163, 735 (2008)

Kankou Mohamed Ould Sid'Ahmed Ould, Vulnérabilité des eaux et des sols de la rive droite du fleuve Sénégal en Mauritanie – étude en laboratoire du comportement de deux pesticides, thèse de doctorat, Université de LIMOGES, 2004.

Kannusamy.P, Sivalingam.T, Chitosan-ZnO/polyaniline hybrid composites: Polymerization of aniline with chitosan-ZnO for better thermal and electrical property, *Polym Degrad Stab.* 98 (2013) 988-996

Kapor MA, Yamanaka H, Carneiro PA, Zanoni MVB. Electroanalise de colorants alimenticios: Determinação de indigo carmin e tartrazina. Sao Paulo; Scielo Brazil, 26 (2001) 100-195.

Karen M. González-Ramos , Bethzaely Fernández-Reyes , Félix R. Román, Arturo J. Hernández-Maldonado. A hierarchical porous carbon – Mn⁺[FAU] (Mn⁺ = Ni²⁺ or Cu²⁺) adsorbent: Synthesis, characterization and adsorption of salicylic acid from water, *Micropor. Mesopor. Mat.* 200 (2014) 225–234.

Karthik.R, Meenaksh.S, Facile synthesis of cross linked-chitosan-grafted-polyaniline composite and its Cr(VI) uptake studies , *International Journal of Biological Macromolecules* 67 (2014) 210–219

Kasiri.M.B, Modirshahla.N., Mansouri.H., Decolorization of organic dye solution by ozonation; Optimization with response surface methodology, *International Journal of Industrial Chemistry*, (2013).

Katheresan.V, Kansedo.J, Yon Lau.S, Efficiency of various Recent Wastewater Dye Removal Methods: A Review, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 6 (2018) 4676-4697

Klett.C, Barry.A, Balti.I, Lelli.P, Schoenstein.F, Jouini.N, Nickel doped Zinc oxide as a potential sorbent for decolorization of specific dyes, methylorange and tartrazine by adsorption process, *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2 (2014) 914–926

Knight, W.C. Bentonite. *Eng. Min. J.*, 66 (1898) 491.

Kulkarni.S, Kaware.J, Regeneration and Recovery in Adsorption- a Review , *International Journal of Innovative Science, Engineering & Technology* . 1(2014)2348 – 7968.

Kumar, M. N. V. R. A review of chitin and chitosan applications. *Reactive & Functional Polymers*, 46 (2000) 1–27

Kuramoto.N, Geniès.E.M, Micellar chemical polymerization of aniline, *Synth. Met.* 68 (1995) 191–194.

Kyzas.G.Z , Fu.J , Lazaridis.N.K , Bikiaris.D.N , Matis.K.A, New approaches on the removal of pharmaceuticals from wastewaters with adsorbent materials, *Journal of Molecular Liquids* 209 (2015) 87–93.

Langmuir, 1918. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J,Amer, Chem, Soc*, 40,1361-1403.

Largergren.S, Zur theorie der sogenannten adsorption geloster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlinger* ,24 (1898) 1-39.

Largitte.LPasquier.R, review of the kinetics adsorption models and their application to the adsorption of lead by an activated carbon, *chemical engineering research and design* 109 (2016) 495–50

Lee..S.M , Tiwari.D ,Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, *Applied Clay Science* 59-60 (2012) 84–102

Lei.C, Pi.M, Kuang.P, Guo.Y, Zhang.F, Organic dye removal from aqueous solutions by hierarchical calcined Ni-Fe layered double hydroxide: Isotherm, kinetic and mechanism studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 496 (2017) 158-166.

Liang, C.-Z., Sun, S.-P., Li, F.-Y. Treatment of highly concentrated wastewater containing multiple synthetic dyes by a combined process of coagulation/ flocculation and nanofiltration. *Journal of Membrane Science*. 469(2014) 306-315.

