

Université Mohamed Khider – Biskra  
Faculté des Sciences et de la technologie  
Département: Chimie industrielle  
Ref : .....



جامعة محمد خيضر بسكرة  
كلية العلوم و التكنولوجيا  
قسم: الكيمياء الصناعية  
المرجع: .....

Thèse présentée en vue de l'obtention  
Du diplôme de  
**Doctorat en sciences en : Chimie industrielle**  
Spécialité (Option) : Génie chimique

**Élimination de  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  et  $Co^{2+}$  par les hydroxydes  
doubles lamellaires Mg/Al modifiés par D2EHPA**

Présentée par :  
**Noureddine ROUAHNA**

Soutenue publiquement le .....

**Devant le jury composé de :**

Pr. OUMARI Mahmoud	Professeur	Président	Université de Biskra
Pr. LANEZ Touhami	Professeur	Examineur	Université d'Eloued
Pr. OUAHRANI Mohamed Redha	Professeur	Examineur	Université d'Eloued
Pr. BARKAT Djamel	Professeur	Rapporteur	Université de Biskra

## Remerciements

Avant tous, je remercie Allah, le tout grand et puissant qui m'a aidé à arriver à ce moment en succès et en bonheur.

Ce travail a été effectué au niveau de l'université Mohammed Khider, Biskra, sous la direction du Monsieur **Djamel Barkat**, professeur à l'université de Biskra, que je l'exprime mes grandes remerciements de me faire confiance, pour son aide et son soutien aussi bien scientifique que moral, apprentissage, efforts et patience tout au long de ce parcours.

Je suis très sensible à l'honneur que m'a fait monsieur **Mahmoud Omari**, professeur à l'université de Biskra, en acceptant de présider le jury de cette thèse. Je tiens à exprimer ma plus vive reconnaissance à monsieur **Touhami Lanez**, professeur à l'université d'El Oued, d'avoir jugé mon travail. J'ai pu apprécier sa disponibilité malgré les kilomètres distants qui nous séparaient. Je remercie vivement monsieur **Mohammed Redha Ouahrani**, professeur à l'université d'El Oued d'avoir accepté d'évaluer cette thèse.

Mes grandes gratitudes à monsieur **Ezzdine Serasra**, Professeur en chimie et directeur du Laboratoire de Physico- chimie des Matériaux Minéraux et leurs applications au CNRSM, Technopôle de Borj Cédria, pour son soutien scientifique et morale.

Je remercie messieurs **Ferid Mokhtar**, professeur et chef du CNRSM et **Ahmed Hichem Hamzaoui**, Professeur chercheur dans ce centre, ainsi que les différentes personnes ayant contribué à la réalisation de ce travail au niveau du centre nationale de la recherche en sciences des matériaux, Bordj Cedria, Tunisie.

Je tiens à remercier également, Monsieur **Ouakouak Abdelkader**, Enseignant à l'université d'El Oued pour son aide et sa contribution précieuse dans la partie expérimentale de ce travail.

Mes remerciements s'adressent aux ingénieurs et techniciens du département de génie des procédés qui ont fortement contribué à l'aboutissement de cette thèse.

En fin, je souhaite remercier toute ma petite et ma grande famille qui m'a toujours sincèrement entourée et encouragée et notamment mes parents.

Merci à tous

# Résumé

## Résumé

Le but de ce travail est d'étudier la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires organophile de type Mg-Al-D2EHPA et de tester leur capacité de rétention des cations métallique tel que ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ ). La phase Mg-Al- $\text{CO}_3$  a été synthétisée à partir des sels métalliques  $\text{MgCl}_2$ ,  $\text{AlCl}_3$  en milieu basique à pH constante. Le précurseur obtenu est lavé, séché et calciné à  $500^\circ\text{C}$ . Puis modifié par D2EHPA suivant la méthode de reconstruction. L'interaction HDL/ tensioactif a été étudiée en variant le pH de la solution et la concentration initiale du tensioactif. Les échantillons obtenus ont été caractérisés par différents techniques de caractérisation (DRX, FTIR, BET et MEB-EDX). Les résultats de caractérisation ont montrés l'intercalation du tensioactif l'espace interfoliaire de l'HDL. L'application de ce matériau à l'élimination des cations métalliques en étudiant l'influence des paramètres : le pH, le temps de contact et la concentration initiale du polluant. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de pseudo-second ordre est décrit bien les données expérimentales de l'adsorption. En outre, les équations de Langmuir et de Freundlich ont montré une meilleure description des données des isothermes expérimentales.

**Mots clés:** Hydroxydes doubles lamellaires, Organophile, Tensioactif, Cinétique, Adsorption.

## Abstract

The aim of this work is to study the synthesis of Mg-Al-D2EHPA organophilic lamellar double hydroxides and to test their retention capacity of metal cations such as ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  and  $\text{Ni}^{2+}$ ). The Mg-Al- $\text{CO}_3$  phase was synthesized from the metal salts  $\text{MgCl}_2$  and  $\text{AlCl}_3$  in a basic medium at constant pH. The resulting precursor is washed, dried and calcined at  $500^\circ\text{C}$ . Then modified by D2EHPA following the reconstruction method. The interaction between HDL / surfactant was studied by varying the pH of the solution and the initial concentration of the surfactant. The samples obtained were characterized by different characterization techniques (DRX, FTIR, BET and MEB-EDX). Results of characterization indicate the intercalation of the surfactant anions in the interfoliar spacing of LDH. This material is applied to remove metal cations by studying the influence of parameters: pH, stirring time and the initial concentration of metal. Modeling of the adsorption kinetics showed that the pseudo-second-order model is well described the experimental data of adsorption. In addition, the Langmuir and Freundlich equations show a better fitting of the experimental isothermal data.

**Keywords:** Lamellar double hydroxides, Organophilic, Surfactant, kinetics, Adsorption.

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو دراسة كيفية تحضير الطين الأيوني الأورغانفيلي من الشكل (Mg-Al-D2EHPA) واختبار قدرة امتزازه لشوارد معادن ثقيلة ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  و  $\text{Ni}^{2+}$ ). تم تحضير العينة انطلاقاً من الأملاح المعدنية  $\text{MgCl}_2$  و  $\text{AlCl}_3$  في وسط قاعدي ذو درجة حموضة ثابتة. بعد تصفية العينة وتجفيفها تم وضعها في درجة حرارة  $500^\circ\text{C}$  م، وبعد ذلك يتم تحويلها إلى الأورغانفيل وفق طريقة إعادة التشكيل. تفاعل الطين الأيوني مع المادة الفعالة سطحياً تم دراسته بتغيير درجة الحموضة و التركيز الأولي للمادة الفعالة سطحياً. العينات المحضرة تم تخصيصها بواسطة تقنيات (DRX, FTIR, BET و MEB-EDX). بينت نتائج التخصيص تغلغل أيونات المادة النشطة سطحياً داخل الطين الأيوني. أثبت استخدام هذه المادة في نزع الشوارد المعدنية فعاليتها وذلك بدراسة تأثير بعض العوامل كزمن الرج، درجة حموضة الوسط و التركيز الأولي للعنصر المعدني. نمذجة حركية الامتزاز اوضحت ان نموذج شبه الدرجة الثانية هو النموذج الاقرب لوصف النتائج التجريبية للامتزاز، وكذلك بين تطبيق معادلات لانغموير وفروندليتش انها تصف جيداً المعطيات التجريبية لايسوترم.

**الكلمات المفتاحية:** الطين الأيوني، المادة الفعالة سطحياً، الأورغانفيل، الحركية، الامتزاز.

## Sommaire

---

Liste des figures	
Liste des tableaux	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	01

### Partie Bibliographique

#### Chapitre I : *généralités sur les éléments traces métalliques*

I.1. Introduction.....	04
I.2. Généralités sur les métaux lourds.....	04
I.2.1. Sources des métaux lourds.....	05
I.2.2. Forme des métaux lourds dans les eaux.....	06
I.2.3. Contamination des eaux par les métaux lourds .....	07
I.2.4. Toxicité par les métaux lourds.....	08
I.2.5. Réglementation .....	08
I.3. Caractéristiques physicochimiques des éléments étudiés.....	09
I.3.1. Le cuivre .....	09
I.3.2. Le cobalt.....	10
I.3.3. Le nickel .....	11
I.4. Conclusion.....	11

#### Chapitre II : *Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)*

II.1. Introduction.....	12
II.2. Théorie de phénomène d'adsorption .....	12
II.2.1. Définition.....	12
II.2.2. Types d'adsorption .....	12
II.2.3. Mécanisme d'adsorption .....	13
II.2.4. Cinétique d'adsorption.....	14
II.2.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	15
II.2.4.1.a. Modèle du pseudo-premier ordre .....	15
II.2.4.1.b. Modèle du pseudo-second ordre.....	15
II.2.4.1.c. Modèle de la diffusion intraparticulaire .....	16
II.2.5. Equilibre d'adsorption.....	17
II.2.5.1. Classification des isothermes .....	17
II.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	20
II.2.6. Paramètres influençant l'adsorption .....	23
II.2.7. Critères de choix .....	23
II.3. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).....	24
II.3.1. Les argiles .....	24
II.3.2. Formules chimiques et structure des HDLs.....	25

II.3.3. Le feuillet (nature de M <sup>II</sup> et M <sup>III</sup> ) .....	27
II.3.4. L'espace interfeuillet .....	28
II.4. Méthodes de synthèse usuelles .....	29
II.4.1. Coprécipitation directe .....	30
II.4.2. Échange anionique .....	30
II.4.3. Reconstruction.....	31
II.5. Propriétés des (HDLs) .....	32
II.5.1. Capacité d'échange anionique (CEA) .....	32
II.5.2. Surface spécifique (Ssp) .....	32
II.6. Application des HDLs .....	33
II.6.1. Comme catalyseur.....	33
II.6.2. Comme échangeur d'ions et adsorbant .....	34
II.7. Interaction HDL-tensioactif .....	35
II.7.1. Méthodes d'élaboration des HDLs organophiles .....	37
II.7.1.1. Intercalation.....	37
II.7.1.1.a. Méthode « batch ».....	37
II.7.1.1.b. Préparation à l'état solide (méthode humide).....	38
II.7.1.1.c. Préparation par micro-ondes)....	38
II.8. Structure des argiles organophiles .....	38
II.9. Mécanisme de sorption des ions métalliques sur HDLs .....	39
II.9.1. Précipitation .....	40
II.9.2. Adsorption/surface complexation .....	41
II.9.3. Substitution isomorphe .....	42
II.9.4. Chélation .....	42
II.9. Interacalation du tensioactif D2EHPA .....	43
II.9.1. Porosité physico-chimiques .....	44
II.10. Conclusion .....	45

## Partie Expérimentale

### Chapitre I: *Procédure expérimentale*

I.1. Introduction.....	46
I.2.Préparation et caractérisations des argiles anioniques et modifiées.....	46
I.2.1. Synthèse des HDL .....	46
I.2.1.1. Mg <sub>2</sub> -Al-CO <sub>3</sub> .....	46
I.2.1.2. Préparation de l'Hydrotalcite calciné (MgAl-Cal.) .....	48
I.2.1.3. Préparation de l'organophile Mg-Al-D2EHPA .....	48
I.2. Techniques de caractérisation des HDLs .....	48
I.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	49
I.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) .....	50
I.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	50
I.3. Mesures texturales.....	51
I.3.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET .....	51
I.3.2. Mesure de la surface externe par la méthode t-plot.....	52
I.3.3. Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda) .....	54
I.3.4. Critique de la méthode BJH .....	57

I.4. Protocole d'adsorption des métaux lourds sur la Mg <sub>2</sub> - Al- CO <sub>3</sub> et Mg-Al-D2EHPA.....	57
I.5. Préparation des solutions mères .....	59
I.5.1. Solution mère du Cu <sup>2+</sup> .....	59
I.5.2. Solution mère du Co <sup>2+</sup> .....	59
I.5.3. Solution mère du Ni <sup>2+</sup> .....	59
I.6. Méthodes de dosage .....	60
I.6.1. Dosage des éléments métalliques .....	60
I.6.2. Principe de la méthode SAA .....	60
I.7. Protocole des essais d'adsorption .....	61
I.7.1. Cinétique d'adsorption (Temps d'agitation).....	62
I.7.2. Influence de pH.....	62
I.7.3. Isotherme d'adsorption.....	62
I.8. Conclusion.....	63

## **Chapitre II: Caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)**

II.1. Introduction.....	64
II.2. Caractérisation des phases Mg-Al-HDLs .....	64
II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX).....	64
II.2.2. FTIR des HDLs .....	66
II.2.3. Surface spécifique (BET) .....	67
II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) .....	68
II.3. Étude de l'interaction HDL-organophile .....	70
II.3.1. Effet de pH et de concentration de l'organophile.....	70
II.3.2. Interaction à pH= 9.....	70
II.3.3. Interaction à pH= 10.....	71
II.3.4. Interaction à pH= 12.....	74
II.4. Caractérisation de l'HDL-DE2HPA (1CEA) .....	76
II.4.1. Surface spécifique (BET) de l'HDL-DE2HPA (1CEA) .....	76
II.4.2. Image MEB de l'HDL-DE2HPA (1CEA).....	78
II.5. Conclusion .....	79

## **Chapitre III: Élimination des métaux lourds par les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)**

III.1. Introduction.....	80
III.2. Adsorption du cuivre par Mg-Al-D2EHPA .....	80
III.2.1. Étude cinétique.....	80
III.2.1.1. Effet du temps d'agitation.....	81
III.2.1.2. Analyse de la courbe cinétique.....	82
III.2.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	82
III.2.1.2.2. Modèle de pseudo-second ordre .....	83
III.2.1.2.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire .....	84
III.2.2. Influence du pH de la solution.....	86
III.2.3. Effet de la teneur initiale en cuivre .....	87
	87

---

III.2.5. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$ .....	
III.3. Adsorption du cobalt par Mg-Al-D2EHPA .....	89
III.3.1. Etude cinétique .....	89
III.3.1.1. Effet de temps d'agitation.....	89
III.3.1.2. Analyse de la courbe cinétique.....	90
III.2.2. Influence du pH de la solution.....	92
III.3.3. Effet de la teneur initiale en cobalt .....	93
III.3.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $\text{Co}^{2+}$ .....	93
III.4. Adsorption du nickel par Mg-Al-D2EHPA .....	95
III.4.1. Etude cinétique .....	95
III.4.1.1. Analyse de la courbe cinétique.....	96
III.4.2. Influence du pH de la solution.....	98
III.4.3. Effet de la teneur initiale en nickel .....	98
III.4.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $\text{Ni}^{2+}$ .....	99
III.5. Conclusion .....	101
<b>Conclusion générale</b> .....	<b>102</b>
<b>Références bibliographiques</b> .....	<b>105</b>

## Liste des figures

N°	Titre	Page
01	Différentes espèces de cuivre en fonction de pH de la solution	10
02	Les différentes étapes d'adsorption	14
03	Classification des isothermes d'adsorption selon	18
04	Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC	19
05	Structure d'une couche octaédrique	25
06	Schématisation de la structure de l'hydrotalcite	26
07	Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs	29
08	Principe de la méthode d'échange anionique	31
09	Principe de la reconstruction (effet de mémoire)	32
10	: Structure idéalisée de tensioactif intercalés entre les feuillets d'un LDH d'après: (a) par une monocouche et (b) une bicouche.	39
11	Représentation schématique des mécanismes de sorption.	40
12	Schéma montrant les étapes de la synthèse de $\text{Mg-Al-CO}_3^{-2}$ .	47
13	Appareil Diffractomètre des rayons X	50
14	Schéma de principe de la comparaison d'isothermes. Détermination des surfaces externes et des volumes poreux à l'aide de la méthode T-plot	53
15	Appareil d'absorption atomique utilisé pour le dosage du cuivre	60
16	Courbes d'étalonnage pour le dosage des ions métalliques par SAA.	61
17	Spectre de diffraction des rayons X de : (a) $\text{Mg-Al-CO}_3$ , (b) $\text{Mg-Al-Cal}$ .	66
18	Spectre FTIR de : (a) $\text{Mg-Al-CO}_3$ , (b) $\text{Mg-Al-Cal}$ .	67
19	Isotherme d'adsorption-désorption de $\text{N}_2$ des échantillons de $\text{Mg-Al-CO}_3$ et $\text{Mg-Al-cal}$ .	67
20	Image MEB de la phase $\text{Mg-Al-CO}_3$ .	69
21	Spectre EDAX de la phase $\text{Mg-Al-CO}_3$ .	69
22	Spectres de diffraction des rayons X des phases $\text{Mg-Al-CO}_3$ et $\text{Mg-Al-DE2HPA}$ à <b>pH= 9,3</b> .	71
23	Spectres de diffraction des rayons X des phases $\text{Mg-Al-CO}_3$ et $\text{Mg-Al-DE2HPA}$ à <b>pH= 10</b> .	72
24	Schéma de l'agencement des ions de D2EHPA dans l'espace interlamélaire de l'HDL.	73
25	Spectre FTIR des phases $\text{Mg-Al-CO}_3$ et $\text{Mg-Al-DE2HPA}$ à <b>pH= 10</b> .	74
26	Spectres de diffraction des rayons X des phases $\text{Mg-Al-CO}_3$ et $\text{Mg-Al-DE2HPA}$ à <b>pH= 12</b>	75
27	Spectre FTIR des phases $\text{Mg-Al-CO}_3$ et $\text{Mg-Al-DE2HPA}$ à <b>pH= 12</b>	76
28	Isotherme d'adsorption-désorption de $\text{N}_2$ de la phase $\text{Mg-Al-DE2HPA}$ .	77



29	Image MEB de la phase Mg-Al-DE2HPA.	78
30	Spectre EDAX de la phase Mg-Al-DE2HPA	79
31	Effet du temps d'agitation sur la quantité de $\text{Cu}^{2+}$ adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0=100 \text{ mg/L}$ , $T=293 \pm 1 \text{ K}$ , $\text{pH initial} = 5,0$ , $\text{masse d'argile} = 50 \text{ mg}$ , $V=50 \text{ mL}$ )	81
32	Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cuivre selon le modèle du <b>pseudo-premier ordre</b> ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=5$ ).	83
33	Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cuivre selon le modèle du <b>pseudo-second ordre</b> ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=5$ ).	84
34	Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cuivre selon le modèle de <b>la diffusion intra-particulaire</b> ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=5$ ).	85
35	Effet du pH sur la quantité de $\text{Cu}^{2+}$ adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0= 100 \text{ mg/L}$ , $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ , $\text{masse d'argile} = 50 \text{ mg}$ , $V=50 \text{ mL}$ , $\text{temps} = 60 \text{ min}$ )	85
36	Effet de la teneur initiale en cuivre sur la quantité adsorbée ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=5$ ).	87
37	Isotherme d'adsorption de cuivre sur Mg-Al-D2EHPA ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=5$ ).	88
38	Ajustement linéaire de l'adsorption du $\text{Cu}^{2+}$ par Mg-Al-D2EHPA: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) and D-R.	88
39	Effet du temps d'agitation sur la quantité de $\text{Co}^{2+}$ adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0=100 \text{ mg/L}$ , $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ , $\text{pH initial} = 7,0$ , $\text{masse d'argile} = 50 \text{ mg}$ , $V=50 \text{ mL}$ )	89
40	Ajustement des données cinétique de l'adsorption du cobalt selon le modèle du <b>pseudo-premier ordre</b> et <b>pseudo second-ordre</b> ( $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=7$ ).	90
41	Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cobalt selon le modèle de <b>Weber et Morris</b> ( $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=7$ ).	91
42	Effet du pH sur la quantité de $\text{Co}^{2+}$ adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0= 100 \text{ mg/L}$ , $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ , $\text{masse d'argile} = 50 \text{ mg}$ , $V=50 \text{ mL}$ , $\text{temps} = 60 \text{ min}$ )	92
43	Effet de la teneur initiale en cobalt sur la quantité adsorbée ( $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=7$ ).	93
44	Isotherme d'adsorption de cobalt sur Mg-Al-D2EHPA ( $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ , $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ , $\text{pH}=7$ ).	94
45	Ajustement linéaire de isotherme d'adsorption du $\text{Co}^{2+}$ par Mg-Al-D2EHPA: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) and D-R.	94
46	Effet du temps d'agitation sur la quantité de $\text{Ni}^{2+}$ adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0= 100 \text{ mg/L}$ , $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ , $\text{pH initial} = 6$ , $\text{masse d'argile} = 50 \text{ mg}$ , $V=50 \text{ mL}$ )	96

<b>47</b>	Ajustement des données cinétique de l'adsorption du nickel selon le modèle du <i>pseudo-premier ordre</i> et <i>pseudo second-ordre</i> ( $[Ni^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=6).	96
<b>48</b>	Ajustement des données cinétique de l'adsorption du nickel selon le modèle du <i>Weber et Morris</i> ( $[Ni^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=6).	97
<b>49</b>	Effet du pH sur la quantité de $Ni^{2+}$ adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ , $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ , masse d'argile = 50 mg, $V = 50 \text{ mL}$ , temps = 180 min)	98
<b>50</b>	Effet de la teneur initiale en nickel sur la quantité adsorbée ( $[Ni^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=7).	99
<b>51</b>	Isotherme d'adsorption du Nickel sur Mg-Al-D2EHPA ( $[Ni^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=6).	99
<b>52</b>	Ajustement linéaire de l' isotherme d' adsorption du $Ni^{2+}$ par Mg-Al-D2EHPA: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) and D-R.	100

## Liste des tableaux

N°	Titre	Page
01	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	6
02	Valeurs moyennes des émissions de quelques métaux	6
03	Formes de quelques métaux dans les eaux	7
04	Valeurs limites pour métaux dans les effluents liquides industriels	9
05	Principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre	10
06	Principales caractéristiques physico-chimiques du cobalt	10
07	Principales propriétés physico-chimiques du nickel	11
08	Principales caractéristiques physiques des adsorbants	23
09	Principaux groupes de minéraux argileux ; composition, paramètres, cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques	27
10	Résumé de la sorption de cations métalliques $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+}$ sur les HDLs.	43
11	Propriétés physico-chimiques du D2EHPA	44
12	Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage du $\text{Cu}^{2+}$ , $\text{Co}^{2+}$ et $\text{Ni}^{2+}$ par SAA.	61
13	Paramètres de maille de la phase Mg-Al- $\text{CO}_3$ .	65
14	Les propriétés texturales des échantillons de Mg-Al- $\text{CO}_3$ et Mg-Al-Cal.	68
15	Les propriétés texturales des échantillons de Mg-Al- $\text{CO}_3$ et Mg-Al-Cal et Mg-Al-DE2HPA.	77
16	Paramètres du modèle de <b>pseudo-premier ordre</b> de l'adsorption du cuivre par Mg-Al-D2EHPA ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , <i>masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg</i> , $V = 50 \text{ mL}$ ).	83
17	Paramètres du modèle de <b>pseudo-second ordre</b> de l'adsorption du cuivre par Mg-Al-D2EHPA ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , <i>masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg</i> , $V = 50 \text{ mL}$ ).	84
18	Paramètres du modèle de <b>la diffusion intraparticulaire</b> de l'adsorption de cuivre par Mg-Al-D2EHPA ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/l}$ , <i>masse d'argile = 50 mg</i> , <i>volume = 50 ml</i> ).	86
19	Paramètres et constantes des isothermes d'adsorption du $\text{Cu}^{2+}$ sur Mg-Al-D2EHPA.	89
20	Les paramètres des modes cinétique d'adsorption des cations de $\text{Co}^{2+}$ sur l'HDL modifiée.	91
21	Paramètres du modèle de Weber et Morris d'adsorption du $\text{Co}^{2+}$ sur Mg-Al-D2EHPA.	92
22	Paramètres et constantes des isothermes d'adsorption du $\text{Co}^{2+}$ sur Mg-Al-D2EHPA.	95
23	Les paramètres des modes cinétique d'adsorption des cations de $\text{Ni}^{2+}$ sur Mg-Al-D2EHPA..	97

<b>24</b>	Paramètres du modèle de Weber et Morris d'adsorption du Ni <sup>2+</sup> par la phase Mg-Al-D2EHPA	98
<b>25</b>	Paramètres et constantes des isothermes d'adsorption du Ni <sup>2+</sup> sur Mg-Al-D2EHPA.	100

## Liste des abreviations

<b>D2EPA</b>	Acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique
<b><math>\theta</math> (°)</b>	Angle de Bragg
<b>ET</b>	Braunauer – Emmett- Teller
<b>CEA</b>	Capacité d'échange anionique
<b><math>Q_m</math></b>	Capacité d'adsorption maximale
<b><math>C_e</math></b>	Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre
<b>CMC</b>	Concentration micellaire critique
<b><math>N_A</math></b>	Constante (nombre d'Avogadro)
<b>C</b>	Constante de BET
<b><math>k_i</math></b>	Constante de diffusion intra particulaire
<b><math>k_1</math></b>	Constante de la vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre
<b><math>k_2</math></b>	Constante de la vitesse d'adsorption de pseudo second ordre
<b><math>K_L</math></b>	Constante de Langmuir
<b><math>\beta</math></b>	Constante dépendant de l'énergie d'adsorption
<b>R</b>	Constante universelle des gaz
<b>DTPA</b>	Diéthylènetriaminepentaacétate
<b>DRX</b>	Difraction des rayons X
<b>ETM</b>	Eléments traces métalliques
<b>E</b>	Energie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbat
<b><math>d</math></b>	Espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin
<b>HT</b>	Hydrotalcite
<b>HTc</b>	Hydrotalcite calcinée
<b>HDL</b>	Hydroxyde Double Lamellaire
<b><math>\lambda</math></b>	Longueur d'onde de la source ( $\lambda = 1,5406$ )
<b>DMSA</b>	Méso-2,3-dimercaptosuccinate
<b>MEB</b>	Microscopie électronique à balayage
<b>OPP</b>	Ortho-phénylphénol
<b>a,b,c</b>	Paramètres de maille
<b><math>\varepsilon</math></b>	Potentiel de <i>Polanyi</i>
<b><math>q_e</math></b>	Quantité adsorbée à l'équilibre
<b><math>q_t</math></b>	Quantité adsorbée à l'instant « t »

<b>SDBS</b>	Sodium dodecylbenzenesulfonate
<b>SDS</b>	Sodium dodecylsulfate
<b>SOBS</b>	Sodium octylbenzenesulfonate
<b>SOS</b>	Sodium octylsulfate
<b>FTIR</b>	Spectroscopie infra rouge à transformée de Fourier
<b><math>a_m</math></b>	Surface occupée par molécule d'azote ( $=0,1627 \text{ nm}^2 / \text{molécule}$ )
<b><math>S_{BET}</math></b>	Surface spécifique de l'absorbant
<b><math>V_m</math></b>	Volume gazeux nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche

## ***Introduction générale***

# ***Introduction Générale***

---

La protection de l'environnement contre la pollution est devenue une préoccupation majeure pour l'ensemble de la population et une priorité pour les autorités publiques. En effet, l'eau est indispensable à la vie sur la terre et le développement industriel se construit toujours en fonction de la disponibilité de l'eau.

Les problèmes de la pollution des eaux naturelles proviennent essentiellement de l'ensemble des activités humaines, domestique, industriel (hydrocarbures, métaux lourds, produits pharmaceutiques ...) ou agricole (pesticides, engrais,...). Cette pollution anthropique représente une menace inquiétante vis-à-vis de l'être humain et l'environnement. Les eaux usées industriels et l'utilisation intensive de fertilisants, de pesticides, de produits sanitaires, agricoles et pharmaceutiques constituent les causes majeures de la contamination des eaux naturelles.

Les métaux sont des espèces hautement toxiques même à de faibles concentrations. Ces éléments peuvent être distingués des autres polluants, car ils ne sont pas biodégradables et peuvent s'accumuler dans les tissus des êtres vivants en causant une toxicité permanente et des effets cancérigènes avérés (*An et al, 2001*). L'activité industrielle reste responsable de la quasi-totalité des rejets de ces éléments nocifs dans le milieu aquatique.

Actuellement, la réglementation relative aux rejets industriels est devenue de plus en plus stricte afin de protéger les milieux aquatiques et l'environnement. En effet, la norme algérienne retient comme valeur limite 0,5 mg/l de cuivre pour les rejets liquides industriels (*JORA, 2006*).

Par conséquent, le traitement des rejets industriels s'avère nécessaire afin de se conformer d'une part aux normes de rejet et d'éviter tout risque environnemental liée à ces composés d'autres part.

Pour cela, divers procédés de traitement sont employés pour traiter les effluents industriels contenant des éléments traces métalliques. Les techniques utilisées sont basés sur la précipitation chimique, l'échange d'ions, des procédés électrochimiques, des processus membranaires (*Veglio et al., 2003*), l'osmose inverse (*Ritchie et al., 2002*), la coagulation-floculation (*Li et al., 2003*) et l'adsorption par des charbons et des argiles (*Ouakouak et Youcef, 2016*). Cette dernière est une technique simple et efficace pour l'élimination des métaux



lourds.

Plusieurs travaux de recherches ont montré l'efficacité du procédé d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds dans des solutions aqueuses (*Abollino et al, 2003 ; Bouhamed et al, 2012*).

Parmi les adsorbants les plus utilisés, le charbon actif qui possède de bons caractéristiques texturales et structurale qui lui confèrent une meilleur capacité d'adsorption et susceptible de retenue une gamme large de polluants (*Kongsuwan et al., 2009*).

Ces dernières années, de nombreuses recherches focalisées sur l'utilisation de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels, moins coûteux et abondants dans la nature comme les argiles.

Jusqu'à présent, plusieurs travaux de recherches montrent que les argiles peuvent être utilisées pour l'élimination de plusieurs polluants. L'intérêt accordé à l'étude des argiles dans le monde se justifie par l'importance de ces propriétés de surface à savoir l'adsorption et l'échange ionique.

Au contraire des argiles cationiques, les argiles anioniques sont connus sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire» (HDL) sont beaucoup moins abondante dans la nature. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents.

L'électro-neutralité de l'argile de type HDL est assurée par la présence des anions et des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange anionique, d'intercalation, de conduction... etc. ouvrant sur de vastes domaines d'applications tels que la catalyse, l'adsorption, pharmaceutiques, photochimie, électrochimie et d'autres domaines (*Gasser et al., 2013*).

En raison de leurs propriétés excellentes (une grande surface spécifique, une capacité d'échange d'anions élevée et une bonne stabilité thermique), ces matériaux sont capables d'intercaler une gamme variée de polluants organiques et de matériaux inorganiques (cations métalliques) (*Constantino et al., 2018*).

Le travail présenté dans ce manuscrit, a pour objectif d'étudier l'interaction entre un hydroxyde double lamellaire de type Mg-Al-CO<sub>3</sub> et un tensioactif de type D2EHPA par la méthode de reconstruction en testant l'influence les paramètres expérimentales tel que le pH et la concentration du tensioactif sur le processus d'intercalation.

Les échantillons d'argile préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes d'analyses telles que DRX, FTIR, BET et MEB. Les différents types d'argiles préparés au cours de ce travail ont été utilisés comme des adsorbants pour l'élimination des ions métalliques à savoir le cuivre, le cobalt et le nickel. Les solutions traitées sont des solutions synthétiques des métaux étudiés dans l'eau distillée.

Ce travail se présente en deux parties:

- La première partie relative à une synthèse bibliographique et comporte deux chapitres.

Dans le premier chapitre, nous présenterons l'état de connaissance sur les métaux lourds. Nous donnerons un aperçu sur les caractéristiques de ces éléments, la pollution des eaux par des métaux et leurs effets sur l'être humain et sur l'environnement.

Le deuxième chapitre sera consacré à la description du phénomène d'adsorption, les facteurs influençant la capacité d'adsorption et les hypothèses de la modélisation d'adsorption. Ce chapitre exposera également des données générales sur les argiles anioniques, les caractéristiques, les méthodes de synthèse et de modification et d'utilisation des HDLs.

