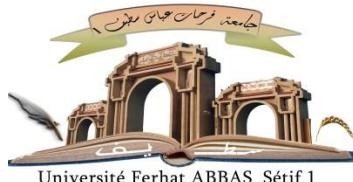


الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique



Université Ferhat ABBAS Sétif 1

## UNIVERSITÉ FERHAT ABBAS - SETIF1

### FACULTÉ DES SCIENCES

#### THÈSE

Présentée au Département de Chimie

Pour l'obtention du diplôme de

#### DOCTORAT

Domaine : Sciences de la matière

Filière : Chimie

Option : Chimie de  
l'environnement

Par  
**Kecir Imene**

#### THÈME

Synthèses et caractérisations de nouveaux composites à structures lamellaires:  
Application à l'élimination des colorants

Soutenue le 06/12/2025 devant le Jury :

<b>BENTOUHAMI Mebarek</b>	Professeur	Univ. F.Abbas Sétif 1	Président
<b>BOUTAHALA Mokhtar</b>	Professeur	Univ. F.Abbas Sétif 1	Directeur de thèse
<b>REFFAS Abdelbaki</b>	Professeur	Univ. M.Boudiaf M'Sila	Examinateur
<b>MERROUCHE Abdellah</b>	Professeur	Univ. M.Boudiaf M'Sila	Examinateur
<b>ZAIDI Farouk</b>	M.C.A	Univ. F.Abbas Sétif 1	Examinateur
<b>MAAN Samira</b>	M.C.A	Univ. F.Abbas Sétif 1	Examinaterice
<b>GUELLEL Messaoud</b>	Professeur	Univ. F.Abbas Sétif 1	Membre invité
<b>BOUREMMAD Farida</b>	Professeur	Univ.M.S.Ben Yahia Jijel	Membre invité

## Remerciements

Je rends tout d'abord grâce à Allah, sans l'aide duquel ce travail n'aurait pu aboutir.

Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à toutes les personnes qui ont contribué à la réalisation de cette thèse. Ce parcours n'aurait pas été possible sans leur soutien précieux et leurs encouragements constants.

En tout premier lieu, j'adresse mes remerciements les plus sincères au Professeur **BOUTAHALA Mokhtar**, qui a dirigé ce travail de recherche au sein du Laboratoire de Génie des Procédés Chimiques de l'Université Sétif 1–Ferhat Abbas. Sa rigueur scientifique, ses conseils avisés et son accompagnement constant ont été essentiels à l'aboutissement de cette étude. Je suis honorée que le Professeur **BENTOUHAMI Mebarek** (Université Sétif 1 – Ferhat Abbas) ait accepté de présider le jury de cette thèse. Je lui suis profondément reconnaissante pour son accompagnement et l'intérêt qu'il a porté à mon travail.

Je remercie également le Professeur **REFFAS Abdelbaki** (Université Mohammed Boudiaf - M'sila-) pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'examinateur, Je remercie également le Professeur **MERROUCHE Abdellah** (Université Mohammed Boudiaf - M'sila) pour avoir accepté de participer au jury en tant qu'examinateur. Je remercie également les Docteurs **ZAIDI Farouk et Maane samira** Maîtres de conférences à l'Université de Sétif 1 pour m'avoir enseigné durant mon parcours de Licence et master, et pour avoir accepté de faire partie du jury de cette thèse. Je remercie chaleureusement le Professeur **GUELLAL Messaoud** (Université Ferhat Abbas Sétif 1) et le Professeur **BOURMAD Farida** (Université Mohamed Sedik Benyahia - Jijel) pour leur participation au jury en tant que membres invités, ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à cette thèse.

Je tiens à remercier chaleureusement le Docteur **BOOUNOUKTA Charf Eddine** pour son aide précieuse, sa disponibilité et ses conseils avisés, qui m'ont été d'un grand soutien tout au long de ce travail.

Enfin, je tiens à exprimer ma profonde gratitude à toute ma famille pour son soutien et son accompagnement tout au long de ces années. Je remercie tout particulièrement mes parents et mon mari pour leur présence constante, leurs encouragements et leur amour inconditionnel, sans lesquels cette thèse n'aurait probablement jamais vu le jour.

## **Dédicace**

*Je dois une immense reconnaissance à Dieu, avant tout, pour sa guidance et pour toutes les bénédictions qu'Il m'a accordées.*

*À Mon cher père Aissa et Ma chère mère Soraya, dont l'amour inconditionnel, la compréhension et les encouragements ont été mes piliers tout au long de ce parcours. Leur patience et leur foi inébranlable en moi m'ont portée jusqu'au bout.*

*À mon Mari Lounis et mon fils Amir,*

*À mon frère Issam, ainsi qu'à sa femme Besma et les deux princesses Rahaf et Taouba,*

*À mes sœurs, Khadidja et Chaima,*

*À mes chères collègues et amies,*

*Votre soutien et votre confiance constante ont compté bien plus que les mots ne sauraient l'exprimer. Merci d'avoir été à mes côtés tout au long de ce chemin.*

## Abréviation

HDL		hydroxydes double lamellaire
MA-LDH	MA-O	
CA-LDH	CA-O	
MCA 2% et MCA2-O		MgCuAl 2% et MgCuAl 2% calciné
MCA 4% (ou MCA)		MgCuAl 4%
MCA 4% -O (ou MCA-O)		MgCuAl 4% calciné
MCA 6% et MCA 6-O		MgCuAl 2% et MgCuAl 6% calciné
MCA 8% et MCA 8-O		MgCuAl 8% et MgCuAl 8% calciné
MTM		Montmorillonite
CTAB		Cetyltrimethylammonium bromide $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$
CTAB-MTM		Montmorillonite organophile
CTAB-MTM/ Alg		Montmorillonite organophile encapsulé dans l'alginate
HAL		Halloysite
HAL-CA		Halloysite calciné activé
PANI		Polyaniline
HAL-PANI		Halloysite recouvert de polyaniline
HAL-CA-PANI		Halloysite calciné activé recouvert de polyaniline
qe		Quantité adsorbée à l'équilibre, (mg/g)
qt		Quantité adsorbée à l'instant t, (mg/g )
qm		Quantité adsorbée maximale, (mg/g)
R%		Le pourcentage d'élimination du colorant
k <sub>1</sub>		Constante de vitesse de réaction de pseudo-premier-ordre (PPO), (min <sup>-1</sup> )
k <sub>2</sub>		Constante de vitesse de réaction de pseudo-second-ordre (PSO), (g/mg .min)
K <sub>3</sub>		Constante de vitesse de diffusion intraparticule, (mg/g min <sup>0.5</sup> )
K <sub>4</sub>		Constante de vitesse de diffusion de Boyd (DF), (min <sup>-1</sup> ).
K <sub>L</sub>		Constante du Langmuir (L/mg)
k <sub>f</sub>		Constante du Freundlich
1/n		Constante du Freundlich représente l'intensité de l'adsorption
k <sub>s</sub>		Constante d'adsorption du Sips (L/mg)
n <sub>s</sub>		Constante empirique du Sips décrit la forme de l'isotherme d'adsorption
ARP et BRP		Les constantes de Redlich-Peterson en (L/g) et (Lg.mg-g)
n		Nombre de molécules adsorbées par un site.
Dm		Diffusion maximale
Qsat		Quantité maximale adsorbée
T		Température (K)
t		Temps [min]
C <sub>0</sub>		Concentration initiale de la solution du BM (mg/L)
C <sub>e</sub>		Concentration résiduelle de la solution du BM à l'équilibre (mg/L)
V		Volume de la solution du BM (L)
m		Masse de l'adsorbant (g)
IRTF		Spectroscopie infra rouge
MgCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O		Chlorure de magnésium hexa hydraté
AlCl <sub>3</sub> 9H <sub>2</sub> O		Chlorure d'aluminium nonahydraté
CuCl <sub>2</sub> 6H <sub>2</sub> O		Chlorure de Cuivre hexa hydraté
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>		Carbonate de sodium
PSA		Persulfate d'ammonium (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>8</sub>
Alg		Alginate de sodium
CaCl <sub>2</sub>		Chlorure de calcium
AgNO <sub>3</sub>		Nitrate d'argent
NaOH		Hydroxyde de sodium

HCl	Acide chlorhydrique
UV-Vis	Spectrophotomètre UV-Visible
MO	Méthyl orange
BM	Bleu de méthylène
TR	Tartrazine
FTIR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
BET	Analyse textural du calcul de la surface spécifique par la méthode de Brunauer-Emmet et Teller
ATG	L'analyse thermogravimétrique
MEB	Microscopie électronique à balayage
EDX	Spectroscopie de Rayons X Dispersive en Énergie
XRF	Fluorescence X
R <sup>2</sup>	Coefficient de corrélation
AIC	Critère d'information d'Akaike

## Liste des figures

### PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

<b>Figure I.1 :</b> Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants.....	8
<b>Figure I.2 :</b> structure générale d'un colorant azoïque .....	9
<b>Figure I.3 :</b> Quatre principaux types d'isothermes (Giles et al ;1960) .....	13
<b>Figure I.4 :</b> Étapes de transfert de masse par adsorption.....	15
<b>Figure I.5 :</b> Représentation schématique de la structure d'un hydroxyde double lamellaire (LDH) .....	21
<b>Figure I.6 :</b> Représentation schématique de "l'effet mémoire" pour la régénération de la LDH. Ce schéma générique a été élaboré sur la base de la littérature.....	24
<b>Figure I.7 :</b> Facteurs environnementaux influencent l'adsorption des polluants toxiques par les LDH.....	25
<b>Figure I.8 :</b> L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite.[77] .....	28
<b>Figure I.9 :</b> Principe du traitement organophile de l'argile [79]. .....	29
<b>Figure I.10 :</b> Structure des HNTs : (A) morphologie en spirale ; (B) schéma de la structure cristalline [12] ; (C) vue en coupe d'un HNT à paroi simple selon Duarte et al.....	31
<b>Figure I.11 :</b> Différentes configurations des structures de PANI.....	35
<b>Figure I.12 :</b> Présentation d'une structure d'alginate (Smidsrod et Dreget 1996). .....	36

### PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE/RESULTATS ET DISCUSSION

<b>Figure I.1:</b> Méthode générale de synthèse des différents LDHs.....	44
<b>Figure I.2:</b> Diffractogrammes des adsorbants à base de LDH. ....	48
<b>Figure I.3:</b> Spectres infrarouges des adsorbants à base de LDH.....	49
<b>Figure I.4:</b> Surface BET de MgAl et Cu Al calciné.....	50
<b>Figure I.5:</b> Graphes montrent le point isoélectrique de Cu-Al cal .....	51
<b>Figure I.6 :</b> Cinétique et transfert de masse de l'adsorption du MO sur les adsorbants à base de LDH.....	52
<b>Figure I.7:</b> Diagrammes DRX du MgAl-LDH dopé à différentes teneurs en Cuivre .....	56
<b>Figure I.9:</b> Isothermes d'adsorption-désorption de l'azote pour tous les échantillons de LDH .....	57

<b>Figure I.10:</b> a) Surface BET de diffirents LDH dopées au Cu, b) la quantité adsorbée de MO sur les adsorbant à base de LDH.....	59
<b>Figure I.12:</b> Les isothermes d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> du CLDH. ....	63
<b>Figure I.13:</b> Spectres IRTF des adsorbants à base de LDH. ....	65
<b>Figure I.14:</b> Images MEB de a) MCA-LDH, b) MCA-O and c) EDX de MCA-O .....	66
<b>Figure I.15:</b> Courbes ATG des adsorbants à base de LDH.....	71
<b>Figure I.17:</b> Effet des paramètres influents sur l'adsorption du MO par le MCA-Oa) Effet du pH de la solution de MO, b) Effet de la masse de l'adsorbant, c) Effet de la concentration initiale du MO. ....	77
<b>Figure I.18:</b> a) Graphique en surface 3D, et b) Courbe de contours de la capacité d'adsorption du MO par le LDH montrant l'interaction entre la dose d'adsorbant et la concentration initiale de la solution. ....	81
<b>Figure I.19:</b> Modélisation des isothermes de l'adsorbant MCA-O.....	82
<b>Figure I.20:</b> Courbe thermodynamique de l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O .....	85
<b>Figure I.21:</b> Paramètres de modélisation des isothermes calculés pour l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O. ....	90
<b>Figure I.22 :</b> Influence de la température sur les paramètres physiques statistiques de l'adsorption du méthyle orange (MO) sur MCA-O. ....	94
<b>Figure I.23:</b> Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) et spectres IRTF du MCA-O après adsorption du méthyle orange (MO). ....	96
<b>Figure I.24:</b> Configuration d'équilibre obtenue du MO sur les différentes surfaces du MCA-O à partir des calculs DFT .....	98
<b>Figure I.25:</b> a)Tests de régénération pour l'adsorption du méthyle orange (MO) sur MCA-O ;b) Spectres DRX (diffraction des rayons X) de MCA-O après adsorption du MO et après régénération .....	99
<b>Figure II.1 :</b> Organophylisation de la montmorillonite modifiée par le CTAB .....	103
<b>Figure II.2 :</b> Synthèse des billes de montmorillonite K30 organo/Alginate .....	104
<b>Figure II.3 :</b> L'analyse DRX des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30.....	107
<b>Figure II.4 :</b> L'analyse FT-IR des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30 .....	109
<b>Figure II.5 :</b> L'analyse BET des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30.....	110
<b>Figure II.6 :</b> L'évolution de la masse des matériaux .....	111
<b>Figure II.7 :</b> Graphe montrant les points isoélectriques de MTM-K30 et CTAB-MTM-K30.....	112
<b>Figure II.8 :</b> Effet de la masse des matériaux. ....	113
<b>Figure II.9 :</b> a) La quantité adsorbée de MO en fonction du pH et b) La fraction des espèces en fonction du pH ..	114
<b>Figure II.10 :</b> Cinétique d'adsorption du MO sur CTAB-MTM-K30 .....	115
<b>Figure II.11 :</b> Isothermes d'adsorption du MO à différentes températures .....	117
<b>Figure II.12</b> Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du MO sur CTAB-MTM-K30.....	119
<b>Figure II.13 :</b> Taux d'élimination de MB et MO selon le pourcentage en poids du composite .....	122
<b>Figure II.14 :</b> Cinétique d'adsorption du BM sur CTAB-MMTK30/Alg.....	126
<b>Figure II.15 :</b> Effet de la température sur l'adsorption du BM sur l'adsorbant. Loi de Vant'Hoff .....	130

<b>Figure II.16 :</b> Régénération des billes de Ag/CTABy-MTM-K30.	131
<b>Figure II.17 :</b> Mécanismes d'interactions entre le MO et la montmorillonite K30 organophile.	132
<b>Figure II.18 :</b> Mécanismes d'interactions entre le MO et la montmorillonite K30 organophile/alginate.....	133
<b>Figure III.1 :</b> Pétrification de l'halloysite et préparation de l'halloysite calcinée activée .....	136
<b>Figure III.2 :</b> Synthèse de la polyaniline (PANI).....	137
<b>Figure III.3:</b> Préparation de composite halloysite/PANI et halloysite calciné activé/PANI .....	138
<b>Figure III.4 :</b> DRX des adsorbants à base de HNTs .....	140
<b>Figure III.5 :</b> Isotherme adsorption-désorption de N <sub>2</sub> .....	141
<b>Figure III.6 :</b> IRTF des adsorbants à base de HNTs .....	143
<b>Figure III.7 :</b> Points isoélectriques pH <sub>PZC</sub> des composites. ....	144
<b>Figure III.8 :</b> Influence du pH sur l'adsorption de la tartrazine par les composites Argile/PANI.....	145
<b>Figure III.9 :</b> a) effet de la masse des composites, b) Le pourcentage de la Tartrazine adsorbé sur les composites.146	
<b>Figure III.10 :</b> a)effet de température des composites, b) la courbe de vant-Hoff .....	147
<b>Figure III.11 :</b> Modélisation de l'effet du temps sur l'adsorption de la Tartrazine par Hal-PANI et HalCA-PANI selon les modèles d'Elovich, de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO).....	148
<b>Figure III.12 :</b> Modélisation des isothermes des composites. ....	149
<b>Figure III.12 :</b> Mécanismes d'adsorption de Hal-PANI et HalCA-PANI .....	152

## ANNEXE

<b>Figure 1:</b> Phénomènes de diffraction et calcul des paramètres des spectres XRD.....	172
<b>Figure 2 :</b> Phénomènes de fluorescence des rayons X .....	173

## Liste des tableaux

### **PARTIE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

<b>Tableau I.1</b> les caractéristiques de colorants. ....	10
--	----

### **PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE/RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>Tableau I.1:</b> Propriétés texturales de LDH adsorbants. ....	51
<b>Tableau I.2:</b> Propriétés texturales des échantillons a base LDH .....	58
<b>Tableau I.3</b> Calculated parameters from XRD analysis.....	61
<b>Tableau I.4:</b> Paramètres texturaux déterminés par physisorption d'azote.....	63
<b>Tableau I.5</b> la composition chimique des oxydes mixtes MA – O et MCA – O .....	67

<b>Tableau I.6:</b> Paramètres cinétiques calculés des adsorbants à base de LDH.....	62
<b>Tableau I.7:</b> Paramètres de diffusion intra-particulaire (ajustement linéaire) pour l'adsorption du MO sur les échantillons préparés.....	72
<b>Tableau I.8 :</b> Plages codées et réelles des variables indépendantes et de leurs niveaux .....	74
<b>Tableau I.9 :</b> Analyse de la variance (ANOVA) de la capacité d'adsorption du LDH.....	74
<b>Tableau I.10 :</b> Paramètres cinétiques calculés pour l'adsorption du MO sur MCA-O.....	78
<b>Tableau I.11 :</b> Paramètres obtenus pour la modélisation des isothermes d'adsorption à l'équilibre.....	82
<b>Tableau I.12 :</b> Comparative results between various LDH-based adsorbents used for the MO removal from aqueous solutions.....	83
<b>Tableau I.13 :</b> Paramètres thermodynamiques calculés pour l'adsorbant MCA-O.....	84
<b>Tableau I.14 :</b> Modélisation physique statistique de l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O.....	90
<b>Tableau I.15 :</b> Énergies d'adsorption (en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'une molécule de MO sur les surfaces MgO (010), CuO (001), $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ (100) des surfaces de MA-LDH. ....	97
<b>Tableau II.1 :</b> Paramètres texturaux déterminés par physisorption d'azote.....	110
<b>Tableau II.2 :</b> Comparaison des modèles cinétiques d'adsorption avec leurs paramètres.....	115
<b>Tableau II.3 :</b> Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Sips à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C) .....	117
<b>Tableau II.4 :</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CTAB-MTM-K30 à différentes températures ...	119
<b>Tableau II.5 :</b> Analyse de la variance (ANOVA) pour l'efficacité d'élimination du Bleu de Méthylène.....	122
<b>Tableau II.6 :</b> Comparaison des modèles cinétiques d'adsorption à différentes concentrations initiales.....	126
<b>Tableau II.7 :</b> Isothermes d'adsorption du BM sur CTAB-MMTK30/Alg à différentes températures.....	128
<b>Tableau II.8 :</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CTAB-MTM-K30 à différentes températures ...	129
<b>Tableau III.1 :</b> Composition chimique de l'halloysite utilisée dans cette étude. ....	135
<b>Tableau III.2 :</b> Propriétés texturales des adsorbants .....	141
<b>Tableau III.3 :</b> Paramètres thermodynamiques calculés pour les composites. ....	146
<b>Tableau III.4 :</b> Modélisation de l'effet du temps sur l'adsorption de la Tartrazine par Hal-PANI et HalCA-PANI.	148
<b>Tableau III.5 :</b> Paramètres obtenus pour la modélisation des isothermes d'adsorption à l'équilibre.....	149
<b>Tableau III.6 :</b> Tableau comparatif des capacités d'adsorption des adsorbants avec la littérature.....	
	...14953

## Sommaire

**Introduction générale .....** ..... 1

### **PARTIE I : Etude bibliographique**

I.1. Introduction.....	6
I.2. Les colorants .....	6
I.3. Méthodes d'élimination des colorants.....	10
I.4. L'adsorption.....	11
I.4.1. Isotherme d'adsorption .....	12
I.4.2. La cinétique d'adsorption .....	13
I.4.2.1. Les modèles de la cinétique d'adsorption .....	14
I.4.3. Analyse des erreurs .....	16
I.5. Les matériaux adsorbants.....	17
I.5.1. Les argiles.....	17
I.5.1.1. Argile anionique .....	18
I.5.1.1.1. Les hydroxydes double lamellaires .....	18
a) Structure des hydroxydes double lamellaires .....	18
b) Méthodes de Synthèses des hydroxydes doubles lamellaires .....	20
c) Facteurs expérimentaux influençant l'adsorption par les LDH .....	22
d) Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) .....	23
e) Revue des études sur l'adsorption du Méthyle Orange par les LDH .....	23
I.5.1.2. Argile cationique .....	25
I.5.1.2.1. La montmorillonite.....	25
I.5.1.2.1.1. montmorillonite organophile.....	26
I.5.1.2.2 Halloysite nanotubes .....	28
a) Modification de l'halloysite .....	29
b) Développement et application d'adsorbants à base d'halloysite pour l'élimination des colorants dans les milieux aqueux .....	30
I.5.3. Les Polymères .....	31
I.5.3.1 La polyaniline.....	31
I.5.3.2 L'alginate .....	32

a) Les composites à base d'alginate.....	34
b) Procédés d'encapsulation et de préparation des billes .....	35
c) Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles .....	36
I.6. Mécanismes d'adsorption des contaminants sur les adsorbants .....	37
I.7. La Désorption (regénération).....	37
I.8. Impact des argiles (HDL, montmorillonite et halloysite) sur la santé et leurs applications pharmaceutiques et environnementales.....	38

## **PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTAL/ RESULTATS ET DISCUSSION**

### **Chapitre I : Les hydroxydes doubles lamellaires**

I.1. Introduction.....	42
I.2. Matériels et méthodes .....	42
I.2.1. Synthèses de Mg-Al/CO <sub>3</sub> et Cu-Al/CO <sub>3</sub> LDH .....	42
I.2.2. Synthèse des LDH dopées avec différentes teneurs en cuivre .....	43
I.2.3. Courbes d'étalonnage du Méthyle Orange.....	44
I.2.4. Préparation de la solution de méthyle orange .....	45
I.2.4.1. Effet du pH .....	45
I.2.4.2. Effet de masse .....	45
I.2.4.3 Effet du temps de contact (cinétique) .....	46
I.2.4.4. Effet de la température (cinétique).....	46
I.3. Adsorption du MO sur Cu-Al/CO <sub>3</sub> et Mg-Al/CO .....	47
I.3.1. Discussion des Résultats de caractérisations .....	47
I.3.1.1. Analyse par DRX .....	47
I.3.1.2. Analyse par IRTF .....	48
I.3.1.3. Analyse texturale (isotherme d'adsorption-désorption d'azote) .....	49
I.3.1.4. Point isoélectrique de LDH.....	51
I.3.2. Etude d'adsorption de MO sur MA et CA .....	52
I.3.3. Mécanisme d'adsorption.....	52
I.4. Influence de la teneur en Cu <sup>2+</sup> sur les performances du MgAl-LDH .....	53
I.4.1. Discussion des Résultats de caractérisations .....	53
I.4.1.1. Analyse par DRX .....	53
I.4.1.2. Analyses par ATG/DTG.....	55
I.4.1.3. Analyses par BET.....	57
I.4.2. Etude d'adsorption de MO sur les différents MCA-O.....	58

I.5. Traitement thermique d'adsorbants dopés au cuivre pour une amélioration de l'élimination du méthyle orange .....	59
I.5.1. Discussion des Résultats de caractérisations .....	59
I.5.1.1. Analyses par DRX.....	59
I.5.1.2. Analyse texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote) .....	62
I.5.1. 3.Analyse IRTF.....	64
I.5.1.4. Analyse par MEB .....	66
I.5.1.6. Analyses par ATG.....	67
I.5.2. Comportement d'adsorption et études cinétiques .....	68
I.5.3. Étude d'optimisation .....	72
I.5.3.1. plan expérimental selon la méthodologie de Box-Behnken (BBD) .....	73
I.5.4. Résultats d'étude d'optimisation ainsi que les paramètres d'adsorption .....	75
I.5.4. Etudes des isothermes d'adsorption et modélisation non linéaire .....	80
I.5.3. Etude thermodynamique .....	83
I.5.5. Application des modèles de la physique statistique en adsorption du MO sur les LDHs .....	85
I.5.5.2. Le Modèle monocouche à deux énergies (Mono Layer model with two energy MLT).....	85
L'expression du modèle 2 est définie par :.....	86
I.5.6. Mécanisme d'adsorption.....	93
I.5.7. Étude de régénération.....	97
I.5.8 Conclusion .....	98

## **Chapitre II: Encapsulation montmorillonite K30**

### **par l'alginate/ Etude d' adsorption**

II.1. Introduction .....	96
II.2. Matériaux.....	102
II.2.1. Échange cationique de la Montmorillonite K30 avec des ions alkylammonium .....	102
II.2.2 Préparation de la montmorillonite modifiée par le CTAB (CTAB -MTM-K30) .....	102
II.2.3. Synthèse des billes de montmorillonite K30 organo/Alginate.....	103
II.3. Techniques de caractérisation.....	104
II.4. Les tests d'adsorption .....	105
II.5. Régénération et réutilisabilité de l'adsorbant CTAB-MTM K30.....	106
II.6. Résultats et discussion .....	106
II.6.1. Analyse DRX.....	106
II.6.2. Analyse FT-IR .....	108

II.6.3. Analyse texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote) .....	109
II.6.4. Analyse par ATG/DTG .....	110
II.6.5. Détermination du pH <sub>pzc</sub> des matériaux .....	111
II.7. Détermination des conditions optimales d'adsorption .....	112
II.7.1. Effet de la masse de CTAB -MTM-K30.....	112
II.7.2. Effet du pH.....	113
II.8. Cinétique d'adsorption .....	114
II.9. L'isotherme d'adsorption .....	116
II.10. Etude thermodynamique.....	118
II.11. Encapsulation du composite MTM-K30-CTAB par l'alginate .....	119
II.11.1. Résultats et discussion.....	119
II.11.1.1. Optimisation de la capacité d'adsorption du matériau Ag/CTAB-MTM .....	119
II.11.1.1.1 Analyse du modèle BBD .....	120
II.11.1.2. Optimisation .....	124
II.11.1.3. Cinétique d'adsorption.....	124
II.11.1.4. Isotherme d'adsorption .....	126
II.11.1.5. Les Paramètres thermodynamiques.....	128
II.11.1.7. Désorption .....	130
II.11.1.8. Mécanismes probables d'interaction entre les colorants et les adsorbants .....	130
II.11.1.8.1. Mécanismes d'interactions entre le MO et la montmorillonite K30 organophile .....	130
II.11.1.8.2. Mécanismes d'interactions entre le BM et la montmorillonite K30 organophile encapsulée dans l'alginate .....	131

### **Chapitre III : Modification et amélioration**

#### **fonctionnelle de l'halloysite naturelle**

III.1. Introduction .....	134
III.2. Materials et méthodes.....	135
III.2.1. Purification de l'halloysite .....	135
III.2.2. Halloysite calcinée activée .....	136
III.2.3. Synthèse du polyaniline (PANI).....	136
III.3. Discussion des Résultats de caractérisations.....	138
III.3.1. Analyse par DRX.....	138
III.3.2. Analyses texturales (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote) .....	139
III.3.4. Analyse IRTF .....	141

III.3.5. Points isoélectriques des matériaux composites .....	142
<b>III.3. Étude de l'élimination de la Tartrazine (TR) par les composites à base d'Halloysite .....</b>	<b>143</b>
III.3.1. Effet du pH .....	143
III.3.2. Effet de la masse .....	144
III.3.3. L'effet de température.....	145
<b>III. 4. La cinétique d'adsorption de la Tartrazine sur Hal-PANI et HalCA-PANI .....</b>	<b>147</b>
<b>III.5. Études de modélisation à l'équilibre des Composites.....</b>	<b>148</b>
<b>III.7. Conclusion.....</b>	<b>151</b>
<b>Conclusion générale .....</b>	<b>155</b>
<b>Références bibliographique</b>	

## **ANNEXE**

Méthodes de caractérisation .....	177
1. Introduction .....	177
2. Diffraction des rayons X sur poudre (XRD) .....	177
3. Fluorescence des rayons X (XRF) .....	178
4. Analyse texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote).....	179
5. Analyse Thermogravimétrique (TGA).....	180
6. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX).....	181
8. Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR).....	181
8. Point isoélectrique (PZC) .....	182

## **Résumé**



## **Introduction générale**

Depuis de nombreuses années, la pollution des ressources en eau par des contaminants organiques, notamment les colorants synthétiques, constitue un problème environnemental majeur. [1-6]. La dégradation de la qualité des eaux de surface et souterraines perturbe profondément les écosystèmes et représente un risque sérieux pour la santé humaine [7-13]. Parmi les nombreux polluants organiques, les colorants industriels tels que le methyl orange (MO), le bleu de méthylène (BM) et la tartrazine (TR) sont largement utilisés dans des secteurs variés tels que l'industrie du textile, l'agroalimentaire et la fabrication de plastiques. Ces substances, caractérisées par leur stabilité chimique et leur faible biodégradabilité, peuvent persister longtemps dans l'environnement. Leur rejet non contrôlé dans les milieux aquatiques peut entraîner une forte coloration de l'eau, réduire la pénétration de la lumière, affecter la photosynthèse aquatique, et engendrer des effets écotoxiques importants[14-18].

Face à cette problématique, diverses technologies de traitement des eaux ont été explorées, notamment l'adsorption, la coagulation, les procédés d'oxydation avancée et la séparation membranaire. Parmi elles, l'adsorption est apparue comme une méthode efficace en raison de sa simplicité de mise en œuvre, de son faible coût opérationnel et de son efficacité pour l'élimination des micropolluants. Les matériaux traditionnellement utilisés pour l'adsorption, tels que les charbons actifs, présentent néanmoins des limites économiques, incitant la recherche vers le développement d'adsorbants alternatifs, comme les matériaux argileux à structure lamellaire. Ces derniers sont divisés en deux groupes ; 1/ les argiles lamellaires gonflantes et 2/ le kaolin. Les argiles gonflantes sont au nombre de deux : Les argiles lamellaires cationiques de type montmorillonite et les argiles lamellaires anioniques dénommées hydroxydes doubles lamellaires (LDHs) de type hydrotalcite.

L'hydrotalcite tire son nom de la présence d'eau (hydro) et de sa similarité avec le talc. Ce composé peut se trouver naturellement ou être facilement synthétisé, et les éléments qui le composent peuvent être substitués. Ainsi, les argiles de type Hydroxydes Doubles Lamellaires (LDH) sont des lamelles

organiques composées de métaux cationiques en surface, intercalés avec de l'eau et des anions dans la région interlamellaire. La structure cristalline, la force des liaisons et la capacité de transfert d'ions des LDH dépendent du rapport molaire des cations, de la taille et du poids de ces cations, de l'orientation des anions et de la quantité d'eau. Les différentes couches et arrangements permettent l'utilisation des LDH dans divers domaines, comme la pharmacie, mais surtout dans l'adsorption des polluants organiques. Parmi les caractéristiques qui rendent les LDH utiles en adsorption, on retrouve leur faible coût, la possibilité d'ajuster les paramètres de préparation, une grande surface spécifique, des couches chargées positivement avec une capacité d'échange anionique, ainsi que la possibilité d'intercalation et de modification pour améliorer l'efficacité de la dépollution. Le développement des Hydroxydes Doubles Lamellaires (LDH) rencontre cependant des défis liés à leur empilement compact et à leur taux de lixiviation élevé durant la synthèse, ce qui limite leur utilisation comme adsorbants pour l'élimination des contaminants. Pour surmonter ces problèmes, certaines études proposent d'optimiser l'efficacité environnementale des LDH en les modifiant.

La montmorillonite (MMT) est depuis longtemps utilisée comme adsorbant alternatif au charbon en raison de sa capacité d'échange cationique (CEC) élevée, de son faible coût et de son abondance. Il s'agit d'un minéral argileux appartenant au groupe des smectites de type 2, Il est constitué de deux feuillets tétraédriques de silice encadrant un feuillet octaédrique central d'alumine. La MMT présente une charge nette négative sur sa structure en couches, en raison de substitutions isomorphes de l'aluminium par le magnésium dans le feuillet octaédrique, et du silicium par l'aluminium dans le feuillet tétraédrique. Ainsi, il a été largement rapporté que la MMT possède une grande capacité d'adsorption vis-à-vis des contaminants cationiques. Cependant, selon les études existantes, la MMT est peu susceptible d'adsorber les espèces anioniques, y compris les colorants anioniques, car son mécanisme d'adsorption est dominé par les interactions ioniques et les échanges cationiques.

La HNT (halloysite nanotube) est un minéral du groupe de la kaolinite en forme de tube creux, présente généralement un diamètre intérieur de 1 à 30 nm, un diamètre extérieur de 30 à 50 nm, et une longueur

de 100 à 2000 nm. La surface extérieure de la structure de la HNT est chargée négativement, tandis que la surface intérieure de la cavité (lumen) est chargée positivement. Cette variation de charge à la surface permet aux HNT d'adsorber sélectivement des molécules à la fois sur leur surface externe et dans leur cavité. La HNT possède de nombreuses applications grâce à ses propriétés structurelles et à sa stabilité chimique. Elle est également peu coûteuse, abondante, facile à trouver et respectueuse de l'environnement. Les propriétés de la HNT permettent son utilisation dans l'adsorption de colorants et de métaux lourds tels que le cadmium, l'aluminium, l'arsenic, ainsi que dans les études d'immobilisation d'enzymes. De plus, l'halloysite se distingue par ses propriétés structurales particulières et sa facilité de fonctionnalisation pour diverses applications environnementales.

Dans ce contexte, cette thèse s'intéresse au développement et à la caractérisation de matériaux adsorbants basés sur les LDH échangeurs anioniques, dopés ou non au cuivre, ainsi que sur des matériaux élaborés à partir de la montmorillonite échangeur cationique organophile et d'halloysite neutre, pour l'élimination par adsorption des colorants anioniques (Méthyl orange et tartrazine) et cationique (bleu de méthylène) comme molécules modèles et susceptibles de se retrouver dans les eaux usées. Ces matériaux adsorbants synthétisés et préparés par différentes méthodes (LDHs, Montmorillonite et Halloysite) ont été modifiés respectivement par dopage au cuivre, organophilisation avec un surfactant cationique de type ammonium quaternaire CTAB et dopé à la polyaniline (PANI) par polymérisation de l'aniline en milieu acide.

Ce travail est structuré en 03 chapitres, après l'introduction générale, la **Partie I** présente une revue bibliographique sur la pollution de l'eau par les colorants synthétiques. Il décrit les propriétés spécifiques des colorants étudiés (MB, MO et TR) et explore les principales méthodes d'élimination par adsorption. Une attention particulière est portée aux matériaux argileux LDH, montmorillonite et l'halloysite en tant qu'adsorbants prometteurs.

Dans **la partie II**, présente trois chapitres, chacun dédié à l'étude expérimentale d'un type d'argile, à son application en adsorption, ainsi qu'à la présentation et à la discussion des résultats obtenus.

**Le chapitre I** porte plus particulièrement sur la synthèse des matériaux LDH, qu'ils soient purs ou dopés au cuivre. Il présente également l'étude de l'adsorption du méthyle orange (MO) sur ces matériaux, en analysant l'influence des paramètres opératoires (effet de la concentration, initiale, effet de la masse, effet de la température et l'effet du pH. L'optimisation de ces paramètres a été rendue possible grâce à l'application du plan d'expérience. Les isothermes d'adsorption et de cinétique sont modélisées selon plusieurs modèles et des essais de régénération sont réalisés. En plus de l'approche expérimentale, une simulation par dynamique moléculaire a été réalisée pour explorer les mécanismes d'interaction entre les molécules du colorant et la surface LDH. Par ailleurs, des concepts de physique statistique ont été appliqués pour modéliser la distribution énergétique des sites d'adsorption et approfondir la compréhension thermodynamique du processus.

**Le chapitre II** regroupe l'ensemble des investigations expérimentales consacrées à l'élimination du méthyl orange et du bleu de méthylène, réalisées à l'aide de la montmorillonite organophile ainsi que de la montmorillonite organophile encapsulée dans un biopolymère de type alginate. Il présente, en outre, l'analyse de l'effet des différents paramètres opératoires précédemment définis, de même que la modélisation des isothermes d'adsorption et de la cinétique d'adsorption.

**Le chapitre III** Le chapitre 4 est consacré à l'étude de l'élimination du colorant TAR à l'aide d'halloysite dopée au polyaniline. Il présente également l'analyse de l'influence des différents paramètres opératoires précédemment décrits, ainsi que la modélisation des isothermes et de la cinétique d'adsorption.

Enfin, une **conclusion générale** synthétise les résultats obtenus au cours de ce travail, évalue la performance globale des matériaux développés et propose des pistes pour de futures recherches.

## **PARTIE I**

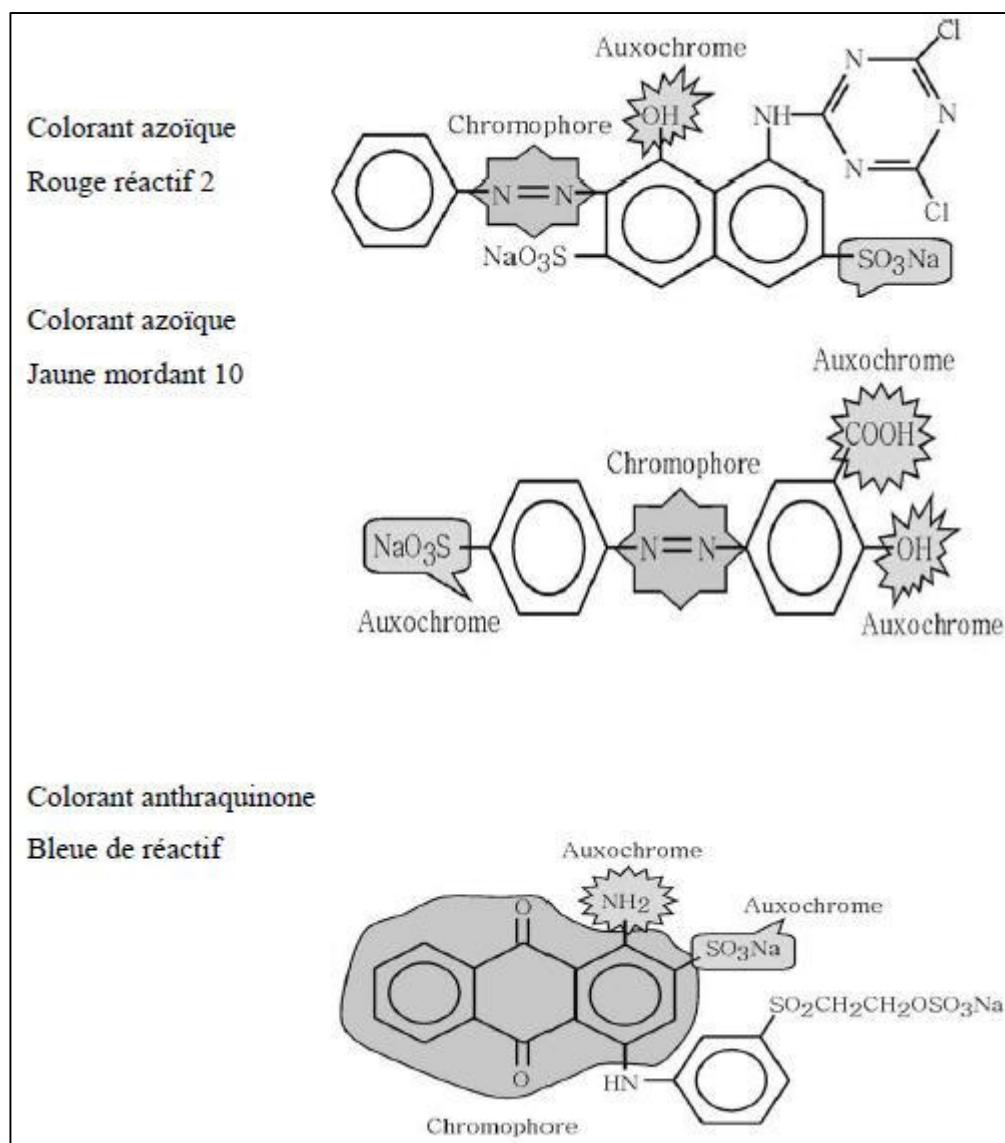
### **ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE**

## I.1. Introduction

L'eau, composante essentielle de la vie, est largement utilisée dans les secteurs domestique, agricole et industriel. Bien que plus de 70 % de la surface de la Terre soit recouverte d'eau, moins de 1 % est de l'eau douce est accessible [1-3]. Cela fait de la pollution de l'eau et de son assainissement des défis majeurs, en particulier la pollution par les produits pharmaceutiques, les métaux lourds, les pesticides, les colorants, les phénols, les nitrates et les phosphates provenant de diverses industries [4 -7]. Par exemple, les fuites importantes de colorants dans les milieux aquatiques au cours des processus de teinture sont problématiques. De structure aromatique, les colorants résistent à la biodégradation, mais nombre d'entre eux sont cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la vie aquatique et la biosphère [8]. D'autres industries comme le textile, le papier, les additifs alimentaires, les produits pharmaceutiques, les plastiques et les peintures contribuent également à la pollution par les métaux lourds et les colorants, ce qui entraîne de graves problèmes environnementaux [9-10]. Ces métaux lourds non biodégradables entrent dans la chaîne alimentaire et constituent une menace pour la vie aquatique et la santé humaine [11].

## I.2. Les colorants

Un colorant peut être défini comme une substance colorée présentant une affinité particulière pour le substrat auquel elle est appliquée. Sur le plan structural, la majorité des colorants possèdent une architecture moléculaire aromatique dérivée d'hydrocarbures tels que le benzène, le toluène, le naphtalène, l'anthracène ou le xylène. Leur structure comprend généralement deux éléments essentiels : les chromophores, responsables de l'absorption sélective de la lumière et donc de l'apparition de la couleur, et les auxochromes, qui renforcent l'action du chromophore tout en améliorant la solubilité de la molécule dans l'eau et son affinité pour les fibres [12].

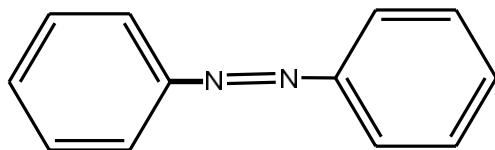


**Figure I.1 :** Exemples des groupes chromophores et auxochromes des colorants de types azoïques et anthraquinones.

Les colorants se divisent globalement en deux catégories : les colorants naturels et les colorants synthétiques, les colorants naturels, extraits de sources végétales, animales ou minérales, peuvent être classés selon différents critères, notamment leur couleur, leur structure chimique, leur mode d'application ou leur origine. Les colorants synthétiques, quant à eux, sont obtenus par des procédés artificiels en laboratoire et largement employés dans l'industrie textile. Ils peuvent être regroupés en fonction de leur structure chimique en diverses familles : colorants basiques, directs, réactifs, azoïques, de cuve, acides, soufrés, mordants, dispersés et vat [12 ,13].

Les colorants azoïques constituent la catégorie de colorants la plus largement utilisée à l'échelle mondiale, représentant plus de 50 % de la production totale. Leur structure est caractérisée par un groupe fonctionnel azo (-N=N-) **figure I.1**, qui relie deux groupes alkyles ou aryles, qu'ils soient identiques (azoïques symétriques) ou différents (azoïques dissymétriques) [14].

Dans le cadre de ce travail, trois colorants représentatifs ont été sélectionnés pour leur large utilisation industrielle, leur structure chimique distincte, ainsi que leur impact environnemental préoccupant : le méthyle orange (MO, anionique), la tartrazine (TR, anionique) et le bleu de methylene (BM, cationique). Sur un autre plan, ces molécules ont été sélectionnées comme molécules modèles pour étudier la capacité d'adsorption des matériaux préparés dans le cadre de cette thèse.



**Figure I.2:** structure générale d'un colorant azoïque

**Le méthyle orange (MO)** est un colorant azoïque de synthèse largement utilisé dans diverses industries, notamment textile, alimentaire, pharmaceutique, ainsi qu'en chimie analytique où il sert d'indicateur de pH pour la détection des acides. Grâce à sa structure chimique simple et à sa coloration vIIIe, il est aussi couramment employé dans la fabrication du papier et des produits de laboratoire. Cependant, malgré son utilité industrielle, le MO suscite de fortes préoccupations environnementales et sanitaires. De nombreuses études ont mis en évidence ses effets toxiques, en particulier en cas d'exposition prolongée. Il a été associé à des troubles digestifs, des réactions allergiques cutanées, ainsi qu'à des atteintes respiratoires telles que l'asthme chez les individus sensibles [15].

**La tartrazine (TR)** est un colorant azoïque mono-synthétique, couramment employé comme additif alimentaire et agent colorant dans une grande variété des produits de consommation, tels que les boissons, crèmes glacées, produits pharmaceutiques (sirops, gélules), ainsi que dans certains cosmétiques comme les shampoings [16]. La TR est un colorant azoïque anionique de formule brute

$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$ . Elle est caractérisée par une bonne solubilité dans l'eau. Malgré son large usage, la tartrazine est associée à plusieurs effets secondaires préoccupants sur la santé humaine. Des études récentes ont mis en évidence son implication dans des réactions indésirables telles que des éruptions cutanées, urticaire, asthme, et même des cas de vascularite [17]. Elle est particulièrement reconnue pour être l'un des colorants les plus susceptibles de déclencher des réactions allergiques, notamment chez les personnes asthmatiques ou hypersensibles. Chez l'être humain, une exposition prolongée ou répétée à la tartrazine pourrait entraîner des troubles plus graves tels que l'eczéma, des migraines chroniques, des troubles du comportement, et a été suspectée de jouer un rôle dans le développement de certaines pathologies auto-immunes comme le lupus ou des altérations thyroïdiennes [17]. Par ailleurs, la littérature rapporte que cette molécule pourrait agir comme un facteur aggravant de l'hyperactivité, notamment chez les enfants, en influençant les réponses neurologiques et immunitaires. Des symptômes tels que la vision trouble, des démangeaisons, une fatigue généralisée, des bouffées de chaleur, une anxiété accrue ou encore une sensation d'oppression thoracique ont été associés à l'ingestion de tartrazine [17].

**Le bleu de méthylène (BM)** est un colorant cationique de la famille des phénylméthanes, largement utilisé dans divers domaines industriels et scientifiques. Il est couramment employé dans les industries du textile, du papier, du cuir, ainsi qu'en biologie médicale, où il est utilisé comme colorant histologique ou comme agent thérapeutique dans certaines affections métaboliques et infectieuses. Grâce à sa solubilité élevée dans l'eau et sa coloration intense, le BM est également utilisé dans des applications analytiques et pharmacologiques.

Cependant, malgré ses nombreux usages, le bleu de méthylène présente des effets indésirables importants lorsqu'il est rejeté dans l'environnement. À fortes concentrations, il est toxique pour les organismes aquatiques, en perturbant notamment les processus photosynthétiques des algues et en altérant la qualité de l'eau. Sur le plan sanitaire, des études ont mis en évidence des effets nocifs potentiels chez l'humain, incluant des troubles respiratoires, des irritations de la peau et des muqueuses, ainsi que des effets oxydatifs sur les cellules sanguines, en particulier à fortes doses ou lors d'une

exposition chronique. Les principales propriétés physico-chimiques des colorants utilisés dans ce travail sont consignées dans le tableau I.1.

**Tableau I.1.** Les caractéristiques des colorants.

Nom	Méthyl Orange	Tartrazine (TR)	Bleu de méthylène (BM)
Formule chimique	$C_{14}H_{14}N_3SO_3Na$	$C_{16}H_9N_4Na_3O_9S_2$	$C_{16}H_{18}ClN_3S$
Masse molaire	327,34 g/mol	534,36g/mol	319,85g/mol
Solubilité dans l'eau	Elevée	Elevée	Elevée
pKa	3,4	3,6 et 9	3,8
La couleur	Poudre ou cristaux orange-jaune	Jaune vif (E102)	Bleu sous sa forme oxydée
Structure			
$\lambda_{max}$	364nm	430nm	664nm

### I.3. Méthodes d'élimination des colorants

Le traitement des eaux usées recourt souvent à la dégradation biologique des colorants, car elle est aisée sur le plan économique. Le type de micro-organismes utilisés dans ce cadre va des champignons aux bactéries [18], en passant par les algues [19] et les levures [20], car ils ont la capacité de dégrader ou d'éliminer la couleur associée à un certain nombre de colorants. Cependant, les colorants synthétiques qui se détruisent plus difficilement sont souvent réfractaires à la dégradation biologique [20], puisque leur bonne stabilité chimique les rend difficilement dégradables.

Au sein de la palette des agents oxydants, l'ozone se distingue par son caractère beaucoup plus réactif que la plupart des autres oxydants, ce qui en fait une solution privilégiée pour assurer la décoloration des solutions contenant des colorants issus de la classe des azoïques. Cependant, la mise en œuvre de

ce principe tout en ayant un coût élevé générant la formation de sous-produits toxiques pouvant être à l'origine de problèmes environnementaux reste encore discutée [21].

Les méthodes chimiques d'élimination des colorants sont basées sur le principe de réactions d'oxydations, impliquant généralement des oxydants comme l'ozone ( $O_3$ ), le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) ou le permanganate ( $MnO_4^-$ ). Ces oxydants ont un rôle essentiel dans la transformation de la structure chimique des molécules colorantes et favorisant leur dégradation [20]. Parmi eux, l'ozone est particulièrement efficace pour ce processus de décoloration et affichent des résultats très prometteurs dans plusieurs domaines d'application [22] mais son utilisation reste largement limitée par son prix élevé et la formation d'un sous-produit toxique [23]. Les techniques d'oxydation avancée (POA) [24-25], utilisant notamment  $H_2O_2$  activé, par UV, peuvent raisonnablement s'attaquer à des polluants récalcitrants. Cependant, ces méthodes peuvent générer des sous-produits indésirables et nécessitent d'investir des ressources financières, ce qui limite leur usage.

Les méthodes d'élimination physiques des colorants comprennent plusieurs procédés tels que l'adsorption [26], la dégradation photocatalytique [27], l'ultrafiltration [10], la dégradation électrochimique [25] et la coagulation-flocculation [28]. Ces méthodes présentent souvent des difficultés telles que la complexité, les coûts opérationnels élevés et les procédures fastidieuses [29]. Par contre le procédé par adsorption [26] reste parmi les procédés les plus utilisés à cause de sa simplicité et son coût moins onéreux.

#### **I.4. L'adsorption**

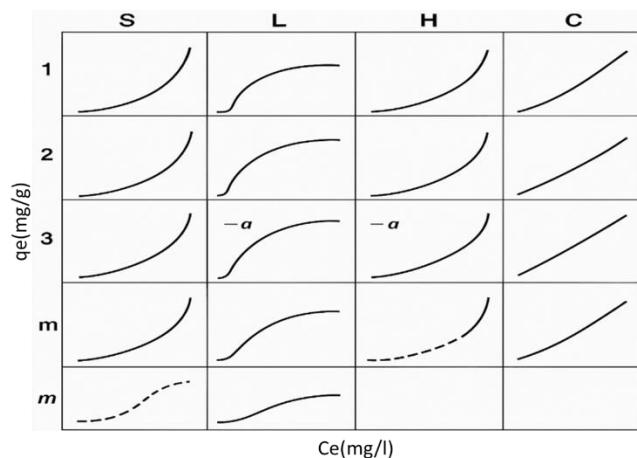
L'adsorption est largement reconnue comme l'une des méthodes les plus efficaces pour le traitement des eaux polluées, en raison de sa grande flexibilité, de la simplicité de sa mise en œuvre, de son coût d'installation relativement faible, de sa résistance aux polluants toxiques et de sa facilité d'exploitation. Ce processus désigne l'accumulation d'une substance appelée adsorbat à la surface d'un solide, l'adsorbant, à l'interface entre deux phases, généralement liquide-solide ou gaz-solide. Selon la nature

des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat, on distingue deux formes principales d'adsorption : l'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption). La physisorption repose sur des forces de Van der Waals relativement faibles, sans formation de liaisons chimiques, ce qui rend la désorption plus aisée. À l'inverse, la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques fortes, ce qui la rend généralement irréversible ou difficilement réversible [30].

#### I.4.1. Isotherme d'adsorption

Dans les systèmes liquide-solide, l'adsorption se manifeste par le transfert des solutés dissous de la phase aqueuse vers la surface du solide, jusqu'à l'établissement d'un équilibre dynamique entre les molécules adsorbées et celles restant en solution. La relation entre la quantité d'adsorbat fixée et sa concentration résiduelle en solution à température constante peut être représentée à l'aide d'isothermes d'adsorption. Ces isothermes fournissent des informations précieuses sur les mécanismes et les capacités d'adsorption du matériau [31].

Selon la classification de Giles et al. (1960) [32], on identifie quatre grands types d'isothermes selon la forme des courbes obtenues (**figure I.2**) : les isothermes de type S, L, H (haute affinité) et C. Chacun de ces types possède des sous-catégories spécifiques déterminées en fonction de la courbure et de la pente initiale de l'isotherme, permettant ainsi de mieux caractériser l'interaction entre l'adsorbant et le polluant.



**Figure I.3 :** Les quatre principaux types d'isothermes (Giles et al ;1960)

Des équations mathématiques ont été développées afin de modéliser les isothermes d'adsorption (Record, 1997). Parmi les modèles les plus couramment utilisés dans la littérature scientifique, on retrouve notamment les isothermes de Langmuir (*Eq1*), Freundlich (*Eq2*)[33], Redlich-Peterson (*Eq3*) [34] et autres modèles comme le modèle de lui (*Eq4*)[35].

$$q_e = \frac{q_m \times K_L \times C_e}{1 + K_L \times C_e} \quad (Eq1)$$

$$q_e = K_F \times C_e^{1/n} \quad (Eq2)$$

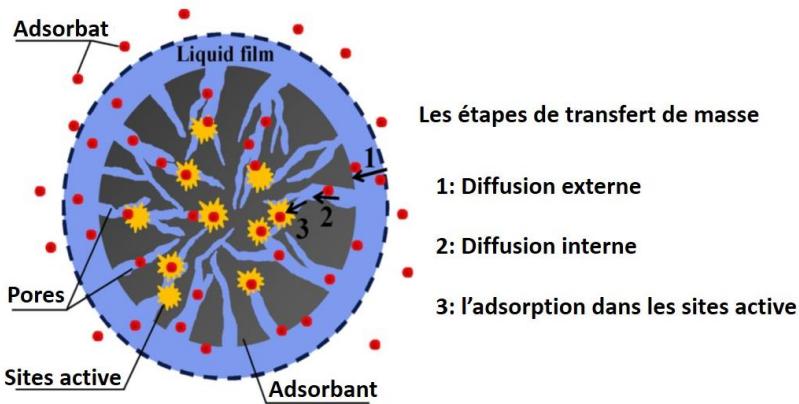
$$q_e = \frac{q_m \times (k_g \times C_e)^n}{(1 + k_g \times C_e)^n} \quad (Eq3)$$

$$q_e = \frac{K_{RP} \times C_e}{1 + b_{RP} C_e^g} \quad (Eq4)$$

Où  $q_m$  (mg/g) est la capacité maximale d'adsorption,  $K_L$  est la constante de Langmuir (L/mg),  $n$  et  $k_F$  (mg/g)(L/mg) $^{1/n}$  sont les constantes de Freundlich,  $k_g$  est la constante de Liu (L/mg) et  $n$  est le paramètre d'hétérogénéité ou paramètre d'ajustement indiquant le degré de non-linéarité de l'adsorption, tandis que  $K_{RP}$  (L/g) et  $b_{RP}$  (Lg/mg) sont les constantes du modèle de Redlich-Peterson.

### 1.4.2. La cinétique d'adsorption

Dans le cadre de l'étude cinétique d'un processus d'adsorption, l'on peut obtenir des informations utiles sur le taux d'adsorption, l'efficacité de l'adsorbant utilisé ainsi que sur les mécanismes de transfert de matière. La compréhension de la cinétique d'adsorption est indispensable pour la conception de systèmes d'adsorption. La cinétique de transfert de matière dans le cadre d'un processus d'adsorption se déroule en trois étapes telles qu'évoquées dans **la figure I.4**. La première étape est celle de la diffusion externe. L'adsorbat est transféré à travers le film liquide entourant l'adsorbant ; la différence de concentration entre la solution et la solution à la surface de l'adsorbant est la force motrice de la diffusion externe. La diffusion interne, la seconde étape, est celle qui consistera en la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant. La dernière étape est celle qui correspond à l'adsorption de l'adsorbat sur les sites actifs de l'adsorbant [36].



**Figure I.4 :** Étapes de transfert de masse par adsorption.

#### I.4.2.1. Les modèles de la cinétique d'adsorption

Dans la littérature scientifique, quatre modèles cinétiques sont couramment employés pour décrire les mécanismes d'adsorption : le modèle du pseudo-premier ordre (*Eq5*)[37], le modèle du pseudo-second ordre (*Eq6*) [38], l'équation d'Elovich (*Eq7*)[39] et le modèle de diffusion intraparticulaire (*Eq8*)[40].

**I.4.2.1.1. Modèle du pseudo-premier ordre (PPO)** : Proposé par Lagergren en 1898 [39], ce modèle suppose que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au nombre de sites actifs disponibles non occupés, caractéristique des processus de physisorption. Il est généralement applicable aux premières étapes de l'adsorption, mais peut ne pas décrire adéquatement l'ensemble du processus.

L'équation différentielle du modèle du pseudo-premier ordre est :

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

Où :  $q_t$  est la quantité adsorbée à l'instant  $t$  (mg/g),  $q_e$  est la quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g),  $k_1$  est la constante de vitesse du pseudo-premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ),  $t$  est le temps (min).

**I.4.2.1.2. Modèle du pseudo-second ordre (PSO)** : Développé par Ho et McKay en 1998 [41], ce modèle considère que la vitesse d'adsorption est proportionnelle au carré du nombre de sites vacants, suggérant que la chimisorption est l'étape déterminante du processus. Il est largement utilisé en raison de sa capacité à modéliser efficacement une variété de systèmes d'adsorption sur une large plage de temps.

L'équation différentielle du modèle du pseudo-second ordre est :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{(k_2 q_e^2)} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq.6})$$

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

**I.4.2.1.3. Modèle d'Elovich :** Introduite en 1939 [39], cette équation est fréquemment employée pour décrire les processus d'adsorption chimique sur des surfaces hétérogènes. Elle suppose que la vitesse d'adsorption diminue au fur et à mesure que les sites actifs sont occupés, reflétant une diminution de l'énergie d'activation au cours du temps.

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(1 + \alpha\beta t) \quad (\text{Eq.7})$$

$\alpha$  est la constante de vitesse initiale d'adsorption ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}$ ),  $\beta$  est une constante liée à l'énergie d'activation de l'adsorption ( $\text{g/mg}$ ).

**I.4.2.1.4. Modèles de diffusion externe de Boyd :** Boyd et al. [42] ont proposé un modèle cinétique destiné à représenter la diffusion de l'adsorbat à travers le film liquide entourant la particule d'adsorbant. L'équation s'exprime :

$$qt = q_\infty(1 - e^{-Rt}) \quad (\text{Eq.8})$$

**I.4.2.1.5. Modèles de diffusion interne :** Les modèles de diffusion interne supposent que la diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de l'adsorbant constitue l'étape cinétiquement limitante. La diffusion de l'adsorbat dans le film liquide entourant l'adsorbant ainsi que son adsorption sur les sites actifs sont considérées comme instantanées. Dans cette section, nous passons en revue les trois principaux modèles de diffusion interne les plus couramment utilisés, le modèle de diffusion intraparticulaire de Boyd, le modèle de Weber et Morris (W&M), et le modèle phénoménologique de transfert de masse interne (IMT).