Lin.J, Zhan.Y, Zhu.Z, Adsorption characteristics of copper (II) ions from aqueous solution onto humic acid-immobilized surfactant-modified zeolite, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 384 (2011) 9–16

Lingya Ma, Qingze Chen, Jianxi Zhu, Yunfei Xi, Hongping He, Runliang Zhu, Qi Tao,Godwin A. Ayoko, Adsorption of phenol and Cu(II) onto cationic and zwitterionic surfactant,modified montmorillonite in single and binary systems, *Chemical Engineering Journal* 283 (2016) 880–888.

Liu.y, Lu.x, Wu.F, Deng.N, Adsorption and photooxidation of pharmaceuticals and personal care products on clay minerals, *React. Kinet. Mech. Catal.* 104 (2011) 61–73

Le Pluart. L, Nanocomposites epoxy/amine/montmorillonite : Rôle des interactions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des

réseaux ,Thèse de doctorat, INSA de Lyon, (2002).

Lv .L, He.J, Wei.M, Evans.D.G., Duan.X, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743.

Luckham, P. F; and S. Rossi, The colloidal and rheological properties of nbentonite suspensions, *Adv,Colloid Interface Science*,82(1999)43–92

Luo.P, Zhao.Y, Zhang.B, Liu.J, Yang.Y, Liu.J ,Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes. *Water Research*,44(2010)1489-1497.

Ma.J, Cui.B, Dai.J, Li.D, Mechanism of adsorption of anionic dye from aqueous solutions onto organobentonite. *J. Hazard. Mater.* 186 (2011) 1758.

Ma.Q, Shen.F , Lu.X , Bao.W, Ma.H ,Studies on the adsorption behavior of methyl orange from dye wastewater onto activated clay. *Desalin Water Treat* 2013;51:3700–9

Mahmoodi.N.M, Salehi.R, Arami.M, Bahrami.H., Dye removal from colored textile wastewater using chitosan in binary systems, *Desalination* 267 (2011) 64–72

Manole Creangă Carmen, « Procédé AD-OX d'élimination de polluants non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique) » ; Thèse de Doctorat, l'institut national polytechnique de Toulouse (2007).

Marshall CE. Layer Lattices and the Base-Exchange Clays. *Z Kristallogr* (1935);91:433.

Martins Sandrine, Tetra- et poly(aniline) dopees par des acides n-alcanesulfoniques: structures et proprietes electroniques, université Joseph Fourier-Grenoble I Sciences et Geographie ,2007.

Messina ,P. V., Schulz ,P. C. "Adsorption of reactive dyes on titania-silica mesoporous materials". *J. Colloid Interface Sci.* 299 (2006) 305-320.

Ming-sun. L, Meunier. F. Adsorption: aspects théoriques ; technique de l'ingénieur, - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés, J2730, (2003), 1-8.

Mishra.G, Dash.B , Sony Pandey , Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials. *App. Clay. Sci.*, 153 (2018) 172–186.

Mittal.A, Kurup.L, Mittal.J, Freundlich and Langmuir adsorption isotherms and kinetics for the removal of Tartrazine from aqueous solutions using hen feathers, *J Hazard Mater.* 146 (2007) 243-248.

Mittal.A, Mittal.J, Kurup.L, Adsorption isotherms, kinetics and column operations for the removal of hazardous dye, Tartrazine from aqueous solutions using waste materials--Bottom Ash and De-Oiled Soya, as adsorbents ,*J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 567.

Moreau Defarges Thierry, Guerbet Michel, Massol Jacques, Impact des médicaments sur l'environnement : état des lieux, évaluation des risques, communication, *Toxicologie environnementale*, 66 (2011) 335–340.

Mostarih Rachid, élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: étude de leur évolution structurale thermique et hygrometrique ,thèse de doctorat, université blaise pascal,2006.

Moubarek C., Bourgeois N., Doucet-Populaire F. “L’utilisation des antibiotiques en pratique vétérinaire et ses risques pour la santé humaine” *Environnement Risques Sante*, 2 (2003) 97-104.