- La seconde partie de thèse sera consacrée à la présentation des essais expérimentaux et elle comportera trois chapitres.

Dans le troisième chapitre nous présenterons de la procédure expérimentale, les caractéristiques des produits et du matériel utilisés, la synthèse des HDLs, les méthodes de dosages et la description des essais d'adsorption.

Dans le quatrième chapitre nous discuterons les résultats relatifs à la préparation et la caractérisation des argiles anioniques hydrophiles et organophile (HDL-organophile). Nous allons présenter également les résultats de caractérisation des (HDL) synthétisés par différentes techniques à savoir DRX, IRTF, BET et MEB.

Le cinquième chapitre exposera les résultats de l'application des argiles anioniques préparées dans la retentions des ions métalliques en faisons varie le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et le pH de la solution. L'ensemble des résultats seront comparés aux travaux qui ont été réalisé par différents chercheurs.

Enfin, nous terminerons par une conclusion générale qui donnera un rappel sur l'objectif de la thèse et qui rassemblera tous les résultats des essais réalisés avec une proposition de quelques perspectives.

## **Partie Bibliographique**

## **Chapitre I**

# ***Données générales sur les éléments traces métalliques***

---

## ***Généralités sur les éléments traces métalliques***

### **I.1. Introduction**

Ces dernières années, le développement domestique, industriel et agricole conduit à l'utilisation des métaux lourds en quantités énormes. Le rejet de ces métaux indésirables dans le milieu naturel contribue à la détérioration de l'écosystème naturel et engendre des effets néfastes sur la santé des êtres humains.

Le présent chapitre a pour objectif de présenter les caractéristiques générales et les propriétés physicochimiques des trois éléments étudiés à savoir le cuivre, le cobalt et le nickel. L'origine, les domaines d'utilisation ainsi que les effets nocifs des éléments précités seront détaillés.

Enfin, nous donnerons un aperçu sur la réglementation relative aux ces éléments et les techniques d'épuration des eaux contaminées, ensuite nous présentons quelques travaux de recherches réalisés dans ce domaine.

### **I.2. Généralités sur les métaux lourds**

Les métaux sont des corps caractérisés par une bonne conductivité de la chaleur et de l'électricité. Les métaux lourds appelés aussi éléments traces métalliques (ETM) sont des éléments naturels dont la masse volumique supérieure à  $4 \pm 1 \text{ g/cm}^3$  (Burakov *et al.*, 2018). Ces éléments ont un poids atomique entre 63,5 et 200,6, ils sont présents souvent dans l'environnement à l'état de trace. Parmi lesquels on peut citer : le chrome (Cr), le mercure (Hg), le manganèse (Mn), le cuivre (Cu), le cobalt (Co), le nickel (Ni), le zinc (Zn), le cadmium (Cd)...etc. Parmi eux, certains sont indispensables au fonctionnement des processus biologiques, ce sont les oligo-éléments (Zangué, 2012).

Les caractéristiques de l'ensemble des métaux lourds qui les rendent dangereux même à l'état de traces sont :

- Ils sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques dans les limites de tolérance.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et se concentrer dans les chaînes trophiques (*Dinetto, 1997*).

### **I.2.1. Sources des métaux lourds**

Les métaux sont des constituants naturels présents dans l'environnement, surtout dans la croûte terrestre et contribuent dans l'équilibre de la planète (*Huss, 2011*).

L'apport naturel de ces éléments minéraux provient de processus géogéniques tel que l'érosion, les précipitations géochimiques de roches et de l'eau de source, l'activité volcanique et bactérienne (*Guezzen, 2014*).

Les éléments traces métalliques (ETM) dans l'environnement peuvent être d'origine naturel ou anthropique (*Burakov et al., 2018*).

#### **a. Sources naturelles**

Les métaux lourds présents dans les roches comme tous les minerais ; ils ne constituent pas en elles-mêmes de danger. Tandis que, l'exploitation des gisements, l'érosion, les prélèvements des eaux ou les éruptions volcaniques vont répandre de ces éléments dans l'environnement (*Messaouda, 2015*).

#### **b. Sources anthropique**

Les activités agricoles et industrielles contribuent de plus en plus à l'accroissement des teneurs en métaux lourds dans l'environnement, les principaux effluents qui rejettent ces éléments sont rassemblés dans le tableau 01.

**Tableau 1.** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement (Biney et al., 1994).

Types d'industries	Types de métaux lourds rejetés
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Biocides (pesticides, herbicides, conservateurs)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn

Le tableau 02 présente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement (Aksas, 2013).

**Tableau 02 :** Valeurs moyennes des émissions de quelques métaux.

Métal	Valeur moyenne des émissions des métaux (T /an)	
	Sources naturelles	Sources anthropiques
<b>Chrome (Cr)</b>	44.000	30.77
<b>Cuivre (Cu)</b>	28.000	38.189
<b>Nickel (Ni)</b>	30.000	55.642
<b>Plomb (Pb)</b>	12.000	331.854
<b>Zinc (Zn)</b>	45.000	131.866

### I.2.2. Forme des métaux lourds dans les eaux

La nature et la composition des eaux usées sont très hétérogènes. Elles contiennent de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes. Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les trois formes (colloïdale, soluble, en suspension) (Aksas, 2013).

Le tableau 03 indique les différentes formes sous lesquelles on trouve quelques métaux lourds dans les eaux.

**Tableau 03** : Formes de quelques métaux dans les eaux (OMS, 1972).

Métal	Symbol	Forme du métal dans l'eau	
Chrome	Cr	-Cr en suspension ( $\text{Cr}(\text{OH})_3$ )	
		-Cr dissous	-Cr <sup>+6</sup>
			-Cr <sup>+3</sup>
Cadmium	Cd	- Cd en suspension	
		- Cd dissous	-Sous forme ionique
			-Sous forme complexe
Cuivre	Cu	- Cu en suspension	
		-Cu dissous	-Sous forme ionique $\text{Cu}^{+2}$ essentiellement, mais possibilité de $\text{Cu}^{+1}$
			-Sous forme complexes
Nickel	Ni	-Ni en suspension [ $\text{Ni}(\text{OH})_2$ , Cyanure de Ni, carbonate]	
		-Ni dissous	-Ni ionique $\text{Ni}^{+2}$
			-Ni complexe (Cyanure, EDTA,...)

### I.2.3. Contamination des eaux par les métaux lourds

L'origine des métaux lourds peut être géologique. C'est ainsi que certaines eaux souterraines peuvent contenir quelques dizaines de  $\mu\text{g/l}$ . Par contre, dans les eaux de surface, les teneurs en éléments métalliques signent le plus souvent des contaminations d'origine anthropique (Rodier et al., 2009).

L'eau constitue un élément fondamental en matière de pollution, puisque dans le cas des métaux, comme pour d'autres composées, celle-ci va favoriser de nombreuses réactions chimiques. L'eau transporte les métaux lourds, et les inserts dans les chaînes alimentaires (algues, poisson, etc.) (Messeaouda, 2016). Pour les eaux des réseaux d'eau potable ce sont les corrosions des canalisations, notamment à l'intérieur des immeubles, qui sont, le plus souvent, responsable de la contamination par le cuivre au robinet du consommateur (Rodier et al., 2009).

En Algérie, plusieurs travaux ont montré la contamination des eaux souterraines par les éléments traces métalliques avec des concentrations qui dépassent les normes des eaux de



boisson (*Benadda et al., 2003; Djorfi et al., 2010*). Ces études ont indiqué que cette pollution est due aux rejets industriels non épurés et les décharges publiques non contrôlées.

#### **I.2.4. Toxicité par les métaux lourds**

Le risque sur la santé humaine est lié aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Il dépend également de l'état chimique, la forme chimique et la concentration des métaux ainsi que de la possibilité de passage de ces éléments dans la chaîne du vivant (*Boukrah, 2008*).

La quantité de métaux absorbée par un homme peut présenter une toxicité aiguë (pic de pollution dans l'air ou l'eau), ou une toxicité due à un effet cumulatif (par une exposition continue au milieu pollué ou parce que l'homme est en bout de chaîne alimentaire) (*Ghezri, 2014*).

Les effets toxicologiques en matière de santé humaine pour le cuivre, le cobalt et le nickel ont été largement mis en évidence par plusieurs travaux de recherche. En effet, le cuivre peut endommager le foie et les reins et peut être responsable d'anémie ou de toxicité (*Bhattacharyya et Gupta, 2011*). Le cobalt est un élément essentiel pour la santé humaine et fait partie de la vitamine B12 (*Smičilas et al., 2006*). Cependant, des doses plus élevées de cobalt peuvent causer des problèmes de santé tels que la paralysie, la diarrhée, l'hypotension, les irritations pulmonaires et les défauts osseux (*Kudesia, 1990*).

#### **I.2.5. Réglementation**

Les effets néfastes des métaux lourds ont conduit les pouvoirs publics à réglementer les effluents industriels en fixant les valeurs limites de la concentration de ces éléments.

Selon les normes algériennes, le décret du 23 avril 2006, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser pour différents types d'industries (*JORA, 2006*). Le tableau suivant indique les valeurs limites pour le cuivre, le cobalt et le nickel dans les effluents industriels (Tableau 4).

**Tableau 04** : Valeurs limites pour métaux dans les effluents liquides industriels (JORA, 2006).

Industrie	Cuivre	Cobalt	Nickel
Industrie mécanique	0,7	-	0,7
Industrie de transformation des métaux	1,5	-	2,0
Verre	0,1	0,1	0,1
Ciment, plâtre et chaux	0,1	0,1	0,1

### I.3. Caractéristiques physicochimiques des éléments étudiés

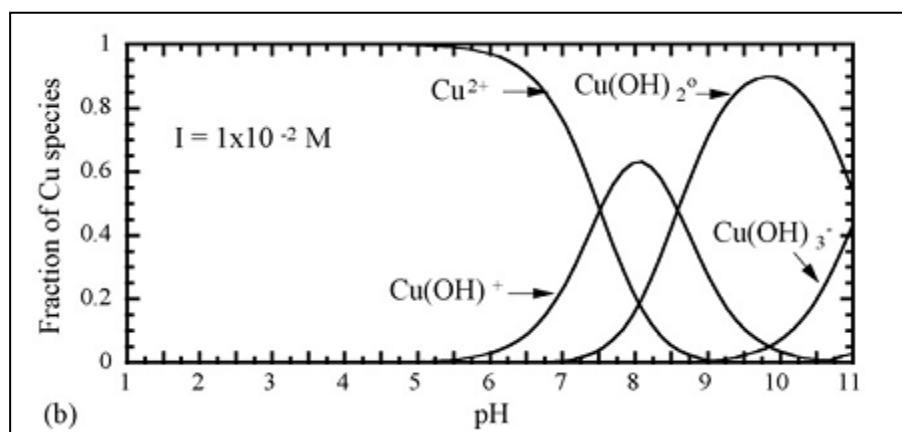
#### I.3.1. Le cuivre

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu et de numéro atomique 29. La masse atomique de cuivre est de 63,45g/mole. Il est représenté par deux isotopes stables :  $^{63}\text{Cu}$  (69,17%),  $^{65}\text{Cu}$  (30,83%) (Nekrassov, 1969).

Les espèces de cuivre les plus courantes sont les valences +1 (ion cuivreux) et +2 (ion cuivrique). Le cuivre peut se trouver en solution sous forme d'ion cuivrique ou complexé avec des matières organiques ou inorganiques.

À un pH supérieur à 7, le cuivre se précipite sous forme de  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Tandis qu'au pH caractéristique de l'eau douce, la plus grande partie du cuivre soluble est présentée sous forme de complexes de carbonates cuivriques (Gidas, 1998).

La figure 1 représente les différentes espèces du cuivre en fonction de pH de la solution ( $I=10^{-2}$  mole) (Weng et al., 2007). Les principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre sont regroupées dans le tableau 5.



**Figure 1:** Différentes espèces de cuivre en fonction de pH de la solution (Weng et al., 2007).

**Tableau 05:** Principales caractéristiques physico-chimiques du cuivre (Nekrassov, 1969).

Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	configuration	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative	Rayon atomique (Å)
Cu	63,546	29	[Ar] 4s <sup>1</sup> 3d <sup>10</sup>	1083	2880	9,0	0,73

### I.3.2. Le cobalt

Le cobalt est un élément métallique de symbole Co. C'est un métal gris qui se cristallise dans un système cubique ou hexagonal. Le cobalt possède trois états d'oxydation (Co<sup>2+</sup>, Co<sup>3+</sup> et rarement sous forme de Co<sup>+</sup>).

Naturellement le cobalt ne présente aucun isotope radioactif, mais ils peuvent être rejetés par des centres nucléaires. Parmi les isotopes de cobalt, le <sup>59</sup>Co qui est le plus stable. Le tableau 6 rassemble quelques propriétés physicochimiques du cobalt (Lide et al., 2002).

**Tableau 06:** Principales caractéristiques physico-chimiques du cobalt (Lide et al., 2002).

Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	configuration	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative	Rayon atomique (Å)
Co	58,93	27	[Ar] 4s <sup>2</sup> 3d <sup>7</sup>	1495	2900	8,9	0,75

### I.3.3. Le nickel

Le nickel est un élément métallique de symbole Ni, il possède cinq isotopes stables :  $^{58}\text{Ni}$  (68,25 %),  $^{60}\text{Ni}$  (26,10 %),  $^{61}\text{Ni}$  (1,15 %),  $^{62}\text{Ni}$  (3,60 %),  $^{64}\text{Ni}$  (0,90 %) et 7 isotopes radioactifs identifiés (Phillips et al., 1971). Le nickel est le 22<sup>ème</sup> élément le plus courant dans la croûte terrestre. C'est un métal de couleur blanche argentée, très brillant par polissage, dur, malléable et ductile. Les principales propriétés physico-chimiques du nickel sont résumées dans le tableau 7.

**Tableau 07:** Principales propriétés physico-chimiques du nickel (Phillips et al., 1971).

Symbole	Masse atomique	Numéro atomique	configuration	Point de fusion (°C)	Point d'ébullition (°C)	Densité relative	Rayon atomique (Å)
Ni	58,71	28	[Ar] 3d <sup>8</sup> 4s <sup>2</sup>	1453	2732	8,9	0,69

Le nickel est largement utilisé dans l'industrie pétrochimique comme catalyseur dans les réactions d'hydrogénation en milieu liquide ou gazeux (à température inférieure à 300°C), de déshydrogénation et de déshydratation (à température supérieure à 300 °C).

### I.4. Conclusion

Au cours de ce chapitre, nous avons pu constater que les métaux lourds sont des éléments minéraux peuvent être d'origine naturel ou anthropique. Le développement industriel constitue le facteur principal de la pollution environnemental par ces éléments. L'accumulation des métaux lourds dans les organismes vivants provoque des risques potentiels pour la santé humaine et l'environnement. De ce fait, la réglementation relative aux effluents industriels est devenue de plus en plus sévère vis-à-vis ces éléments nocifs. Par conséquent, le traitement des rejets industriels s'avère nécessaire afin répondre aux normes de rejet et d'éviter tout risque environnemental. Pour cela, les chercheurs s'orientent vers le développement des techniques performantes et de faibles couts.

## **Chapitre II**

# ***Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)***

## ***Synthèse bibliographique sur l'adsorption et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)***

### **II.1. Introduction**

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption est une étape essentielle permettant d'éliminer une grande partie de substances nocives. Plusieurs matériaux peuvent être utilisés comme des adsorbants tel que : les charbons actifs, les zéolites, les oxydes métalliques, les argiles...etc. Les argiles anioniques ou les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont des bonnes caractéristiques structurales et texturales qui lui confèrent une grande capacité d'adsorption.

Ce chapitre à pour objectif de présenter les aspects théoriques des mécanismes d'adsorption et les paramètres influençant ce processus. Nous donnerons également un aperçu sur la structure des HDLs, les méthodes de synthèse, les propriétés et leurs applications.

### **II.2. Théorie de phénomène d'adsorption**

#### **II.2.1. Définition**

L'adsorption est un phénomène de surface qui se traduit par la fixation des molécules d'un fluide (gaz ou liquide) sur la surface d'un matériau solide (*Sun et Meunier, 2003*). On appelle un **adsorbat** la substance qui s'adsorbe et **adsorbant** le solide sur lequel se fixe l'adsorbat. Ce phénomène s'effectue par modification de concentration à l'interface de deux phases (gaz / solide, liquide / solide). Le mécanisme d'adsorption dépend des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et des caractéristiques structurales et texturales de l'adsorbant. Dans le cadre de ce travail on s'intéresse par l'étude des interactions liquide-solide.

**II.2.2. Types d'adsorption** L'adsorption d'un élément dissous dans l'eau se fait par l'existence d'un champ de force sur la surface du solide. Selon la nature des interactions

adsorbat/adsorbant nous pouvons distinguer deux types d'adsorption (physisorption et chimisorption).

#### a) Adsorption physique

Ce type d'adsorption est spontané et implique des forces électrostatiques entre le soluté et la surface solide de l'adsorbant. Les interactions mises en jeu sont de faible énergie (de l'ordre de 20kj/mole) (*Cardot, 2010*), il s'agit des forces :

- Interactions de type de Vander-Waals.
- Interactions dipôle-dipôle.
- Liaisons hydrogène du à la présence de certains groupements de surface.
- Attraction ou répulsion entre les substances chargées.

La physisorption est un processus réversible qui se produit sans modification de l'identité chimique des molécules adsorbées.

#### b) Adsorption chimique

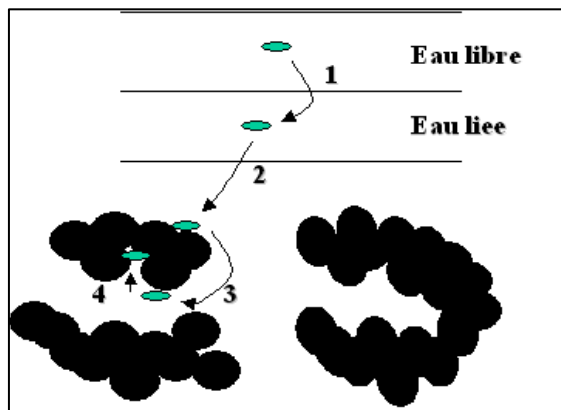
Elle résulte par la formation des liaisons chimiques covalentes avec mise en jeu un transfert d'électrons. Ce processus est lente, irréversible et implique la création des liaisons chimique en surface de l'adsorbant. Les molécules adsorbées sont fortement liée à l'adsorbant, les énergies d'adsorption varient entre 200 et 800kj/mole (*Meljac, 2004*).

Au cours de l'adsorption chimique les molécules adsorbées recouvrent la surface solide par formation d'une monocouche, les autres couches, dans le cas ou elles existent, sont retenues par physisorption (*Bouziane, 2007*).

### II.2.3. Mécanisme d'adsorption

#### a) Les étapes de transfert du soluté

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention du soluté à la surface du solide adsorbant (figure 2). Ce processus se déroule en plusieurs étapes (*Cardot, 2010*):



**Figure 02:** Les différentes étapes d'adsorption

**Étape 01** (très rapide) : transfert des molécules adsorbées de la couche externe d'hydratation vers la couche limite.

**Étape 02** (rapide) : déplacement de la molécule adsorbée à travers le film liquide vers la surface externe du solide.

**Étape 03** (lente) : diffusion à l'intérieur de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.

**Étape 04** (très rapide) : adsorption sur les sites actifs sur la surface interne.

Pour la deuxième étape on détermine un coefficient de transfert dénommé  $K_f$  dépend de l'agitation du milieu. La valeur de ce coefficient est de l'ordre de  $10^{-3} \text{ cm/s}$ , celle-ci augmente avec la diminution de la granulométrie. Par contre, elle diminue avec l'accroissement de la masse moléculaire du soluté car la diffusibilité moléculaire est restreinte. Cette étape limite la vitesse de processus d'adsorption.

La troisième étape fait intervenir un coefficient de diffusion  $D_s$ , dont les valeurs extrêmes sont de l'ordre de  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour les composés simples comme le phénol et  $10^{-12} \text{ cm}^2/\text{s}$  pour les macromolécules de type acide humique.

#### II.2.4. Cinétique d'adsorption

L'étude de la cinétique d'adsorption présente un intérêt considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant ainsi pour examiner l'effet de tous les facteurs influents sur les mécanismes d'adsorption (*Sun et Meunier, 2003*). Elle nous permet également de déterminer les conditions d'équilibre avant la réalisation des essais de l'isotherme d'adsorption.



L'étude cinétique décrit la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps. L'équation fondamentale exprime le flux d'adsorption en fonction de l'écart entre la quantité adsorbée  $q$  à l'instant  $t$  et la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (Kumar et al., 2010).

#### II.2.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour présenter le transfert de la matière en fonction du temps. Parmi les modèles les plus utilisés dans la littérature, nous citons trois équations : le modèle pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire.

##### II.2.4.1.a. Modèle du pseudo-premier ordre

Le modèle Lagergren (Lagergren, 1898) a été établi pour l'adsorption en phase liquide et appliqué plusieurs systèmes liquide-solide tel que l'adsorption. Ce modèle suggère que l'adsorption est plus rapide lorsque le système est loin de l'équilibre. Il est donné par la forme différentielle suivante (Ho et al, 2000):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots (1)$$

$k_1$  : Constante de la vitesse d'adsorption de pseudo premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).  
 $q_t, q_e$  : les quantités adsorbées à l'instant « t » et à l'équilibre respectivement ( $\text{mg/g}$ ).

La forme intégrale de l'équation 2 pour les conditions aux limites est s'écrit comme suit :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \dots\dots\dots (2)$$

La représentation de la droite  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps nous permettra de calculer les paramètres de ce modèle, avec  $(-k_1)$  est la pente de la droite linéaire.

##### II.2.4.1.b. Modèle du pseudo-second ordre

Ce modèle est basé sur les hypothèses suivantes (Ho et Mackay, 2000):

- ✓ Il n'y pas d'interaction entre les molécules adsorbées du soluté.
- ✓ La vitesse de désorption est négligeable par rapport à la vitesse de sorption.

- ✓ L'adsorption maximale s'effectue par la formation d'une monocouche sur la surface de l'adsorbant.

L'équation caractéristique de ce modèle est exprimée par la relation suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (3)$$

avec :

$t$  : temps de contact (*min*).

$q_t, q_e$  : les quantités adsorbées à l'instant «  $t$  » et à l'équilibre respectivement (*mg/g*).

$k_2$  : constante de la vitesse d'adsorption de pseudo second ordre (*g/mg.min*).

La vitesse d'adsorption de ce modèle est donnée par l'expression :

$$V = k_2 q_e^2 \quad (\text{mg/g.min}) \dots\dots\dots (4)$$

La linéarisation de l'équation précédente a aboutis à l'expression suivante :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots (5)$$

Le tracé de la droite ( $t/q_t$ ) en fonction du temps ( $t$ ) conduit à la détermination des paramètres de ce modèle.

#### II.2.4.1.c. Modèle de la diffusion intraparticulaire

Le transport du soluté de la phase liquide vers la surface solide de l'adsorbant peut être contrôlé par une ou plusieurs étapes ([kumar et al. 2010](#)):

- Transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface solide.
- Diffusion des molécules adsorbées dans les pores internes de l'adsorbant.
- Adsorption de l'adsorbat sur la surface interne des pores.

Pour étudier l'existence du mécanisme de la diffusion intraparticulaire aux cours de l'adsorption on applique le modèle de la diffusion donné par l'équation de [Weber et Morris \(1963\)](#):

$$q_t = k_i t^{0.5} + I \dots\dots\dots (6)$$

avec :

$k_i$  : la constante de diffusion intra particulaire ( $mg/g.min^{0.5}$ )

$I$  : constante ( $mg/g$ ) qui donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite.

### II.2.5. Equilibre d'adsorption

Il est très important d'étudier les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant afin de mieux concevoir et dimensionner un procédé d'adsorption à l'échelle réelle (*Sun et Meunier, 2003*). Une isotherme d'adsorption est supposée être construite à partir de données obtenues à l'équilibre thermodynamique d'adsorption (*Crini et Bado, 2007*). Cette isotherme d'adsorption est présentée par le tracé de la capacité de fixation ( $q_e$ ) en fonction de la concentration résiduelle du soluté dans la solution ( $C_e$ ). La courbe d'isotherme se caractérise par la présence d'un plateau de saturation (correspond à la quantité maximale adsorbée) et la pente à l'origine de la courbe (caractérise l'affinité de l'adsorbant pour le soluté).

#### II.2.5.1. Classification des isothermes

Un phénomène d'adsorption est décrit par une isotherme d'adsorption, celui qui représenté graphiquement par le tracé  $q_e = f(C_e)$ . L'allure des isothermes d'adsorption physique est le meilleur révélateur des caractéristiques texturales du matériau étudié. Ceci nous permettra de mieux comprendre le type d'interaction adsorbat-adsorbant. Plusieurs classification ont été présentés dan la littérature.

##### a. Classification de Giles et al. (1974)

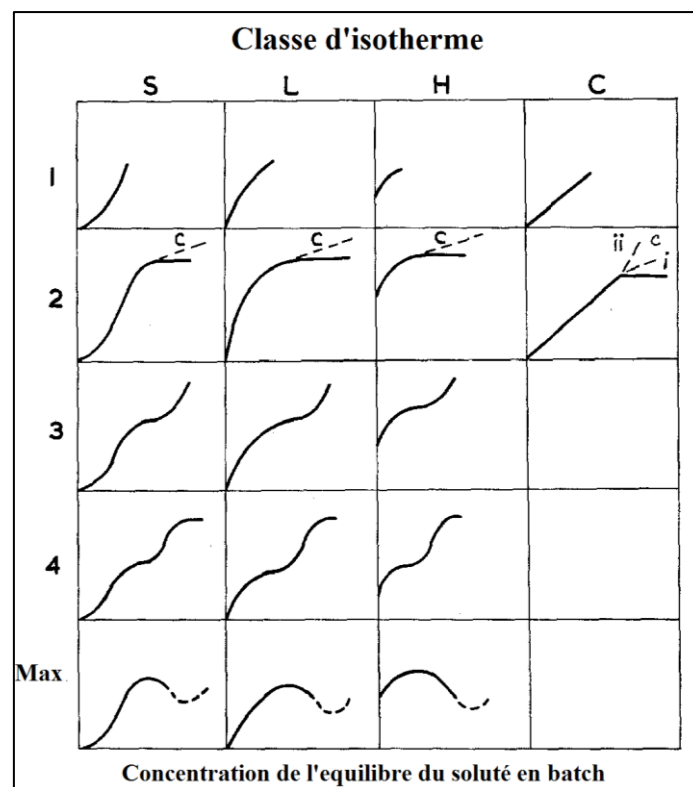
Selon ces autours les isothermes peuvent être classées en quatre types reliés aux divers modes de fixation de l'adsorbat sur le solide (figure 3) (*Crini et Bado, 2007*):

**Type C:** décrit une affinité relative constante de l'adsorbat pour le solide, l'isotherme est une droite passe par l'origine (l'adsorption est proportionnelle à la concentration du soluté).

**Type L:** l'augmentation de la concentration du soluté provoque une diminution du rapport entre la concentration retenue et celle reste en solution. Ceci suggère une saturation progressive du solide.

**Type H :** Cette isotherme caractérise une très grande affinité entre le substrat et l'adsorbant et présente une pente à l'origine semble être infinie.

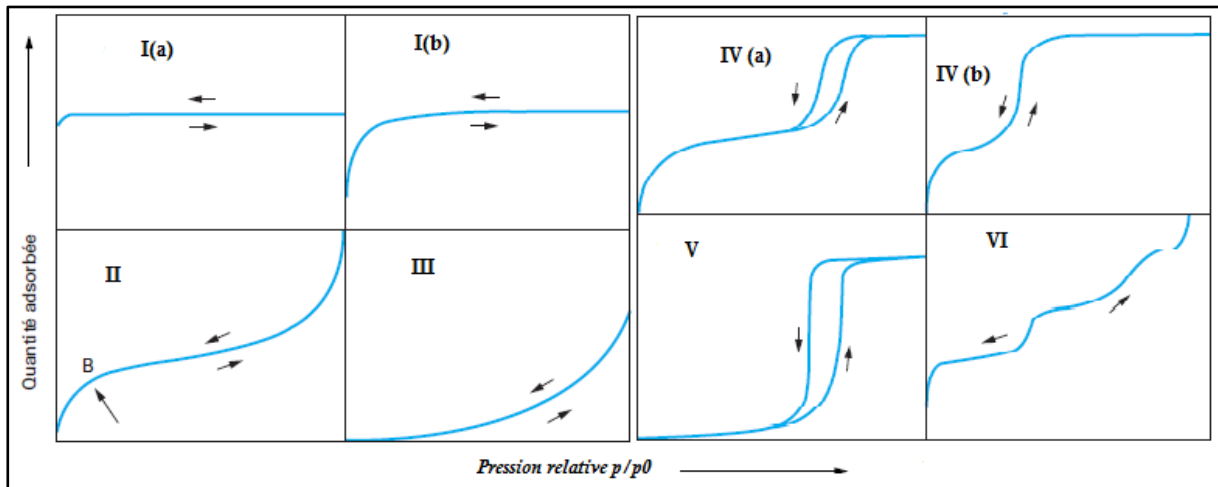
**Type S :** Ce type reflète dans la plupart du temps une adsorption coopérative avec des interactions adsorbat-adsorbat plus fortes que celles entre l'adsorbat et l'adsorbant. La courbe est généralement est sigmoïde possédant un point d'inflexion.



**Figure 03:** Classification des isothermes d'adsorption selon *Giles et al. (1974)*.

#### b. Classification de Brunauer et al. (1940)

Selon Brunauer, Deming et Teller ont classé les isothermes d'adsorption en cinq types, cette classification a été complétée par la suite est affiné en huit types (figure 4) (*Rouquerol et al., 1999*).



**Figure 04:** Classification des isothermes d'adsorption physique selon l'IUPAC (Rouquerol et al., 1999).

L'isotherme d'adsorption de type **I** est caractérisée par l'existence d'un pallier de saturation, malgré l'augmentation de la pression. Ce type d'isotherme est obtenu dans le cas des matériaux microporeux. L'isotherme **I(a)** révèle un adsorbant dont la taille des pores est inférieure à 1 nm, tandis que le type **I(b)** reflète une distribution de taille des micropores plus large.

L'isotherme d'adsorption du type **II** indique une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative ( $P/P_0$ ). Cette isotherme caractérise les adsorbants non poreux ou des matériaux possédant des macropores à la surface. Elle est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.

L'isotherme d'adsorption du type **IV** présente la même allure que l'isotherme de type **II** pour les faibles valeurs de pression relative (inférieures à 0,42 dans le cas d'adsorption de  $N_2$  à 77k). Lorsque la pression relative augmente il y'aurait une formation de pallier de saturation qui caractérise les matériaux mésoporeux dans lesquels se produit le phénomène de condensation capillaire. Le plus souvent cette condensation se traduit par l'apparition d'une hystérésis (**IV a**) entre les courbes adsorption-désorption. L'isotherme de type **IV b** est observé pour des matériaux mésoporeux ayant une taille des pores inférieure à une valeur critique (4 nm pour l'azote à 77 k dans des pores cylindriques), dans cette isotherme on n'observe pas une hystérésis.

Les isothermes de types **III** et **V** sont rares, ils traduisent l'existence d'interactions intermoléculaire (adsorbat/adsorbat) importante et de faibles interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Ces types sont observés dans le cas des adsorbats hydrophiles par des adsorbants ayant une surface hydrophobe.

### II.2.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Un modèle d'isotherme c'est une loi mathématique qui décrit la répartition du soluté entre le solvant et la phase solide à l'équilibre thermodynamique. Plusieurs modèles ont été développés afin de présenter les résultats expérimentaux de l'adsorption dans la phase liquide. Parmi les modèles à deux paramètres les plus utilisés sont les modèles de Langmuir (*Langmuir, 1918*), Freundlich (*Freundlich, 1906*) et Dubinin – Radushkevich (D-R) (*Dubinin et Radushkevich., 1974*).