### I.4.2.1.6. Modèle de Weber et Morris (W&M)

Proposé par Weber et Morris en 1963[40], ce modèle évalue l'influence de la diffusion des particules adsorbées à l'intérieur des pores de l'adsorbant sur la cinétique globale du processus. Il est

particulièrement utile pour identifier si la diffusion intraparticulaire est l'étape limitante de l'adsorption.

Ce modèle exprimé comme suit (Eq.9) :

$$q_t = k_{diff} \cdot t^{1/2} + C \quad (\text{Eq.9})$$

Où :  $k_{W\&M}$  est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire ( $\text{mg/g}\cdot\text{min}^{1/2}$ ) et  $C$  est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite. Il est important de noter que le choix du modèle cinétique approprié dépend des caractéristiques spécifiques du système étudié, y compris la nature de l'adsorbant, de l'adsorbat et des conditions expérimentales.

Afin de compléter l'analyse des modèles cinétiques et d'assurer une validation rigoureuse des résultats, une étude des erreurs d'ajustement a été réalisée.

#### I.4.3. Analyse des erreurs

Une analyse de régression non linéaire a été utilisée pour obtenir les valeurs des modèles cinétiques et des isothermes. Plusieurs indicateurs statistiques ont été employés pour évaluer la performance des modèles et déterminer quelle corrélation avec les données expérimentales était la plus pertinente.

Le coefficient de corrélation  $R^2$  constitue l'indicateur le plus fréquemment utilisé. Toutefois, de légères variations peuvent exister entre les  $R^2$  obtenus pour différents modèles.

Ainsi, pour une évaluation plus complète, d'autres paramètres statistiques tels que le khi-deux ( $\chi^2$ ), la somme des carrés des erreurs (SSE) et le critère d'information d'Akaike corrigé (AIC corrigé) ont été calculés, selon les formules suivantes [14] :

$$R^2 = \frac{\sum(q_{mean} - q_{cal})^2}{\sum(q_{cal} - q_{mean})^2 + \sum(q_{cal} - q_{exp})^2} \quad \text{Eq(10)}$$

$$\chi^2 = \sum \frac{(q_{exp} - q_{cal})^2}{q_{cal}} \quad \text{Eq(11)}$$

$$SSE = \sum (q_{exp} - q_{cal})^2 \quad \text{Eq(12)}$$

$$AIC_{correct} = N \ln \left( \frac{SSE}{N} \right) + 2K + \frac{2k(k+1)}{N-K-1} \quad \text{Eq(13)}$$

## I.5. Les matériaux adsorbants

L'adsorbant, pièce maîtresse du procédé d'adsorption, détermine l'efficacité du traitement des eaux usées. Pour ce faire, une grande variété de matériaux a été étudiée, incluant aussi bien des ressources naturelles que des matériaux synthétiques ou modifiés. Le choix optimal d'un adsorbant dépend de plusieurs critères fondamentaux : sa disponibilité, ses caractéristiques texturales (granulométrie, porosité, surface spécifique), ainsi que son aptitude à capter divers polluants. Un adsorbant idéal devrait également présenter une cinétique d'adsorption rapide et conserver une bonne efficacité quelles que soient les conditions du milieu (pH, température, concentration en polluants, présence d'espèces interférentes). En outre, une stabilité chimique, thermique et mécanique élevée, ainsi qu'une capacité de régénération et de réutilisation, constituent des atouts essentiels pour une approche durable. Cependant, malgré les avancées de la recherche, aucun matériau universel ne satisfait à toutes ces exigences pour l'ensemble des polluants et des applications industrielles. Ainsi, l'optimisation ou la combinaison de plusieurs adsorbants reste souvent nécessaire pour obtenir une efficacité satisfaisante [43]. Les adsorbants ont été répartis en plusieurs groupes différents en fonction de leur composition chimique, tels que les biosorbants, charbon actif, Biochar, les Polymères, les résines, les nanoparticules, les composites, et les argiles minérales.

Depuis son adoption comme adsorbant de référence dans les années 1940, le charbon actif occupe une place centrale dans le traitement des eaux usées [44]. Toutefois, malgré ses remarquables performances d'adsorption, son utilisation reste limitée par des coûts de production élevés et la nécessité d'employer des produits chimiques onéreux pour sa régénération. Ces contraintes ont motivé la recherche d'alternatives plus économiques et toutes aussi efficaces.

Ainsi, dans le cadre de cette thèse trois matériaux adsorbants sont présentés et discutés.

### I.5.1. Les argiles

Les argiles sont des matériaux naturels ou synthétiques à structure lamellaire, composées de minéraux fins et largement utilisées en environnement, géologie et science des matériaux. On distingue

principalement deux grandes catégories selon la nature des charges portées par leurs feuillets : les argiles gonflantes de type anionique et cationiques. A cela s'ajoute une argile de très faible capacité d'échange cationique de type halloysite.

### **I.5.1.1. Argile anionique**

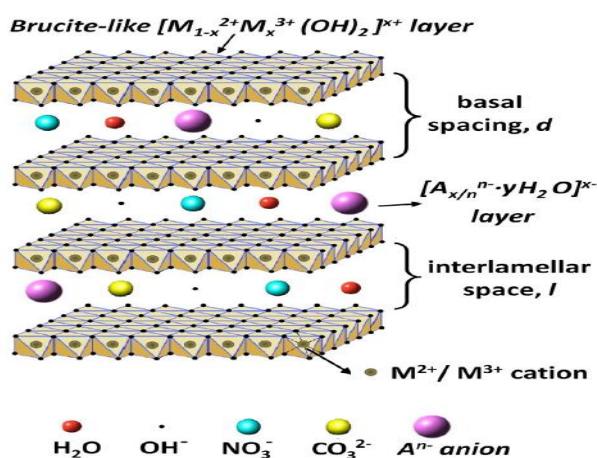
#### **I.5.1.1.1. Les hydroxydes doubles lamellaires**

Ces matériaux, classés comme un type d'argile anionique, ont été étudiés pour la première fois en Suède en 1842, et, en raison de sa similitude avec le talc et de sa forte teneur en eau, elle a été baptisée Hydrotalcite. La synthèse et la recherche approfondies sur les composés semblables à l'hydrotalcite ont commencé après 1930, sous la direction de Feitknecht [45]. Les LDH ont suscité un intérêt considérable en raison de leur structure particulière et de leurs caractéristiques uniques, ce qui a conduit à de nombreuses recherches sur leurs applications potentielles dans les domaines de l'énergie et de l'environnement. Les propriétés distinctives des LDH, telles que l'espace interlamellaire, la possibilité d'échanger les anions intercalés et leur grande surface spécifique, favorisent l'élimination efficace d'une large gamme de polluants, rendant ces matériaux particulièrement adaptés aux efforts de préservation de l'environnement [46]. En particulier, Dong et al. [46] ont mis en évidence l'efficacité des LDH dans des processus d'adsorption et de photocatalyse pour l'élimination des polluants. Mohapatra et al [47] ont également souligné l'intérêt croissant pour l'utilisation des LDH dans d'autres domaines innovants tels que l'électrochimie, la recherche biomédicale, la magnétisation et la polymérisation.

### **I.5.1.2. Structure des hydroxydes double lamellaires**

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) sont des structures lamellaires anioniques bidimensionnelles, constituées d'unités octaédriques d'hydroxyde métallique, analogues aux couches de brucite (voir **Figure I.5**). les LDH se distinguent par leur importante capacité d'échange ionique, leur grande surface spécifique, leur structure poreuse ainsi que leur excellente stabilité thermique [46]. Selon Ahmed et al[48], ces propriétés confèrent aux LDH des avantages considérables pour diverses applications environnementales et industrielles.

Les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) sont constitués de couches individuelles adoptant une structure analogue à celle de la brucite  $[Mg(OH)_2]$ . Dans cette structure de type brucite, les couches sont électriquement neutres : les cations magnésium ( $Mg^{2+}$ ) occupent le centre d'un octaèdre formé par six groupes hydroxyles ( $OH^-$ ) situés aux sommets[49]. Dans les LDH, une substitution partielle des cations divalents ( $M^{2+}$ ) par des cations métalliques trivalents ( $M^{3+}$ ) a lieu. Cette substitution génère une charge positive nette sur les couches, qui est ensuite compensée par la présence d'anions intercalés dans les espaces interlamellaires [54]. Ces anions peuvent être inorganiques, organiques ou même organométalliques, conférant aux LDH une grande capacité d'échange ionique.



**Figure I.5:** Représentation schématique de la structure d'un hydroxyde double lamellaire (LDH)

Les LDH suivent la formule générale  $[MII_{1-x} MII_x(OH)_2]^{x+}[A^{n-}]^{x/n}.yH_2O$ , où MII représente un cation métallique divalent ( $M^{2+}$  tel que Mg, Fe, Co, Cu, Ni et Zn ), MII un cation métallique trivalent ( $M^{3+}$  tel que Al, Cr, Ga, Mn et Fe), et A un anion. La valeur de "x" est comprise entre 0,20 et 0,33 ce qui indique un rapport molaire  $M^{2+}/M^{3+}$  compris entre 2,0 et 4,0[50].

La structure complète d'un LDH est donc formée par un empilement régulier de couches de type brucite contenant deux (ou parfois plusieurs) types de cations métalliques. L'espace intercalaire contient les anions échangeables ainsi que des molécules d'eau, retenues par des liaisons hydrogène aux groupes hydroxyles des couches ou aux anions présents [54].

Grâce à la flexibilité dans le choix des cations et des anions, les LDH possèdent une remarquable capacité à lier une grande variété d'espèces chimiques, qu'elles soient organiques, inorganiques ou organométalliques. Cette polyvalence chimique fait des LDH des matériaux particulièrement attractifs pour de nombreuses applications, notamment dans l'adsorption, la catalyse, la photocatalyse, et le stockage d'énergie. Pour ces raisons, il est possible de synthétiser une large gamme de LDH aux propriétés physicochimiques variées. Grâce à leur flexibilité, à la distribution élevée des charges de surface et aux anions intercalaires échangeables, les LDH vierges et leurs oxydes doubles obtenus par traitement thermique (calcination) ont des applications dans de nombreux domaines, notamment la catalyse, les produits pharmaceutiques, la photochimie, l'électrochimie et l'adsorption.

### **I.5.1.3. Méthodes de Synthèses des hydroxydes doubles lamellaires**

La littérature scientifique converge sur le fait que l'élaboration des matériaux de type LDH repose essentiellement sur trois approches de synthèse majeures : la coprécipitation à pH contrôlé, l'échange des ions et la reconstruction structurale des oxydes calcinés par effet mémoire [51].

#### **a) Co-précipitation**

La méthode la plus largement utilisée pour la synthèse des LDH (hydrotalcites) est la coprécipitation, qui consiste à mélanger des solutions de sels métalliques di-, tri- et tétravalents dans l'eau, suivie par l'ajout d'une solution alcaline et l'élévation du pH, ce qui conduit à la coprécipitation des LDH. Cependant, cette approche peut entraîner l'incorporation d'ions hydroxydes indésirables dans l'espace interfoliaire ou à la surface externe du LDH [52]. L'incorporation d'ions carbonate dans les couches, résultant de la dissolution du CO<sub>2</sub> ambiant dans la solution, constitue l'un des aspects les plus problématiques de la synthèse des LDH. Pour y remédier, la réaction doit se dérouler dans des conditions inertes, comme sous atmosphère d'azote (N<sub>2</sub>). Les conditions expérimentales peuvent être ajustées pour favoriser sélectivement l'insertion d'anions interfoliaires. Les paramètres clés incluent la température du réacteur, la concentration de la solution alcaline, le pH du milieu réactionnel, le débit des réactifs, la concentration des solutions salines métalliques, ainsi que le temps de vieillissement du

précipité [53].

La méthode de coprécipitation présente plusieurs avantages, notamment un rendement élevé, une synthèse en une seule étape, la formation de LDH cristallins, et une pureté globale élevée.

Abdellaoui et al. [54] ont réussi à synthétiser un LDH de type MgAl en utilisant le nitrate comme anion interfoliaire, en ajoutant progressivement du NaOH à une solution Mg : Al dans un rapport 2 :1 sous atmosphère de N<sub>2</sub> afin d'éviter toute contamination carbonatée. En 2020, Shi et al.[55] ont synthétisé divers LDH en combinant du ZnCl<sub>2</sub>, MnCl<sub>2</sub> ou MgCl<sub>2</sub> avec du FeCl<sub>3</sub> dans différents rapports molaires.

Bessaha et al.[56] ont réussi la synthèse de ZnAl-LDH en ajoutant soigneusement du Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> et du NaOH goutte à goutte à des solutions aqueuses de sels métalliques. Ils ont obtenu avec succès du ZnAl-LDH avec différentes fractions cationiques (3 :1 et 4 :1), tout en maintenant le pH constamment à 7,5.

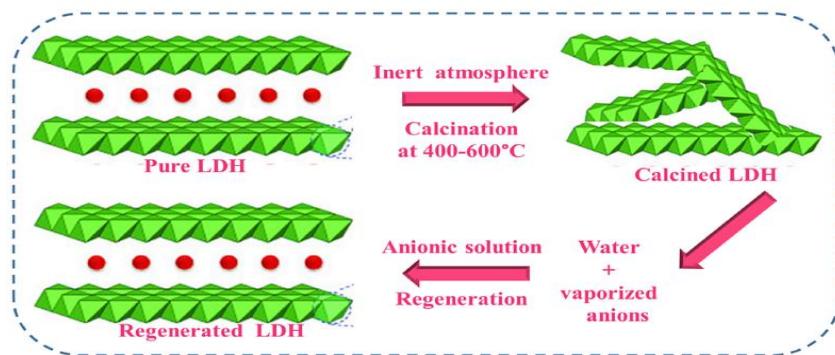
### **b) Echange des ions**

La méthode d'échange d'anions est une pratique largement répandue dans la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (LDH). Initialement, le dioxyde de lithium est synthétisé en utilisant des techniques conventionnelles telles que la coprécipitation, avec l'incorporation habituelle d'anions tels que NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ou Cl<sup>-</sup> en tant qu'anions intercalaires. Par la suite, le précurseur de la LDH est mis en suspension dans une solution contenant une quantité excessIIIe des anions cibles pour favoriser leur intercalation. Cette procédure est effectuée dans un environnement inerte tel que l'azote (N<sub>2</sub>) ou l'argon (Ar) afin de prévenir la contamination par des ions carbonates. L'échange entre les anions hôtes et invités repose principalement sur les interactions électrostatiques entre les couches de LDH chargées positivement et les anions échangés [58]. Afin de prévenir la détérioration des groupes hydroxyles, notamment à des valeurs de pH basses, cette technique est mise en œuvre à des températures élevées et à un pH d'au moins 4,0.

### **c) Reconstruction de LDH par effet mémoire**

Le traitement thermique des LDH, à des températures comprises entre 400 et 600 °C sous atmosphère inerte, entraîne l'élimination des carbonates intercalaires et de l'eau, ce qui conduit à la formation

d'oxydes métalliques mixtes, également appelés LDH calcinés[59]. Ce processus de calcination permet d'obtenir des argiles thermiquement et chimiquement stables, avec une surface spécifique augmentée et un plus grand nombre de sites actifs[51]. Pour préserver la cristallinité de la structure des LDH, il est conseillé d'effectuer le chauffage à un rythme constant de 1 °C par minute. Cette approche contrôlée limite la libération rapide de CO<sub>2</sub> et d'eau, contribuant ainsi à maintenir la structure initiale des LDH [60]. Les LDH calcinés peuvent être réintroduits dans une solution anionique, en utilisant de l'eau décarbonatée pour éviter toute contamination par des ions carbonates. Ce processus permet de régénérer la structure en couches des LDH, tout en incorporant l'anion souhaité. Cependant, le succès de cette récupération structurelle dépend de plusieurs facteurs, tels que la température de calcination, la vitesse de chauffage et la durée du traitement. Cette régénération de la structure connue sous le nom d'effet mémoire (**Figure I.6**).

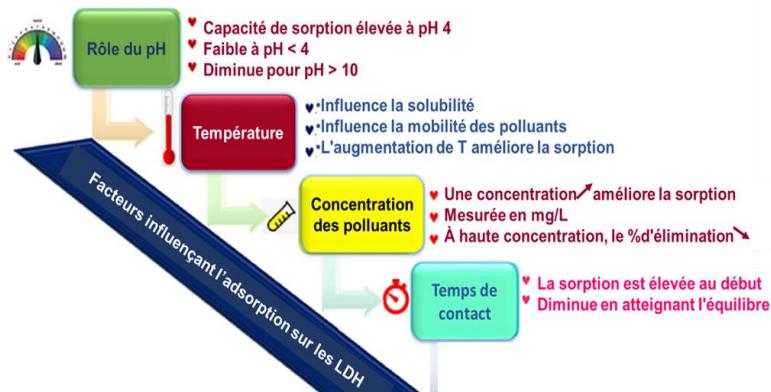


**Figure I.6.** Représentation schématique de "l'effet mémoire" pour la régénération de la LDH. Ce schéma générique a été élaboré sur la base de la littérature.

#### I.5.1.4. Facteurs expérimentaux influençant l'adsorption par les LDH

L'efficacité d'adsorption des polluants par les hydroxydes doubles lamellaires (LDH) dépend fortement des conditions expérimentales. Le pH influence la charge de surface des LDH et l'état ionique des polluants, modulant ainsi leur affinité d'adsorption. La température affecte la diffusion des molécules et la cinétique d'adsorption, tandis que la concentration initiale des polluants et la présence d'ions concurrents peuvent réduire l'efficacité. D'autres facteurs, comme la force ionique, la nature des anions intercalés et les propriétés physiques du LDH (surface spécifique, taille des particules), jouent

également un rôle clé. L'optimisation de ces paramètres est donc essentielle pour maximiser l'adsorption des polluants.



**Figure I.7 :** facteurs environnementaux influencent l'adsorption des polluants toxiques par les LDH

### I.5.1.5. Applications des hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

La variabilité de la composition des couches cationiques et des anions intercalés confère aux hydroxydes doubles lamellaires (HDL) une grande diversité fonctionnelle, leur permettant d'être exploités dans de nombreux domaines de la science des matériaux. Parmi les applications courantes, on retrouve le traitement des eaux usées, les échangeurs d'ions, les retardateurs de flamme sans halogène, les antiacides, les stabilisants pour polymères, les produits pharmaceutiques et agricoles, ainsi que les matériaux électro- et photoactifs. Les HDL sont également utilisés comme catalyseurs ou précurseurs de catalyseurs dans diverses réactions chimiques [26]. Parmi ces applications, la catalyse reste l'une des plus importantes. En effet, grâce à une calcination contrôlée, les HDL peuvent être transformés en oxydes mixtes homogènes et hautement dispersés, présentant des propriétés basiques remarquables liées à leur composition chimique [27]. Cette activation thermique permet de tirer parti de la structure originale des HDL pour développer des matériaux à fort potentiel catalytique.

### I.5.1.6. Revue des études sur l'adsorption du Méthyle orange par les LDH

Afin d'améliorer la capacité d'adsorption, le développement de matériaux durables pour des applications industrielles et la compréhension des interactions fondamentales entre le MO (methyl orange) et les adsorbants à base de LDH MgAl sont devenus, au cours des dernières décennies, un sujet

d'un grand intérêt scientifique. À titre d'exemple, dans les premières études portant sur ce système d'adsorption, L. Ai et al.[61] ont synthétisé un LDH MgAl par méthode hydrothermale, et les résultats obtenus ont démontré la pertinence et le potentiel de ce matériau pour l'élimination du MO, en comparaison avec d'autres adsorbants. Dans nos travaux antérieurs[62], un précurseur de type LDH,  $\text{MgNiAl-CO}_3$ , avec un rapport molaire  $(\text{Mg}^{2+} + \text{Ni}^{2+}) / \text{Al}^{3+}$  de 2, ainsi que son oxyde dérivé correspondant, ont été préparés pour étudier l'effet du traitement thermique sur la capacité d'adsorption du MO. La capacité d'élimination du MO a été multipliée par plus de trois, ce qui confirme le fait que les oxydes mixtes dérivés de LDH sont hautement compétitifs par rapport à d'autres adsorbants à faible coût. L. Gao et al.[63] ont exploré l'effet de la température de décomposition sur la préparation d'oxydes métalliques biomorphiques dérivés de Mg-Al LDH. Les échantillons traités à 500 °C ont montré la capacité d'adsorption du MO la plus élevée. Par ailleurs, des LDH Mg-Al décorés de MnOx, obtenus par traitement thermique de LDH reconstruits, ont été étudiés par H. Hua Peng[64]. L'efficacité d'élimination du MO a alors été réduite de moitié, atteignant son maximum lorsque le Mn était intégré dans l'oxyde dérivé de LDH.

De plus, B. Grégoire et collaborateurs [65]ont utilisé une approche théorique DFT, combinée à des études d'isothermes d'équilibre et de caractérisation, pour prédire le mécanisme moléculaire d'adsorption du colorant MO sur  $\text{Mg}_2\text{Al-CO}_3$  LDH. L'étude a révélé que les molécules de colorant s'agrègent et forment une multicouche à la surface externe des cristallites. D'autre part, D. Bharali et al. [65]ont démontré une élimination préférentielle du MO sur un LDH ternaire MgCuAl, grâce à la présence du cuivre, élément fortement électronégatif. Toutefois, l'effet du traitement thermique sur la capacité d'adsorption de ces échantillons n'a pas été évalué.

Par ailleurs, une étude antérieure [65]a montré que la taille des LDH dépendait de la méthode de préparation, et que les LDH les plus petits affichaient une capacité d'adsorption élevée du MO (1250 mg/g), principalement attribuée à des interactions de type empilement  $\pi-\pi$  entre les molécules de methyl orange. M.A. Nazir et al. [66] ont étudié l'adsorption du MO sur des LDH de type NiZnAl, optimisés en milieu faiblement acide. La capacité d'adsorption atteignait 105 mg/g, et l'ajustement par le modèle

de Langmuir indiquait un mécanisme d'adsorption monomoléculaire. Les résultats cinétiques suIIIaient un modèle pseudo-second ordre, soulignant l'efficacité du matériau. Dans leur étude, B.S. Yadav et al. [66] ont examiné des nanoparticules de MgAl-LDH intercalées par des nitrates, capables d'adsorber 583,11 mg/g de MO, notamment à des températures comprises entre 40 °C et 50 °C. L'adsorption suivait le modèle de Langmuir et était régie par un mécanisme de chimisorption. Le matériau pouvait être réutilisé pendant jusqu'à cinq cycles, confirmant son potentiel en tant qu'adsorbant prometteur. Jitendra K. et al. [66] ont utilisé un LDH MgAl modifié pour une élimination rapide du MO en solution aqueuse. L'efficacité d'adsorption atteignait 99,49 % en 20 minutes, avec une capacité maximale de 198 mg/g à 313 K et à un pH de 4,2. Le processus suIIIait également un modèle de Langmuir et une cinétique pseudo-second ordre. L'adsorbant pouvait être recyclé efficacement, avec un taux d'élimination de 88,23 % après trois cycles, ce qui en fait un matériau prometteur pour le traitement des eaux contenant jusqu'à 100 ppm de MO.

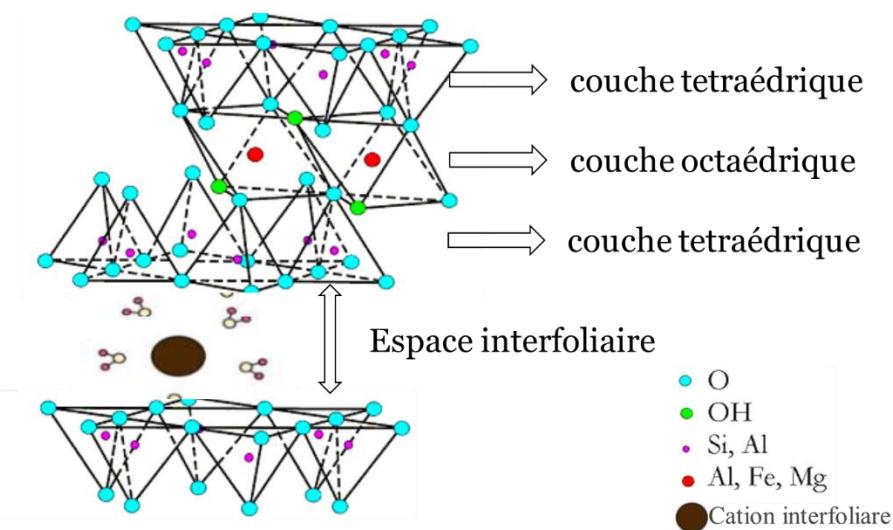
### I.5.2. Argile cationique

Les minéraux argileux, composants essentiels des matériaux argileux, se caractérisent par une structure lamellaire appartenant à la famille des phyllosilicates. Cette structure particulière résulte de l'assemblage de deux types de feuillets : des couches tétraédriques (T), principalement constituées de silicium, et des couches octaédriques (O), riches en aluminium ou magnésium. Ces unités structurales s'organisent selon des séquences 1:1 (halloysite) ou 2:1 (montmorillonite), déterminant ainsi les différentes catégories de minéraux argileux [67]. Les argiles expansibles, telles que les smectites, présentent une structure chargée négativement, compensée par des cations échangeables situés dans l'espace interfoliaire. Cette caractéristique confère à ces matériaux une grande réactivité de surface et une capacité d'échange ionique élevée.

#### I.5.2.1. La montmorillonite

La montmorillonite est un minéral argileux de type 2:1, composé de deux feuillets tétraédriques encadrant un feuillet octaédrique central (**figure I.8**). Cette configuration est responsable de sa capacité

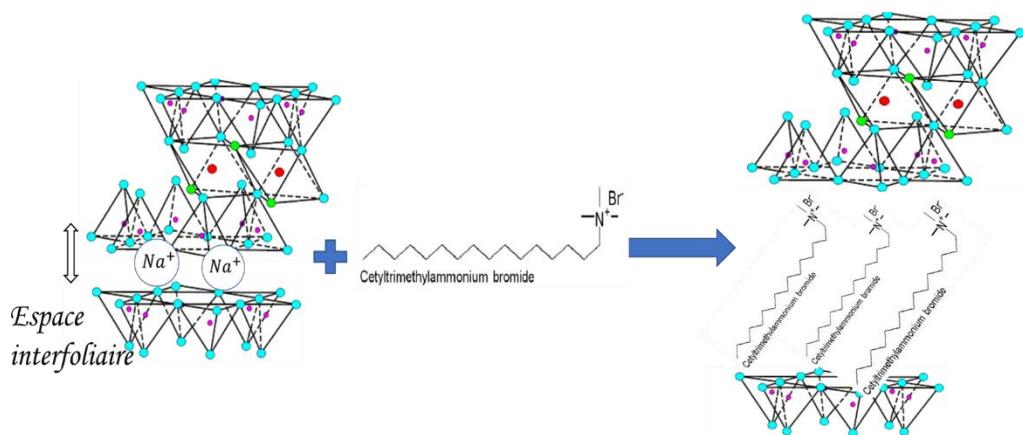
à se gonfler, de son hydrophilie et de sa réactivité face aux modifications chimiques. Angita et al[68], soulignent que ces propriétés font de la montmorillonite un matériau d'intérêt pour la dépollution des eaux, notamment dans l'élimination des métaux lourds et des composés organiques. Dans la littérature, les argiles cationiques de type montmorillonite ont été modifiées par divers traitement à fin de modifier leurs propriétés physico-chimiques, on cite : (1) traitement acido-basique, (2) traitement par des polycations (pontage) et (3) traitement organophile.



**Figure I.8** L'empilement schématique des feuillets unitaires dans une montmorillonite.[69]

### I.5.2.1.1. montmorillonite organophile

Plusieurs recherches se sont concentrées sur la modification des argiles par l'intercalation de tensioactifs cationiques, ce qui permet de remplacer les cations inorganiques par des chaînes organiques plus hydrophobes (**figure I.9**). Cette transformation donne naissance à des organoargiles, dont la surface devient plus affine aux composés organiques et peu polaires. Ces études montrent que cette modification structurelle augmente significativement les capacités d'adsorption pour les substances organiques. Ces matériaux organophiles [70] confirment que ces matériaux sont particulièrement efficaces pour les traitements des effluents industriels et des eaux contaminées grâce à des interactions multiples : hydrophobes, ioniques,  $\pi-\pi$ .



**Figure I.9:** Principe du traitement organophile de l'argile [71].

Y. Zhu et al. [70] ont modifié la MMT avec du bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) et ont étudié l'adsorption des colorants anioniques (rouge acide et fuchsine acide). La caractérisation a montré un élargissement des galeries d'argile. L'adsorbant modifié a permis d'éliminer plus de 94 % des colorants, suivant un modèle d'isotherme de Langmuir et une cinétique du second ordre. Il a également montré une bonne capacité de recyclage après plusieurs cycles, prouvant son efficacité et sa réutilisabilité pour le traitement des eaux colorées.

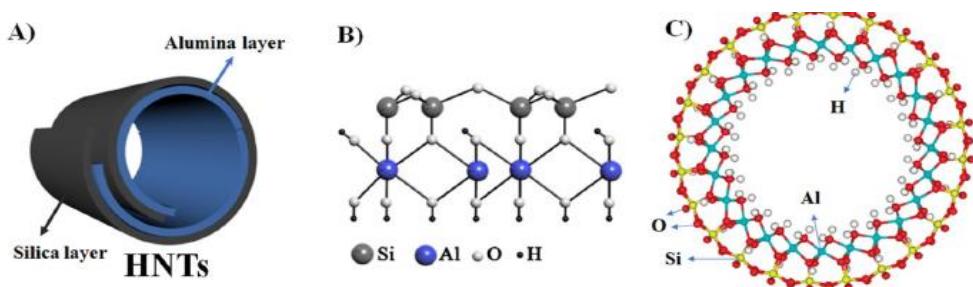
Dans leur étude, Ma et al, ont utilisé de la MMT sodique pour l'adsorption de deux colorants cationiques. Bien que non modifiée organiquement, leur travail montre que la modification supplémentaire par des tensioactifs organiques améliorerait considérablement la performance, notamment via des interactions hydrophobes,  $\pi-\pi$  et liaisons hydrogènes [72]. Les capacités d'adsorption variaient selon le pH et la température, les meilleures performances étant observées à pH basique pour le colorant green malachite et pH neutre pour l'autre colorant. Ali et al. [75] ont développé une MMT modifiée par un tensioactif biodérivé (méthyl dihydroxyéthyl ammonium hydrogéné – MDH). Pour le bleu de méthylène, l'adsorption était maximale à pH 8, atteignant 198 mg/g. Pour l'acide rouge, l'adsorption était plus efficace à pH 2, avec capacité supérieure à 160 mg/g. Les deux systèmes présentaient une bonne stabilité sur plusieurs cycles, avec une perte d'efficacité inférieure à 10 % [73].

### I.5.2.2. Halloysite nanotubes

L'halloysite nanoclay (Hal) est un minéral argileux dioctaédrique naturel de type 1 :1, appartenant à la famille des kaolins, dont la formule chimique est  $\text{Al}_2(\text{OH})_4\text{Si}_2\text{O}_5 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ . D'après Li, Chen et Hu [74] ainsi que Yuan, Tan et al [74], la forme hydratée, dite Hal-10 Å, correspond à  $n = 2$ . Lorsqu'on chauffe cette forme à 120 °C, elle subit une déshydratation irréversible et se transforme en Hal-7 Å, où  $n = 0$ , comme l'ont démontré Lazzara et al [74].

La structure particulière de l'halloysite résulte d'un enroulement des feuillets de silicium et d'aluminium sous forme de nanotubes, dû à un décalage entre les réseaux cristallins de ces couches. Cette formation tubulaire a été bien décrite par Abdullayev et al[74]. La surface interne de ces tubes, riche en groupes aluminoïl ( $\text{Al}-\text{OH}$ ), est chargée positivement, tandis que la surface externe, composée de groupes siloxanes ( $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ ), présente une charge négative. Cette dualité confère à l'halloysite une capacité unique à être modifiée de manière sélective sur ses deux faces.

Les dimensions typiques de ces nanotubes ont été décrites par Cavallaro et al[75], une longueur de 0,5 à 1,5 µm, un diamètre externe de 50 à 70 nm et un diamètre interne de 10 à 20 nm. Ces propriétés confèrent à l'halloysite une grande surface spécifique et un volume de charge favorable à de nombreuses applications. L'halloysite se trouve principalement dans des régions tropicales et subtropicales humides telles que les États-Unis, la Nouvelle-Zélande, le Brésil, la France, la Chine et la Turquie. À l'état naturel, elle est généralement blanche, mais selon Makaremi, et al[76], la présence d'impuretés telles que le titane, le fer ou le chrome peut altérer sa couleur [75].Cette argile tubulaire naturelle a attiré un intérêt scientifique croissant depuis les années 1940. Cavallaro et al [75]ont exploré son utilisation dans le nettoyage, tandis que S.Sadjadi et al [77] ont mis en évidence son efficacité en catalyse. De plus, ils ont démontré son potentiel dans les procédés chimiques pharmaceutiques et environnementaux.



**Figure I.10:** Structure des HNTs : (A) morphologie en spirale ; (B) schéma de la structure cristalline [12] ; (C) vue en coupe d'un HNT à paroi simple selon Duarte et al.

Les applications de l'halloysite sont multiples : la remédiation environnementale, catalyse, emballage, polymères, matériaux ignifuges, adsorbants, ou encore stockage d'énergie. Des auteurs comme L Lisuzzo et al.[77] ont exploré ces propriétés, notamment en lien avec la libération contrôlée de médicaments. Avec un coût faible (environ 4 \$/kg) et une grande disponibilité naturelle, l'halloysite représente une alternative écologique et économique aux nanotubes de carbone (CNT), avec des performances comparables mais un impact environnemental bien plus limité.

#### I.5.2.2.1. Modification de l'halloysite

Afin d'améliorer les performances d'adsorption de l'halloysite (HNT), diverses méthodes de traitement peuvent être utilisées, notamment la modification organique, la modification par intercalation, la modification par radicaux libres et la modification par tensioactifs [78].

En plus, en raison de la présence abondante de groupes Al-OH et Si-OH, les HNTs ne peuvent pas atteindre une dispersibilité satisfaisante dans une matrice polymère [78]. Par conséquent, la modification des HNTs constitue une condition préalable essentielle pour élargir leurs domaines d'application, et peut être divisée en deux grandes catégories, la modification physique et la modification chimique.

La modification chimique de l'halloysite (HNTs) constitue une stratégie efficace pour améliorer ses propriétés de surface et étendre ses domaines d'application. Comme l'ont souligné M. Zhao and P [78], grâce à la présence naturelle de groupes hydroxyles ( $-OH$ ) à leur surface, les HNTs peuvent être facilement modifiés sans nécessiter de traitements préalables tels que la carboxylation ou l'hydroxylation, contrairement aux nanotubes de carbone (CHNTs). Cette modification permet l'immobilisation directe de groupes fonctionnels spécifiques sur la surface de l'halloysite, ouvrant ainsi

la voie à de nouvelles applications dans les domaines des nanoréservoirs, des matériaux sensibles aux stimuli, de la catalyse sélective , de la libération contrôlée de médicaments et des biocapteurs [78]. En fonction de la nature des interactions chimiques, la modification peut être classée en deux grandes catégories : la modification non covalente et la modification covalente.

#### **I.5.2.2. Développement et application d'adsorbants à base d'halloysite pour l'élimination des colorants dans les milieux aqueux**

Le premier rapport sur l'utilisation de nanotubes d'halloysite (HNT) pour étudier le comportement d'adsorption du MB a été publié en 2008 par Zhao et Liu [78,52]. Pour préparer les HNT, l'argile naturelle d'halloysite a d'abord été mélangée avec de l'eau, puis broyée à l'aide d'un broyeur à sable dispersant. Dans cette étude, les auteurs ont examiné l'effet du temps de contact, de la concentration en MB, du pH et de la température de la solution sur l'adsorption du MB par les HNT. Il a été observé que le MB présentait une excellente adsorption sur les HNT dans des conditions de pH basique et à basse température. De plus, l'augmentation de la concentration initiale du colorant favorisait également l'adsorption. L'équilibre d'adsorption a été atteint au bout d'environ 30 minutes de contact entre le colorant et l'adsorbant. Les auteurs ont également exploré les possibilités d'un processus de diffusion intraparticulaire, en calculant les constantes de vitesse à différentes températures. L'un des résultats les plus intéressants a été que, en raison de la surface hydrophobe du MB adsorbé sur les HNT, des agrégats de MB-HNT de l'ordre du millimètre se sont formés en moins de 30 minutes. En revanche, une suspension de HNT avec les mêmes solides mais sans MB est restée stable pendant plusieurs mois.

Dans une autre étude, Luo et al. [53] ont utilisé des nanotubes d'halloysite chimiquement modifiés (C-HNT) pour l'élimination du MB en solution aqueuse. Pour obtenir les C-HNT, les HNT ont été modifiés chimiquement par traitement à l'HCl, suivi d'un lavage avec NaCl, d'une filtration, d'un séchage, puis d'une caractérisation par XRD et FT-IR. La structure de l'halloysite obtenue était hexagonale, et les images TEM ont confirmé la morphologie tubulaire, creuse et ouverte des C-HNT.

Il a été rapporté que l'adsorption optimale du MB par les C-HNT était obtenue avec une dose d'adsorbant de 0,05 g/L, à pH neutre, et après 30 minutes de réaction. L'adsorption augmentait avec la température

et la concentration initiale du colorant. Le processus suivait également un modèle de diffusion intraparticulaire. Globalement, les C-HNT ont été jugés économiques et efficaces, surpassant de nombreux adsorbants commerciaux. Davut et al. [79] ont étudié la modification de l'halloysite avec du CTAB (bromure de cétyltriméthylammonium) pour améliorer l'adsorption du Méthyl Orange, un colorant anionique largement utilisé. Ils ont montré que l'halloysite modifiée (H-CTAB) présentait une capacité d'adsorption supérieure à celle de l'halloysite naturelle. L'adsorption s'est révélée spontanée et exothermique, et l'efficacité maximale a été atteinte à température ambiante.

Dans la partie qui suit, nous présentons les polymères utilisés dans ce travail.

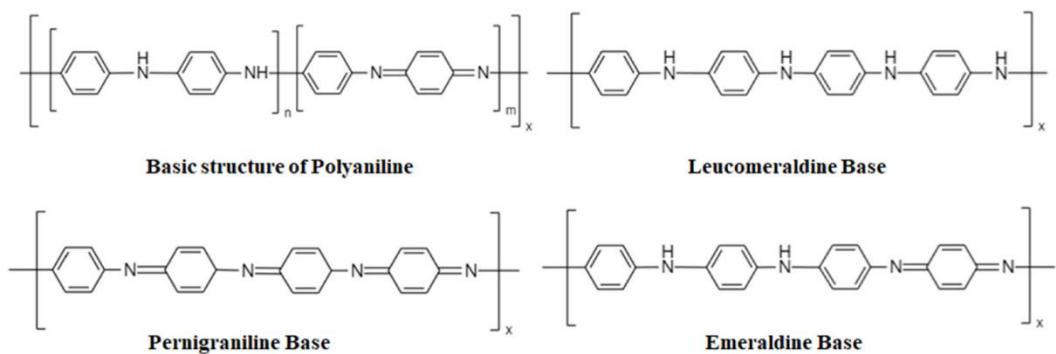
### **I.5.3. Les Polymères**

Les polymères sont des macromolécules constituées de l'enchaînement répétitif d'unités fondamentales appelées monomères, reliées par des liaisons covalentes [80]. À l'inverse, les monomères sont des composés de faible masse molaire qui, par un processus de polymérisation, s'associent pour former des macromolécules de masse moléculaire élevée. Les polymères peuvent être classés selon plusieurs critères, notamment leur usage technologique (élastomères, thermoplastiques ou thermodurcissables), leur nature chimique (polyaddition ou polycondensation), leur structure (linéaire, ramifiée ou réticulée) et leur origine (naturelle ou synthétique). Dans le présent travail, l'attention est portée sur l'origine des polymères, en distinguant particulièrement des polymères synthétiques comme la polyaniline et les polymères naturels, tels que l'alginate.

#### **I.5.3.1 La polyaniline**

La polyaniline, communément abrégée en PANI ou Pani, également connue sous le nom de noir d'aniline, a été découverte pour la première fois par Ferdinand Runge en 1834 lors de l'oxydation initiale de l'aniline. Plus tard, en 1862, Henry Letherby réalisa sa première polymérisation électrochimique. Depuis cette époque, la polyaniline a été utilisée dans divers matériaux colorés et teintures. La polyaniline (PANI) peut être synthétisée par polymérisation oxydative chimique ou électrochimique en milieu acide. Les oxydants les plus couramment employés pour la polymérisation chimique sont le

persulfate d'ammonium (APS) et le persulfate de potassium (KPS), offrant des rendements élevés. La variété des structures macromoléculaires de la PANI dépend de nombreux paramètres tels que le type d'acide, la température de synthèse, le rapport molaire aniline/oxydant et la présence de tensioactifs, Li et al. [81] ont montré que l'utilisation de différents acides ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ) influence fortement la morphologie obtenue : la PANI-HCl présente une structure nanofibreuse (30–50 nm), la PANI- $\text{H}_2\text{SO}_4$  une structure nanogranulaire (400 nm) et la PANI- $\text{HNO}_3$  une structure sphérique creuse (1–1,4  $\mu\text{m}$ ). De plus, Shen et al.[82] ont synthétisé de la PANI en présence d'acides sulfoniques, obtenant un polymère avec un degré de protonation élevé, une meilleure conjugaison et de meilleures propriétés électriques par rapport à la PANI synthétisée en milieu HCl. Rahman et al.[83] ont récemment développé une synthèse verte de la PANI en utilisant le phytate de sodium comme dopant, produisant une structure fibreuse poreuse avec une surface spécifique de 230  $\text{m}^2/\text{g}$ . Par ailleurs, une PANI à morphologie elliptique a été obtenue à l'aide de la chlorophylle-a de fer comme catalyseur biomimétique [84], démontrant l'influence majeure des conditions de synthèse sur la structure finale et les propriétés fonctionnelles de la polyaniline.



**Figure I.11 :** Différentes configurations des structures de PANI

### I.5.3.2 L'alginate

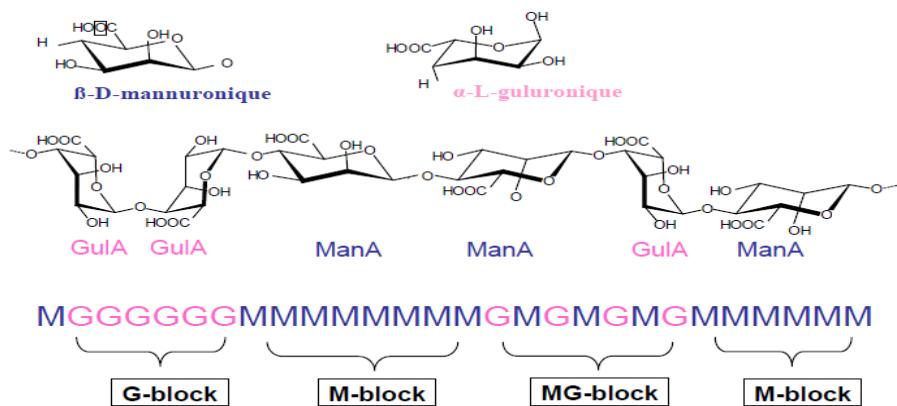
L'alginate est un polysaccharide naturel principalement extrait des algues brunes marines, où il peut représenter jusqu'à 40 % de la masse sèche. Découvert par E. C. Stanford à la fin du XIX<sup>e</sup> siècle, sa production industrielle s'est développée dans les années 1930. Ce copolymère linéaire, formé d'unités d'acide mannuronique (M) et d'acide guluronique (G), présente une structure variable selon son origine,

influençant ses propriétés de gélification. Grâce à ses propriétés épaississantes, stabilisantes et gélifiantes, l'alginate est largement utilisé dans les secteurs agroalimentaire et pharmaceutique.

## Structure

L'acide alginique est un polymère naturel linéaire et hétérogène appartenant à la famille des polyuronides. Il est formé de deux unités monosaccharidiques, l'acide  $\beta$ -D-mannuronique (ManA) et l'acide  $\alpha$ -L-guluronique (GulA), reliées par des liaisons glycosidiques  $\beta$ -(1→4). La proportion variable de ces deux acides, selon l'espèce d'algue brune, détermine la structure et les propriétés physico-chimiques du polymère. La macromolécule présente trois types de blocs structuraux : des blocs M riches en résidus mannuroniques, des blocs G riches en résidus guluroniques, et des blocs alternés MG ou GM[85].

L'alginate se trouve dans la matrice de la paroi cellulaire de toutes les algues brunes [86], notamment les genres *Laminaria*, *Macrocystis*, *Fucus*, *Ascophyllum*, *Ecklonia*, *Nereocystis*, *Durvillaea*, *Chnoospora* et *Turbinaria*. Il est absent des autres tissus végétaux, sauf chez certaines bactéries où il existe sous forme acétylée.



**Figure I.12 :** Présentation d'une structure d'alginate (Smidsrød et Dreget 1996).

La solubilité des alginates dépend des valeurs de pKa des groupes carboxyliques des unités M et G, estimées respectivement à 3,38 et 3,65. L'acide alginique sous forme moléculaire est insoluble dans l'eau, mais sa solubilité varie selon le type de sel formé (sodium, ammonium, potassium...).

Les formes dissociées se dissolvent aisément dans l'eau en donnant des solutions visqueuses, et ce comportement est fortement influencé par le pH et les interactions électrostatiques des résidus d'acides uroniques. Les solutions d'alginate précipitent en présence de solvants organiques polaires tels que les alcools et les cétones, tandis que l'alginate glycol est soluble dans l'alcool.

#### **I.5.3.2.1 Les composites à base d'alginate**

Le développement de matériaux hybrides associant plusieurs types d'adsorbants vise à combiner les propriétés spécifiques de chaque composant afin d'obtenir des performances globales optimisées.

L'encapsulation d'un adsorbant dans une matrice polymérique constitue une approche efficace permettant la synergie entre différents adsorbants, tout en facilitant leur manipulation et leur réutilisation. Les billes composites issues de ce procédé possèdent généralement des sites d'adsorption actifs capables de retenir sélectivement diverses substances présentes dans les solutions aqueuses.

Parmi les polymères naturels les plus employés pour la préparation de tels composites figurent les polysaccharides tels que l'alginate, le chitosane, l'agarose, les carbohydrates et la cellulose [87]. Des polymères synthétiques, comme la polydopamine, ont également été explorés. Ces polymères possèdent la capacité de former des réseaux tridimensionnels gélifiés, dont les caractéristiques finales porosité, biodégradabilité et capacité de gonflement dépendent du type de polymère choisi et du mode de réticulation [88].

L'emploi de polymères biodégradables et biocompatibles pour l'immobilisation et l'encapsulation de molécules permet de limiter les inconvénients associés aux macromolécules synthétiques. Dans ce contexte, l'alginate, polysaccharide linéaire anionique, se distingue par sa biocompatibilité et sa capacité à former des matrices réticulées, des films ou des billes gélifiées. Ces structures ont été largement exploitées pour l'élimination des colorants des milieux aqueux[89].

L'expérience acquise dans le domaine de l'encapsulation pour le traitement des eaux peut être étendue à la conception de composites adsorbants/polymères capables de piéger efficacement les polluants présents dans les effluents. L'efficacité de ces matériaux repose à la fois sur les propriétés de l'adsorbant encapsulé et sur la contribution des sites actifs de la matrice polymérique. De nombreuses études ont

ainsi porté sur l'encapsulation d'adsorbants dans des matrices polymériques pour la dépollution des eaux contaminées par des colorants.

### **I.5.3.3 Procédés d'encapsulation et de préparation des billes**

En pratique, la gélification des alginates peut être réalisée selon deux approches technologiques :

#### **a) La gélification par diffusion**

Consiste à immerger une solution d'alginate dans un bain contenant des ions calcium. Une fine couche gélifiée se forme alors instantanément à la surface, stabilisant temporairement la forme obtenue, bien qu'elle reste encore fragile en raison de l'absence de structure interne solide. Cette membrane demeure néanmoins perméable, permettant aux ions calcium de diffuser progressivement vers le centre du matériau lorsque le temps d'immersion est suffisant. Cette méthode est principalement adaptée à la formation de structures de petite taille, car elle permet d'obtenir une gélification homogène dans un délai relativement court.

#### **b) Gélification dans la masse**

La gélification dans la masse repose sur l'utilisation d'un agent réticulant capable de former progressivement des zones de jonction à l'intérieur de tout le volume du matériau, conduisant ainsi à la formation d'un gel homogène. Étant donné que la gélification ne doit intervenir qu'après la mise en forme, il est essentiel que la réaction de réticulation soit suffisamment lente. Pour cela, des sels retardateurs sont ajoutés à la solution d'alginate. Le sulfate de sodium est couramment employé comme réticulant, tandis que le sulfate de calcium joue le rôle de sel retardateur.

La méthode d'extrusion, Rocher et al [90] consiste à introduire goutte à goutte une solution d'alginate (pure ou contenant le matériau à encapsuler) dans une solution contenant le réticulant. Une réaction rapide entre l'alginate et les ions réticulants se produit alors à la surface, solidifiant instantanément la forme sphérique de la goutte. La gélification se poursuit ensuite vers le centre par diffusion progressive du réticulant à travers la matrice.

La gélification par aérosol, Mohammed et al.[91] repose sur la pulvérisation d'une solution d'alginate à l'aide d'un électro-spray. Les microgouttelettes formées sont dirigées vers un bain contenant le réticulant, où elles se solidifient rapidement, conservant ainsi leur taille et leur forme initiales.

Enfin, la méthode par émulsion, Zhao et al.[92] consiste à disperser une solution d'alginate contenant un sel de calcium faiblement soluble (tel que le  $\text{CaCO}_3$ ) dans une phase huileuse. L'abaissement du pH provoque la libération progressive des ions  $\text{Ca}^{2+}$ , entraînant la gélification des microgouttes d'alginate. Cette technique permet une production à grande échelle, bien qu'elle conduise généralement à une distribution de tailles de billes moins homogène.

#### **I.5.3.2.4 Adsorption sur billes composites d'alginate et d'argiles**

Les matériaux composites combinant une phase minérale, telle que la bentonite ou la montmorillonite, avec une matrice d'alginate, ont montré une nette amélioration des performances d'adsorption. Plusieurs études ont mis en évidence l'efficacité de ces composites argile–alginate pour l'élimination du bleu de méthylène, aussi bien en système statique (batch) qu'en colonne à lit fixe [67, 68]. Mouloud Lezeharia et al. [69] ont encapsulé dans l'alginate deux types de bentonites algériennes : l'une pontée à l'aluminium, et l'autre modifiée par un surfactant. Les composites obtenus ont été testés pour l'adsorption simultanée du pentachlorophénol et de la safranine. Les isothermes de Langmuir ont révélé des capacités maximales d'adsorption de 580  $\mu\text{mol/g}$  et 706  $\mu\text{mol/g}$  respectivement pour ces deux polluants dans le cas du composite bentonite pontée–alginate, et de 651  $\mu\text{mol/g}$  et 705  $\mu\text{mol/g}$  pour le composite modifié par surfactant. Aydin Hassani et al. [70] ont, quant à eux, étudié un nanobiocomposite à base de montmorillonite et d'alginate pour l'élimination du rouge basique 46. Sous des conditions optimales (30 mg/L de colorant, 2 g/L d'adsorbant, 25 °C, 60 min), un taux d'élimination de 85,07 % a été obtenu, avec une capacité maximale d'adsorption de 35 mg/g selon le modèle de Langmuir. L'ajustement parfait au modèle cinétique du pseudo-second ordre ( $R^2 = 1,00$ ) indique que le processus est dominé par une chimisorption. Enfin, d'autres travaux, notamment ceux de Oladipo et al. [71], Abou Taleb [72] et Yang [73], ont confirmé l'efficacité des composites argile–alginate pour

l'adsorption d'une large gamme de colorants, démontrant leur fort potentiel pour les applications de traitement et de dépollution des eaux.

### **I.6. Mécanismes d'adsorption des contaminants sur les adsorbants**

Le mécanisme d'adsorption entre l'adsorbant, l'adsorbat et la solution aqueuse peut être expliqué par des phénomènes physico-chimiques ainsi que par diverses interactions [76]. Les propriétés des adsorbants et des adsorbats sont spécifiques et dépendent étroitement de leur composition chimique respectIIIe[76]. L'adsorption est ainsi influencée par la nature chimique et la structure des matériaux impliqués. Le processus d'adsorption est principalement gouverné par des interactions physiques, bien que des interactions chimiques puissent également intervenir dans certaines conditions. La physisorption repose sur différents types d'interactions telles que la polarisation, les interactions stériques, les interactions  $\pi$ - $\pi$ , les forces de Van der Waals et la complexation, les liaisons hydrogène, les effets d'hydrophobicité et les interactions dipôle-dipôle induites. À l'inverse, la chimisorption implique la formation de liaisons chimiques résultant du partage d'électrons entre l'adsorbant et le polluant. Ce type d'adsorption est particulièrement fréquent entre les ions métalliques et les adsorbants riches en groupes fonctionnels [76].

### **I.7. La Désorption (regénération)**

Après le processus d'adsorption, l'adsorbant atteint généralement un état de saturation, ce qui limite son efficacité. Pour rentabiliser le procédé et réduire les coûts d'exploitation, il est essentiel de pouvoir régénérer l'adsorbant saturé et restaurer sa capacité d'adsorption initiale. La régénération constitue ainsi un facteur déterminant du coût global du traitement. Parmi les méthodes existantes, la calcination et les procédés chimiques sont les plus couramment employés pour la régénération des matériaux tels que les LDH. Le traitement thermique consiste à laver les adsorbants à l'eau, puis à les chauffer à différentes températures, tandis que la régénération chimique implique l'utilisation de solvants organiques ou d'acides pour libérer l'adsorbat fixé telles que le lavage au solvant, les traitements électrochimiques ou

encore la modification du pH, ont également été explorées avec des succès variables selon les systèmes étudiés [93].

### **I.8. Impact des argiles (HDL, montmorillonite et halloysite) sur la santé et leurs applications pharmaceutiques et environnementales**

Les argiles d'une façon générale présentent de nombreux avantages en pharmacie et en médecine grâce à leurs propriétés physicochimiques uniques : elles possèdent une grande surface spécifique, une excellente biocompatibilité et une capacité élevée d'adsorption et d'encapsulation de principes actifs. Elles permettent une libération contrôlée des médicaments, protègent les molécules sensibles de la dégradation et améliorent leur biodisponibilité, notamment pour les anticancéreux, anti-inflammatoires et antibiotiques. L'halloysite, sous forme de nanotubes, est particulièrement efficace pour le transport ciblé de médicaments, la protection des agents thérapeutiques, la cicatrisation et les applications en ingénierie tissulaire. Ces matériaux argileux sont en outre peu toxiques, économiques, modulables chimiquement et contribuent à réduire les effets secondaires tout en augmentant l'efficacité thérapeutique. D'autre part ces argiles ont de nombreuses applications environnementales grâce à leur forte capacité d'adsorption et leur stabilité. Elles sont utilisées pour la dépollution des eaux en captant métaux lourds, anions polluants, colorants ou pesticides, et pour la remédiation des sols, où elles immobilisent polluants inorganiques et composés organiques. Elles servent aussi en catalyse et photocatalyse pour dégrader des contaminants organiques, en agriculture durable comme supports de libération lente d'engrais ou d'agents bioactifs, et dans la fabrication de membranes et matériaux filtrants plus efficaces. Ensemble, leurs propriétés en font des matériaux clés pour réduire la pollution et améliorer la gestion des ressources naturelles.

Sur un autre plan ces argiles utilisés dans ce travail issus des gisements locaux (montmorillonite de Maghnia et l'halloysite de Djebel Debbagh à Jijel) doivent être valorisés, étudiés et exploités surtout que le coût de production est moins onéreux. Notre laboratoire LGPC depuis sa création jusqu'à maintenant, plusieurs thèses de doctorat, de mémoires de Master, d'ingénierat, de Magister et des

centaines d'articles scientifiques ont contribués énormément dans l'exploitation et l'utilisation de ces matériaux.

# **PARTIE II : PARTIE EXPERIMENTALE**

## **/ RESULTATS ET DISCUSSION**

## **Chapitre I**

# **Les hydroxydes doubles lamellaires**

## I.1. Introduction

Ce chapitre présente une partie du travail consacrée à l'étude de l'adsorption du méthyl orange sur divers hydroxydes doubles lamellaires (HDL) synthétisés dans le cadre de cette thèse. L'objectif principal est d'évaluer l'impact de la composition et du traitement thermique sur les performances d'adsorption. Ainsi, plusieurs matériaux, dont MgAl LDH, MgAl-O, CuAl LDH, CuAl-O calciné et MgAlCu à différentes teneurs en cuivre (2%, 4%, 6% et 8%) Wt, ont été élaborés. Ce chapitre expose les protocoles de synthèse et de préparation, discute les résultats de caractérisations utilisées, puis détaille les résultats des études d'adsorption en fonction du pH, de la concentration initiale et de la température. Les études cinétiques, les isothermes d'adsorption et la capacité de régénération des adsorbants sont également discutées.

## I.2. Matériels et méthodes

Le chlorure de magnésium hexahydraté ( $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ ), le chlorure de cuivre trihydraté ( $CuCl_2 \cdot 3H_2O$ ), le chlorure d'aluminium nonahydraté ( $AlCl_3 \cdot 9H_2O$ ), l'hydroxyde de sodium (NaOH), le carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ), l'acide chlorhydrique (HCl), le méthyle d'orange ( $C_{14}H_{14}N_3NaO_3S$ ) et l'éthanol sont de marque Honeywell Fluka. Tous les produits chimiques ont été utilisés sans purification supplémentaire, et les solutions de colorant ont été préparées avec de l'eau distillée.