Mouni.L, Belkhiri.L, Bollinger.J, Bouzaza.A, Assadi.A, Tirri.A, Dahmoune.F,Madani.K, Remini.H, Removal of Methylene Blue from aqueous solutions by adsorption on Kaolin: Kinetic and equilibrium studies, *Applied Clay Science* 153 (2018) 38–45.

Mudhoo.A, Beekaroo.D , Adsorption of Reactive Red 158 Dye by Chemically Treated Cocos Nucifera L. Shell Powder, Springer Science & Business Media, 2011 .

Nandi.B.K, Groswami.A, Kpurkait.M, adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin,*Hazardous Materials* ,161(2009) 387-395.

Ngah.W.S.W , Ariff.N.F.M, Hanafiah.M.A.K.M, Preparation, Characterization, and Environmental Application of Crosslinked Chitosan-Coated Bentonite for Tartrazine Adsorption from Aqueous Solutions, *Water Air Soil Pollut* 206 (2010) 225–236

Ngulube.T , Ray Gumbo.J, Masindi.V , Maity.A, An update on synthetic dyes adsorption onto clay based minerals: A state-of-art review, *Journal of Environmental Management* 191 (2017) 35-57.

Nicolas-Debarnot.D, Poncin-Epaillard.F, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors,|| *Anal. Chim. Acta*, 475 (2003) 1–15.

Olad.A, Azhar.F.F, A study on the adsorption of chromium (VI) from aqueous solutions on the alginate-montmorillonite/ polyaniline nanocomposite, *Desal. Water Treat*, (2013)1-12.

Olçay, T., Dindar, E., Uçaroglu, S., Baskaya, H.S., 2009. Effect of a sulfonated azo dye and sulfanilic acid on nitrogen transformation processes in soil. *J. Hazard. Mater* 170, 1006-1013

Özgümüş.S, Gök.M. K, Bal.A., Güçlü.G., Study on novel exfoliated polyampholyte nanocomposite hydrogels based on acrylic monomers and Mg–Al–Cl layered double hydroxide: Synthesis and characterization, *Chem. Eng. J.*, 223 (2013) 277–286

Pandey.S, A comprehensive review on recent developments in bentonite-based materials used as adsorbents for wastewater treatment, *Journal of Molecular Liquids*, 241(2017) 1091-1113

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 , *J. Colloid. Interface. Sci.* 406 (2013) 196.

Payet.L , Viscoélasticité et structure de gels à base de chitosane - Relations avec les propriétés diffusionnelles de macromolécules dans ces biogels, Thèse de doctorat de l'université Paris 7,2005

Peng.H.H, Chen.J, Jiang.D.Y, Guo.X.L, Chen.H, Zhang.Y.X ., Merging of memory effect and anion intercalation: MnO_x-decorated MgAl-LDO as a high-performance nano-adsorbent for the removal of methyl orange, *Dalton Trans*,2016.

Popova, L., Pancheva, T., and Uzunova, A., Salicylic acid : Properties, biosynthesis and physiological role. *Bulg. J. Plant Physiol.*, 23 (1997) 85-93.

Pourfaraj.R, Fatemi.S.J, Kazemi.S.Y, Biparva.P, Synthesis of hexagonal mesoporous MgAl LDH nanoplatelets adsorbent for the effective adsorption of Brilliant Yellow, *Journal of Colloid and Interface Science*, 508 (2017) 65-74.

Pirkarami.A, Olya.M.E, Limaee.N.Y., Decolorization of azo dyes by photo electro adsorption process using polyaniline coated electrode, *Progress in Organic Coatings* 76 (2013) 682–688

Rakić Vesna, Raca Vladislav, Krmarb Marija, Otmanc Otman, Auroux Aline, The adsorption of pharmaceutically active compounds from aqueous solutions onto activated carbons, *Journal of Hazardous Materials* 282 (2015) 141–149.

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.

Raskin, I., Skubatz, H., Tang, W., and Meeuse, B. J. D., Salicylic acid levels in thermogenic and nonthermogenic plants. *Ann. Bot.*, 66 (1990) 376-383.