#### a. Modèle de Langmuir

Ce modèle est largement utilisé pour décrire l'adsorption en monocouche, il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Chaque site peut fixer une seule espèce (adsorption localisée).
- Tous les sites sur la surface de l'adsorbant sont énergétiquement identiques (surface homogène).

La forme générale du modèle de Langmuir est donnée par l'expression suivante :

$$Q_{ads} = \frac{k_L \cdot Q_m \cdot c_e}{1 + k_L c_e} \dots\dots\dots (7)$$

avec

$Q_{ads}$ : quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

$Q_m$ : capacité d'adsorption maximale (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

$c_e$ : concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/l).

$K_L$ : constante de Langmuir (l/mg).

La linéarisation de l'équation précédente donne l'expression suivante :

$$\frac{c_e}{Q_{ads}} = \left[ \left( \frac{1}{Q_{max} \times K_L} \right) + \left( \frac{c_e}{Q_{max}} \right) \right] \dots\dots\dots (8)$$

L'équation 8 est celle d'une droite de pente  $(1/Q_m \cdot K_L)$  et d'ordonnée à l'origine  $(1/Q_m)$ , ce qui nous permet de déterminer les paramètres de ce modèle.

L'isotherme de Langmuir peut être caractérisé par un nombre adimensionnel appelé paramètre d'équilibre  $R_L$ , ce qui donné par le rapport suivant (*Hall et al., 1974*):

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L C_0)} \dots\dots\dots (9)$$

$C_0$ : concentration initiale

La valeur de  $R_L$  peut indiquer la nature de l'adsorption:

- l'adsorption est irréversible ( $R_L = 0$ )
- l'adsorption est favorable ( $0 < R_L < 1$ )
- l'isotherme est linéaire ( $R_L = 1$ )
- l'adsorption est défavorable ( $R_L > 1$ )

### b. Modèle de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est souvent utilisée pour décrire l'adsorption sur les surfaces hétérogènes, elle est donnée par la forme générale suivante :

$$Q_{ads} = K_f C_e^{1/n} \dots\dots\dots (10)$$

avec

$Q_{ads}$ : quantité adsorbée par gramme du solide.

$C_e$ : concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption.

$K_f$  et  $1/n$ : constantes de Freundlich caractérisant l'affinité de l'adsorption du soluté par un solide.

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\text{Log}(Q_{ads}) = \text{Log}(K_f) + n \text{Log}(C_e) \dots\dots\dots (11)$$

La constante  $n$  donne une indication sur la nature d'adsorption, les valeurs de  $n < 0,5$  indiquent une bonne adsorption,  $0,5 < n < 1$  caractérisent une adsorption modérée et pour  $n > 1$  l'adsorption est faible (Hamdaoui et Naffrechoux, 2007).

### c. Modèle de Dubinin- Radushkevich (D-R)

L'isotherme D-R (Dubinin et Radushkevich, 1947) suggère que la courbe de sorption est liée à la porosité. Il est souvent utilisé pour évaluer l'énergie moyenne d'adsorption, celle-ci fournit des informations sur les propriétés du phénomène d'adsorption. Selon la valeur de l'énergie  $E$ , nous pouvons distinguer :

- $E < 8$  kJ /mole; caractérise l'adsorption physique
- $8 < E < 16$  kJ /mole ; pour l'échange ionique (chimisorption)
- $E > 16$  kJ / mole ; l'adsorption est dominé par la diffusion intraparticulaire.

L'isotherme D-R est donnée par l'équation suivante :

$$\ln(q_e) = \ln(q_s) - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots (12)$$

D'où

$q_e$  : quantité adsorbée en (mg/g)

$q_s$  : capacité théorique de saturation (mg/g)

$\beta$  : constante dépendant de l'énergie d'adsorption  $E$  ( $\text{mol}^2/\text{kJ}^2$ )

$\varepsilon$  : potentiel de Polanyi donné par :

$$\varepsilon = RT \ln(1 + (1/C_e)) \dots \dots \dots (13)$$

avec :

$R$  est la constante universelle des gaz ( $8,314 \text{ J. mol}^{-1}.\text{k}^{-1}$ )

$T(\text{K})$  est la température absolue.

$E$  est l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbat lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante:

$$E = \frac{1}{-2\beta} \dots \dots \dots (14)$$



### II.2.6. Paramètres influençant l'adsorption

La capacité d'adsorption peut être influencée par nombreux facteurs liés aux propriétés de l'adsorbant et l'adsorbat (*Messeaouda, 2016*).

#### a) Facteurs liés à l'adsorbat :

- Polarité de la molécule adsorbée
- Concentration du soluté
- Degré d'ionisation ou de dissociation
- Solubilité
- Température

#### b) Facteurs liés à l'adsorbant :

- Surface spécifique
- Distribution des tailles des pores
- Nature physico-chimique de la surface de l'adsorbant
- pH du milieu

### II.2.7. Critères de choix d'un adsorbant

Le choix d'un adsorbant est basé sur le fait que l'adsorbabilité du solvant est inférieure à celle du soluté. Un bon adsorbant doit avoir certaines caractéristiques telles que (*Ouslimani, 2012*) :

- Surface spécifique importante
- Grande capacité d'adsorption
- Être disponible et à faible coût
- Avoir une possibilité de régénération

Le tableau 8 regroupe les caractéristiques des matériaux adsorbant fréquemment étudiés dans la littérature (*Sun et Meunier, 2003 ; Bouziane, 2007*):

**Tableau 08.** Principales caractéristiques physiques des adsorbants.

Adsorbant	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m <sup>3</sup> )
Charbons actifs	400 à 2 000	1 à 4	0,4 à 0,8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0,3 à 0,8	0,35 à 0,5	500 à 700

Zéolites	500 à 800	0,3 à 0,8	0,3 à 0,4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2 à 5	0,4 à 0,5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1 à 6	0,3 à 0,6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4 à 20	0,4 à 0,6	400 à 700
Kaolinite	10 à 30	-	-	-
Smectite	80	-	-	-

### II.3. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

#### II.3.1. Les argiles

Le nom d'argile vient du mot grec (Argos), il sert à désigner un matériau de couleur blanchâtre. En terme minéralogique, ce nom regroupe les silicates d'aluminium plus ou moins hydratés, microcristallins, qui définissent une classe de minéraux ayant un diamètre inférieure à 2 $\mu$ m et ils susceptibles de donner une pâte en présence d'eau (*Choumane, 2015*).

En général, les argiles sont classées en deux catégories:

1. le kaolin.
2. les argiles gonflantes.

Ces dernières contiennent de l'eau structurale, qui varie en fonction de l'état d'hydratation de l'argile (*Morel, 1996*). Selon la charge des feuilles on distingue deux familles d'argiles présentant des propriétés d'échange d'ions, ce qui détermine la rétention des composés portant une charge électrique; les argiles cationiques et les argiles anioniques.

Les argiles cationiques telles que les phyllosilicates dioctaédriques sont très abondants dans la nature, elles ont employé dans plusieurs applications (*Caillère et al., 1982*). Tandis que, les argiles anioniques appelé aussi Hydroxyde doubles lamellaires (HDLs), qui font l'objet de cette étude, existent rarement dans la nature. Mais elles peuvent être facilement synthétisées au laboratoire. Ces matériaux ont été synthétisé pour la première fois par Feitknecht dans les années 30-40 par la précipitation contrôlée en milieu basique en utilisant des solutions des sels métalliques à base de magnésium et d'aluminium (*Rives et Ulibarri, 1999*).

Depuis la fin des années soixante, les chercheurs sont s'intéressé de plus en plus aux HDLs en visant les domaines de la caractérisation structurale, la préparation de nouveaux composés et

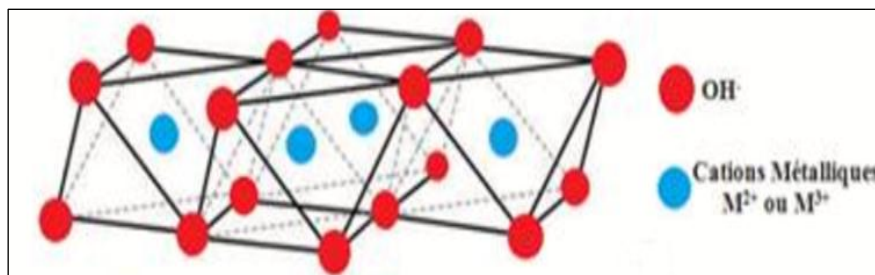
de nouvelles méthodes de synthèse, des propriétés d'échange anionique, électrochimiques, de catalyse hétérogène et des applications pharmaceutiques, ..etc. (Rives et Ulibarri, 1999).

Dans cette partie nous allons présenter la structure, les principales propriétés physicochimiques, les différentes méthodes de synthèses et les différentes applications des HDLs.

### II.3.2. Formules chimiques et structure des HDLs

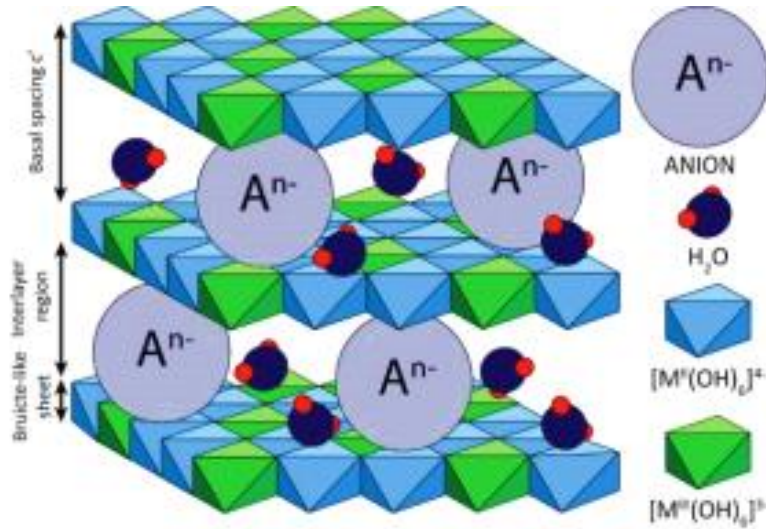
La structure des HDLs est constitué par un empilement de feuillets de type brucite ( $M^{II}(OH)_2$ ) pour former des octaèdres ( $M^{II}M^{III}(OH)_6$ ) à arêtes communes (Pavan et al., 2000).

Ces octaèdres sont formés par des cations métalliques divalents et trivalents occupent le centre et coordonnés avec six atomes d'oxygène ou groupement hydroxyles aux sommets de l'octaèdre (Griffiths, 2012). D'autre part, la couche octaédrique est composée par l'association de plusieurs octaèdres sur le même plan (figure 05).



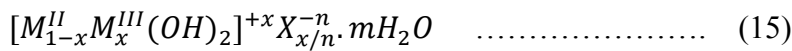
**Figure 05:** Structure d'une couche octaédrique.

Les couches octaédriques sont donc chargées positivement par la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents. La neutralisation de la charge est résulte par la présence des anions solvatés par des molécules d'eau dans l'espace interfolier (figure 06).



**Figure 06:** Schématisation de la structure de l'hydroxycalcite (Radostaw et al., 2017).

Comme représenté dans la littérature, la formule générale de l'HDL est donnée par (Cavani et al, 1991) :



avec :

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

$X^{-n}$  : représente l'anion de compensation intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisés les plus souvent rencontrés sont :  $Cl^{-}, F^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}$  (Meyn et al, 1990; Zhu, 2005), sont les carbonates le plus commun  $CO_3^{2-}$  (Miyata, 1977 ; Kameda et al., 2005). Ces anions font une expansion de l'espace interfoliaire d de 4,8 Å pour la brucite à 7,8 Å pour l' HDL de type Mg-Al-  $CO_3$  (Cavani et al., 1991).

n : la charge de l'anion intercalé.

m : le nombre des molécules d'eau avec  $m = 1 - \frac{3}{x}$  (Zhu, 2005)

x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est définie comme  $x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$ , la valeur de x est généralement comprise entre 0,1 et 0,5 (Meyn et al, 1990; Wang et al., 2006),

pour les HDLs (Mg/Al), par exemple, la valeur de  $x$  varie de 0,20 à 0,34 (Reichle, 1986 ; Kameda et al., 2001).

La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations  $R = \frac{M^{III}}{M^{II}}$

$R$  oscille entre 1 et 5, pour Mg-Al-LDH ce rapport varie de 1,7 à 5 (Cavani et al., 1991).

### II.3.3. Le feuillet (nature de $M^{II}$ et $M^{III}$ )

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être utilisés pour former les feuillets des HDLs. Le plus souvent, ces feuillets sont synthétisés à partir des sels de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être employés :

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

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

Les principaux minéraux argileux de type anionique peuvent être classés en se basant sur les points suivants (Allmann, 1968):

- Composition chimique des feuillets
- L'espace interfeuillet
- Ordre d'empilement des feuillets.

**Tableau 09:** Principaux groupes de minéraux argileux ; composition, paramètres, cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques (Crepaldi et al., 1998, Cavani et al., 1991).

Minéral	Composition chimique	$a$ (nm)	$c$ (nm)	Symétrie
Hydrotalcite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3054	2,281	<b>3R</b>
Manasseite	$Mn_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	<b>2H</b>
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3109	2,341	<b>3R</b>

Sjogrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3113	1,561	<b>2H</b>
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	2,34	<b>3R</b>
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,310	1,56	<b>2H</b>
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3025	2,259	<b>3R</b>
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3081	2,305	<b>3R</b>
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0,3046	2,292	<b>3R</b>
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0,312	3,75	<b>3R</b>

Les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale (2H ; répétition de deux couches) ou rhomboédrique (3R ; répétition de trois couches).

#### II.3.4. L'espace interfeuille

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale précise du domaine interfeuille du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces de l'espace interfoliaire. Ce domaine comprend les anions compensateurs et les molécules d'eau, la cohésion de cet espace est assurée par une combinaison de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau et les groupes fonctionnelles OH du feuillet (*Khan, 2002*).

Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés. En outre, il est primordial que l'espace doit être chargé, stable dans les conditions opératoires et pas de contrainte stérique ou géométrique (*De Roy, 1998*).

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuille :

-Anions simples:  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$ ... (*Pavan ; 1999*).

-Halocomplèxes:  $(NiCl_4)^-$ ,  $(CoCl_4)^-$ ,  $(IrCl_6)^{2-}$  ...

-Cyanocomplexes :  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  ... (*Miyata, 1975*).

-Oxocomplèxe :  $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$ ,  $[MoO_2(O_2)_4C_4H_2O_6]^{4-}$  ...

-Ligands macrocycliques : métalloporphynine, métallophthalocyanines...

-Oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...

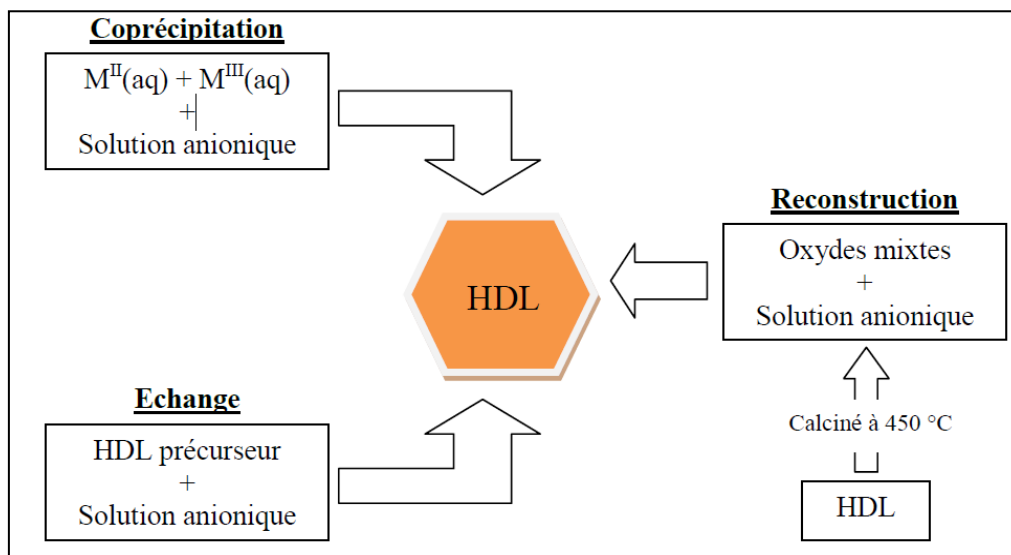
-Hétéropolyoxométallates :  $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$  ...

L'insertion des entités anioniques volumineuses et souvent chargées dans l'espace interfeuillelet des HDLs présente un grand intérêt dans plusieurs domaines tels que les applications catalytiques (Vaccari, 1998).

L'épaisseur de l'espace interfeuillelet est dépend du nombre, de la taille, de l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets (Meyn et al, 1990).

#### II.4. Méthodes de synthèse usuelles

Plusieurs techniques de synthèse ont été employées pour la préparation des HDLs. Les plus couramment utilisés sont la coprécipitation directe, l'échange anionique et la reconstruction, cette dernière est moins courante (figure 7) (Rives et Ulibarri, 1999).



**Figure 07:** Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs (Gregoire, 2012).

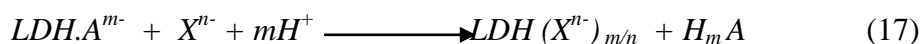
### II.4.1. Coprécipitation directe

La méthode de coprécipitation est la technique de préparation la plus couramment utilisée pour la préparation d'un hydrotalcite. Elle nous permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques avec une charge du feuillet bien définie. Cette méthode consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante.

Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur, la solution acide des sels métalliques et les solutions basiques de façon à maintenir le pH à une valeur constante, une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée (*De Roy et al., 1992*). La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés.

### II.4.2. Échange anionique

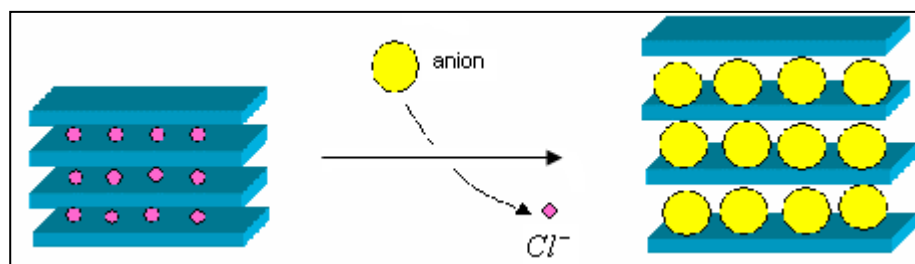
Cette méthode est basée sur une des principales propriétés des HDLs. Elle est particulièrement utile lorsque la méthode de coprécipitation est inapplicable comme lorsque, par exemple, les cations métalliques divalents ou trivalents ou les anions impliqués sont instables en solution alcaline (*He et al., 2005*). Dans cette méthode, les anions interlamellaires peuvent être échangés par d'autres anions présents dans la solution (figure 08). Thermodynamiquement, cet échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre les feuilles chargées positivement et les anions intercalés et de l'énergie libre impliquée dans les changements d'hydratation. Habituellement, la méthode d'échange d'ions est effectuée selon l'un des deux procédés représentés par les réactions suivantes :





Dans le premier processus, le précurseur contient des anions monovalents tels que le chlorure, le nitrate ou le perchlorate, qui ont une faible interaction électrostatique avec les feuillets. Tandis que dans le seconde processus, les anions susceptibles d'une attaque acide, tels que des carbonates ou des carboxylates, par ex. téréphtalate. Cette méthode a été proposée pour la première fois par Bish (*Bish,1980*), qui a démontré l'échange d'anions du carbonate par le chlorure, le nitrate, le bromure et le sulfate. Il y a plusieurs facteurs qui influent sur le taux d'échange anionique des HDLs :

- L'affinité de l'anion à intercaler
- Le milieu réactionnel
- Le pH du milieu
- La composition chimique du feuillet



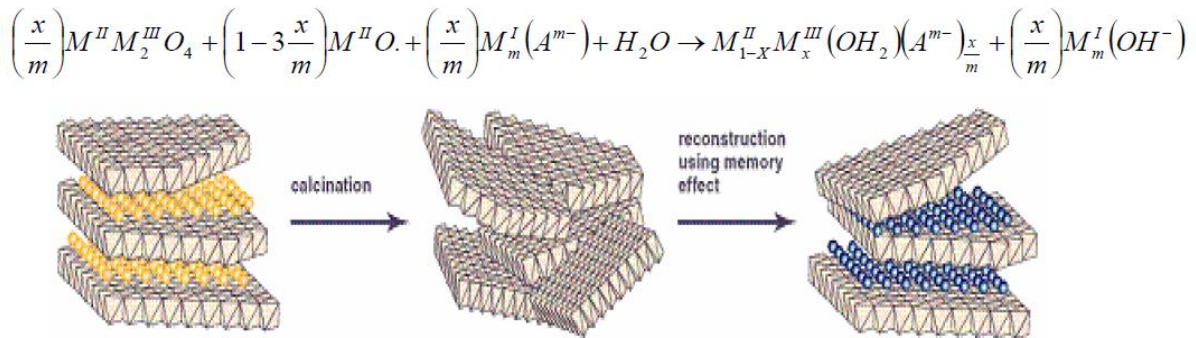
**Figure 08** : Principe de la méthode d'échange anionique (*Ambrogi et al., 2002*).

### II.4.3. Reconstruction

La méthode de reconstruction est basée sur l'effet de mémoire des HDLs; c'est la propriété de se régénérer après un traitement thermique de la phase HDL (allant à 500 °C) pour volatiliser l'anion intercalé et formation d'oxydes mixtes (*Stanimirova et al., 2001*).

Cette méthode concerne plus particulièrement les phases HDLs carbonatées. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, se recombinaient pour former une nouvelle phase d'hydrotalcite. Le degré de la cristallinité et la pureté du matériau nouvellement formé est dépend de la vitesse et de la température de calcination (*Klimkaite et al., 2011*).

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :



**Figure 09** : Principe de la reconstruction (effet de mémoire) (Sels, et al., 2001).

## II.5. Propriétés des (HDLs)

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un (HDL) de la façon la plus complète possible.

### II.5.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles (You et al., 2002a) exprimée en (m eq /100g)

Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique » (CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 mmol /g (Reichle, 1985). Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire x (Ambrogi et al., 2001).

### II.5.2. Surface spécifique (Ssp)

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leur application surtout comme adsorbants ou/et catalyseur.

Les HDLs possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinés, en littérature, varient entre 50-80 m<sup>2</sup>/g alors qu'elles dépassent 200 m<sup>2</sup>/g pour les phases calcinées (You et al., 2002a).

La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la S<sub>sp</sub>. Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydro thermiques des précipités.

En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc....) la composition chimique du HDLs n'a pas un effet significatif sur le  $S_{sp}$  obtenu.

Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau puissent modifier la texture superficielle du HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites (*You et al., 2002b*).

## II.6. Application des HDLs

Les HDLs sont facilement synthétisées en laboratoire, ils représentent une source peu coûteuse, polyvalente et potentiellement recyclable. La diversité et la flexibilité de la composition de ces matériaux conduit à l'augmentation de leur utilisation dans différents domaines.

### II.6.1. Comme catalyseur

*Muller et al. (1971)*, ont préparé différents HDLs contenant des cations métalliques (tels que Mg, Zn, Al, Cr, Co, Mn et Al) avec des carbonates comme des anions compensateur de charge. Ces auteurs ont confirmé l'efficacité des oxydes de ces HDLs tant que catalyseur de ziegler pour la polymérisation d'oléfines. De même, l'activité catalytique maximale de la production de polyéthylène observée pour l'HDL de type Mg-Mn-Al-CO<sub>3</sub> calciné à 473 K.

Plusieurs auteurs ont montré l'efficacité de l'utilisation des HDLs non calcinés et calcinés comme support des métaux nobles. Par exemple, le catalyseur Pd /Mg-Al(O) possédant des sites acides, basiques et hydrogénant a été employé pour la synthèse méthylisobutylcétone (MIBK) à partir de l'acétone et de l'hydrogène (*Das et Srivastava, 2002*). Ces mêmes auteurs ont montré que les catalyseurs étudiés étaient hautement actifs et sélectifs.

*Zeng et al., (2016)* ont préparés un catalyseur de type Mg/Al dopé par différents teneur en Cu, la décomposition thermique du précurseur de ces hydroxydes ont été utilisés pour la déshydrogénation du 2- (1-cyclohexényle). Ces auteurs ont trouvé que la sélectivité vis-à-vis de l'ortho-phénylphénol (OPP) dépend de la dispersion de cuivre dans ces catalyseurs *Muller et al. (1971)*.

### II.6.2. Comme échangeur d'ions et adsorbant

Dans les dernières années, les chercheurs ont s'orienté vers l'utilisation des HDLs pour la rétention des espèces chargées négativement à la fois par adsorption en surface et par échange anionique. La grande performance de ces argiles est lié principalement à sa grande surface spécifique et de leur capacité d'échange anionique élevée (CEA) (Bish 1980).

Les LDH peuvent absorber les espèces anioniques par trois mécanismes différents: l'adsorption en surface, l'échange des anions interfeuille et la reconstruction des HDLs calciné par l'effet de mémoire (Li et al, 2005).

A ce jour, la littérature concernant l'adsorption des anions (inorganiques et organiques) par les HDLs non calcinés et calcinés couvre une gamme très large des espèces anioniques.

Les travaux de Parker et al., (1995), ont étudié l'adsorption de plusieurs anions sur l'HDL de type Mg-Al-CO<sub>3</sub>, cette étude a montré que l'élimination de ces anions s'effectue par le mécanisme d'échange anionique selon l'ordre ; SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > F<sup>-</sup> > HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> > B(OH)<sub>4</sub> > NO<sub>3</sub><sup>-</sup>. Goh et al., (2008) ont fait une synthèse bibliographique de différents travaux sur les conditions de préparation des HDLs, de caractérisation et de leurs application dans la rétention des oxyanions tels que le chromates, les arsenates, les molybdates, les iodates, les sélinate, selinite...etc. Ces auteurs ont indiqué également que l'adsorption est influence par certains paramètres comme le pH de la solution, la température, présence d'autres anions compétitifs, la nature des métaux de l'HDL précurseur, la cristallinité et la taille des particules.

D'autre part, l'élimination des espèces organiques telles que les colorants, les acides carboxyliques, aromatiques, les phénols, les pesticides et les acides humiques ou fulviques par les HDLs a été largement étudié. Bascialla et Regazzoni (2008), se sont intéressé à l'étude de l'immobilisation d'un colorant anionique de type acide bleu 113 par Mg-Al non calcinée (HT) et calcinée (HTc). Ils ont constaté que la quantité maximale adsorbée par HTc est 50 fois supérieure à celle trouvée sur HT, ceci est à la différence entre les deux mécanismes de sorption. Ces auteurs ont suggéré que la sorption par CHT a lieu par intercalation, alors que la rétention par HT est uniquement due à l'adsorption.

L'adsorption des pesticides tels que le imazamox (Acide 2- [4,5-dihydro-4-méthyl- (1-méthyléthyl) -5-oxo-1-imidazol-2-yl] -5- (méthoxyméthyl) -3-pyridinecarboxylique) (Celis et al. 2000), MCPA (Acide 4-chloro-2-méthylphénoxyacétique) (Inacio et al., 2001), et le dicamba (acide 3,6-dichloro-2-méthoxy benzoïque) (You et al.,2002b) sur plusieurs HDLs a été

largement étudiée. Les auteurs ont démontré que l'élimination des pesticides se produit à la fois par l'intercalation dans l'espace interfeuillet et par adsorption via des groupements hydroxyles de l' HDL.

### II.7. Interaction HDL-tensioactif

Les hydroxydes doubles lamellaires présentent une grande surface spécifique et des propriétés hydrophiles en raison de leur teneur élevée en groupes hydroxyles en feuillet et en molécules d'eau dans l'espace interfoliare. Ces propriétés limitent l'adsorption et l'intercalation des contaminants non ioniques ou hydrophobes. Cependant, des travaux approfondies ont montré que les capacités d'adsorption des minéraux argileux peuvent être substantiellement modifiées en remplaçant les anions intercalaires inorganiques par des anions organiques ayant un caractère des tensio-actifs tels que des alkyl carboxylates, des alkyl sulfates ou des alkyl sulfonâtes et qui sont facilement adsorbés et intercalés dans des structures des HDLs (*Meyn et al., 1990; Crepaldi et al., 2002; Xu et al., 2003*). Cette modification change la surface de L'HDL de surface hydrophile et organophobe en une surface hydrophobe et organophile. Cette modification réduit sensiblement la surface spécifique des HDLs, mais améliore la capacité d'adsorption des composés organiques non-ioniques (*Bruna, et al., 2012*). A partir des années 1990, de nombreux chercheurs s'orientent à étudier l'interaction entre plusieurs tensioactifs et l'hydrotalcite de différents type, en examinant les paramètres influant sur le mécanisme d'intercalation tel que : le pH du milieu, le rapport TA/argile et la nature du tensioactif (TA).

*Esumi et Yamamoto (1998)* ont étudié l'intercalation de tensioactif anionique de type dodecyl sulfonate de sodium dans l'hydrotalcite de type  $Mg/Al-Cl$ . Les auteurs ont rapporté que l'intercalation des ions DBS se fait par le mécanisme d'échange anionique. Les résultats DRX montrent une augmentation de l'espace inter feuillet .

*Pavan et al. (2000)* ont examiné l'adsorption des différents tensioactifs (SDBS, SOBS, SDS, SOS) sur la phase  $Mg / Al - CO_3^{2-}$ , ils ont trouvé que la présence d'un cycle aromatique et la longueur de la chaîne hydrophobique améliorent la quantité adsorbée ( $Q_{SDBS} > Q_{SOBS} > Q_{SDS} > Q_{SOS}$ ). D'autre part, Pavan a remarqué que la quantité de SDS intercalée dans la phase

calcinée (115%) est plus grande que celle intercalée dans la phase non calcinée (20%), ceci est interprété par l'intercalation de surfactant lors du réarrangement de l'LDH.

*You et al. (2001)* ont synthétisé divers HDLs (Mg/Al et Zn/Al) par la méthode de coprécipitation, ils ont étudié l'adsorption des ions  $SeO_3^{2-}$ ,  $SeO_4^{2-}$ , et ont démontré que l'isotherme de rétention des anions précédents obéit à l'isotherme de Langmuir avec une affinité élevée dans la phase Zn/Al que dans la phase Mg/Al. ainsi que la quantité adsorbée maximale dans la phase Mg/Al est beaucoup plus grande et diminue avec l'augmentation du rapport Mg/Al. Ils ont constaté aussi que l'adsorption est fonction de pH<sub>i</sub> et que les phases présentent un pouvoir tampon très élevé.

*You et al. (2002b)* ont étudié l'adsorption de SDBS sur divers HDLs non calcinés (Mg/Al=2, 3, 4, 5 et Zn/Al=3) et calcinée (Mg/Al=3). Ces matériaux ont été caractérisés par différentes techniques. En examinant les diffractogrammes des HDLs, les auteurs ont trouvé que l'espace interfeuillet des phases augmente de 7,91 Å à 8,09 Å si le rapport Mg/Al varie de 2 jusqu'à 5. Les mesures d'adsorption montrent que les différentes isothermes sont de type-L et les quantités adsorbées sont diminuées avec l'augmentation du rapport Mg/Al.

*Marcio et al. (2004)*, ont travaillé sur l'adsorption du SDBS sur  $Mg - Al - CO_3$ , ils ont testé l'effet de la température, l'effet du pH et l'effet de la force ionique. Ils ont constaté que pour des concentrations d'équilibre supérieures à la concentration micellaire critique (CMC), l'adsorption est meilleure à des faibles températures et à des valeurs élevées de pH. Par contre la force ionique n'a aucune influence sur le processus d'adsorption.