### I.2.1. Synthèses de Mg-Al/CO<sub>3</sub> et Cu-Al/CO<sub>3</sub> LDH

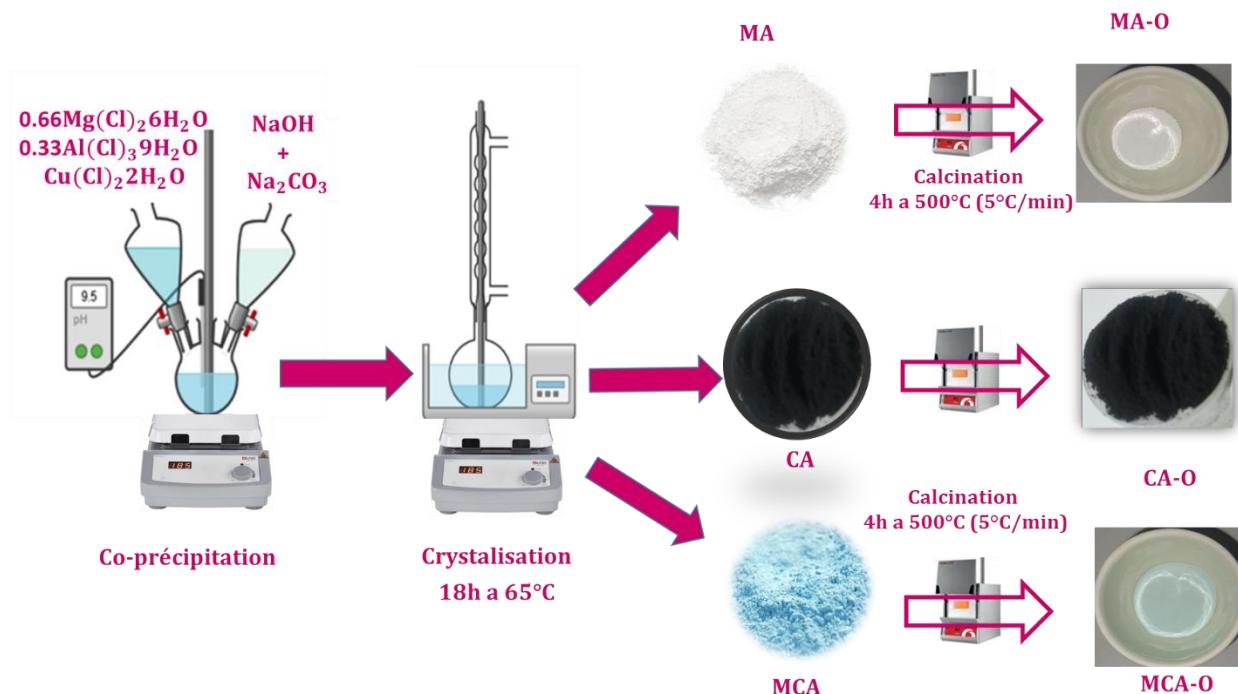
Afin de mener une étude *comparative*, deux matériaux d'hydrotalcites de type Mg-Al/CO<sub>3</sub> et Cu-Al/CO<sub>3</sub> ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation [94]. Le procédé de préparation consiste en l'ajout simultané, goutte à goutte, de deux solutions dans un bain vide (Figure I.1). Une solution contenait les sels métalliques chlorures précurseurs, tandis que l'autre était un mélange alcalin d'hydroxyde de sodium (NaOH) et de carbonate de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>). Une agitation vigoureuse était effectuée dès le début du processus, et le pH de la solution résultante était maintenu à 10 tout au long de l'ajout à l'aide d'une solution d'hydroxyde de sodium 1 M. Cela permettait d'assurer une

précipitation contrôlée et uniforme. Après l'ajout complet, la suspension obtenue était agitée en continu pendant 1 heure à température ambiante afin de favoriser une bonne maturation et la formation de la structure lamellaire. Le mélange était ensuite chauffé à 70°C pendant 18 heures pour améliorer la cristallinité des LDHs. La suspension obtenue était alors filtrée et soigneusement lavée à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat atteigne la neutralité (pH = 7). Le produit final était séché à 70°C pendant 24 heures pour obtenir les matériaux Mg-Al/CO<sub>3</sub> et Cu-Al/CO<sub>3</sub>, (notés MA-LDH et CA-LDH).

Après la synthèse, les solides précipités, MA-LDH et CA-LDH, ont été séparés, lavés et séchés. Par la suite, une partie de chaque échantillon a été soumise à une calcination à 500 °C pendant 4 heures. Cette étape de traitement thermique a permis la transformation des structures lamellaires en oxydes mixtes correspondants : MA-O pour le matériau dérivé de Mg-Al/CO<sub>3</sub>, et CA-O pour celui issu de Cu-Al/CO<sub>3</sub>.

### I.2.2. Synthèse des LDH dopées avec différentes teneurs en cuivre

Les composés de type hydrotalcite ont été synthétisés par la méthode de co-précipitation (**figure I.1**), comprenant à la fois une LDH brute Mg/Al (2/1 mol/mol) et celle dopée avec différentes teneurs en Cuivre (wt% : 2%, 4%, 6% et 8%), comme décrit précédemment, les matériaux obtenus noté MCA2-LDH, MCA4-LDH, MCA6-LDH et MCA8-LDH. Après la synthèse, les solides précipités, ont été séparés, lavés et séchés. Par la suite, une partie de chaque échantillon a été soumise à une calcination à 500 °C pendant 4 heures. Les oxydes mixtes correspondants : MCA2-O, MCA4-O, MCA6-O et MCA8-O.



**Figure I.1 :** Méthode générale de synthèse des différents LDHs.

### I.2.3. Courbes d'étalonnage du Méthyle orange

La spectrophotométrie UV-Visible constitue une méthode simple et efficace pour le dosage d'un composé unique en solution, en mesurant son absorbance.

Dans le cadre de cette étude, les concentrations résiduelles du méthyle orange après adsorption ont été déterminées à l'aide de la courbe d'étalonnage. La courbe a été établie à partir des solutions standards préparées à partir d'une solution-mère de concentration connue. L'absorbance de ces solutions a été mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700, aux longueurs d'onde de 426 nm pour le MO. La relation entre l'absorbance et la concentration suit la loi de Beer-Lambert :

$$A = \varepsilon \times l \times C$$

où A est l'absorbance, C la concentration ( $\text{mol/L}$ ),  $\varepsilon$  le coefficient d'extinction molaire ( $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ ) et l le trajet optique ( $\text{cm}$ ). En cas d'absorbance hors du domaine de linéarité, une dilution des solutions a été effectuée.

**Protocole expérimental d'adsorption****I.2.4. Préparation de la solution de méthyle orange**

La solution mère de méthyle orange (MO) a été préparée en dissolvant 1g de MO dans une fiole jaugée de 1000 mL remplie d'eau distillée, obtenant ainsi une solution à une concentration de  $1\text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ . À partir de cette solution, des dilutions appropriées ont été réalisées pour obtenir des solutions de travail aux concentrations de 20 jusqu'au  $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ , adaptées aux cinétique d'adsorption réalisées avec les matériaux CA et MA.

**I.2.4.1 Effet du pH**

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en mode discontinu (batch). Une masse de 20 mg d'LDH et LDO a été introduite dans des erlenmeyers contenant 20 mL de solution de méthyle orange (MO) à une concentration initiale de  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$  -  $600\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les échantillons ont été agités à l'aide d'un agitateur magnétique à 250 tr/min, à température ambiante ( $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) pendant 4 heures. L'influence de plusieurs paramètres sur la capacité d'adsorption a été examinée : le pH, la masse d'adsorbant et la température. L'effet du pH sur l'adsorption a été étudié en ajustant le pH initial de la solution entre 3 et 11 par ajout de solutions d'HCl 1 M ou de NaOH 1 M. Chaque erlenmeyer a été fermé hermétiquement pour éviter l'évaporation du méthyle orange pendant l'agitation. Après traitement, les solutions ont été centrifugées et la concentration résiduelle du MO a été mesurée par spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde de 463 nm.

**I.2.4.2 Effet de masse**

Pour évaluer l'effet de la masse, différentes quantités d'adsorbant variant de 1 à 20 mg ont été mises en contact avec 20 mL de solution de MO à une concentration initiale de  $20\text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$ . Les échantillons ont été agités à température ambiante pendant 4 heures, puis centrifugés avant analyse de la concentration d'équilibre par UV-Visible.

### I.2.4.3. Effet du temps de contact (cinétique)

La cinétique d'adsorption a été suivie en fonction du temps afin de déterminer le temps d'équilibre. Des volumes de 10 mL de solutions d'adsorbat, de concentrations variables (50–400 mg/L selon le système étudié), ont été mis en contact avec 20 mg d'adsorbant. L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps a été représentée par des courbes  $q_t=f(t)$ .

### I. 2.4.4. Effet de la température (cinétique)

Pour l'étude de l'effet de la température, une série d'expériences a été réalisée à différentes températures (25, 30, 40 et 50 °C) en utilisant une masse constante de 20 mg d'adsorbant en présence de 20 mL de solution de MO à une concentration initiale de 20 mg·L<sup>-1</sup>. Le temps de contact a été maintenu à 4 heures avec une agitation de 250 tr/min et à un pH de 7. Les relations thermodynamiques utilisées pour le calcul des paramètres  $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  (équations 11 à 14). Ces paramètres permettent d'évaluer la spontanéité, la nature énergétique et l'effet de la température sur le processus d'adsorption. Les équations de Van't Hoff suivantes ont été appliquées :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln(K_c) \quad (11)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (12)$$

$$\ln(K_c) = -\left(\frac{\Delta H^\circ}{RT}\right) + \left(\frac{\Delta S^\circ}{R}\right) \quad (13)$$

$$K_c = K_e^0 = 1000 \times K_L \times MW_{Adsorbate} \quad (14)$$

$K_c$  représente la constante d'équilibre (14).  $\Delta G^\circ$  représente la variation de l'énergie libre par mole (J/mol).  $\Delta H^\circ$  représente la variation d'enthalpie (J/mol).  $\Delta S^\circ$  représente la variation d'entropie (J/mol · K). T représente la température absolue (K). R est la constante universelle des gaz parfaits (8.314 J/mol · K).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ_{ads} - T\Delta S^\circ_{ads} \quad Eq.18$$

$\Delta G^\circ$  C'est l'énergie libre.

La capacité d'adsorption  $Q_{\text{ads}}$  et le pourcentage d'élimination  $R\%$  ont été déterminés à l'aide des équations 19 et 20:

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e) * V}{m} \quad \text{Eq.19}$$

$$R\% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} * 100 \quad \text{Eq.20}$$

Où  $C_0$  (mg/L) et  $C_e$  (mg/L) sont respectivement les concentrations initiales et à l'équilibre du colorant MO en solution aqueuse,  $V$  est le volume total de solution (mL) et  $m$  est la masse d'adsorbant utilisée (mg).

### I.3. Adsorption du MO sur Cu-Al/CO<sub>3</sub> et Mg-Al/CO

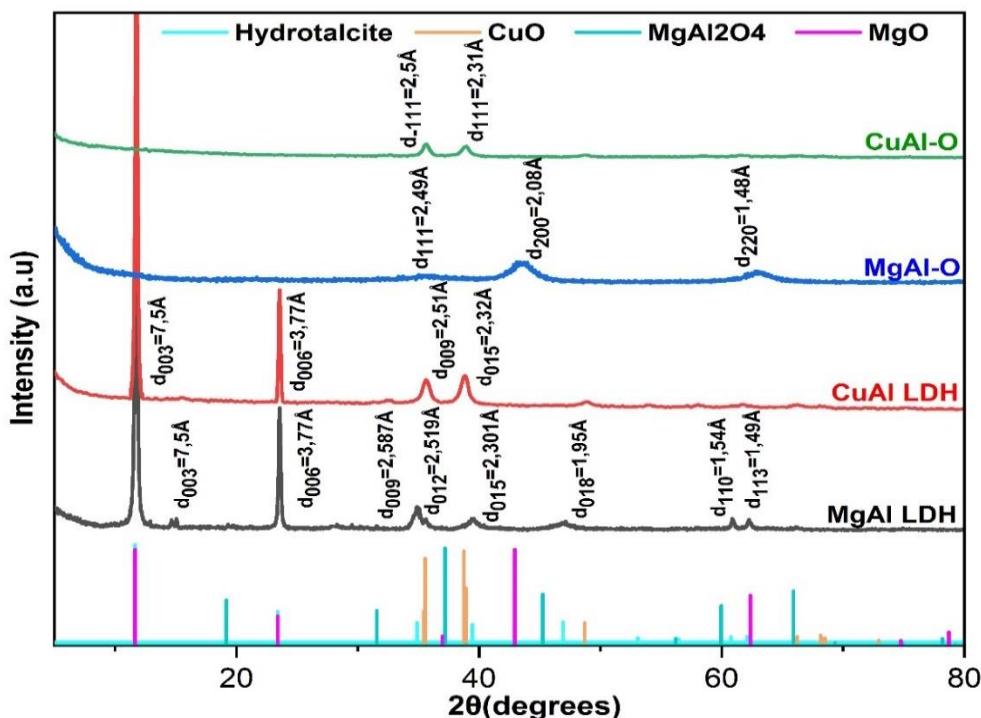
Dans cette partie, nous comparons deux hydroxydes doubles lamellaires, Cu-Al/CO<sub>3</sub> et Mg-Al/CO<sub>3</sub>, en adsorption du méthyl orange (MO). Nous présentons d'abord les résultats de caractérisation des matériaux, puis nous discutons les résultats des études d'adsorption.

#### I.3.1. Discussion des Résultats de caractérisations

##### I.3.1.1. Analyse par DRX

Le diffractogramme de rayons X (**figure I.2**) montre plusieurs réflexions caractéristiques des structures hydrotalcites (Layered Double Hydroxides, LDH), indiquant une bonne formation de la phase lamellaire. Les pics les plus intenses apparaissent généralement aux faibles valeurs de  $2\theta$ , notamment autour de 11,9°, 23,5° et 35,5°, correspondant respectivement aux plans cristallographiques (003), (006) et (012). Ces réflexions traduisent la périodicité régulière entre les couches brucitiques et la présence d'anions intercalés (comme CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) et de molécules d'eau dans l'espace interlamellaire. Le motif de diffraction est cohérent avec une structure rhomboédrique de type R-3m, fréquemment observée pour les LDH de type CuAl. L'étroitesse des pics et leur intensité modérée à élevée indiquent une bonne cristallinité du matériau. La présence de pics secondaires faibles ou absents témoigne de la pureté

relative de la phase LDH. En revanche, si des pics apparaissent autour de  $14,9^\circ$ ,  $17,6^\circ$  ou  $31,2^\circ$ , cela peut indiquer la présence d'impuretés telles que le carbonate basique de cuivre (malachite), souvent associé à la nature instable du  $\text{Cu}^{2+}$  dans les structures lamellaires, notamment en raison de l'effet Jahn-Teller.

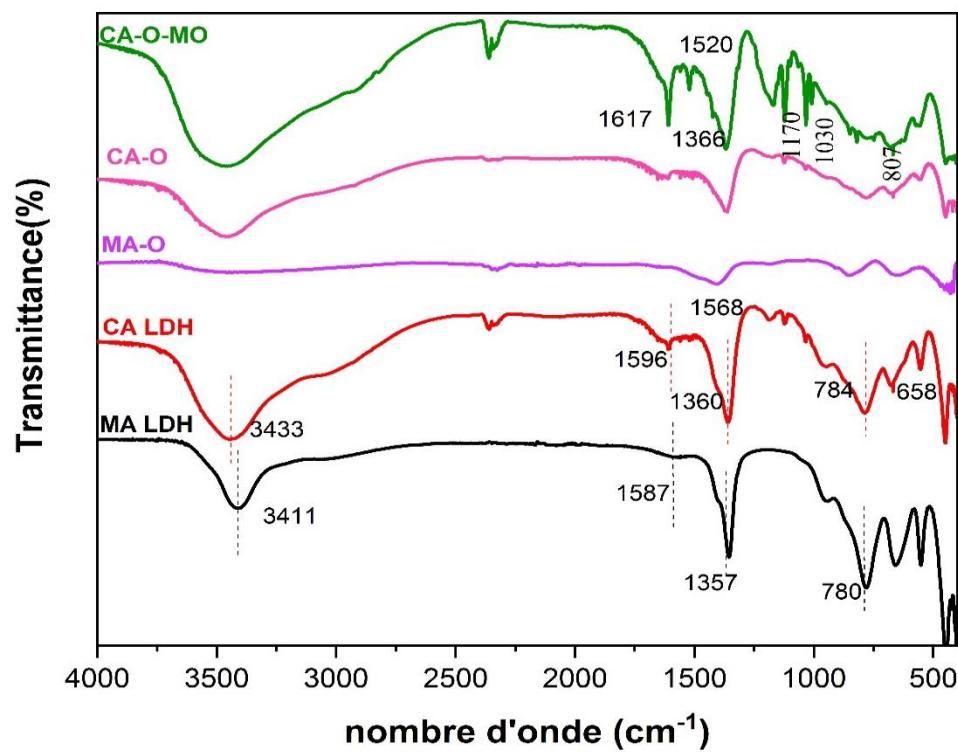


**Figure I.2:** Les diffractogrammes des adsorbants à base de LDH

### I.3.1.2. Analyse par IRTF

Les spectres IRTF des matériaux (**figure I.3**) MA LDH et CA LDH, ainsi que de leurs oxydes dérivés après calcination, révèlent des signatures caractéristiques des structures lamellaires. Dans les deux cas, une large bande entre  $3444$  et  $3472\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux vibrations d'elongation des liaisons O–H provenant des groupes hydroxyles structuraux (M–OH) et de l'eau interfoliaire. Les bandes situées entre  $1536$  et  $1630\text{ cm}^{-1}$  traduisent les vibrations de flexion des molécules d'eau piégées dans l'espace interlamellaire. La bande intense à environ  $1364\text{ cm}^{-1}$ , commune aux deux matériaux, correspond aux vibrations de valence des anions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) intercalés ; toutefois, un léger déplacement de cette bande dans le matériau CuAl indique une interaction plus forte entre les carbonates et les cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,

en lien avec leur effet stabilisant. Dans la région des basses fréquences ( $400\text{--}800\text{ cm}^{-1}$ ), les vibrations M–O et M–OH sont observées pour les deux solides, avec des déplacements fins dans le matériau CA dus à l'effet Jahn-Teller du cuivre. Après calcination, une diminution marquée des bandes caractéristiques est constatée, notamment celle des carbonates, traduisant la décomposition thermique des anions intercalés et la destruction partielle de la structure LDH. La persistance de certaines bandes dans le CA-O suggère toutefois une meilleure stabilité des carbonates dans ce matériau, comparée au système MA.

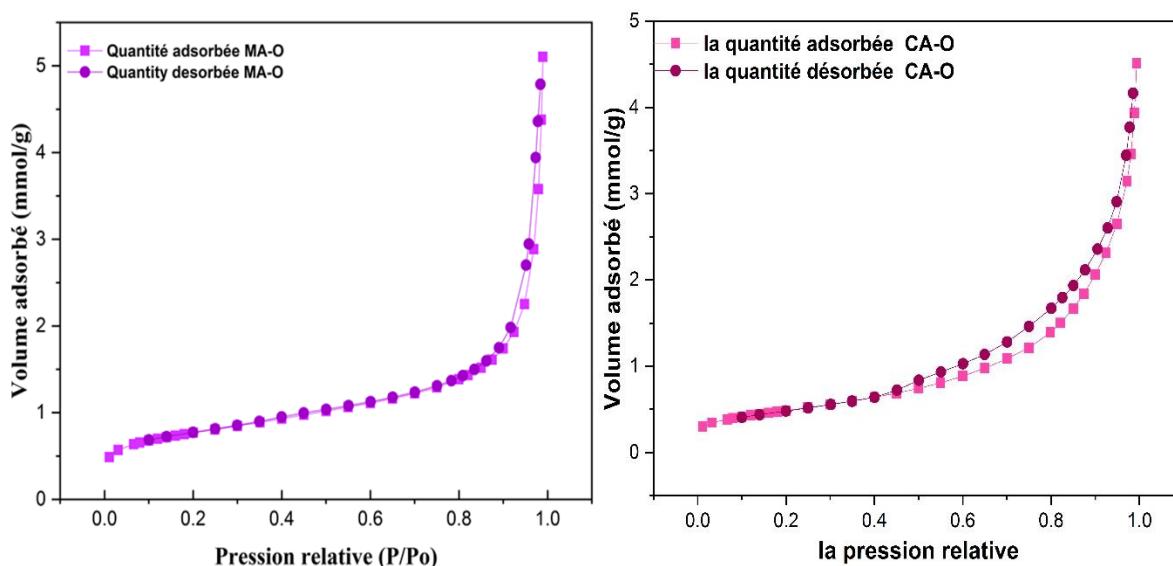


**Figure I.3:** Spectres infrarouges des adsorbants à base de LDH.

#### I.3.1.3. Analyse texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote)

Les propriétés texturales des LDH de MgAl (MA) et CuAl (CA), avant et après calcination, ont été déterminées par physisorption d'azote à 77 K. Les isothermes d'adsorption–désorption, visibles dans **la Figure I.4**, présentent des profils de type III avec une boucle d'hystérésis H3, caractéristiques d'une structure mésoporeuse composée de pores en fente, typiques d'agglomérats de particules lamellaires.

D'après les données du **Tableau I.1**, l'échantillon MA-O montre des propriétés texturales bien développées, avec une surface spécifique BET de  $60,8 \text{ m}^2/\text{g}$ , un volume poreux total de  $0,176 \text{ cm}^3/\text{g}$ , et un diamètre moyen des pores de 11,6 nm. Ce matériau présente également une fraction de micropores mesurée à  $0,0073 \text{ cm}^3/\text{g}$ , indiquant une structure majoritairement mésoporeuse, mais avec une contribution microporeuse non négligeable. En revanche, après calcination du CA LDH, une chute marquée des paramètres texturaux est observée. La surface spécifique du matériau diminue de 81,0 à  $38,6 \text{ m}^2/\text{g}$ , tandis que le volume total des pores passe de  $0,151 \text{ à } 0,141 \text{ cm}^3/\text{g}$ . Curieusement, le volume des micropores augmente fortement à  $1,949 \text{ cm}^3/\text{g}$ , ce qui pourrait indiquer une reformation partielle de microporosité ou un artefact d'analyse à clarifier. Le diamètre moyen des pores passe de 7,46 nm (CA LDH) à 14,63 nm (CA-O), traduisant une ouverture des structures poreuses, probablement liée à la densification et à l'agglomération des particules pendant la calcination. Cette transformation structurale est typique des LDH calcinés : la déshydratation, la décomposition des anions intercalés et l'effondrement des couches lamellaires conduisent à une réorganisation en phase oxydée, avec une accessibilité réduite de la surface.



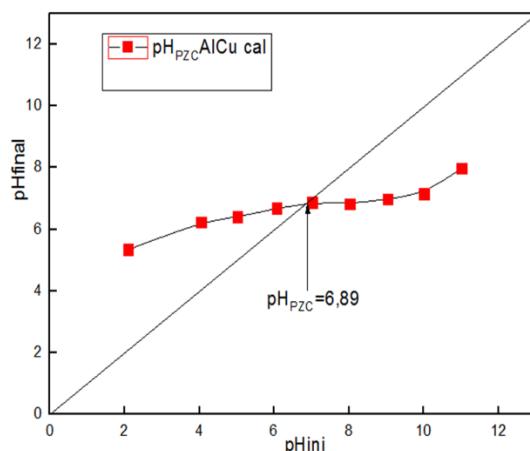
**Figure I.4 :** Isothermes d'adsorption-désorption d'azote de MgAl et CuAl calciné.

**Tableau I.1:** Propriétés texturales des LDHs.

Echantillon	$S_{BET} (m^2/g)$	$V_p (cm^3/g)$	$V_{mic} (cm^3/g)$	$D_p (nm)$
MA-O	60.8	0,176	0,0073	11,6
CA LDH	81.1	0.151	*	7.457
CA-O	38.6	0.141	1.949	14.63

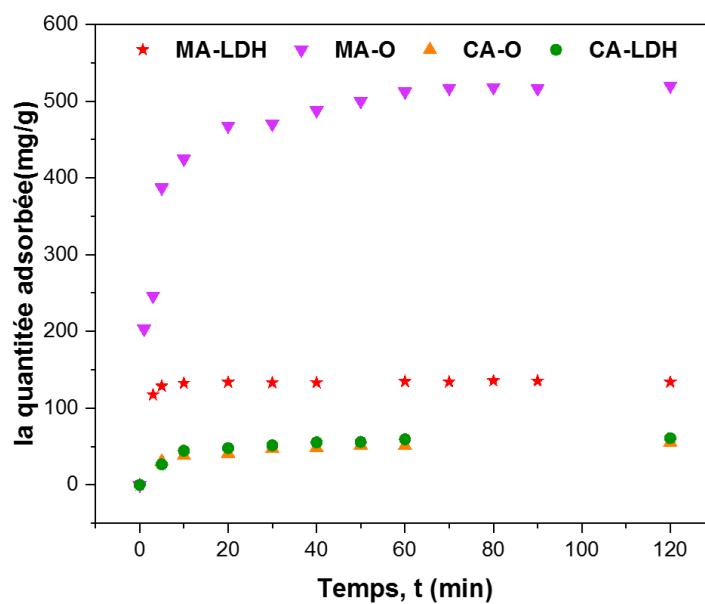
### I.3.1.4. Point isoélectrique de LDH

Le point de charge zéro (PZC) du matériau dérivé du LDH a été déterminé selon la méthode décrite précédemment dans la section II. Le PZC mesuré est de 6,8 (figure I.5), indiquant que la surface du matériau est globalement chargée positivement lorsque le pH de la solution est inférieur à cette valeur, et négativement pour des pH supérieurs, en raison de la déprotonation progressive des groupes hydroxyles en surface ( $-OH$ ). En solution aqueuse, ces groupes hydroxyles présentent un comportement amphotère, jouant un rôle essentiel dans les interactions électrostatiques avec les molécules de méthyle orange (MO). De plus, les anions hydroxydes présents dans la solution peuvent être échangés avec les anions carbonates résiduels incorporés dans la structure de l'oxyde mixte, modifiant ainsi la réactivité et l'affinité de la surface envers les espèces ioniques.

**Figure I.5:** graphes montrent le point isoélectrique de Cu-Al cal

### I.3.2. Etude d'adsorption de MO sur MA et CA

Les résultats expérimentaux montrent que les matériaux dérivés de la calcination des double-hydroxydes lamellaires (LDH) présentent une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle des LDH bruts. En particulier, l'oxyde dérivé du MA-LDH (MA-O) atteint une quantité adsorbée supérieure à 500 mg/g, ce qui s'explique par l'augmentation de la surface spécifique et de la porosité suite à la calcination, ainsi que par l'effet mémoire permettant une reconstruction partielle de la structure lamellaire en milieu aqueux. En comparaison, le MA-LDH non calciné montre une adsorption plus modeste (~130 mg/g), en lien avec sa structure plus compacte. D'un autre côté, les matériaux à base de Cu (CA-LDH et CA-O) présentent des performances beaucoup plus faibles (<60 mg/g), suggérant que la substitution partielle de Mg par Cu<sup>2+</sup> altère la structure ou réduit l'affinité pour les espèces adsorbées. Ainsi, la calcination du MA-LDH améliore considérablement l'efficacité d'adsorption, contrairement au CA-LDH dont le comportement est moins favorable.



**Figure I.6.** La cinétique de l'adsorption du MO sur les adsorbants à base de LDH ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 100 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 600 \text{ mg/L}$ ,  $m = 100 \text{ mg}$ , et vitesse d'agitation = 250 rpm)

### I.3.3. Mécanisme d'adsorption

Bien que les résultats du graphique montrent une capacité d'adsorption globalement faible pour le CA-O, les spectres IRTF révèlent néanmoins une interaction effective entre le méthyle orange (MO) et la

surface du matériau. L'apparition de nouvelles bandes caractéristiques du MO après adsorption – notamment celles associées aux groupes sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) et azoïque ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) – confirme la fixation du colorant à la surface. Ces signaux, accompagnés d'un déplacement de la bande O–H, traduisent la formation de liaisons hydrogène et des interactions ioniques entre les anions sulfonates du MO et les cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Al}^{3+}$ . De plus, l'apparition d'un nouveau pic à  $807 \text{ cm}^{-1}$  suggère une interaction  $\pi-\pi$  ou une complexation avec les cycles aromatiques du colorant. Cependant, malgré ces interactions spécifiques, la capacité d'adsorption reste limitée, ce qui pourrait s'expliquer par une reconstruction structurale incomplète du CA LDO après calcination, réduisant l'accessibilité aux sites actifs, ainsi que par une densité de surface réactive plus faible par rapport au MA-O. Ces résultats suggèrent que si l'interaction moléculaire avec le CA LDO est confirmée qualitativement, elle n'est pas suffisante pour générer une adsorption massique aussi élevée que celle observée pour le MA-O.

#### **I.4. Influence de la teneur en $\text{Cu}^{2+}$ sur les performances du MgAl-LDH**

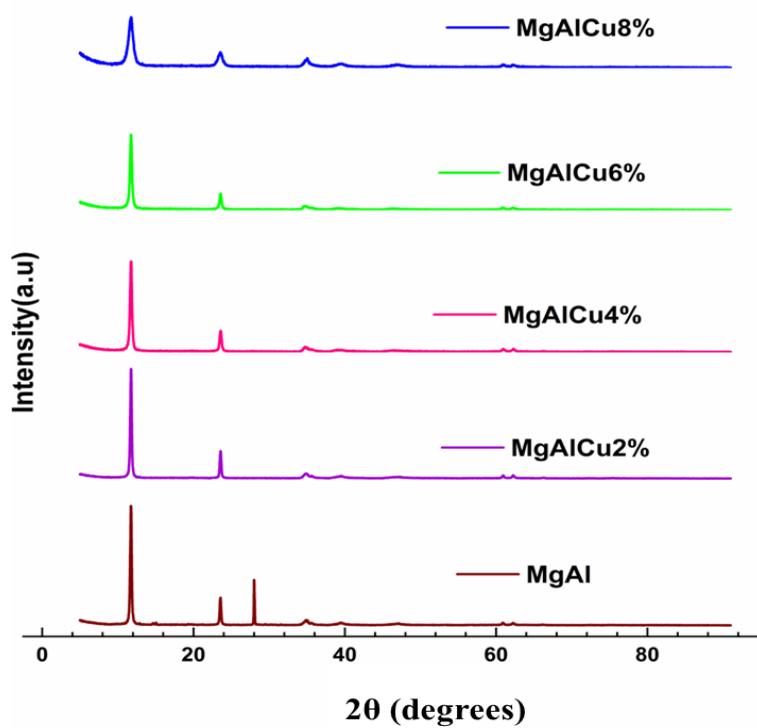
Le MgAl-LDH a montré une meilleure capacité d'adsorption que le CuAl-LDH, ce qui peut être attribué à sa plus grande stabilité structurale et à une meilleure surface spécifique après calcination. Cependant, afin d'améliorer encore l'efficacité d'adsorption du MgAl-LDH, une stratégie de dopage par le cuivre a été envisagée. L'introduction d'ions  $\text{Cu}^{2+}$  vise à associer la stabilité structurale du MgAl-LDH avec la réactivité chimique du cuivre, favorisant ainsi des interactions plus fortes avec les molécules organiques. Pour optimiser cette approche, plusieurs rapports de dopage en cuivre ont été étudiés, afin d'évaluer l'effet de la concentration de  $\text{Cu}^{2+}$  sur les performances d'adsorption et la stabilité du matériau.

##### **I.4.1. Discussion des Résultats de caractérisations**

###### **I.4.1.1. Analyse par DRX**

L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) des échantillons dopés au  $\text{Cu}^{2+}$  révèle la formation d'une phase de type HDL (hydrotalcite-like), **Figure I.7**, caractéristique des structures de type hydrotalcite (HT). Les diagrammes montrent des pics nets et bien définis aux faibles angles  $2\theta$

(notamment autour de  $11^\circ$ ,  $23^\circ$ ,  $34^\circ$  et  $60^\circ$ ), correspondant respectivement aux plans (003), (006), (012), (015), (018) et (110), typiques des LDH. Les valeurs de distances interplanes calculées pour  $d$  (003) et  $d$  (110) sont proches de 0,76 nm, en accord avec les valeurs rapportées dans la littérature pour des LDH intercalés par des anions borate [39]. La superposition des diagrammes DRX obtenus pour les échantillons MgAl dopés à différentes teneurs en Cu (wt : 2 %, 4 %, 6 %, 8 %) montre que les positions des pics restent inchangées par rapport au MgAl-LDH pur, ce qui indique que la structure cristalline du LDH est préservée et qu'aucune substitution directe des cations  $Mg^{2+}$  ou  $Al^{3+}$  par  $Cu^{2+}$  n'a eu lieu de manière significative. Toutefois, on observe une diminution progressive de l'intensité de certains pics, notamment autour de  $25^\circ$ , à mesure que le taux de  $Cu^{2+}$  augmente. Cela suggère une perturbation partielle de l'ordre cristallin, probablement due à l'introduction de  $Cu^{2+}$  dans la matrice sous forme de dopage non substitutif, affectant la cristallinité sans modifier la structure lamellaire globale.



**Figure I.7:** Diagrammes DRX du MgAl-LDH dopé à différentes teneurs en Cuivre

**II.4.1.2. Analyses par ATG/DTG**

L’analyse thermogravimétrique (ATG) des échantillons MgAl-LDH dopés à différents taux de Cu<sup>2+</sup> (Figure II.8) a révélé des profils similaires à ceux des matériaux de type hydrotalcite, avec quatre étapes principales de perte de masse observées entre la température ambiante et 700 °C. La première perte, autour de 150–160 °C, est liée à l’élimination de l’eau physiquement adsorbée et interlamellaire. La deuxième, jusqu’à 250 °C, correspond à la libération de l’eau plus fortement retenue. Une troisième perte marquée, entre 300 et 450 °C, est due à la déshydroxylation et à la décomposition partielle des anions carbonates, avec formation simultanée d’oxydes métalliques. Enfin, une perte soudaine au-delà de 570 °C est attribuée à la décarbonatation finale. L’analyse des courbes DTG montre également un déplacement progressif des pics vers des températures plus élevées et une augmentation globale des pertes de masse avec l’augmentation du taux de Cu<sup>2+</sup>, indiquant une influence significative du cuivre sur la stabilité thermique et la structure interne du matériau. Ces résultats suggèrent que le dopage en Cu<sup>2+</sup> modifie la répartition des espèces intercalées, renforce les interactions structurales, et affecte la température de transformation des phases actives.

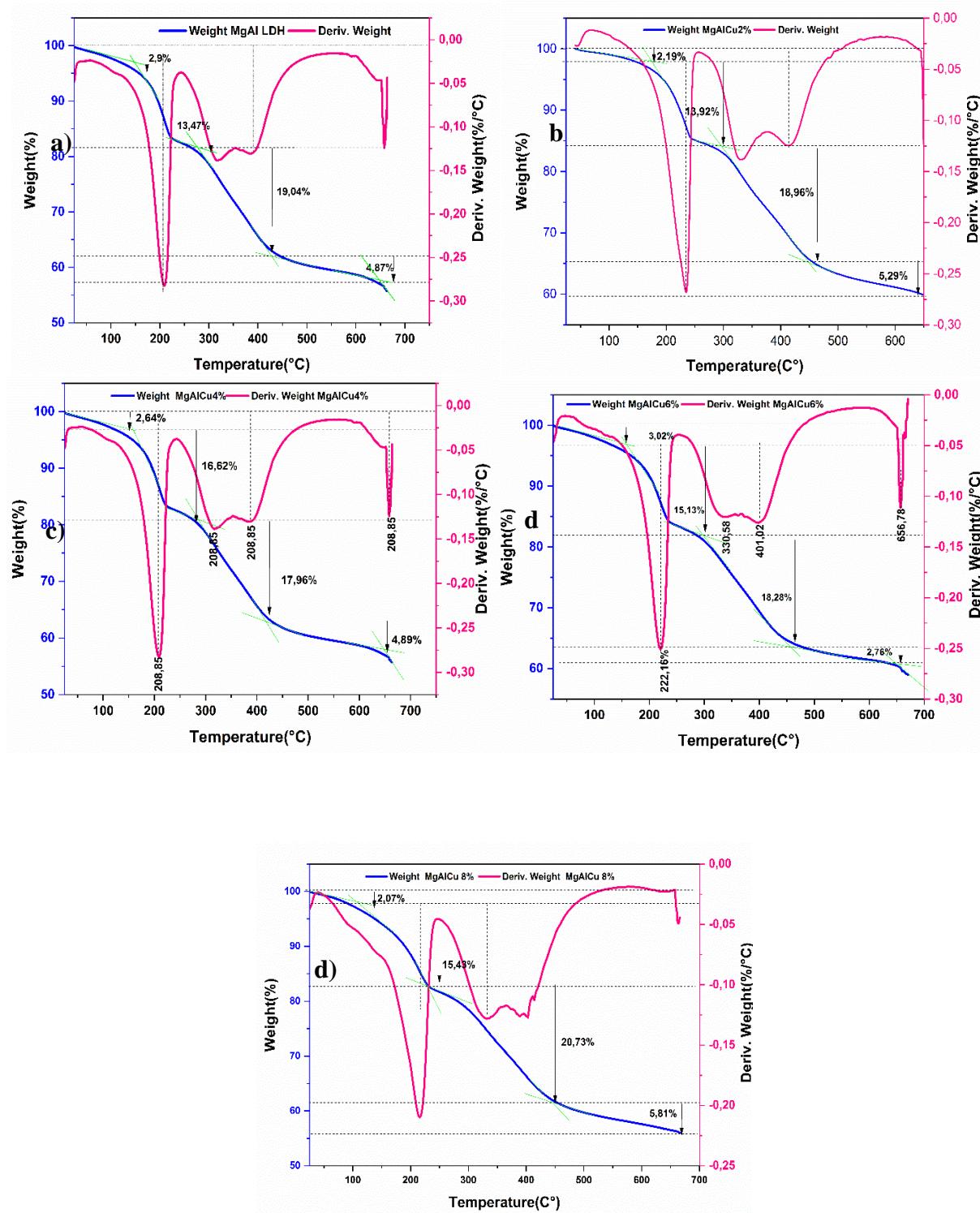
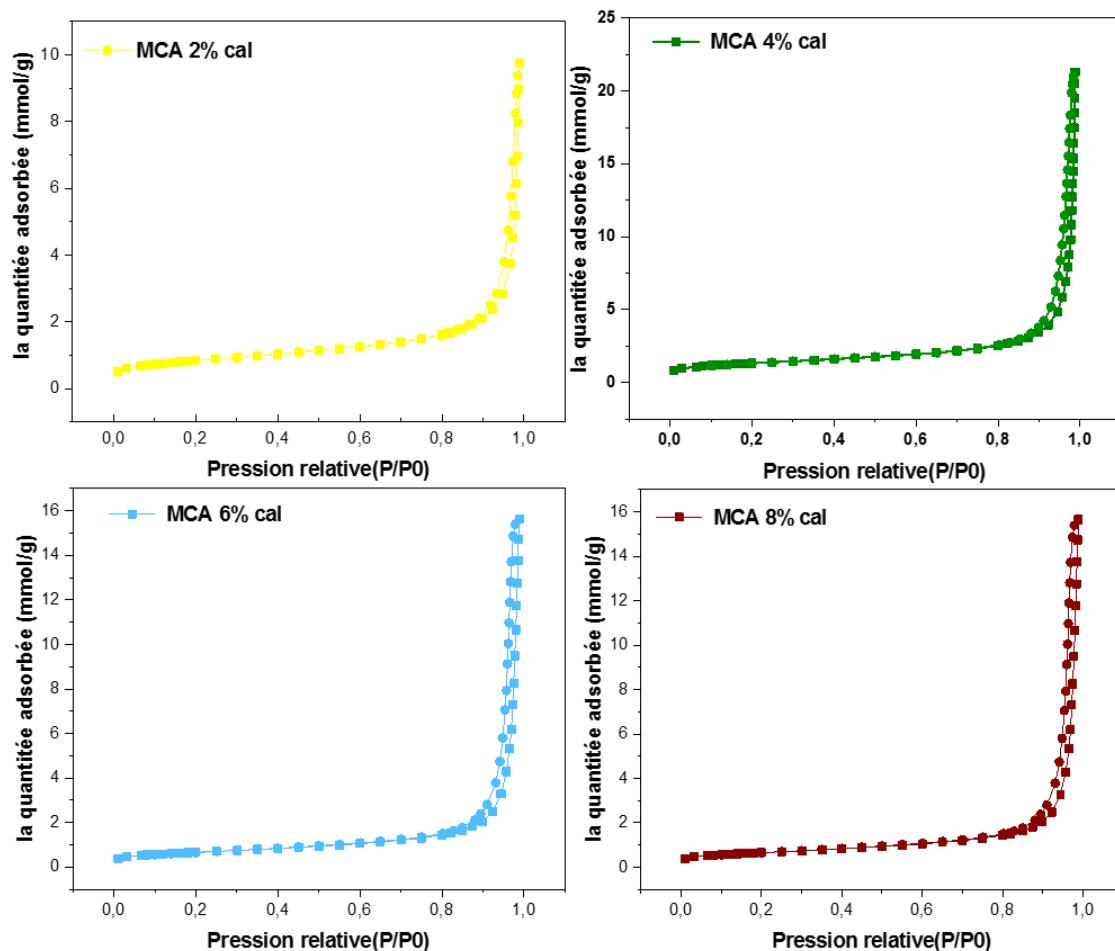


Figure I.8: Courbes thermogravimétriques (TG) et dérivées (DTG) des échantillons à la base de LDH

#### I.4.1.3. Analyses texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote)

Les isothermes d'adsorption–désorption d'azote des matériaux LDH et CLDH, ainsi que les distributions de taille des pores correspondantes (PSD), sont présentées dans la figure I.9.

Le Tableau II.2 regroupe les valeurs des surfaces spécifiques ( $S_{BET}$ ), les volumes des pores et leurs tailles moyennes. Selon la classification des isothermes proposée par Sing et al. [58], les isothermes obtenues peuvent être classées comme de type II, avec des boucles d'hystéresis de type H3 aux pressions relatives élevées ( $P/P_0$ ). Ce comportement est caractéristique des structures mésoporeuses constituées d'agrégrats non rigides de particules de forme lamellaire, formant des pores en forme de fente, de tailles et formes variables [58,59].



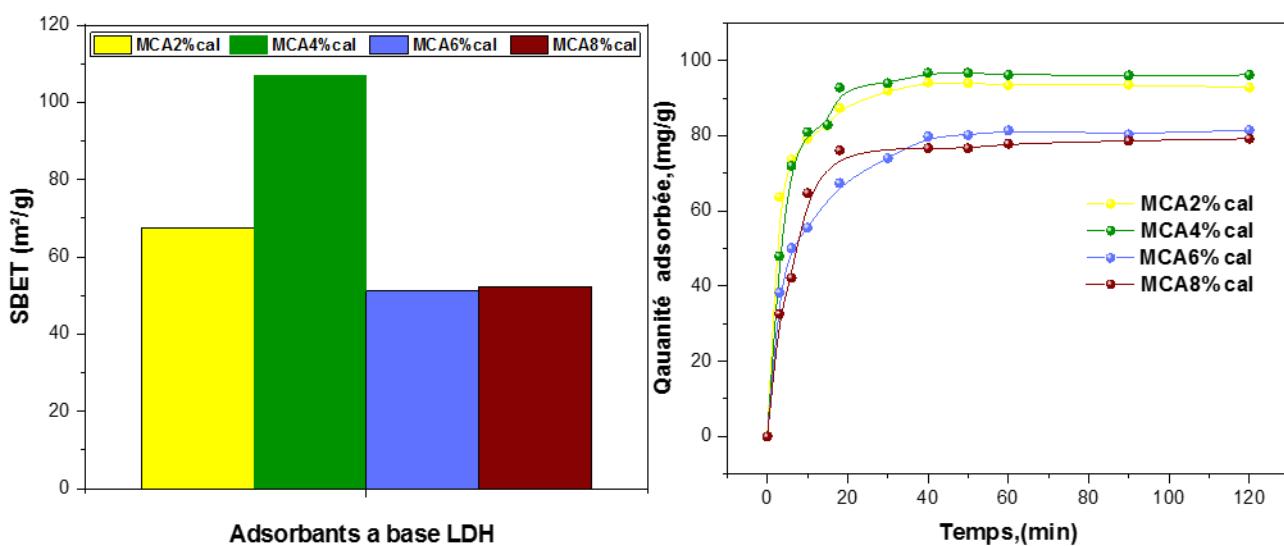
**Figure I.9:** Isothermes d'adsorption–désorption de l'azote pour tous les échantillons de LDH

**Tableau I.2:** Propriétés texturales (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote) des échantillons à base de LDH

Samples	<b>S<sub>BET</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>ext</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>S<sub>int</sub> (m<sup>2</sup>/g)</b>	<b>V<sub>mic</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>V<sub>p</sub> (cm<sup>3</sup>/g)</b>	<b>D<sub>p</sub>(nm)</b>
MCA 2% cal	67,4	52,5	15,0	0,0060	0,337	20,0
MCA 4% cal	107,0	80,1	26,9	0,0108	0,738	27,6
MCA 6% cal	51,1	47,0	4,1	0,0023	0,538	42,1
MCA 8% cal	52,2	48,1	4,1	0,0031	0,538	42,1

#### I.4.2. Etude d'adsorption de MO sur les différents MCA-O

Les expériences d'adsorption ont été réalisées en système discontinu agité. Pour chaque essai, 20 mg de chaque échantillon (MCA2%, MCA4%, MCA6% et MCA8%) ont été introduits dans un volume de 20 mL de solution. La concentration initiale du colorant méthyle orange (MO) était de 100 mg/L, avec un pH ajusté à 6. Le mélange a été agité à une température constante de 25 °C.



**Figure I.10:** a) la surface BET de différents LDH dopées au Cu, b) la quantité adsorbée de MO sur les adsorbants à base de LDH (Vsolution =20 mL, Co = 20 mg/L, m =20 mg, T = 25 °C, pH =6 et C<sub>0</sub>=100mg/L)

Plusieurs tests ont été menés afin d'évaluer l'efficacité d'adsorption du MO (**figure I.10**), en particulier avec le matériau le plus performant, le MCA4%. Grâce à ses excellentes propriétés adsorbantes, ce matériau a permis une élimination maximale du MO. L'incorporation de  $\text{Cu}^{2+}$  dans la matrice LDH a significativement amélioré la capacité d'adsorption du MAC 4%, atteignant 96,18 mg/g, et a également augmenté sa surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ), qui atteint  $107 \text{ m}^2/\text{g}$ , bien supérieure à celle des autres échantillons.

## **I.5. Traitement thermique d'adsorbants dopés au cuivre pour une amélioration de l'élimination du méthyle orange**

Étant donné que le matériau MgCuAl4 % (MCA) a démontré la meilleure capacité d'adsorption parmi tous les échantillons testés, une étude *comparative* plus approfondie a été entreprise entre ce matériau optimisé et le MgAl-LDH non dopé, utilisé comme référence. Cette comparaison vise à évaluer l'effet réel du dopage en cuivre sur les performances d'adsorption, à travers l'analyse des isothermes, de la cinétique, ainsi que des mécanismes d'interaction avec le méthyle orange.

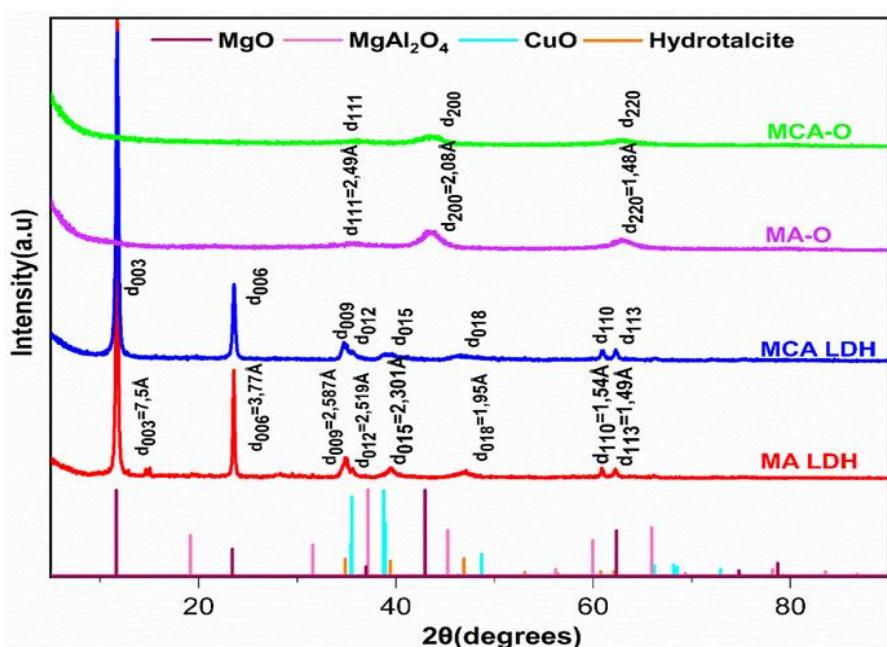
### **I.5.1. Discussion des Résultats de caractérisations**

Dans cette optique, une analyse détaillée a été menée pour chaque caractérisation (DRX, IRTF, ATG/DTG, BET, adsorption) afin de comparer de manière approfondie le matériau dopé MgCuAl 4 % LDH (MCA) au MgAl-LDH pur (MA LDH). Cette approche permet non seulement de mettre en évidence l'impact structurel et textural du dopage en  $\text{Cu}^{2+}$ , mais aussi d'identifier les paramètres influençant directement la capacité d'adsorption. Chaque technique apporte des informations complémentaires sur la structure cristalline, les groupes fonctionnels, la stabilité thermique, la porosité et l'efficacité d'élimination du méthyle orange.

#### **I.5.1.1. Analyses par DRX**

**La figure I.11** présente le diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des précurseurs de LDH et de leurs oxydes dérivés. Les diffractogrammes des échantillons non calcinés ont montré un niveau élevé de cristallinité, ce qui indique que les échantillons de LDH possèdent une structure

lamellaire bien organisée. Pour MCA-LDH, la phase lamellaire est accompagnée d'une petite quantité d'oxyde de cuivre CuO monoclinique (1,2 %) (JPCDS 01-089-5899) ainsi que de traces de MgO (0,3 %) (JPCDS 98-064-2713) et de  $(\text{Cu})_2\text{O}$  (0,3 %) (JPCD 00-005-0667), tandis que MA-O est composé d'une phase d'hydrotalcite quasiment pure (99,99 %). Les pics caractéristiques symétriques et asymétriques à  $11,44^\circ$ ,  $23,92^\circ$ ,  $60,85^\circ$ ,  $62,37^\circ$  correspondant aux plans (003), (006), (110), (113) et (009), (015), (018) respectivement , sont conformes à ceux de la phase rhomboédrique hydrotalcite-syn (JPCDS 01-089-0460).



**Figure I.11** Diffractogramme DRX des adsorbants à base de LDH

Les équations de Bragg ont été utilisées pour calculer la distance inter-cationique de LDH, l'épaisseur interlamellaire et Debye-Scherrer a été utilisées pour calculer la taille des cristallites. Une diminution de tous les paramètres calculés a été observée avec le dopage au cuivre, comme indiqué dans le **Tableau I.3**. Étant donné que le rayon atomique du magnésium est inférieur à celui du cuivre, un comportement inverse devrait normalement être observé pour les paramètres « a » et « c ». Cela est dû à l'effet dit de Jahn-Teller causé par les dislocations de bord présentes dans le Cu. La présence de Cu tend à inhiber la croissance des cristallites d'hydrotalcite, entraînant ainsi une diminution de leur taille. En effet, l'espacement interplanaire (d-spacing) déterminé était d'environ  $7,53 \text{ \AA}$ , ce qui est cohérent

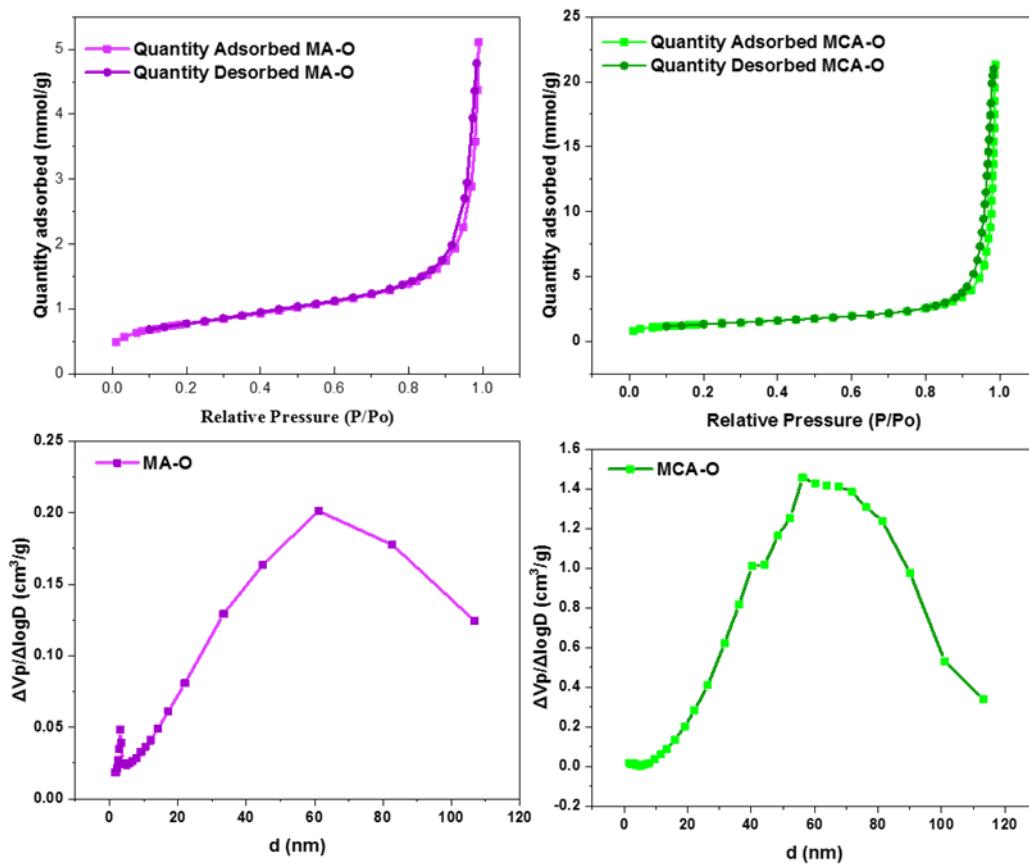
avec la présence de carbonates en configuration verticale dans l'espace interlamellaire. Les diagrammes DRX des échantillons d'oxydes mixtes obtenus après décomposition thermique des LDH bruts et dopés au Cu ont également été examinés (**Figure I.11**). Une disparition complète des pics caractéristiques de la structure lamellaire a été observée. Une structure quasiment amorphe a été détectée pour les deux échantillons d'oxydes mixtes. Lors de la décomposition modérée des LDH, la libération complète des carbonates stables ne s'était pas encore produite. À 500°C, un oxyde mixte s'est formé suite à la décomposition de la phase LDH. Toutefois, les espèces  $\text{CO}_3^{2-}$  sont encore présentes dans la structure formée, ce qui a conduit à la formation d'oxydes solides de cristallinité réduite. Les pics caractéristiques observés pour MA-O ont été attribués à la phase amorphe cubique de périclase, MgO. Des traces d'alumine  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (0,1 %) et de spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (0,2 %) (JPCD 21-1152) ont également été détectées. Cependant, la fraction massique de MgO a été réduite d'environ 30 % après le dopage au cuivre . La présence de Cu a favorisé la formation de la phase de type spinelle  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  (21,2 %) ainsi que des phases séparées de CuO (8,6 %), en plus de la phase MgO (70,3 %). L'incorporation du Cu dans le précurseur de LDH a conduit à la formation de cristallites d'oxyde plus petits (voir Tableau I.3). La taille moyenne était d'environ 47,1 nm pour l'échantillon non dopé, contre 27,9 nm pour l'échantillon dopé.

**Tableau I.3.** Paramètres calculés à partir des analyses DRX

samples	$a$ (Å)	$c$ (Å)	Crystallite Size(Å)	Phase percentage(% Wt)				
				LDH	MgO	CuO	$\text{MgAl}_2\text{O}_4$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
MA – LDH	3.04	22.626	471	99.99	0.01	-	-	-
MCA – LDH	3.038	22.612	279	98.2	03	1.2	0.3	0.1
MA – O	-	-	113.8	-	99.7	-	0.2	0.1
MCA – O	-	-	113.5	-	70.3	8.6	21.2	0.1

**I.5.1.2. Analyse texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote)**

Les propriétés texturales des échantillons de LDH décomposés thermiquement ont été déterminées par physisorption d'azote ( $N_2$ ). Les courbes d'isothermes ainsi que la distribution du volume des pores sont présentées dans la **Figure I.12**. Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes des oxydes mixtes dérivés de LDH correspondent au type II, accompagnées d'une boucle d'hystérésis de type H3. Les deux oxydes mixtes présentent une structure mésoporeuse, constituée d'agrégats non rigides de particules en forme de plaques, ce qui donne lieu à des pores en forme de fente, dont la taille et la forme varient [95]-96]. Le volume des pores des deux matériaux est majoritairement concentré autour d'un diamètre moyen de 60 nm. L'oxyde mixte non modifié (MA-O) présente deux populations distinctes de volumes de pores, dont une avec une très faible concentration autour d'un diamètre moyen d'environ 1 nm, ce qui indique la présence de micropores. Ce résultat est en accord avec les courbes inclinées observées à basse pression relative. En revanche, pour l'échantillon MCA-O, une seule population dominante de pores de grand volume a été détectée, sans indication significative de microporosité.



**Figure I.12 :** Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> du CLDH.

La substitution partielle du magnésium (Mg) par le cuivre (Cu) a permis d'améliorer l'ensemble des paramètres texturaux de l'oxyde mixte final obtenu à partir du LDH (**Tableau I.4**). La surface spécifique, les surfaces internes et externes, ainsi que le diamètre des pores ont été augmentés de plus de 50 %. Cette amélioration a été rendue possible par l'augmentation du volume poreux, passé de 0,167 cm<sup>3</sup>/g à 0,715 cm<sup>3</sup>/g. L'incorporation du cuivre dans la structure du LDH a entraîné la formation d'un type de cristallite différent, présentant un taux élevé de défauts structuraux.

**Tableau I.4 :** Paramètres texturaux déterminés par physisorption d'azote

Samples	$S_{BET}(m^2)$	$S_{ext}(m^2/g)$	$S_{int}(m^2/g)$	$V_{mic}(cm^3/g)$	$V_p(cm^3/g)$	$D_p(nm)$
MA - O	60,8	44,3	16,6	0,0073	0,176	11,6
MCA - O	107,0	80,1	26,9	0,0108	0,738	27,6

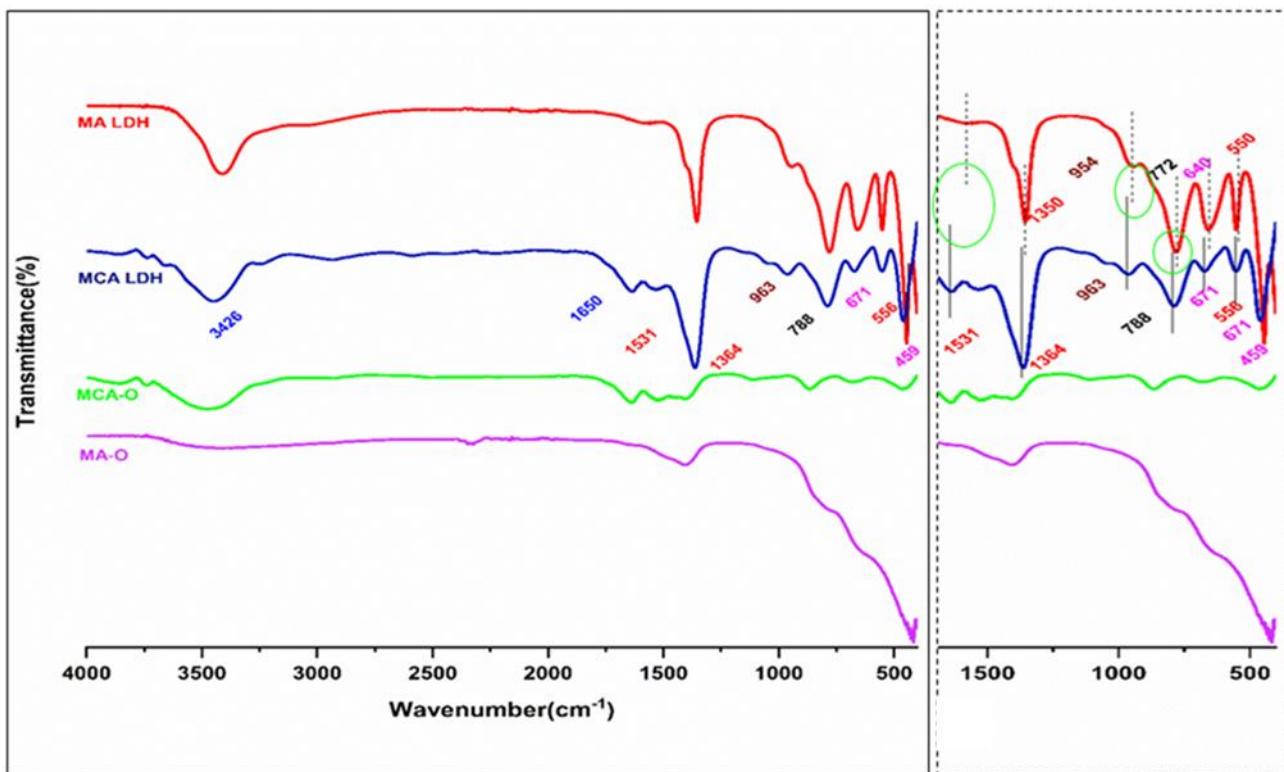
**I.5.1. 3.Analyse IRTF**

Les spectres IRTF des LDH et de leurs oxydes dérivés sont présentés dans la **Figure I.13**.