Raskin, I., Role of salicylic acid in plants. *Ann. Rev. Plant Physiol. Plant Mol. Biol.*, 43 (1992) 439-463.

Rehman.M.S.U, Munir.M, Ashfaq.M, Rashid.N.,Nazar.M.F, Danish.m, Han.J-I, Adsorption of Brilliant Green dye from aqueous solution onto red clay., *Chemical Engineering Journal* 228 (2013) 54-62

Robert.D, Parra.S, Pulgarin.C, Krzton.A, Weber. J.V, *Appl. Surf. Sci.* 167 (2000) 51-58.

Salem M.A, Elsharkawy R.G, Hablas M.F, Adsorption of brilliant green dye by polyaniline/silver nanocomposite: Kinetic, equilibrium, and thermodynamic studies, *Eur. Polym. J.* 75(2016) 577–590.

Saratale, G. D., S. D. Kalme, and S. P. Govindwar, “Decolorization of Textile Dyes by *Aspergillus ochraceus*,” *Ind. J. Biotechnol.*, 5(2006) 407.

Saratale, R. G., G. D. Saratale, J. S. Chang, and S. P. Govindwar, “Decolorization and Biodegradation of Textile Dye Navy Blue HER by *Trichosporon beigeli* NCIM-3326,” *J. Hazard. Mater.*, 166 (2009)1421-1428.

Saratale. R.G , Saratale. G.D., Chang. J.S., Govindwar. S.P., Bacterial decolorization and degradation of azo dyes: A review, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 42 (2011) 138–157

Schwab .B.W., Hayes .E.P., Janice M. Fiori , Frank J. Mastrocco , Nicholas M. Roden, David Cragin, Roger D. Meyerhoff, Vincent J. D’Aco, Paul D. Anderson, Human pharmaceuticals in US surface waters: A human health risk assessment, *Regulatory Toxicology and Pharmacology* 42 (2005) 296–312

Sels. B. F, DeVos. D. F, Jacobs. P. A., “Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions.” *Cataysis Reviews* 43 (2001) 443-488.

Senturq HASAN Basri, ozdes Duygu, cundogdu Ali, duran celal, soylak Mustafa, removal of phenol from tirebolu bentonite :equilibrium, kinetic and thermodynamique study, *hazardous materials* ,172(2009)353-362.

Sevimli.M.F ,Sarikaya.H.Z., Ozone treatment of textile effluents and dyes: effect of applied ozone dose, pH and dye Concentration. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77 (2002) 842-850

Shen.D, Fan.J, Zhou.W, Gao.B, Yue.Q, Kang.Q, Adsorption kinetics and isotherm of anionic dyes onto organo-bentonite from single and multisolute systems, *Journal of Hazardous Materials* 172 (2009) 99–107.

Silva.R.C, Sarmiento.M.V, Nogueira.F.A.R, Tonholo.J, Mortimer.R.J, Faez.R and Ribeiro.A.S, Enhancing the electrochromic response of polyaniline films by the preparation of hybrid materials based on polyaniline, chitosan and organically modified clay, *RSC Adv.*, 2014, 4, 14948-14955.

Soldatkina.L.M, Zavrichko. M.A., Application of agriculture waste as biosorbents for dye removal from aqueous solutions, *Himia, Fizika ta Tehnologija Poverhni*, 4 (2013), 99-104 .

Sophia A.C., Lima.E.C., Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption, *Ecotoxicology and Environmental Safety* 150 (2018) 1–17

Soufan Manal, Oxydation par le chlore de composés pharmaceutiques, thèse de doctorat, université de de POITIERS,2011

Srivastava.V, Madyannik.P , Sharma. Y.C., Sillanpää M., Synthesis and application of polypyrrole coated tenorite nanoparticles (PPy@TN) for the removal of anionic food dye ‘Tartrazine’ and divalent metallic ions viz. Pb(II), Cd(II), Zn(II), Co(II), Mn(II) from synthetic wastewater, *RSC Advances*, 5(2015) 80829-80843.