*Bouraada et al. (2008)* ont étudié l'intercalation de SDS et SDBS dans la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> par la méthode de reconstruction. En examinant les spectres DRX des argiles modifiés, les auteurs ont constaté que l'intercalation de SDS et SDBS provoque un déplacement de la distance basal  $d_{003}$  de 7.53 Å à 26.24 Å et 29.47 Å respectivement pour les deux organophiles. Ensuite, les auteurs ont testé l'adsorption du colorant cationique (safranine) par les deux nouveaux matériaux. Ils ont conclu que ces adsorbants sont prometteurs pour éliminer et récupérer des colorants.

### II.7.1. Méthodes d'élaboration des HDLs organophiles

Plusieurs modes d'élaboration des HDLs ont été utilisés pour préparer des organo-HDLs. Selon la mise en œuvre les plus fréquemment utilisés, nous distinguons les deux modes : l'intercalation et le greffage. Dans ce travail, nous allons décrire le premier mode en présentant différentes aspects expérimentales d'intercalation.

#### II.7.1.1. Intercalation

L'intercalation consiste à substituer les anions compensateurs de l'espace interfoliaire, qui sont généralement des ions nitrates ou des ions chlorures, par des anions porteurs de chaînes alkyles. Il existe plusieurs travaux scientifiques résumant l'intercalation de divers anions organiques, y compris des ions carboxylates, des sulfates, des sulfonates, des phosphates, ...etc. (*Newman and Jones, 1998*).

##### II.7.1.1.a. Méthode « batch »

Cette méthode de préparation est la plus courante, elle consiste à mélanger le tensioactif ainsi que l'argile dans un solvant approprié, qui est généralement l'eau. Le solvant a un rôle essentiel à la fois de dissoudre le tensioactif et de gonfler l'argile afin de faciliter l'intercalation des anions du tensioactif désiré dans l'espace interlamellaire. De plus, leur intercalation entre les feuillets entraîne une augmentation de la distance interfoliaire. Dans cette méthode, trois procédures s'interviennent pour la préparation des organophiles:

- ✓ **Méthode de reconstruction en deux étapes** dans laquelle une LDH calcinée est régénérée en un organo-LDH en présence d'eau et d'anion d'intérêt (*Costa et al., 2008; Kameshima et al., 2006*).
- ✓ **Méthode d'échange d'ions** où un anion inorganique monovalent est typiquement échangé avec l'anion carboxylate d'intérêt (*Costantino et al., 2009, Xu et Braterman, 2010*).
- ✓ **Méthode de coprécipitation** sont généralement plus rapides, moins laborieuses et offrent un certain contrôle dynamique des conditions de synthèse. Cependant, comme les cations métalliques et les carboxylates sont tous présents dans le mélange de synthèse, il faut veiller à éviter la précipitation des carboxylates de métaux et des acides libres (*Ayala-Luis et al., 2010, Iyi et al., 2009, Manzi- Nshuti et al., 2009*).

### II.7.1.1.b. Préparation à l'état solide (méthodes humide)

Cette méthode a été élicité pour la première fois par *Ogawa* en 1989 (*Gammoudi, 2012*), ces auteurs ont préparés des hybrides organiques inorganiques à base d'argile cationique de type smectite par l'intercalation à l'état solide. Pour les organo-LDH, cette procédure a été décrite en 1994 par *Carlino et Hudson*, qui ont fait réagir l'acide sébacique avec un Mg-Al-CO<sub>3</sub>. L'acide sébacique a été chauffé à une température de 20-30°C au-dessus du point de fusion de l'acide. Bien que, les produits organo-LDH pure n'aient pas été obtenus par cette méthode, elle offre néanmoins une alternative intéressante aux méthodes classiques par voie humide.

### II.7.1.1.c. Préparation par micro-ondes

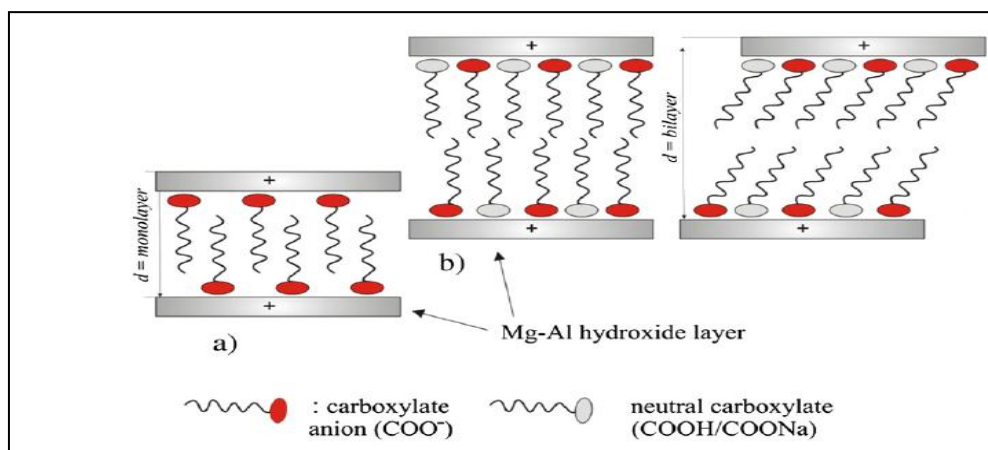
L'utilisation de micro-ondes dans la synthèse des argiles organophiles présente une nouvelle technique de préparation. Elle offre plus d'avantage que les méthodes classiques et thermiques énumérant le temps de préparation élevé et la consommation d'énergie. Cependant, il y a peu de travaux publiés sur l'utilisation des irradiations micro-ondes pour la préparation des organophiles. *Baldassari et al.(2006)* ont synthétisés des argiles organophiles par la méthode conventionnelle (intercalation à l'état liquide) et par micro-onde. La synthèse a été fait à des même conditions. Les auteurs ont montré que l'intercalation de tensioactif est complète après 2 heures d'irradiation. Cependant, l'intercalation a été obtenue après 6 heures de traitement par la méthode classique. Ces résultats montrent que le traitement par micro-onde est plus efficace que le traitement conventionnel.

## II.8. Structure des argiles organophiles

L'intercalation des anions tensioactifs dans l'espace interfoliaire est le sujet de beaucoup de recherches actuelles. L'arrangement des chaînes alkyles au cours de la modification peuvent adapter différentes configurations dans l'espace interfoliaire. Le type d'arrangement obtenu dans ces espace est dépend essentiellement de la concentration initiale du tensioactif par rapport à la capacité d'échange anionique de l'HDL. En effet, l'adsorption de la première couche d'ions à la surface est lie au processus d'échange anionique, mais les couche adsorbées par la suite sont liées par des interactions chaîne/ chaîne de type de Wan der Waals est suivant des lois d'adsorption classiques.



*Newman and Jones (1998)* ont étudié une large gamme de tensioactifs anioniques aliphatiques comme les sulfonâtes, les phosphonâtes et les carboxylates. L'intercalation de carboxylates à longue chaîne rendre l'inter couche LDH hydrophobe car les chaînes hydrocarbonées non polaires rempliront alors l'espace inter couche. Plusieurs auteurs ont étudié l'intercalation des tensioactifs de différentes tailles, ils ont trouvé que les chaînes hydrocarbonées sont emballé soit en monocouche (parallèle, inclinée ou perpendiculaire à la couche de type brucite), soit en bicouche (inclinée, partiellement chevauchée ou perpendiculaire), où l'épaisseur de l'inter couche dépend principalement de la longueur et chevauchement de la queue d'hydrocarbure, comme indiqué schématiquement sur la figure 10.



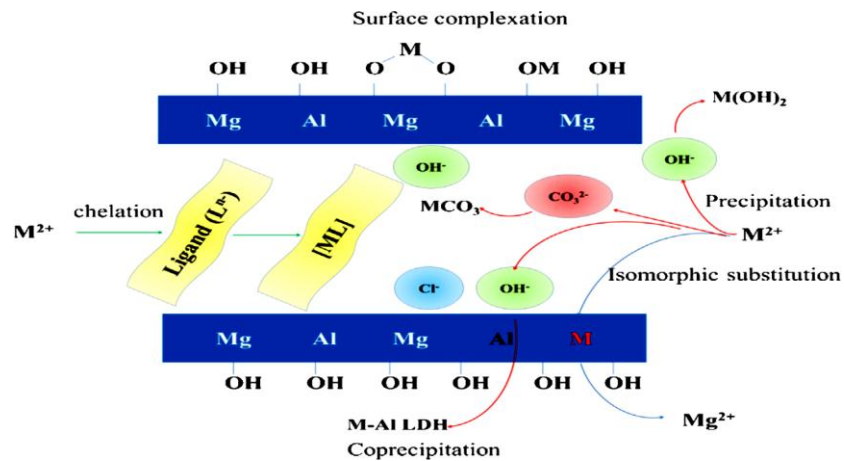
**Figure 10:** Structure idéalisée de tensioactif intercalés entre les feuillets d'un LDH d'après: (a) par une monocouche et (b) une bicouche. (*Gerds et al., 2012*).

D'autre part, (*Clearfield et al., 1991, Xu et al., 2007*) ont pensés que la formation d'une structure bicouche est contrôlée par l'intercalation hydrophobe de l'excès de carboxylate sous forme d'acides libres et / ou de carboxylate de sodium.

### II.9. Mécanisme de sorption des ions métalliques sur HDLs:

La plupart des polluants inorganiques cationiques sont monoatomiques :il s'agit essentiellement des métaux lourds cationiques de transition( Cu, Cd, Pb, Ni,...)(*Grégori C. et Badot P.M.2007*). Généralement, les ions métalliques peuvent être éliminés par les LDH via (i) précipitation d'hydroxydes métalliques sur la surface des LDH. (ii) adsorption par des liaison

avec des groupes hydroxyles de surface des HDLs. (iii) substitution isomorphique et (iv) chélation avec des ligands présentés dans l'espace inter lamellaires. La représentation schématique des mécanismes de sorption est représentée sur la Figure 11.

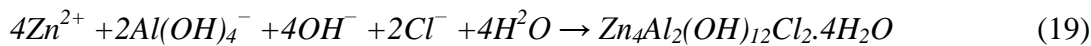
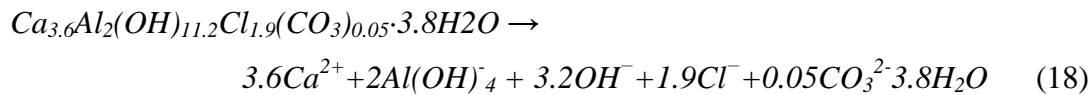


**Figure 11 :** Représentation schématique des mécanismes de sorption. (Liang et al. 2013)

**II.9.1. Précipitation :** La précipitation de surface implique la croissance d'une nouvelle phase solide en vrac présentant une unité moléculaire primitive qui se répète dans l'ordre 3-D (Sparks et al. 2003). L'HDL sous forme d'hydroxyde peut entraîner une augmentation du pH et des précipitations chimiques (Fujji et al. 1992). Ces réactions d'altération sont partielles dans des milieux légèrement acides, dont les cations divalents sont dissous de manière sélective en raison de la plus faible solubilité des hydroxydes de cations trivalents (généralement  $\text{Al}^{3+}$  ou  $\text{Fe}^{3+}$ ). Park et al. (2007) ont étudiés l'élimination des cations de métaux lourds  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par Mg-Al- $\text{CO}_3$  afin d'élucider leurs comportements d'élimination par l'HDL. La réaction de l'HDL avec une solution aqueuse de  $\text{CuCl}_2$  a entraîné une précipitation de chlorure d'hydroxyde de Cu ( $\text{Cu}_7\text{Cl}_4(\text{OH})_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) ainsi qu'une légère décomposition de Mg-Al- $\text{CO}_3$ . D'autre part, la réaction avec la solution aqueuse de  $\text{PbCl}_2$  a conduit à une décomposition de la structure de l'HDL ainsi qu'à la formation de divers précipités de Pb tels que le chlorure de carbonate ( $\text{PbCO}_3\text{PbCl}_2$ ) et l'hydroxyde  $\text{Pb}(\text{OH})_2$ .

La nature de précipité formée est affectée par la composition des feuillettes qui détermine la stabilité de l'adsorbant, la constante de solubilité de l'hydroxyde de métal et les espèces co-existantes. Ces paramètres provoquent la précipitation de sels insolubles, formation de sels d'hydroxyde et par conséquent, une augmentation ou une diminution de la capacité de sorption.

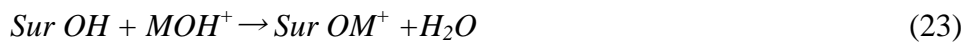
*Liu et al.(2011)* ont étudié l'adsorption des ions  $Zn^{2+}$  par Ca-Al-Cl. Ils ont proposé le mécanisme de co-précipitation suivant :



**II.9.2. Adsorption/surface complexation :** La complexation de surface conceptualise dans les réactions d'adsorption sur les sites de surface, celles-ci est très affectés par le pH comme des réactions de complexation dans la phase aqueuse (*Lutzenkirchen et al. 2002*). Le feuillet métallique agit comme acide de Lewis et échange des cations ou anions tels que  $H^+$ ,  $OH^-$ ,  $M^{2+}$  et  $MOH^+$ . Les réactions de protonation et de déprotonation des sites neutres sont respectivement les suivantes : (*Jenne et al. 1998*)



Les réactions d'adsorption de cations métalliques sont généralement du type



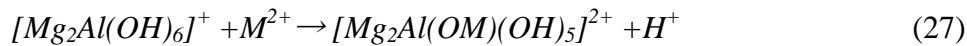
La surface de Mg-Al-Cl possède des groupes hydroxyle en tant que groupes fonctionnels qui peuvent réagir avec  $M^{2+}$  par des liaisons chimiques pour former des complexes en sphère interne. cependant, il existe des groupes hydroxydes déprotonés ( $Sur O^-$ ) qui peuvent former des complexes en sphère externe avec  $M^{2+}$  sur la surface solide par des forces électrostatiques (physique). La complexation de  $Pb^{2+}$  et  $Mg^{2+}$  sur Mg-Al-Cl peut être décrite comme suit : (*Zhang et al. 2012*).





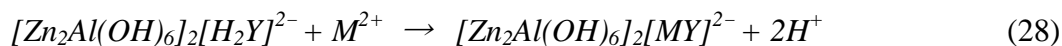
*Ulibarri et al.(2001)* ont montré que la complexation de surface en sphère externe contribue à l'adsorption de  $\text{Pb}^{2+}$  sur Mg-Al-Cl à des pH acide, tandis que la complexation de surface en sphère interne est le mécanisme de sorption de  $\text{Pb}^{2+}$  sur Mg-Al-Cl en milieu alcalin.

**II.9.3. Substitution isomorphique :** La substitution isomorphique est un remplacement d'éléments ou de composés dans un minéral de sorte qu'aucune altération n'a lieu dans la forme de cristal. Les atomes ou les ions de remplacement doivent avoir approximativement la même taille que ceux remplacés. L'équation de la réaction de la substitution isomorphique est :



Lorsque les échantillons de HDL de type  $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl} \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ont été exposés à une solution des cations de métalliques ( $\text{M}^{2+} = \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$  or  $\text{Zn}^{2+}$ ), ce matériau subit une reconstitution complète pour donner des produits de composition  $[\text{M}^{2+}\text{Mg}]_2\text{Al}(\text{OH})_6\text{Cl}$ . (*Richardson et al. 2009*).

**II.9.4. Chélation :** Les métaux lourds peuvent réagir avec les groupes fonctionnel du ligand dans l'espace interfolier de l'HDL. *Rojas et al.(2009)* ont étudié l'élimination du  $\text{Cu}^{2+}$  par Zn-Al-EDTA, ils ont indiqué que le ligand poly denté a produit une érosion partielle des couches au cours du processus d'échange et a provoqué ainsi l'intercalation du complexe  $[\text{Zn}(\text{EDTA})]^{2-}$  au lieu du ligand. Par conséquent,  $\text{Cu}^{2+}$  s'adsorbe par une réaction d'échange avec les cations  $\text{Zn}^{2+}$ . *Pérez et al.(2006)* ont montré que l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$  par Zn-Al-EDTA à partir des solutions aqueuses est contrôlé par le mécanisme de chélation selon la réaction :



*Pavlovic et al.(2009)* ont utilisé les HDLs intercalés par diéthylènetriaminepentaacétate (DTPA) et du méso-2,3-dimercaptosuccinate (DMSA) comme des adsorbants des cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Pb}^{2+}$ . Ils ont montré que l'adsorption de ces ions métalliques s'est produite principalement par chélation. Les isothermes d'adsorption indiquent une forte affinité de l'espace interfolier pour la rétention de ces anions. *Kameda et*

*al.(2008)* ont examiné l'adsorption des ions  $\text{Cu}^{2+}$  et  $\text{Cd}^{2+}$  par des HDLs Mg-Al intercalés par

citrate, malate et tartrate. Ils ont trouvé que la cinétique d'élimination est très rapide a pH=5 et la capacité de rétention est principalement attribuée à la formation de complexes citrate – métal, malate – métal et tartrate – métal entre les couches de l'HDL. Dans le tableau ci-dessous nous présentons les principaux travaux sur l'élimination des trois cations  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$ .

**Tableau 10 :** Résumé de la sorption de cations métalliques  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur les HDLs.

$\text{M}^{2+}$	HDLs	$Q_{\text{ads}}$ (mmol/g)	$C_0$ (mmol/l)	pH <sub>0</sub>	Mécanisme de sorption	références
<b>Cu</b>	MgAlCl	0,78	12,31	5,5	compléxation de Surface	<b>Zang et al.(2011)</b>
<b>Cu</b>	ZnAlEDTA	0 ,36	0,1	3-7	chélation	<b>Goncharuk et al.(2011)</b>
<b>Cu</b>	MgAlCO <sub>3</sub>	1,78	10	5	Substitution isomorphique	<b>Komarneni et al.1998</b>
<b>Cu</b>	ZnAlDSMA	1,1	10	3	Chélation/pricipitation/sub. isomorphique	<b>Pavlovic et al.(2009)</b>
<b>Co</b>	ZnAlEDTA	0,09	0,1	3-9	chelataion	<b>Goncharuk et al.(2011)</b>
<b>Co</b>	MgAlCO <sub>3</sub>	0,52	10	5	Substitution isomorphique	<b>Komarneni et al.1998</b>
<b>Co</b>	MgAlNO <sub>3</sub>	0,41	10	5	Substitution isomorphique	<b>Komarneni et al.1998</b>
<b>Ni</b>	ZnAlEDTA	0,07	0,1	3-8	chelataion	<b>Goncharuk et al.(2011)</b>
<b>Ni</b>	MgAlCO <sub>3</sub>	0,73	10	5	Substitution isomorphique	<b>Komarneni et al.1998</b>
<b>Ni</b>	MgAlNO <sub>3</sub>	0,47	10	5	Substitution isomorphique	<b>Komarneni et al.1998</b>

## II.9. Intercalation du tensioactif D2EHPA

Dans notre étude, nous nous sommes intéressés à l'intercalation de l'anion de l'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique (D2EHPA) dans l'argile anionique de type Mg-Al-CO<sub>3</sub>. Nous

présentons dans les paragraphes qui suivent les principaux Propriétés physico-chimiques de ce tensioactif.

### II.9.1. Propriétés physico-chimiques

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, les propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le tableau 10.

**Tableau 11:** Propriétés physico-chimiques du D2EHPA. (*Ghebghoub et al., 2013*).

Caractéristiques	Valeurs
masse molaire (g/mole)	322,4 3
masse volumique (g/ml) à 25°C	0,976-0,977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1,72
viscosité dynamique (poise) à 20°C	0,56
Température d'ébullition (°C) à 0,015 torr	155
Solubilité du D2EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0,01
Solubilité de l'eau dans le D2EHPA (% mas.) à 20°C	2,4
Polarisabilité (cm <sup>3</sup> )	34,88 ± 0,5 10-24
Indice de réfraction $n_D^{20}$	1,442
Tension de surface (dyne.cm-1)	34,0 ± 3,0

Le D2EHPA est un agent très stable à des températures relativement basses ( $\cong 60^\circ\text{C}$ ). Dans ces conditions, il peut être utilisé pendant plusieurs mois dans les opérations d'extraction par solvant sans risque de décomposition. Cependant, pour des températures, relativement plus élevées (70-80°C), la décomposition devient plus rapide. D'autre part, le D2EHPA est un produit commercial qui contient environ 5% d'impureté. Il peut toutefois être utilisé sans purification préalable (*Ghebghoub et al., 2013*).

## II.10. Conclusion

L'adsorption est une technique simple et efficace pour éliminer les polluants organiques et/ou polluants inorganique comme les métaux lourds. Plusieurs chercheurs sont intéressés particulièrement pour l'élimination des métaux lourds en utilisant des argiles synthétiques comme les HDLs. Les quantités fixées de ces métaux par ces matériaux sont généralement faibles. Cependant, un traitement organophile par un tensioactif améliore les capacités de rétention de ces cations. L'intercalation du tensioactif s'effectué par trois technique : la méthode batch, la préparation à l'état solide et la préparation par micro-ondes. Ce processus dépend de nombreux paramètres à savoir les propriétés intrinsèques de l'argile, le rapport TA/argile, le pH du milieu et la nature du tensioactif intercalé.

Dans ce travail, nous allons étudier la fixation du tensioactif D2EHPA sur un HDL de type Mg-Al-CO<sub>3</sub> et de tester leur capacité de retenir certain cations métalliques.

## **Partie Expérimentale**



**Chapitre I**  
***Procédure expérimentale***

## ***Procédure expérimentale***

### **I.1. Introduction**

Dans ce chapitre, nous présentons le protocole expérimental suivi pour la synthèse de l'hydroxyde doubles lamellaires ( $Mg_2-Al-CO_3$ ) et l'organophile  $Mg_2-Al-D2EHPA$ . Afin d'optimiser les conditions de synthèse de l'hydrotalcite modifiée, nous allons étudier l'influence de la concentration de l'agent tensioactif et le pH de la solution. La détermination des propriétés texturales et structurale des matériaux synthétisés a été faite par différentes techniques de caractérisations. Nous décrivons également les tests d'adsorption et les paramètres étudiés lors de l'application de l'argile préparée pour l'adsorption de quelques éléments métalliques.

### **I.2. Préparation et caractérisation des argiles anioniques et modifiées**

#### **I.2.1. Synthèse des HDL**

##### **I.2.1.1. $Mg_2-Al-CO_3$**

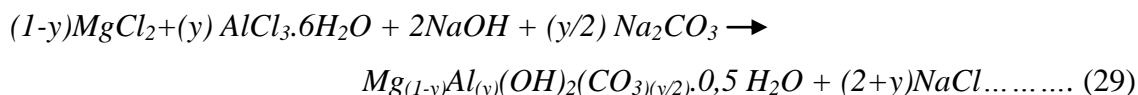
La synthèse de l'hydrotalcite (HT) a été réalisée par la co-précipitation d'une solution de sels de  $Mg^{2+}$  et d' $Al^{3+}$  par une solution basique de NaOH et de  $Na_2CO_3$  suivant le protocole décrit par You et al. 400 ml d'une solution de  $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$  (99,0 %, produit Aldrich) et de  $Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$  (97,0%, Biochem) est ajoutée à une solution de même volume de NaOH (2M, 99%, produit Rectapur) et de  $Na_2CO_3$  (1M, 99,5%, produit Aldrich).

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu constant (pH= 10) durant la synthèse (*Seron et al., 2008*). Ensuite, la solution a été conservée dans un bain marie à une température de 65°C pendant 18 heures pour faciliter la cristallisation du précipité.

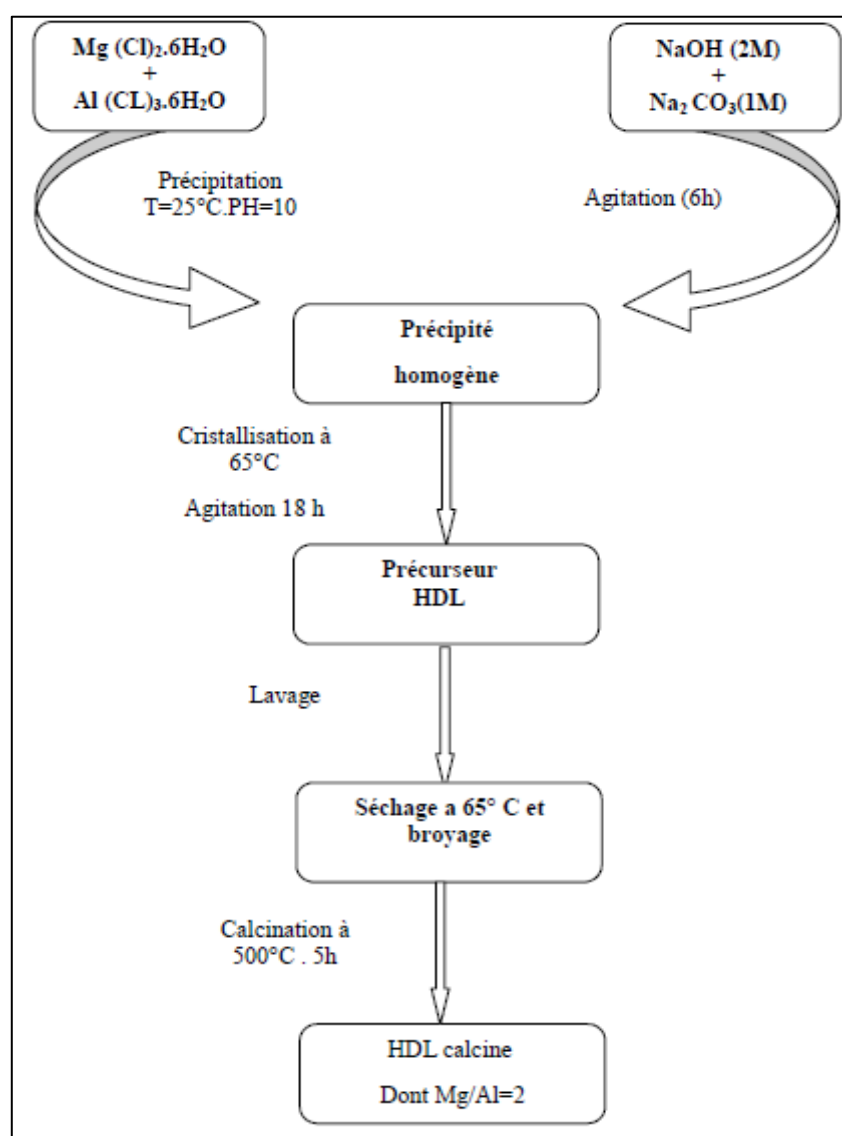
Le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium. Le surnageant est testé au nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité blanc de chlorure d'argent (*méthode de Mhor*). Après la purification,

l'échantillon a été séché à 65°C pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche, fine et homogène.

La réaction chimique qui se déroule au cours de la synthèse par co-précipitation est représentée par:



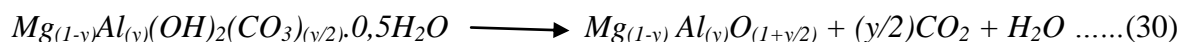
Le protocole expérimental de la synthèse de différentes phases de l'LDH est résumé par l'organigramme schématisé sur la figure 12.



**Figure 12:** Schéma montrant les étapes de la synthèse de  $Mg-Al-CO_3^{-2}$ .

### I.1.1.2. Préparation de l'Hydrotalcite calciné (MgAl-Cal.)

La calcination a pour rôle principal, l'augmentation des propriétés d'échange d'ions, de l'aire spécifique et de volume poreux des matériaux adsorbants. Pour cela, hydrotalcite préparée a été calcinée à 500 C° avec la même vitesse de chauffe pendant 4 heures selon la réaction (Reichle, 1986) :



### I.1.1.3. Préparation de l'organophile Mg-Al-D2EHPA

L'organophile ou l'argile modifiée est préparée suivant la méthode de reconstruction de l'HDL calcinée (MgAl-cal.). Une fraction de Mg-Al-cal. a été dispersée dans la solution de tensioactif (D2EHPA) dont le rapport solide/solution (1g/50ml) sous agitation constante pendant 24h (Costa et al., 2008). Nous avons fait varier la concentration du tensio-actif entre 0,5 et 3 CEA (capacité d'échange anionique). Le pH est ajusté par une solution de NH<sub>4</sub>OH (0,1M) pour obtenir des valeurs de pH de synthèse de 9,3, 10 et 12. Le mélange a été agité pendant 24 heures à température ambiante sous flux d'azote (N<sub>2</sub>) afin d'empêcher l'intercalation des ions carbonates dans l'espace inter-foliaire de l'argile. Le solide obtenu est lavé 3 fois avec de l'eau distillée, séché à 65°C et broyé. La quantité des ions de D2EHPA intercalée est déterminée par un titrage potentiométrique du surnageant de la solution. L'échantillon obtenu est désigné Mg-Al-D2EHPA.

## I.2. Techniques de caractérisation des HDLs

La caractérisation texturale et structurale des HDLs est une étape importante pour déterminer les meilleures conditions de synthèse. La caractérisation des HDLs synthétisées vise essentiellement à :

- Déterminer les propriétés physico-chimiques des argiles anioniques synthétisés (Mg<sub>2</sub>-Al-CO<sub>3</sub>, MgAl-Cal. et Mg-Al-D2EHPA) et de comparer ces propriétés à celles données en littérature.
- Etudier l'influence de la concentration du surfactant intercalé et le pH de la solution sur les propriétés physicochimiques des HDLs telles que la distance interfoliaire (d<sub>003</sub>), la surface spécifique et la porosité (V<sub>p</sub>).

Dans ce travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées sont: la diffraction par

rayons X(DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET), l'analyse thermogravimétrique (ATG) et enfin la microscopie électronique à balayage (MEB).

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

La DRX constitue l'une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Cette méthode permet d'avoir des renseignements sur la pureté des échantillons et aussi sur l'espace interfeuillet.

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots(31)$$

$\lambda$  : est la longueur d'onde de la source ( $\lambda = 1,5406$ )

$d$  : est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin

$\theta$  : est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans. Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition de 2°/min dans le domaine observé de l'angle ( $2\theta$ ) compris entre 2 et 65°.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en  $\theta$  est un spectre de diffraction des rayons X (Bellotto et al., 1996; Milt et al., 2013).

Dans ce travail, l'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'pert HighScore Plus (figure 13) au centre du Technopole de Bordj Cedria (Tunisie). L'anticathode est en cuivre (raie  $CuK\alpha$ ) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 30 mA).



**Figure 13:** Appareil Diffractomètre des rayons X.

### **I.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)**

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion compensateur dans le domaine interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister.

Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque SHIMADZU IR Affinity-1 piloté par un micro-ordinateur; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$ . Elle est utilisée pour identifier et caractériser des produits inconnus.

Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1:100.

### **I.2.3. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)**

La microscopie électronique à balayage est un outil très utile dans le domaine des sciences des matériaux, elle permet la description morphologique, l'analyse de la composition (lorsqu'elle est couplée à un système d'analyse X) et à l'étude de l'homogénéité du matériau solide.

Le fonctionnement du MEB est basé sur l'émission d'électrons produits par une cathode et la détection de signaux provenant de l'interaction des différents types de radiations émises électrons avec le matériau.

L'analyse MEB couplé avec EDX des échantillons étudiés a été effectuée au sein de laboratoire de physique des couches minces et applications «LPCMA» à l'université de Biskra.

### I.3. Mesures texturales

#### I.3.1. Calcul de la surface spécifique par la méthode BET

La méthode la plus souvent employée pour la caractérisation texturales des matériaux est la méthode BET (*Brunauer, Emmet et Teller, 1938*). Cette méthode s'appuie sur les hypothèses suivantes (*Prélot, 2001*):

- La surface du matériau est homogène d'un point de vue énergétique,
- Les liaisons latérales sont nulles dans la couche adsorbée,
- La surface peut être recouverte par plusieurs couches d'adsorbat.
- Les valeurs des énergies molaires d'adsorption à partir de la deuxième couche sont égales à l'énergie molaire de liquéfaction  $E_L$  [ $E_n = E_{n+1} = E_L \neq E_1$ ].