Pour les LDH, les modes d'étirement de la liaison O–H dans les couches de type brucite ainsi que ceux de l'eau physiquement adsorbée sont mis en évidence par la présence d'une large bande située autour de 3413–3426 cm<sup>-1</sup> [97]. La bande faible observée entre 1612 et 1630 cm<sup>-1</sup> pour l'échantillon MCA est également attribuée à la vibration de flexion des molécules d'eau situées dans l'espace interfoliaire du LDH [98]. Le pic net et symétrique à 1364 cm<sup>-1</sup> est associé aux vibrations des anions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) intercalés, sous forme chélatante ou pontante [99]. Pour l'échantillon MCA-O, ce pic est accompagné d'un épaulement autour de 1357–1364 cm<sup>-1</sup>, suggérant la présence de carbonates monodentates. En effet, les liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau et les anions carbonates interfoliaires sont responsables de la bande étroite à 3050 cm<sup>-1</sup>. La Figure I.13 montre également les vibrations de flexion hors plan et dans le plan des anions carbonates à la longueur d'onde de 772 cm<sup>-1</sup> [100]. Toutes les positions des pics associés aux carbonates sont déplacées vers des valeurs plus élevées en présence de Cu dans la structure solide. Cela suggère que la charge positive périodique du cuivre (Cu<sup>2+</sup>), dans un plan LDH élargi, exerce un effet stabilisant plus important sur les anions carbonates. D'autres absorbances situées entre 500 et 1000 cm<sup>-1</sup> sont liées aux liaisons métal–oxygène. Les bandes situées aux alentours de 963 cm<sup>-1</sup> et 949 cm<sup>-1</sup> sont attribuées aux vibrations Al–OH. En revanche, les pics observés à 788 cm<sup>-1</sup> et 664 cm<sup>-1</sup> dans les deux LDH pourraient correspondre à des vibrations Mg–O–Al et M–O–M' (avec M, M' = Mg ou Cu) [101-103]. Pour l'échantillon de LDH dopé, les modes de translation des groupes oxygénés, influencés par les cations Cu<sup>2+</sup>, pourraient être responsables du déplacement de la dernière bande.

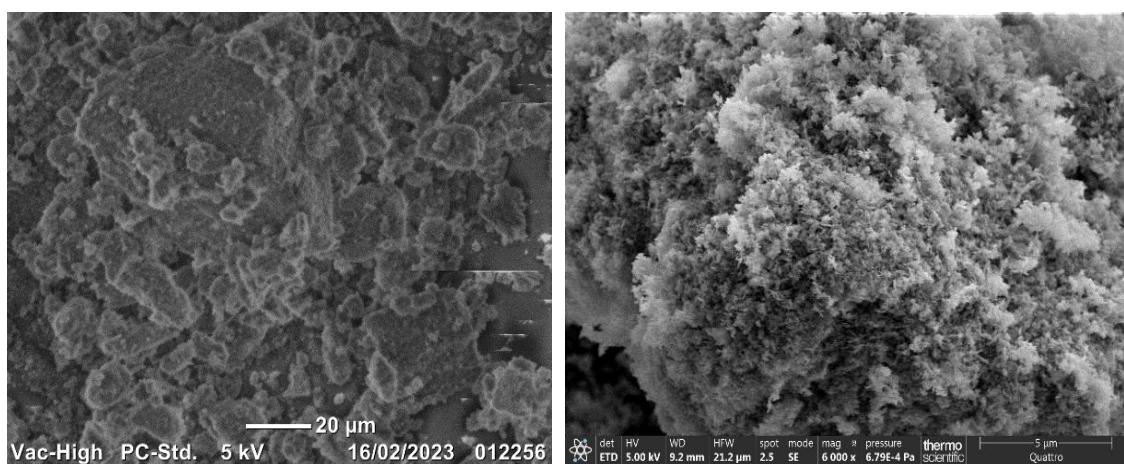
La décomposition thermique des échantillons de LDH a été réalisée dans le but de détruire la structure lamellaire et de favoriser le départ des carbonates et de l'eau. Après traitement thermique, le signal correspondant aux carbonates dans les spectres du MA-LDH et du MCA-LDH est relativement atténué, tandis que le pic des groupes hydroxyles a disparu. Cependant, pour l'oxyde mixte contenant

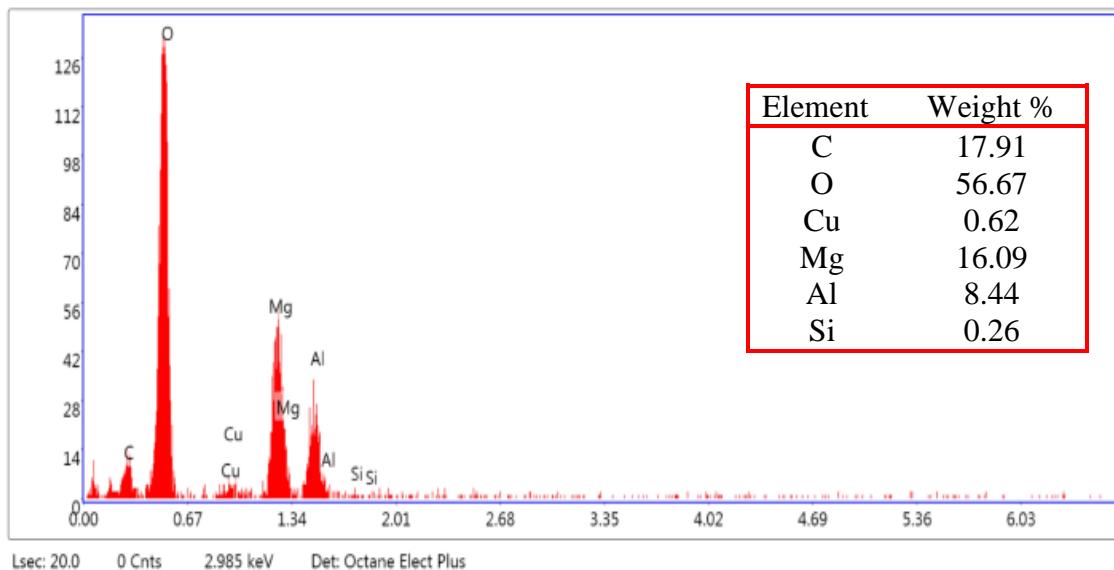
du cuivre, bien que l'intensité des bandes caractéristiques du LDH ait diminué, la plupart des modes vibrationnels observés ont été conservés. Cela indique que plus le carbonate est stable, plus il est difficile à éliminer.



**Figure I.13:** Spectres IRTF des adsorbants à base de LDH.

La morphologie du précurseur MCA-LDH et de son oxyde dérivé a été observée par microscopie électronique à balayage (MEB) (**Figure I.13**).





**Figure I.14:** images MEB de a) MCA-LDH, b) MCA-O and c) EDX de MCA-O.

#### I.5.1.4. Analyse par MEB

L'imagerie MEB du LDH montre des agrégats agglomérés de manière aléatoire, avec la formation d'une surface rugueuse constituée de feuillets superposés. Après le traitement thermique, l'ensemble de la structure est fragmenté en parties plus petites et a subi un processus de frittage, ce qui a entraîné la formation de vides contribuant à la structure mésoporeuse et microporeuse. Pour l'échantillon MCA–O, l'élément luminescent (attribué à la présence de cuivre) n'est pas uniformément dispersé sur la surface observée, ce qui suggère une distribution non homogène des phases de cuivre formées. La cartographie EDX a permis de visualiser la répartition des différents éléments au sein de l'échantillon calciné. Le matériau traité thermiquement contient une quantité significative de carbone, ce qui est cohérent avec les résultats de l'analyse TGA-DSC (figure I.15), indiquant la présence résiduelle de carbonates dans l'oxyde final. Le rapport molaire Mg/Al obtenu (2:1) est proche du rapport nominal, confirmant la bonne conservation de la structure. En revanche, le pourcentage en Cu/Mg est nettement inférieur au pourcentage théorique de 4 %, ce qui signifie que le cuivre n'est pas uniformément distribué et pourrait être présent dans des couches séparées à l'intérieur de la structure de l'oxyde.

### I.5.1.5. Analyses par XRF

La teneur en métaux des oxydes mixtes dérivés des LDH a été analysée par fluorescence des rayons X (XRF) (**Tableau I.5**). Les principaux produits issus de la calcination à 500 °C des LDH sont le MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> et CuO, correspondant à un haut degré d'oxydation des trois métaux. Le rapport Mg<sup>2+</sup>/Al<sup>3+</sup> reste inchangé entre les échantillons non dopés et ceux dopés au cuivre, indiquant une synthèse réussie et la bonne incorporation du cuivre. Toutefois, la teneur en cuivre dans l'échantillon MCA-O mesurée par XRF est proche de la valeur théorique, mais légèrement inférieure et différente de celle obtenue par MEB-EDX. Cela pourrait indiquer que le cuivre a partiellement remplacé le magnésium dans les couches d'hydrotalcite, ou qu'il n'a pas été incorporé, étant soit très dispersé, soit présent sous forme amorphe.

**Tableau I.5** : la composition chimique des oxydes mixtes *MA – O* et *MCA – O*

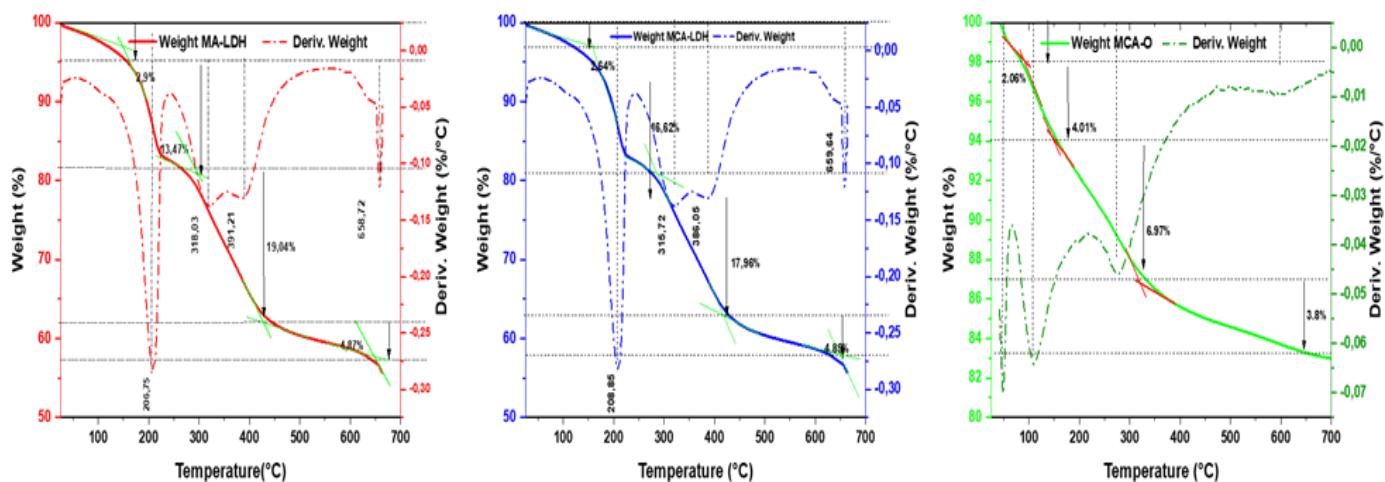
Samples	MgO	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CuO	Mg/Al (mol/mol)	Cu/Mg mol	(%, mol)
<i>MA – LDH</i>	56.07	43.93	-	1.63	-	
<i>MCA – LDH</i>	54.07	42.21	3.72	1.63	3.59	

### I.5.1.6. Analyses par ATG

Les courbes TGA-DSC des LDH formés étaient similaires et présentaient la même tendance de perte de masse en fonction de la température (**Figure I.15**). En particulier, quatre étapes de transition endothermique accompagnées d'une perte de masse significative ont été enregistrées entre la température ambiante et 700 °C. La première étape de perte de masse, entre 25 et 160 °C, est liée à l'élimination des molécules d'eau physisorbées. Cette perte de masse est en accord avec les données précédemment rapportées par M. Haraketi et al. [95]. Ensuite, les molécules d'eau présentes dans l'espace interlamellaire sont libérées, entraînant une perte de masse observée d'environ 13 à 16 % entre 200 et 250 °C. La troisième étape implique la perte complète des anions intercalaires, la dégradation

des groupes hydroxyles dans les couches de type brucite du LDH et la décomposition des anions carbonates en  $\text{CO}_2$ . Cela entraîne une perte de masse d'environ 17 à 19 %. La dernière étape, survenant à des températures élevées (au-dessus de 570 °C et jusqu'à 700 °C), est attribuée à la décarbonatation complète et à la formation d'une structure d'oxyde mixte pur. Les seules différences importantes observées dans les analyses TGA-DSC apparaissent dans la troisième plage, autour de 290 à 450 °C. Comparée au LDH pur, la transition thermique complexe observée pour l'échantillon dopé au cuivre est supposée être due à la transformation de la cuprite  $\text{Cu}_2\text{O}$  en  $\text{CuO}$ , accompagnée de la décomposition des carbonates et de la formation d'un oxyde mixte amorphe [96].

En effet, la courbe TGA de l'échantillon MCA-O confirme que les carbonates demeurent présents dans l'échantillon. Une perte de masse continue de 18 % est observée entre la température ambiante et 800 °C, avec l'apparition de trois états de transition. Ceux-ci sont probablement dus à la libération de l'eau adsorbée lors du stockage des molécules d'eau par le magnésium hydrophile, à la déhydroxylation des hydroxydes et à la libération des carbonates restants après la calcination, ce qui conduit à un matériau complètement amorphe.



**Figure I.15:** Courbes ATG/DTG des adsorbants à base de LDH

### I.5.2. Comportement d'adsorption et études cinétiques

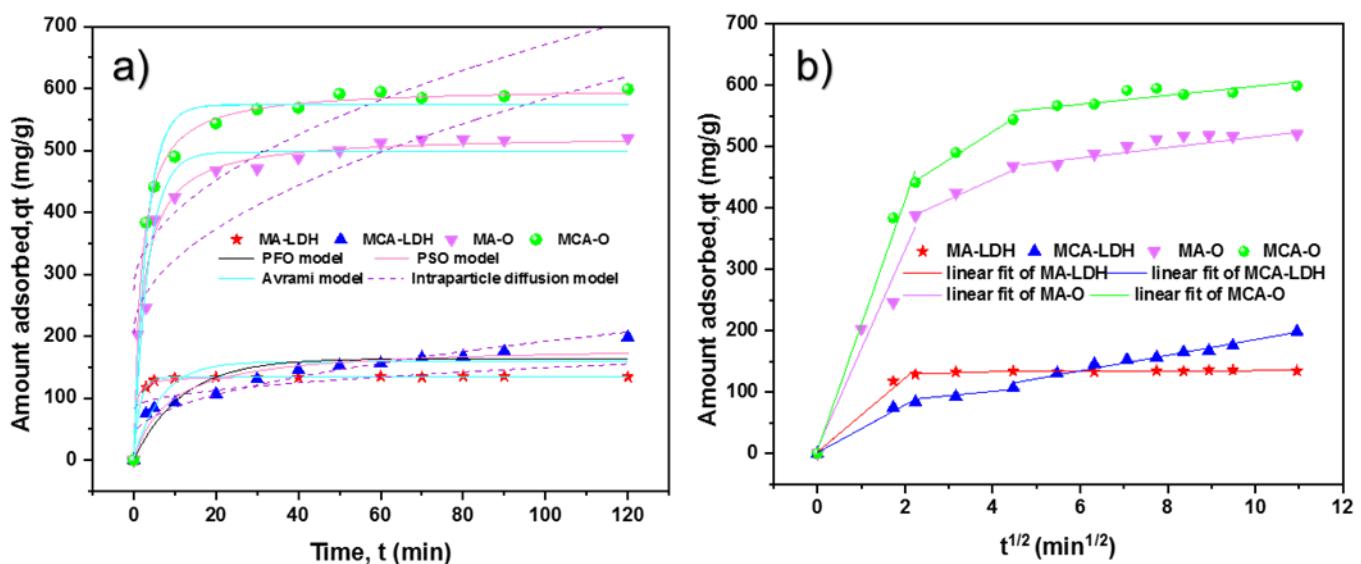
Des tests d'adsorption préliminaires ont été réalisés en étudiant la capacité d'adsorption en fonction du temps, avec une concentration initiale de MO (méthyl orange) de 600 mg/L, afin d'identifier

le matériau adsorbant le plus efficace (**Figure I.16**). L'adsorption du MO sur le précurseur LDH a atteint l'équilibre avant celle observée sur les adsorbants à base d'oxydes mixtes. Les sites disponibles dans le LDH se trouvent principalement en surface externe et superficielle. En revanche, le MO diffuse en grande quantité à la fois à la surface externe et dans les mésopores internes des oxydes mixtes. Les échantillons d'oxydes mixtes ont montré de bien meilleures performances que les LDH non calciné. La rétention totale du MO a été obtenue avec l'échantillon MCA-O (600 mg/g), suivi de MA-O (200 mg/g). Cependant, les deux précurseurs LDH ont présenté de faibles performances, avec une capacité d'adsorption inférieure à 200 mg/g. Les LDH bruts présentent de faibles propriétés texturales par rapport à leurs dérivés oxydes. Les groupes azotés et sulfoniques des molécules du colorant MO peuvent être attirés par le squelette du LDH en formant des liaisons hydrogène avec les groupes hydroxyles ou directement avec les cations métalliques des tétraèdres. Toutefois, l'espace interlamellaire est occupé par des carbonates anioniques, ce qui constitue la principale cause de la faible surface spécifique du matériau, générant des forces répulsives.

La décomposition du LDH en différentes phases oxydées favorise le transfert de charge entre le MO et la surface de l'adsorbant grâce à l'amélioration des propriétés texturales. En ce qui concerne la composition des échantillons, l'efficacité d'adsorption a été renforcée par le dopage au cuivre . Pour les échantillons oxydés, la présence de Cu a conduit au développement d'une surface spécifique plus élevée. De plus, un échange électronique plus important s'est produit entre les charges cationiques de la surface de MCA-O et les groupes anioniques du colorant, en raison de l'énergie d'ionisation plus élevée du Cu, liée à ses orbitales d. C'est la principale raison des fortes capacités d'adsorption observées avec le dopage au cuivre.

Les courbes cinétiques obtenues pour les échantillons étudiés ont été modélisées à l'aide des modèles du pseudo-premier ordre (PFO), pseudo-deuxième ordre (PSO), diffusion intraparticulaire et du modèle d'Avrami (**Figure I.16 a**). Les cinétiques d'adsorption pour les deux oxydes mixtes étaient en bon accord avec le modèle PSO, comme l'indiquent les coefficients de corrélation  $R^2$  (0,997) et la

valeur AIC (59,62) (**Tableau I.5**). Néanmoins, les résultats cinétiques pour MA-LDH et MCA-LDH correspondaient respectivement aux modèles PFO et de diffusion intraparticulaire. La chimisorption constituait l'étape limitante pour l'adsorption du MO sur les oxydes mixtes. En revanche, la diffusion externe et la complexation interne représentaient les étapes limitantes pour les LDH. En effet, le facteur  $n$  du modèle d'Avrami était proche de 1 pour MA-LDH, ce qui soutient la cinétique de type PFO pour l'adsorption du MO sur l'échantillon stratifié. Cela suggère un mécanisme dynamique différent pour l'adsorption du MO sur cet échantillon.



**Figure I.16:** a) Modélisation cinétique et du transfert de masse de l'adsorption du MO sur les adsorbants base de LDH b) Paramètres de diffusion intraparticulaire (fit linéaire) pour l'adsorption du MO sur les échantillons préparés ( $T = 25^\circ\text{C}$ ,  $V = 200 \text{ mL}$ ,  $C = 600 \text{ mg/L}$ ,  $m = 20 \text{ mg}$ , et vitesse d'agitation = 250 rpm)

Afin d'établir le mécanisme de transfert de masse de l'adsorption du MO sur les échantillons préparés, les courbes linéaires de diffusion intraparticulaire ont également été tracées et ajustées (**Figure I.16 b**). Seules deux étapes de diffusion ont été observées pour les échantillons LDH, tandis que trois étapes ont été identifiées pour les oxydes mixtes. La diffusion des molécules de MO est un processus en plusieurs étapes. La première étape correspond à la diffusion externe et à la diffusion en surface du MO depuis la phase liquide jusqu'à la surface de l'adsorbant. Elle s'est révélée plus rapide dans le cas des oxydes dérivés des LDH. Les bonnes propriétés texturales des oxydes mixtes facilitent la diffusion du liquide

par rapport aux LDH, permettant au MO de mieux pénétrer et améliorant ainsi la performance d'adsorption. De plus, les forces motrices importantes et l'abondance de sites disponibles sont les principaux facteurs contribuant à cette première étape cinétique. La deuxième étape concerne la diffusion du MO à l'intérieur des mésopores. Cette étape n'a pas été distinguée pour les LDH, car leur surface externe représente la totalité de la surface spécifique. En revanche, pour les oxydes mixtes, la vitesse de diffusion était plus élevée avec le dopage au Cu, en raison de la présence de grands diamètres et volumes mésoporeux. En effet, pour les échantillons dérivés de LDH, la valeur de  $kd_2$  était inférieure à celle de  $kd_1$ , ce qui indique que la diffusion externe était plus rapide que la diffusion intraparticulaire. La dernière étape correspond à l'équilibre d'adsorption. Globalement, une diminution progressive de la constante de diffusion a été observée. Il était évident que la valeur de k pour MA-LDH était proche de zéro, ce qui montre que la diffusion dans les pores n'était pas l'étape limitante pour l'adsorption du MO sur cet échantillon. En revanche, la valeur de k du MCA-LDH pour la dernière étape était très élevée, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire était l'étape cinétique limitante. Pour cette étape, les valeurs de k étaient plus faibles en présence de Cu pour les LDH, tandis que l'effet inverse était observé pour les oxydes. Il est possible que le dopage au Cu dans la phase LDH occupe l'espace interlamellaire, réduisant ainsi la vitesse de diffusion. Cependant, dans le cas des oxydes mixtes, la présence de Cu dans la structure du matériau favorise la génération de défauts et de vides, ce qui a favorisé une diffusion externe rapide du MO.

**Tableau I.6 :** Paramètres cinétiques calculés des adsorbants à base de LDH

	Samples	<i>MA – LDH</i>	<i>MCA – LDH</i>	<i>MA – O</i>	<i>MCA – O</i>
Models					
<i>PFO model</i>	$C_0(mg/L)$	600	600	600	600
	$q_{exp}(mg/g)$	134.0	198.7	520.0	598.8
	$q_e(mg/g)$	134.0	163.9	497.7	573.9
	$k_1(min^{-1})$	0.687	0.085	0.280	0.313
	$R^2$	0.999	0.954	0.954	0.975
<i>PSO model</i>	$AIC$	5.67	85.99	104.55	85.99
	$q_e(mg/g)$	135.7	184.4	524.7	601.9
	$k_2(g mg^{-1}min^{-1})$	0.0187	$6.40 * 10^{-4}$	$8.4 * 10^{-4}$	9.043
	$R^2$	0.998	0.920	0.979	0.997
<i>Avrami model</i>	$AIC$	17.45	77.20	93.01	59.62
	$q_{Av}$	134.0	137.4	497.6	573.3
	$k_{Av}$	0.822	37.543	0.500	573.9
	$n_{Av}$	0.829	37.548	0.561	0.559
	$R^2$	0.999	0.402	0.950	0.972
<i>Intraparticle diffusion model</i>	$AIC$	10.39	106.52	108.60	90.70
	$k_{in}(mg g^{-1}min^{-0.5})$	6.57	15.61	38.00	39.68
	$C_{in}$		83.3	35.7	203.2
<i>Nonlinear fit</i>	$R^2$		0.287	0.934	0.687
	$AIC$		90.33	74.80	131.38
					120.03

**Tableau I.7:** Paramètres de diffusion intraparticulaire fit linéaire) pour l'adsorption du MO sur les échantillons préparés

Echantillons	model Intraparticle de diffusion								I.5.3.
	Etape1			Etape2			Etape3		Étude
	$k_{d1}$	$C_1$	$R^2$	$k_{d2}$	$C_2$	$R^2$	$k_{d3}$	$C_3$	
MA-LDH	60.2	2.4	0.962	-	-	-	0.96	2.2	124.4
MCA-LDH	38.9	1.3	0.971	-	-	-	0.97	60.4	60.4
MA-O	161.2	8.8	0.936	22.6	320.5	0.673	9.5	428.6	0.836
MCA-O	203.6	5.7	0.981	45.5	342.1	0.990	7.4	524.1	0.674

### d'optimisation

Dans cette section, une étude d'optimisation a été conduite afin de déterminer les conditions opératoires optimales pour l'adsorption du colorant méthyle orange (MO) sur l'adsorbant MCA-O, identifié précédemment comme étant le plus performant. Pour ce faire, l'influence de plusieurs facteurs,

notamment le pH de la solution et le rapport solide/liquide, a été examinée, en combinant une approche expérimentale systématique avec une modélisation statistique basée sur la méthodologie de surface de réponse (Response Surface Methodology, RSM) appliquée selon le plan de Box-Behnken (BBB).

### I.5.3.1. plan expérimental selon la méthodologie de Box-Behnken (BBB)

Avant d'aborder les résultats expérimentaux, il convient de présenter les fondements théoriques de la RSM et du plan de Box-Behnken.

La méthodologie de surface de réponse est une technique d'optimisation expérimentale permettant de modéliser les relations entre plusieurs variables indépendantes et une ou plusieurs réponses mesurables. Elle repose sur la construction de modèles empiriques, généralement polynomiaux du second degré, pour explorer les effets individuels, quadratiques et d'interaction entre les facteurs.

Le plan de Box-Behnken est spécifiquement conçu pour l'ajustement de surfaces quadratiques tout en minimisant le nombre d'expériences nécessaires[104], grâce à une combinaison appropriée de niveaux factoriels. Ce plan est particulièrement adapté aux études d'optimisation dans les procédés d'adsorption[105] en raison de sa capacité à détecter efficacement les interactions entre variables. Dans cette étude, trois variables indépendantes ont été sélectionnées : le pH de la solution (A), la dose d'adsorbant (B) et la concentration initiale de colorant (C). Chaque facteur a été examiné à trois niveaux codés (-1, 0, +1), comme détaillé dans le **Tableau I.8**. L'ajustement du modèle s'est fait à l'aide d'une régression non linéaire aboutissant à l'établissement d'un modèle quadratique exprimé par l'équation suivante :

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq.14})$$

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i X_i + \sum \beta_{ii} X_i^2 + \sum \beta_{ij} X_i X_j \quad (\text{Eq.15})$$

où Y représente la réponse étudiée (capacité d'adsorption),  $\beta_0$  est le terme constant,  $\beta_i$  les coefficients linéaires,  $\beta_{ii}$  les coefficients quadratiques, et  $\beta_{ij}$  les coefficients d'interaction, tandis que  $X_i$  et  $X_j$  désignent les valeurs codées des facteurs indépendants.

## Partie II

## Chapitre I : Les hydroxydes double lamellaires

**Tableau I.8 :** Plages codées et réelles des variables indépendantes et de leurs niveaux .

Codes	Facteurs	niveau 1(-1)	niveau 2(0)	niveau 3(+1)
A	pH	4	6	8
B	Masse d'adsorbant (mg)	20	35	50
C	concentration initial (mg/l)	10	55	100

L'ensemble du plan expérimental selon la méthodologie de Box-Behnken est présenté dans le **Tableau I.9**. Une analyse de variance (ANOVA) a été réalisée afin de valider la significativité du modèle obtenu, en évaluant les critères statistiques tels que la valeur de Fisher (F-value), le coefficient de corrélation ( $R^2$ ) et la valeur p (p-value).

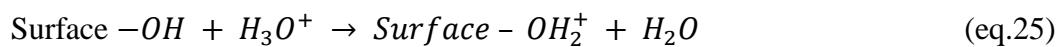
**Tableau I.9 :** Analyse de la variance (ANOVA) de la capacité d'adsorption du LDH.

Source	Somme des carrés	df	Carré moyen	F- valeur	P- valeur	Remarques
Modèle	9508.46	9	1056.50	67.21	0.0001	Significatif
A-pH	0.1035	1	0.1035	0.0066	0.9385	Insignifiante
B- masse d'adsorbent	1945.63	1	1945.63	123.77	0.0001	Significatif
C- concentration Initial	6618.83	1	6618.83	421.04	<0.0001	Significatif
AB	0.2304	1	0.2304	0.0147	0.9084	Insignifiante
AC	0.2970	1	0.2970	0.0189	0.8960	Significatif
BC	782.32	1	782.32	49.77	0.0009	Significant
$A^2$	0.5461	1	0.5461	0.0347	0.8595	Insignifiante
B <sup>2</sup>	158.51	1	158.51	10.08	0.0247	Significatif
$C^2$	0.3791	1	0.3791	0.0241	0.8827	Insignifiante
Résidu	78.60	5	15.72			

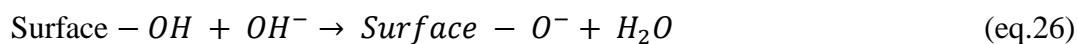
#### I.5.4. Résultats d'étude d'optimisation ainsi que les paramètres d'adsorption

Après avoir établi le plan expérimental et validé le modèle statistique par l'analyse de variance, il est essentiel d'analyser l'effet spécifique de chaque facteur sur la capacité d'adsorption du MO. Le pH est un paramètre critique dans le processus d'adsorption, car il influence à la fois la forme ionique du MO, la charge de surface de l'adsorbant, ainsi que la nature des sites actifs disponibles. La

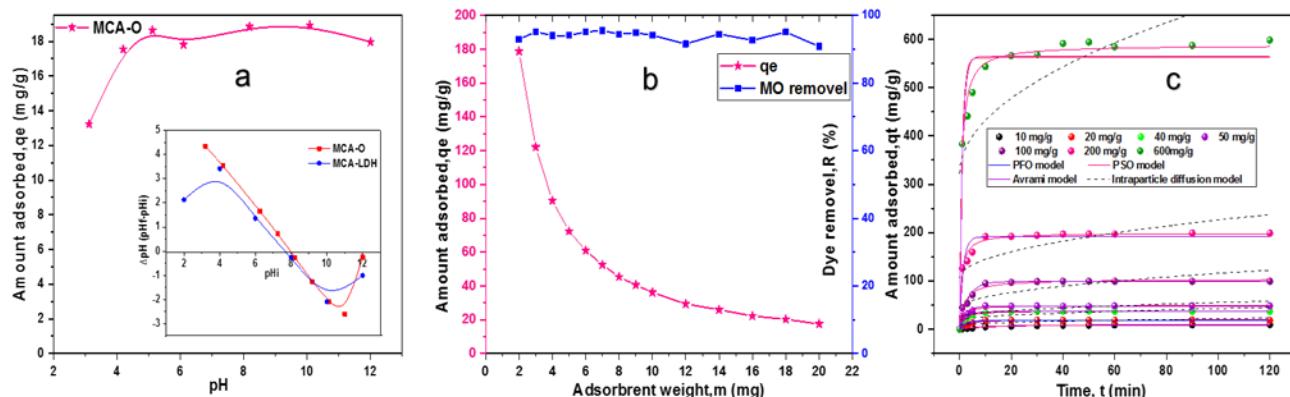
**Figure I.17** illustre le point de charge nulle ( $pH_{pzc}$ ) de l'adsorbant, déterminé en faisant varier le pH initial ( $pH_i$ ) et en traçant la différence entre le pH final ( $pH_f$ ) et  $pH_i$  en fonction de  $pH_f$  [106]. Le  $pH_{pzc}$  de l'oxyde dérivé de LDH a été estimé à 8, indiquant que la surface est globalement chargée positivement lorsque le pH est inférieur à cette valeur, et négativement au-delà, en raison de la déprotonation des groupes hydroxyles en surface ( $-OH$ ). En solution aqueuse, les groupes hydroxyles de surface présentent un comportement amphotère, jouant un rôle central dans l'interaction avec le MO. Par ailleurs, les anions hydroxyde présents dans la solution peuvent être échangés avec les anions carbonates résiduels dans la structure de l'oxyde mixte, ce qui influence également la réactivité de surface[107].



Pour des valeurs de pH supérieures au  $pH_{pzc}$ :



Entre-temps, le MO existe principalement sous des formes déprotonées, avec quelques fractions protonées présentes dans la gamme de pH aqueux comprise entre 2 et 5. Au-dessus de pH 5, seules les formes déprotonées sont en solution, et à très faible pH ( $pH < 2,0$ ), seules les formes protonées sont présentes [108].



+

Les capacités maximales d'adsorption du MO sur MCA-O (18 mg/g) ont été observées pour des valeurs de pH comprises entre 5 et 10. Les molécules du colorant anionique étaient facilement immobilisées sur la surface de l'adsorbant, majoritairement chargée positivement. Toutefois, au-delà de pH 10, la capacité d'adsorption du MO a diminué en raison de l'augmentation de la concentration en ions OH<sup>-</sup>. Des valeurs de pH élevées sont défavorables à l'adsorption du MO à cause de la compétition entre les ions OH<sup>-</sup> en excès et les anions MO, ce qui engendre des forces répulsives au sein du film de surface de l'adsorbant.

Par ailleurs, lorsque le pH de la solution est inférieur à 5, l'efficacité d'adsorption du MO est également réduite. Sur une surface acide de l'adsorbant, la fraction protonée du MO ne peut pas être adsorbée efficacement. De plus, il a été suggéré que dans des conditions fortement acides, le composant métallique de l'oxyde mixte est sujet à des phénomènes de lessivage, pouvant altérer la structure du MCA-O et réduire l'efficacité d'adsorption. Ainsi, un pH de 6 a été retenu comme condition optimale pour la suite des expériences. À cette valeur, l'adsorbant est chargé positivement et le MO est présent sous forme anionique, ce qui est très favorable aux interactions électrostatiques.

La masse de l'adsorbant est également un paramètre important dans l'évaluation des performances d'adsorption. Selon l'évolution du pourcentage d'élimination en fonction de la masse de l'adsorbant, l'adsorption du MO a été favorisée par l'augmentation de la quantité de MCA-O. L'oxyde dérivé de LDH s'est révélé très efficace pour l'élimination du MO, même avec de faibles quantités

d'adsorbant. En effet, seulement 2 mg suffisaient à assurer une élimination complète du MO. Cependant, avec moins de 2 mg de MCA-O, l'efficacité d'adsorption n'était que de 63 %. Cela s'explique par le nombre insuffisant de sites actifs disponibles par rapport à la quantité de MO présente en solution. Ce phénomène peut également être attribué à des problèmes de diffusion externe du MO, liés à la faible quantité et taille des particules d'adsorbant dans le milieu. Une dose d'adsorbant de 20 mg est donc considérée comme optimale afin d'éviter ces limitations liées à la diffusion dans le milieu réactionnel.

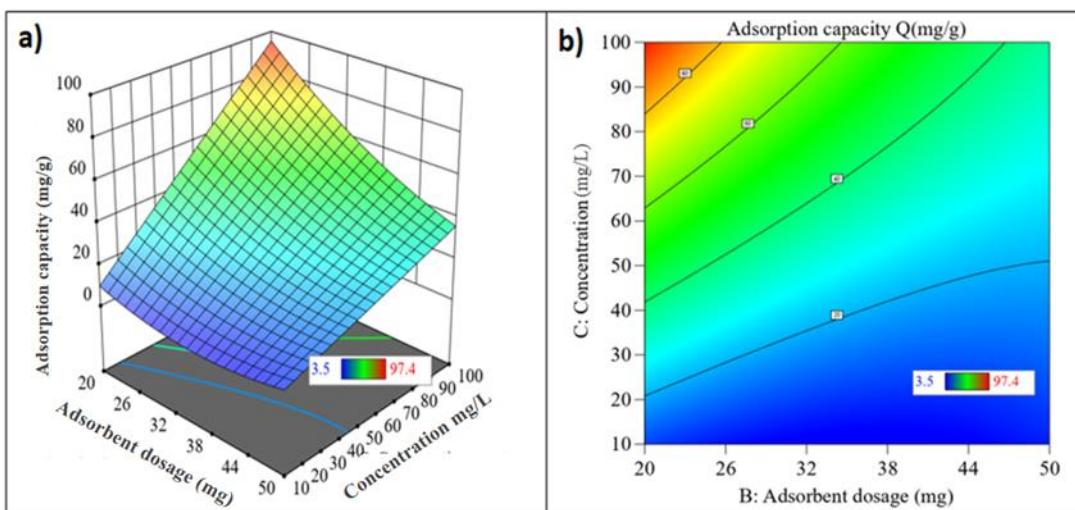
La concentration initiale en MO est une autre variable à prendre en compte. Elle peut influencer la cinétique ainsi que le mécanisme d'adsorption, et par conséquent l'efficacité globale du processus. Le matériau MCA-O a montré une adsorption rapide du MO pour différentes concentrations initiales, allant de 10 à 600 mg/L. L'adsorption du MO par l'oxyde dérivé du LDH a atteint l'équilibre d'adsorption dès les 20 premières minutes. Cette adsorption rapide aux temps de contact initiaux est attribuée à l'occupation immédiate des sites actifs à fort potentiels présents à la surface de l'adsorbant. La quantité de MO adsorbée augmente progressivement avec l'augmentation de la concentration initiale. La génération de forces motrices dues au gradient de pression est responsable de la forte capacité d'adsorption observée à des concentrations élevées de l'adsorbat. En effet, pour l'ensemble des concentrations initiales de MO étudiées, le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre (PSO) s'est révélé être la description la plus précise des données expérimentales (**Tableau I.10**). Cela confirme que l'adsorption du MO sur MCA-O est contrôlée par un mécanisme de chimisorption en surface. La forte densité de sites actifs, répartis sur une surface spécifique élevée avec un grand diamètre de pores, n'a pas eu d'effet négatif sur l'efficacité d'adsorption à l'équilibre, quel que soit le niveau de concentration initiale du MO étudié. Les effets combinés des variables du procédé, telles que le pH initial de la solution, la quantité d'adsorbant et la concentration initiale de la solution sur l'élimination du MO, ont été évalués statistiquement à l'aide de la méthode d'optimisation de Box-Behnken (BBB).

**Tableau I.10** Paramètres cinétiques calculés pour l'adsorption du MO sur MCA-O.

$T=25\pm1^\circ\text{C}$ (room temperature), $\text{pH}\approx 6$							
$C$ ( $\text{mgL}^{-1}$ )	10	20	40	50	100	200	600
<i>LDH Experimental data</i>							
$q_{\text{exp}}$ ( $\text{mgg}^{-1}$ )	8,03	17,69	37,01	49,37	96,97	197,05	594,65
<i>Pseudo-first-order model</i>							
$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	0.0844	0.449	0.403	0.459	0.3051	0.726	0.878
$Q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	8.505	17.734	36.356	47.256	98.396	191.254	565.282
$R^2$	0.987	0.937	0.977	0.955	0.960	0.926	0.936
$AIC$	17.20	7.34	19.96	33.90	51.26	73.05	97.03
<i>Pseudo-second-order model</i>							
$k_2$ ( $\text{g /mg min}^{-1}$ )	0.006	0.024	0.0187	0.018	0.005	0.006	0.002
$Q_e$ ( $\text{mg.g}^{-1}$ )	10.794	19.332	37.929	49.002	103.123	198.703	588.306
$R^2$	0.995	0.967	0.992	0.980	0.973	0.979	0.986
$AIC$	-27.19	14.56	7.83	24.30	38.62	57.93	78.74
<i>Avrami fractional order</i>							
$Q_{AV}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	0.084	0.494	0.580	0.628	0.517	0.803	0.973
$n_{AV}$	0.7	0.576	0.696	0.732	0.590	0.903	0.901
$K_{AV}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	9.025	18.381	36.356	47.256	98.395	191.266	565.319
$R^2$	0.993	0.969	0.975	0.950	0.956	0.917	0.930
$AIC$	-22.37	12.06	24.67	38.624	55.97	77.76	101.74
<i>Intraparticle diffusion model</i>							
$k_i$ ( $\text{gmg}^{-1} \text{min}^{-1}$ )	0.978	1.355	2.460	3.060	7.157	11.898	34.988
$C$	0.610	7.956	17.898	24.480	43.899	106.990	321.948
$R^2$	0.897	0.553	0.505	0.476	0.566	0.506	0.483

AIC	10.019	40.54	56.98	63.50	79.87	93.27	119.14
-----	--------	-------	-------	-------	-------	-------	--------

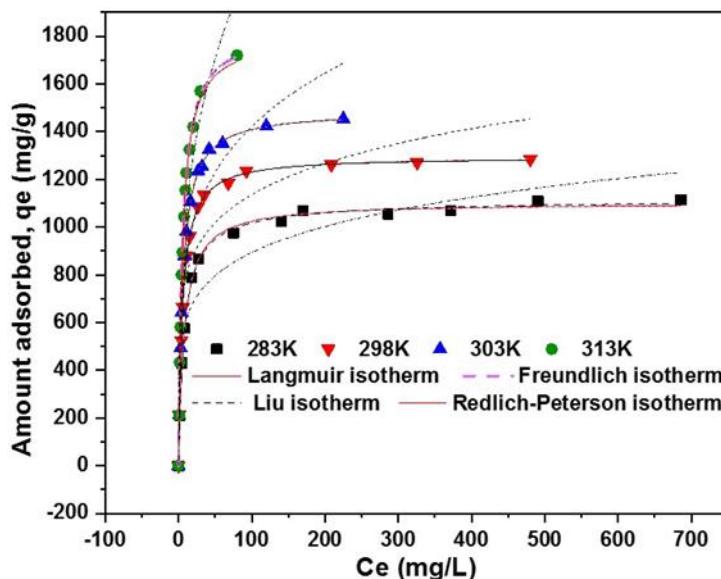
Les résultats du BBD ont été validés statistiquement par une analyse de la variance (ANOVA), ainsi que par une vérification détaillée du modèle statistique à l'aide d'un test de fréquence. Il ressort clairement du **Tableau I.9** que les conditions optimales pour l'adsorption du MO sont le pH = 6,0, la quantité d'adsorbant = 20 mg et la concentration initiale = 100 mg/L. Ces valeurs correspondent respectivement aux variables de pH, masse d'adsorbant et concentration initiale. Les effets d'interaction entre deux facteurs distincts ont été examinés (Tableau II.9). Les interactions entre le pH et la dose d'adsorbant (AB), ainsi qu'entre le pH et la concentration initiale (AC), se sont révélées non significatives. En revanche, l'effet d'interaction entre la quantité d'adsorbant et la concentration initiale (BC) sur l'adsorption du MO par le LDH a été significatif (valeur de P = 0,0009). L'autre facteur indépendant, le pH, a été maintenu constant dans la plage expérimentale. Les graphes en surface 3D et les courbes de contour 2D correspondant à l'interaction BC, sont présentés respectivement dans **les Figures I.18 a et I.18 b**. D'une manière générale, on observe que la capacité d'adsorption augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution ainsi que de la dose d'adsorbant. Cette amélioration significative de la capacité d'adsorption peut être attribuée à l'augmentation du nombre de sites actifs disponibles, liée à une plus grande quantité d'adsorbant. La concentration initiale en colorant fournit la force motrice nécessaire pour surmonter la résistance au transfert de masse du MO entre les phases aqueuse et solide. Une augmentation de la concentration initiale favorise également les interactions entre le MO et le MCA-O, améliorant ainsi la quantité de MO adsorbée [31].



**Figure I.18 :** a) Graphique en surface 3D, et b) Courbe de contours de la capacité d'adsorption du MO par le LDH montrant l'interaction entre la dose d'adsorbant et la concentration initiale de la solution.

#### I.5.4. Etudes des isothermes d'adsorption et modélisation non linéaire

L'étude d'équilibre en mode batch pour l'échantillon MCA-O a été réalisée dans une plage de température comprise entre 10 et 40 °C afin de mieux comprendre les interactions potentielles entre le MO et la surface de l'adsorbant (**Figure I.19**). Les capacités d'adsorption du MCA-O ont augmenté de manière significative avec la concentration croissante de MO, jusqu'à l'établissement de l'équilibre. En effet, à mesure que la concentration de MO en solution augmente, la force motrice du transfert de masse entre les phases solide et liquide devient plus importante, ce qui conduit à une adsorption accrue. Toutefois, la capacité d'adsorption se stabilise lorsque les sites actifs de l'adsorbant sont progressivement occupés, atteignant ainsi un état de saturation. Les quantités maximales adsorbées à l'équilibre ont augmenté de 1067 à 1722 mg/g en faisant passer la température de 10 à 40 °C. Les résultats expérimentaux ont montré qu'à une concentration élevée en adsorbat (1000 mg/L), l'équilibre d'adsorption du MO à 40 °C n'a pas pu être clairement atteint, ce qui témoigne des excellentes performances d'adsorption de l'oxyde mixte dérivé du LDH.



**Figure I.19** Modélisation des isothermes de l'adsorbant MCA-O,  $V = 20$  mL,  $m = 20$  mg et vitesse d'agitation = 250 tr/min.

Les données expérimentales d'adsorption recueillies dans cette plage de température ont été ajustées à l'aide de modèles d'isothermes non linéaires. Les isothermes de Langmuir, Freundlich, Liu et Redlich-Peterson ont été tracés pour prédire le mécanisme d'immobilisation du MO sur le MCA-O. Les modèles ajustés, ainsi que les données expérimentales, sont présentés dans la **Figure I.19**, et les paramètres calculés sont rapportés dans le **Tableau I.11**.

L'isotherme de Langmuir a montré un meilleur ajustement aux données expérimentales de l'adsorption du MO sur MCA-O à toutes les températures, comme l'indiquent les valeurs les plus élevées de  $R^2$  ajusté (0,999) et les valeurs AIC les plus faibles (84,182). La différence entre les valeurs théoriques et expérimentales de  $q$  était très faible. L'adsorption du MO s'effectue donc sur une surface homogène, avec une couverture monomoléculaire. Le MCA-O possède une distribution finie de sites actifs présentant des affinités similaires, caractéristiques d'un mécanisme de chimisorption. En effet, les valeurs de  $R_L$  du modèle se situent entre 0 et 1, ce qui confirme le caractère favorable de l'adsorption sur toute la plage de température étudiée. De plus, le coefficient de Liu a été trouvé proche de 1, ce qui confirme également que l'adsorption suit le modèle de Langmuir. Le modèle de Liu suggère que le processus d'adsorption est coopératif : la fixation d'un ligand sur un site peut influencer les autres sites de liaison présents sur la même molécule. Dans l'ensemble, les résultats obtenus ont montré que le

MCA-O présente une capacité d'adsorption relativement plus élevée que celle des autres adsorbants synthétiques à base de LDH rapportés dans la littérature pour l'élimination des colorants de type MO (Tableau I.12).

**Tableau I.11** Paramètres obtenus pour la modélisation des isothermes d'adsorption à l'équilibre

Models	Paramètres	Valeurs obtenues			
		10	25	30	40
<i>Langmuir</i>	$q_m(mg/g)$	1102.4	1296.1	1487.2	1805.2
	$K_L(L/mg)$	0.131	0.188	0.179	0.191
	$R^2$	0.996	0.999	0.999	0.998
	<i>AIC</i>	84.18	64.15	55.45	87.71
<i>Freundlich</i>	$K_f(L/mg)$	415.85	550.14	539.75	527.28
	$n$	6.02	6.35	4.75	3.33
	$R^2$	0.901	0.861	0.882	0.905
	<i>AIC</i>	127.95	138.26	139.08	138.86
<i>Liu</i>	$q_{max} (mg/g)$	1098.6	1297.4	1486.7	1826.2
	$k_g(L/mg)$	0.132	0.188	0.179	0.1803
	$n_L mg/L$	1.025	0.994	1.001	1.027
	$R^2$	0.995	0.999	0.999	0.984
	<i>AIC</i>	91.78	68.36	59.77	87.98
<i>Redlich-Peterson</i>	$K_{RP} (L/mg)$	151.41	242.62	268.05	320.88
	$b_{RP}$	0.145	0.186	0.181	0.170
	$C(mg/L)$	0.990	1.001	0.998	1.005
	$R^2$	0.996	0.999	0.999	0.998
	<i>AIC</i>	91.03	68.41	59.64	88.71

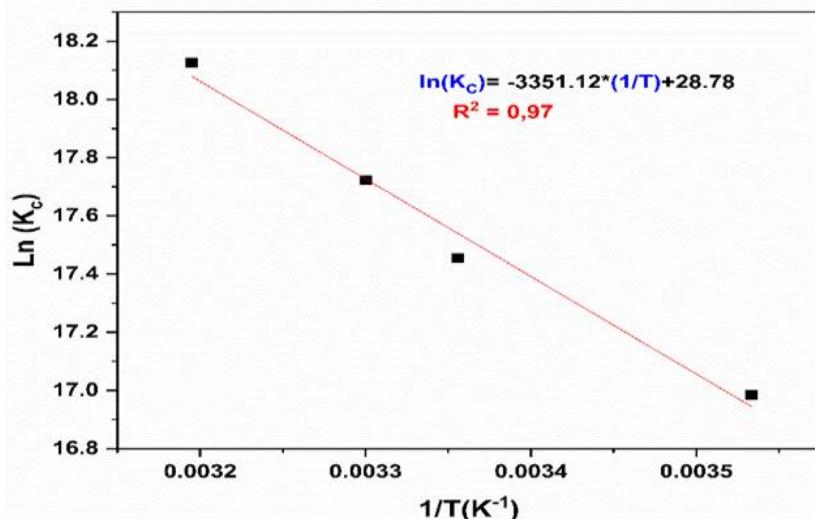
**Tableau I.12:** Évaluation comparative des résultats expérimentaux et des données issues de la littérature

Adsorbant	Méthode de Synthèse	C <sub>0</sub> (mg/L)	q <sub>max</sub> (mg/g)	Model de Isotherm	Ref.
Synthèses des nano composites <i>(MgAl –Cal MgAl</i> <i>MgAl-MnO<sup>4-</sup> Cal M-MgAl)</i>	Hydrothermale	40–200	555.55	Langmuir	[64]
ZnAl-LDH	Co-précipitation	5–25	68.98	Langmuir	[17]
NiAl-LDH	Co-précipitation	5–25	91.74	Langmuir	[17]
NiZnAl-LDH	Co-précipitation	5–25	105.26	Langmuir	[17]
Les oxydes mixte Mg-Al biomorphiques	méthode en une seule étape et par bio-gabarage	5–100	182.8	Freundlich	[63]
hydroxyde double lamellaire ternaire CuMgAl	Co-précipitation	10–70	123.5	Langmuir	[109]
MgAl LDH	Hydrothermale	-	148,51 <sub>2</sub>	Langmuir and Freundlich	[61]
<b>MCA-O</b>	<b>Co-précipitation</b>	<b>10-1000</b>	<b>1297</b>	<b>Langmuir</b>	<b>Ce travail</b>

### I.5.3. Etude thermodynamique

Des études thermodynamiques ont été menées afin d'évaluer l'effet de la température sur le changement d'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la chaleur d'adsorption (variation d'enthalpie  $\Delta H^\circ$ ) ainsi que la désorganisation du système (variation d'entropie  $\Delta S^\circ$ ). Le **Tableau I.13** présente une synthèse des

valeurs des paramètres calculés à partir de l'ajustement linéaire de la courbe de Van't Hoff (**Figure I.20**).



**Figure I.20** Courbe thermodynamique de l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O

La valeur négative de  $\Delta G^\circ$  confirme le caractère spontané du processus d'adsorption du MO sur la surface de l'oxyde dérivé du LDH. La variation positive de  $\Delta S^\circ$  indique une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide lors du processus d'adsorption, tandis que la valeur positive de  $\Delta H^\circ$  révèle le caractère endothermique du mécanisme d'adsorption.

Par ailleurs, la valeur de  $\Delta H^\circ$  constitue un indicateur clé de la nature des interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat. Sachant que les valeurs typiques d'enthalpie pour une adsorption physique se situent entre -20 et 40 kJ/mol, et entre 40 et 80 kJ/mol pour une adsorption chimique, la valeur obtenue dans cette étude (27,9 kJ/mol) suggère une adsorption mixte, comportant à la fois des composantes physiques et chimiques [110].

**Tableau I.13** Paramètres thermodynamiques calculés pour l'adsorbant MCA-O

T(K)	$\ln K_L$	$\Delta G^0(kj \cdot mol^{-1} K^{-1})$	$\Delta H^0(kj \cdot mol^{-1})$	$\Delta S^0(J \cdot K^{-1} mol^{-1})$
283	16.985	-39.964	27.86	173.06
298	17.455	-43.246		
303	17.722	-44.646		
313	18.125	-47.168		

### I.5.5. Application des modèles de la physique statistique en adsorption du MO sur les LDHs

Avant d'interpréter les résultats obtenus, il est important de présenter brièvement les modèles physiques statistiques utilisés pour simuler l'adsorption du méthyle orange (MO) sur l'adsorbant MCA-O. Les données expérimentales des isothermes ont été ajustées à l'aide du logiciel ORIGIN (version 2018), comme illustré à la **Figure I.21**. La sélection du ou des modèles les plus adaptés au processus d'adsorption a été basée sur les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  et de l'erreur absolue de prédiction (APE), comme indiqué dans le Tableau I.14. Parmi les différents modèles testés, le modèle MLT (monocouche à deux énergies) s'est révélé être le plus performant pour décrire l'adsorption du MO sur le matériau LDH étudié.

#### I.5.5.1 Le modèle monocouche à énergie unique (Mono layer model with one energy MLO)

Ce modèle considère que les molécules de méthyle orange (MO) s'adsorbent de manière uniforme sur une surface homogène de l'adsorbant, en l'occurrence le MCA-O, en formant une monocouche. Ce modèle repose sur trois paramètres principaux : la densité des groupes fonctionnels de l'adsorbant ( $D_m$ ), le nombre de molécules de colorant MO liées par groupe fonctionnel (n), et la concentration à demi-saturation ( $C_{1/2}$ ), correspondant à la concentration de MO en solution nécessaire pour atteindre la moitié de la saturation de la surface. L'application de ce modèle permet d'éclairer la configuration moléculaire du processus d'adsorption et d'évaluer l'accessibilité des sites actifs disponibles sur le matériau.

$$qe = \frac{n * D_m}{1 + \left( \frac{C_1}{C_e} \right)^{\frac{2}{n}}} \quad (Eq16)$$

$$N_{Sat} = D_m * n$$

#### I.5.5.2. Le Modèle monocouche à deux énergies (Mono Layer model with two energy MLT)

Selon le modèle monocouche à deux énergies, les molécules de méthyle orange (MO) s'adsorbent sur deux types de sites distincts à la surface du matériau MCA-O, caractérisés respectivement par deux niveaux d'énergie d'adsorption, **Ea1** et **Ea2**.

Dans ce modèle, l'adsorption implique la formation de deux types de couches sur la surface de l'adsorbant. L'expression mathématique est donnée par :

$$q_e = \frac{n_1 * D_1}{1 + \left(\frac{C_1}{C_e}\right)^{n_1}} + \frac{n_2 * D_2}{1 + \left(\frac{C_2}{C_e}\right)^{n_2}} \quad (Eq17)$$

Où :

- **n<sub>1</sub>** et **n<sub>2</sub>** représentent le nombre de molécules de MO adsorbées par les différents types de sites actifs présents sur le MCA-O (exprimé en mg/g),
- **C<sub>1</sub>** et **C<sub>2</sub>** sont les concentrations de demi-saturation correspondantes pour les premiers et seconds types de sites d'adsorption (en mg/L).
- 

### I.5.5.3. Modèle de double couche avec une énergie (Modèle Double Layer avec une énergie, DLO)

Selon cette hypothèse, l'adsorption du MO se produit sous forme de monocouche sur deux types de sites actifs distincts. La densité des sites d'adsorption D<sub>1</sub> et l'énergie d'interaction (-E<sub>1</sub>) fixent un certain nombre de molécules de MO sur le site 1, tandis que la densité de sites d'adsorption D<sub>2</sub>D<sub>2</sub> et l'énergie d'interaction (-E) fixent les molécules restantes de MO sur le site 2 [111][112].

**L'expression du modèle 2 est définie par :**

$$q_e = n * D_m \frac{\left(\frac{C_e}{C_1}\right)^n + 2\left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^n + \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^{2n}} \quad (Eq18)$$

### I.5.5.4. Modèle bicouche à deux énergies (Double Layer model with Two energy DLT)

Selon cette hypothèse, les molécules de méthyle orange (MO) adsorbées, possédant deux forces d'interaction différentes, peuvent former deux couches distinctes à la surface du MCA-O.

La première énergie d'interaction ( $-E_1$ ) représente les interactions entre les molécules de MO et les groupes fonctionnels présents sur la surface de l'adsorbant, tandis que la seconde énergie ( $-E_2$ ) prend en compte les interactions entre les molécules de MO elles-mêmes (liaisons MO–MO) [113].

L'expression mathématique du modèle est donnée par l'équation (19).

$$qe = n * D_m \frac{\left(\frac{C_e}{C_1}\right)^n + 2\left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{2n}}{1 + \left(\frac{C_e}{C_1}\right)^n + \left(\frac{C_e}{C_2}\right)^{2n}} \quad (Eq19)$$

### I.5.5.5. Modèle multicouche (Multilayer Layer model)

Ce modèle propose que le nombre de couches formées à la surface de l'adsorbant n'est pas constant et peut varier. Dans ce système, les interactions sont gouvernées par deux énergies distinctes.

La première interaction ( $\Delta E_1$ ) correspond à la formation de liaisons chimiques entre les molécules de méthyle orange (MO) et la surface du MCA-O.