Sumpter, J.P., Johnson, A.C., 2005. Lessons from endocrine disruption and their application to other issues concerning trace organics in the aquatic environment. *Environmental Science & Technology* 39, 4321– 4332

Suresh.S , Gunasekaran.S , Srinivasan.S. Spectroscopic (FT-IR, FT-Raman, NMR and UV–Visible) and quantum chemical studies of molecular geometry, Frontier molecular orbital, NLO, NBO and thermodynamic properties of salicylic acid. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular. Spectroscopy* 132 (2014) 130–141.

Theiss.F.L, Couperthwaite.S.J, Ayoko.G.A, Frost.R.L, A review of the removal of anions and oxyanions of the halogen elements from aqueous solution by layered double hydroxides, *Journal of Colloid and Interface Science* 417 (2014) 356–368

Tiar Chafia, Etude de l'élimination du 2, 4,5 trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles,mémoire de MAGISTER, Université ferhat abbas- setif ufas (algerie) 2010.

Togola A., Amalric L., Bristeau S. - Les substances pharmaceutiques dans les eaux superficielles et souterraines du bassin Loire-Bretagne. Rapport final. BRGM/RP-55578-FR,51 p., 16 ill., 3 annexes ,2008.

Tronto.J, Bordonal. A.C, Naal.Z, Valim. J.B., Conducting Polymers / Layered Double Hydroxides Intercalated Nanocomposites, Materials Science -Advanced Topics, in: Y. Mastai (Ed.), Materials Science -Advanced Topics, 2013

Valton Emeline, Développement de biomarqueur Sentinelle en réponse à la pollution aquatique à partir de l'expression de protéines de phénotype « Multidrug Resistance » dans les érythrocytes de la truite *Salmo trutta fario*. Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal,2012.

Vargas.A. M. M., A. L. Cazetta, A. C. Martins, J. C. G. Moraes, E. E. Garcia, G.F. Gauze, W.F. Costa, V. C. Almeida, Kinetic and equilibrium studies: adsorption of food dyes Acid Yellow 6, Acid Yellow 23, and Acid Red 18 on activated carbon from flamboyant pods, Chem. Eng. J. 181(2012) 243.

Vaysse.C, Thèse de doctorat, «Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés. L'université BORDEAUX I .Ecole doctorale des sciences chimique .2001

Venault de Bourleuf Antoine, Elaboration d'hydrogels composites chitosane/charbon actif à visée cicatrisante par procédés d'inversion de phase, Thèse de doctorat, L'université MONTPELLIER II,2010.

Venkat.S.M, Indra.D.M , Vimal.C.S., Kinetic and equilibrium isotherm studies for the adsorptive removal of brilliant green dye from aqueous solution by rice husk ash, Environmental Management,84 (2007)390–400.

Wan Ngah W.S., Teong L.C. ., Hanafiah M.A.K.M , Adsorption of dyes and heavy metal ions by chitosan composites: A review, Carbohydrate Polymers 83 (2011) 1446–1456

Wang, L., & Wang, A. Adsorption characteristics of Congo Red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. Journal of Hazardous Materials, 147 (2007) 979–985.