La forme linéaire de l'équation BET s'écrit traditionnellement comme suit :

$$\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \left(\frac{P}{P_0}\right) \dots\dots\dots(32)$$

Avec :

$V$  (cm<sup>3</sup>/g) : représente le volume de l'azote adsorbé à la pression relative  $P/p_0$ .

$V_m$  (cm<sup>3</sup>/g) : le volume gazeux nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche.

$C$  : constante de BET dépend de la température et de la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction de l'adsorbat. Cette constant peut être calculé approximativement par la relation suivante :

$$C \approx \exp\left[\frac{(E_1 - E_L)}{RT}\right] \dots\dots\dots(33)$$

L'application de transformée de l'équation *BET* pour des pressions relatives comprises entre 0,05 et 0,35 nous permet de calculer la surface spécifique  $S_{BET}$ , le volume  $V_m$  de la monocouche et le paramètre  $C$ . Cela peut être effectué a partir des isothermes d'adsorption en traçant la courbe  $\frac{P}{V \cdot (P_0 - P)} = f\left(\frac{P}{P_0}\right)$  de la pente  $p = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$  et l'ordonnée  $\theta = \frac{1}{V_m}$

avec :

$$C = \frac{P+\theta}{\theta} ; \quad V_m = \frac{1}{P+\theta} \dots\dots\dots(34)$$

La relation entre le volume adsorbé à la monocouche  $V_m$  et la surface spécifique  $BET$  est donnée par l'équation suivante:

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{m \cdot V_M} \dots\dots\dots(35)$$

avec :

$S_{BET}$  : la surface spécifique de l'absorbant ( $m^2/g$ ).

$N_A$  : Constante (nombre d'Avogadro),

$a_m$  : la surface occupée par molécule d'azote ( $=0,1627 \text{ nm}^2/\text{molécule}$ ),

$m$  : la masse de l'échantillon (g),

$V_M$  : le volume molaire de l'azote à TPN ( $22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$ ).

### I.3.2. Mesure de la surface externe par la méthode t-plot

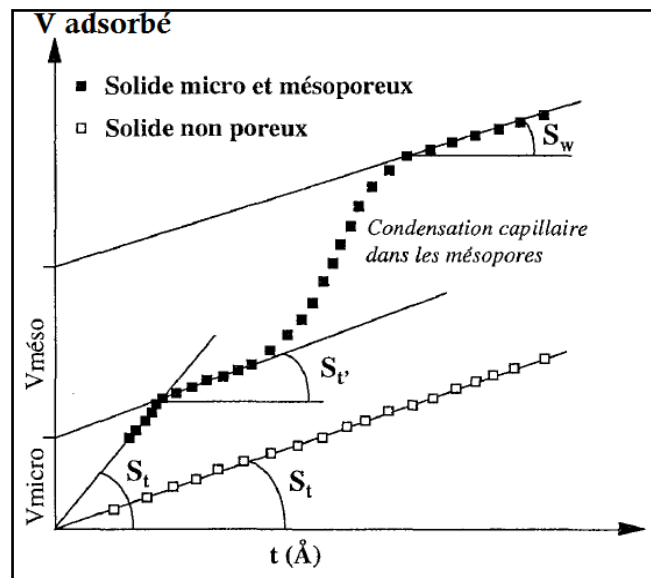
La microporosité d'un matériau argileux peut être déterminée par la méthode de De Boer (*De Boer et al., 1966*). Les micropores sont des pores ayant un diamètre entre 0 et 20 Å (*Prélot, 2001*).

Cette méthode connue sous le nom de t-plot, elle repose sur la représentation graphique de la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbant fixée par un matériau de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine. La pente de cette droite est proportionnelle à la surface totale du matériau. Cependant, l'écart de l'isotherme par rapport à la courbe standard du solide non poreux peut être interpréter alors comme un signe de condensation capillaire ou de présence d'une microporosité (figure 14).

Dans ce dernier cas, l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé, ce qui nous permet de déduire la valeur du volume microporeux.





**Figure 14:** Schéma de principe de la comparaison d'isothermes. Détermination des surfaces externes et des volumes poreux à l'aide de la méthode T-plot (Prélot, 2001).

De plus, la pente de cette droite (notée  $S(t)$ ) nous permet de déterminer directement la surface externe développée ( $a_{ext}$ ) c'est-à-dire la surface externe équivalent à un adsorbant non microporeux via la relation suivante (Rouquerol et al., 2003):

$$s(t) = \frac{a_{ext}}{(M/\rho)} \dots\dots\dots(36)$$

Si l'adsorbant est l'azote  $N_2$ ,  $M=28g/mol$  et  $\rho = 0,809g/cm^3$  (à 77 K). La relation de la surface externe devient donc:

$$a_{ext} = 0.0346. s(t)/\mu mole. g^{-1}. nm^{-1} \dots\dots\dots(37)$$

Alors par la méthode t-plot nous pouvons déterminer la surface externe et le volume microporeux en traçant la courbe de la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbant. De Boer et al. (1966) ont étudié l'adsorption de l'azote sur des oxydes métalliques et ont indiqué que les volumes poreux STP peuvent être transformés en volume géométrique à partir de la masse volumique de la forme condensée de l'adsorbant selon la relation :

$$V(cm^3 liq/g) = \frac{v_{gaz}(cm^3 STP/g).M}{\rho.V_{molaire}} \dots\dots\dots(38)$$

où

M : masse molaire de l'adsorbant et  $\rho$ , sa densité à la température d'adsorption.

$\rho_{N_2} = 0,808 \text{ g/cm}^3$  à 77K.

L'existence de la microporosité d'un tel matériau est confirmée par la différence positive entre les deux valeurs d'aire spécifique ( $S_{BET} - a_{ext} > 0$ ).

Les valeurs de l'épaisseur  $t$  peuvent être calculées à partir de la pression relative d'équilibre  $\left(\frac{P}{P_0}\right)$  en utilisant l'une des équations suivantes:

-Équation de Harkins et Jura :

$$t(\text{nm}) = \left[ \frac{0.1399}{0.034 - \text{Log}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.5} \dots\dots\dots(39)$$

-Équation de Halskey (F.H.H):

$$t(\text{nm}) = 0.354 \left[ \frac{-5}{\text{Log}\left(\frac{P}{P_0}\right)} \right]^{0.333} \dots\dots\dots(40)$$

### I.3.3. Méthode BJH (Barrett, Joyner et Halenda)

Cette méthode est souvent utilisée pour estimer la distribution de la taille des mésopores. Elle est basée essentiellement sur l'existence d'un phénomène de condensation capillaire dans les mésopores. Elle consiste à analyser pas à pas les isothermes d'adsorption-désorption de  $N_2$  à 77 K, de type IV, dont le palier de saturation est caractéristique d'un adsorbant mésoporeux, présentant une boucle d'hystérésis de type  $H_1$  ou  $H_2$ .

Cette méthode repose sur les hypothèses suivantes :

- La texture poreuse, supposée rigide, est constituée de mésopores indépendants et de géométrie bien définie ;
- L'adsorption multicouche se produit sur les parois des mésopores de la même façon que sur une surface plane.
- La loi de Kelvin est supposée applicable dans les mésopores : elle donne la relation entre la pression  $P$  à laquelle se condense un gaz dans un tube capillaire et le rayon de courbure  $r_K$  appelé «rayon de Kelvin» du ménisque liquide formé. Pour le  $N_2$  adsorbé à 77 K ; la loi de Kelvin s'écrit :

$$r_k(\text{nm}) = \frac{-0.415}{\log\left(\frac{P}{P_0}\right)} \dots\dots\dots(41)$$

- La condensation capillaire se produit dans les mésopores dont les parois sont déjà recouvertes d'une couche multimoléculaire dont l'épaisseur  $t$  dépend de la pression d'équilibre selon une loi définie empiriquement (nous utiliserons l'équation de Harkins et Jura dans l'application suivante) :
- On admet généralement que la surface de l'adsorbant déjà recouverte de  $N_2$  adsorbe est parfaitement mouillante, c'est-à-dire que l'angle de contact  $\theta$  est nul ( $\cos \theta = 1$ ) ;
- Dans le cas d'un pore cylindrique, le rayon des pores  $r_p$  est relié au rayon de Kelvin  $r_K$  par la relation :

$$r_p (nm) = r_k + t \dots \dots \dots (42)$$

Le principe de calcul repose sur les hypothèses suivantes :

- On considère que la branche de désorption est la plus représentative de l'équilibre qui existe entre le  $N_2$  restant à l'état gazeux et le  $N_2$  condense par capillarité.
- On considère que, a la pression relative d'équilibre pour laquelle on observe un palier de saturation sur l'isotherme d'adsorption-désorption, tous les mésopores sont remplis et l'apparition de ce palier est indispensable pour conclure a l'existence de mésopores.
- On relève alors sur la courbe de désorption les coordonnées d'un certain nombre de points pour des valeurs de pressions relatives décroissantes en prenant pour premier point celui qui correspond à la saturation des mésopores.
- On admet que la différence entre les quantités de gaz adsorbé lues sur la courbe de désorption pour les pressions d'équilibre  $P_{n-1}$  et  $P_n$  provient à la fois de l'évaporation du condensat capillaire et de la diminution de l'épaisseur de la couche multimoléculaire qui reste adsorbée dans les pores déjà vidés de leur condensat capillaire.

### ➤ Principe de calcul

Nous proposons trois catégories de mésopores cylindriques ayant des rayons  $r_{p,0}$ ,  $r_{p,1}$ ,  $r_{p,2}$ , remplis aux pressions relatives d'équilibre (notées  $p_0$ ,  $p_1$ ,  $p_2$ ). Soit  $p_0$  la pression relative à laquelle tous les mésopores sont saturés : elle correspond donc au premier point expérimental, relève sur la courbe de désorption, a partir de laquelle se fait la première étape de désorption.

\* **La première étape de désorption** est effectuée en diminuant la pression relative d'équilibre de  $p_0$  à  $p_1$ ; pour cette première étape, on définit une classe de mésopores caractérisée par le rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,1}$  tel que :

$$\bar{r}_{p,1} = (r_{p,0} + r_{p,1})/2 \dots \dots \dots (43)$$

De la même façon, on définira, pour la n<sup>e</sup> étape de désorption, une classe de mésopores ayant un rayon mésoporeux moyen  $\bar{r}_{p,n}$  tel que :

$$\bar{r}_{p,n} = (r_{p,n} + r_{p,n-1})/2 \quad \dots\dots\dots(44)$$

Dans la première étape, la quantité désorbée  $\delta \frac{n_1^a}{m^s}$  concerne uniquement l'évaporation du diazote qui était condensé par capillarité dans la première classe de mésopores, supposés cylindriques (de longueur  $\delta l_1$  et de rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,1}$  à la pression relative d'équilibre  $p_1$ , l'épaisseur de la couche multimoléculaire restant adsorbée sur les parois est  $t_1$ .

Le volume de liquide évaporé,  $\delta V_1^l = V_m^l \cdot \frac{n_1^a}{m^s}$

$V_m^l$  : est le volume molaire du diazote liquide à 77 K, occupait le volume :

$$\delta V_1^l = \pi(\bar{r}_{p,1} - t)^2 \cdot \delta l_1 \quad \dots\dots\dots(45)$$

La longueur  $\delta l_1$  de la première classe de mésopores qui ont un rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,1}$  peut s'exprimer à partir du volume poreux de cette première classe de mésopores, note  $\delta V_{p,1}$  :

$$\delta V_l = \delta V_{p,1} / \pi \bar{r}_{p,1}^2 \quad \dots\dots\dots(46)$$

On peut alors calculer la valeur du volume poreux de la première classe de mésopores

$$\delta V_{p,1} = \left[ \frac{\bar{r}_{p,1}}{\bar{r}_{p,1} - t} \right]^2 \cdot \delta V_1^l \quad \dots\dots\dots(47)$$

\* **Dans la seconde étape de désorption**, la quantité désorbée  $\delta \frac{n_1^a}{m^s}$ , correspondant à un volume liquide  $\delta V_2^l = V_m^l \cdot \frac{n_2^a}{m^s}$ , concerne non seulement l'évaporation du diazote qui était condensé dans la seconde classe de mésopores (de rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,2}$  mais aussi la diminution  $\delta t_2 = (t_1 - t_2)$  de l'épaisseur de la couche multi-moléculaire restant adsorbée dans les mésopores de la première classe.

Le volume de liquide désorbé, lié à la diminution  $\delta t_2$  de l'épaisseur de la multicouche adsorbée dans les mésopores de la première classe déjà vidés, recouvrait la surface d'un cylindre ayant un rayon  $\bar{r}_{p,1} - t_2$  ; on peut donc écrire :

$$\delta V_{t,2} = \delta t_2 \cdot 2\pi(\bar{r}_{p,1} - t) \cdot \delta l_1 \quad \dots\dots\dots(48)$$

Avec :

$\delta l_1$  : Longueur des mésopores de la première classe qui peut s'exprimer en fonction de leur rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,1}$  et de leur surface  $\delta a_{p,1}$  ;  $\delta l_1 = \delta a_{p,1} / 2\pi \cdot \bar{r}_{p,1}$  il vient alors :

$$\delta V_{t,2} = \left( 1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \cdot \delta t_2 \cdot \delta a_{p,1} \quad \dots\dots\dots(49)$$

La surface  $\delta a_{p,1}$  de la première classe de mésopores peut se calculer à partir du rayon  $\bar{r}_{p,1}$  et du volume poreux  $\delta V_{p,1}$  calculé précédemment :

$$\delta a_{p,1} = \frac{2\delta V_{p,1}}{\bar{r}_{p,1}} \dots \dots \dots (50)$$

Le volume de liquide dû uniquement à l'évaporation du condensat de la seconde classe de mésopores, de rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,2}$ , qui occupait un cylindre de rayon  $\bar{r}_{p,2} - t_2$  s'exprime en fonction du volume poreux de cette seconde classe  $\delta V_{p,2}$  selon :

$$\delta V_{p,2} \left[ \frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}} \right]^2 \dots \dots \dots (51)$$

Ainsi le volume total de liquide désorbé dans la seconde étape est :

$$\delta V_2^l = \delta V_{p,2} \left[ \frac{\bar{r}_{p,2} - t_2}{\bar{r}_{p,2}} \right]^2 + \left( 1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \cdot \delta t_2 \cdot \delta a_{p,1} \dots \dots \dots (52)$$

A partir de cette équation, on peut calculer la valeur du volume poreux des mésopores  $\delta V_{p,2}$  de la seconde classe, puisque la grandeur  $\delta V_2^l$  est déduite de la courbe de désorption et que le second terme du second membre de cette équation peut se calculer à partir de la valeur du volume poreux des mésopores de la première classe qui a été calculée précédemment.

On obtient ainsi le volume poreux total des mésopores qui ont un rayon poreux moyen  $\bar{r}_{p,2}$

$$\delta V_{p,2} = \left[ \frac{\bar{r}_{p,2}}{\bar{r}_{p,2} - t_2} \right]^2 \left[ \delta V_2^l - \delta t_2 \cdot \delta a_{p,1} \left( 1 - \frac{t_2}{\bar{r}_{p,1}} \right) \right] \dots \dots \dots (53)$$

\* **Dans la troisième étape de désorption**, les calculs sont conduits de la même façon que pour la seconde étape à la différence près que la diminution d'épaisseur de la couche multimoléculaire se produit dans tous les mésopores qui ont été préalablement vides de leur condensat capillaire. C'est pourquoi, pour la n<sup>e</sup> étape de désorption (avec n>2), il faudra calculer la surface totale concernant toutes les classes précédentes de mésopores (c'est-à-dire jusqu'à (n - 1)). On écrira alors :

$$\delta V_{p,n} = \left[ \frac{\bar{r}_{p,n}}{\bar{r}_{p,n} - t_n} \right]^2 \left[ \delta V_n^l - \sum_{i=1}^{n-1} \delta t_n \cdot \delta a_{p,i} \left( 1 - \frac{t_n}{\bar{r}_{p,i}} \right) \right] \dots \dots \dots (54)$$

### I.3.4. Critique de méthode BJH

Compte tenu des nombreuses hypothèses et approximations faites lors d'un calcul de répartition de taille des mésopores, il est sage de vérifier la cohérence des résultats obtenus.

Rappelons tout d'abord que ces calculs ne sont pleinement justifiés que lorsqu'ils ont été faits sur une isotherme de type IV, présentant une hystérésis du type H<sub>1</sub> ou H<sub>2</sub>, caractéristique d'un adsorbant mésoporeux ayant une texture rigide.

Dans ce cas, plusieurs observations peuvent permettre de juger de la représentativité de la distribution de taille des mésopores calculée :

- Les valeurs de la surface cumulative  $a_{cum}$  et de la surface BET,  $a_{BET}$  ne doivent pas différer de plus de 10 %.
- De même, les valeurs du volume cumulatif  $v_{cum}$  et du volume de liquide adsorbé à la saturation  $v_{sat}$  ne doivent pas différer de plus de 10 % ;
- Le rayon poreux le plus représentatif doit être du même ordre de grandeur que le volume poreux que l'on peut calculer à partir de la pression relative pour laquelle la branche de désorption a la plus grande pente.

\* Lorsque  $a_{cum} < a_{BET}$ , on peut penser que l'aire BET peut être due non seulement aux mésopores, mais aussi à des micropores qui ne sont pas pris en compte dans le calcul de l'aire cumulative. Dans ce cas, l'observation de l'allure de l'isotherme d'adsorption permet de vérifier cette hypothèse ; l'existence de micropores est confirmée si l'isotherme d'adsorption est une isotherme composite (I + IV).

Lorsque  $a_{cum} > a_{BET}$ , on peut se demander quelle est la signification du calcul BJH effectué. La première vérification consiste à regarder l'allure de l'isotherme d'adsorption-désorption.

Si l'hystérésis est du type H<sub>3</sub>, on peut supposer que la texture de l'adsorbant n'est pas rigide et gonfle dans le diazote liquide. Dans ces conditions, le résultat des calculs n'a plus aucune signification physique.

L'hystérésis du type H<sub>2</sub> est généralement interprétée par l'existence de pores en intercommunication. Ainsi ce type d'hystérésis peut-il être obtenu dans le cas de solides poreux préparés par compactage de sphères. Dans ces conditions, la géométrie des pores est plus difficile à modéliser et à relier à l'équation de Kelvin. Cependant, le calcul BJH effectuée.

#### **I.4. Protocole d'adsorption des métaux lourds par Mg-Al-D2EHP**

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, on place une masse  $m = 50$  mg de l'hydrotalcite dans une solution de 50 ml des métaux lourds dont la concentration est connue dans chaque erlenmeyer.

Les erlenmeyers ont été ensuite fermés, placés dans un bain thermostat, réglé à la température voulue ( $25 \pm 2 \text{ C}^\circ$ ) et agité de façon régulière pendant un temps de contact nécessaire pour l'équilibre.

Les mélanges ont été enfin centrifugés, et les surnageants ont été alors centrifugés et par la suite, analysés dans les mêmes conditions par *spectroscopie d'absorption atomique (SAA)* à la longueur d'onde maximale appropriée ( $\lambda_{\text{max}}$ ) pour chaque métal.

### **I.5. Préparation des solutions mères**

Dans ce travail, nous avons utilisé l'eau distillée provenant de l'unité de l'ENEPAC de Sétif. Cette eau est caractérisée par un pH entre 5,5 et 6,8 et une conductivité électrique inférieure à  $5 \mu\text{S/cm}$ .

#### **I.5.1. Solution mère du $\text{Cu}^{2+}$**

Une solution mère de cuivre à  $1 \text{ g/l}$  dans l'eau bidistillée a été préparée par utilisation du sulfate de cuivre hydraté ( $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire  $249,69 \text{ g/mole}$ . Ensuite, les solutions filles ont été préparées par dilution de la solution mère à des proportions différentes pour leur utilisation dans les essais d'adsorption.

#### **I.5.2. Solution mère du $\text{Co}^{2+}$**

Une solution mère de  $\text{Co}^{2+}$  à  $1\text{g/l}$  a été préparée en utilisant une quantité appropriée de chlorure de cobalt (II) hydraté ( $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) dans de l'eau distillée. Les différentes concentrations utilisées dans le cadre des essais d'adsorption ont été obtenues par dilution.

#### **I.5.3. Solution mère du $\text{Ni}^{2+}$**

La solution mère de  $\text{Ni}^{2+}$  a été préparée ( $1\text{g/l}$ ) par dissolution d'une quantité appropriée de chlorure de nickel (II) hydraté ( $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) de masse molaire  $129,6 \text{ g/mole}$  dans de l'eau distillée. Nous diluons dans différentes proportions pour préparer d'autres solutions utilisées dans les essais d'adsorption.

## I.6. Méthodes de dosage

### I.6.1. Dosage des éléments métalliques

La spectrométrie d'absorption atomique (SAA) est une technique d'analyse très précise. Elle est largement utilisée pour le dosage des métaux lourds surtout à l'état de traces. La concentration des ions des métaux étudiés dans les solutions préparées a été mesurée par spectrométrie d'absorption atomique (SAA) à l'aide d'un spectrophotomètre à émission de flamme de type Analytik Jena SAA nova A 350 au département de génie des procédés à l'université de Laghouat (figure 15). La concentration résiduelle des ions métalliques est mesurée à une longueur d'onde spécifique pour chaque élément.



**Figure 15:** Appareil d'absorption atomique utilisé pour le dosage du cuivre.

### I.6.2. Principe de la méthode SAA

Cette technique est basée sur le fait d'un générateur de photons dont la fréquence correspond au métal à doser. L'ionisation des atomes générée par un atomiseur se fait par absorption d'un rayonnement lumineux de longueur d'onde donnée. Ces atomes passent du niveau fondamental  $E_0$  au niveau énergétique excité  $E_n$  et le nombre de photons absorbés dans ce rayonnement incident peut être relié à la concentration de l'élément à doser par la relation (Rodier *et al.*, 2009):

$$A = k \cdot C \dots\dots\dots (55)$$

avec : A = absorbance,

C = concentration du métal à doser dans la solution.

k = coefficient spécifique pour chaque élément.



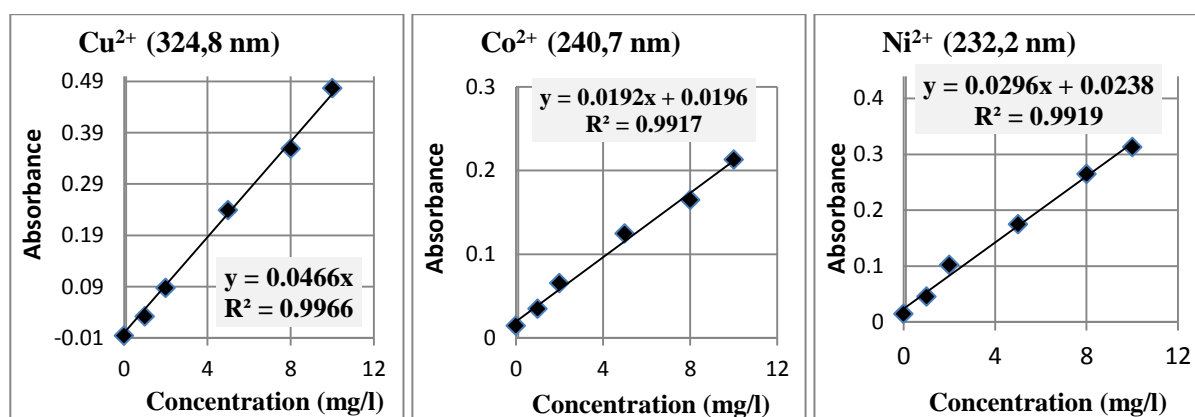
### ❖ Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage pour les trois éléments étudiés a été obtenue en mesurant par SAA l'absorbance en fonction des concentrations connues. La droite obtenue avec un bon coefficient de corrélation (proche de l'unité) servira par la suite à la détermination des concentrations inconnues à partir des valeurs de l'absorbance via l'équation de la droite linéaire.

Les courbes d'étalonnage des trois métaux étudiés sont représentées dans la figure 14 dont les données sont regroupées dans le tableau 12.

**Tableau 12:** Résultats de la courbe d'étalonnage pour le dosage du  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  par SAA.

[Cu <sup>2+</sup> ] (mg/l)	0	1	2	5	8	10
Absorbance à 324,8 nm	-0,00569	0,03184	0,0874	0,2387	0,3583	0,4765
[Co <sup>2+</sup> ] (mg/l)	0	1	2	5	8	10
Absorbance à 240,7 nm	0,01445	0,03491	0,06518	0,1247	0,1647	0,2129
[Ni <sup>2+</sup> ] (mg/l)	0	1	2	5	8	10
Absorbance à 232,2 nm	0,01445	0,04491	0,1018	0,1747	0,2647	0,3129



**Figure 16:** Courbes d'étalonnage pour le dosage des ions métalliques par SAA.

### I.7. Protocole des essais d'adsorption

Les essais d'adsorption ont été réalisés en réacteur statique (batch) pour évaluer l'effet des paramètres : temps d'agitation, pH, concentration initiale du métal.

Dans ce travail, nous testons l'LDH préparée  $\text{Mg}_2\text{Al-D2EHPA}$  comme adsorbant.

Nous avons effectué nos essais de sorption pour chaque élément séparément par la mise en contact de la solution du métal avec une quantité de l'argile dans des boîtes en polyéthylène de 50 mL dans des conditions bien déterminées (pH, température...etc).

Les solutions à analyser sont filtrés sous vide à l'aide d'une membrane d'acétate de cellulose à 0,45 µm de porosité.

L'efficacité d'adsorption a été évaluée par le calcul de la quantité adsorbée du métal ( $q_{ads}$ ), qui est donnée par la relation suivante :

$$q_{ads} = ((C_0 - C_e)/m) \cdot V \dots\dots\dots(56)$$

avec,  $C_0$ : concentration initiale de l'élément étudié (mg/l),

$C_e$ : concentration résiduelle de la substance à l'équilibre (mg/l),

$m$  : masse de l'argile (g),

$V$  : volume de la solution (l).

### I.7.1. Cinétique d'adsorption (Temps d'agitation)

L'étude cinétique nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur la rétention les éléments métalliques sur l'argile. Cette étude s'effectue par le suivie de la quantité adsorbée du métal au cours du temps d'agitation (entre 0 et 300 minutes) à une température ambiante.

La concentration pour les trois métaux a été fixée à 100 mg/l, le volume des solutions (50 ml), la masse d'adsorbant (50 mg). Le pH initial des solutions est maintenu constant à une valeur de 5,0 (pour le cuivre), 7,0 (pour le cobalt) et 6,0 (pour le Nickel).

### I.7.2. Influence de pH

Le pH du milieu joue un rôle très important dans les mécanismes d'adsorption des métaux, il affecte non seulement la charge de la surface de l'adsorbant mais aussi la spéciation du métal. L'adsorption des éléments étudiés a été effectué dans le domaine de pH variant de 2 jusqu'à 9 dont la concentration initiale est fixée à 100 mg/l. La valeur de pH initiale est ajustée par des solutions de l'hydroxyde de sodium (0,1M) ou de l'acide chlorhydrique (0,1M).

### I.7.3. Isotherme d'adsorption

Pour étudier l'isotherme d'adsorption des métaux étudiés, nous avons exploitée les données des essais de la variation de la concentration initiale du métal. Nous avons fais varier la teneur initiale du métal entre 2 et 200 mg/l en fixant la masse d'argile à 50 mg. Les essais ont été

réalisés à la température ambiante sous une agitation constante (à pH fixe selon l'élément étudié).

L'isotherme expérimentale de chaque métal est représentée en traçant la courbe :  $q_e = f(c_e)$ .

avec,  $q_e$ : quantité adsorbée à l'équilibre de l'élément étudié (mg/l),

$C_e$ : concentration résiduelle du métal à l'équilibre (mg/l),

### **I.8. Conclusion**

À partir ce chapitre, nous avons essayé de donner les caractéristiques des réactifs et des appareils utilisées que ce soit pour la préparation et la caractérisation des adsorbants ou pour la réalisation des essais d'adsorption.

Nous avons commencé par une description de la préparation des phases HDLs, leurs modifications et les différentes techniques utilisées pour l'identification des matériaux synthétisés, puis nous avons expliqué le dosage et la préparation de la solution mère des trois métaux étudiés.

En fin, nous avons terminé par la description des essais d'adsorption pour l'élimination des éléments métalliques étudiés dans les solutions préparées.

**Chapitre II**  
***Caractérisations des hydroxydes  
doubles lamellaires (HDLs)***

## ***Caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)***

### **II.1. Introduction**

Les argiles anioniques de type hydrotalcite font l'objet d'intérêt croissant dans divers domaines. Il existe plusieurs méthodes de synthèse des LDHs à savoir la co-précipitation, l'échange anionique et la reconstruction.

Ce chapitre a pour objectif de présenter les résultats obtenus concernant la préparation de différentes phases de l'hydrotalcite étudiées et leurs interactions avec l'agent extractant (D2HPA). Afin de déterminer les propriétés structurales et texturales des matériaux préparés, plusieurs méthodes physico-chimiques tels que la diffraction des rayons X, FTIR, BET, MEB et EDX ont été utilisées.

### **II.2. Caractérisation des phases Mg-Al-HDLs**

#### **II.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)**

La diffraction des rayons X a pour but de déterminer la structure cristalline et la pureté des matériaux. L'identification des distances interlamellaire se fait par la mesure des angles de diffraction selon les plans cristallins.

Les résultats donnés par la figure 17 représentent les spectres des rayons X des échantillons Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-cal (calcinée). Le diffractogramme de Mg-Al-CO<sub>3</sub> est typique de la phase hydrotalcite. Ce qui présente des réflexions symétriques et étroits pour les plans basaux (00l) et les réflexions asymétriques des plans non basaux (0kl). Ce résultat montre que le matériau synthétisé est constitué d'une seule phase cristalline révélant une orientation préférentielle dans la direction du plan (00l).

La distance basale ou l'espace interfoliaire ( $d_{003}$ ) de Mg-Al-CO<sub>3</sub> est égale de 7,65 Å, cette valeur dans l'ordre des valeurs rapportées dans des études similaires (*Bascialla et Regazzoni, 2008 ; Zhao et al., 2011*). La distance basale est déterminée généralement par la somme de

l'épaisseur des feuillets de type brucite (4,78 Å et de la taille de l'anion interfeuillelet (Miyata, 1983). La taille de l'anion intercalé (carbonates) est proche de 2,87Å (en soustrayant la distance interfeuillelet et l'épaisseur de la feuille brucite). Plusieurs travaux suggèrent que les anions carbonates (CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>) s'orientent dans un plan parallèle au plan du feuillelet (Reichele, 1986). D'autre part les pics qui apparaissent à 2θ=23,32°, 34,79°, 39,31°, 46,55°, 60,83°, 62,24° correspondent à 3,82 Å (d006), 2,58 Å (d009), 2,30 Å (d015), 1,94 Å (d018), 1,52 Å (d110), 1,51 Å (d113). Ces résultats de caractérisation par DRX ont été trouvés par d'autres auteurs (Xu, et al., 2015, Zaghouane, 2012).