La seconde interaction ( $\Delta E_2$ ) concerne les liaisons entre les molécules de MO dans les couches successives. La relation entre la quantité d'adsorbât adsorbé et la concentration d'équilibre de l'adsorbât est détaillée dans les références[114].

$$\begin{aligned} & qe \\ &= (n * Dm) \\ & * \frac{\frac{(-2) * \left(\frac{C}{c1}\right)^{2n} + \left(\frac{C}{c1}\right)^n \left(1 - \left(\frac{C_e}{c1}\right)^{2n}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C}{c1}\right)^n\right)^2} + 1 \frac{\left(2 \left(\frac{C_e}{c1}\right)^n \left(\frac{C_e}{c2}\right)^n \left(1 - \left(\frac{C_e}{c1}\right)^{N_2}\right)\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{c1}\right)^n\right)} - \frac{\left(N_2 \left(\frac{C_e}{c1}\right)^n \left(\frac{C_e}{c2}\right)^n \left(\left(\frac{C_e}{c2}\right)^{N_2}\right)\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{c2}\right)^n\right)} + \frac{\left(\frac{C_e}{c1}\right)^n \left(\frac{C_e}{c2}\right)^{2n} \left(1 - \left(\frac{C_e}{c2}\right)^{nN_2}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{c2}\right)^n\right)^2}}{\frac{\left(\left(1 - \left(\frac{C_e}{c2}\right)^{2n}\right)\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{c1}\right)^n\right)} + \frac{\left(\frac{C_e}{c1}\right)^n \left(\frac{C_e}{c2}\right)^{2n} \left(1 - \left(\frac{C_e}{c2}\right)^{nN_2}\right)}{\left(1 - \left(\frac{C_e}{c2}\right)^n\right)}} \quad (Eq20) \end{aligned}$$

### Paramètres stériques à la condition de saturation de l'APS

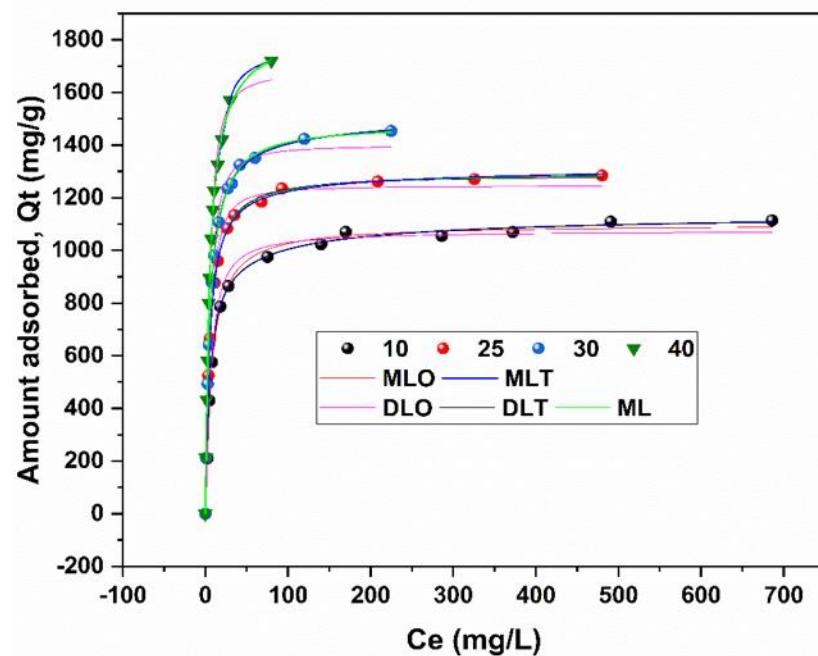
Le coefficient stœchiométrique n indique la direction de l'adsorption des molécules de MO (c'est-à-dire parallèle ou non parallèle) sur le LDH. Il est également utilisé pour détecter les phénomènes d'agrégation

des molécules de MO en solution aqueuse [115]. Selon la littérature [116], plusieurs situations peuvent se présenter :

- Si  $n$  est inférieur à 0,5, cela indique que la molécule adsorbée peut interagir avec deux sites d'adsorption ou plus (processus de multi-interaction).
- Si  $n$  est inférieur à 1, cela suggère un procédé de multi-ancrage (ou configuration d'ancrage parallèle), où la molécule adsorbée est fixée à la surface de l'adsorbant par plusieurs points d'ancrage.
- Lorsque  $n$  est supérieur à 1, cela signifie que l'adsorption est de type multimoléculaire, chaque site actif pouvant adsorber simultanément plusieurs molécules. Dans ce cas,  $n$  représente le nombre de molécules d'adsorbat fixées par site d'adsorption. Il est important de noter que dans ce scénario, un ancrage non parallèle des molécules adsorbées est attendu.

Pour sélectionner le meilleur modèle de physique statistique, les paramètres ont été évalués en fonction de la température d'adsorption, en se basant sur les valeurs les plus élevées de  $R^2$  et les valeurs les plus faibles de l'AIC (respectivement 0,999 et 56,691). Cela reflète un écart minimal entre la capacité d'adsorption mesurée expérimentalement ( $q$ ) et celle théoriquement estimée par le modèle approprié.

Le Tableau II.14 montre que, pour l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O, le modèle statistique physique le plus adapté est le modèle monocouche à deux énergies (MLT) . À l'image du modèle de Langmuir classique, le modèle MLT prévoit une adsorption à l'équilibre sous forme de monocouche sur la surface de l'adsorbant. Toutefois, l'ajustement selon le modèle physique statistique a permis d'identifier deux types de sites actifs, différenciés par leur énergie d'interaction, impliqués dans le processus d'adsorption du MO.



**Figure I.21** Paramètres de modélisation des isothermes calculés pour l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O.

**Tableau I.14 :** Modélisation physique statistique de l'adsorption du MO sur l'adsorbant MCA-O

Mono layer model with single energy	$n$	1.025	0.993	1.001	1.027
	$Dm$	1071.652	1305.753	1484.673	1777.424
	$C_{1/2}$	7.553	5.319	5.569	5.546
	$R^2$	0,996	0,999	0,999	0,998
	$AIC$	83.98	68.36	59.77	87.98
Mono layer model with Two energy	$n_1$	0.816	1.107	1.162	8.437
	$n_2$	1.524	0.3829	0.31	1.112
	$Dm_1$	518.661	1021.46	1052.15	11.500
	$Dm_2$	473.496	623.06	1439.63	1522.062
	$C_1$	4.676	5.06	5.49	4.707
	$C_2$	38.825	54.64	113.23	26.979
	$R^2$	0,998	0,999	0,999	0,999
	$AIC$	71.82	63.93	56.69	77.63
Double layer model with single energy	$n$	1.085	4.519	0.707	0.721
	$C_{1/2}$	7.340	0.674	4.510	4.219
	$Dm$	495.980	924.338	990.501	1164.74 0
	$R^2$	0,990	0,989	0,993	0,993
	$AIC$	99.32	95.80	97.82	105.14
Double layer model with double energy	$n$	1.344	0.930	1.013	1.104
	$Dm$	433.024	692.249	735.976	859.840
	$C_1$	4.706	2.520	2.826	2.964
	$C_2$	8.982	5.158	5.613	6.187
	$R^2$	0,998	0,999	0,999	0,998
	$AIC$	84.75	68.71	64.34	90.96
Multilayer model	$Dm$	400.965	606.910	620.74	1261.78
	$N_2$	17.104	3.147	0.906	0.36
	$n$	0.159	0.527	1.24	1.10
	$C_1$	1.010	3.47	2.33	3.96
	$C_2$	8.705	6.346	14.16	26.60
	$R^2$	0,995	0,999	0,999	0,998
	$AIC$	94.53	73.20	71.45	81.63

**A) Effet de la température sur les paramètres physiques statistiques**

Les valeurs des paramètres déterminées à partir du modèle de monocouche à deux énergies ont été obtenues via les équations correspondantes et sont présentées dans le **Tableau I.14** et la **Figure I.22**.

**➤ Nombre et densité des sites actifs**

L'analyse du paramètre  $n$ , qui décrit le nombre de sites impliqués dans le mécanisme d'adsorption, a été réalisée. La variation de ses valeurs en fonction de la température est illustrée dans l'histogramme de la **Figure I.22 a**. L'orientation des molécules de MO sur les sites d'adsorption de la surface du MCA-O peut être interprétée à l'aide du coefficient stérique, selon trois scénarios proposés dans la littérature. Les valeurs de  $n_1$ , correspondant aux premiers types de sites actifs, étaient de même ordre de grandeur entre 10 et 30 °C. L'adsorption du MO sur la surface de l'oxyde mixte dérivé du LDH se produisait avec une prédominance d'interactions entre une molécule de MO et un seul site actif. Cependant, à 40 °C, plusieurs molécules étaient adsorbées sur un même site actif. Inversement, à 10 °C, les valeurs de  $n_2$  (pour les sites secondaires) étaient légèrement supérieures à 1, tandis qu'à 25–30 °C, elles se situaient entre 0 et 0,5, suggérant une configuration parallèle où une même molécule de MO est partagée entre plusieurs sites actifs. À des températures plus élevées, le coefficient stérique dépassait 1, indiquant une nouvelle configuration d'adsorption. La concentration des sites actifs ( $D_m$ ) impliqués dans l'adsorption du MO est présentée dans la **Figure I.22 b**. De manière générale, une augmentation de la température entraînait une augmentation de la concentration totale des deux types de sites actifs. Toutefois, le nombre de sites de premier type diminuait nettement, tandis que celui du deuxième type augmentait légèrement à l'équilibre thermique de 40 °C. Cette évolution peut s'expliquer par la hausse de la solubilité du MO avec la température, favorisant l'augmentation du nombre de sites libres disponibles. Cependant, la formation d'oligomères du MO pourrait également renforcer les interactions de cohésion, réduisant ainsi  $D_m$ , notamment pour les sites de premier type. À basse température, les sites de premier type étaient plus nombreux, mais cette tendance s'inversait au-delà de 30 °C. La variation du coefficient stérique et de la concentration des sites actifs influence directement la quantité totale maximale adsorbée de MO sur le MCA-O.

### ➤ Capacités d'adsorption à saturation

Les quantités maximales adsorbées à saturation par chacun des deux types de sites, en fonction de la température, sont représentées dans la **Figure 38c**. Entre 10 et 30 °C, les sites de premier type

adsorbaient jusqu'à 60 % de plus que ceux de second type, confirmant leur supériorité en nombre et leur efficacité.

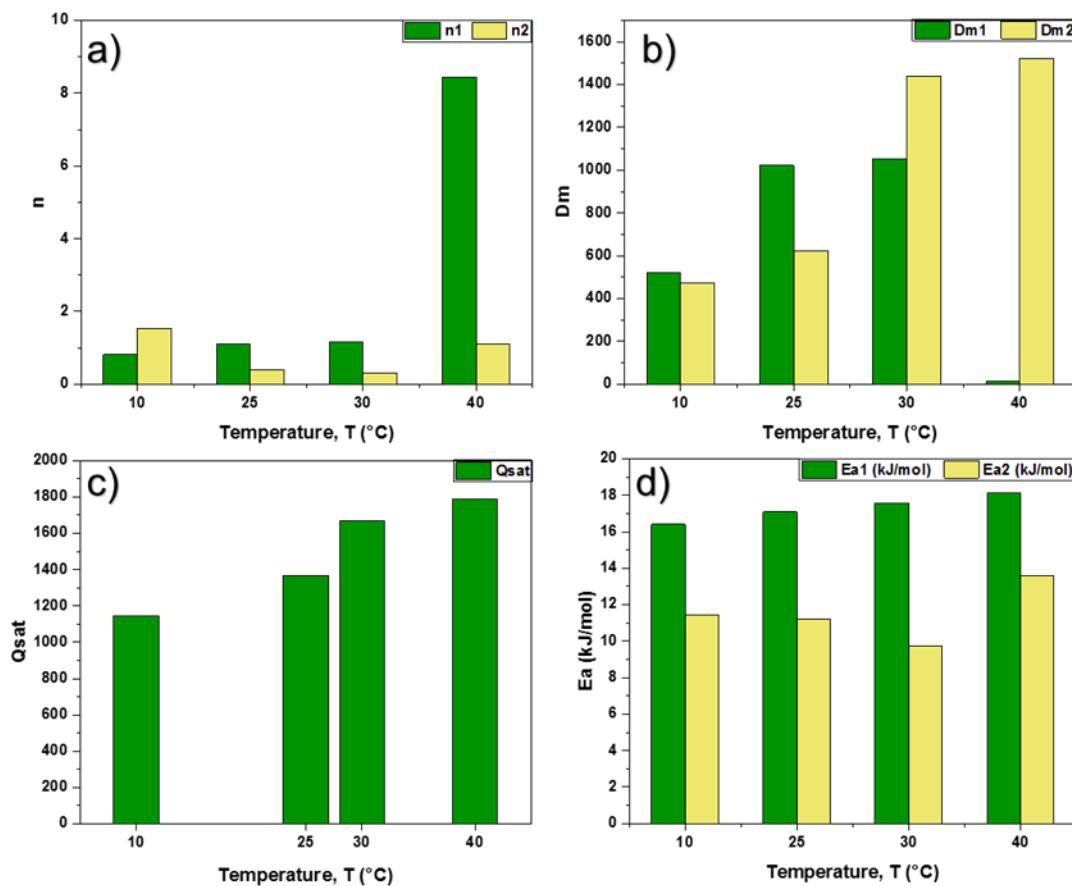
Cependant, la quantité adsorbée sur les sites secondaires restait faible, ce qui suggère qu'une molécule de MO pouvait interagir avec plusieurs sites. À 40 °C, les valeurs de  $Q_{\text{sat}}$  suivent la même tendance que  $D_m$ , avec une capacité maximale d'adsorption plus faible pour le premier type de site, mais plus élevée pour le second.

Globalement, la quantité totale maximale adsorbée ( $Q_{\text{sat}}$ ) augmentait avec la température. À chaque température étudiée, une configuration dominante d'adsorption par un seul site actif pouvait être observée. La répartition homogène des sites actifs, associée à une adsorption en monocouche, a été confirmée par la modélisation physique statistique. Néanmoins, deux types de sites distincts sur la surface du LDH ont pu être identifiés. Selon le **Tableau I.15**, la diminution du nombre de sites disponibles ( $D_1$ ) pourrait expliquer la baisse du coefficient d'affinité  $K_L$  entre 30 et 40 °C.

### ➤ Étude de l'énergie d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme global d'adsorption du MO sur MCA-O, la variation de l'énergie d'adsorption ( $E_a$ ) de chaque type de site en fonction de la température a été étudiée (**Figure 38d**). Les énergies d'interaction des premiers types de sites actifs étaient plus élevées que celles des seconds. Cela indique que deux types de forces principales gouvernent le processus d'adsorption. Une énergie entre 8 et 16 kJ/mol correspond à des interactions de type échange ionique, tandis qu'une énergie supérieure à 16 kJ/mol est typique d'une adsorption chimique. Les liaisons hydrogène et les forces de van der Waals seraient les principales interactions impliquées dans la fixation du MO, avec une possible contribution du  $\pi-\pi$  stacking, en fonction des structures chimiques des colorants et des adsorbants.

Pour les premiers types de sites, l' $E_a$  augmentait avec la température, probablement en raison de l'accroissement de la solubilité du colorant et des effets de gêne stérique. En revanche, pour les seconds types de sites, l' $E_a$  diminuait dans l'intervalle 10–30 °C, ce qui pourrait être dû à la disponibilité de plusieurs sites pour chaque molécule de MO, réduisant ainsi l'énergie nécessaire à l'adsorption.



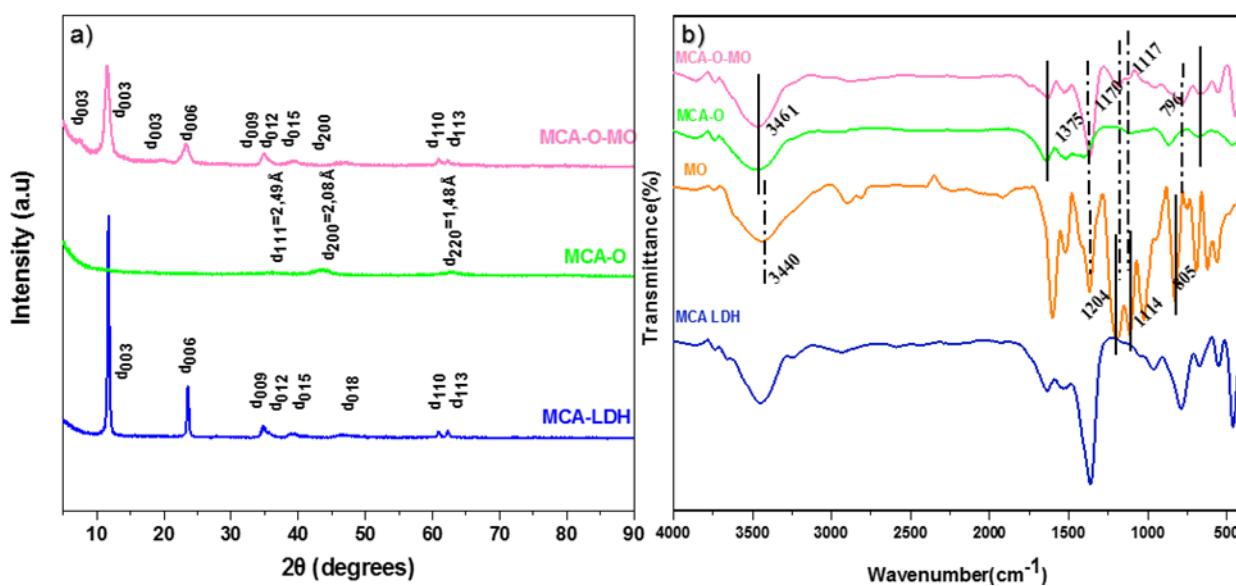
**Figure I.22** Influence de la température sur les paramètres physiques statistiques de l'adsorption du méthyle orange (MO) sur MCA-O.

### I.5.6. Mécanisme d'adsorption

Pour une analyse plus approfondie du mécanisme d'adsorption du méthyle orange (MO) sur le MCA-O, des analyses par diffraction des rayons X (XRD) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) avant et après adsorption (**Figure I.23**), ainsi que des calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont été réalisés. Après adsorption du MO (**Figure I.23 a**), des modifications structurales ont été observées sur l'oxyde mixte. La structure amorphe du MCA-O a été transformée en une structure de type LDH pure. Concernant le MCA-LDH, le plan d003 associé à l'espacement interlamellaire s'est divisé en trois pics après adsorption du MO. L'apparition de deux pics secondaires à  $7,35^\circ$  et  $19,53^\circ$  indique la présence de deux espèces insérées entre les couches interlamellaires, l'une contenant l'anion MO, l'autre un anion hydroxyle [117].

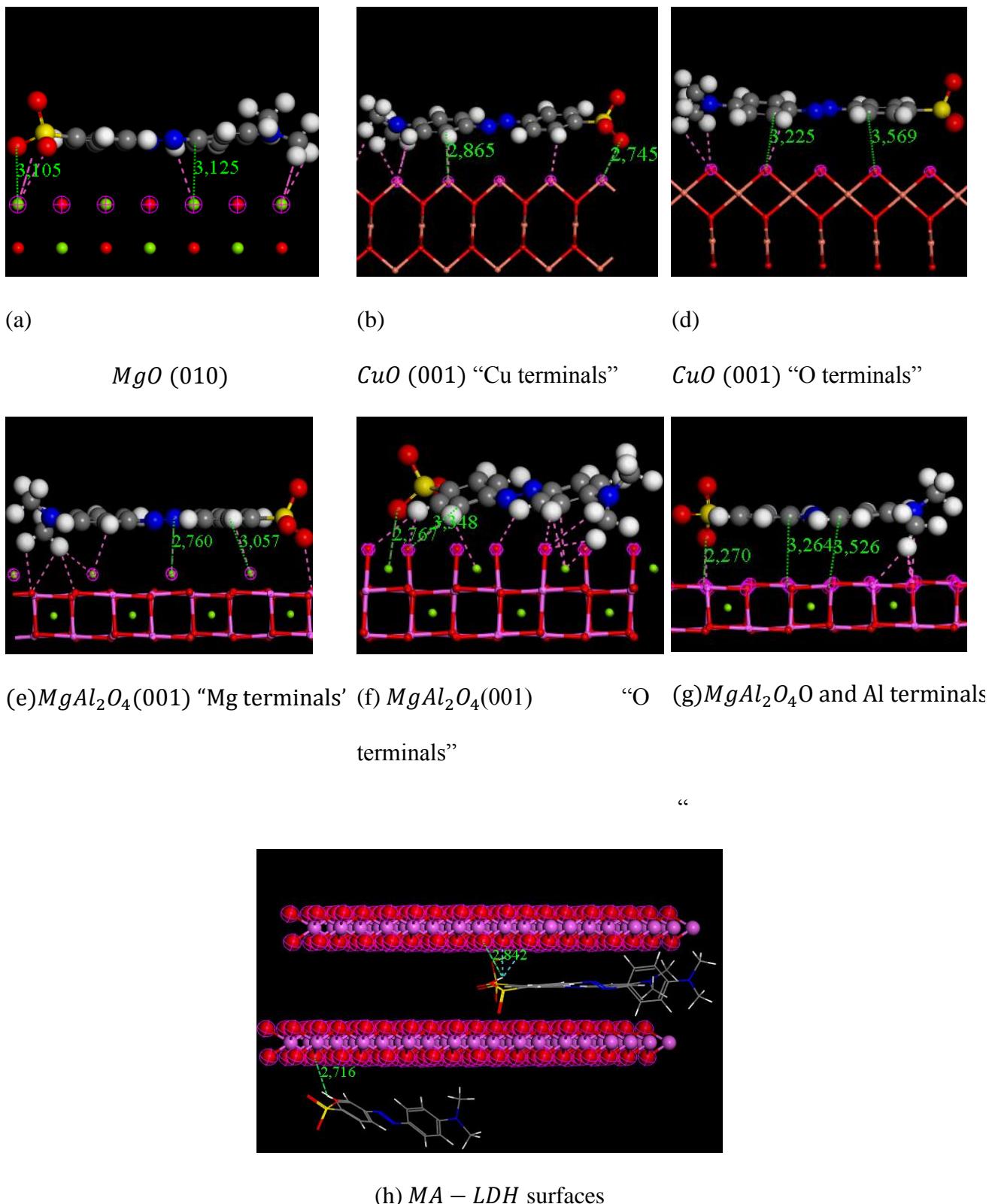
La distance interlamellaire après adsorption des molécules de MO a été estimée à 11,87 Å, ce qui suggère que l'orientation des molécules de MO est parallèle au plan des feuillets du LDH, plutôt que perpendiculaire. Il est supposé que la reconstruction et la réhydratation de l'oxyde mixte se produisent à une vitesse très rapide. Le LDH se reconstitue par insertion d'anions hydroxyles dans l'espace interlamellaire, suivie d'un échange ionique permettant l'insertion du MO. En effet, le paramètre  $C = 23,97 \text{ \AA}$  mesuré pour le MCA-O après adsorption du MO est proche de celui du MCA-LDH brut, ce qui renforce l'hypothèse d'un mécanisme basé sur l'exfoliation, l'intercalation par échange ionique et l'extrusion. L'intercalation du MO modifie l'espacement du plan (003), provoquant un resserrement des couches adjacentes et donc une réduction de l'espace occupé initialement par les groupes hydroxyles [40].

Les spectres IRTF du MO libre, du MO adsorbé et du MCA-O sont présentés dans la **Figure I.23 b.** L'apparition de nouveaux pics après adsorption confirme la reconstruction du LDH. Toutes les bandes caractéristiques du MO sont bien présentes après adsorption, notamment celles associées aux groupes sulfonique ( $-\text{SO}_3^-$ ) et azoïques ( $-\text{N}=\text{N}-$ ) dans le composé MCA-MO. Le pic d'elongation C–N est localisé à  $1117 \text{ cm}^{-1}$ , tandis que le pic à  $1170 \text{ cm}^{-1}$  est attribué à la vibration d'elongation du groupe fonctionnel S=O [42][43][44]. De nombreux nouveaux pics sont ainsi apparus après adsorption, illustrant la transformation structurale du matériau. Par ailleurs, un déplacement du pic OH vers des valeurs plus faibles a été observé, indiquant la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de la surface de l'adsorbant et les atomes d'oxygène ou d'azote du MO. Enfin, un pic à  $796 \text{ cm}^{-1}$  a été attribué aux vibrations associées aux cycles aromatiques, ou encore aux interactions structurales du MO avec la surface du LDH.



**Figure I.23** Diagrammes de diffraction des rayons X (XRD) et spectres IRTF du MCA-O après adsorption du méthyle orange (MO).

De plus, la largeur moyenne de l'interface entre les groupes sulfonique et azoïques du MO et les terminaisons métalliques présentes sur le MCA-O a été estimée à moins de 3,2 Å, ce qui suggère l'existence d'une complexation de surface entre les métaux cationiques et les groupes anioniques du MO. Les groupes sulfoniques situés à la surface externe des molécules de MO montrent une attraction plus forte envers le MCA-O que les groupes azotés anioniques. Il a également été observé que l'énergie d'adsorption diminue dans la phase CuO formée. En revanche, la présence de magnésium au sein de la structure MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> contribue significativement à renforcer les interactions entre le MO et le MCA-O, ce qui pourrait expliquer l'amélioration de la capacité d'adsorption observée après le dopage au cuivre. Par ailleurs, il a été constaté que les molécules de MO ont une légère préférence pour l'adsorption sur les surfaces externes du MA-LDH, plutôt qu'entre les espaces interlamellaires. Cela suggère que la reconstruction de la structure lamellaire du LDH en solution aqueuse est suffisante pour permettre une adsorption efficace du MO. En conclusion, le mécanisme d'adsorption du MO sur le MCA-O est principalement régi par des liaisons hydrogène, des échanges d'ions et une complexation de surface, accompagnés de liaisons électrostatiques et de remplissage des pores (voir Figure I.24).



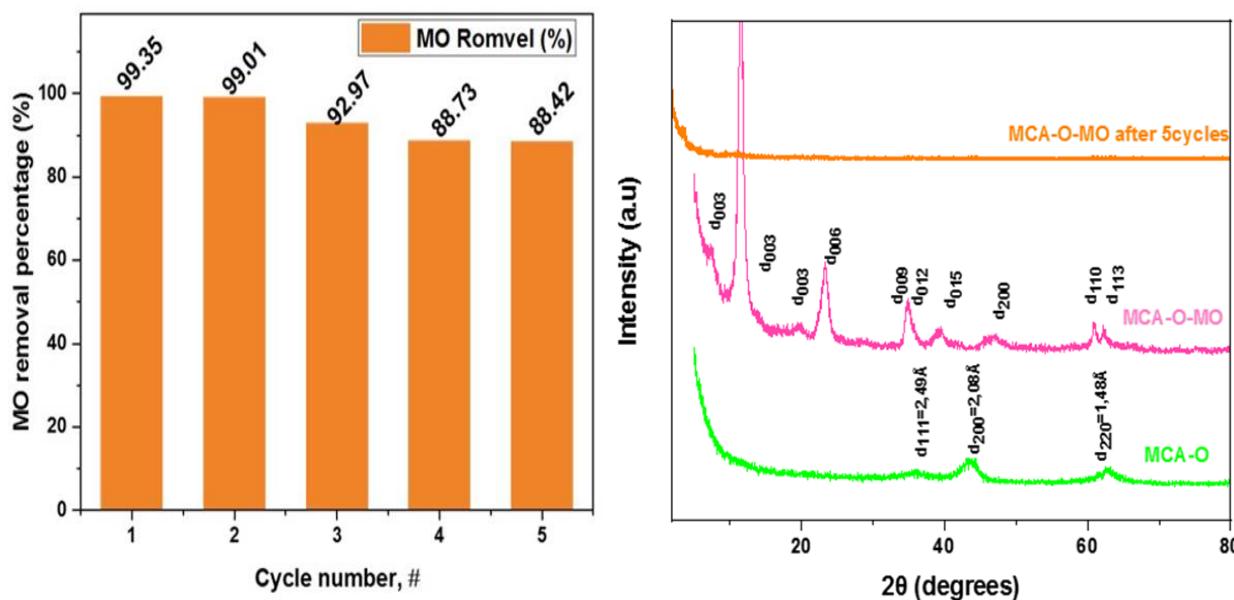
**Figure I.24** Configuration d'équilibre obtenue du MO sur les différentes surfaces du MCA-O à partir des calculs DFT

**Tableau I.15** Énergies d'adsorption (en  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) d'une molécule de MO sur les surfaces MgO (010), CuO (001), MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (100) des surfaces de MA-LDH (l'énergie du substrat étant considérée comme nulle).

	Adsorption	Rigid	Deformation	dE/dNi
MgO	-25,37	-26,21	0,84	-25,37
CuO “Cu terminals”	-9,42	-9,59	0,17	-9,42
CuO “O terminals”	-23,48	-6,76	-16,72	-23,48
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> “Mg terminals”	-39,70	-39,97	0,27	-39,70
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> “O terminals”	-30,66	-31,10	0,44	-30,65
MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> “O and Al terminals”	-42,36	-43,35	0,98	-42,36
MA-LDH surfaces	-28,75	-7,81	-20,93	-25,96

### I.5.7. Étude de régénération

Les études de régénération de l'adsorbant jouent un rôle crucial dans l'élimination efficace du méthyle orange (MO) des milieux aqueux. À cet effet, des essais en mode discontinu (batch) ont été réalisés en utilisant un adsorbant MCA-O préalablement saturé en MO. Conformément aux conditions appliquées pour le traitement thermique du LDH brut, l'adsorbant chargé en MO a été régénéré par décomposition thermique. En raison des interactions chimiques fortes établies au cours du processus d'adsorption, la désorption par simple lavage s'est révélée inefficace. Après cinq cycles d'utilisation, la capacité d'adsorption du MO sur le MCA-O est passée de 99,35 % à 88,42 % (**Figure I.25 a**), ce qui témoigne d'une légère diminution de l'efficacité. L'analyse XRD de la structure cristalline de l'adsorbant après cinq cycles (**Figure I.25 b**) a montré, contrairement au premier cycle, une structure quasi amorphe. Les carbonates stables ont été libérés lors des traitements thermiques répétés, et la reconstitution de l'espace interlamellaire s'est avérée difficile. Néanmoins, la perte d'efficacité reste modérée, indiquant une bonne stabilité du matériau au fil des cycles de régénération.



### I.5.8 Conclusion

Au terme de ce travail, une comparaison entre MgAl-LDH et CuAl-LDH a révélé que la calcination des matériaux améliore significativement leur capacité d'adsorption, notamment pour le MgAl-LDH calciné (MA-O) atteignant plus de 500 mg/g. En revanche, les matériaux à base de cuivre (CA-LDH et CA-O) ont montré des performances nettement inférieures, suggérant une altération de la structure par substitution du  $Mg^{2+}$  par  $Cu^{2+}$ . Pour optimiser les propriétés du MgAl-LDH, Une stratégie de dopage contrôlé par différents taux de  $Cu^{2+}$  a été mise en place. À cet effet, quatre rapports de dopage Cu/Mg différents ont été préparés et testés. Plusieurs essais d'adsorption ont été réalisés afin d'évaluer l'efficacité de ces matériaux vis-à-vis du méthyle orange (MO), en portant une attention particulière au matériau le plus performant, MCA-4 %. L'analyse des matériaux a montré une amélioration des propriétés texturales et structurales, en particulier une augmentation de la porosité, une fixation accrue des carbonates et la formation de phases spécifiques comme  $MgAl_2O_4$  et  $CuO$ . Le matériau dopé MCA-O a démontré une excellente capacité d'adsorption du méthyle orange (MO), avec une adsorption chimique confirmée par les études cinétiques et une capacité maximale prédite de  $q_{max} = 1297 \text{ mg/g}$ .

## **Partie II**

## **Chapitre I : Les hydroxydes double lamellaires**

selon les modèles de Langmuir et de monocouche à deux énergies. Le processus d'adsorption a été reconnu comme spontané et endothermique, reposant sur des interactions homogènes de type échange ionique et complexation  $\pi-\pi$ . Enfin, malgré une légère perte d'efficacité après plusieurs cycles de régénération due à l'absence de reconstruction totale de la phase LDH, le MCA-O conserve de bonnes performances d'adsorption.

**Ce chapitre** a permis d'explorer l'efficacité des hydroxyde double lamellaire (HDL) dans l'élimination du méthyl orange (MO). La prochaine étape de cette étude consistera à évaluer l'élimination du même colorant, mais en utilisant la montmorillonite K30 organophile (MTM-K30), et la MTM-K30 organophile encapsuler par l'alginate qui possèdent des caractéristiques d'adsorption distinctes. **Le Chapitre 2** se concentrera ainsi sur la synthèse, la caractérisation et l'étude de l'adsorption de MO par les adsorbants à base de montmorillonite.

## **Chapitre II**

**Encapsulation de la montmorillonite**

**K30 par l'alginate / Etude d'adsorption**

## **II.1. Introduction**

Ces dernières décennies, les laboratoires de recherche accordent un intérêt croissant au développement de matériaux peu coûteux, écologiques et performants pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des milieux aqueux. Parmi ces matériaux, les argiles, et plus particulièrement la montmorillonite, occupent une place privilégiée en raison de leur grande surface spécifique, de la présence de charges électriques sur leurs feuillets et de leur forte capacité d'échange cationique. Ces propriétés leur confèrent une excellente aptitude à adsorber divers polluants, en particulier les composés organiques hydrosolubles. Toutefois, pour optimiser leurs performances, les argiles naturelles nécessitent souvent des modifications physico-chimiques. L'organophilisation est l'une des méthodes les plus efficaces pour transformer la montmorillonite, naturellement hydrophile, en un matériau hydrophobe et organophile. Ce traitement repose sur l'échange des cations interfoliaires par des ions organiques tels que les ammoniums quaternaires. Dans ce travail, la montmorillonite a été modifiée par le bromure de cétyltriméthylammonium (CTAB) afin d'obtenir une organo-montmorillonite présentant une forte affinité pour les polluants organiques.

Afin d'améliorer la stabilité mécanique, la réutilisabilité et la maniabilité de ce matériau, l'organo-montmorillonite a ensuite été encapsulée dans une matrice d'alginate de sodium, un biopolymère naturel, biodégradable et non toxique. Cette encapsulation permet de combiner les avantages des deux matériaux : la capacité d'adsorption élevée de la montmorillonite organo-modifiée et la flexibilité structurelle de l'alginate.

Le matériau composite ainsi obtenu présente un fort potentiel pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques. Il associe à la fois efficacité, durabilité et possibilité de régénération après plusieurs cycles d'adsorption.

Dans la suite de ce chapitre, nous présenterons les étapes expérimentales de préparation de la montmorillonite organo-modifiée et de son encapsulation dans l'alginate, suivies de leur caractérisation

physico-chimique, ainsi que l'étude des performances d'adsorption et de régénération du matériau élaboré.

## **II.2. Matériaux**

Les principaux matériaux utilisés dans cette étude comprennent la montmorillonite K30 (MMT K30), l'hexadécyl triméthyl ammonium de bromure (CTAB), l'alginate de sodium (Alg), ils sont tous fournis par Sigma-Aldrich. Les autres réactifs employés incluent l'acide chlorhydrique (HCl), NaOH pour les ajustements de pH et de l'eau distillée comme solvant principal. Le chlorure de calcium ( $\text{CaCl}_2$ ) a été utilisé pour la réticulation et la formation des billes d'alginate.

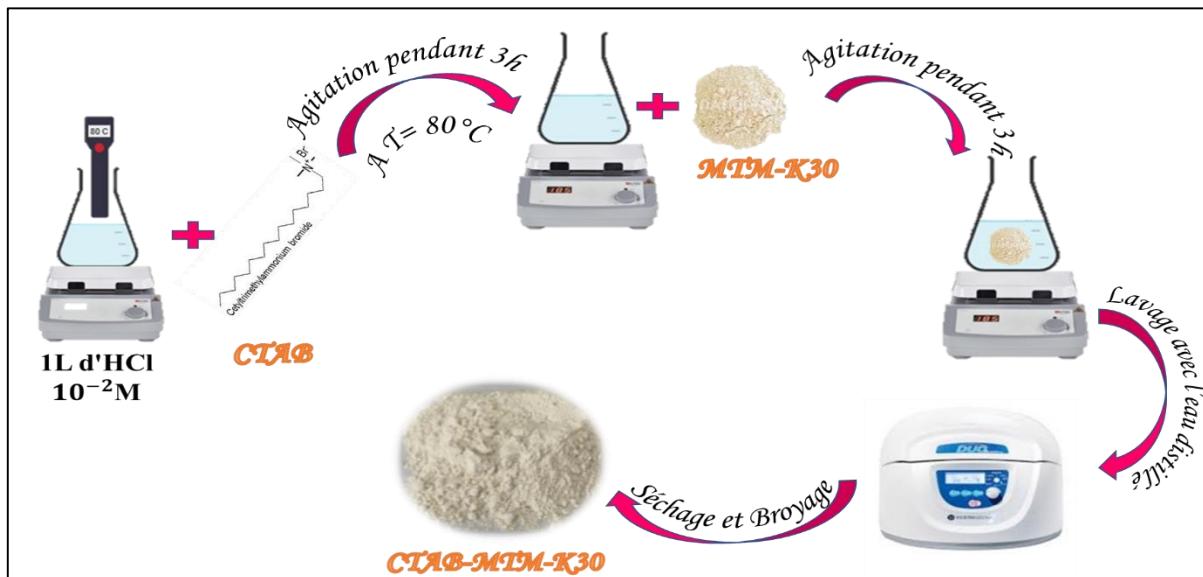
### **II.2.1. Échange cationique de la Montmorillonite K30 avec des ions alkylammonium**

La transformation de la montmorillonite K30 en matériau organophile a été réalisée selon le protocole décrit par Zhang et al. (2024), impliquant un échange ionique avec le bromure d'hexadécyl triméthyl ammonium (CTAB). Le CTAB, de formule chimique  $\text{CH}_3\text{-}(\text{CH}_2)_{15}\text{-N}^+(\text{CH}_3)_3\text{Br}^-$  et de masse molaire 364,46 g/mol, a été utilisé dans des conditions contrôlées correspondant à 1 fois la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. La CEC théorique de la montmorillonite K30 étant de 120 meq/100 g, cette valeur a servi de référence pour calculer précisément la quantité de CTAB nécessaire à la modification. Ce processus d'échange cationique permet le remplacement des ions inorganiques naturels de l'argile par les groupements ammonium quaternaires du CTAB, conférant ainsi à la montmorillonite des propriétés organophiles marquées.

### **II.2.2 Préparation de la montmorillonite modifiée par le CTAB (CTAB -MTM-K30)**

La préparation de la montmorillonite modifiée par le CTAB (CTAB -MTM-K30) a été réalisée selon un protocole d'échange cationique. Initialement, 10 mL d'HCl (1 mol/L) ont été introduits dans un erlenmeyer de 1 L, puis le volume a été complété avec de l'eau distillée. La solution a été chauffée à 80 °C sous agitation lente pour éviter la formation de mousse. Après stabilisation de la température, le (hexadécyltriméthylammonium bromure) a été ajouté en quantité équivalente à 1 CEC (capacité

d'échange cationique) et maintenu sous agitation pendant 3 heures à 80 °C pour assurer sa dissolution complète. La montmorillonite K30 a ensuite été incorporée au mélange réactionnel et l'échange cationique a été poursuivi pendant 3 heures supplémentaires dans les mêmes conditions. La suspension obtenue a ensuite été refroidie, centrifugée et lavée à plusieurs reprises avec de l'éthanol à 75%, avec filtration jusqu'à disparition du précipité blanc. L'absence d'ions bromure a été confirmée par titrage avec une solution d' $\text{AgNO}_3$  (0,1 mol/L). Le produit final a été séché à 45 °C jusqu'à stabilisation de sa masse, puis broyé et tamisé pour obtenir la montmorillonite modifiée CTAB -MTM-K30 sous forme de poudre homogène figure II.1.



**Figure II.1.** Protocole d'Organophilisation de la montmorillonite K30.

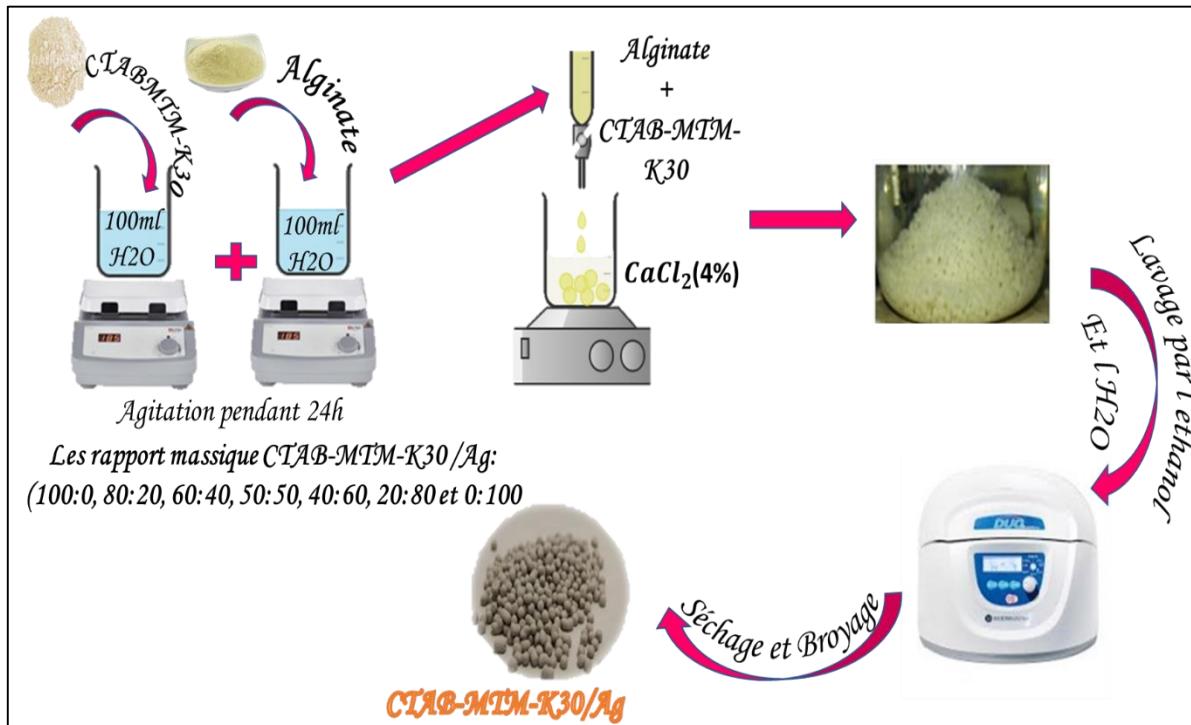
### II.2.3. Synthèse des billes de montmorillonite K30 organo/Alginate

La synthèse des billes composites a été réalisée en dissolvant 2 g d'alginate dans 100 mL d'eau distillée, suivie de l'incorporation d'une quantité déterminée de montmorillonite modifiée au CTAB (CTAB - MTM-K30). Le mélange a été agité toute la nuit pour garantir une dispersion homogène de l'argile organophile dans la matrice polymérique. La formation des billes a été effectuée par gélification ionique, en ajoutant le gel obtenu goutte à goutte dans une solution de  $\text{CaCl}_2$  (4%) maintenue sous agitation à température ambiante pendant 24 heures. Les billes humides (désignées Ag/ CTAB -MTM-K30) ont ensuite été abondamment lavées à l'eau distillée jusqu'à obtention d'un pH neutre. Six formulations

## Partie II

## Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption

différentes ont été préparées pour étude comparative, en faisant varier les rapports massiques alginate/CTAB -MTM-K30 (en wt%) comme suit : 100 :0, 80 :20, 60 :40, 50 :50, 40 :60, 20 :80 et 0 :100, permettant ainsi d'évaluer l'influence de la composition sur les propriétés des matériaux composites obtenus.



**Figure II.2.** Synthèse des billes de montmorillonite K30 organo/Alginate

### II.3. Techniques de caractérisation

Dans cette étude, diverses techniques de caractérisation ont été employées afin d'examiner en profondeur les propriétés physico-chimiques du matériau développé. L'analyse par diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée pour identifier les phases cristallines présentes dans les échantillons. La surface spécifique et les propriétés texturales ont été déterminées à l'aide de la méthode de Brunauer-Emmett-Teller (BET). La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) a été utilisée pour caractériser les groupes fonctionnels de surface ainsi que les interactions chimiques.

La stabilité thermique a été évaluée par analyse thermogravimétrique (ATG), fournissant des informations sur le comportement de décomposition du matériau. De plus, le point de charge nulle (PZC) a été déterminé afin de comprendre les caractéristiques de charge de surface en fonction du pH.

Les bases théoriques ainsi que les procédures expérimentales détaillées relatives à ces méthodes analytiques ont été décrites de manière approfondie dans la section méthodologique précédente. Ces techniques complémentaires ont permis d'établir un cadre solide pour l'évaluation des propriétés structurales, chimiques et thermiques des matériaux synthétisés.

#### **II.4. Les tests d'adsorption**

Les tests d'adsorption ont été réalisés en mettant en contact 20 mL de solution de méthyle orange (MO) à 100 mg/L avec une quantité précise d'adsorbant CTAB -MTMK30 dans des erlenmeyers de 50 mL, sous agitation constante à 250 rpm et à température contrôlée (20°C). Après des temps de contact déterminés, les échantillons étaient décantés pendant 10 minutes, filtrés, puis analysés par spectrophotométrie UV-visible (Shimadzu UV-2450) à la longueur d'onde caractéristique du MO ( $\lambda=463$  nm) pour déterminer les concentrations résiduelles. Ces mesures ont permis de calculer le taux d'élimination (R%) et les capacités d'adsorption (qt et qe) selon les équations appropriées. Une étude cinétique approfondie a été menée en variant les concentrations initiales de MO (20, 50 et 100 mg/L) et les temps de contact, à 25°C et 250 rpm. Les données expérimentales ont été ajustées aux modèles cinétiques de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et de diffusion intraparticulaire afin d'élucider les mécanismes d'adsorption. Parallèlement, des isothermes d'adsorption ont été établies à différentes températures (20, 30 et 40°C) avec des concentrations initiales variant de 10 à 500 mg/L, et modélisées selon les approches de Langmuir et Freundlich pour caractériser les équilibres d'adsorption. Ces études systématiques ont permis une compréhension approfondie des interactions entre le colorant anionique et l'adsorbant modifié, ainsi qu'une optimisation des conditions d'adsorption.

La modélisation des cinétiques d'adsorption a été réalisée par les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo seconde ordre, Elovich, Avrami et le modèle de diffusion intra particule. Les isothermes

d'adsorption ont été modélisés par les modèle de Langmuir, Freundlich et Sips et décrites dans la section précédente.

## **II.5. Régénération et réutilisabilité de l'adsorbant CTAB-MTM K30.**

La réutilisabilité de l'adsorbant CTAB -MTMK30 a été évaluée par des cycles successifs d'adsorption-désorption utilisant l'éthanol absolu comme agent de régénération. Dans un premier temps, 100 mg d'adsorbant ont été mis en contact avec 100 mL d'une solution de méthyle orange à 400 mg/L, dans des conditions optimales d'adsorption (25°C, 250 tr/min). Après saturation, le matériau a été récupéré, séché, puis régénéré par traitement dans 100 mL d'éthanol absolu pendant 3 heures à 30°C sous agitation (250 tr/min). Ce protocole a été répété sur trois cycles complets afin d'évaluer la stabilité des performances d'adsorption. L'éthanol s'est révélé particulièrement efficace pour la désorption du colorant, grâce à son excellente capacité solvante permettant une séparation optimale entre le MO et les sites actifs de l'adsorbant. Ces résultats démontrent non seulement la faisabilité technique de la régénération du CTAB-MTMK30, mais aussi son intérêt économique pour des applications industrielles de traitement des eaux, où la réutilisation du matériau permet de réduire significativement les coûts opérationnels tout en minimisant la production de déchets.

## **II.6. Résultats et discussion**

### **II.6.1. Analyse DRX**

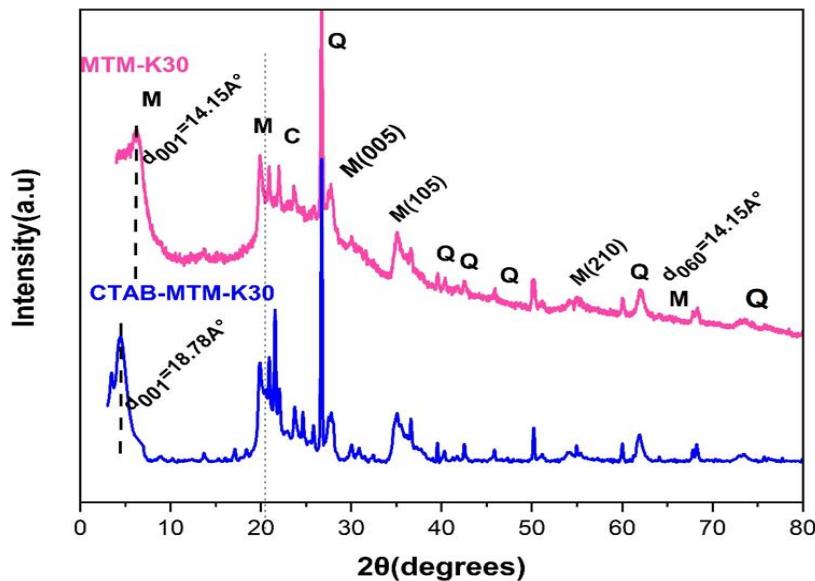
La diffraction des rayons X (DRX) est reconnue comme une méthode efficace pour déterminer la présence et l'effet de l'intercalation dans la montmorillonite (MTM), car elle permet une mesure précise de l'espacement basal. La Figure II.3 présente les diffractogrammes DRX de la MTM-K30 et de la CTAB-MTM-K30. Les résultats montrent un déplacement du pic de réflexion du plan (001) vers les faibles angles, tandis que les autres réflexions demeurent inchangées après la modification de la montmorillonite K30 par le tensioactif CTAB.

## Partie II

## Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption

L'ensemble des pics indexés indique que la composition minéralogique des deux matériaux, MTM-K30 et CTAB-MTM-K30, est principalement constituée de montmorillonite et de quartz. Selon des études antérieures, les valeurs de  $d_{060}$  égales à 1,49 Å (0,149 nm) et 1,50 Å (0,15 nm) sont caractéristiques des smectites dioctaédrique. La valeur mesurée de  $d_{060} = 0,1490$  nm pour la MTM-K30 et la CTAB-MTM-K30 confirme que les deux matériaux appartiennent bien à cette catégorie de smectites dioctaédrique [118,119].

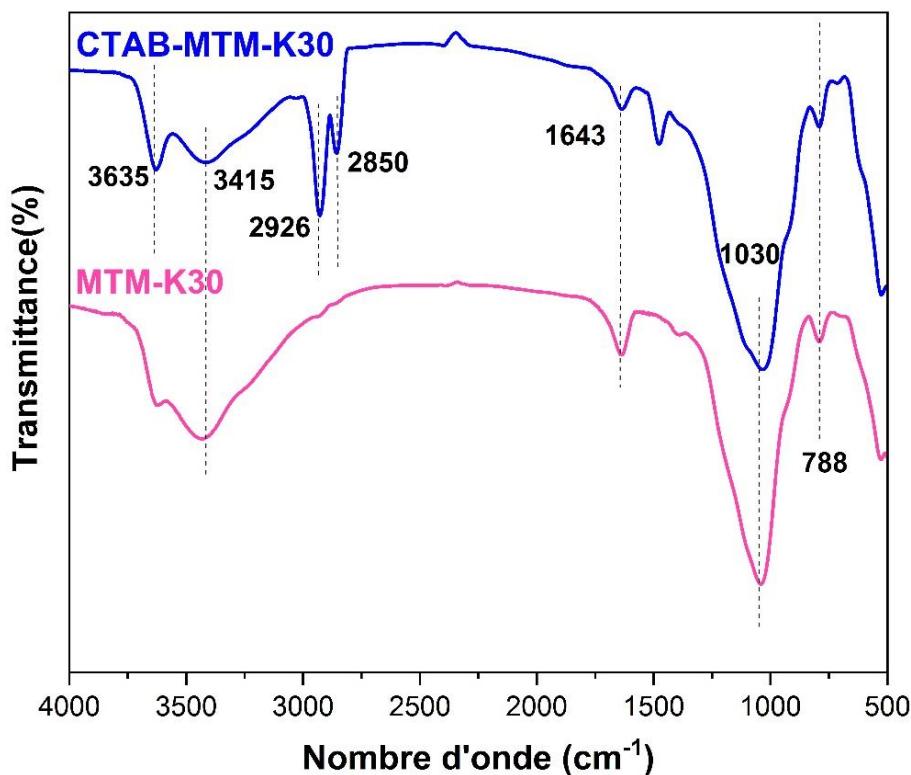
Une modification significative de l'espacement basal du plan (001) a été observée, passant de 1,415 nm pour la MTM-K30 à 1,878 nm pour la CTAB-MTM-K30. Cette expansion démontre clairement que les cations alkylammonium du CTAB se sont efficacement insérés entre les feuillets de la montmorillonite, en remplaçant les cations inorganiques d'origine par un mécanisme d'échange cationique. Ces modifications structurales confirment le succès de l'intercalation du CTAB dans la structure de la montmorillonite, conférant ainsi au matériau modifié des propriétés organophiles [118].



**Figure II.3** L'analyse DRX des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30

**II.6.2. Analyse FT-IR**

L'analyse FT-IR des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30 (Figure II.2) révèle des différences structurales significatives. Pour les deux échantillons, on observe un pic caractéristique à  $3635\text{ cm}^{-1}$  attribué aux vibrations de valence des groupes hydroxyle (Al-OH et Si-OH) de la structure de la montmorillonite, ainsi qu'un pic à  $3415\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux vibrations de valence des molécules d'eau adsorbées en surface ou dans les intercouches [120,121]. La région des basses fréquences montre une bande large à  $1030\text{ cm}^{-1}$  caractéristique des vibrations de valence Si-O, accompagnée d'une bande à  $788\text{ cm}^{-1}$  indiquant la présence d'impuretés de quartz. La modification par le CTAB se manifeste clairement par l'apparition de deux nouvelles bandes à  $2926\text{ cm}^{-1}$  et  $2850\text{ cm}^{-1}$  dans le spectre de CTAB -MTM-K30, correspondant respectivement aux vibrations de valence antisymétrique et symétrique des groupements méthylène ( $-\text{CH}_2-$ ) et méthyle ( $-\text{CH}_3$ ) de la chaîne alkyle du CTAB. Ces résultats spectroscopiques confirment sans ambiguïté l'insertion du surfactant cationique dans la montmorillonite, conduisant à la formation d'une organo-montmorillonite. La présence de ces signatures vibrationnelles caractéristiques des groupements organiques démontre l'efficacité du processus de modification et valide la nature hybride organo-minérale du matériau CTAB -MTM-K30.

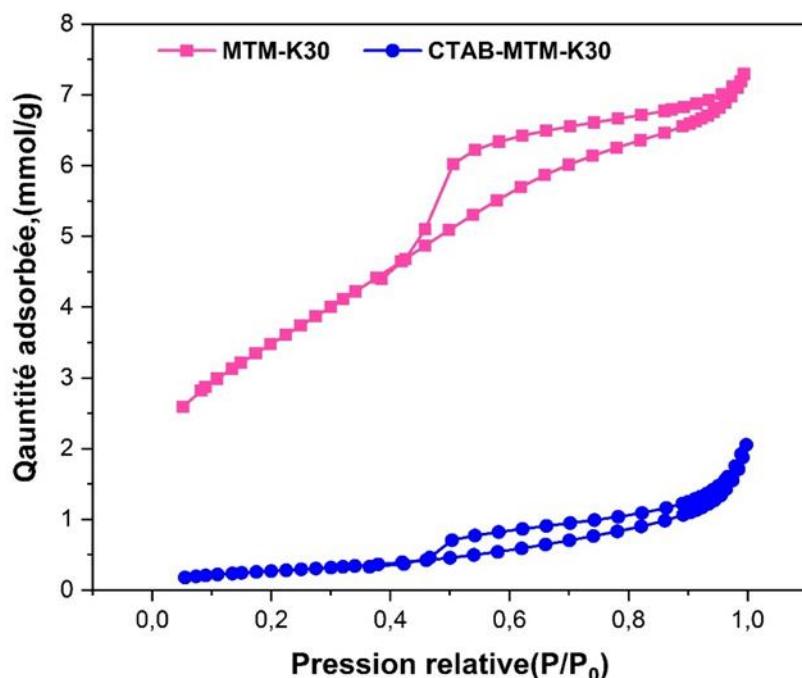


**Figure II.4 :** L'analyse FT-IR des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30

### II.6.3. Analyse texturale (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote)

La **Figure II.3** illustre les isothermes d'adsorption–désorption de l'azote ( $N_2$ ) obtenus pour la MTM-K30 et CTAB-MTM-IK30. Après modification par le CTAB, la capacité d'adsorption du  $N_2$  diminue nettement. Cette baisse est attribuée au blocage des pores et à l'occupation des sites actifs par les cations organiques volumineux du tensioactif. Les isothermes observées sont de type III, caractéristiques des matériaux mésoporeux, avec des boucles d'hystérésis de type H4 typiques des structures feuillettées empilées contenant des micropores. Les boucles apparaissant à des pressions relatives élevées ( $p/p_0 > 0,4$ ) traduisent une distribution large des tailles et formes de pores, tandis que la condensation capillaire se produit entre les feuillets d'argile. Les calculs de surface spécifique selon la méthode BET montrent que les surfaces spécifiques sont respectivement de l'ordre de 230 m<sup>2</sup>/g et 23 m<sup>2</sup>/g, respectivement pour MTM-K30 et MtM-K30-CTAB. L'intercalation du CTAB réduit fortement la surface spécifique, jusqu'à environ 23 m<sup>2</sup>/g, en occupant les espaces interfoliaires et en limitant l'accès de  $N_2$  à la surface

interne. Malgré cette réduction, le matériau MtM-K30-CTAB conserve de petits mésopores, dont le diamètre moyen varie entre 46 et 74 Å, ce qui confirme que le processus d'organophilisation préserve partiellement la structure poreuse tout en modifiant profondément les propriétés texturales du matériau. Ces changements ont des conséquences importantes sur le comportement d'adsorption et sur les applications potentielles des argiles modifiées [122].



**Figure II.5 :** L'analyse BET des matériaux MTM-K30 et CTAB-MTM-K30

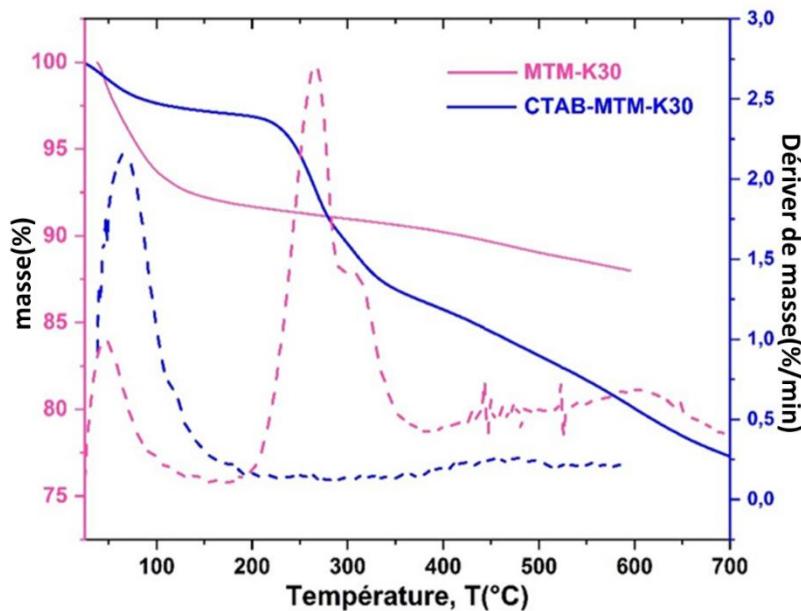
**Tableau II.1 :** Paramètres texturaux déterminés par physisorption d'azote

Les échantillons	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_p$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ ( $\text{\AA}$ )
MTM-K30	232	20.1	0.25	46
CTAB-MTM-K30	23	25	0.21	74

#### II.6.4. Analyse par ATG/DTG

L'analyse thermogravimétrique comparée de la MTM-K30 et de sa forme modifiée CTAB -MTM-K30 (Figure II.4) révèle des comportements thermiques distincts. Pour le matériau modifié, le profil

thermique présente trois étapes caractéristiques de décomposition : (1) une première perte de masse entre 30-150°C correspondant à l'élimination de l'eau physiquement adsorbée en surface, (2) une déshydratation interfoliaire entre 150-550°C, et (3) une dégradation structurale au-delà de 550°C impliquant la perte d'eau constitutive du réseau cristallin. La modification par le CTAB se traduit par une perte de masse plus marquée que pour la montmorillonite native, particulièrement dans la plage 200-400°C où l'on observe la décomposition des groupements alkylammonium intercalés. Cette différence de comportement thermique confirme l'intercalation réussie des cations organiques du CTAB dans les espaces interlamellaires de l'argile, au détriment des cations inorganiques échangeables et des molécules d'eau initialement présentes. Ces résultats corroborent les données de spectroscopie IR et confirment l'efficacité du processus de modification cationique [123,124].