- Wang.J ,Zhang.K , Zhao.L. Sono-assisted synthesis of nanostructured polyaniline for adsorption of aqueous Cr(VI): Effect of protonic acids. *Chemical Engineering Journal* 239 (2014 b) 123–131
- Wang.J, Lijuan.B, Ji.Y, Ma.H, Yin.X, Removal of humic acid from aqueous solution by magnetically separable polyaniline: Adsorption behavior and mechanism. *J Colloid Interface Sci* .430 (2014 a) 140-146.
- Wang.N, Li.J, Lv.W, Feng.J,Yan.W, Synthesis of polyaniline/TiO₂ composite with excellent adsorption performance on acid red G ,*RSC Adv.* 5 (2015) 21132-21141.
- Wang.X., Yuan.X., Han.S., Zha.H., Sun.X.,Huang.J., Liu.Y. Aniline modified hypercrosslinked polystyrene resins and their adsorption equilibriums, kinetics and dynamics towards salicylic acid from aqueous solutions, *Chem. Eng. J*,233 (2013)124–131.
- Weber.W.J, Morris.J.C., Kinetics of adsorption on carbon from solution, *J.Sanit,Eng.Div.ASCE* 89(1963) 31-59.
- Weiss.P, Support de Cours, ‘La chimie des polymères’, Société Francophone des Biomatériaux Dentaires (SFBD), 2009-2010
- Wherry, E.T., Clay derived from volcanic dust in the Pierre of South Dakota. *J.Wash. Acad. Sci.*, 7 (1917) 576-583.
- Won, S. L., Lee, H. C., Jeong, Y. G., Min, B. G., & Lee, S. C. Preparation and acid dye adsorption behavior of polyurethane/chitosan composite foams. *Fibers and Polymers*, 10 (2009) 636–642.
- Wu.F-C, Tseng.R-L,Juang.R-S, Characteristics of Elovich equation used for the analysis of adsorption kinetics in dye-chitosan systems, *Chemical Engineering Journal* 150 (2009) 366–373
- Xi.Y, Ding.Z, He.H, Frost.RL, Structure of organoclays—an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study. *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 116.
- Xi.Y, Ding.Z, He.H,Frost.RL; Infrared spectroscopy of organoclays synthesized with the surfactant Octadecyltrimethylammonium bromide; *Spectrochimica Acta Part A* 61(2005)515-525.
- Xiao.G., Wen.R., Wei.D.,Effects of the hydrophobicity of adsorbate on the adsorption of salicylic acid and 5- sulfosalicylic acid onto the hydrophobic-hydrophilic macroporous

polydivinylbenzene/ polymethylacrylethylenediamine IPN. *Fluid Phase Equilib.* 424 (2016) 33-38.

Xiao.G.Q, Li.H , Xu. M.C, Adsorption of Salicylic Acid in Aqueous Solution by a Water-Compatible Hyper-Cross-Linked Resin Functionalized with Amino-Group, *journal of applied polymer science*, 127 (2012) 3858–3863.

Xu.C, Chen.H, Jiang.F, Adsorption of perflourooctanesulfonate (PFOS) and perfluorooctanoate (PFOA) on polyaniline nanotubes. *Colloids and Surfaces A: Physicochem, Eng. Aspects.* 479 (2015) 60–67.

Yagub, M.T., Sen, T.K., Afroze, S., Ang, H.M, Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review, *Advances in Colloid and Interface Science*, 209 (2014) 172-184

Yan.L, Low. P.F, Roth C.B., swelling pressure of montmorillonite layers versus h-o-h bending frequency of the interlayer water ,*Clays clay Miner* 44(1996 b)749-756.

Yan.L, Roth. C.B., Low. P.F, Changes in the Si–O vibrations of smectite layers accompanying the sorption of interlayer water ,*Langmuir* 12 (1996a) 4421-4429.

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

Yang. M., Xu. A.H., Du. H.Z., Sun. C.L., Li.C, Removal of salicylic acid on perovskite-type oxide FeO₃ catalyst in catalytic wet air oxidation process, *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 86-92

Yeap, K.L., Teng, T.T., Poh, B.T.,. Preparation and characterization of coagulation/flocculation behavior of a novel inorganic-organic hybrid polymer for reactive and disperse dyes removal. *Chemical Engineering Journal.* 243 (2014) 305- 314

You.Y , Zhao.H, Vance.G. F, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Coll and Surf A: Physicochemical & Engineering Aspects* 205 (2002 a) 161–172.

You.Y, Zhao.H.T, Vance.G.F, Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 21 (2002b) 217–226.

Zaghouane,B,H., Boutahala, M., Tiar ,C., Arab ,L., Garin,F. Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl–SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies,ChemEng J. 173 (2011) 36– 41.

Zaghouane-Boudiaf .H , Boutahala.M, Arab.L, Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), Chemical Engineering Journal 187 (2012) 142–149.