Comme l'hydrotalcite se cristallise selon une maille hexagonale, l'indexation de la maille se fait par la relation 46 donnant l'espace d<sub>hkl</sub> et les paramètres de la maille hexagonale :

Les paramètres de la maille **a** et **c** peuvent être calculés par les formules suivantes :

$$a = 2 d_{110} \dots\dots\dots (57)$$

$$c = d_{003} + 2 d_{006} + 3 d_{009} \dots\dots\dots (58)$$

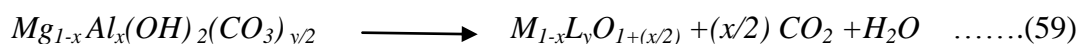
Nous cosignons dans le tableau ci-dessous les valeurs de différents paramètres de la maille de l' HDL Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

**Tableau 13:** Paramètres de maille de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub>.

<i>d<sub>hkl</sub></i>	<i>d<sub>003</sub></i>	<i>d<sub>006</sub></i>	<i>d<sub>009</sub></i>	<i>d<sub>110</sub></i>	<i>a = 2 d<sub>110</sub></i>	<i>c = d<sub>003</sub> + 2 d<sub>006</sub> + 3 d<sub>009</sub></i>
<b>Mg/Al</b>	7,65	3,82	2,58	1,52	3,04	23.03

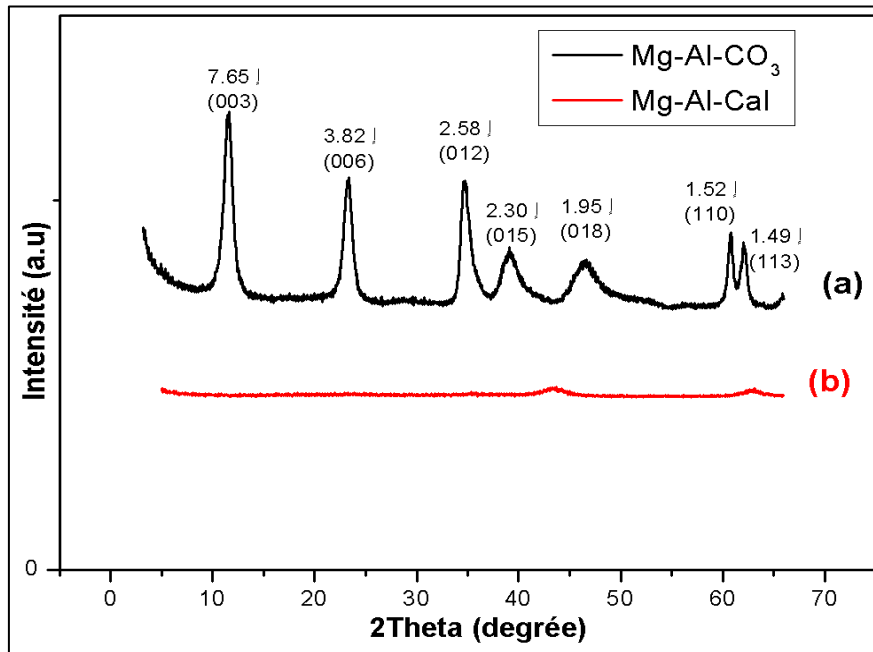
D'après ces résultats, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon et celles trouvées dans la littérature. (Millange et al.,2000 ; Kang et al., 1999).

Le spectre DRX de la phase Mg-Al-Cal calciné (figure 17b) montre la destruction du réseau cristallin par traitement thermique à 500°C, ceci est dû à la décarbonisation et dés hydroxylation suivant la réaction:



Après calcination de l'HDL, les ions carbonates et les molécules d'eau ont quitté l'espace interfoliaire, ce qui engendre la formation de nouvelle phase des oxydes mixtes (forme

spinelle). Ceci est confirmé par l'apparition des larges bandes à des grandes valeurs de l'angle  $2\theta$ .



**Figure 17:** Spectre de diffraction des rayons X de : (a) Mg-Al-CO<sub>3</sub>, (b) Mg-Al-Cal.

### II.2.2. FTIR des HDLs

Les spectres FTIR des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-cal sont représentés sur la figure 18. L'allure générale du spectre de l'HDL non calciné montre des bandes caractéristiques de l'hydrocalcite avec des anions carbonate intercalés dans l'espace interfoliaire, similaires aux spectres FTIR cités dans la littérature (figure 18a). La large bande entre 3100 et 3700 cm<sup>-1</sup> est due au mode de vibration des groupes O-H de la couche d'hydroxyde métallique et des molécules d'eau situés dans l'espace interfeuillet (*Kloprogge et al, 2002*). Le faible pic apparaît à 1635 cm<sup>-1</sup> peut être attribué à la vibration d'élongation des molécules H<sub>2</sub>O de l'espace interfeuillets (*Zhao et al., 2011*). Les anions carbonates libres présentent trois modes de vibrations ( $\nu_3$ ), ( $\nu_2$ ), ( $\nu_4$ ) qui apparaissent à 1415cm<sup>-1</sup>, 880 cm<sup>-1</sup> et 680 cm<sup>-1</sup>, respectivement (*Costa et al., 2008*). Tandis que, les carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire de l'HDL montrent un décalage vers des faibles valeurs de longueur d'onde (*Cavani et al., 1991*). Dans notre cas, les bandes de carbonates apparaissent 1365 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_3$ ), 862 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_2$ ), 675 cm<sup>-1</sup> ( $\nu_4$ ). Les bandes apparaissent à 561 et 439cm<sup>-1</sup> représentent des bandes de déformation M-O et M-O-M.

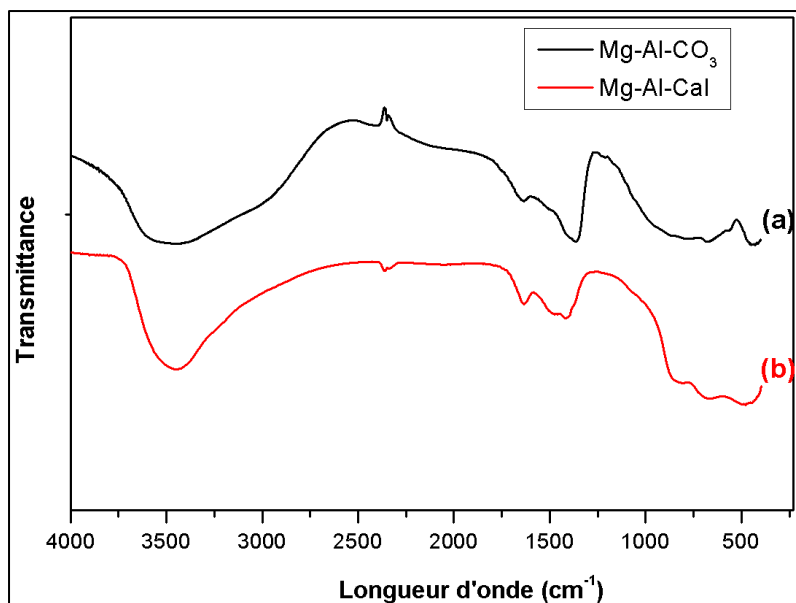


Figure 18 : Spectre FTIR de : (a) Mg-Al-CO<sub>3</sub>, (b) Mg-Al-Cal.

### II.2.3. Surface spécifique (BET)

Les isothermes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des échantillons de Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-cal sont représentées sur la figure 19. Selon la classification IUPAC ces courbes montrent une isotherme de type IV avec des boucles d'hystérésis de H<sub>3</sub> indiquant une structure mésoporeuse des phases LDH étudiées.

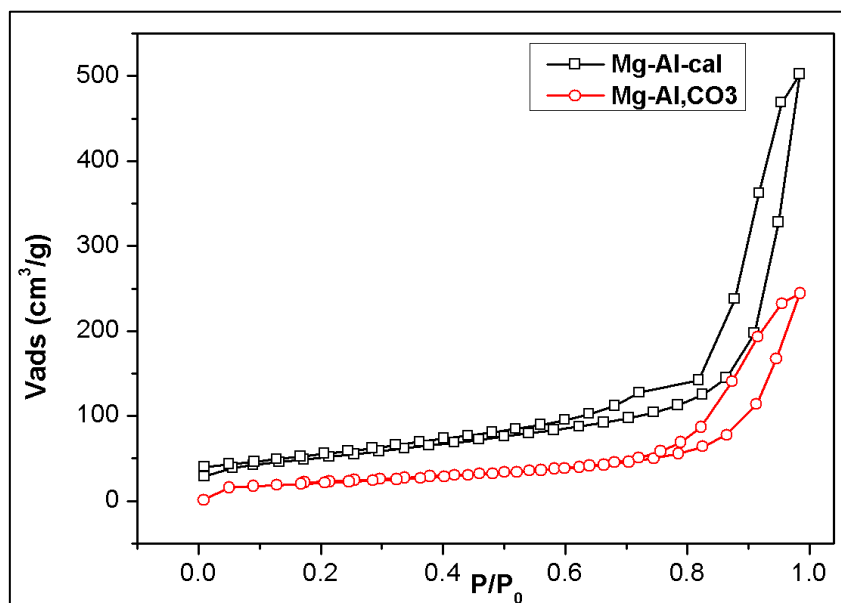


Figure 19: Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des échantillons de Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-cal.



Les résultats obtenus ont montré que la surface spécifique de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> est  $S_{\text{BET}} = 80,38 \text{ m}^2/\text{g}$ , cette valeur est dans la gamme (20 à 85 m<sup>2</sup>/g) pour des valeurs typiques de  $S_{\text{BET}}$  des LDH (*Ralla et al., 2011*). Les mesures BET ont montré également que la surface spécifique de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> passe de 80,38 m<sup>2</sup>/g à 182,57 m<sup>2</sup>/g après calcination à 500 ° C. Cette augmentation de la porosité de Mg-Al-calcinée peut s'expliquer par la perte des molécules d'eau des ions CO<sub>3</sub><sup>-2</sup>.

Les valeurs de la surface spécifique BET, le volume des pores, la taille des pores et la taille moyenne des particules sont résumés dans le tableau 14.

**Tableau 14:** Les propriétés texturales des échantillons de Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-Cal.

<i>Échantillon</i>	<i>Surface spécifique BET (m<sup>2</sup>/g)</i>	<i>Volume des pores (cm<sup>3</sup>/g)</i>	<i>Taille des pores (nm)</i>	<i>Taille moyenne des particules (nm)</i>
Mg-Al-CO <sub>3</sub>	80,38	0,38	15,16	74,65
Mg-Al-Cal	182,57	0,78	16,21	32,86

#### II.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Le MEB est une technique qui permet d'étudier l'état de surface du matériau par observation directe (images) et d'en déduire la rugosité de la surface, la taille des particules, la taille des pores...etc.

L'image MEB de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> est représentée sur la figure 20. L'étude morphologique de la phase HDL indique des particules en forme de plaques avec une distribution irrégulière.

L'analyse élémentaire présentée par les données de l'EDAX de l'HDL étudiée est indiquée sur la figure 21. Cette analyse montre un pourcentage important de l'oxygène et du carbone. De plus, le rapport Mg/Al=2,05 est très proche du rapport théorique qui est égale à 2, ceci montre également que le matériau préparé correspond bien à une phase HDL typique.

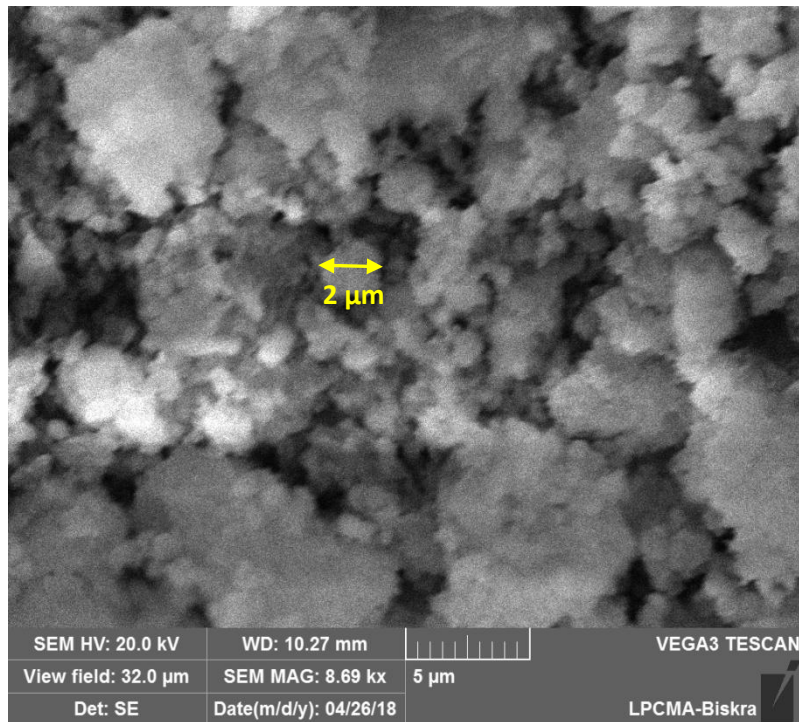


Figure 20: Image MEB de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub>

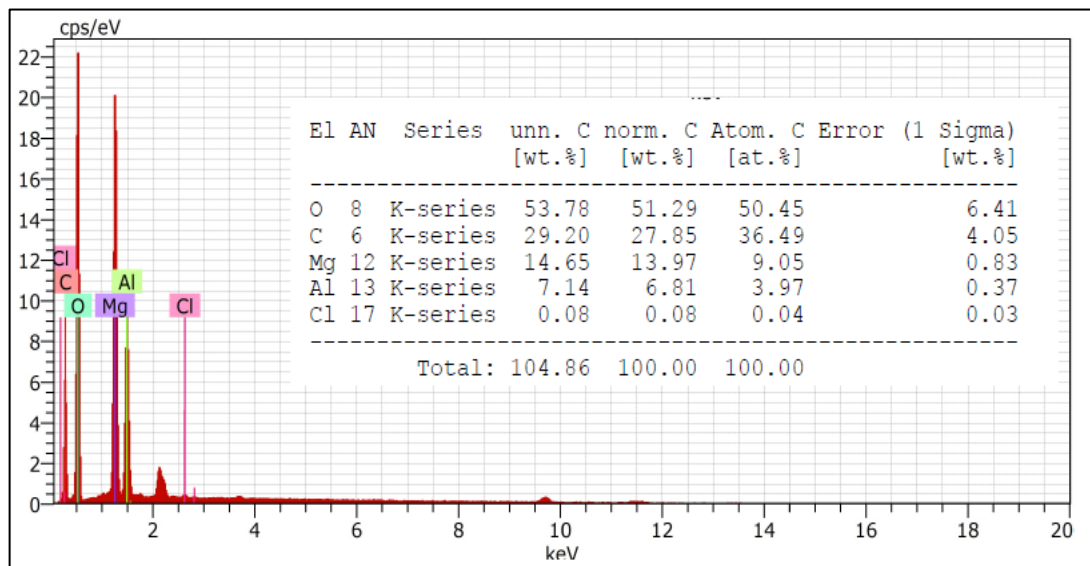


Figure 21: Spectre EDAX de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub>

### II.3. Étude de l'interaction HDL-organophile

#### II.3.1. Effet de pH et de concentration de l'organophile

L'étude de l'interaction de l'organophile DE2HPA avec l'argile étudiée a été effectuée comme suit : une quantité de Mg-Al-calcinée est dispersée dans la solution de tensioactif sous agitation constante (200 tr / min) pendant 24 heures (Xu *et al.*, 2015). Ensuite, on fait barboter la suspension avec du gaz N<sub>2</sub> à une température ambiante, puis on sépare les résidus. Ce dernier a été lavé trois fois avec de l'eau désionisée et séché à l'étuve à une température de 65 ° C. Finalement, la poudre de Mg-Al-D2EHPA obtenue sera caractérisée et utilisée dans le cadre des essais d'adsorption pour l'élimination des métaux lourds.

Nous avons basé sur les spectres DRX et FTIR pour confirmer le changement dans la structure de l'HDL calcinée après intercalation de l'organophile DE2HPA dans l'espace interfoliaire. Ceci est influencé par le pH de la solution et de la concentration de l'organophile. La gamme de pH a été choisie en prenant en considération la stabilité de l'argile synthétisée d'une part et de la déprotonation des molécules de tensioactif dans un milieu basique de NH<sub>4</sub>OH d'autre part.

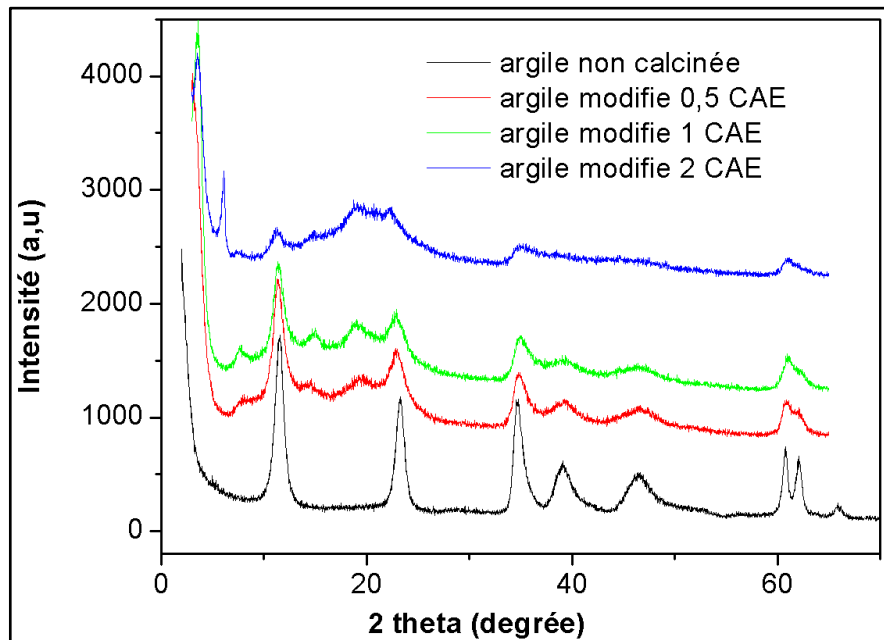
Après l'intercalation de l'organophile, l'HDL-calciné reprend sa structure originale (selon le mécanisme de l'effet de mémoire). Comme le DE2HPA a une structure différente de celle des carbonates, il y aurait un changement important dans la structure de l'HDL et plus précisément une augmentation de sa distance basale. Cette intercalation du DE2HPA va rendre la surface de l'argile organophile et hydrophobe. Ces propriétés permettront d'améliorer considérablement la capacité d'adsorption de l'argile vis-à-vis des composés organiques et inorganiques (You *et al.*, 2000, Chen *et al.*, 2009).

#### II.3.2. Interaction à pH= 9,3

Nous avons étudié l'interaction de l'organophile DE2HPA avec la phase HDL-calcinée. Le pH de la synthèse est maintenu 9,3 en étudiant trois concentrations de l'organophile à savoir 0,5, 1, 2 CEA (capacité d'échange anionique).

D'après les spectres DRX de la figure 22, nous pouvons constater que le spectre de la phase correspondant à 0,5 CEA DE2HPA est presque similaire à celui de la phase HDL non calcinée. Ceci montre que l'intercalation des ions d'organophile est presque nulle. Sur le même spectre,

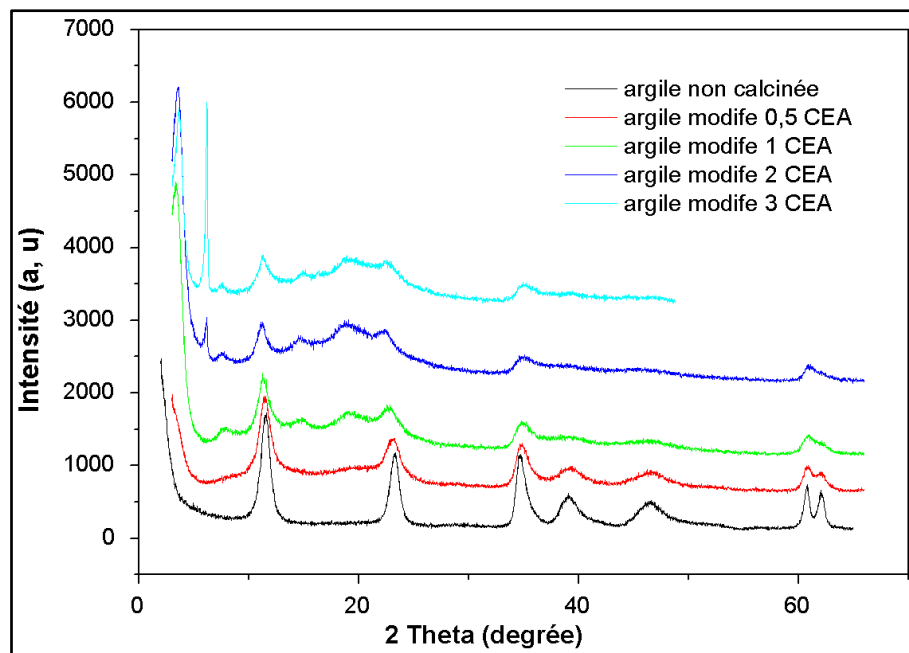
nous avons pu marquer l'existence des pics indiquant qu'il reste une quantité des ions carbonates dans l'interfeuille après calcination.



**Figure 22:** Spectres de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-DE<sub>2</sub>HPA à pH= 9,3.

### II.3.3. Interaction à pH= 10

L'intercalation de l'organophile DE<sub>2</sub>HPA a été étudiée cette fois-ci en fixant le pH de la solution à 10. Les spectres DRX des HDLs-organophile pour différentes concentrations de l'organophile sont résumés dans la figure 23.



**Figure 23:** Spectres de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-DE2HPA à **pH= 10**

Les spectres DRX ont indiqué que lorsque la concentration de l'organophile augmente il y'aurait une intercalation des ions D2EHPA. Ceci est apparu clairement en utilisant une concentration au-delà 1CEA (à pH= 10).

L'intercalation (diffusion dans l'interfeuille) des ions de DE2HPA est confirmée par l'augmentation de l'espace interfoliaire de 7,63 Å à 26,27Å°. Cette valeur est plus élevée que celle rapporté par *Costa et al. (2008)* pour le D2EHPA intercalé, ces auteurs indiquent également qu'un arrangement en monocouche des ions d'organophile correspond à une distance basale ( $d_{003}$ ) de 15,2 Å.

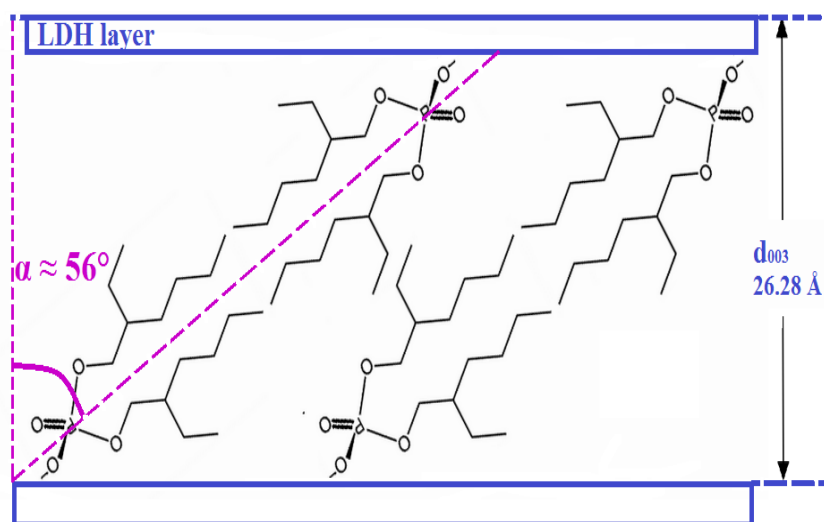
Ces résultats nous laissent de penser qu'un agencement bicouche des ions de tensioactif dans l'espace interfoliaire peut être formé (*Rouahna et al., 2018*). L'espace basal de l'HDL intercalé avec des espaces bi-moléculaires peut être calculé en utilisant l'équation suivante (*Meyn et al., 1993*) :

$$d_L(\text{Å})=14,2+2,54 n_c \cdot \sin \alpha \dots\dots\dots (60)$$

avec :

$d_L$  (nm) est l'espacement basal,  $nc$  est le nombre d'atome de carbone dans la chaîne principale d'alkyle de D2EHPA.  $\alpha$  est l'angle d'inclinaison de la chaîne alkyle par rapport à la normale de la feuille de HDL. D'après *Meyn et al. (1990)*, la valeur de cet angle a été trouvée de  $56^\circ$ .

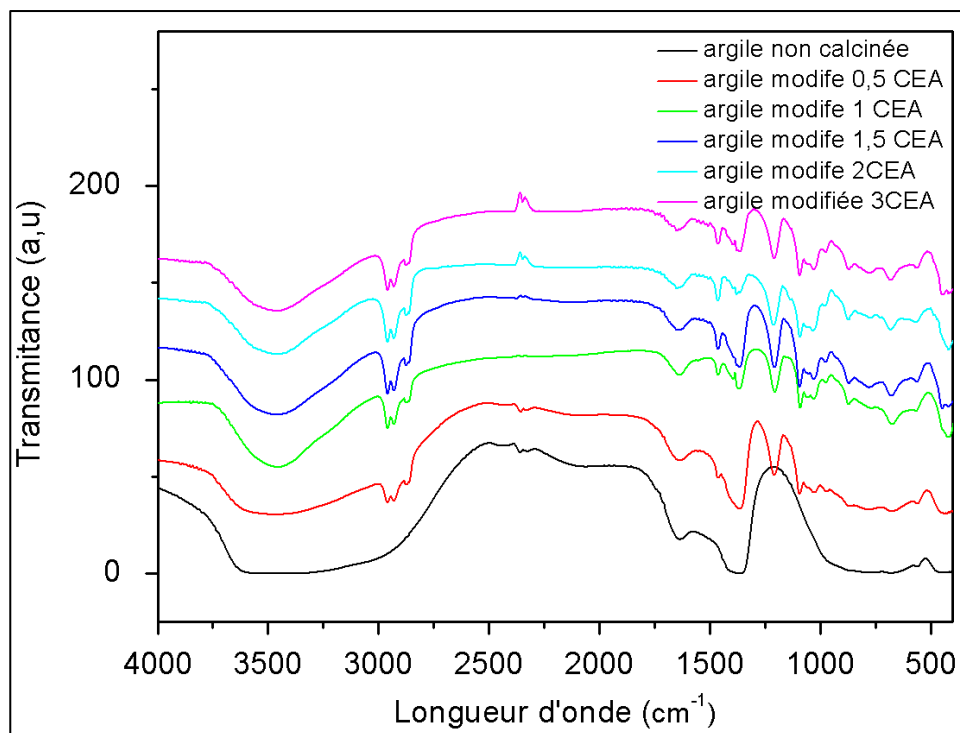
La valeur théorique de l'espace interlamellaire calculé par l'équation précédente est de l'ordre de  $26,28 \text{ \AA}$ , ce qui confirme l'hypothèse de l'arrangement bicouches des molécules de DE2HPA tel que schématisé sur la figure 24 (*Rouahna et al., 2018*).



**Figure 24:** Schéma de l'agencement des ions de D2EHPA dans l'espace interlamellaire de l'HDL.

Tous ces résultats peuvent être confirmés également par l'analyse infra-rouge de la phase Mg-Al-DE2HPA pour différentes concentrations de l'organophile (à pH 10).

Les résultats de caractérisation FTIR des échantillons Mg-Al-DE2HPA pour différentes concentrations de l'organophile sont illustrés par la figure 25. L'intercalation des ions de DE2HPA est interprétée par l'apparition de nouveaux pics sur les spectres des phases organophyloques pour toutes les concentrations étudiées. Ceci s'accompagne par une diminution des pics caractérisant les ions carbonates et les molécules d'eau de l'espace interfeuillet.

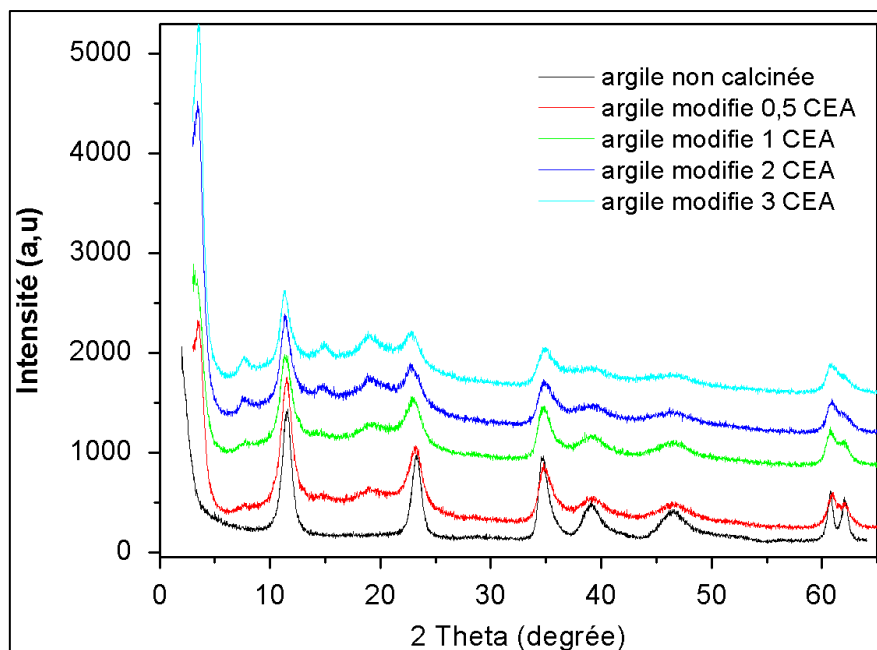


**Figure 25:** Spectre FTIR des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-DE2HPA à pH= 10.

L'incorporation d'ions D2EHPA dans l'espace interfoliaire s'explique par les bandes de vibration d'élongation C-H de la chaîne alkyle à 2955, 2929 et 2874  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, des pics apparus à 1210, 1085 et 1031  $\text{cm}^{-1}$  ont été attribués au mode de vibrations (P-O) et (P = O) du groupement phosphate (Costa *et al*, 2008). Les pics observés à 1635  $\text{cm}^{-1}$  et 1365  $\text{cm}^{-1}$  peuvent indiquer la présence de molécules H<sub>2</sub>O et des ions carbonate restantes, respectivement, dans l'espace interlamellaire.

#### II.3.4. Interaction à pH= 12

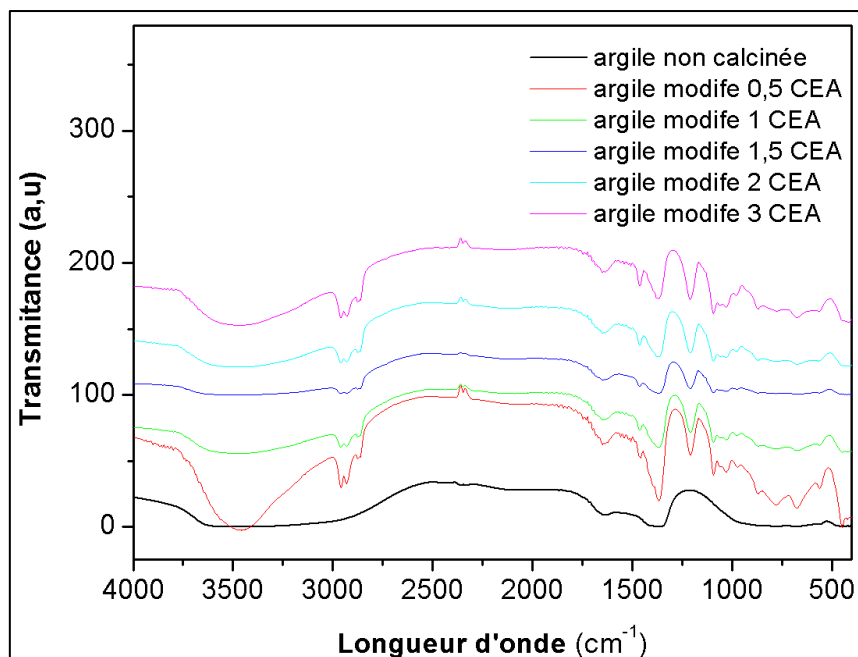
De même manière que l'essai précédent, l'interaction tensioactif-HDL a été étudiée à pH 12 pour différentes concentrations de D2EHPA. Les spectres DRX des HDLs-organophile pour différentes concentrations de l'organophile sont résumés dans la figure 26.