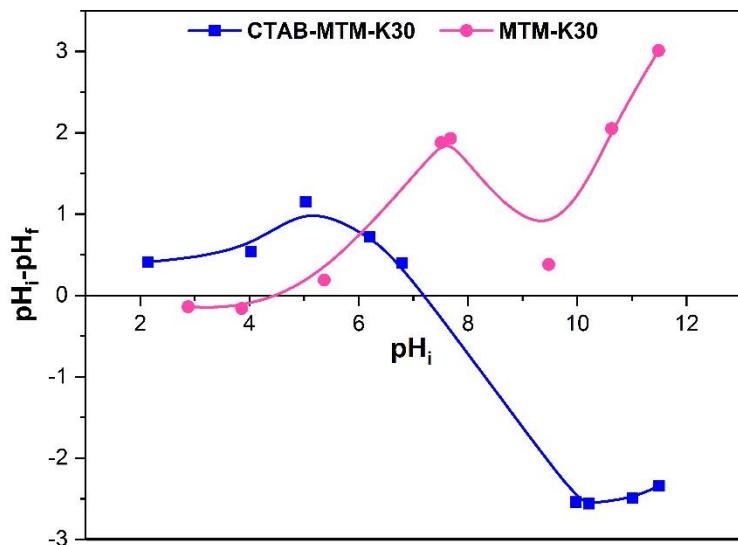


**Figure II.6 :** L'évolution de la masse des matériaux en fonction de la température (ATG/DTG)

### II.6.5. Détermination du pH<sub>PZC</sub> des matériaux

La figure II.7 décrit l'évolution du pH<sub>PZC</sub> des matériaux. L'analyse du point de zerocharge (pH<sub>PZC</sub>) met en évidence une modification significative des propriétés de surface induite par la fonctionnalisation au CTAB. La montmorillonite naturelle (MTM) présente un pH<sub>PZC</sub> de 4,5. À l'inverse, la forme modifiée CTAB -MTM-K30 montre un déplacement notable du pH<sub>PZC</sub> vers 6,5, résultant de l'ancre covalent

des groupements ammonium quaternaires chargés positivement. Cette modification confère au matériau des propriétés amphotères remarquables : en milieu acide ( $\text{pH} < 6,5$ ), les groupes  $-\text{N}^+(\text{CH}_3)_3$  dominent, créant une surface globalement positive idéale pour l'adsorption d'anions, tandis qu'en milieu basique, les sites silanol ( $\text{Si-OH}$ ) naturels de l'argile reprennent le dessus, maintenant une certaine affinité pour les cations. Cette dualité charge/adsorption, couplée à la stabilité du greffage organique, permet d'envisager des applications élargies en dépollution des eaux, notamment pour l'élimination simultanée ou sélective de polluants ioniques de charges opposées selon le pH du milieu



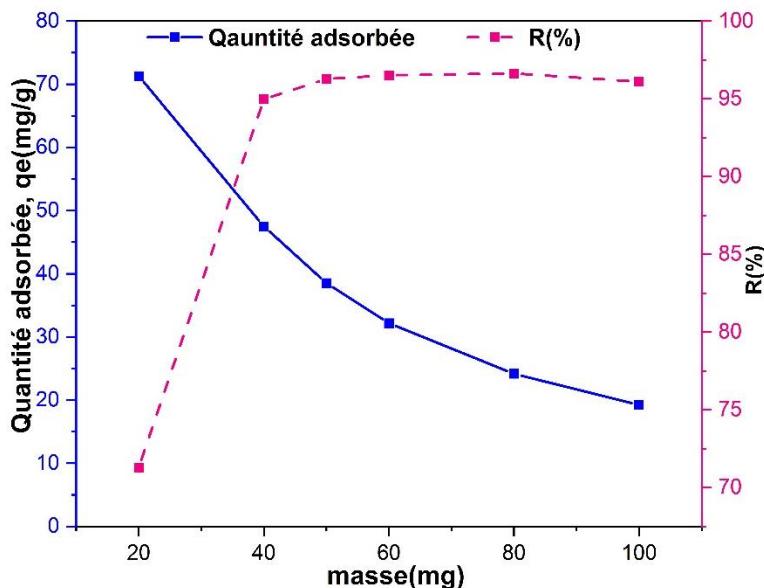
**FigureII.7 :** Graphe montrant les points isoélectriques de MTM-K30 et CTAB-MTM-K30

## II.7. Détermination des conditions optimales d'adsorption

### II.7.1. Effet de la masse de CTAB -MTM-K30

L'étude de l'effet de la masse de CTAB -MTM-K30 sur l'adsorption du méthylorange (MO) (figure II.8) révèle une relation non linéaire entre la quantité d'adsorbant et l'efficacité du procédé. L'analyse montre que l'augmentation de la masse d'adsorbant induit d'abord une amélioration marquée du taux d'élimination, atteignant 96,1 % pour une masse optimale de 0,20 g. Ce comportement s'explique par la proportionnalité directe entre le nombre de sites actifs disponibles et la capacité de fixation des molécules de colorant. Les résultats démontrent que la masse de 0,20 g représente le point d'équilibre

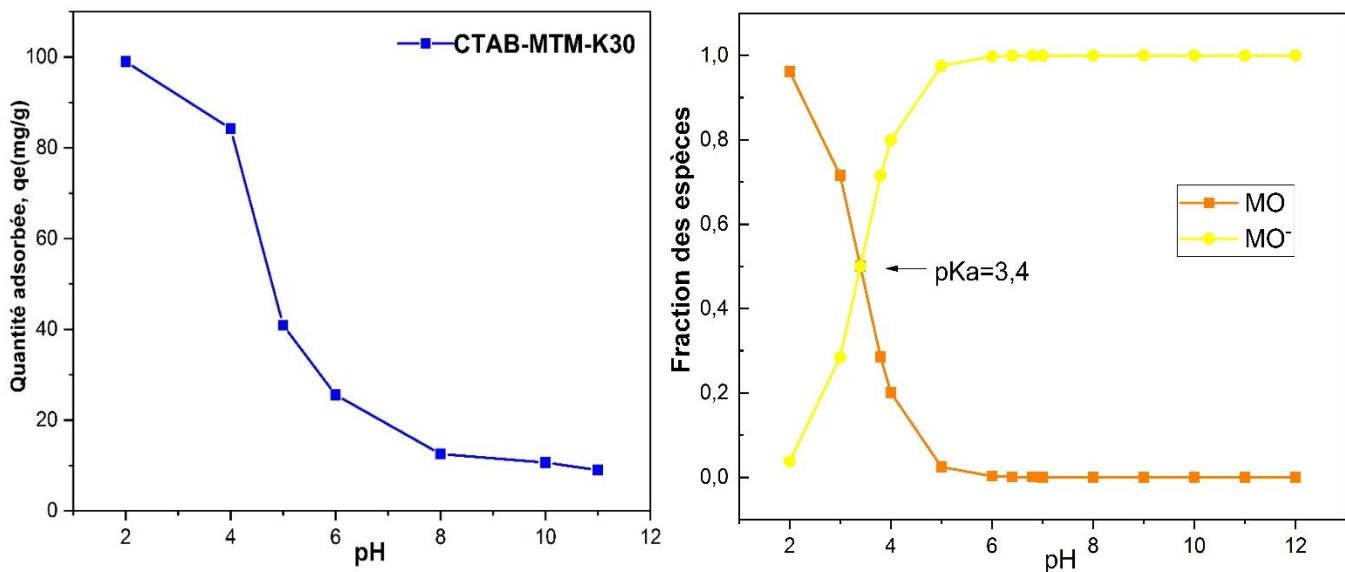
idéal permettant à la fois une élimination quasi-complète du colorant (96,10%) et une utilisation optimale des propriétés adsorbantes du CTAB-MTM-K30, tout en minimisant les coûts opérationnels. Ces observations sont particulièrement pertinentes pour le dimensionnement des systèmes de traitement à l'échelle industrielle.



**Figure II.8 :** Effet de la masse de CTAB-MTM-K30 sur l'adsorption du MO.

### II.7.2. Effet du pH

L'étude de l'effet du pH sur l'adsorption du méthyl orange (MO) par le CTAB -MTM-K30 (Figure II.7) révèle une dépendance marquée vis-à-vis de ce paramètre. Les résultats démontrent une adsorption maximale ( $\sim 100 \text{ mg/g}$ ) en milieu fortement acide (pH 2), suivie d'une décroissance progressive jusqu'à stabilisation à pH alcalin ( $\text{pH} > 8$ ). Ce comportement caractéristique s'explique par : (i) la protonation accrue des sites superficiels en milieu acide, générant une surface fortement positive favorable à la fixation électrostatique des anions MO, et (ii) la déprotonation progressive avec l'augmentation du pH, réduisant les interactions attractives. Les équations suivantes décrivent les fonctions de surfaces et le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$ . La figure II.9 b montre la fraction des espèces de MO en fonction du pH



**Figure II.9 :** a) La quantité adsorbée de MO en fonction du pH et b) La fraction des espèces du MO ionisés et neutres en fonction du pH

## II.8. Cinétique d'adsorption

L'analyse approfondie des données cinétiques a révélé que l'adsorption du méthyl orange sur CTAB-MTM-K30 (figure II.10) suit principalement un mécanisme de pseudo-second ordre, comme en témoignent les excellents coefficients de détermination ( $R^2 > 0,97$ ) et les faibles valeurs du critère AIC (23,75-59,62) obtenues pour ce modèle. Cette cinétique caractéristique suggère un processus contrôlé par des interactions de chimisorption, où la fixation des molécules de colorant résulte probablement de liaisons électrostatiques avec les sites actifs de l'adsorbant modifié. Bien que le modèle d'Elovich ait confirmé l'hétérogénéité de la surface adsorbante, son ajustement moins optimal indique que les phénomènes de diffusion ne constituent pas l'étape limitante du processus. Ces observations, cohérentes avec les études antérieures sur les colorants anioniques, mettent en évidence l'importance des interactions de surface dans le mécanisme d'adsorption. La dépendance marquée vis-à-vis de la concentration initiale, se traduisant par une augmentation des vitesses initiales d'adsorption, souligne par ailleurs le rôle clé de la force motrice dans la cinétique du procédé. Ces résultats fournissent des

## Partie II

## Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption

bases solides pour la modélisation et l'optimisation des systèmes de traitement des eaux contaminées par des colorants anioniques.

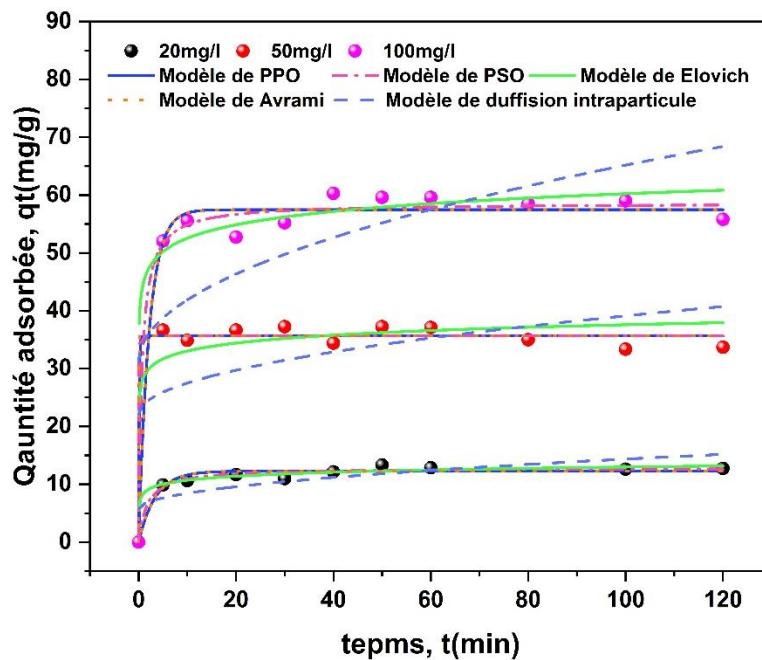


Figure II.10 : Cinétique d'adsorption du MO sur CTAB-MTM-K30

Tableau II.2 : Comparaison des modèles cinétiques d'adsorption avec leurs paramètres

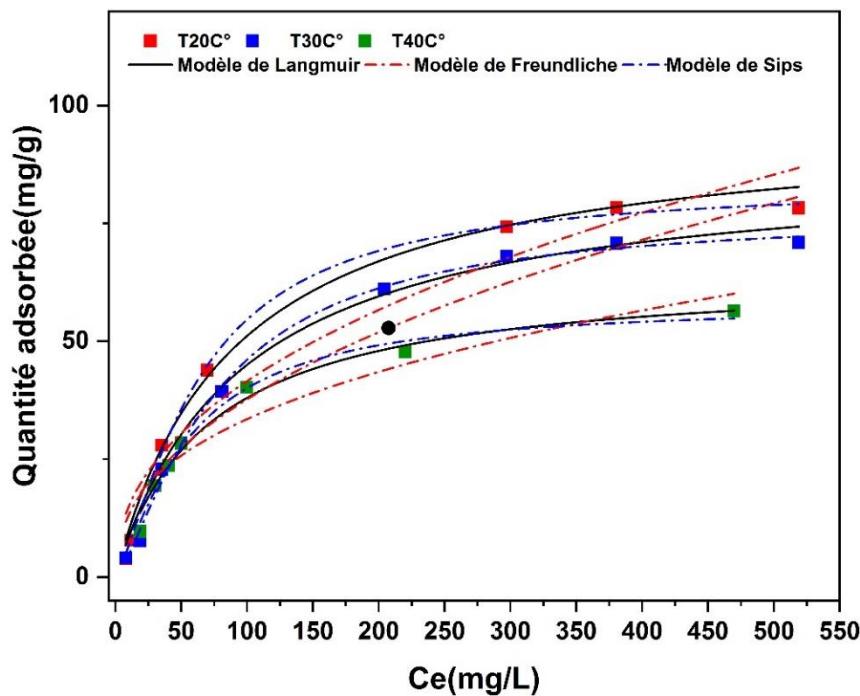
Models	Paramètres	20	50	100
Modèle PFO	q <sub>e</sub> (mg/g)	12.75	35.81	57.46
	k <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	0.29863	0.48247	0.82221
	R <sup>2</sup>	0.9636	0.98218	0.96048
	AIC	26,61		
Modèle PSO	q <sub>e</sub> (mg/g)	12.83	35.81	58.55
	k <sub>2</sub> (g/mg·min)	0.01172	0.12881	0.09451
	R <sup>2</sup>	0.97826	0.99691	0.9851
	AIC	23,75		
Modèle Elovich	α (mg/g·min)	493.15	3.81	2.3
	β (g/mg)	1.9	0.75	0.92
	R <sup>2</sup>	0.9361	0.9643	0.9725
	AIC	33,19		
Modèle Avrami	q <sub>Av</sub> (mg/g)	12.26	35.56	58.15
	k <sub>Av</sub>	0.431	6.517	0.379
	R <sup>2</sup>	0.9586	0.9777	0.9756
	AIC	31,85		
Modèle diffusion intra particule	K <sub>it</sub>	0.86278	1.899	3.4402
	R <sup>2</sup>	0.51405	0.2013	0.4333
	AIC	64,81		

## **II.9. L'isotherme d'adsorption**

L'étude des isothermes d'adsorption révèle que le système MO/CTAB-MTM-K30 (**figure II.11**) suit principalement un comportement de type L (classification de Giles), caractéristique d'une adsorption en monocouche avec saturation progressive des sites actifs. Cette configuration suggère une orientation parallèle des molécules de colorant à la surface de l'adsorbant, avec une compétition limitée du solvant. Parmi les trois modèles testés (Langmuir, Freundlich et Sips), le modèle de Langmuir présente la meilleure adéquation aux données expérimentales, comme en attestent :

1. Des coefficients de détermination exceptionnels ( $R^2 > 0,98$ )
2. Les valeurs les plus faibles du critère AIC (dont 23,08 à 40°C)
3. Une cohérence thermodynamique à toutes les températures étudiées

Bien que le modèle de Freundlich montre également de bons ajustements ( $R^2$  jusqu'à 0,994), ses paramètres indiquent une légère hétérogénéité de surface ( $n = 1,29-2,46$ ) et des valeurs AIC plus élevées (41,57 à 20°C). Le modèle hybride de Sips, malgré sa flexibilité théorique, s'avère moins performant dans ce cas spécifique ( $AIC > 70$ ). Ces résultats confirment la prédominance d'un mécanisme d'adsorption en monocouche sur des sites relativement homogènes, tout en révélant des interactions coopératives entre molécules adsorbées. La robustesse du modèle de Langmuir, couplée à la capacité d'adsorption élevée du matériau, positionne le CTAB-MTM-K30 comme un adsorbant prometteur pour le traitement des eaux contaminées par des colorants anioniques.



**Figure II.11 :** Isothermes d'adsorption du MO sur la montmorillonite organophile à différentes températures.

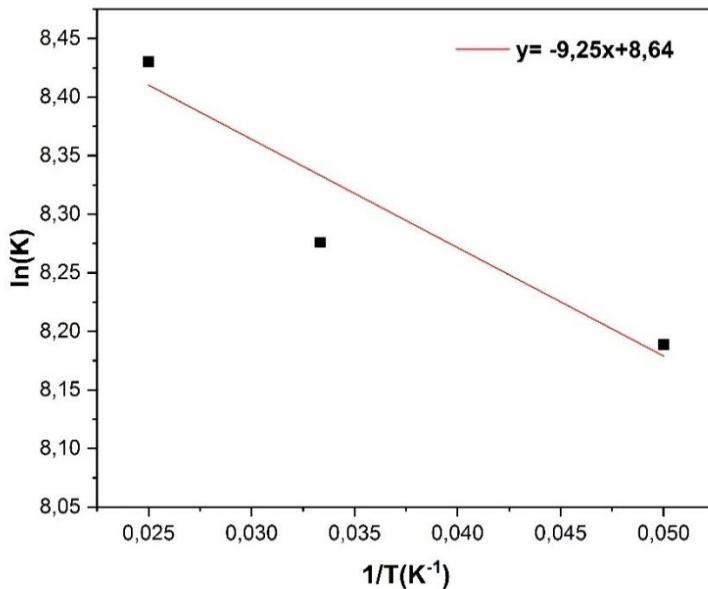
**Tableau II.3** Paramètres des isothermes d'adsorption de Langmuir, Freundlich et Sips à différentes températures (20°C, 30°C, 40°C)

Modèles	Parameters	20°C	30°C	40°C
Langmuir	qm (mg/g)	964.14	902.58	650.30
	k <sub>L</sub> (L/mg)	0.011	0.010	0.014
	R <sub>L</sub>			
	R <sup>2</sup>	0.991	0.987	0.984
	AIC	26.90	28.34	23.08
Freundlich	k <sub>f</sub> (L/mg)	5.30	4.90	5.87
	N	2.24	2.15	2.46
	R <sup>2</sup>	0.944	0.932	0.913
	AIC	41.57	43.01	35.17
Sips	qm (mg/g)	837.72	734.64	580.99
	k <sub>s</sub> (L/mg)	0.0005	0.0013	0.0006
	M <sub>s</sub>	1.346	1.440	1.308
	R <sup>2</sup>	0.997	0.994	0.983
	AIC	70.59	46.99	74.83

## **II.10. Etude thermodynamique**

L'étude thermodynamique de l'adsorption a permis d'évaluer la nature et la spontanéité du processus à travers le calcul des paramètres  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta G^\circ$ . La valeur positive de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ = 0,076 \text{ kJ/mol}$ ) indique que l'adsorption est de nature endothermique, nécessitant un apport énergétique pour se produire. Cette faible valeur ( $< 20 \text{ kJ/mol}$ ) suggère une adsorption physique dominée par des interactions de type Van der Waals ou hydrophobes, plutôt qu'une chimisorption. Par ailleurs, l'entropie positive ( $\Delta S^\circ = 71,83 \text{ J/mol.K}$ ) reflète une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide.

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), comprises entre  $-19,94$  et  $-21,93 \text{ kJ/mol}$  dans la plage de température étudiée (308–328 K), confirment le caractère spontané du processus. De plus, la décroissance de  $\Delta G^\circ$  avec l'élévation de la température montre que l'adsorption est thermodynamiquement favorisée par la chaleur, en cohérence avec la nature endothermique du phénomène. Ces résultats confirment que l'adsorption du colorant sur le composite CTAB–MTM–K30 est un processus spontané, physique et entropiquement favorable, renforçant le potentiel de ce matériau dans les applications de dépollution aqueuse à température ambiante ou modérément élevée



**Figure II.12 :** Représentation de l'équation de Van't Hoff pour l'adsorption du MO sur CTAB-MTM-K30

**Tableau II.4 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CTAB-MTM-K30 à différentes températures

Paramètres Thermodynamiques	Température (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol. K)	$\Delta G$ (kJ/mol)
CTAB-MTM-K30	308	0,076	71,83	-19,94
	318			-20,38
	328			-21,93

## II.11. Encapsulation du composite MTM-K30-CTAB par l'alginate

### II.11.1. Résultats et discussion

#### II.11.1.1. Optimisation de la capacité d'adsorption du matériau Ag/CTAB-MTM

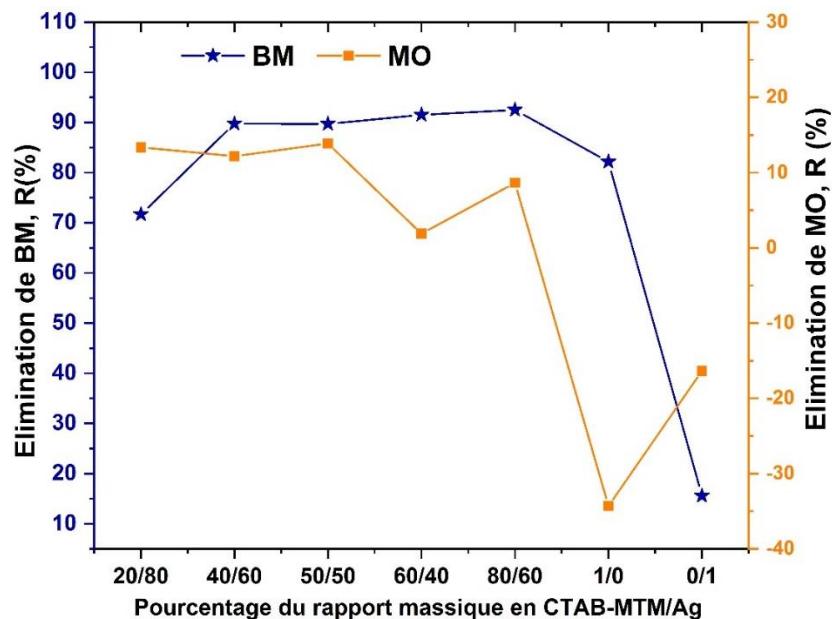
L'évaluation systématique des performances d'élimination des colorants Bleu de Méthylène (BM) et Méthyl Orange (MO) en fonction de la composition du composite CTAB-MTM/Ag (figure II.13) a révélé des comportements d'adsorption distincts. Pour le BM, les taux d'élimination (R%) restent

élevés jusqu'au ratio 50/50, atteignant un maximum autour de cette composition, avant de chuter significativement pour les formulations extrêmes (100% CTAB-MTM ou 100% Ag). À l'inverse, l'adsorption du MO présente une tendance plus complexe, avec des valeurs d'élimination modérées pour certains ratios mais des performances négatives aux compositions extrêmes, suggérant potentiellement des phénomènes de compétition ou de désorption.

La formulation 50/50 émerge comme le compromis optimal, combinant :

- Une efficacité maximale pour le BM
- Une capacité d'élimination acceptable pour le MO

Cette composition équilibrée permet ainsi une adsorption simultanée des deux colorants tout en optimisant l'utilisation des matériaux. Sur la base de ces résultats, le ratio 50/50 a été retenu comme formulation de référence pour les études ultérieures, et qui est très prometteur pour des applications pratiques de dépollution des eaux.



**Figure II.13 :** Taux d'élimination de MB et MO selon le pourcentage en poids du composite

#### II.11.1.1 Analyse du modèle BBD

L'approche de surface de réponse (Box-Behnken Design) a permis d'analyser systématiquement l'influence des paramètres opératoires (pH, dose d'adsorbant et concentration initiale) sur l'élimination

## **Partie II**

## **Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption**

du Bleu de Méthylène (MB). Le modèle polynomial de second ordre développé présente une excellente adéquation aux données expérimentales, comme en témoignent :

1. Des indicateurs statistiques robustes :

- Valeur F élevée (56.32) avec p-value significative (0.001)
- Coefficient de détermination  $R^2 = 0.982$
- Bon accord entre  $R^2$  ajusté (0.965) et  $R^2$  prédit (0.933)
- Rapport signal/bruit satisfaisant (Adeq Precision = 22.576)

2. Une équation prédictive fiable :

$$R\% = +72.25 + 11.5A + 16.87B - 11.53C + 2.93AB - 0.9647AC - 11.77A^2 - 13.12B^2 - 21.08C^2$$

Où les signes des coefficients révèlent des effets synergiques (+) ou antagonistes (-) entre variables

Les analyses complémentaires confirment la validité du modèle :

- Distribution normale des résidus (droite parfaite sur le graphique de probabilité)
- Forte corrélation linéaire ( $R^2=0.982$ ) entre valeurs prédictives et expérimentales
- Sélection rigoureuse des termes significatifs (A, B, C, AB, AC,  $A^2$ ,  $B^2$ ,  $C^2$ ) par ANOVA

Cette modélisation avancée permet non seulement de comprendre les interactions complexes entre paramètres du procédé, mais offre également un outil prédictif précis pour l'optimisation des conditions d'adsorption à l'échelle industrielle. La méthodologie BBD s'avère ainsi particulièrement adaptée à l'étude et à l'amélioration des procédés de dépollution par adsorption.

**Tableau II.5 :** Analyse de la variance (ANOVA) pour l'efficacité d'élimination du Bleu de Méthylène (MB), R %

Source	Somme des carrés	df	Carré moyen	F- valeur	P- valeur	Remarques
<b>Modèle</b>	7955.00	8	994.38	56.32	< 0.0001	significatif
A-pH	1057.69	1	1057.69	59.91	< 0.0001	
B-M	2277.30	1	2277.30	128.99	< 0.0001	
C-C	1063.64	1	1063.64	60.25	< 0.0001	
AB	34.45	1	34.45	1.95	0.2000	
AC	3.72	1	3.72	0.2108	0.6583	
A <sup>2</sup>	583.23	1	583.23	33.03	0.0004	
B <sup>2</sup>	725.07	1	725.07	41.07	0.0002	
C <sup>2</sup>	1871.54	1	1871.54	106.00	< 0.0001	
Résidu	141.24	8	17.66			
Manque d'ajustement	34.04	4	8.51	0.3176	0.8537	Insignificatif

### II.11.1.1.2. Effet des paramètres du procédé

L'analyse des résultats expérimentaux a permis d'établir les conditions optimales pour l'adsorption du Bleu de Méthylène. Le pH optimal de 8 favorise des interactions électrostatiques efficaces entre la surface chargée négative ment de l'adsorbant et les molécules cationiques du colorant. Concernant la dose d'adsorbant, bien qu'une augmentation améliore le taux d'élimination global, elle réduit la capacité spécifique (Q) en raison de la sous-utilisation des sites actifs disponibles. La concentration initiale en colorant présente un optimum à 200 mg/L, au-delà duquel on observe une diminution des performances attribuable à la saturation des sites actifs et aux limitations de diffusion. Ces résultats mettent en

évidence l'importance cruciale d'optimiser simultanément ces trois paramètres pour obtenir des performances maximales du système d'adsorption, tout en garantissant une utilisation efficace des ressources.

#### **II.11.1.1.3. Approfondissement des mécanismes**

L'étude révèle que l'efficacité du procédé est gouvernée par plusieurs phénomènes interdépendants :

1. **Au niveau du pH** : La valeur optimale de 8 permet un équilibre parfait entre la charge de surface de l'adsorbant et la forme ionique du colorant, maximisant ainsi les interactions électrostatiques.
2. **Pour la dose d'adsorbant** : L'effet de dilution des sites actifs devient significatif au-delà d'une certaine quantité, réduisant l'efficience d'utilisation du matériau.
3. **Concernant la concentration** : Le seuil de 200 mg/L représente le point où le nombre de molécules de colorant correspond idéalement aux sites disponibles, avant que les phénomènes de saturation ne deviennent limitants.

#### ➤ **Perspectives d'application**

Ces conclusions offrent des pistes concrètes pour :

- La conception de systèmes de traitement optimisés
- La réduction des coûts opérationnels
- L'adaptation du procédé à différentes charges polluantes
- L'approche méthodologique développée pourrait être étendue à l'optimisation d'autres systèmes adsorption/adsorbant, avec des bénéfices potentiels importants pour le traitement des eaux industrielles.

**II.11.1.2. Optimisation**

L'analyse par plan d'expériences, réalisée à l'aide du logiciel Design Expert 13.0, a permis d'identifier les conditions optimales pour l'adsorption du Bleu de Méthylène (MB). Les paramètres optimisés comprennent un pH de solution à 8, une dose d'adsorbant de 32 mg et une concentration initiale en colorant de 170 mg/L. Cette combinaison spécifique de paramètres a conduit à des performances exceptionnelles, avec un taux d'élimination du MB atteignant 82,24% et une capacité d'adsorption remarquable de 273,08 mg/g, correspondant à un score de désirabilité maximal (100%). Les résultats expérimentaux ont confirmé la validité de ces conditions optimisées, démontrant ainsi l'efficacité de l'approche d'optimisation multifactorielle pour maximiser les performances du système d'adsorption. Ces paramètres optimaux représentent un équilibre parfait entre l'efficacité de dépollution et l'utilisation rationnelle des ressources.

**II.11.1.3. Cinétique d'adsorption**

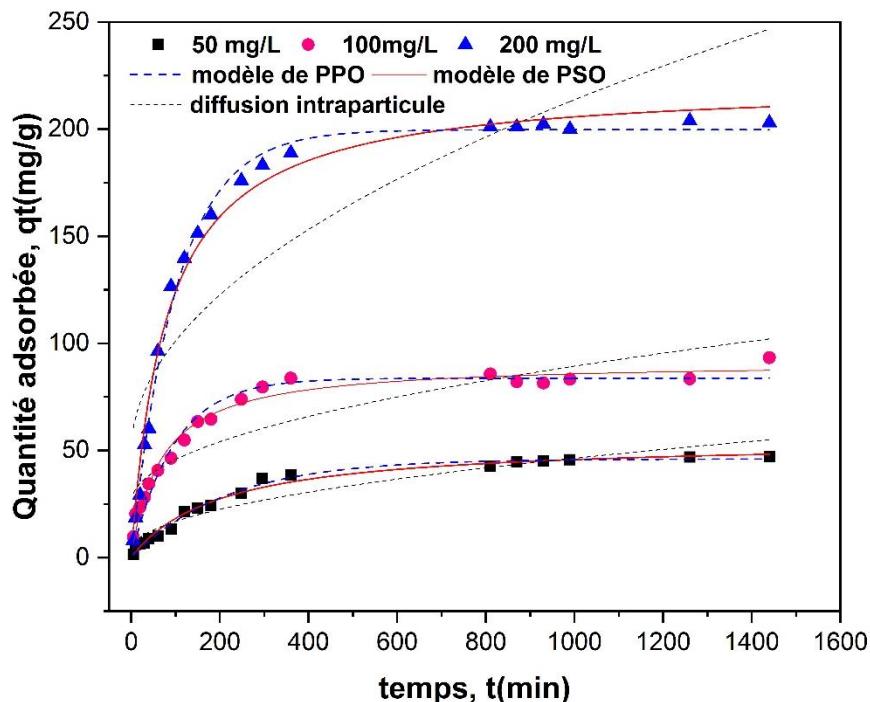
L'étude cinétique de l'adsorption a été menée à différentes concentrations initiales du colorant (50, 100 et 200 mg/L), en appliquant deux modèles largement utilisés : le modèle du pseudo-premier ordre (PPO) et le modèle du pseudo-second ordre (PSO) (figure II.14).

Les résultats obtenus montrent que les données expérimentales s'ajustent mieux au modèle du pseudo-second ordre, avec des coefficients de détermination ( $R^2$  ajusté) supérieurs (allant de 0,969 à 0,977), et des valeurs de  $\chi^2$  réduit plus faibles, comparées à celles du modèle PPO. Cela indique que le processus cinétique d'adsorption est principalement contrôlé par un mécanisme de chimisorption, impliquant probablement le partage ou l'échange d'électrons entre les groupes fonctionnels du colorant et les sites actifs de l'adsorbant. La capacité d'adsorption à l'équilibre ( $q_e$ ) estimée par le modèle PSO augmente fortement avec la concentration initiale, passant de 53,80 mg/g à 226,91 mg/g, ce qui traduit une augmentation du nombre de molécules adsorbées disponibles et une meilleure accessibilité aux sites actifs à haute concentration. Bien que le modèle PPO fournisse également un bon ajustement ( $R^2 > 0,95$  dans la majorité des cas), les écarts entre les  $q_e$  expérimentaux et calculés sont plus importants, ce qui

## Partie II

## Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption

rend ce modèle moins précis. Ces résultats corroborent ceux de la littérature, où le modèle du pseudo-second ordre est fréquemment cité comme le plus adapté pour décrire l'adsorption de colorants cationiques sur des matériaux composites à base d'alginate. L'efficacité cinétique observée ici met en évidence le potentiel de l'adsorbant étudié pour un usage répété, notamment dans le traitement des eaux usées industrielles.



**Figure II.14 :** Cinétique d'adsorption du BM sur CTAB-MMTK30/Alg

**Tableau II.6 :** Comparaison des modèles de cinétiques d'adsorption à différentes concentrations initiales (50, 100 et 200 mg/L)

Modèles	Paramètres	50 mg/L	100 mg/L	200 mg/L
Modèle PSO	qe (mg/g)	53,80465	91,51784	226,90650
	K	9,365E-5	1,62514E-4	5,66934E-5
	Reduced Chi <sup>2</sup>	8,92889	17,87673	118,71486
	R <sup>2</sup>	0,9716	0,97599	0,9787
	R <sup>2</sup> ajusté	0,96958	0,97458	0,97728
Modèle PPO	qe (mg/g)	45,25712	83,75132	201,18455
	K	0,00478	0,01035	0,01036
	Reduced Chi <sup>2</sup>	8,46293	30,41297	40,26556
	R <sup>2</sup>	0,97309	0,95916	0,99276
Modèle diffusion	K	1,36369	2,01675	5,21117
	C	3,32647	25,56448	48,93609
	Reduced Chi <sup>2</sup>	24,15254	148,38593	1280,24131
	R <sup>2</sup>	0,91826	0,80076	0,75667

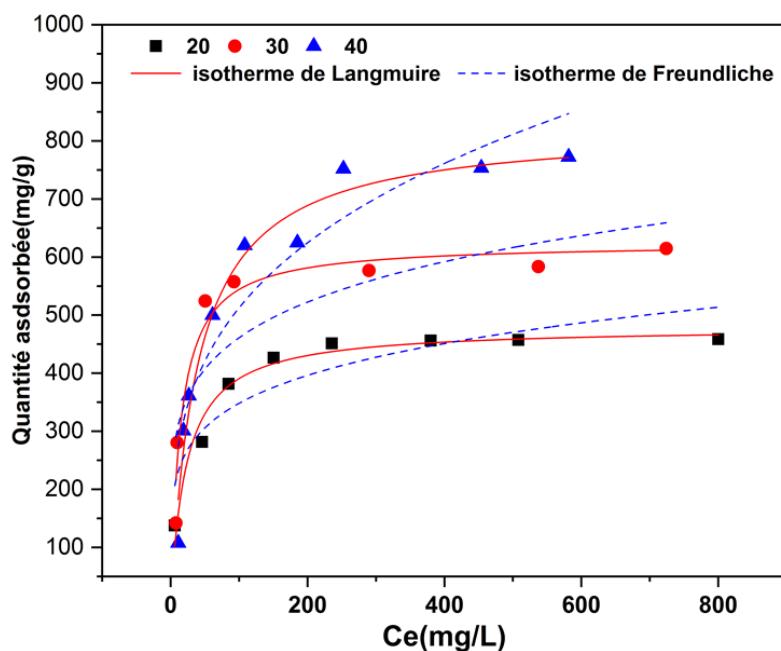
#### II.11.1.4. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption du colorant sur la montmorillonite modifiée a été réalisée à différentes températures (20, 30 et 40 °C), et les données expérimentales ont été modélisées à l'aide des isothermes de Langmuir et de Freundlich (figure II.13). Les résultats montrent que le modèle de Langmuir s'ajuste parfaitement aux données, avec des coefficients de détermination très élevés ( $R^2 = 0,9833$  à 20 °C, 0,9714 à 30 °C, et 0,9787 à 40 °C), indiquant une adsorption en monocouche sur des sites homogènes. La capacité maximale d'adsorption ( $q_m$ ) augmente significativement avec la température (de 475,20 à 831,45 mg/g), suggérant un processus endothermique. Pour compléter cette analyse, le facteur de séparation  $R_L$ , calculé à partir des constantes de Langmuir pour différentes concentrations initiales, reste

## Partie II

## Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption

compris entre 0 et 1 dans tous les cas, ce qui indique que l'adsorption est favorable sur toute la gamme étudiée. Par exemple, à 20 °C,  $R_L$  varie de 0,311 (à 50 mg/L) à 0,027 (à 800 mg/L), confirmant une forte affinité à haute concentration. À 30 °C, bien que les valeurs de  $R_L$  soient plus élevées (entre 0,990 et 0,862), l'adsorption reste favorable mais moins marquée. À 40 °C, les valeurs de  $R_L$  (de 0,886 à 0,281) indiquent également une adsorption efficace, améliorée par l'élévation de température. En revanche, le modèle de Freundlich, qui suppose une surface hétérogène, montre un ajustement moins satisfaisant ( $R^2$  entre 0,81 et 0,87), malgré des valeurs de  $n$  supérieures à 1, indiquant une adsorption favorable. Par ailleurs, les valeurs du critère d'information d'Akaike (AIC) confirment la supériorité du modèle de Langmuir, avec des AIC systématiquement plus faibles que ceux du modèle de Freundlich à toutes les températures. Cela suggère que le modèle de Langmuir offre un meilleur compromis entre la qualité de l'ajustement et la complexité du modèle. Plus l'AIC est bas, meilleur est l'ajustement, ce qui renforce la validité du modèle dans ce cas. Ces résultats confirment que le modèle de Langmuir est le plus représentatif du système étudié et que l'adsorption est favorable et endothermique, avec une efficacité croissante aux concentrations et températures élevées.



**Figure II.7:** Isothermes d'adsorption du BM sur CTAB-MMTK30/Alg à différentes températures.

Modèles	Paramètres	20 °C	30 °C	40 °C
Langmuir	qm (mg/g)	479.22	67.01	93.53
	k <sub>L</sub> (L/mg)	0.0440	0.058	0.0205
	RL	0.052 ≤ RL ≤ 0.33	0.038 ≤ RL ≤ 0.27	0.056 ≤ RL ≤ 0.51
	R <sup>2</sup>	0.9656	0.9535	0.9671
	AIC	59.97	64.32	75.88
Freundlich	k <sub>f</sub> (L/mg)	14.35	18.23	15.60
	N	4.94	4.69	3.51
	R <sup>2</sup>	0.9311	0.8670	0.8704
	AIC	72.17	76.18	89.15

### II.11.1.5. Les Paramètres thermodynamiques

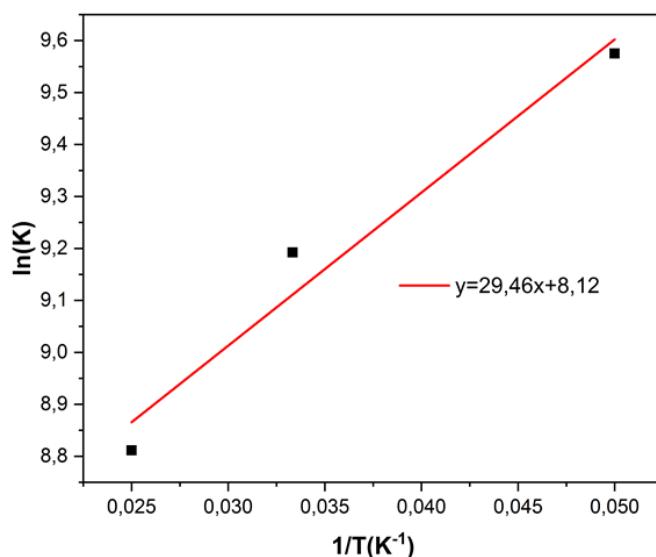
L'analyse thermodynamique de l'adsorption sur le composite Ag/CTAB–MTM–K30 révèle des informations cruciales sur la faisabilité, la nature et le mécanisme du processus. L'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) est légèrement négative ( $-0,24 \text{ kJ/mol}$ ), ce qui indique que l'adsorption est un processus exothermique. La faible valeur absolue de  $\Delta H^\circ$  suggère une physisorption, caractérisée par des interactions faibles (Van der Waals, forces électrostatiques) plutôt qu'une liaison chimique forte. L'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) est positive ( $67,58 \text{ J/mol.K}$ ), ce qui traduit une augmentation du désordre à l'interface solide/liquide. Ce phénomène peut être attribué à la désorganisation des molécules d'eau et des ions hydratés autour du site d'adsorption, ou à une meilleure mobilité des ions après adsorption, favorisée par la structure poreuse du composite à base d'alginate et d'argile modifiée (MTM-K30). Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$  comprises entre  $-23,32$  et  $-22,93 \text{ kJ/mol}$  dans la plage de  $308\text{--}328 \text{ K}$ ) démontrent que le processus est spontané à toutes les températures étudiées. De plus, la diminution progressive de  $\Delta G^\circ$  avec la température confirme que l'adsorption reste favorable même à

## Partie II

## Chapitre II : Encapsulation de montmorillonite K30 par l'alginate / Etude d'adsorption

température modérément élevée, ce qui est un atout dans les applications en traitement des eaux industrielles.

L'encapsulation du matériau CTAB-MTM-K30 dans l'alginate transforme profondément le mécanisme d'adsorption. Alors que l'argile modifiée seule nécessite un apport thermique pour activer les sites hydrophobes (adsorption endothermique), le composite avec alginate introduit des interactions ioniques directes, plus fortes et spontanées (adsorption exothermique). Ce changement démontre l'intérêt des biopolymères comme matrices actives pour moduler la thermodynamique et la performance des matériaux d'adsorption hybrides.



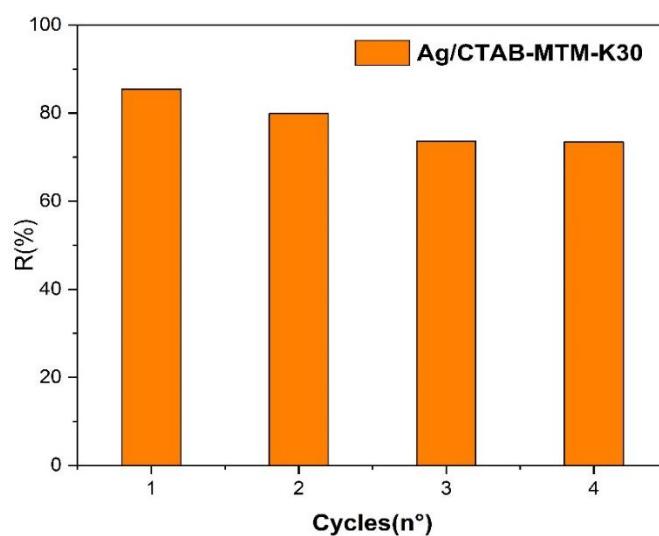
**Figure II.16 :** Effet de la température sur l'adsorption du BM sur l'adsorbant. Loi de Vant'Hoff

**Tableau II.8 :** Paramètres thermodynamiques de l'adsorption du CTAB-MTM-K30 à différentes températures

Paramètres Thermodynamiques	Température (K)	$\Delta H$ (kJ/mol)	$\Delta S$ (J/mol. K)	$\Delta G$ (kJ/mol)
CTAB-MTM-K30	308	-0,24	67,58	-23,32
	318			-23,15
	328			-22,93

**II.11.1.7. Désorption**

L'étude de la désorption a démontré l'excellente stabilité du composite CTAB-MTM-K30/Alginate, comme en témoignent ses performances maintenues après trois cycles complets d'adsorption-désorption (figure II.16). L'utilisation d'éthanol comme agent de régénération s'est avérée particulièrement efficace, permettant de conserver des taux de désorption supérieurs à 70% pour le BM. Ces résultats remarquables mettent en évidence deux aspects clés : (1) la robustesse de la structure hybride organo-argileuse qui préserve ses sites actifs après régénération, et (2) l'efficacité du protocole de désorption éthanolique pour restaurer la capacité adsorbante. Le matériau se positionne ainsi comme un adsorbant durable, combinant haute efficacité initiale (capacité d'adsorption élevée) et excellente réutilisabilité - un atout majeur pour des applications industrielles où la réduction des coûts opérationnels et la minimisation des déchets sont cruciales. La stabilité cyclique observée ouvre des perspectives prometteuses pour l'implémentation de procédés de traitement continu des effluents colorés.

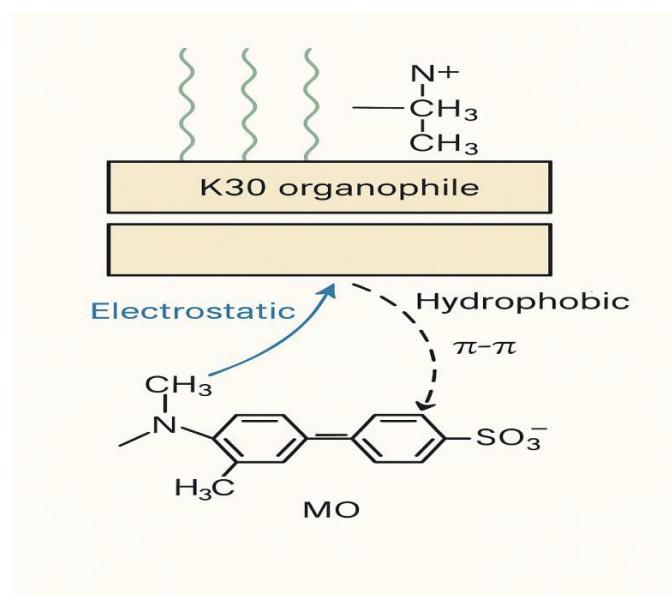


**Figure II.16 :** Régénération des billes de Ag/CTABy-MTM-K30.

**II.11.1.8. Mécanismes probables d'interaction entre les colorants et les adsorbants****II.11.1.8.1. Mécanismes d'interactions entre le MO et la montmorillonite K30 organophile**

Le méthylorange (MO), un colorant anionique, interagit efficacement avec la montmorillonite K30 rendue organophile par modification avec un tensioactif cationique à longue chaîne, tel que le

cetyltriméthyl ammonium bromure (CTAB, C16). Cette modification confère à l'argile une surface hydrophobe et une charge positive , favorisant plusieurs types d'interactions. La première interaction dominante est l'attraction électrostatique entre les groupes ammonium quaternaires ( $-\text{NR}_4^+$ ) du tensioactif greffé sur la montmorillonite et les groupes sulfonates négatifs du MO. Ensuite, les interactions hydrophobes entre les chaînes alkyles du tensioactif (C16) et les groupes aromatiques hydrophobes du colorant renforcent l'adsorption. À cela s'ajoutent des forces de Van der Waals et éventuellement des interactions  $\pi-\pi$  entre les cycles aromatiques du MO et ceux de la structure modifiée. Ces interactions combinées expliquent la forte affinité de la montmorillonite organophile pour le MO, en faisant un excellent adsorbant pour le traitement des eaux colorées (Figure II.17.).

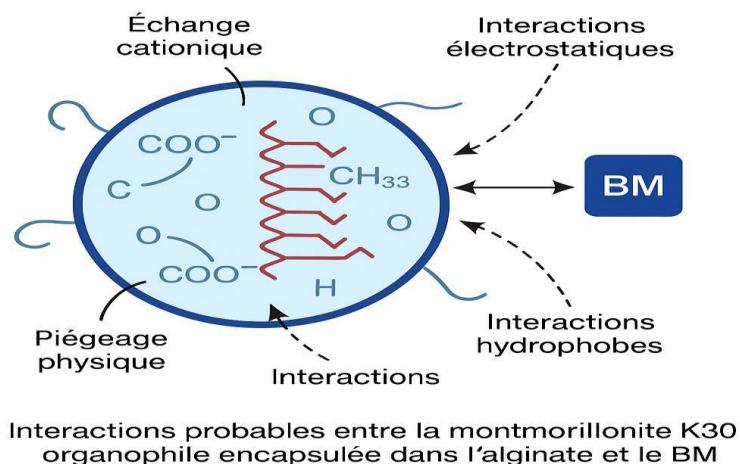


**Figure II.17 :** Mécanismes d'interactions entre le MO et la montmorillonite K30 organophile

#### II.11.1.8.2. Mécanismes d'interactions entre le BM et la montmorillonite K30 organophile encapsulée dans l'alginate

L'encapsulation de la montmorillonite K30 organophile dans une matrice d'alginate offre une structure composite idéale pour l'adsorption du bleu de méthylène (BM), un colorant cationique. Plusieurs interactions entrent en jeu : d'abord, les interactions électrostatiques entre les charges négatives des groupes carboxylates ( $\text{COO}^-$ ) de l'alginate et les charges positives du BM. Ensuite, la montmorillonite

organophile, modifiée par des chaînes alkyles, facilite des interactions hydrophobes avec le BM. De plus, un échange cationique peut avoir lieu entre les cations présents sur la surface de l'argile et le  $\text{BM}^+$ . Enfin, la structure poreuse du gel permet un piégeage physique du colorant. L'ensemble de ces mécanismes synergiques renforce la capacité d'adsorption du matériau composite.



**Figure II.18.** Mécanismes d'interactions entre le BM et la montmorillonite K30 organophile encapsulée dans l'alginate

## Conclusion

Ce travail de recherche a permis de développer un bio-nanocomposite innovant à base de bentonite modifiée au CTAB et encapsulée dans une matrice d'alginate, démontrant des performances exceptionnelles pour l'adsorption des colorants industriels tels que le BM et le MO. La modification de l'argile par le surfactant cationique a engendré une augmentation significative de la capacité d'adsorption (jusqu'à 964 mg/g pour le méthyl orange) grâce à la création de sites actifs supplémentaires et à l'élargissement probablement de l'espace interfoliaire. L'encapsulation dans l'alginate a quant à elle conféré au matériau une excellente stabilité mécanique et une capacité de régénération remarquable, avec un maintien de 85% de son efficacité après trois cycles d'utilisation. Les études approfondies des mécanismes d'adsorption ont révélé que le processus suit préférentiellement une isotherme de Langmuir

### **Chapitre III**

### **Étude de la performance d'adsorption du composite montmorillonite K30 organophile/ alginate**

( $R^2 > 0,98$ ) et une cinétique de pseudo-second ordre ( $R^2 > 0,97$ ), confirmant une adsorption en monocouche contrôlée principalement par des interactions électrostatiques. Les analyses thermodynamiques ont par ailleurs mis en évidence la nature spontanée ( $\Delta G^\circ = -21,93 \text{ kJ/mol}$ ) et légèrement endothermique ( $\Delta H^\circ = 0,076 \text{ kJ/mol}$ ) du phénomène. Ces résultats positionnent ce matériau hybride comme une solution particulièrement prometteuse pour le traitement des effluents industriels, combinant haute performance, faible coût et respect de l'environnement. Les perspectives de cette recherche incluent l'extension de cette technologie à d'autres polluants émergents, l'optimisation du procédé à l'échelle pilote et l'intégration dans des systèmes de traitement continus, ouvrant ainsi de nouvelles voies pour la dépollution durable des eaux industrielles.

Après avoir étudié l'élimination du méthyl orange (MO) par CTAB-MTM et l'élimination de bleu de méthylène par CTAB-MTM-K30 encapsulé par l'alginate, nous élargirons notre recherche à l'élimination de la **tartrazine**, un colorant largement utilisé dans l'industrie alimentaire et cosmétique, mais également suspecté de présenter des effets indésirables pour la santé humaine. Ce choix est motivé par la nécessité de tester l'efficacité des matériaux adsorbants sur un colorant de nature différente, possédant des propriétés physico-chimiques distinctes et des interactions spécifiques avec les matériaux adsorbants. **Le Chapitre 3** sera ainsi consacré à l'utilisation de l'halloysite modifiée par la polyaniline pour l'adsorption de tartrazine, offrant ainsi une nouvelle perspective sur les performances de ce matériau dans l'élimination de colorants d'une nature plus complexe.

# **Chapitre III**

## **Halloysite**

### **III.1. Introduction**

Au cours des dernières décennies, la recherche scientifique s'est orientée vers le développement de matériaux naturels et peu coûteux capables de traiter efficacement les polluants présents dans les milieux aqueux. Parmi ces matériaux, les argiles occupent une place de choix grâce à leur abondance, leur stabilité chimique et leurs propriétés d'adsorption remarquables.

Parmi elles, l'halloysite attire particulièrement l'attention en raison de sa structure tubulaire unique, de sa grande surface spécifique et de ses propriétés physico-chimiques ajustables. Ces caractéristiques en font un matériau prometteur pour diverses applications environnementales, notamment dans le traitement des eaux contaminées par des colorants et des métaux lourds.

Cependant, l'efficacité d'adsorption de la halloysite naturelle peut être limitée par la présence d'impuretés, la faible accessibilité de certaines surfaces actives ou encore par sa nature chimiquement inerte. Pour pallier ces limites, plusieurs traitements peuvent être appliqués afin de modifier et d'optimiser ses propriétés de surface.

Dans ce cadre, ce chapitre a pour objectif de présenter la halloysite utilisée ainsi que les différentes méthodes de modification mises en œuvre pour améliorer ses propriétés adsorbantes.

L'halloysite étudiée a été soumise à une activation acide, à une calcination thermique, ainsi qu'à une modification par greffage de polyaniline (PANI), un polymère conducteur reconnu pour sa stabilité chimique et son affinité avec les composés organiques. L'association de la PANI à la halloysite permet d'obtenir un composite hybride combinant les propriétés de surface de l'argile et la conductivité du polymère, renforçant ainsi la performance globale du matériau.

Les différents matériaux préparés halloysite naturelle, halloysite calcinée et activée, et composite halloysite/PANI ont été caractérisés à l'aide de diverses techniques analytiques pour évaluer les effets des traitements chimiques et du revêtement polymère.

Enfin, ces matériaux ont été testés pour l'adsorption du colorant tartrazine en solution aqueuse, permettant d'examiner l'influence des modifications structurales et de la fonctionnalisation par la PANI sur l'efficacité du processus d'adsorption.

## **III.2. Materials et méthodes**

### **III.2.1. Purification de l'halloysite**

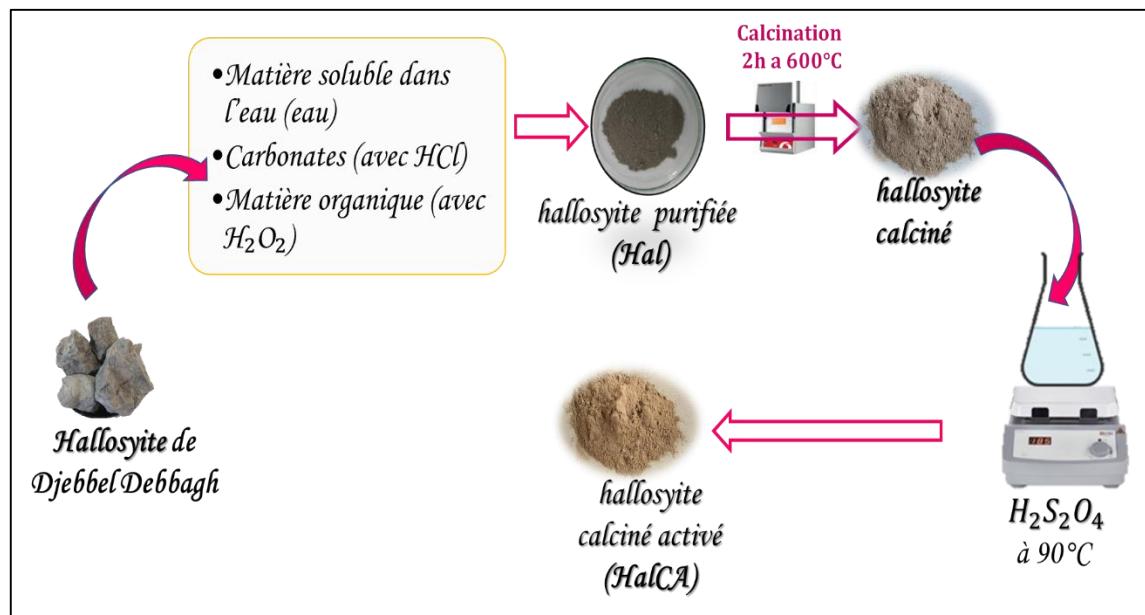
L'halloysite étudiée dans ce travail provient du gisement de Djebel Debbagh, situé dans la région de Guelma (Algérie). Le principal minéral constitutif de cette argile est la kaolinite, dont la formule chimique idéale est  $\text{Si}_2\text{O}_5\text{Al}_2(\text{OH})_4$ . Dans l'hypothèse d'un kaolin parfaitement pur, c'est-à-dire composé exclusivement de kaolinite, sa composition théorique serait de 39,5 % en poids d'alumine ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), 46,5 % en poids de silice ( $\text{SiO}_2$ ) et 14 % en poids d'eau de constitution. Cependant, en pratique, la majorité des kaolins contiennent plus de 5 % en poids d'impuretés, ainsi qu'un excès fréquent de silice. La composition chimique de l'halloysite utilisée est présentée dans le **Tableau III.1**. Le rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ , égal à 1,04, est caractéristique des kaolins à structure lamellaire de type 1 :1. Le traitement de l'halloysite naturelle a été réalisé en trois étapes successives. Tout d'abord, un lavage à l'eau distillée a été effectué afin d'éliminer les impuretés solubles présentes dans l'argile. Ensuite, l'échantillon a été soumis à un traitement acide à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique (HCl) dans le but de dissoudre les impuretés minérales restantes. Enfin, un nettoyage à l'eau oxygénée a été appliqué pour améliorer davantage la pureté de l'halloysite et activer les sites fonctionnels de sa surface.