Zawrah M.F, Khattab R.M. , Saad E.M ., Gado R.A, Effect of surfactant types and their concentration on the structural characteristics of nanoclay, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 122 (2014) 616–623.

Zhang.L, Long.Y, Chen.Z, Wan.M , The effect of hydrogen bonding on self- assemble polyaniline nanostructures, A dv. Funct.Mater. 14 (2004) 693-698.

Zhao.H, Nagy.K.L, Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinatedorganic pollutants in water. J. Coll & Interface Sci 274 (2004) 613–624.

Zhao.J, Qin.Z, Li.T, Li.Z , Zhou.Z, Zhu.M, Influence of acetone on nanostructure and electrochemical properties of interfacial synthesized polyaniline nanofibers, Prog. Nat. Sci.: Mater. Int. 25 (2015) 316–322.

Zhu, H. Y., Jiang, R., Xiao, L. Adsorption of an anionic dye by chitosan/kaolin/-Fe₂O₃ composites. Applied Clay Science, 48 (2010) 522–526.

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé des bentonites organophiles, une argile anionique de type Mg-Al-CO₃, cette dernière a été calcinée pour obtenir une phase poreuse (CaMgAl) et des composites à base de la polyaniline et le chitosane. Ces matériaux ont été utilisés dans l'adsorption d'un colorant anionique, tartrazine, et une molécule d'origine pharmaceutique, l'acide salicylique. Les adsorbants préparés sont caractérisés par plusieurs méthodes telles que : DRX, l'analyse texturale par BET, IRTF, ATG/DTG et MEB. L'adsorption a été réalisée en fonction des paramètres suivants : le pH de la solution, la concentration initiale, le temps de contact et la température. La modélisation de la cinétique a révélé que le modèle de pseudo-second ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption pour les différents types des adsorbants. L'équilibre d'adsorption est analysé par application de deux modèles : Langmuir et Freundlich.

Mot clé : Adsorption, tartrazine, acide salicylique, composite, bentonite, Mg-Al-CO₃

Abstract

In this work, we prepared organophilic bentonites, an anionic clay of Mg-Al-CO₃ type, the latter has been calcined to obtain a porous phase (CaMgAl) and composites based on polyaniline and chitosan. These materials have been used in the adsorption of an anionic dye, tartrazine, and a molecule of pharmaceutical origin, salicylic acid. The prepared adsorbents are characterized by several methods such as: XRD, textural analysis by BET, FTIR, TGA / DTG, and SEM. The adsorption was carried out according to the following parameters: the pH of the solution, the initial concentration, the contact time and the temperature. Kinetic modeling revealed that the pseudo-second-order model better describes the adsorption kinetics for different types of adsorbents. The adsorption equilibrium is analyzed by application of two models: Langmuir and Freundlich.

Keywords: Adsorption, tartrazine, salicylic acid, composite, bentonite, Mg-Al-CO₃

الملخص

في هذا العمل، قمنا بإعداد البنتونيت العضوي، الطين أنيوني من نوع Mg-Al-CO₃، هاذي الاخيرة تم تكليسها للحصول على مادة مسامية (CaMgAl) ومركبات محضرة أساسا من البولي ألينيل و الشيتوزان. وقد استخدمت هذه المواد في إمتزاز ملون سالب، التارتازين، وجزء من الأصل الصيدلاني، حمض الساليسيليك. تم تحديد خصائص الممتزاز المحضرة بعدة طرق مثل: DRX، BET، IRTF، ATG / DTG و MEB. تم دراسة الامتزاز عبر التحكم في العوامل التالية: درجة حموضة المحلول، والتركيز الأولي، ومدة الإدمصاص ودرجة الحرارة. كشفت النمذجة الحركية أن نموذج pseudo-second ordre تصف بشكل أفضل حركية الامتزاز للممتزازات. تم تحليل توازن الامتزاز من خلال تطبيق نموذجين Langmuir و Freundlich.

كلمات البحث : الامتزاز، التارتازين، حمض الساليسيليك، المركب، البنتونيت، Mg-Al-CO₃