**Figure 26:** Spectres de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-DE2HPA à **pH= 12**

Les spectres présentés sur la figure 25 indiquent que l'intercalation des ions D2EHPA est apparue clairement en utilisant une concentration de 1 CEA de l'organophile. Ceci est confirmé toujours par l'augmentation de l'espace interfoliaire. Les spectres obtenus à pH= 12 sont presque similaires à ceux obtenus à pH= 10. La distance basale du plan ( $d_{003}$ ) confirme l'arrangement bicouches des molécules de DE2HPA dans l'espace interfeuillet. Selon *Meyn et al. (1990)*, les ions d'organophile s'arrangent dans l'interfeuillet suivant un angle de  $56^\circ$ . Les analyses FTIR des échantillons Mg-Al-DE2HPA à pH= 12 (pour différentes concentrations de l'organophile) sont données par la figure 27.





**Figure 27:** Spectre FTIR des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-DE2HPA à pH= 12

Comme le cas des spectres obtenus à pH= 10, nous pouvons observer la diminution des pics caractérisant les carbonates et les molécules d'eau de l'interfeuillet. Ceci s'accompagne également par l'apparition de nouveaux indiquant des bandes de vibration d'élongation C-H de la chaîne alkyle et des vibrations (P-O) et (P=O) du groupement phosphate (*Costa et al, 2008*).

### Remarque

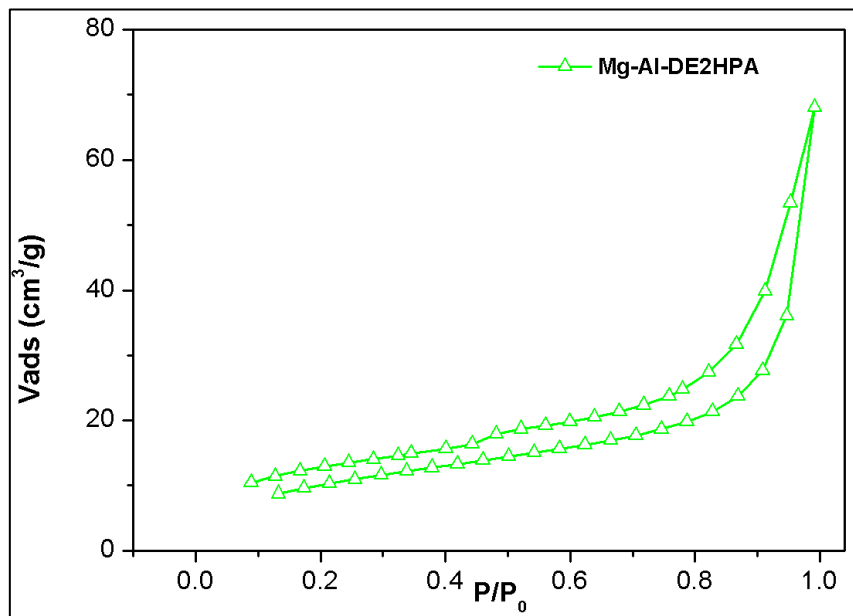
Vu que l'HDL synthétisée reste stable à pH= 10 et que l'intercalation des ions DE2HPA apparaît clairement à partir d'une concentration de 1CEA. La phase HDL retenue pour le reste du travail est l'HDL préparé à pH= 10 avec une concentration de 1CEA (nommée Mg-Al-DE2HPA).

## II.4. Caractérisation de l'HDL-DE2HPA (1CEA)

### II.4.1. Surface spécifique (BET) de l'HDL-DE2HPA (1CEA)

Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote de la phase Mg-Al-DE2HPA est donnée par la figure 28. Cet isotherme correspond à l'isotherme de type IV selon la classification de

IUPAC. La boucle d'hystérésis est de type H<sub>3</sub>, ce qui indique une structure méso-poreuse de la phase LDH modifiée.



**Figure 28:** Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> de la phase Mg-Al-DE2HPA.

La mesure BET a indiqué que la surface spécifique de la phase Mg-Al-calcinée diminue de 182,57 m<sup>2</sup>/g jusqu'à 38,07 m<sup>2</sup>/g. Cette diminution de la surface spécifique de l'HDL modifiée (Mg-Al-DE2HPA) est attribuée à l'agrégation des ions D2EHPA dans l'espace interfeuillet. Les mêmes remarques ont été rapportées par *You et al. (2002)*.

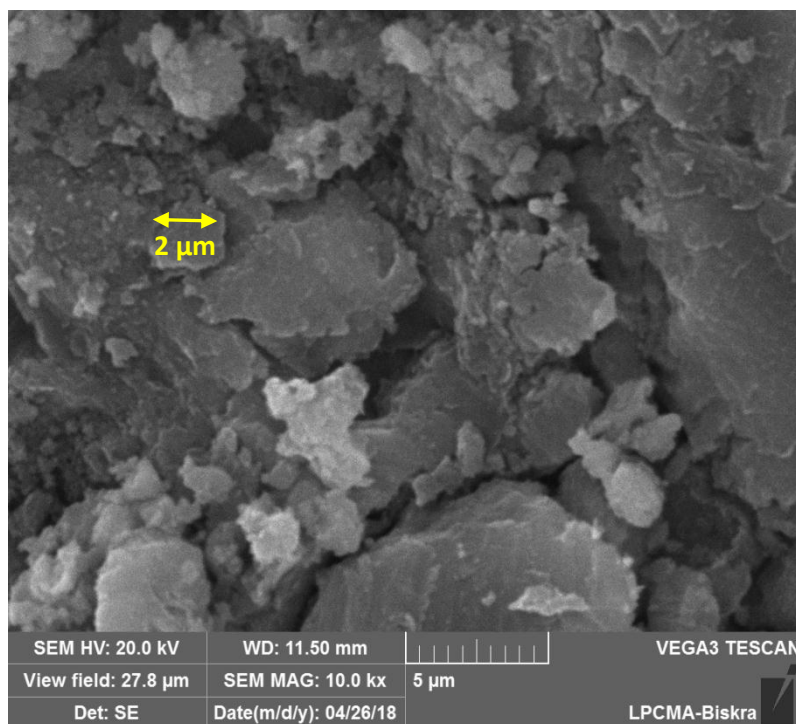
Les valeurs de surface spécifique BET, le volume des pores, la taille des pores et la taille moyenne des particules des phases Mg-Al-CO<sub>3</sub>, Mg-Al-cal et Mg-Al-DE2HPA sont résumés dans le tableau 15.

**Tableau 15.** Les propriétés texturales des échantillons de Mg-Al-CO<sub>3</sub> et Mg-Al-Cal et Mg-Al-DE2HPA.

Échantillon	Surface spécifique BET (m <sup>2</sup> /g)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Taille des pores (nm)	Taille moyenne des particules (nm)
Mg-Al-CO <sub>3</sub>	80,38	0,38	15,16	74,65
Mg-Al-Cal	182,57	0,78	16,21	32,86
Mg-Al-DE2HPA	<b>38,07</b>	<b>0,11</b>	<b>12,19</b>	<b>157,6</b>

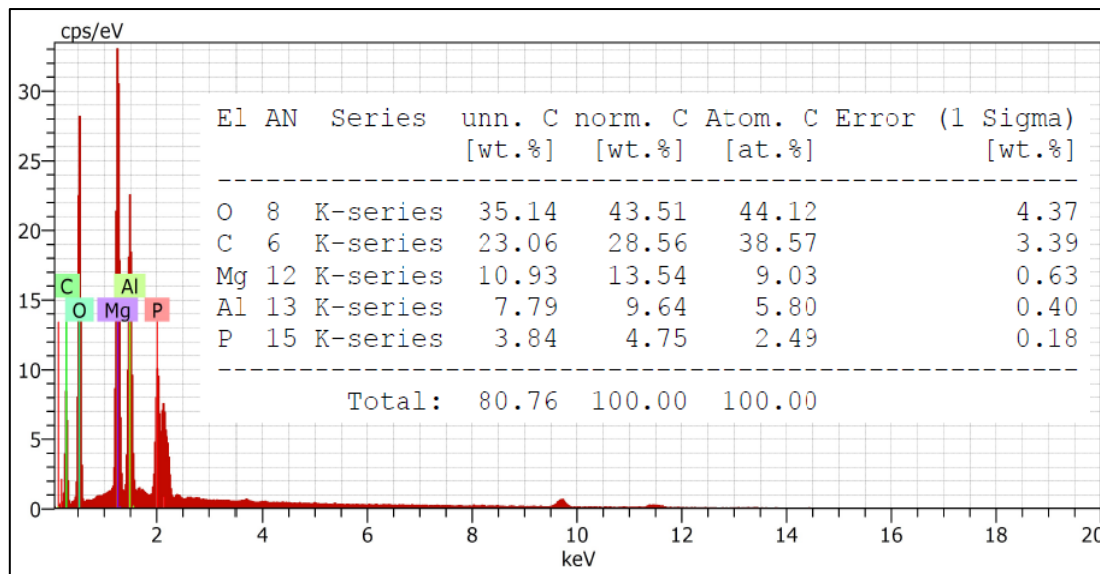
#### II.4.2. Image MEB de l'HDL-DE2HPA (1CEA)

L'image microscopique de la phase Mg-Al-DE2HPA est illustrée sur la figure 29. Les formes des particules de l'HDL modifiée semblent plus irrégulières en comparaison avec la phase non modifiée. L'épaisseur des plaquettes de l'HDL est d'environ quelques centaines de nanomètres et la dimension latérale des particules est d'environ 2 à 3  $\mu\text{m}$ . Selon *Costa et al., (2008)*, une particule d'une épaisseur de 400 nm et de distance basal de 0,76 nm peut contenir environ 500 feuillettes de type brucite. L'augmentation de la taille des feuilles d'hydroxyde de métal est attribuée à l'élargissement de la distance interlamellaire par l'intercalation des molécules de l'organophile.



**Figure 29:** Image MEB de la phase Mg-Al-DE2HPA.

L'analyse EDAX de l'HDL modifiée est représentée par la figure 30. Le spectre EDAX de la phase Mg-Al-DE2HPA montre l'existence d'un pourcentage important du phosphore de l'organophile. Nous pouvons également remarquer une diminution des taux des autres éléments (oxygène, carbone, magnésium, aluminium).



**Figure 30:** Spectre EDAX de la phase Mg-Al-DE2HPA.

## II.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats de la préparation de différentes phases de l'HDL étudiée et leurs interactions avec l'organophile (DE2HPA) ont montré que les phases préparées correspondent bien à l'HDL (rapport Mg/Al $\approx$ 2). La modification de l'HDL calcinée se fait par intercalation des ions DE2HPA dans l'interfeuille de l'HDL, ce qui est confirmé par différentes techniques de caractérisation. L'intercalation des ions du tensioactif dans l'espace interfoliaire influe sur les caractéristiques texturales et structurales de l'HDL. Les résultats ont montré également que le pH et la concentration de tensioactif affectent le mécanisme de l'intercalation.

La phase Mg-Al-DE2HPA synthétisée à pH 10 avec une concentration de DE2HPA de 1CEA a été choisie pour effectuer des applications d'adsorption des métaux lourds dans le reste du travail.

**Chapitre III**  
***Élimination des métaux lourds par  
les hydroxydes doubles lamellaires  
(HDLs)***

## ***Élimination des métaux lourds par l'hydroxyde double lamellaire modifié***

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

Comme mentionné dans l'étude bibliographique, les HDLs assurent une capacité d'adsorption très importante d'une gamme large de polluants toxiques d'origine minérale et organique. Ces argiles présentent une surface spécifique importante et une bonne capacité d'échange anionique (CEA). Afin d'améliorer les propriétés sorptionnelle des LDHs, différents modifications peuvent être effectuées tels que le traitement par des tensioactifs anioniques. Ce type de modification peut rendre la surface de l'argile anionique organophile et hydrophobe. Ces argiles peuvent être utilisées par la suite comme adsorbant pour élimination que ce soit des cations et des composés organiques.

Au cours de ce chapitre, nous allons présenter les résultats des essais d'adsorption des métaux étudiés à savoir : cuivre ( $\text{Cu}^{2+}$ ), cobalt ( $\text{Co}^{2+}$ ) et le nickel ( $\text{Ni}^{2+}$ ). Les solutions traitées sont des solutions synthétiques de l'eau distillée. La phase Mg-Al-D2EHPA (HDL-organophile) a été testée comme adsorbant pour la rétention des métaux étudiés. Différents paramètres affectent l'adsorption tels que le temps d'agitation, pH de la solution, dose de l'HDL introduite, concentration initiale du métal) ont été étudiés. De plus, quelques modèles étudiant la cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption.

### **III.2. Adsorption du cuivre par Mg-Al-D2EHPA**

#### **III.2.1. Etude cinétique**

Dans cette partie, nous avons étudié l'application des phases HDLs préparés dans l'adsorption des ions de cuivre. Des essais en batch ont été effectuée en utilisant l'HDL préparée de type

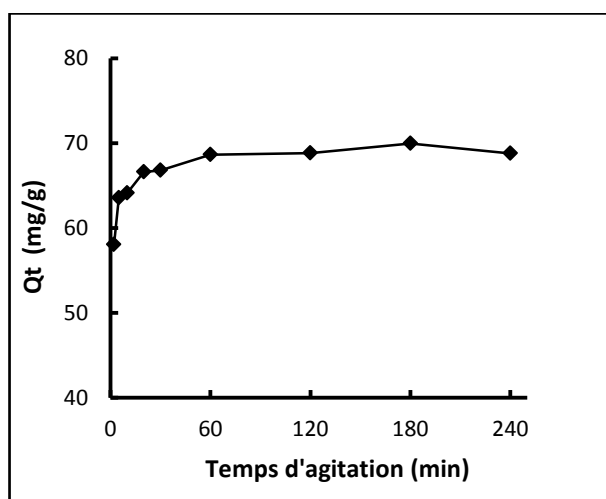
Mg-Al-D2EHPA. Le pH de toutes les solutions a été fixé à 5 pour éviter la précipitation de cuivre sous forme des hydroxydes à des pH supérieure à 5,5 (sauf l'essai de la variation de pH) (Weng *et al.*, 2007).

### III.2.1.1. Effet du temps d'agitation

Nous avons étudié l'effet du temps d'agitation sur le mécanisme d'adsorption du cuivre par la phase Mg-Al-D2EHPA. La quantité adsorbée des ions  $\text{Cu}^{2+}$  du sel ( $\text{CuSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ) a été suivie en testant une masse de 50 mg de l'argile avec une concentration de cuivre de 100 mg/L (dans 50 mL). Les essais d'adsorption ont été réalisés sur des solutions synthétiques d'eau distillée à une température ambiante ( $293 \pm 1$  °K) et à pH= 5.

Les résultats obtenus montrent que la courbe cinétique présente deux étapes au cours de la rétention des ions cuivre sur la phase Mg-Al-D2EHPA (figure 31).

Au cours de la première étape nous pouvons observer une augmentation rapide de l'efficacité d'adsorption durant les premières minutes d'agitation. Tandis que, la deuxième étape est caractérisé par un ralentissement de l'efficacité d'adsorption jusqu'au une valeur maximale correspond au temps d'équilibre (60 minutes). Au-delà de ce point, aucune variation significative n'a été observée.



**Figure 31:** Effet du temps d'agitation sur la quantité de  $\text{Cu}^{2+}$  adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 293 \pm 1$  K, pH initial = 5,0, masse d'argile = 50 mg,  $V = 50$  mL)

La quantité maximale adsorbée était de 68,88 mg/g indiquant la bonne efficacité de la phase Mg-Al-D2HPA pour l'élimination de  $\text{Cu}^{2+}$  des solutions aqueuses.

L'adsorption des ions cuivre pourrait être expliquée par le remplacement des ions de  $\text{Mg}^{2+}$  par les ions du métal (substitution isomorphe) (Komarneni *et al.*, 1998) et la complexation en surface dans la structure LDH (Liang *et al.*, 2013). Selon les résultats précédents, un temps d'agitation de 60 minutes est choisi pour le reste des essais pour assurer l'établissement de l'équilibre d'adsorption.

### III.2.1.2. Analyse de la courbe cinétique

La modélisation des données cinétique a pour objectif la compréhension des mécanismes d'adsorption du soluté sur le solide. Nous avons analysé les résultats de la cinétique d'adsorption de cuivre par Mg-Al-D2EHPA sur la base de trois modèles cinétique à savoir le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

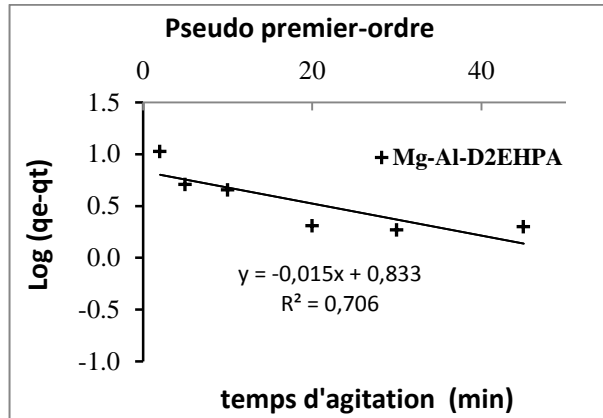
#### III.2.1.2.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La forme linéaire du modèle de pseudo-premier ordre est donnée par l'équation suivante (Lagergren *et Svenska* 1898):

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2,303} t \quad \dots\dots\dots (61)$$

Pour vérifier l'applicabilité de ce modèle nous traçons la courbe de **log (qe-qt)** en fonction du temps. L'ajustement linéaire des données expérimentales de la cinétique de sorption de cuivre par la phase Mg-Al-D2EHPA est présenté par la figure 32, l'équation de la courbe d'ajustement nous permet de calculer et les paramètres du modèle (tableau 16).





**Figure 32:** Ajustement des données de la cinétique d’adsorption du cuivre selon le modèle du pseudo-premier ordre ( $[Cu^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=5).

D’après les paramètres calculés pour ce modèle, nous pouvons observer une grande différence entre les valeurs de la quantité adsorbée théorique et expérimental. De plus, la valeur du coefficient de détermination est faible, ceci explique le mauvais ajustement de ce modèle aux données expérimentales.

**Tableau 16:** Paramètres du modèle de pseudo-premier ordre de l’adsorption du cuivre par Mg-Al-D2EHPA ( $[Cu^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, V = 50 mL).

Argile	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo premier-ordre		
		K <sub>1</sub> (l/min)	qe cal (mg/g)	R <sup>2</sup>
Mg-Al-D2EHPA	68,88	0,0345	6,808	0,706

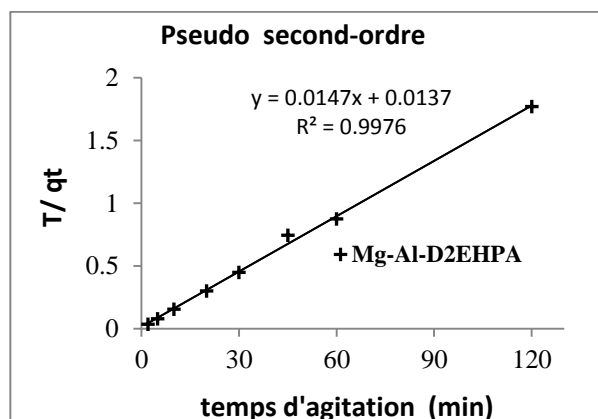
**III.2.1.2.2. Modèle de pseudo-second ordre**

La forme linéaire de ce modèle est donnée par l’équation suivante (Ho and Mackay, 1999):

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots\dots\dots (62)$$

Les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante de vitesse  $k_2$  et la capacité d’adsorption à l’équilibre  $q_e$  (mg/g), peuvent être calculés via l’équation de la droite :

$t / q_t = f(t)$ , où :  $1/q_e$  est la pente de cette droite (figure 33).



**Figure 33:** Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cuivre selon le modèle du pseudo-second ordre ( $[Cu^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=5).

D'après les résultats obtenus, nous avons marqué une très bonne concordance entre les points expérimentaux et la droite de ce modèle comme en témoignent la valeur élevée de  $R^2$  (tableau 17). De même, ce modèle cinétique a été trouvé afin de mieux représenter la cinétique d'adsorption des ions  $Cu^{2+}$  sur des HDLs (Anirudhan *et al.*, 2008; Gong *et al.*, 2011). Nous pouvons conclure que le modèle de pseudo-second ordre décrit parfaitement les données de la cinétique de sorption du cuivre.

**Tableau 17:** Paramètres du modèle de pseudo-second ordre de l'adsorption du cuivre par Mg-Al-D2EHPA ( $[Cu^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, V = 50 mL).

Argile	qe exp (mg/g)	Modèle cinétique Pseudo second-ordre		
		qe cal (mg/g)	$K_2$ (g/min. mg)	$R^2$
Mg-Al-D2EHPA	68,88	68,027	0,0158	0,998

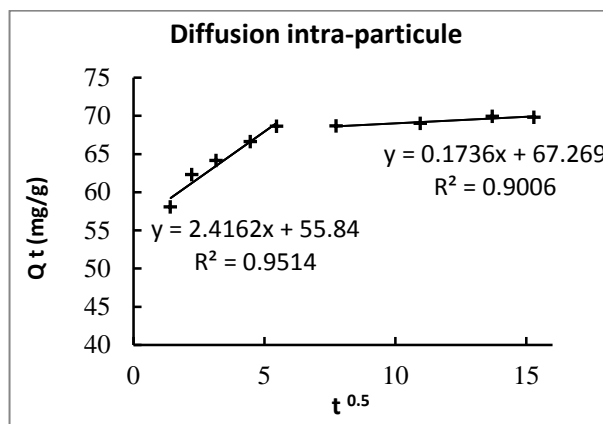
### III.2.1.2.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Ce modèle est souvent utilisé pour connaître les étapes caractérisant le transfert de soluté lors de son adsorption sur le solide et de vérifier l'existence de la diffusion intra-particulaire dans le processus d'adsorption, le modèle de la diffusion intraparticulaire est donné par l'équation suivante (Weber *et Morris*, 1962):

$$qt = k_{\text{int}}t^{1/2} + Ci \quad \dots\dots\dots (63)$$

Si l'étape de la diffusion intra-particulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, la courbe obtenue  $qt=f(t^{1/2})$  sera linéaire.

Les résultats présentées sur la figure 34 indiquent que la droite obtenue ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion des ions  $\text{Cu}^{2+}$  à travers la porosité de l'HDL n'est pas la seule étape qui contrôle le processus de sorption (Deng et Shi., 2015).



**Figure 34:** Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cuivre selon le modèle de la diffusion intra-particulaire ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=5).

Nous pouvons distinguer également une double linéarité dans la courbe linéaire indiquant l'existence de deux étapes de transfert différentes:

Dans un premier temps, la diffusion à travers le film externe, cette étape a lieu depuis les premières minutes du contact HDL-métal, elle se caractérise par un taux d'adsorption élevé par rapport à la deuxième étape.

Lors de la deuxième étape, le mécanisme de sorption est contrôlé par la diffusion intraparticulaire, cette étape est caractérisée par un ralentissement du taux d'adsorption, elle détermine la vitesse d'adsorption (Deng et Shi., 2015). Les paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire sont regroupés dans le tableau 18.

**Tableau 18:** Paramètres du modèle de la diffusion intraparticulaire de l'adsorption de cuivre par Mg-Al-D2EHPA ( $[Cu^{2+}]_0 = 100$  mg/l, masse d'argile = 50 mg, volume = 50 ml).

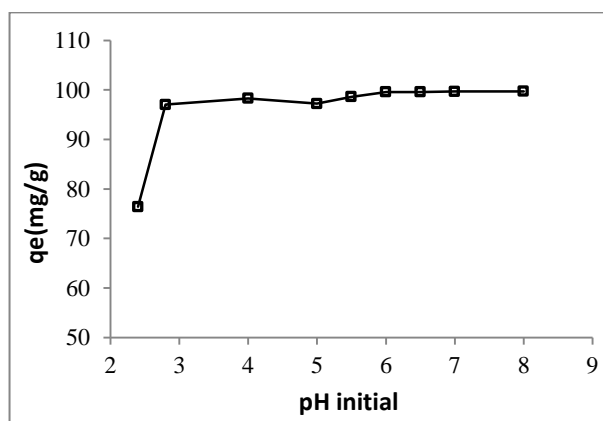
Diffusion intra-particule		$K_{int}(mg/g/min^{1/2})$	$C_i$ (mg/g)	$R^2$
Mg-Al-D2EHPA	1 <sup>ère</sup> étape	2,416	55,840	0,951
	2 <sup>ème</sup> étape	0,173	67,301	0,833

### III.2.2. Influence de pH de la solution

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions cuivre par la phase HDL étudiée, nous avons réalisé des essais d'adsorption en variant le pH de traitement dans la gamme de 2,5 à 7. Le pH de la solution est maintenu constant pendant la durée de l'essai (60 minutes d'agitation) par addition des solutions de HCl (0,1 M) ou NaOH (0,1 M).

D'après la courbe présentée dans la figure 35, nous constatons que l'adsorption du cuivre par la phase Mg-Al-D2EHPA est influencée par la valeur du pH de la solution. Nous observons également que la quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/l) s'accroît avec l'augmentation de la valeur de pH.

Selon *Abollino et al.(2003) et Weng et al., (2007)*, il y aurait une précipitation des hydroxydes de cuivre à des valeurs de pH > 5,5, ce qui favorise leur élimination de la solution.



**Figure 35:** Effet du pH sur la quantité de  $Cu^{2+}$  adsorbée par Mg-Al-D2EHPA.  
( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 293 \pm 1$  K, masse d'argile = 50 mg,  $V = 50$  mL, temps = 60 min)

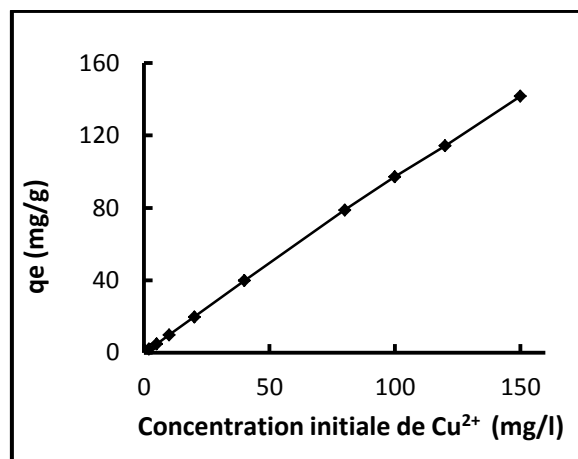
À pH acides, la plupart des sites actifs sont chargés positivement et il y aurait également un excès des ions  $H^+$  compétitifs en solution, ce qui augmente la concurrence entre les ions  $H^+$  et

les cations  $\text{Cu}^{2+}$  (Jiang et al., 2010). Par contre, avec l'augmentation de pH, la surface de l'HDL devient de plus en plus chargée négativement et il y'aurait une diminution de la compétition (entre les cations métalliques et les  $\text{H}^+$ ).

### III.2.3. Effet de la teneur initiale en cuivre

Nous avons étudié l'effet de la concentration initiale de cuivre (2 à 200 mg/l) sur son adsorption par Mg-Al-D2EHPA. La masse d'argile introduite est de 50 mg (dans 50 ml) en fixant le temps d'agitation à 60 minutes (à pH=5).

La figure 36 nous montre la variation de la quantité de cuivre adsorbée en fonction de la teneur initiale en utilisant l'échantillon Mg-Al-D2EHPA.

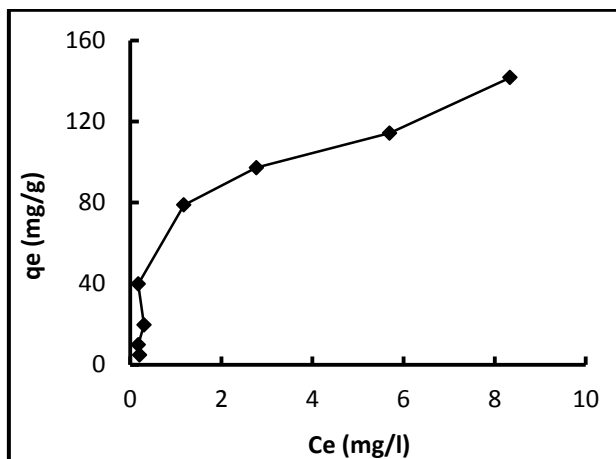


**Figure 36:** Effet de la teneur initiale en cuivre sur la quantité adsorbée ( $[\text{Cu}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=5).

Les résultats obtenus montrent que la quantité adsorbée par unité de masse d'argile ( $q_e$  en mg/g) s'accroît avec l'augmentation de la concentration initiale en cuivre. Ceci pourrait être expliqué par l'augmentation du nombre des cations du métal en solution.

#### III.2.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $\text{Cu}^{2+}$

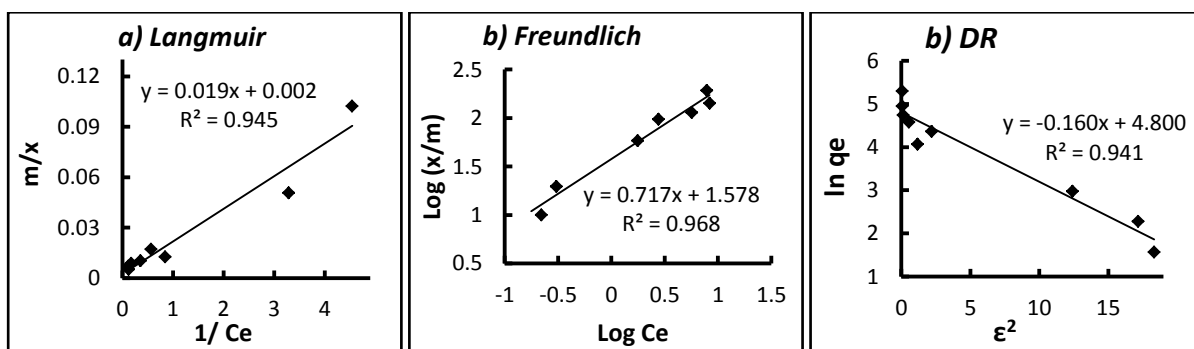
La détermination de la quantité de cuivre adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/g) pour plusieurs concentrations, a permis de tracer la courbe  $q_e$  en fonction de la concentration à l'équilibre  $C_e$  à une température constante figure 37 (dite isotherme d'adsorption). Nos résultats ont indiqué que cette courbe correspond à l'isotherme de type II selon la classification de Brunauer (Sun et Meunier, 2003).



**Figure 37:** Isotherme d'adsorption de cuivre sur Mg-Al-D2EHPA ( $[Cu^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=5).

Les données expérimentales de l'adsorption de  $Cu^{2+}$  ont été calées sur quelques modèles ; le modèle de *Langmuir*, de *Freundlich*, de *Dubinin-Radushkevich*.

Au vu de nos résultats, nous observons une bonne applicabilité des trois modèles étudiées comme témoignent les coefficients de corrélation obtenus (figure 38). Le modèle de *Freundlich* est le plus adéquat pour décrire les données expérimentales d'adsorption du cuivre sur la phase Mg-Al-D2EHPA.



**Figure 38:** Ajustement linéaire de l'adsorption du  $Cu^{2+}$  par Mg-Al-D2EHPA: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) and D-R.

D'après les calculs du tableau 19, la valeur du paramètre de Langmuir  $R_L$  indique que le Mg-Al-D2EHPA est un bon adsorbant pour l'élimination des ions cuivre ( $0 < R_L = 0,087 < 1$ ). De

plus, la valeur de l'exposant de Freundlich  $n$  représente une adsorption favorable ( $1 < n = 1,395 < 10$ ).