**Tableau III.1 :** Composition chimique de l'halloysite utilisée dans cette étude.

	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{Fe}_2\text{O}_3$	$\text{CaO}$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{MnO}_2$	$\text{MgO}$	$\text{K}_2\text{O}$	PAF	$\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$
%	46.34	37.96	0.05	0.83	0.02	1.25	0.08	0.02	13.45	1.04

### III.2.2. Halloysite calcinée activée

L'activation thermique et acide de l'halloysite a été réalisée selon une procédure en deux étapes. Dans un premier temps, l'halloysite a été calcinée à 600 °C pendant 2 heures. L'échantillon obtenu, désigné HalC, a ensuite été soumis à une activation acide par traitement avec une solution d'acide sulfurique 1 M à 90 °C pendant 6 heures. Après activation, l'échantillon a été soigneusement lavé à l'eau distillée jusqu'à l'élimination complète des ions sulfate ( $\text{SO}_4^{2-}$ ), puis refroidi et conservé dans des flacons hermétiques en plastique pour une utilisation ultérieure. Le matériau ainsi obtenu a été nommé halloysite activée thermiquement et chimiquement (HalCA).

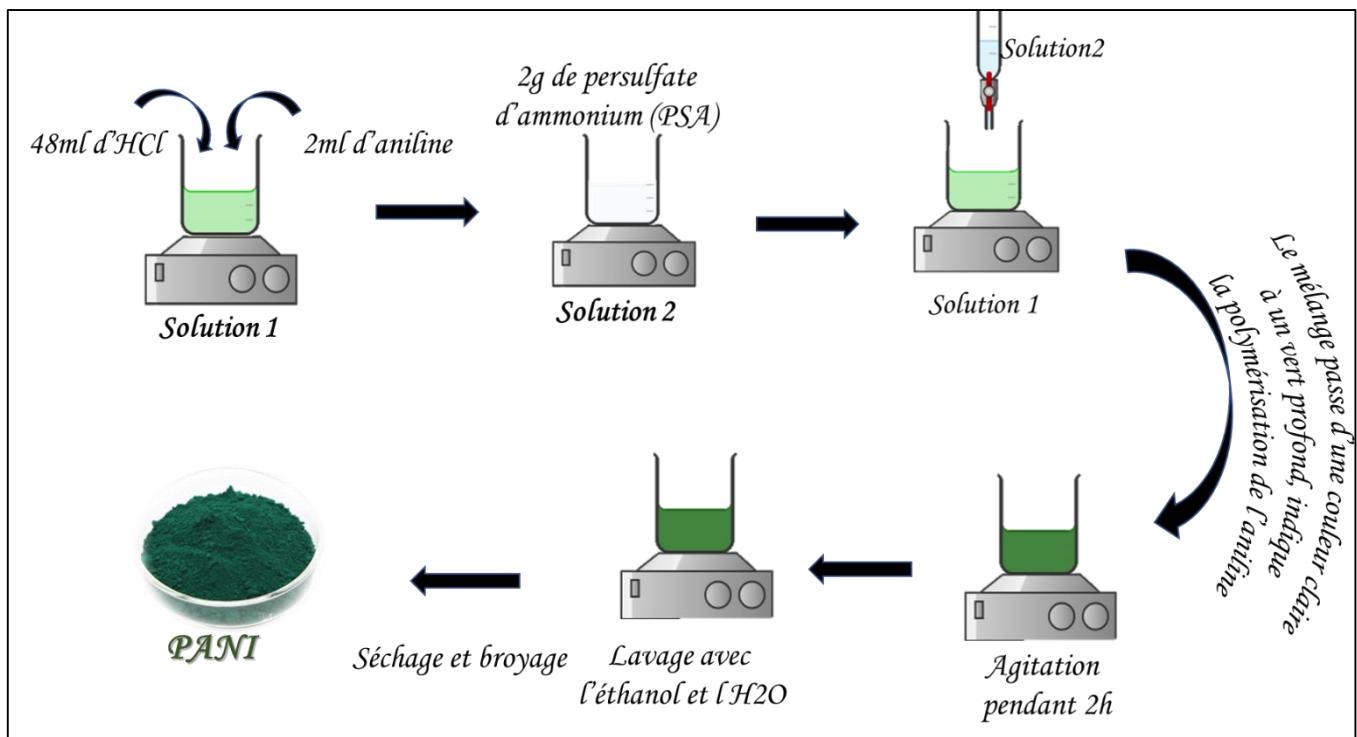


**Figure III.1.** : Pétrification de l'halloysite et préparation de l'halloysite calcinée activée

### III.2.3. Synthèse du polyaniline (PANI)

La synthèse du polyaniline (PANI) a été réalisée selon le protocole suivant : dans un premier erlenmeyer, 2 g de persulfate d'ammonium ( $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ , APS) ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée sous agitation pendant 30 minutes. Simultanément, dans un second erlenmeyer de 100 mL, 2 mL d'aniline ont été ajoutés à 48 mL d'HCl 1M, également sous agitation pendant 15 minutes. Les deux solutions ont ensuite été mélangées et maintenues sous agitation constante dans un bain de glace. Le précipité obtenu a été lavé et centrifugé à plusieurs reprises afin d'éliminer les impuretés résiduelles. Le solide

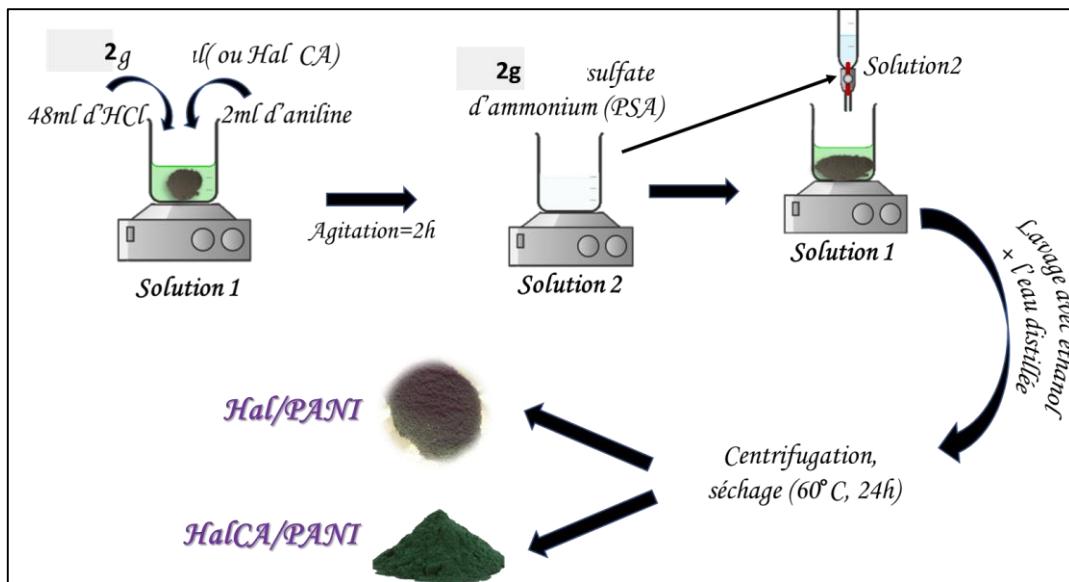
final a été séché dans une étuve à 80 °C pendant 24 heures, puis finement broyé. La polyaniline ainsi synthétisée a été stockée dans des flacons propres, hermétiquement fermés, à l'abri de toute contamination.



**Figure III.2.** Synthèse de la polyaniline (PANI)

### III.2.4. Préparation de composite halloysite/PANI

Pour la préparation du composite, 2 g d'halloysite (naturelle ou calcinée activée) ont été introduits dans un erlenmeyer de 500 mL, puis mélangés avec 48 mL d'HCl 1M et 2 mL d'aniline, sous agitation pendant 15 minutes. Parallèlement, dans un second erlenmeyer, 2g de persulfate d'ammonium (APS) ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée, la solution étant agitée pendant 30 minutes. Les deux solutions préparées ont ensuite été combinées sous agitation constante pendant 2 heures à température ambiante. Le composite formé a ensuite été soumis à plusieurs cycles de lavage et de centrifugation afin d'éliminer l'acide résiduel. Enfin, le solide obtenu a été séché à 80 °C et conservé dans des conditions appropriées pour une utilisation ultérieure.



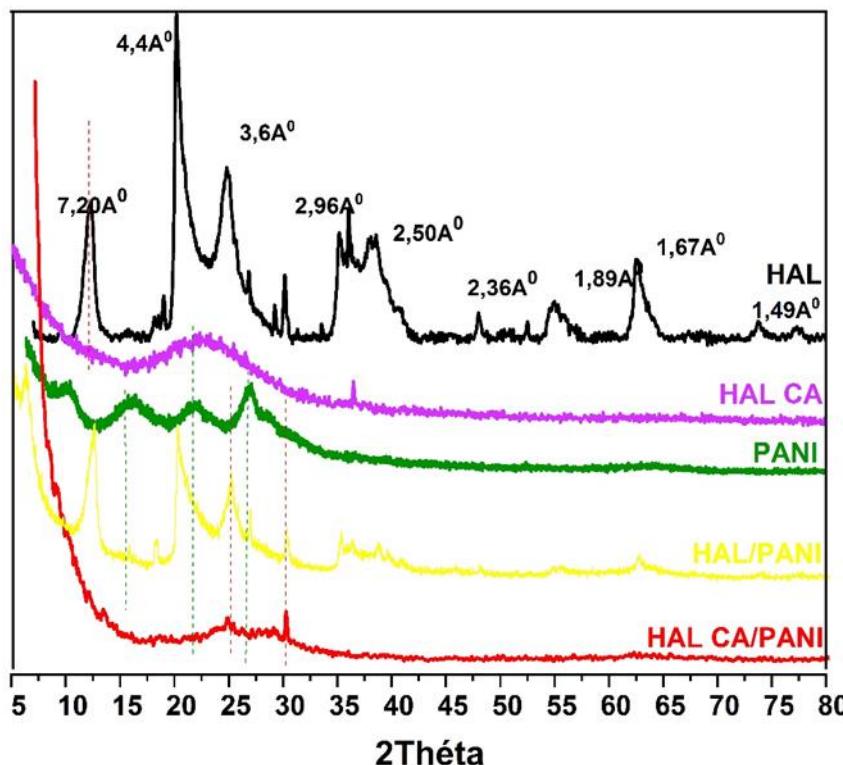
**Figure III.3 :** Préparation de composite Hal/PANI et HALCA/PANI

### III.3. Discussion des Résultats de caractérisations

#### III.3.1. Analyse par DRX

L’analyse DRX des matériaux HAL, HAL-CA, PANI et HAL-CA/PANI (**figure III.4**) met en évidence l’évolution structurale liée aux différentes étapes de traitement. Le diffractogramme de l’halloïsite brute (HAL) révèle plusieurs pics nets caractéristiques, notamment autour de  $2\theta = 12^\circ, 20^\circ, 24^\circ, 36^\circ$  et  $62^\circ$ , confirmant une structure cristalline bien ordonnée, avec un pic principal à  $7,2 \text{ \AA}$  (correspondant à  $12^\circ$ ) typique de l’halloïsite déshydratée. Après traitement thermique et activation acide (HAL-CA), une forte atténuation des pics est observée, accompagnée d’un élargissement du spectre, traduisant une perte partielle de l’ordre cristallin et une transformation vers une phase amorphe proche du métakaolin. Le diffractogramme du polyaniline pur (PANI) montre des pics larges et peu intenses entre  $15^\circ$  et  $25^\circ$ , caractéristiques des polymères semi-cristallins, témoignant d’une prédominance de domaines amorphes avec quelques zones ordonnées. Ensuite concernant le composite HAL/PANI, le spectre montre une superposition des signaux de l’halloïsite et du PANI, on observe une atténuation des pics caractéristiques de HAL, notamment à  $12^\circ$  et  $20^\circ$ , ainsi que l’apparition de bandes diffuses autour de  $2\theta = 20^\circ-25^\circ$ , attribuées au PANI. Cette évolution traduit une interaction entre les chaînes de PANI et la surface de l’halloïsite, avec une légère désorganisation de la structure cristalline initiale tout en

conservant partiellement l'architecture tubulaire du matériau. Enfin, le composite HAL-CA/PANI présente une courbe encore plus diffuse sans pics nets, indiquant l'enrobage efficace de la surface de l'halloysite activée par une couche amorphe de polyaniline, ainsi qu'une diminution notable de la cristallinité, confirmant la formation d'un matériau hybride homogène.



**Figure III. 4 :** DRX des adsorbants à base de HNTs

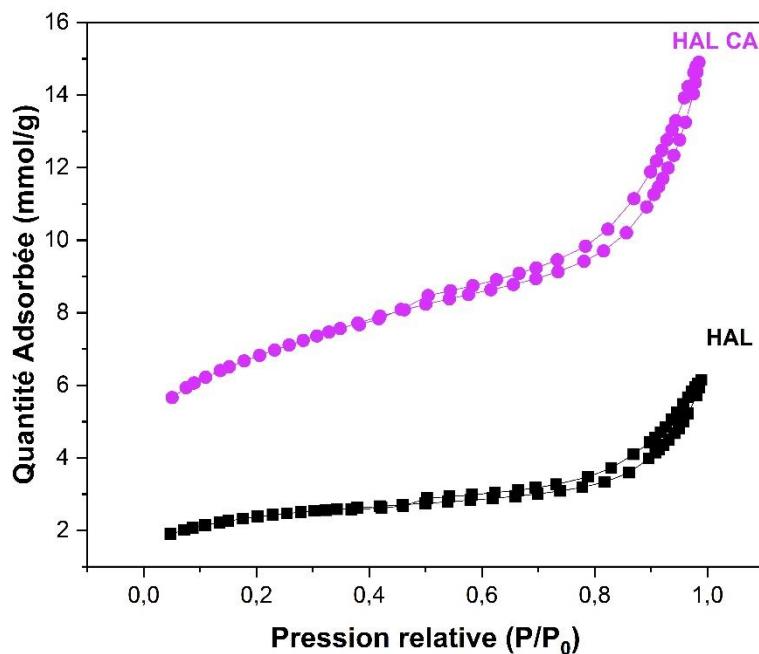
### III.3.2. Analyses texturales (Isothermes d'adsorption–désorption d'azote))

Les isothermes d'adsorption–désorption d'azote de l'halloysite brute (HAL) et de l'halloysite calcinée activée (HAL-CA) sont présentés dans la figure III.4. Ils sont classés comme de type II selon les recommandations de l'IUPAC, ce qui est typique des matériaux mésoporeux. La présence d'une boucle d'hystérésis de type H3 est également observée, caractéristique d'agglomérats de particules en forme de plaques contenant des pores de type fente. L'analyse BET révèle que les pores des matériaux appartiennent principalement à la classe des mésopores (2–50 nm). Le tableau X présente les surfaces spécifiques BET ainsi que les volumes de pores mesurés pour les différents matériaux. La surface

## **Partie II**

## **Chapitre III : Modification et amélioration fonctionnelle de l'halloysite naturelle**

spécifique BET de l'halloysite brute est de 185,4 m<sup>2</sup>/g avec un volume de pores de 0,21 cm<sup>3</sup>/g. Après calcination suivie d'une activation acide, la surface spécifique du matériau HAL-CA augmente considérablement pour atteindre 538,6 m<sup>2</sup>/g, avec une augmentation corrélée du volume de pores. Cette amélioration notable est attribuée à la génération de nouvelles porosités suite à la désagrégation des particules et à la dissolution des couches externes du matériau. La distribution de la taille des pores montre également un changement marqué, alors que l'halloysite brute présente un pic autour de 3,8 nm, caractéristique d'une structure mésoporeuse, ce pic disparaît après traitement, traduisant une modification de la structure poreuse et une augmentation du nombre de pores de diamètre inférieur à 3,8 nm. En parallèle, les résultats montrent que le composite HNTs/PANI présente une surface spécifique de 34,47 m<sup>2</sup>/g, un diamètre moyen des pores de 21,32 nm et un volume total de pores de 0,184 cm<sup>3</sup>/g. En comparaison, l'halloysite pur affichent une surface spécifique plus élevée de 64,19 m<sup>2</sup>/g, un diamètre moyen de 19,8 nm et un volume poreux total de 0,32 cm<sup>3</sup>/g. La diminution de la surface spécifique observée après la formation du composite Hal/PANI s'explique par l'occupation des sites poreux disponibles par les chaînes de polyaniline, ce qui réduit l'accessibilité aux pores et rapproche ainsi les surfaces spécifiques du composite et du polymère pur.



**Figure VI.5 :** Les isothermes d'adsorption-désorption d'azote de l'halloysite brute (HAL) et de l'halloysite calcinée activée (HAL-CA)

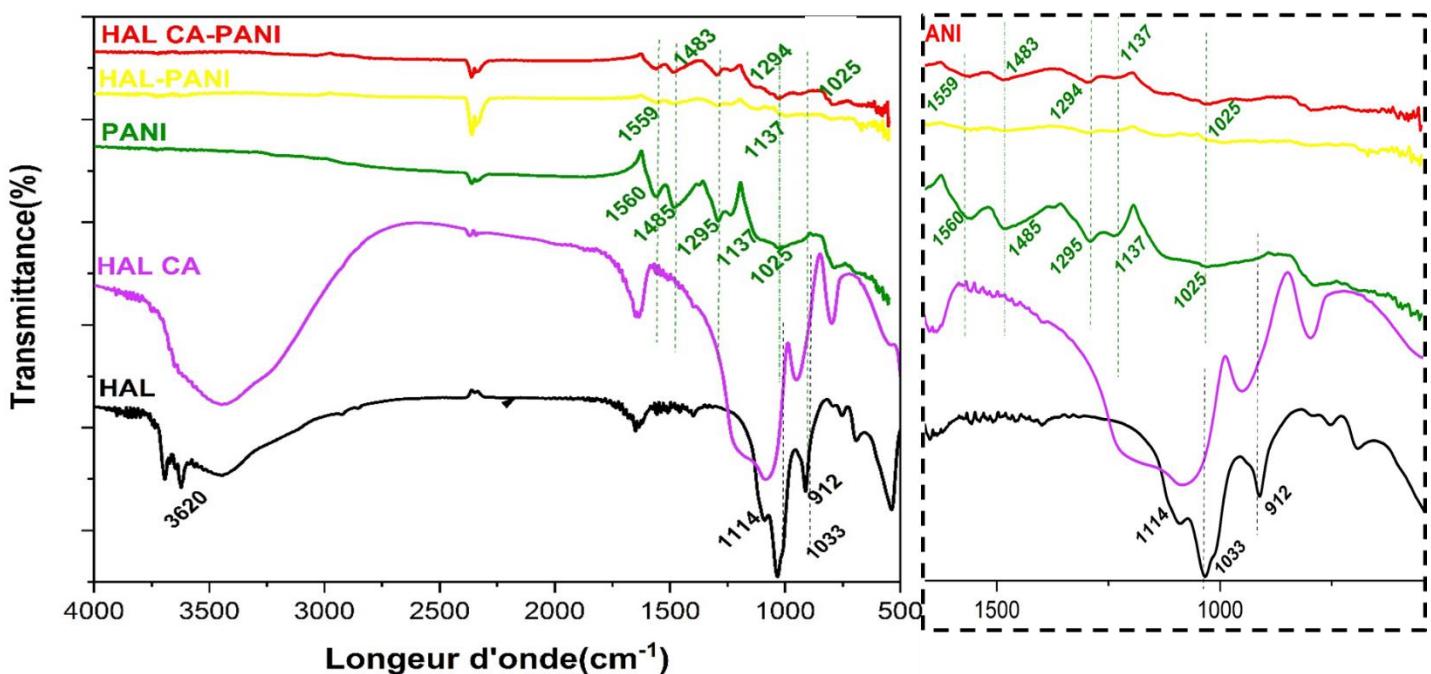
**Tableau III.2** les propriétés texturales des adsorbants

	$S_{\text{BET}}$	$S_{\text{ext}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{int}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{tot}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_p$ (nm)
Hal	185.4	44.1	141.3	0.21	11.5
Hal CA	538.6	118.2	420.4	0.52	9.6
PANI	26	-	-	-	-
Hal/PANI	34.47	-	-	-	-

### III.3.4. Analyse IRTF

Le spectre IRTF (**figure VI.6**) de l'halloysite brute (HAL) montre deux bandes caractéristiques situées autour de  $3694 \text{ cm}^{-1}$  et  $3620 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant aux vibrations de valence des groupements hydroxyles ( $-\text{OH}$ ) liés aux cations d'aluminium octaédriques, ainsi qu'une bande large à  $1627 \text{ cm}^{-1}$  attribuée à la déformation angulaire de l'eau physisorbée. Dans la région comprise entre  $1300$  et  $400 \text{ cm}^{-1}$ , des bandes à  $1114$ ,  $1033$  et  $912 \text{ cm}^{-1}$  traduisent les vibrations du squelette Si–O et Al–O–Si. Après calcination et activation acide (HAL-CA), l'intensité de ces bandes diminue, indiquant une perte partielle des hydroxyles structuraux et une modification de la structure du réseau. Le spectre du polyaniline (PANI) pur présente des bandes typiques aux alentours de  $1560 \text{ cm}^{-1}$  et  $1485 \text{ cm}^{-1}$ , correspondant

respectivement aux vibrations d'elongation des cycles quinoïdes et benzoïdes, ainsi qu'une bande intense autour de  $1137\text{ cm}^{-1}$  attribuée aux vibrations de type  $\text{B}-\text{NH}^+-\text{B}$  (caractéristique du dopage acide du PANI). Concernant les composites Halloysite-PANI et HAL-CA/PANI, les spectres montrent un chevauchement des bandes caractéristiques du PANI et de l'halloysite. On observe toujours la bande Si-O autour de  $1033\text{ cm}^{-1}$ , confirmant que la structure basale de l'halloysite est maintenue. Par ailleurs, la présence des bandes de vibration du PANI autour de  $1560\text{ cm}^{-1}$  et  $1485\text{ cm}^{-1}$  atteste de la formation réussie du composite. La réduction d'intensité et le léger déplacement des bandes vibratoires confirment l'interaction entre les chaînes de PANI et la surface de l'halloysite, traduisant un enrobage efficace des nanotubes par le polymère.



**Figure III.6 :** Figure Spectres IRTF des adsorbants à base de HNTs

### III.3.5. Points isoélectriques des matériaux composites

La variation du pH, exprimée par  $\Delta\text{pH} = (\text{pH}_f - \text{pH}_i)$ , a été tracée en fonction du pH initial ( $\text{pH}_i$ ) pour l'halloysite modifiée, comme illustré dans la Figure III.7. Le point d'intersection entre la droite horizontale ( $\Delta\text{pH} = 0$ ) et la courbe  $\Delta\text{pH} = f(\text{pH}_i)$  permet de déterminer le point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) du matériau. Pour l'halloysite-PANI, le  $\text{pH}_{\text{PZC}}$  obtenu est de 4,4. Lorsque le pH de la solution est

inférieur à cette valeur, la surface de l'halloysite est chargée positivement ; en revanche, à des pH supérieurs, la surface devient chargée négativement.

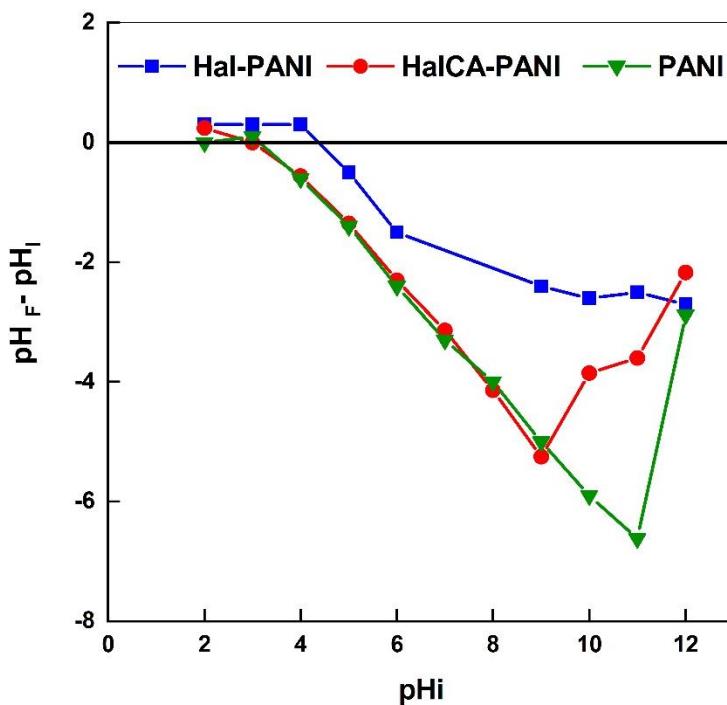
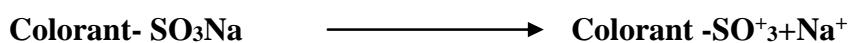


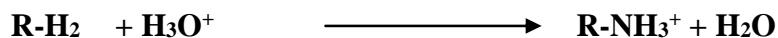
Figure III.7 : Points isoélectriques pH<sub>PZC</sub> des composites.

### III.3. Étude de l'élimination de la Tartrazine (TR) par les composites à base d'Halloysite

#### III.3.1. Effet du pH

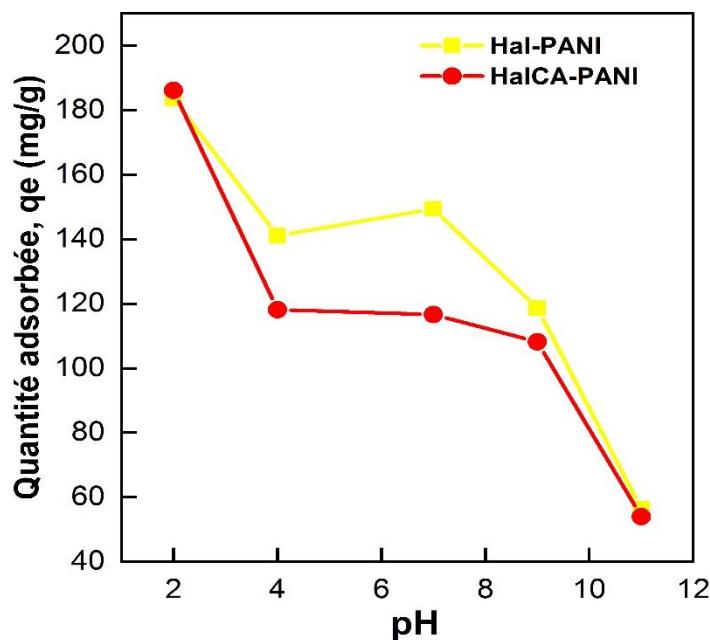
Les résultats de l'effet du pH sur l'adsorption, illustrés à la figure III.8, montrent que les composites présentent une forte capacité d'adsorption en milieu acide, tandis qu'en milieu basique, l'adsorption est nettement plus faible et décroissante. Le maximum d'adsorption de la tartrazine atteint environ 189,8 et 182mg/g pour HAL-PANI et HAL CA-PANI à pH = 2, alors que le minimum, d'environ 60,9 et 53.9 mg/g, est observé à pH = 11. L'amélioration de l'adsorption en milieu acide peut être expliquée par deux phénomènes. En milieu acide, le composite HAL/PANI présente des groupes amino protonés. Cette protonation génère des charges positives sur les groupes amines, favorisant une attraction électrostatique entre les sites protonés du composite (azote chargé positivement) et les anions du colorant (tartrazine).





Ainsi, le mécanisme d'adsorption repose principalement sur des interactions électrostatiques entre des contre-ions, à savoir les sites protonés de l'azote (chargés positivement) et les anions du colorant.

En milieu **basique**, la déprotonation des groupes amines de la polyaniline réduit l'intensité de ces interactions électrostatiques. De plus, l'excès d'ions hydroxydes ( $\text{OH}^-$ ) en solution entre en compétition avec les anions du colorant pour les sites d'adsorption, ce qui entraîne une diminution de l'efficacité d'adsorption du colorant sur le polymère (un comportement similaire a été observé pour l'adsorption de TR sur les composites HAL CA-PANI).

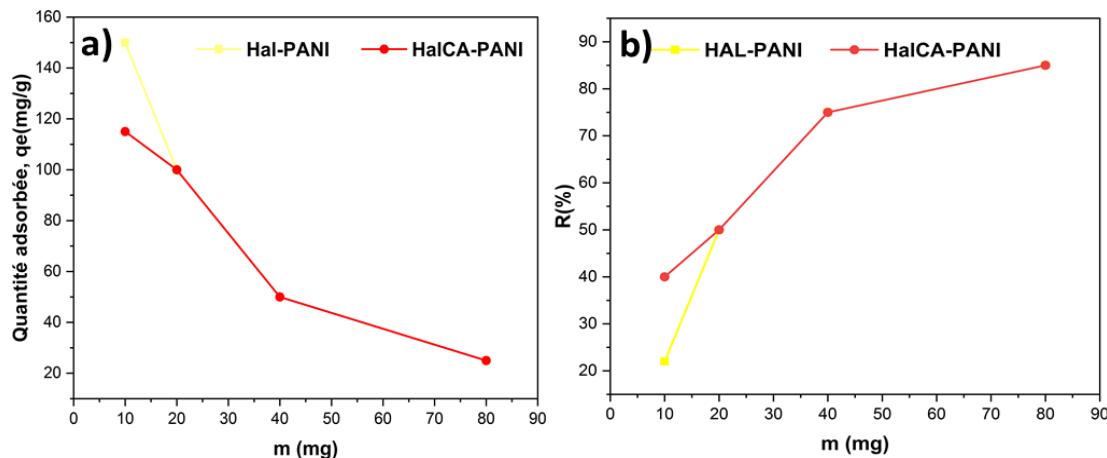


**Figure III.8** Influence du pH sur l'adsorption de la tartrazine par les composites Argile/PANI ( $T = 22^\circ\text{C}$ ,  $m = 10 \text{ mg}$ , volume de solution  $V = 10 \text{ mL}$ ,  $C_0 = 200 \text{ mg/L}$ ,  $t = 24 \text{ h}$ ).

### III.3.2. Effet de la masse

La masse de l'adsorbant constitue un paramètre clé pour évaluer la capacité d'un matériau à adsorber un polluant donné dans des conditions expérimentales précises. De manière générale, le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, en raison de la disponibilité accrue des sites actifs à la surface du matériau. Cependant, bien que le taux d'adsorption global augmente, la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant tend à diminuer. Ce phénomène

peut être attribué à une saturation des sites d'adsorption [15]. Les figures III.9 présentent respectivement l'évolution du pourcentage d'élimination du colorant et de la quantité adsorbée (exprimée en mg/g) en fonction de la masse des composites Argile/PANI, pour un temps de contact de 24 heures. Il ressort de ces résultats que le pourcentage de décoloration des solutions de tartrazine augmente avec la masse d'adsorbant, atteignant progressivement une décoloration quasi-totale.

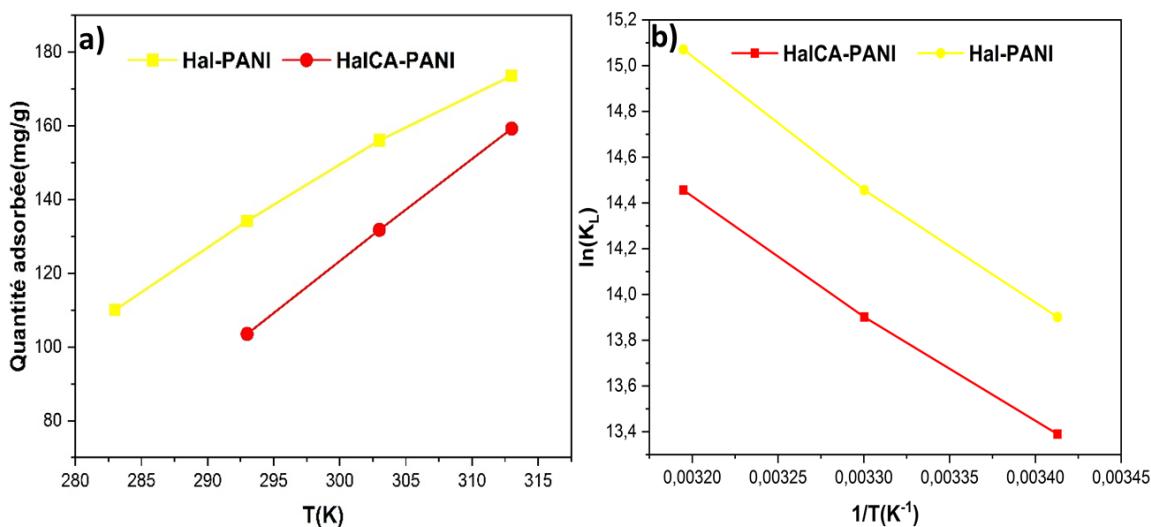


**Figure III.9 :** a) effet de la masse des composites ( $\text{pH}=7.23$ ,  $C_0=200\text{mg/L}$ ,  $T=23^\circ\text{C}$ ,  $V=10\text{ml}$ ,  $\text{Vagi}=500\text{tr/min}$ ), b) Le pourcentage de la Tartrazine adsorbé sur les composites.

### III.3.3. L'effet de température

Les résultats thermodynamiques présentés dans le tableau III.10 révèlent une influence clairement positive de la température sur l'adsorption de la Tartrazine par les composites Hal-PANI et HalCA-PANI. L'augmentation de la quantité adsorbée entre 283 et 313 K confirme que le processus est favorisé à haute température, ce qui est en accord avec les paramètres calculés. Les valeurs négatives de l'énergie libre standard ( $\Delta G^\circ$ ), comprises entre  $-31$  et  $-39 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , indiquent que l'adsorption est spontanée dans l'intervalle de températures étudié. De plus, la diminution progressive de  $\Delta G^\circ$  avec l'élévation de la température montre que la spontanéité du processus devient plus marquée lorsque  $T$  augmente. Le caractère endothermique du phénomène est corroboré par les valeurs positives de l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ \approx 40\text{--}45 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), ce qui explique directement l'amélioration de la capacité d'adsorption à haute température. Par ailleurs, les valeurs positives de  $\Delta S^\circ$  ( $\approx 250\text{--}270 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) traduisent une augmentation de l'entropie lors de l'adsorption, généralement attribuée à la libération de molécules

d'eau ou d'espèces de la couche diffuse au voisinage de la surface, induisant une augmentation du désordre dans la phase liquide. L'amplitude intermédiaire de  $\Delta H^\circ$  suggère que le mécanisme d'adsorption est majoritairement physique, tout en impliquant des interactions relativement fortes, probablement électrostatiques ou de nature spécifique, plutôt qu'une chimisorption covalente stricte. Enfin, la comparaison entre les deux matériaux montre que Hal-PANI présente des valeurs légèrement plus élevées de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ , indiquant une sensibilité thermique légèrement plus prononcée et un réarrangement interfacial plus important que dans le cas de HalCA-PANI



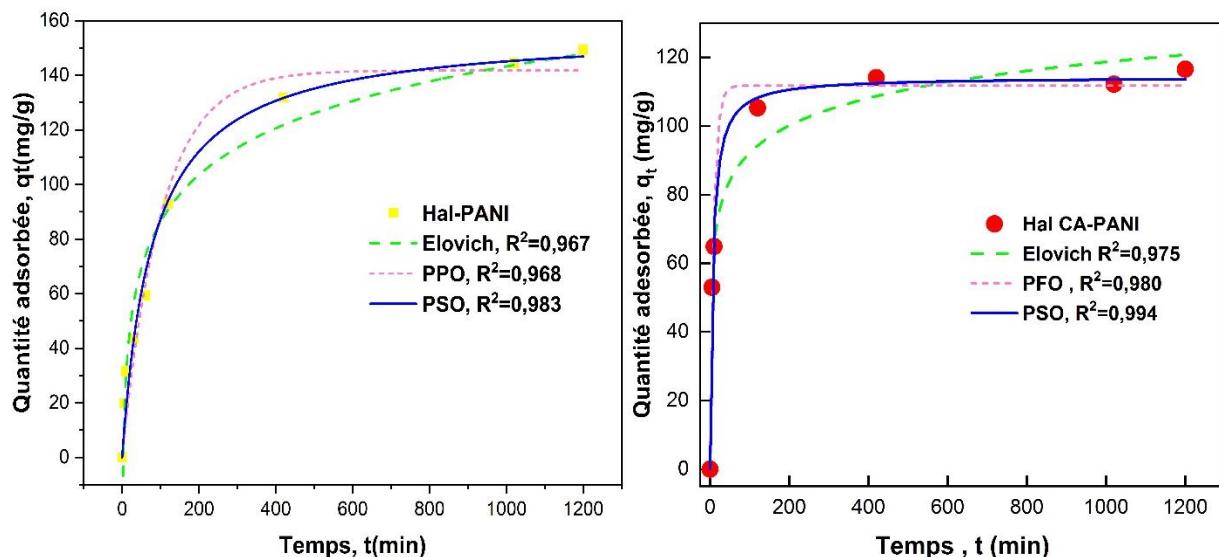
**Figure III.10** a) Effet de la température sur l'adsorption de TAR sur les composites, b) la courbe de vant-Hoff

**Tableau III.3 :** Paramètres thermodynamiques calculés pour les composites.

	$\Delta H^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^\circ$ (Jmol <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup> )	T(K)	$\Delta G^\circ$ (kJmol <sup>-1</sup> )
Hal-PANI	44,55	267,46	283	-31,50
			293	-33,87
			303	-36,42
			313	-39,22
HalCA-PANI	40,62	249,83	293	-33,86
			303	-36,42
			313	-39,22

### III. 4. La cinétique d'adsorption de la Tartrazine sur Hal-PANI et HalCA-PANI

L'étude de la cinétique d'adsorption de la Tartrazine sur les composites Hal-PANI et HalCA-PANI a été réalisée en ajustant les données expérimentales aux modèles d'Elovich, de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO). Les résultats, représentés dans la **figure III.11**, montrent que pour les deux matériaux, le modèle du pseudo-second ordre offre le meilleur ajustement, avec des coefficients de corrélation  $R^2$  de 0,983 pour Hal-PANI et de 0,994 pour HalCA-PANI. Cette forte corrélation suggère que l'adsorption suit principalement une cinétique de pseudo-second ordre, indiquant que le processus est contrôlé par une interaction chimique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Bien que la capacité d'adsorption finale ( $q_t$ ) de Hal-PANI soit supérieure à celle de HalCA-PANI, ce dernier présente une vitesse d'adsorption plus rapide, atteignant l'équilibre en un temps plus court. Cela confirme que, malgré une quantité adsorbée légèrement inférieure, l'adsorption sur HalCA-PANI est plus rapide et plus conforme au modèle du pseudo-second ordre.



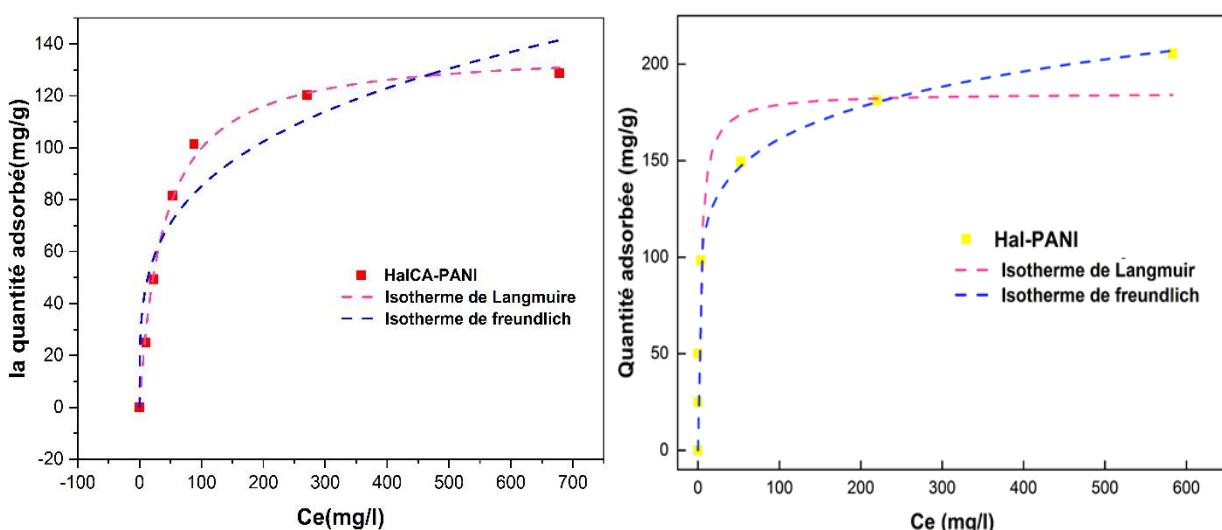
**Figure III.4 :** Modélisation de l'effet du temps sur l'adsorption de la Tartrazine par Hal-PANI et HalCA-PANI selon les modèles d'Elovich, de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO).

**Tableau III.4 :** Modélisation de l'effet du temps sur l'adsorption de la Tartrazine par Hal-PANI et HalCA-PANI

Models	Paramètres	Hal – PANI	Hal CA – PANI
<i>PFO model</i>	$q_e(mg/g)$	142,28	111,80
	$k_1(min^{-1})$	0,00983	0,103
	$R^2$	0,98	0,981
	AIC	50,23	36,86
<i>PSO model</i>	$q_e(mg/g)$	156,64	111,79
	$k_2(g mg^{-1}min^{-1})$	$8,02 * 10^{-5}$	0,102
	$R^2$	0,983	0,980
	AIC	44,49	27,96
<i>Elovich</i>	$A$	8,119	39,25
	$B$	0,040	11,49
	$R^2$	0,967	0,975
	AIC	55,86	38,62

### III.5. Études de modélisation à l'équilibre des Composites

Les données expérimentales d'adsorption de la tartrazine recueillies ont été ajustées à l'aide de modèles d'isothermes non linéaires. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ont été tracés pour prédire le mécanisme d'immobilisation de la tartrazine sur les composites Hal-PANI et HalCA-PANI. Les modèles ajustés, ainsi que les données expérimentales, sont présentés dans la **Figure III.12**, et les paramètres calculés sont rapportés dans le Tableau [21].



**Figure III.12.** Modélisation des isothermes des composites.

## Partie II

## Chapitre III : Modification et amélioration fonctionnelle de l'halloysite naturelle

Pour Hal-PANI, le modèle de Freundlich donne le meilleur ajustement ( $R^2$  est 0,902, supérieur à celui du modèle de Langmuir,  $R^2=0,868$ ). Cela indique que l'adsorption de la tartrazine s'effectue sur une surface hétérogène, caractérisée par des sites d'adsorption variés et un mécanisme multicouche. La valeur du paramètre  $n$  est 7,07, nettement supérieure à 1, confirme une adsorption très favorable, ce qui est cohérent avec les valeurs de  $R_L$  comprises entre 0,496 et 0,0058 : plus la concentration initiale augmente, plus l'adsorption devient hautement favorable. Cela montre que Hal-PANI possède une forte affinité globale pour la tartrazine, mais répartie sur des sites énergétiquement différents.

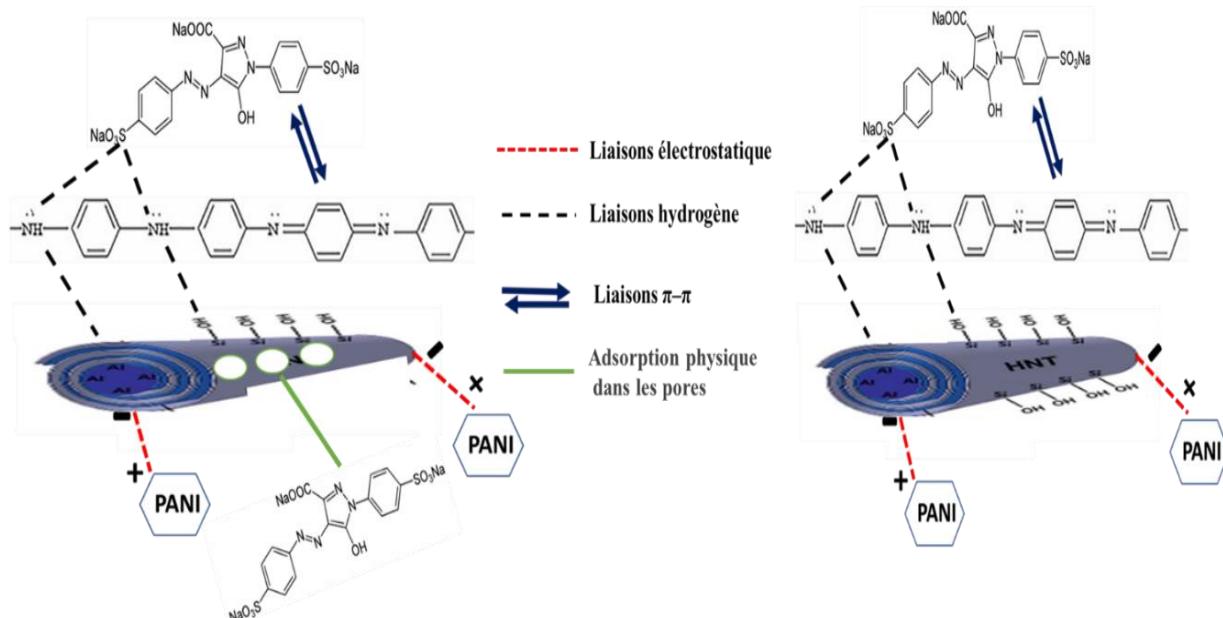
En revanche, pour HalCA-PANI, c'est le modèle de Langmuir qui s'ajuste le mieux ( $R^2$  est 0,995, contre 0,896 pour Freundlich). Cela suggère que l'adsorption suit un mécanisme monomoléculaire sur une surface globalement homogène, avec des sites présentant des affinités similaires. Les valeurs de  $R_L$ , comprises entre 0,787 et 0,054, confirment également une adsorption favorable sur toute la gamme de concentrations, mais avec une dépendance moins marquée qu'avec Hal-PANI. Le paramètre  $n = 3,777$ , supérieur à 1 mais plus faible que celui de Hal-PANI, indique une adsorption favorable mais avec une moindre intensité que sur Hal-PANI. Enfin, la comparaison des deux matériaux montre que la modification acide (HalCA) combinée au PANI conduit à une surface plus homogène, favorisant un mécanisme d'adsorption plus ordonné et uniforme de type Langmuir. À l'inverse, Hal-PANI conserve une surface plus hétérogène, où l'adsorption est fortement favorable mais distribuée sur des sites de nature et d'énergies différentes.

**Tableau III.5 :** Paramètres obtenus pour la modélisation des isothermes d'adsorption à l'équilibre

Echantillon	Modèle	Isotherme de Langmuir					Isotherme de Freundlich			
		Paramètre s	qm (mg/g )	k <sub>L</sub> (L/mg )	R <sub>L</sub>	R <sup>2</sup>	AIC	k <sub>f</sub> (L/mg )	n	R <sup>2</sup>
Hal-PANI		184,9 9	0,296	<b>0,0058</b> $\leq R_L \leq$ 0,496	0,868	56,73 4	84,05 6	7,07	0,902 2	58,79 2
HalCA-PANI		138,3 4	0,026	0,054 $\leq$ R <sub>L</sub> $\leq$ 0,787	0,995	28,84 8	25,18 3	3,777	0,896 2	50,30 2

**III.6. Mécanismes d'adsorption de TAR sur les matériaux Hal-PANI et HalCA-PANI**

Le mécanisme d'adsorption de la Tartrazine sur les composites Hal-PANI et HalCA-PANI résulte de l'interaction entre les propriétés de la polyaniline, la structure de la halloysite et les conditions thermodynamiques. Pour Hal-PANI, la halloysite conserve ses groupes hydroxyles et sa structure tubulaire intacte, permettant un piégeage physique des molécules de Tartrazine et favorisant les interactions électrostatiques et liaisons hydrogène avec les charges positives du PANI. Cela se traduit par une adsorption plus importante sur une surface hétérogène, multicouche, conforme au modèle de Freundlich. À l'inverse, HalCA-PANI subit un traitement acide et thermique qui réduit certains groupes hydroxyles essentiels et homogénéise la surface. Bien que la surface spécifique augmente, la densité de sites actifs disponibles diminue, conduisant à une adsorption monomoléculaire, plus uniforme et rapide, décrite par le modèle de Langmuir. Les résultats thermodynamiques montrent que le processus est spontané ( $\Delta G^\circ < 0$ ), endothermique ( $\Delta H^\circ > 0$ ) et s'accompagne d'une augmentation de l'entropie ( $\Delta S^\circ > 0$ ), traduisant la libération de molécules d'eau et le réarrangement local des espèces adsorbées. La cinétique suit un modèle pseudo-second ordre, indiquant que l'adsorption est contrôlée par des interactions spécifiques entre les molécules de Tartrazine et les sites actifs des composites, avec un rôle combiné de forces électrostatiques, la liaison hydrogène, les interactions  $\pi-\pi$  et adsorption physique dans les pores.



**Figure III.12 :** Mécanismes d'adsorption de Hal-PANI et HalCA-PANI

### III.7. Conclusion

L'étude menée sur les composites Hal-PANI et HalCA-PANI a permis de mettre en évidence l'influence des modifications chimiques et du greffage de la polyaniline sur les performances d'adsorption du colorant tartrazine en solution aqueuse. Les résultats obtenus à partir des modèles cinétiques et des isothermes d'adsorption ont apporté une compréhension approfondie des mécanismes mis en jeu.

L'analyse cinétique a révélé que, pour les deux matériaux, le modèle du pseudo-second ordre (PSO) décrit au mieux les données expérimentales, avec des coefficients de corrélation élevés ( $R^2 = 0,983$  pour Hal-PANI et  $R^2 = 0,994$  pour HalCA-PANI). Ce résultat suggère que l'adsorption de la tartrazine est principalement gouvernée par un processus de chimisorption, impliquant des interactions fortes entre les groupements fonctionnels de la surface et les molécules de colorant.

Bien que le composite Hal-PANI présente une capacité d'adsorption légèrement supérieure, le matériau HalCA-PANI se distingue par une cinétique d'adsorption plus rapide, atteignant l'équilibre en un temps plus court. Ce comportement peut être attribué à la structure plus ouverte et à la meilleure accessibilité des sites actifs après calcination.

L'étude des isothermes d'adsorption a, quant à elle, permis de mieux comprendre la nature des surfaces et les interactions entre les adsorbants et la tartrazine. Pour Hal-PANI, le modèle de Freundlich s'est

## **Partie II**

## **Chapitre III : Modification et amélioration fonctionnelle de l'halloysite naturelle**

avéré le plus approprié ( $R^2 = 0,901$ ), indiquant une surface hétérogène et une adsorption multicouche sur des sites d'énergies variées. En revanche, pour HalCA-PANI, l'ajustement au modèle de Langmuir ( $R^2 = 0,985$ ) suggère un mécanisme monomoléculaire sur une surface homogène, confirmant la nature plus ordonnée du processus d'adsorption après activation thermique.

Ainsi, ces résultats démontrent que la modification de la halloysite par calcination et greffage de PANI améliore non seulement la stabilité structurale du matériau, mais optimise également sa spécificité d'interaction avec la tartrazine. Le composite HalCA-PANI apparaît dès lors comme un matériau prometteur pour des applications futures dans le traitement des eaux colorées, alliant une bonne capacité d'adsorption à une cinétique rapide et une excellente reproductibilité.

## **Étude comparative des adsorbants développés et ceux de la littérature**

Le tableau comparatif met en évidence les performances d'adsorption des différents matériaux étudiés dans ce travail par rapport à celles rapportées dans la littérature pour l'élimination de colorants organiques. Les adsorbants issus de la littérature, tels que l'hydroxyde double lamellaire ternaire CuMgAl et la montmorillonite modifiée (DMt-1.0), présentent des capacités d'adsorption respectives de  $123.5 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $250.63 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le méthyl orange, suivant le modèle de Langmuir. De même, le composite BPAE/MMT-350, dérivé de matériaux végétaux, montre une capacité maximale de 100  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le bleu de méthylène.

En comparaison, les matériaux développés dans le cadre de ce travail présentent des performances nettement supérieures. En particulier, MCA4%-O affiche une capacité d'adsorption très élevée pour le méthyl orange ( $1297 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ), dépassant largement les valeurs rapportées dans la littérature. Les montmorillonites organophiles CTAB-MTM-K30 et CTAB-MTM-K30/Alg montrent également des capacités élevées, atteignant respectivement  $964.14 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le méthyl orange et  $479.22 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  pour le bleu de méthylène, confirmant l'efficacité de la modification organique et de l'encapsulation polymérique.

Concernant l'élimination de la tartrazine, les matériaux à base d'halloysite modifiée par polyaniline (Hal-PANI et HalCA-PANI) présentent des capacités d'adsorption respectives de  $184.99 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et  $138.34 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , décrites par les modèles de Freundlich et de Langmuir, traduisant une bonne affinité entre ces adsorbants et le colorant azoïque. L'ensemble de ces résultats démontre que les matériaux élaborés dans ce travail offrent des performances d'adsorption compétitives, voire supérieures, par rapport à de nombreux adsorbants rapportés dans la littérature, soulignant ainsi l'intérêt des argiles modifiées pour le traitement des eaux contaminées par les colorants.

**Tableau III.5 : Tableau comparatif des capacités d'adsorption des adsorbants avec la littérature**

adsorbant	isotherme	colorant	$q_{max}$	Rf
hydroxyde double lamellaire ternaire CuMgAl	Langmuir	MO	123.5	[109]
Montmorillonite modifiée (DMt-1.0)	Langmuir	MO	250.63	[125]
BPAE/MMT-350 Matériaux végétaux + MMT	Langmuir	BM	100	[126]
<b>MCA4%-O</b>	Langmuir	MO	<b>1297</b>	Ce travail
<b>CTAB-MTM-K30</b>	Langmuir	MO	<b>964.14</b>	Ce travail
<b>CTAB-MTM-K30/Alg</b>	Langmuir	BM	<b>479.22</b>	Ce travail
<b>Hal-PANI</b>	Freundlich	TR	<b>184,99</b>	Ce travail
<b>HalCA-PANI</b>	Langmuir	TR	<b>138,34</b>	Ce travail

## **Conclusion générale**

## Conclusion générale

Dans ce travail, nous avons synthétisé et étudié une série de matériaux adsorbants à base d'hydroxydes doubles lamellaires (LDH), comprenant des LDH de type MgAl, CuAl ainsi que des MgAl dopés au cuivre selon différents rapports molaires Cu/Mg (2 %, 4 %, 6 % et 8 %). Les oxydes mixtes correspondants ont été obtenus par calcination contrôlée, en vue d'optimiser leurs propriétés pour des applications environnementales, notamment l'élimination de polluants organiques présents dans les eaux usées. En parallèle, des composites hybrides à base de montmorillonite organophile et d'halloysite modifiée thermiquement, calcinée, activée et dopée au polyaniline (PANI) ont également été élaborés afin d'améliorer les capacités d'adsorption de ces matériaux vis – à vis des micropolluants. Au total ; 22 échantillons ont été synthétisés, préparés et caractérisés par différentes techniques. Les molécules sondes utilisées dans ce travail pour testés nos matériaux sont 03 colorants à savoir : le méthyl orange, le bleu de méthylène et la tartrazine.

La caractérisation structurale par diffraction des rayons X (DRX) a confirmé la bonne organisation lamellaire des LDH synthétisés et a révélé la formation de phases secondaires (CuO, MgO) pour les échantillons dopés. Après un traitement thermique, les structures lamellaires ont été complètement transformées en oxydes mixtes amorphes ou peu cristallins, dominés par des phases MgO, MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub> et CuO. L'analyse texturale (BET) a mis en évidence que l'introduction du cuivre ( $S_{BET}=107\text{m}^2/\text{g}$ ), même à différents niveaux , améliore significative ment la surface spécifique par rapport au MgAl calciné ( $S_{BET}=60.8$ ), le volume poreux et le diamètre moyen des pores. Ces résultats ont été corroborés par l'analyse élémentaire EDX, qui a montré une distribution non homogène du cuivre et confirmé la stabilité du rapport Mg/Al initial.

Par ailleurs, l'élaboration de la montmorillonite organophile et encapsulée dans une matrice polymérique a permis d'associer les propriétés lamellaires et d'échange cationique de la montmorillonite à la stabilité et à la réutilisabilité conférées par l'alginate. Les analyses DRX ont révélé un déplacement du pic basal (001) vers les faibles angles après intercalation du CTAB, traduisant une expansion interfoliaire significative (de 1,415 nm à 1,878 nm) confirmant le remplacement des cations

inorganiques par les ions alkylammonium du surfactant. L'analyse IRTF a mis en évidence l'apparition de bandes caractéristiques à 2926 et 2850 cm<sup>-1</sup>, correspondant aux vibrations de valence des groupements méthylène et méthyle du CTAB, attestant de l'insertion organique réussie sur la surface de la montmorillonite. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de type III, accompagnées de boucles d'hystérésis H4, ont montré que la modification acide favorise la création de nouveaux mésopores, tandis que l'intercalation organique entraîne une diminution de la surface spécifique (jusqu'à environ 23 m<sup>2</sup>/g) due au blocage partiel des pores par les chaînes organiques. L'analyse thermogravimétrique a confirmé la présence d'espèces organiques intercalées par une perte de masse notable entre 200 et 400°C, attribuée à la décomposition des groupements alkylammonium. Enfin, l'encapsulation de la CTAB-MTM-K30 dans une matrice d'alginate a permis de stabiliser la structure hybride, d'améliorer la dispersion du matériau dans le milieu aqueux et de faciliter sa récupération après adsorption. Ces résultats mettent en évidence l'évolution structurale, texturale et chimique induite par la double modification organique et polymérique, conférant au composite obtenu des propriétés prometteuses pour les applications d'adsorption de colorants en milieu aqueux.

Par ailleurs, l'élaboration de composites Halloysite/PANI a permis de combiner les propriétés mésoporeuses de l'halloysite avec les fonctionnalités chimiques de la polyaniline, renforçant ainsi les performances d'adsorption. Les analyses DRX, BET et IRTF ont montré que le traitement thermique et l'activation acide de l'halloysite entraînent une amorphisation progressive de la structure et une augmentation notable de la surface spécifique et de la porosité. La formation des composites Halloysite/PANI et HAL-CA/PANI se traduit par une désorganisation supplémentaire, une réduction de la surface spécifique due au remplissage des pores par les chaînes de polyaniline, et des interactions moléculaires confirmées par le déplacement des bandes caractéristiques en IRTF. Ces résultats démontrent l'évolution structurale, texturale et chimique des matériaux, favorable à la conception de composites hybrides pour des applications d'adsorption. Donc Le greffage de la polyaniline (PANI) sur l'halloysite brute (HAL) et sur l'halloysite calcinée activée (HAL-CA) a été confirmé par les analyses IRTF, DRX et BET.

La surface spécifique BET de la PANI est de 26 m<sup>2</sup>/g. Après greffage sur l'halloysite brute, la surface spécifique du composite HAL/PANI atteint 34,47 m<sup>2</sup>/g, grâce à la porosité intrinsèque de l'halloysite (surface BET de 185,4 m<sup>2</sup>/g pour HAL). Cependant, la surface spécifique du composite HAL/PANI reste inférieure à celle de l'halloysite seule, confirmant l'intégration réussie de la PANI au sein de la structure poreuse.

Les résultats expérimentaux ont montré que :

- ✓ Les oxydes mixtes dérivés des LDH, notamment MA-O et MCA-O, présentent une capacité d'adsorption nettement supérieure à celle des LDH brutes. Le MCA-O a atteint une capacité maximale de 600 mg/g, contre 200 mg/g pour MA-O, tandis que les matériaux CA-LDH et CA-O ont montré des performances inférieures à 60 mg/g.
- ✓ Cette amélioration est due à l'augmentation significative de la surface spécifique et de la porosité après calcination, ainsi qu'à l'effet mémoire des LDH permettant une reconstruction partielle de la structure en milieu aqueux.
- ✓ L'introduction du cuivre dans la structure (MCA-O) a renforcé l'efficacité d'adsorption par un meilleur échange électronique avec les groupes anioniques du MO, grâce à l'énergie d'ionisation élevée du Cu<sup>2+</sup>. En revanche, dans CA-LDH, le Cu<sup>2+</sup> réduit la porosité en occupant l'espace interlamellaire.
- ✓ La modélisation cinétique a montré une bonne adéquation avec le modèle du pseudo-deuxième ordre (PSO) pour MA-O et MCA-O, indiquant que la chimisorption est l'étape limitante. Pour MA-LDH, c'est le modèle du pseudo-premier ordre (PFO) qui s'applique, tandis que CA-LDH suit plutôt une cinétique de type diffusion intraparticulaire.
- ✓ L'analyse du mécanisme de diffusion a mis en évidence trois étapes distinctes pour les oxydes (diffusion externe, diffusion dans les mésopores, équilibre), alors que les LDH ne présentent que deux étapes, limitées à la surface externe. L'effet du dopage au Cu varie selon la phase : il freine la diffusion dans les LDH mais l'accélère dans les oxydes.
- ✓ L'étude de la cinétique d'adsorption de la tartrazine sur les composites Halloysite/PANI et Halloysite-activée/PANI (Hal-PANI et HalCA-PANI) a révélé que le modèle du pseudo-second ordre (PSO)

s'ajuste le mieux aux données expérimentales, avec des coefficients de corrélation  $R^2$  de 0,983 pour Hal-PANI et 0,994 pour HalCA-PANI.

- ✓ Bien que Hal-PANI présente une capacité d'adsorption finale plus élevée, HalCA-PANI atteint l'équilibre plus rapidement, indiquant une meilleure cinétique d'interaction. Cela suggère que l'activation acide et thermique de l'halloysite améliore la vitesse d'adsorption, même si elle réduit légèrement la quantité totale adsorbée.
- ✓ Le matériau dopé MCA-O a démontré une excellente capacité d'adsorption du méthyle orange (MO), avec une chimisorption confirmée par les études cinétiques et une capacité maximale prédictive de  $q_{\max} = 1297 \text{ mg/g}$  selon les modèles de Langmuir et de monocouche à deux énergies.
- ✓ Le processus d'adsorption sur MCA-O est spontané et endothermique, reposant sur des interactions homogènes de type échange ionique et complexation  $\pi-\pi$ .
- ✓ Malgré une légère perte d'efficacité après plusieurs cycles de régénération (due à l'absence de reconstruction complète de la phase LDH, le MCA-O conserve une bonne stabilité et des performances d'adsorption satisfaisantes.

Pour la montmorillonite:

- ✓ La modification organique de la MTM a permis une augmentation notable de la capacité d'adsorption, atteignant 964 mg/g pour le Méthyl Orange, grâce à la création de nouveaux sites actifs et à l'élargissement de l'espace interfoliaire.
- ✓ L'encapsulation dans l'alginate a conféré au matériau une meilleure stabilité mécanique et une capacité de régénération élevée, conservant 85 % de son efficacité après trois cycles d'utilisation.
- ✓ Les études d'isothermes et de cinétiques ont révélé que le processus d'adsorption suit le modèle de Langmuir ( $R^2 > 0,98$ ) et une cinétique de pseudo-second ordre ( $R^2 > 0,97$ ), traduisant une adsorption en monocouche contrôlée principalement par des interactions électrostatiques.
- ✓ Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ = -21,93 \text{ kJ/mol}$  ;  $\Delta H^\circ = 0,076 \text{ kJ/mol}$ ) confirment une adsorption spontanée et légèrement endothermique.

- ✓ Ce matériau hybride se distingue par ses performances élevées, son faible coût, et son caractère respectueux de l'environnement, le positionnant comme une solution prometteuse pour le traitement durable des effluents industriels.

Les perspectives de ce travail incluent :

- ✓ Pour le composite Hal-PANI, l'isotherme de Freundlich a montré un meilleur ajustement ( $R^2 = 0,901$ ), indiquant une adsorption multicouche sur une surface hétérogène, avec des sites actifs de différentes énergies.
- ✓ En revanche, pour HalCA-PANI, c'est l'isotherme de Langmuir qui s'ajuste le mieux ( $R^2 = 0,985$ ), suggérant une adsorption monomoléculaire sur une surface homogène, avec des interactions spécifiques et ordonnées.
- ✓ Ainsi, la modification de l'halloysite activée par le greffage de PANI améliore l'uniformité des sites actifs, rendant l'adsorption plus ciblée. À l'inverse, la surface de Hal-PANI reste plus désorganisée, favorisant une adsorption non spécifique.
- ✓ Les paramètres thermodynamiques calculés pour les deux composites indiquent une adsorption de nature physique, dominée par des interactions électrostatiques avec la tartrazine.

## Perspectives

Pour prolonger les travaux réalisés dans cette étude, plusieurs perspectives peuvent être envisagées :

- ✓ Explorer les applications photocatalytiques du matériau MCA-O, notamment sous irradiation UV ou visible, afin d'évaluer son efficacité pour la dégradation de polluants organiques.
- ✓ Développer et caractériser de nouveaux composites hybrides, en diversifiant les matrices d'argiles ou les polymères conducteurs, puis tester leurs performances d'adsorption dans des systèmes simples et mixtes (binaires), plus proches des conditions réelles.
- ✓ Après les tests en batch, il est très recommandé de tester ces matériaux cationique, anionique et neutre dans un système en dynamique. Chose qui n'a pas été étudié en Algérie

✓ Évaluer l'efficacité des matériaux élaborés pour l'adsorption des métaux lourds présents dans les eaux usées issus de l'industrie locale de la région de Sétif.

## Références bibliographiques

- [1] M. Adeel, M. Saeed, I. Khan, M. Muneer, and N. Akram, “Synthesis and Characterization of Co-ZnO and Evaluation of Its Photocatalytic Activity for Photodegradation of Methyl Orange,” *ACS Omega*, vol. 6, no. 2. pp. 1426–1435, 2021. doi: 10.1021/acsomega.0c05092.
- [2] M. Nageeb, “Adsorption Technique for the Removal of Organic Pollutants from Water and Wastewater,” *Org. Pollut. - Monit. Risk Treat.*, 2013, doi: 10.5772/54048.
- [3] M. Adel, T. Nada, S. Amin, T. Anwar, and A. A. Mohamed, “Characterization of fouling for a full-scale seawater reverse osmosis plant on the Mediterranean sea: membrane autopsy and chemical cleaning efficiency,” *Groundw. Sustain. Dev.*, vol. 16, no. March 2021, p. 100704, 2022, doi: 10.1016/j.gsd.2021.100704.
- [4] “Recent progress in semiconductor\_graphene photocatalysts\_ synthesis, photocatalytic applications, and challenges \_ Enhanced Reader.pdf.”
- [5] R. D. Saini, “Textile Organic Dyes: Polluting effects and Elimination Methods from Textile Waste Water,” *Int. J. Chem. Eng. Res.*, vol. 9, no. 1, pp. 975–6442, 2017, [Online]. Available: <http://www.ripulation.com>
- [6] M. A. Ahmed, M. A. Ahmed, and A. A. Mohamed, “Facile adsorption removal of dyes and heavy metals from wastewaters using magnetic nanocomposite of zinc ferrite@reduced graphene oxide,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 144, no. March, p. 109912, 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.109912.
- [7] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, and T. K. Mallick, “A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment,” 2021, doi: 10.1002/tcr.202000153.
- [8] M. Adel, M. A. Ahmed, M. A. Elabiad, and A. A. Mohamed, “Removal of heavy

- metals and dyes from wastewater using graphene oxide-based nanomaterials: A critical review," *Environ. Nanotechnology, Monit. Manag.*, vol. 18, no. March, p. 100719, 2022, doi: 10.1016/j.enmm.2022.100719.
- [9] K. O. Iwuozor, J. O. Ighalo, E. C. Emenike, L. A. Ogunfowora, and C. A. Igwegbe, "Adsorption of methyl orange: A review on adsorbent performance," *Curr. Res. Green Sustain. Chem.*, vol. 4, no. September, p. 100179, 2021, doi: 10.1016/j.crgsc.2021.100179.
- [10] F. R. Omi, M. R. Choudhury, N. Anwar, A. R. Bakr, and M. S. Rahaman, "Highly ConductIIIe Ultrafiltration Membrane via Vacuum Filtration Assisted Layer-by-Layer Deposition of Functionalized Carbon Nanotubes," *Ind. Eng. Chem. Res.*, vol. 56, no. 30, pp. 8474–8484, 2017, doi: 10.1021/acs.iecr.7b00847.
- [11] S. Velusamy, A. Roy, S. Sundaram, and T. Kumar Mallick, "A Review on Heavy Metal Ions and Containing Dyes Removal Through Graphene Oxide-Based Adsorption Strategies for Textile Wastewater Treatment," *Chemical Record*, vol. 21, no. 7, pp. 1570–1610, 2021. doi: 10.1002/tcr.202000153.
- [12] M. T. Yagub, T. K. Sen, S. Afroze, and H. M. Ang, "Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 209, pp. 172–184, 2014, doi: 10.1016/j.cis.2014.04.002.
- [13] G. A. Ismail and H. Sakai, "Review on effect of different type of dyes on advanced oxidation processes (AOPs) for textile color removal," *Chemosphere*, vol. 291, no. P3, p. 132906, 2022, doi: 10.1016/j.chemosphere.2021.132906.
- [14] J. A. Oyetade, R. L. Machunda, and A. Hilonga, "Photocatalytic degradation of azo dyes in textile wastewater by Polyaniline composite catalyst-a review," *Sci. African*, vol. 17, p. e01305, 2022, doi: 10.1016/j.sciaf.2022.e01305.
- [15] M. Haque, A. Haque, K. Mosharaf, and P. Kisku, "Saudi Journal of Biological Sciences Decolorization , degradation and detoxification of carcinogenic sulfonated azo dye methyl orange by newly developed biofilm consortia," *Saudi J. Biol. Sci.*, no. August 2020, 2021, doi:

10.1016/j.sjbs.2020.11.012.

- [16] C. Eduardo, B. Hungaro, M. Alves, F. Rodrigues, and D. Carvalho, "Bioresource Technology Reports A review of adsorbents for removal of yellow tartrazine dye from water and wastewater," vol. 24, no. February, 2023, doi: 10.1016/j.biteb.2023.101598.
- [17] P. Amchova, F. Siska, and J. Ruda-kucerova, "Heliyon Safety of tartrazine in the food industry and potential protectIIIe factors," *Heliyon*, vol. 10, no. 18, p. e38111, 2024, doi: 10.1016/j.heliyon.2024.e38111.
- [18] A. M. Ghanaim, O. M. El Mahdy, and H. I. Mohamed, "Biodegradation of azo dyes by Aspergillus flavus and its bioremediation potential using seed germination efficiency," *BMC Microbiol.*, vol. 25, no. 1, p. 7, 2025, doi: 10.1186/s12866-024-03703-9.
- [19] A. Abdelfattah *et al.*, "Environmental Science and Ecotechnology Microalgae-based wastewater treatment : Mechanisms , challenges , recent advances , and future prospects," *Environ. Sci. Ecotechnology*, vol. 13, p. 100205, 2023, doi: 10.1016/j.esce.2022.100205.
- [20] C. Kathing and G. Saini, "Recent Progress in Materials A Review of Various Treatment Methods for the Removal of Dyes from Textile Effluent," 2022, doi: 10.21926/rpm.2204028.
- [21] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Efficiency of various recent wastewater dye removal methods: A review," *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 6, no. 4, pp. 4676–4697, 2018.
- [22] B. Santos, F. J. Cervantes, and J. B. Van Lier, "Review paper on current technologies for decolourisation of textile wastewaters : Perspectives for anaerobic biotechnology," vol. 98, pp. 2369–2385, 2007, doi: 10.1016/j.biortech.2006.11.013.
- [23] V. Katheresan, J. Kansedo, and S. Y. Lau, "Journal of Environmental Chemical Engineering Efficiency of various recent wastewater dye removal methods : A review," vol. 6, no. June, pp. 4676–4697, 2018, doi: 10.1016/j.jece.2018.06.060.
- [24] X. Dai *et al.*, "Enhanced bifunctional adsorption of anionic and cationic pollutants by MgAl LDH nanosheets modified montmorillonite via acid-salt activation," *Appl. Clay Sci.*, vol. 233, no. January, p. 106815, 2023, doi: 10.1016/j.clay.2023.106815.

- [25] F. Zhang, X. Xiang, F. Li, and X. Duan, “Layered double hydroxides as catalytic materials: Recent development,” *Catal. Surv. from Asia*, vol. 12, no. 4, pp. 253–265, 2008, doi: 10.1007/s10563-008-9061-5.
- [26] K. Imene *et al.*, “Thermal treatment of Cu-doped hydrotalcite-like adsorbents for improved removal of methyl orange from water,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 365, no. February, p. 132656, 2025, doi: 10.1016/j.seppur.2025.132656.
- [27] S. Boudiaf *et al.*, “Kinetic studies of Congo Red Photodegradation on the hetero-system CoAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>/ZnO with a stirred reactor under solar light,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105572, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105572.
- [28] F. Monette, F. G. Brière, M. Létourneau, M. Duchesne, and R. Hausler, “Traitement des eaux usées par coagulation-flocculation avec recirculation des boues chimiques: Performance générale et stabilité du procédé,” *Can. J. CIII. Eng.*, vol. 27, no. 4, pp. 702–718, 2000.
- [29] K. O. Iwuozor, “Prospects and Challenges of Using Coagulation-Flocculation Method in the Treatment of Effluents,” *Adv. J. Chem. Sect. A*, vol. 2, no. 2, pp. 105–127, 2019, doi: 10.29088/SAMI/AJCA.2019.2.105127.
- [30] H. N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharaei, and H.-P. Chao, “Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review,” *Water Res.*, vol. 120, pp. 88–116, 2017.
- [31] M. A. Al-Ghouti and D. A. Da’ana, “Guidelines for the use and interpretation of adsorption isotherm models: A review,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 393, p. 122383, 2020.
- [32] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, and D. Smith, “786. 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.*, pp. 3973–3993, 1960.
- [33] B. E. Reed and M. R. Matsumoto, “Modeling cadmium adsorption by actIIIated carbon

- using the Langmuir and Freundlich isotherm expressions,” *Sep. Sci. Technol.*, vol. 28, no. 13–14, pp. 2179–2195, 1993.
- [34] K. H. Chu, M. A. Hashim, Y. T. da Costa Santos, J. Debord, M. Harel, and J.-C. Bollinger, “The Redlich–Peterson isotherm for aqueous phase adsorption: Pitfalls in data analysis and interpretation,” *Chem. Eng. Sci.*, vol. 285, p. 119573, 2024.
- [35] A. A. Babaei, S. N. Alavi, M. Akbarifar, K. Ahmadi, A. Ramazanpour Esfahani, and B. Kakavandi, “Experimental and modeling study on adsorption of cationic methylene blue dye onto mesoporous biochars prepared from agrowaste,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 57, no. 56, pp. 27199–27212, 2016, doi: 10.1080/19443994.2016.1163736.
- [36] J. Wang and X. Guo, “Adsorption kinetic models: Physical meanings, applications, and solving methods,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 390, no. January, p. 122156, 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2020.122156.
- [37] S. Lagergren, “About the theory of so-called adsorption of soluble substances,” 1898.
- [38] Y. S. Ho Wase, DAJ & CF Forster, CF, “Removal of lead ions from aqueous solution using sphagnum moss peat as adsorbent,” *Water Sa*, vol. 22, no. 3, pp. 219–224, 1996.
- [39] O. G. Elovich, S.Y. and Larinov, “Theory of Adsorption from Solutions of Non Electrolytes on Solid (I) Equation Adsorption from Solutions and the Analysis of Its Simplest Form, (II) Verification of the Equation of Adsorption Isotherm from Solutions,” *Izv. Akad. Nauk SSSR, Otd. Khimicheskikh Nauk.* 2, 209-216..
- [40] W. J. Weber and J. C. Morris, “Kinetics of adsorption on carbon from solution. J Sanit Eng DIII 89: 31–59.” 1963.
- [41] Y. S. Ho and G. McKay, “Sorption of dye from aqueous solution by peat,” *Chem. Eng. J.*, vol. 70, no. 2, pp. 115–124, 1998, doi: 10.1016/S1385-8947(98)00076-X.
- [42] G. E. Boyd, A. W. Adamson, and L. S. Myers Jr, “The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics1,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 69, no. 11, pp. 2836–2848, 1947.

- [43] M. S. Akhtar, S. Ali, and W. Zaman, “InnovatIIIe adsorbents for pollutant removal: Exploring the latest research and applications,” *Molecules*, vol. 29, no. 18, p. 4317, 2024.
- [44] J. Pierson, *Le traitement des eaux usées : procédés et applications*. Paris, 2009.
- [45] W. Feitknecht and M. Gerber, “Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze II. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd,” *Helv. Chim. Acta*, vol. 25, no. 1, pp. 131–137, 1942.
- [46] Y. Dong, X. Kong, X. Luo, and H. Wang, “AdsorptIIIe removal of heavy metal anions from water by layered double hydroxide: A review,” *Chemosphere*, vol. 303, p. 134685, 2022.
- [47] L. Mohapatra and K. Parida, “A review on the recent progress, challenges and perspectIIIe of layered double hydroxides as promising photocatalysts,” *J. Mater. Chem. A*, vol. 4, no. 28, pp. 10744–10766, 2016.
- [48] M. A. Ahmed and A. A. Mohamed, “A systematic review of layered double hydroxide-based materials for environmental remediation of heavy metals and dye pollutants,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 148, p. 110325, 2023.
- [49] J. J. Bravo-Suárez, E. A. Páez-Mozo, and S. T. Oyama, “Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach,” *Quim. Nova*, vol. 27, pp. 601–614, 2004.
- [50] T. He *et al.*, “Recent progress on highly efficient removal of heavy metals by layered double hydroxides,” *Chem. Eng. J.*, vol. 462, p. 142041, 2023.
- [51] A. V Karim, A. Hassani, P. Eghbali, and P. V Nidheesh, “Nanostructured modified layered double hydroxides (LDHs)-based catalysts: A review on synthesis, characterization, and applications in water remediation by advanced oxidation processes,” *Curr. Opin. Solid State Mater. Sci.*, vol. 26, no. 1, p. 100965, 2022.
- [52] M. Auerbach *et al.*, “Intravenous iron optimizes the response to recombinant human erythropoietin in cancer patients with chemotherapy-related anemia: a multicenter, open-label, randomized trial,” *J. Clin. Oncol.*, vol. 22, no. 7, pp. 1301–1307, 2004.

- [53] J. Gu, C. Strauss, R. Bond, and K. Cavanagh, “How do mindfulness-based cognitive therapy and mindfulness-based stress reduction improve mental health and wellbeing? A systematic review and meta-analysis of mediation studies,” *Clin. Psychol. Rev.*, vol. 37, pp. 1–12, 2015.
- [54] K. Abdellaoui, I. Pavlovic, M. Bouhent, A. Benhamou, and C. Barriga, “A comparative study of the amaranth azo dye adsorption/desorption from aqueous solutions by layered double hydroxides,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 143, pp. 142–150, 2017.
- [55] J. Shi *et al.*, “Lactate dehydrogenase and susceptibility to deterioration of mild COVID-19 patients: a multicenter nested case-control study,” *BMC Med.*, vol. 18, pp. 1–6, 2020.
- [56] H. Bessaha, M. Bouraada, and L. C. Deménorval, “Removal of indigo carmine and green bezanyl-F2B from water using calcined and uncalcined Zn/Al+ Fe layered double hydroxide,” *J. Water Reuse Desalin.*, vol. 7, no. 2, pp. 152–161, 2017.
- [57] S. Zhang *et al.*, “Highly efficient removal of aqueous Cu (II) and Cd (II) by hydrothermal synthesized CaAl-layered double hydroxide,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 641, p. 128584, 2022.
- [58] M. Daud *et al.*, “A review on the recent advances, challenges and future aspect of layered double hydroxides (LDH)– Containing hybrids as promising adsorbents for dyes removal,” *J. Mol. Liq.*, vol. 288, p. 110989, 2019, doi: 10.1016/j.molliq.2019.110989.
- [59] M. B. Asif, H. Kang, and Z. Zhang, “Assembling CoAl-layered metal oxide into the gravity-driven catalytic membrane for Fenton-like catalytic degradation of pharmaceuticals and personal care products,” *Chem. Eng. J.*, vol. 463, p. 142340, 2023.
- [60] S. Carlino, M. J. Hudson, S. W. Husain, and J. A. Knowles, “The reaction of molten phenylphosphonic acid with a layered double hydroxide and its calcined oxide,” *Solid State Ionics*, vol. 84, no. 1–2, pp. 117–129, 1996, doi: 10.1016/S0167-2738(96)83014-1.
- [61] L. Ai, C. Zhang, and L. Meng, “Adsorption of methyl orange from aqueous solution on hydrothermal synthesized Mg-Al layered double hydroxide,” *J. Chem. Eng. Data*, vol. 56, no.

11, pp. 4217–4225, 2011, doi: 10.1021/je200743u.

- [62] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, and L. Arab, “Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs),” *Chem. Eng. J.*, vol. 187, pp. 142–149, 2012, doi: 10.1016/j.cej.2012.01.112.
- [63] L. Gao *et al.*, “One-pot synthesis of biomorphic Mg-Al mixed metal oxides with enhanced methyl orange adsorption properties,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 126, pp. 299–305, 2016, doi: 10.1016/j.clay.2016.03.034.
- [64] H. H. Peng, J. Chen, D. Y. Jiang, X. L. Guo, H. Chen, and Y. X. Zhang, “Merging of memory effect and anion intercalation: MnO<sub>x</sub>-decorated MgAl-LDO as a high-performance nano-adsorbent for the removal of methyl orange,” *Dalt. Trans.*, vol. 45, no. 26, pp. 10530–10538, 2016, doi: 10.1039/c6dt00335d.
- [65] B. Grégoire *et al.*, “Multiscale mechanistic study of the adsorption of methyl orange on the external surface of layered double hydroxide,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 123, no. 36, pp. 22212–22220, 2019, doi: 10.1021/acs.jpcc.9b04705.
- [66] M. A. Nazir *et al.*, “Facile synthesis of Tri-metallic layered double hydroxides (NiZnAl-LDHs): Adsorption of Rhodamine-B and methyl orange from water,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 145, no. September, p. 110008, 2022, doi: 10.1016/j.inoche.2022.110008.
- [67] M. F. Brigatti, E. Galan, and B. K. G. Theng, “Structure and mineralogy of clay minerals,” in *Developments in clay science*, Elsevier, 2013, pp. 21–81.
- [68] Y. X. Guo, J. H. Liu, W. P. Gates, and C. H. Zhou, “Organo-Modification of Montmorillonite,” *Clays Clay Miner.*, vol. 68, no. 6, pp. 601–622, 2020, doi: 10.1007/s42860-020-00098-2.
- [69] S. S. Ray and M. Okamoto, “Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 28, no. 11, pp. 1539–1641, 2003.
- [70] Y. Zhu, Y. Cui, Y. Peng, R. Dai, H. Chen, and Y. Wang, “Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study,” *Colloids*

*Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 658, no. October 2022, p. 130705, 2023, doi: 10.1016/j.colsurfa.2022.130705.

- [71] S. LIIIi, “Elaboration et caractérisation de nanocomposites à base de polyéthylène et de montmorillonite modifiée par des liquides ioniques.” Thèse de Doctorat, Université de Caen-France, 2007.
- [72] M. Al Kausor, S. Sen Gupta, K. G. Bhattacharyya, and D. Chakrabortty, “Montmorillonite and modified montmorillonite as adsorbents for removal of water soluble organic dyes: A review on current status of the art,” *Inorg. Chem. Commun.*, vol. 143, p. 109686, 2022.
- [73] R. S. Alruwais, “Investigating dye adsorption: The role of surface-modified montmorillonite nanoclay in kinetics, isotherms, and thermodynamics,” *Open Chem.*, vol. 22, no. 1, p. 20240116, 2024.
- [74] P. Yuan, D. Tan, and F. Annabi-Bergaya, “Properties and applications of halloysite nanotubes: recent research advances and future prospects,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 112, pp. 75–93, 2015.
- [75] G. Cavallaro, G. Lazzara, L. Lisuzzo, S. Milioto, and F. Parisi, “Selective adsorption of oppositely charged PNIPAAm on halloysite surfaces: A route to thermo-responsive nanocarriers,” *Nanotechnology*, vol. 29, no. 32, p. 325702, 2018.
- [76] M. Makaremi *et al.*, “Effect of morphology and size of halloysite nanotubes on functional pectin bionanocomposites for food packaging applications,” *ACS Appl. Mater. Interfaces*, vol. 9, no. 20, pp. 17476–17488, 2017.
- [77] S. Sadjadi, “Halloysite-based hybrids/composites in catalysis,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 189, p. 105537, 2020.
- [78] M. Zhao and P. Liu, “Adsorption behavior of methylene blue on halloysite nanotubes,” *Microporous Mesoporous Mater.*, vol. 112, no. 1–3, pp. 419–424, 2008, doi: 10.1016/j.micromeso.2007.10.018.

- [79] “Kinetic studies on adsorption behavior of methyl orange using modified halloysite, as an eco-friendly adsorbent \_ Enhanced Reader.pdf.”
- [80] A.-F. Gourgues-Lorenzon and J.-M. Haudin, *Matériaux pour l'ingénieur*. Presses des mines, 2006.
- [81] T. Li *et al.*, “Morphology-dependent capacitive properties of three nanostructured polyanilines through interfacial polymerization in various acidic media,” *Electrochim. Acta*, vol. 177, pp. 343–351, 2015.
- [82] Y. Shen, Z. Qin, T. Li, F. Zeng, Y. Chen, and N. Liu, “Boosting the supercapacitor performance of polyaniline nanofibers through sulfonic acid assisted oligomer assembly during seeding polymerization process,” *Electrochim. Acta*, vol. 356, p. 136841, 2020.
- [83] S. Ur Rahman, P. Röse, A. Ul Haq Ali Shah, U. Krewer, and S. Bilal, “An Amazingly Simple, Fast and Green Synthesis Route to Polyaniline Nanofibers for Efficient Energy Storage.,” *Polymers (Basel)*., vol. 12, no. 10, Sep. 2020, doi: 10.3390/polym12102212.
- [84] J. J. Daka, O. M. Munyati, and J. Nyirenda, “Iron chlorophyll-a as biomimic catalyst for the green synthesis of polyaniline nanostructures: Evaluation, characterization and optimization.,” *Sustain. Chem. Pharm.*., vol. 15, p. 100194, 2020.
- [85] K. I. Draget and C. Taylor, “Food Hydrocolloids Chemical , physical and biological properties of alginates and their biomedical implications,” *Food Hydrocoll.*, vol. 25, no. 2, pp. 251–256, 2011, doi: 10.1016/j.foodhyd.2009.10.007.
- [86] P. A. J. Gorin and J. F. T. Spencer, “Exocellular alginic acid from *Azotobacter vinelandii*,” *Can. J. Chem.*., vol. 44, no. 9, pp. 993–998, 1966.
- [87] E. I. Unuabonah and A. Taubert, “Clay–polymer nanocomposites (CPNs): Adsorbents of the future for water treatment,” *Appl. Clay Sci.*., vol. 99, pp. 83–92, 2014.
- [88] G. Fundueanu, C. Nastruzzi, A. Carpo, J. Desbrieres, and M. Rinaudo, “Physico-chemical characterization of Ca-alginate microparticles produced with different methods,” *Biomaterials*, vol. 20, no. 15, pp. 1427–1435, 1999.

- [89] A. Benhouria, M. A. Islam, H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, and B. H. Hameed, “Calcium alginate–bentonite–activated carbon composite beads as highly effective adsorbent for methylene blue,” *Chem. Eng. J.*, vol. 270, pp. 621–630, 2015.
- [90] V. G. Rocher, “Synthèse et caractérisation de billes d’alginate magnétiques pour l’élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique.” Université Pierre et Marie Curie-Paris VI, 2008.
- [91] N. Mohammed, N. Grishkewich, H. A. Waeijen, R. M. Berry, and K. C. Tam, “Continuous flow adsorption of methylene blue by cellulose nanocrystal-alginate hydrogel beads in fixed bed columns,” *Carbohydr. Polym.*, vol. 136, pp. 1194–1202, 2016.
- [92] Y. Zhao, M. T. Carvajal, Y.-Y. Won, and M. T. Harris, “Preparation of calcium alginate microgel beads in an electrodispersion reactor using an internal source of calcium carbonate nanoparticles,” *Langmuir*, vol. 23, no. 25, pp. 12489–12496, 2007.
- [93] W. Stawiński, A. Węgrzyn, T. Dańko, O. Freitas, S. Figueiredo, and L. Chmielarz, “Acid-base treated vermiculite as high performance adsorbent: Insights into the mechanism of cationic dyes adsorption, regeneration, recyclability and stability studies,” *Chemosphere*, vol. 173, pp. 107–115, 2017.
- [94] F. Chengqian *et al.*, “One-step coprecipitation synthesis of Cl<sup>-</sup> intercalated Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>@SiO<sub>2</sub> @MgAl LDH nanocomposites with excellent adsorption performance toward three dyes,” *Sep. Purif. Technol.*, vol. 295, no. April, 2022, doi: 10.1016/j.seppur.2022.121227.
- [95] M. Haraketi, K. Hosni, and E. Srasra, “Intercalation behavior of salicylic acid into calcined Cu-Al-layered double hydroxides for a controlled release formulation,” *Surf. Eng. Appl. Electrochem.*, vol. 53, no. 4, pp. 360–370, 2017, doi: 10.3103/S106837551704007X.
- [96] Q. Song *et al.*, “A high performance oxygen storage material for chemical looping processes with CO<sub>2</sub> capture,” *Energy Environ. Sci.*, vol. 6, no. 1, pp. 288–298, 2013, doi: 10.1039/c2ee22801g.
- [97] A. V Radha, P. V. Kamath, and C. Shrikumara, “Order and disorder among the

layered double hydroxides: combined Rietveld and DIFFaX approach,” *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci.*, vol. 63, no. 2, pp. 243–250, 2007.

[98] V. L. Nsereko *et al.*, “Effect of a fibrolytic enzyme preparation from *Trichoderma longibrachiatum* on the rumen microbial population of dairy cows,” *Can. J. Microbiol.*, vol. 48, no. 1, pp. 14–20, 2002.

[99] M. J. Hernandez-Moreno, M. A. Ulibarri, J. L. Rendon, and C. J. Serna, “IR characteristics of hydrotalcite-like compounds,” *Phys. Chem. Miner.*, vol. 12, no. 1, pp. 34–38, 1985.

[100] Y. H. Zhang *et al.*, “Regional integrated experiments on air quality over Pearl River Delta 2004 (PRIDE-PRD2004): overview,” *Atmos. Environ.*, vol. 42, no. 25, pp. 6157–6173, 2008.

[101] K. Nejati, S. Davari, A. Akbari, K. Asadpour-Zeynali, and Z. Rezvani, “A highly active oxygen evolution electrocatalyst: Ni-Fe-layered double hydroxide intercalated with the Molybdate and Vanadate anions,” *Int. J. Hydrogen Energy*, vol. 44, no. 29, pp. 14842–14852, 2019.

[102] C. Kongoli, P. Romanov, and R. Ferraro, “15 Snow Cover Monitoring from Remote-Sensing,” *Remote Sens. drought Innov. Monit. approaches*, p. 359, 2012.

[103] K. T. Ehlsissen, A. Delahaye-Vidal, P. Genin, M. Figlarz, and P. Willmann, “Preparation and characterization of turbostratic Ni/Al layered double hydroxides for nickel hydroxide electrode applications,” *J. Mater. Chem.*, vol. 3, no. 8, pp. 883–888, 1993.

[104] A. S. Abdulhameed *et al.*, “Statistical modeling and mechanistic pathway for methylene blue dye removal by high surface area and mesoporous grass-based activated carbon using K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activator,” *J. Environ. Chem. Eng.*, vol. 9, no. 4, p. 105530, 2021, doi: 10.1016/j.jece.2021.105530.

[105] F. B. Shahri and A. Niazi, “Synthesis of modified maghemite nanoparticles and its application for removal of acridine Orange from aqueous solutions by using box-Behnken

design,” *J. Magn. Magn. Mater.*, 2015, doi: 10.1016/j.jmmm.2015.08.054.

[106] A. Carrasquero Durán, I. Flores, C. Perozo, and Z. Pernalete, “Immobilization of lead by a vermicompost and its effect on white bean (*Vigna Sinensis* var. Apure) uptake,” *Int. J. Environ. Sci. Technol.*, vol. 3, no. 3, pp. 203–212, 2006, doi: 10.1007/bf03325927.

[107] R. Rojas Delgado, C. P. De Pauli, C. B. Carrasco, and M. J. Avena, “Influence of MII/MII ratio in surface-charging behavior of Zn–Al layered double hydroxides,” *Appl. Clay Sci.*, vol. 40, no. 1–4, pp. 27–37, Jun. 2008, doi: 10.1016/J.CLAY.2007.06.010.

[108] Y. Li, B. Gao, T. Wu, B. Wang, and X. Li, “Adsorption properties of aluminum magnesium mixed hydroxide for the model anionic dye ReactIIIe Brilliant Red K-2BP,” *J. Hazard. Mater.*, vol. 164, no. 2–3, pp. 1098–1104, 2009, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.09.009.

[109] D. Bharali and R. C. Deka, “Preferential adsorption of various anionic and cationic dyes from aqueous solution over ternary CuMgAl layered double hydroxide,” *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.*, vol. 525, no. February, pp. 64–76, 2017, doi: 10.1016/j.colsurfa.2017.04.060.

[110] V. J. Inglezakis and A. A. Zorpas, “Heat of adsorption , adsorption energy and activation energy in adsorption and ion exchange systems,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 39, no. 1–3, pp. 149–157, 2012, doi: 10.5004/dwt.2012.3000.

[111] A. Gómez-Avilés, L. Sellaoui, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, J. Bedia, and C. Belver, “Simultaneous adsorption of acetaminophen, diclofenac and tetracycline by organo-sepiolite: experiments and statistical physics modelling,” *Chem. Eng. J.*, vol. 404, p. 126601, 2021.

[112] G. L. Dotto, L. Sellaoui, E. C. Lima, and A. Ben Lamine, “Physicochemical and thermodynamic investigation of Ni (II) biosorption on various materials using the statistical physics modeling,” *J. Mol. Liq.*, vol. 220, pp. 129–135, 2016.

[113] L. Sellaoui *et al.*, “Adsorption of emerging pollutants on lignin-based actIIIated carbon: Analysis of adsorption mechanism via characterization, kinetics and equilibrium studies,”

*Chem. Eng. J.*, vol. 452, p. 139399, 2023.

- [114] L. Sellaoui *et al.*, “Physicochemical assessment of anionic dye adsorption on bone char using a multilayer statistical physics model,” *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 28, no. 47, pp. 67248–67255, 2021, doi: 10.1007/s11356-021-15264-9.
- [115] N. D. Shooto, “Removal of amoxicillin and paracetamol from water by carbon from peanuts skin waste material,” *Desalin. Water Treat.*, vol. 320, no. August, p. 100812, 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100812.
- [116] L. Sellaoui, B. B. Saha, S. Wjihi, and A. Ben Lamine, “Physicochemical parameters interpretation for adsorption equilibrium of ethanol on metal organic framework: application of the multilayer model with saturation,” *J. Mol. Liq.*, vol. 233, pp. 537–542, 2017.
- [117] J. Q. Liu, X. Q. Fu, J. Y. Song, Y. X. Fu, and W. G. Hou, “Synthesis and characterization of methyl-orange/layered double hydroxide (LDH) nanocomposite,” *Appl. Mech. Mater.*, vol. 55, pp. 753–757, 2011.
- [118] Haounati R, Ouachtak H, El R, Akhouairi S, Largo F. Elaboration and properties of a new SDS / CTAB @ Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions. Sep Purif Technol [Internet]. 2021;255(May 2020):117335. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117335>
- [119] H. Zaghouane-Boudiaf, M.Boutahala, Preparation and characterization of Organo-Montmorillonites. Application in adsorption of the 2,4,5-Trichlorophenol from aqueous solution, *Adv. Powder Technol.* 22 (2011) 735–740. F. Gomri, M.Boutahala, H. Zaghouane-Boudiaf, S. A. Korili ,A. Gil, Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified Bentonites, *Desalin. Water. Treat.* (2016) 1–10.
- [120] Zhu Y, Cui Y, Peng Y, Dai R, Chen H, Wang Y. Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects Preparation of CTAB intercalated bentonite for ultrafast adsorption of anionic dyes and mechanism study. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* [Internet]. 2023;658(October 2022):130705. Available from

[https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130705:](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2022.130705)

- [121] H.Zaghouane-Boudiaf, M.Boutahala, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,5-Trichlorophenol adsorption onto Organophilic-Bentonite, Desalin. Water. Treat. 24 (2010) 47–54
- [122] Haounati R, Ouachtak H, El R, Akhouairi S, Largo F. Elaboration and properties of a new SDS / CTAB @ Montmorillonite organoclay composite as a superb adsorbent for the removal of malachite green from aqueous solutions. Sep Purif Technol [Internet]. 2021;255(May 2020):117335. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117335>.
- [123] Kouider F, Zaoui F, Elhadj-daouadji B, Alaoui C, Ma Y, Kumar A, et al. Journal of Water Process Engineering Catalytic reduction and antibacterial study of magnetic organo-montmorillonite @ CuNPs : Effect of the surfactant chain length. 2025;77(August).
- [124] Yan H, Chen X, Bao C, Yi J, Lei M, Ke C, et al. Colloids and Surfaces B : Biointerfaces Synthesis and assessment of CTAB and NPE modified organo- montmorillonite for the fabrication of organo-montmorillonite/alginate based hydrophobic pharmaceutical controlled-release formulation. Colloids Surfaces B Biointerfaces. 2020;191(March):110983. Available from: <https://doi.org/10.1016/j.colsurfb.2020.110983>.
- [125] S. Peng et al., “Polyhydroxyl gemini surfactant-modified montmorillonite for efficient removal of methyl orange,” vol. 578, no. April, 2019, doi: 10.1016/j.colsurfa.2019.123602.
- A. Sarkar, N. Mushahary, B. Das, and S. Basumatary, “A novel approach for modification of
- [126] A. Sarkar, N. Mushahary, B. Das, and S. Basumatary, “A novel approach for modification of montmorillonite using banana peel ash extract for enhanced adsorption efficiency of methylene blue dye,” Desalin. Water Treat., vol. 320, no. June, p. 100585, 2024, doi: 10.1016/j.dwt.2024.100585.

## **ANNEXE**

### **Méthodes de caractérisation**

#### **1. Introduction**

La caractérisation des adsorbants constitue une étape essentielle dans l'étude des matériaux à base d'argiles et de minéraux argileux. Elle permet de mieux comprendre les propriétés physico-chimiques responsables de leur capacité d'adsorption, et donc de leur efficacité dans diverses applications environnementales. Étant donné que les phénomènes d'adsorption se produisent principalement à la surface du matériau, la détermination des propriétés texturales, de la surface spécifique, de la distribution des pores, ainsi que de la composition chimique de surface est d'une importance capitale. Ces caractéristiques permettent d'établir une corrélation directe entre la structure du matériau et son comportement absorptif.

La caractérisation de ces matériaux fournit ainsi des informations précieuses, non seulement pour évaluer leur performance en tant qu'adsorbants, mais aussi pour identifier des voies d'amélioration de leur capacité d'adsorption, de leur sélectivité vis-à-vis de certains polluants, ainsi que de leur stabilité dans des conditions variées. Ce chapitre présente de manière synthétique les principes théoriques des principales techniques de caractérisation utilisées, ainsi que les procédures expérimentales mises en œuvre pour évaluer les propriétés physico-chimiques des solides argileux. Il décrit également les conditions expérimentales appliquées lors des tests d'adsorption.

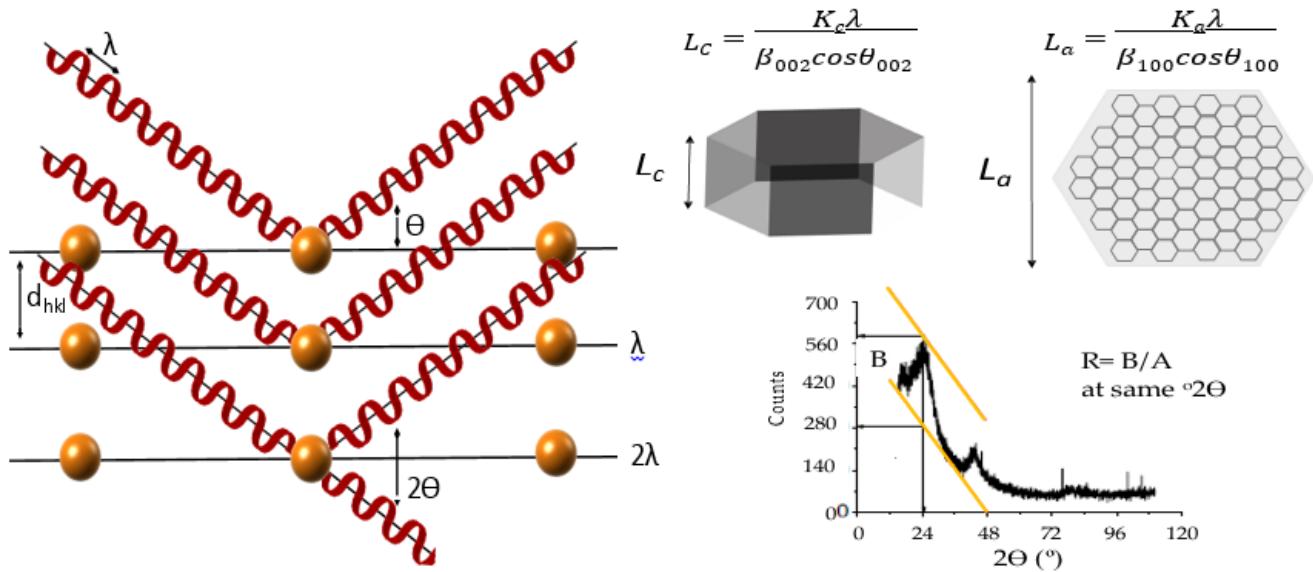
#### **2. Diffraction des rayons X sur poudre (XRD)**

La diffraction des rayons X (XRD) est une technique analytique rapide et non destructive utilisée pour déterminer la structure cristalline, la composition des phases ainsi que le degré de défauts présents dans les solides analysés. Cette méthode repose sur la diffusion élastique des rayons X par les atomes situés dans le réseau périodique d'un cristal. Les ondes diffusées peuvent soit être déviées sans perte d'énergie, conduisant à une interférence constructive, soit subir une perte d'énergie entraînant une interférence destructive. Ainsi, lorsque les rayons X interagissent avec les atomes situés dans les plans cristallographiques d'un matériau, ils génèrent une combinaison d'interférences constructives et destructives des ondes diffusées, provoquant ainsi un phénomène de diffraction.

La diffraction des rayons X par les cristaux est décrite par la loi de Bragg (Équation 16), qui relie l'angle de diffraction à la distance entre les plans atomiques dans la structure cristalline :

$$n\lambda = 2dhklsin \theta \quad (\text{eq. 16})$$

Où : n est l'ordre de réflexion,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement électromagnétique,  $d_{hkl}$  représente l'espacement entre les plans cristallins,  $\theta$  est l'angle entre le faisceau incident et la normale au plan cristallin réfléchissant.



**Figure 1 :** Phénomènes de diffraction et calcul des paramètres des spectres XRD

La taille des domaines cristallins de toutes les phases présentes peut être calculée à l'aide de l'équation de Debye-Scherrer (Éq. 17) [1] :

$$t = m \lambda / \beta \cos \Theta \quad (\text{eq. 17})$$

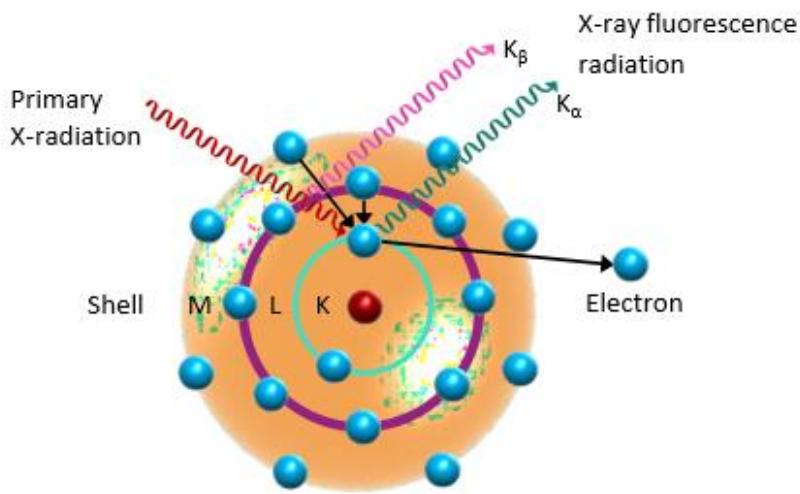
où  $t$  est la taille du domaine cristallin,  $m$  est le facteur de forme, une constante qui dépend de la forme des particules et de l'agencement des plans cristallins,  $\lambda$  est la longueur d'onde du rayonnement incident, et  $\beta$  est la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction. Dans ce travail, Les diffractogrammes de rayons X sur poudre (PXRD) ont été enregistrés à l'aide d'un appareil D8 ADVANCE ECO BRUKER, utilisant un rayonnement Cu K $\alpha$  filtré par nickel ( $\lambda = 0,15418$  nm), dans une plage angulaire  $2\theta$  allant de 5 à 70 degrés, avec une vitesse de balayage de 2 degrés par minute. La source de rayons X fonctionnait sous un courant de 25 mA et une tension de 40kV.

### 3. Fluorescence des rayons X (XRF)

La fluorescence des rayons X (XRF) est une technique analytique non destructrice, qui repose sur l'interaction des rayons X avec l'échantillon afin de déterminer sa composition chimique. En fonction de la configuration de l'instrument et des paramètres de réglage, cette technique permet d'analyser des éléments allant du beryllium (Be) à l'uranium (U), dans des plages de concentration allant de 100 % en poids jusqu'à des niveaux traces (sub-ppm).

Le principe de la XRF repose sur l'excitation de l'échantillon par un rayonnement X primaire. Lors de ce processus, des électrons des couches internes sont éjectés, créant des lacunes qui sont ensuite

comblées par des électrons des couches externes. Ce réarrangement électronique entraîne l'émission d'un rayonnement fluorescent, dont la distribution énergétique est caractéristique de chaque élément chimique présent.



**Figure 2 :** Phénomènes de fluorescence des rayons X

Pour les mesures de fluorescence, les échantillons sont dispersés dans des pastilles d'acide borique et recouverts d'un film mince de cire. L'analyse a été réalisée à l'aide de l'appareil Rigaku Primus III (Japon). Elle a été effectuée sur des pastilles d'un diamètre de 1,5 cm et d'une épaisseur de 0,5 cm

#### 4. Analyse texturale BET

L'évaluation des propriétés texturales est considérée comme un critère important dans la caractérisation des adsorbants, car les chemins réactionnels ainsi que le transport moléculaire sont fortement influencés par la structure et la distribution des pores dans les matériaux poreux.

Le contact du solide avec le gaz N<sub>2</sub> à 77 K provoque une attraction des molécules de gaz vers la surface du solide par des forces de van der Waals, un processus connu sous le nom de physisorption. Ce phénomène est thermodynamiquement réversible en conditions isothermes et se distingue de la chimisorption par une énergie d'interaction plus faible. Le nombre de molécules physiquement adsorbées dépend de la pression relative P/P<sub>0</sub> (rapport entre la pression absolue du gaz et sa pression de saturation) du gaz N<sub>2</sub> à l'équilibre. Par ailleurs, la quantité de gaz adsorbée sur une partie spécifique de la surface dépend des propriétés énergétiques locales et de la géométrie de la surface.

Différentes méthodes permettent d'extraire des informations à partir des isothermes d'adsorption-désorption. La méthode BET est utilisée pour déterminer la surface spécifique totale, tandis que les méthodes t-plot et l'équation BJH permettent respectivement la quantification de la microporosité/surface externe et de la surface mésoporeuse.

La méthode BET, nommée d'après les initiales de ses auteurs (Brunauer, Emmett et Teller), intègre le concept d'adsorption en couches multiples à celui de l'isotherme de Langmuir. Dans cette méthode, les forces responsables de la condensation des gaz sont également à l'origine de l'énergie de liaison dans l'adsorption multimoléculaire.

La forme des isothermes adsorption-désorption obtenues permet de classer les matériaux selon leur comportement. L'isotherme obtenue peut être classée en six types (selon la classification IUPAC), en fonction de la taille des pores et du type de sorption du gaz :

Type I : matériaux microporeux

Types II, III et VI : matériaux non poreux ou macroporeux

Types III et V : matériaux mésoporeux

Selon la classification IUPAC, les matériaux poreux sont répartis en Microporeux :  $\varnothing \leq 2$  nm, Mésoporeux :  $2 < \varnothing \leq 50$  nm et Macroporeux :  $\varnothing > 50$  nm

Les propriétés texturales des échantillons ont été déterminées à l'aide de Quantachrome Instruments NOVA 1000e avec une précision de  $\pm 5\%$ . Avant la mesure, les échantillons ont été dégazés pendant 2 heures à 200 °C.

La méthode de Barrett-Joyner-Halenda (BJH) a été utilisée pour déterminer la distribution de la taille des pores. Elle repose sur un modèle de pores cylindriques et sur une élimination progressive du gaz adsorbé par réduction par étapes de la pression relative et évacuation de l'adsorbat.

## 5. Analyse Thermogravimétrique (TGA)

L'analyse thermogravimétrique (TGA) est une méthode analytique qui consiste à suivre l'évolution de la masse d'un échantillon en fonction de la température et/ou du temps, lorsqu'il est soumis à un programme de chauffage contrôlé, dans une atmosphère définie. Les variations de masse observées peuvent résulter de différents phénomènes thermiques tels que la dégradation, la sublimation, la décomposition, la vaporisation, l'adsorption, la désorption, l'oxydation ou encore la réduction.

Les mesures sont réalisées à l'aide d'une thermobalance, combinaison d'une balance analytique de haute sensibilité et d'un four programmable électroniquement. L'environnement de l'échantillon peut être inerte ou réactif (par exemple sous oxygène), en mode dynamique (gaz en circulation) ou statique.

En complément, la technique DTG (Analyse Thermique Différentielle) permet une analyse *comparative* entre l'échantillon et un matériau de référence, dans les mêmes conditions atmosphériques et thermiques. Cette méthode permet d'identifier les phénomènes thermiques (exothermiques ou endothermiques) liés aux transitions de phase ou aux réactions chimiques.

L'analyse thermogravimétrique (TGA/DTG) des échantillons a été réalisée à l'aide de l'appareil SDT Q600 V20.9 Build 20. Les échantillons ont été placés dans des creusets en aluminium et chauffés de la température ambiante jusqu'à 750 °C, à une vitesse de 20 °C par minute, sous atmosphère d'azote.

## **6. Microscopie électronique à balayage (MEB) couplée à la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX)**

Dans ce cas, le faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon afin de créer une image. Les électrons interagissent avec l'échantillon, générant différents signaux de rayons X, qui sont utilisés pour obtenir des informations sur la topographie de surface ainsi que sur la composition chimique du matériau.

L'interaction entre l'échantillon et les électrons peut être classifiée en deux catégories : interaction élastique et interaction inélastique.

Dans le cas d'une interaction élastique, l'électron est dévié par les noyaux atomiques ou par d'autres électrons des couches internes ayant une énergie similaire. La perte d'énergie dans ce type d'interaction est quasi nulle, mais un changement de direction se produit ; ces électrons sont appelés électrons rétrodiffusés (BSE).

En revanche, lors d'une interaction inélastique, une perte d'énergie est observée, dont l'amplitude dépend des électrons présents dans l'échantillon, de leur excitation (individual ou collective), ainsi que de leur énergie de liaison. Cela conduit à l'excitation des électrons de l'échantillon, générant des électrons secondaires (SE), qui sont utilisés pour l'imagerie ou l'analyse du matériau.

En tant que technique complémentaire, la spectroscopie des rayons X à dispersion d'énergie (EDX) est fréquemment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la composition chimique des échantillons à partir des rayons X caractéristiques émis suite à leur interaction avec le faisceau d'électrons.

Les micrographies MEB ainsi que les analyses élémentaires EDX ont été réalisées à l'aide d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (SEM-FEG) Hitachi S4800, offrant une haute résolution (5 nm). L'appareil était équipé de détecteurs d'électrons secondaires (SE) et rétrodiffusés (BSE), ainsi que d'un analyseur EDX Bruker X Flash 4010, présentant une résolution de 133 eV sur la raie Mn K $\alpha$ . Les conditions opératoires ont été adaptées en fonction de chaque expérience.

Les images de MEB ont été obtenues à l'aide d'un instrument JEOL JSM-6390 LV, fonctionnant sous une tension d'accélération de 15 kV.

## **8. Spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)**

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique sensible, largement utilisée pour l'analyse qualitative et quantitative des matériaux solides, liquides ou gazeux. Elle permet d'obtenir des informations sur la structure moléculaire et la présence de groupes fonctionnels à la surface ou dans la matrice du matériau. Lorsqu'un échantillon est exposé à un rayonnement infrarouge, certaines longueurs d'onde sont absorbées par les liaisons chimiques des molécules. L'intensité de cette absorption dépend de la probabilité de transition entre les états

fondamental et excité. Seules les transitions accompagnées d'une variation du moment dipolaire sont actives en infrarouge, et l'intensité des bandes observées est proportionnelle à l'ampleur de cette variation. Les spectres IRTF, généralement enregistrés entre 4000 et 400 cm<sup>-1</sup>, permettent d'identifier avec précision les groupes fonctionnels caractéristiques (O–H, C=O, N–H, etc.), fournissant ainsi des indications précieuses sur la composition chimique et les interactions moléculaires dans le matériau analysé.

Un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) Shimadzu-8400 (Japon) a été utilisé pour l'identification des groupes fonctionnels présents dans les différents échantillons, en appliquant la méthode des pastilles de KBr. À cet effet, les échantillons ont été finement broyés, puis mélangés avec du bromure de potassium. Les spectres IRTF ont été enregistrés dans la plage spectrale de 4000 à 400 cm<sup>-1</sup>.

## 8. Point isoélectrique (PZC)

La mesure du point isoélectrique fournit des informations sur la basicité et/ou l'acidité de la surface externe des matériaux. Les propriétés acide/base de ces matériaux constituent un aspect fondamental dans les processus catalytiques, et revêtent une importance encore plus grande lorsque ces derniers sont réalisés en phase liquide.

L'acidité des solides a été évaluée par titrage en suspension, en utilisant une électrode pH (, selon le protocole décrit par Markus et al. Pour cela, 50 mg de l'échantillon ont été dispersés dans 50 mL d'eau distillée, la suspension étant agité en continu à l'aide d'un agitateur magnétique. L'évolution du pH a été suivie en fonction du temps. Le point isoélectrique (PZC) de l'échantillon est défini comme étant le pH mesuré lorsque la valeur devient stable et constante.

## Résumé

Dans ce travail, nous avons étudiés deux types d'argiles, deux argiles gonflantes (Montmorillonite et LDHs) et une argile non gonflante de type halloysite. Au total 22 matériaux adsorbants ont été préparés, caractérisés par différentes techniques (DRX, BET, IRTF, ATG/DTG, MEB/EDX et les Points isoélectriques). Les colorants comme molécules sondes utilisés dans ce travail sont 03 types. La densité optique des colorants après adsorption a été évaluée par la spectroscopie UV-visible. L'étude de l'élimination des polluants à base de colorants par le procédé d'adsorption a été étudiée en fonction de plusieurs paramètres expérimentaux, notamment le pH, la concentration initiale, le temps de contact et la température. La modélisation des cinétiques et des isothermes d'adsorption a été faite par des différents modèles complétés par des études de physique statistique. Par ailleurs, des simulations de dynamique moléculaire (MDS) ont été réalisées afin d'étudier, à l'échelle atomique, les mécanismes d'adsorption. Les mécanismes d'adsorption des colorants par les différents adsorbants ont été faite en exploitant les techniques de caractérisation telles que la spectroscopie IRTF.

**Mots-clés :** Adsorption, colorants, LDHs, montmorillonite, halloysite, physique statistique, MDS.

## Summary

In this study, two types of clays were investigated: two swelling clays (montmorillonite and layered double hydroxides, LDHs) and one non-swelling clay of the halloysite type. A total of 22 adsorbent materials were synthesized and characterized using various techniques, including X-ray diffraction (XRD), Isotherms adsorption-desorption of azote analysis, Fourier-transform infrared spectroscopy (IRTF), thermogravimetric and differential thermogravimetric analysis (TGA/DTG), scanning electron microscopy coupled with energy-dispersive X-ray analysis (SEM/EDX), and isoelectric point determination. Three types of dyes were used as probe molecules. The optical density of the dyes after adsorption was evaluated by UV-visible spectroscopy. The removal of dye-based pollutants by adsorption was investigated as a function of several experimental parameters, namely pH, initial concentration, contact time, and temperature. Adsorption kinetics and isotherms were modeled using different theoretical models and complemented by statistical physics analyses. In addition, molecular dynamics simulations (MDS) were performed to investigate the adsorption mechanisms at the atomic scale. The adsorption mechanisms of the dyes on the different adsorbents were further elucidated using IRTF spectroscopy.

**Keywords :** Adsorption ; dyes ; LDHs ; montmorillonite ; halloysite ; statistical physics ; Molecular Dynamics simulations.

## ملخص

في هذا العمل، قمنا بتصنيع مواد ماصة متعددة تعتمد على هيدروكسيدات MgAl من نوعي (LDHs) في الطبقات والبولي LDHs مشوبة بكميات مختلفة من MgAl ، بالإضافة إلى مركبات أساسها CuAl و BET ، وتحليل مساحة سطح(XRD) وصفت المواد المُحضرَة باستخدام تقنيات مختلفة: حبوب الأشعة السينية (PANI) ، ألياف ، والمجهر (TGA/DTG) ، والتحليل الحراري الوزنِي/التفاضلي (IRTF) ومطيافية الأشعة تحت الحمراء بتحويل فورييه في ظل ظروف تجريبية مختلفة، بما في ذلك الرقم (MO) ودرست عملية امتراز الميثيل البرتقالي (SEM) الإلكتروني المساح ، والتركيز الابتدائي ، وزمن التلامس ، ودرجة الحرارة. أظهرت نمذجة حركية الامتراز أن نموذج الرتبة شبه (pH) الهيدروجيني ، الثانية هو الأنسب للبيانات التجريبية. حللت منحنيات الامتراز باستخدام نموذجي لانجموير وفرويندلش، مستكملاً بمنهج فيزياء دراسة آليات امتراز (MDS) احصائية لفهم التفاعلات المجهريّة بشكل أفضل. علاوةً على ذلك، أجريت محاكاة ديناميكية جزيئية وأسطح المواد الماصة على المستوى MO مع الميثيل البرتقالي، واستقرار المركبات المُتكتنة، والتفاعلات بين جزيئات LDHs الذري. الكلمات المفتاحية: الامتراز، الميثيل البرتقالي، النحاس، الهالوسيت، البولي أليفين، المواد المركبة، الفيزياء الإحصائية، MDS) محاكاة ديناميكية جزيئية.

**كلمات المفتاحية:** الامتراز، البرتقالي الميثيل، التارترازين، النحاس، الهالوسيت، البولي أليفين، المواد المركبة، الفيزياء الإحصائية، MDS