**Tableau 19.** Paramètres et constantes des isothermes d'adsorption du  $\text{Cu}^{2+}$  sur Mg-Al-D2EHPA.

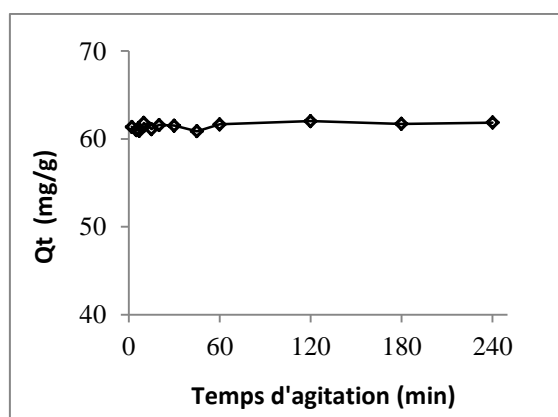
<i>Langmuir</i>		<i>Freundlich</i>		<i>Dubinin–Radushkevich</i>	
$q_m$ (mg/g)	500,0	$n$	1,395	$q_s$ (mg/g)	121,51
$b$ (l/mg)	0,105	$k_F$ (mg/g)	37,844	$E$ (kJ/mol)	1,768
$R^2$	0,945	$R^2$	0,968	$R^2$	0,941
$R_L$	0,087				

### III.3. Adsorption du cobalt par Mg-Al-D2EHPA

#### III.3.1. Etude cinétique

##### III.3.1.1. Effet du temps d'agitation

Nous avons étudié l'effet du temps d'agitation sur la rétention des ions cobalt par HDL-organophile. Nous avons fixé la teneur initiale de  $\text{Co}^{2+}$  à 100 mg/l et la dose de l'argile introduite à 50 mg (volume 50 ml).



**Figure 39:** Effet du temps d'agitation sur la quantité de  $\text{Co}^{2+}$  adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 293 \pm 1$  K,  $pH$  initial = 7,0, masse d'argile = 50 mg,  $V = 50$  mL)

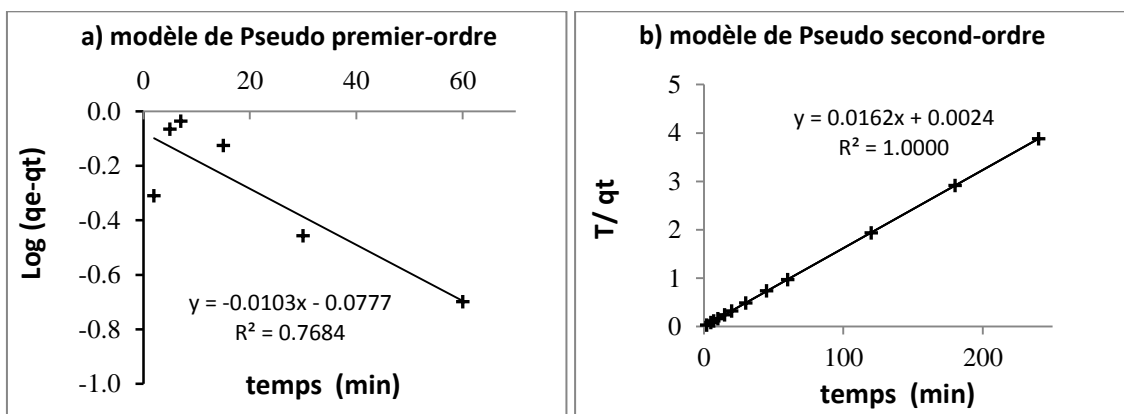
Les résultats de l'étude cinétique montrent que la fixation des ions cobalt par l'argile est très rapide (figure 39). La courbe présente un palier correspond à un maximum d'adsorption des

ions du métal par Mg-Al-D2EHPA. La valeur maximale de la quantité adsorbée était 61,66 mg/g après 60 minutes d'agitation. Nous allons prendre un temps d'agitation de 60 minutes pour le reste des essais pour assurer l'établissement de l'équilibre.

### III.3.1.2. Analyse de la courbe cinétique

Pour bien décrire le processus d'adsorption des cations  $\text{Co}^{2+}$  sur l'argile étudiée nous avons appliqué trois modèles cinétiques.

L'application du modèle de pseudo premier ordre a montré une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental avec un coefficient de corrélation faible (figure 40).



**Figure 40:** Ajustement des données cinétique de l'adsorption du cobalt selon le modèle du *pseudo-premier ordre* et *pseudo second-ordre* ( $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=7).

En utilisant le modèle de pseudo seconde ordre, les quantités expérimentales sont très proches des quantités calculées. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique a été choisi selon le coefficient de corrélation, plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable. Donc, nous pouvons dire que le pseudo second-ordre est le meilleur modèle qui peut décrire l'adsorption des cations  $\text{Co}^{2+}$  sur la phase Mg-Al-D2EHPA.

Les résultats des paramètres cinétiques d'adsorptions du cation de  $\text{Co}^{2+}$  sont regroupés dans le tableau 20.

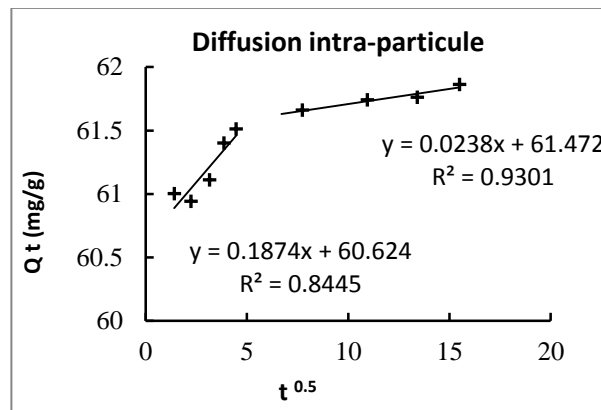


**Tableau 20:** Les paramètres des modes cinétique d'adsorption des cations de  $\text{Co}^{2+}$  sur l'HDL modifiée.

$q_e$ exp (mg/g)	Model cinétique Pseudo second-ordre			Model cinétique Pseudo premier-ordre		
	$R^2$	$K_2$ (g/min. mg)	$q_e$ cal (mg/g)	$R^2$	$q_e$ cal (mg/g)	$K_1$ (l/min)
<b>61,86</b>	1,0	0,1093	<b>61,728</b>	0,768	0,8375	0,023

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de la masse externe ou la diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption du cobalt nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris (*Weber et Morris, 1962*).

La modélisation des données cinétiques par ce modèle a montré que la ligne droite ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion interne n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption (figure 41). Nous avons observé qu'il y a une double linéarité au cours de la cinétique, ce qui indique que l'adsorption se déroule en deux étapes (diffusion externe et diffusion intraparticulaire).



**Figure 41:** Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du cobalt selon le modèle de *Weber et Morris* ( $[\text{Co}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de *Mg-Al-D2EHPA* = 50 mg, volume = 50 mL,  $\text{pH}=7$ ).

Les paramètres calculés en utilisant le modèle de Weber et Morris sont regroupés dans le tableau 21. La valeur de la constante de la vitesse  $k_{\text{int}}$  indiquent que la diffusion des ions  $\text{Co}^{2+}$  dans la première étape est plus rapide que celle de la deuxième étape.

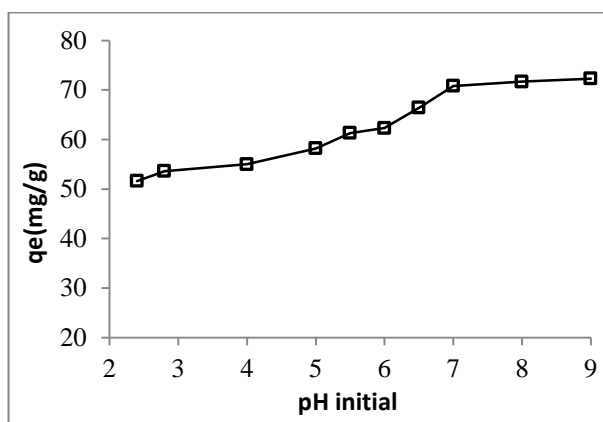
**Tableau 21:** Paramètres du modèle de Weber et Morris d'adsorption du  $\text{Co}^{2+}$  sur Mg-Al-D2EHPA.

Diffusion intra-particule	$R^2$	$C_i$ (mg/g)	$K_{int}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )
1 <sup>ère</sup> étape	0,844	60,62	0,187
2 <sup>ème</sup> étape	0,930	61,47	0,023

### III.3.2. Influence de pH de la solution

Des essais d'adsorption de cobalt par la phase Mg-Al-D2EHPA ont été réalisés des pH allant de 2,5 à 9. Le pH de la solution est maintenu constant pendant une heure d'agitation par addition de l'HCl (0,1 M) ou le NaOH (0,1 M).

Les résultats de la figure 42 ont indiqué que l'adsorption des ions cobalt par l'LDH modifiée est influencée par la variation du pH de la solution. La quantité du métal adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/L) augmente avec l'augmentation de pH de la solution.

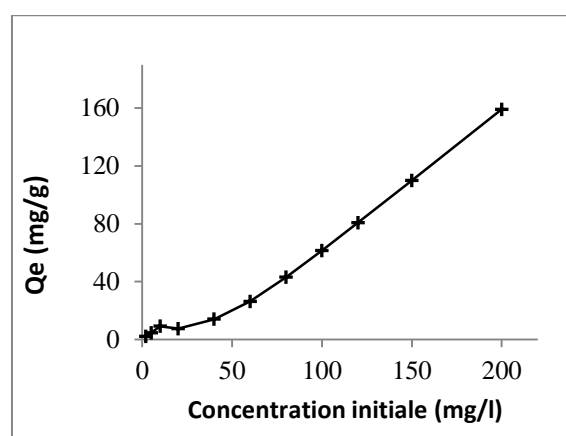


**Figure 42:** Effet du pH sur la quantité de  $\text{Co}^{2+}$  adsorbée par Mg-Al-D2EHPA.  
( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 293 \pm 1$  K, masse d'argile = 50 mg,  $V = 50$  mL, temps = 60 min)

À pH acides, la surface de l'LDH est chargée positivement et ne favorise pas l'adsorption des ions de cobalt. De plus, les ions compétitifs  $\text{H}^+$  dans la solution peuvent probablement diminuer l'adsorption des cations du métal. Par contre, à des  $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ , la surface de l'HDL devient de plus en plus chargée négativement. Ceci favorise également l'adsorption des cations métalliques et s'ajoute à la précipitation des hydroxydes de cobalt à des  $\text{pH} > 7,0$  (Alshammari, 2015).

### III.3.3. Effet de la teneur initiale en cobalt

Nous avons variée la concentration initiale des cations du cobalt entre 2 et 200 mg l, avec une masse de Mg-Al-D2EHPA fixe de 50 mg (volume 50 ml). Les résultats que nous avons obtenus (figure 43) montrent que la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g) augmente à chaque fois que la concentration initiale du métal augmente.

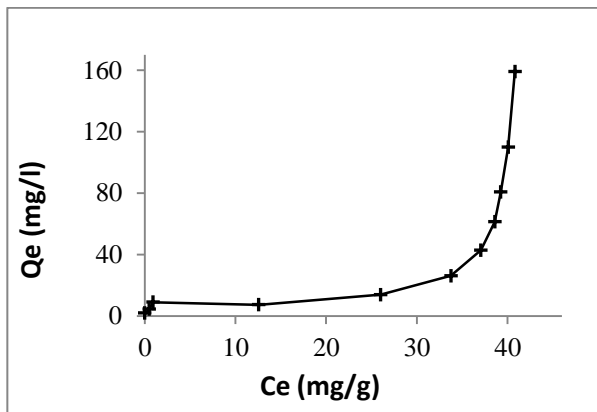


**Figure 43:** Effet de la teneur initiale en cobalt sur la quantité adsorbée ( $[Co^{2+}]_0 = 100$  mg/L, masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=7).

#### III.3.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $Co^{2+}$

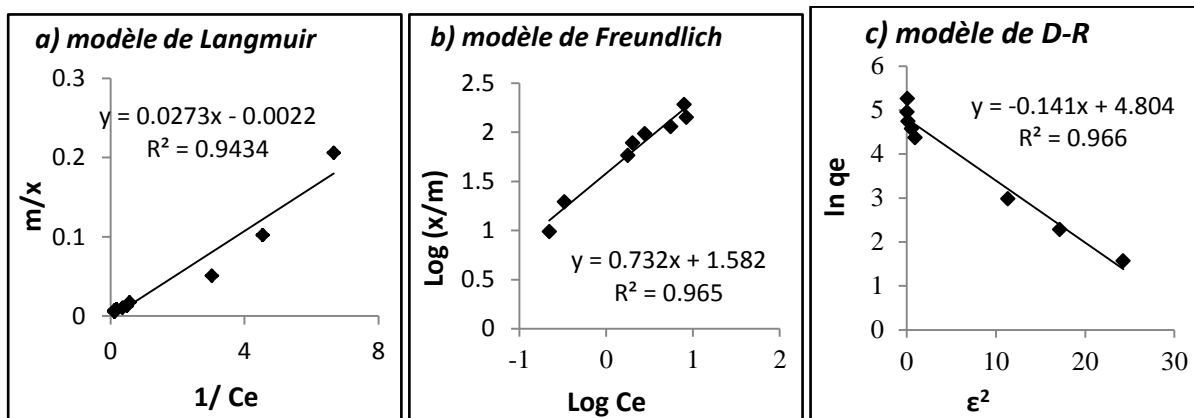
La détermination de la quantité de  $Co^{2+}$  adsorbée à l'équilibre d'adsorption à une température constante, a permis de construire la courbe  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  dite courbe d'isotherme expérimentale (figure 44). Selon la classification de Brunauer, cet isotherme correspond à l'isotherme de type III. Ce type est observé avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (Sun et Meunier, 2003).

Les données de l'équilibre d'adsorption de  $Co^{2+}$  ont été projetées sur les trois isothermes étudiées ; le modèle de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin–Radushkevich.



**Figure 44:** Isotherme d'adsorption de cobalt sur Mg-Al-D2EHPA ( $[Co^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=7).

L'ajustement linéaire des points expérimentaux selon les modèles étudiés est illustré par la figure 45, les résultats du calcul des paramètres des modèles étudiées sont résumés dans le tableau 36.



**Figure 45:** Ajustement linéaire de l' isotherme d' adsorption du  $Co^{2+}$  par Mg-Al-D2EHPA: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) and D-R.

La simulation des points expérimentaux par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité des trois modèles avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Les résultats de la figure 41 ont montré une bonne concordance des données d'adsorption du cobalt avec le modèle de Freundlich, ce qui indique probablement l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface de l'HDL-organophile.

Les données du tableau 22 indiquent que les valeurs de  $R_L$  ( $0 < R_L < 1$ ) et les valeurs de l'exposant de Freundlich  $n$  ( $1 < n < 10$ ), ce qui montre que l'adsorption des cations du métal est favorable en utilisant l'HDL modifiée.

La valeur de l'énergie d'adsorption  $E$  calculée en utilisant le modèle DR est de 1,883 KJ/mol ( $< 8$  KJ/mol), ce qui indique la dominance des liaisons de type Vander Waals.

**Tableau 22:** Paramètres et constantes des isothermes d'adsorption du  $\text{Co}^{2+}$  sur Mg-Al-D2EHPA.

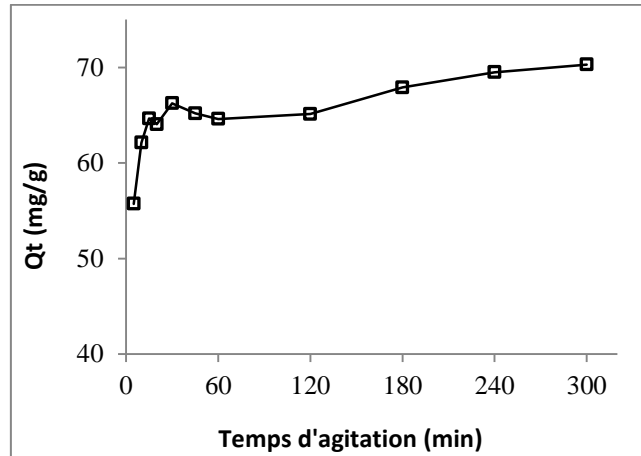
<i>Langmuir</i>		<i>Freundlich</i>		<i>Dubinin–Radushkevich</i>	
$q_m$ (mg/g)	454,54	$n$	1,366	$q_s$ (mg/g)	121,997
$b$ (l/mg)	0,0081	$k_F$ (mg/g)	38,194	$E$ (kj/mol)	1,883
$R^2$	0,943	$R^2$	0,965	$R^2$	0,966
$R_L$	0,554				

### III.4. Adsorption du nickel par Mg-Al-D2EHPA

#### III.4.1. Etude cinétique

Cette étude a été menée afin de déterminer l'effet du temps d'agitation sur le mécanisme d'adsorption du Nickel ( $C_0 = 100$  mg/l) par Mg-Al-D2EHPA. La quantité adsorbée des ions  $\text{Ni}^{2+}$  a été suivie en testant une dose de 50 mg de l'argile (dans 50 mL) à pH 6.

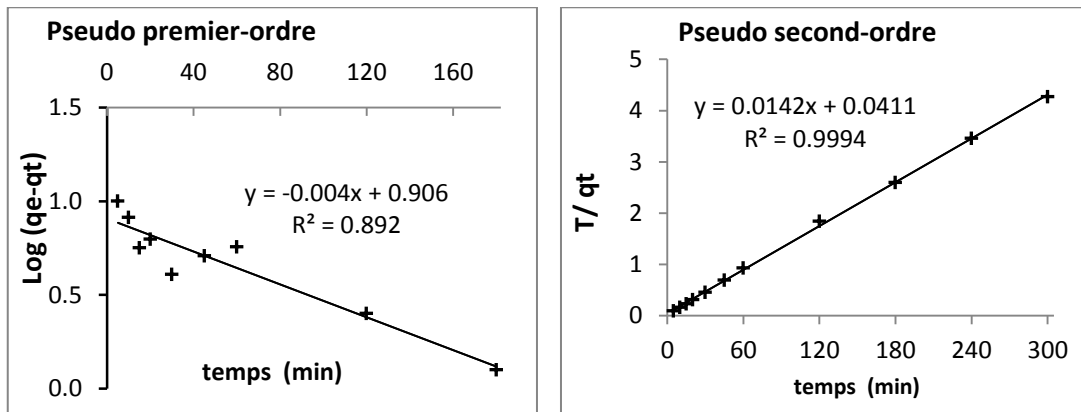
Les résultats présentés sur la figure 46 montrent que l'adsorption des ions  $\text{Ni}^{2+}$  sur la phase Mg-Al-D2EHPA est rapide pendant les premières minutes. Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de l'adsorption des cations du nickel sur l'argile. Une augmentation rapide de la quantité adsorbée suivie par un ralentissement de l'efficacité d'adsorption. La quantité maximale adsorbée était de 67,9 mg/g après 180 minutes d'agitation.



**Figure 46:** Effet du temps d'agitation sur la quantité de  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbée par Mg-Al-D2EHPA. ( $C_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $T = 293 \pm 1 \text{ K}$ ,  $\text{pH initial} = 6$ ,  $\text{masse d'argile} = 50 \text{ mg}$ ,  $V = 50 \text{ mL}$ )

#### III.4.1.1. Analyse de la courbe cinétique

Afin de comprendre les mécanismes d'adsorption des cations  $\text{Ni}^{2+}$  sur l'argile modifiée nous avons appliqué trois modèles cinétiques précités. La figure 47 a montré une bonne concordance entre les points expérimentaux et la droite du modèle de pseudo-second ordre.



**Figure 47:** Ajustement des données cinétique de l'adsorption du nickel selon le modèle du *pseudo-premier ordre* et *pseudo second-ordre* ( $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ ,  $\text{masse de Mg-Al-D2EHPA} = 50 \text{ mg}$ ,  $\text{volume} = 50 \text{ mL}$ ,  $\text{pH} = 6$ ).

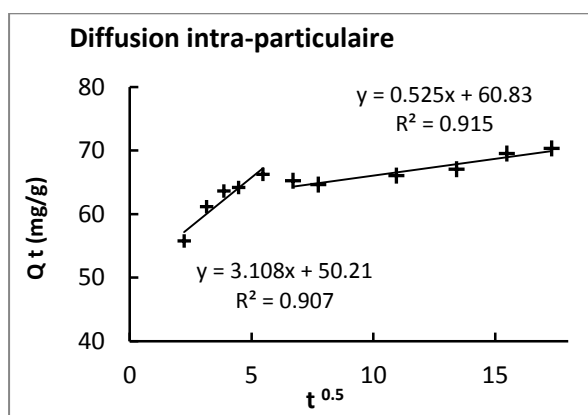
Le coefficient de détermination  $R^2$  est très élevé et la capacité d'adsorption calculée théoriquement est très proche de la valeur expérimentale. Les paramètres cinétique d'adsorptions du cation de  $\text{Ni}^{2+}$  par la phase Mg-Al-D2EHPA sont regroupés dans

le tableau 23.

**Tableau 23:** Les paramètres des modes cinétique d'adsorption des cations de  $\text{Ni}^{2+}$  sur Mg-Al-D2EHPA.

$q_e \text{ exp}$ (mg/g)	Model cinétique Pseudo second-ordre			Model cinétique Pseudo premier-ordre		
	$R^2$	$K_2$ (g/min. mg)	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$R^2$	$q_e \text{ cal}$ (mg/g)	$K_1$ (l/min)
<b>70,29</b>	0,999	0,005	<b>70,423</b>	0,892	0,009	8,054

D'autre part, l'ajustement des données cinétiques par le modèle de la diffusion intraparticulaire a montré que la ligne droite ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion interne n'est pas l'étape limitant la cinétique de sorption (figure 48). Nous avons remarqué que la courbe cinétique constitue de double linéarité, ce qui indique que l'adsorption se déroule en deux étapes différentes (diffusion externe et diffusion intraparticulaire des ions du nickel).



**Figure 48:** Ajustement des données de la cinétique d'adsorption du nickel selon le modèle de *Weber et Morris* ( $[\text{Ni}^{2+}]_0 = 100 \text{ mg/L}$ , masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=6).

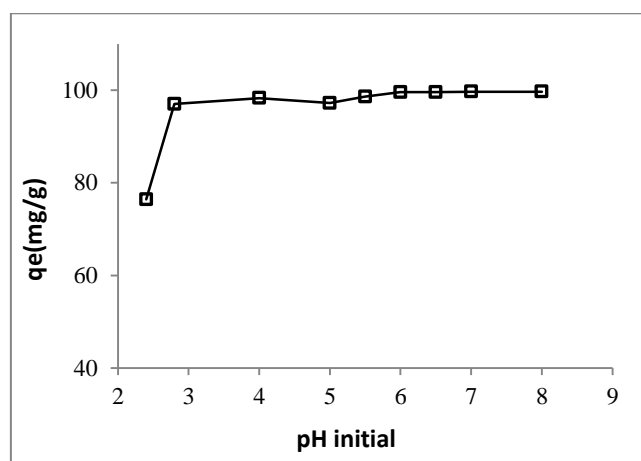
Les paramètres cinétiques déterminés en utilisant le modèle de Weber et Morris sont représentés dans le tableau 24. Les valeurs obtenues de la constante de la vitesse  $k_{\text{int}}$  confirment la rapidité de la première étape de la cinétique par rapport la deuxième étape.

**Tableau 24:** Paramètres du modèle de Weber et Morris d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  par la phase Mg-Al-D2EHPA.

Diffusion intra-particule	$R^2$	$C_i$ (mg/g)	$K_{\text{int}}$ (mg /g/min <sup>1/2</sup> )
1 <sup>ère</sup> étape	0,907	50,21	3,108
2 <sup>ème</sup> étape	0,915	60,83	0,525

### III.4.2. Influence de pH de la solution

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des ions nickel par la phase HDL étudiée, le pH des solutions dans a été varié dans la gamme de 2,5 à 8. Les résultats présentés sur la figure 49 mettent bien en évidence que l'adsorption des cations du métal dépend de la valeur de pH du milieu. La quantité adsorbée à l'équilibre  $q_e$  (mg/l) s'accroît avec l'augmentation de la valeur de pH. L'adsorption atteint une valeur maximale de 99,6 mg/g (élimination totale) au-delà de pH 6, ce qui confirme l'intervention du mécanisme de précipitation de l'hydroxyde de nickel.



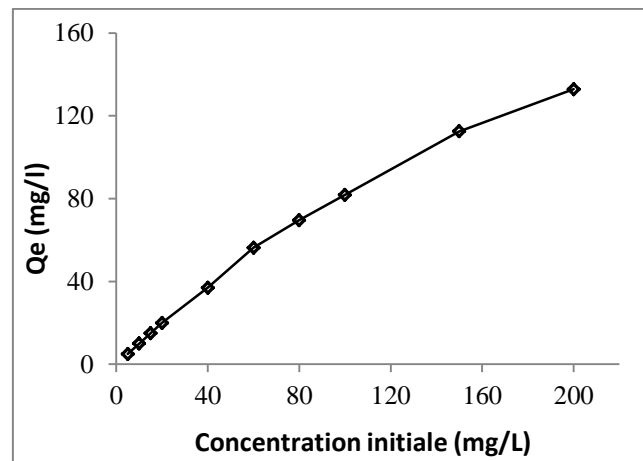
**Figure 49:** Effet du pH sur la quantité de  $\text{Ni}^{2+}$  adsorbée par Mg-Al-D2EHPA.  
( $C_0 = 100$  mg/L,  $T = 293 \pm 1$  K, masse d'argile = 50 mg,  $V = 50$  mL, temps = 180 min)

### III.4.3. Effet de la teneur initiale en nickel

Nous avons suivi la quantité adsorbée en variant la concentration initiale des cations du nickel entre 2 et 200 mg/L. La dose de l'adsorbant Mg-Al-D2EHPA était fixe (50 mg dans volume



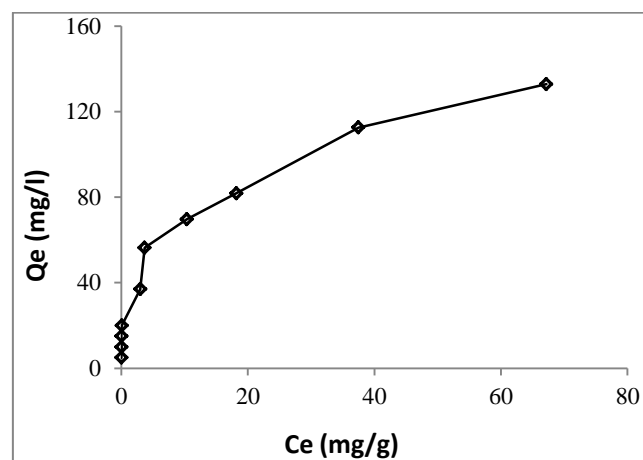
de 50 mL). Les résultats que nous avons obtenus indiquent que l'augmentation de la concentration initiale du métal a entraîné une augmentation de la quantité adsorbée  $Q_e$  (mg/g).



**Figure 50:** Effet de la teneur initiale en nickel sur la quantité adsorbée ( $[Co^{2+}]_0 = 100$  mg/L, masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=7).

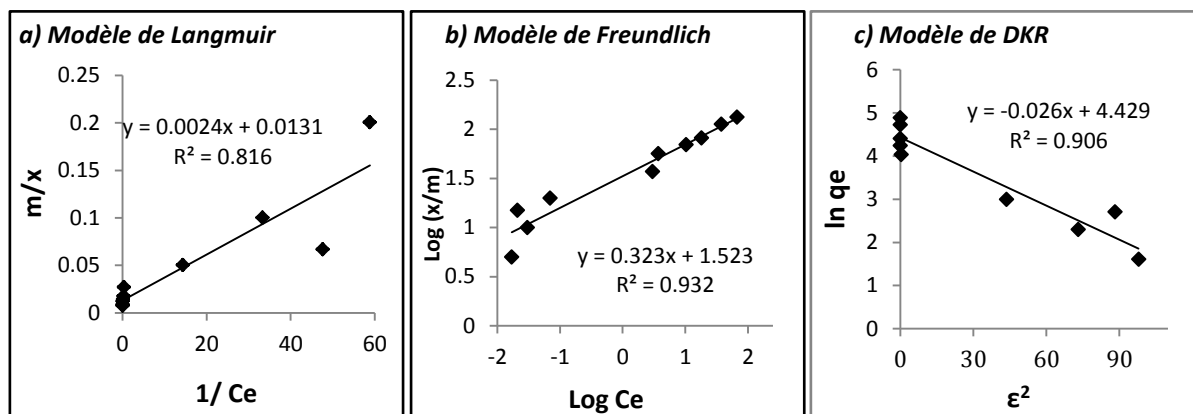
#### III.4.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption de $Ni^{2+}$

La courbe  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  correspond à l'isotherme de type III (figure 51). Ce type est observé avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire (Sun et Meunier, 2003).



**Figure 51:** Isotherme d'adsorption du Nickel sur Mg-Al-D2EHPA ( $[Ni^{2+}]_0 = 100$  mg/L, masse de Mg-Al-D2EHPA = 50 mg, volume = 50 mL, pH=6).

Les données de l'équilibre d'adsorption de  $\text{Ni}^{2+}$  ont été projetées sur les trois isothermes étudiées ; le modèle de *Langmuir*, de *Freundlich*, de *Dubinin–Radushkevich*.



**Figure 52:** Ajustement linéaire de l' isotherme d' adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  par Mg-Al-D2EHPA: (a) Langmuir, (b) Freundlich, (c) and D-R.

L'application des trois modèles précités sur les données de l'isotherme d'adsorption a montré une bonne concordance entre les points expérimentaux et la ligne droite de Freundlich. Ceci est confirmé par la valeur élevée du coefficient de corrélation  $R^2$ .

Les résultats du tableau 25 montrent que la valeur de  $R_L$  (entre 0 et 1) et la valeur de l'exposant de Freundlich  $n$  (entre 1 et 10), ce qui indique que l'adsorption des ions nickel par la phase Mg-Al-D2EHPA est favorable.

**Tableau 25:** Paramètres et constantes des isothermes d'adsorption du  $\text{Ni}^{2+}$  sur Mg-Al-D2EHPA.

<i>Langmuir</i>		<i>Freundlich</i>		<i>Dubinin–Radushkevich</i>	
$q_m$ (mg/g)	70,336	$n$	3,096	$q_s$ (mg/g)	83,847
$b$ (l/mg)	5,924	$k_F$ (mg/g)	33,343	$E$ (kJ/mol)	4,385
$R^2$	0,816	$R^2$	0,932	$R^2$	0,906
$R_L$	0,017				

### III.5. Conclusion

Dans ce chapitre, les résultats obtenus ont montré que l'HDL préparée a présenté une bonne capacité d'adsorption pour l'élimination des cations métalliques en solution aqueuse. Les principales conclusions sont résumées ci-après :

- La rétention des ions métalliques sur la phase Mg-Al-D2EHPA est rapide. La quantité maximale adsorbée était de 68,88 mg/g, 63,67 mg/g et 67,9 mg/g respectivement pour le cuivre, cobalt et nickel.
- Les données cinétiques révèlent que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre. De même, le modèle de *Weber et Morris* a montré l'existence d'une diffusion intraparticulaire dans le processus de sorption.
- L'adsorption de tous les cations étudiés est influencée par la valeur de pH, par la dose de l'argile introduite et par la concentration initiale du métal.
- La modélisation des isothermes expérimentales a montré l'applicabilité des modèles testés. Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption est le modèle de *Freundlich* pour les trois cations métalliques étudiés.

## ***Conclusion générale***

## **Conclusion Générale**

---

Cette présente étude avait pour objectif principal le mode de préparation d'une argile synthétique de type Mg-Al-CO<sub>3</sub> et leur modification par l'intercalation d'un tensioactif anionique de type D2EHPA afin de l'utiliser comme adsorbant pour retenir des métaux lourds à partir des solutions aqueuses.

Au cours de ce travail nous avons procédé, dans une première partie, à une synthèse bibliographique sur les métaux lourds et leurs effets néfastes sur l'être humain et sur l'environnement. Ensuite, nous avons présenté l'aspect théorique de l'adsorption en détaillant la modélisation de la cinétique et de l'équilibre d'adsorption pour décrire le phénomène mis en jeu. Nous avons terminé par une description générale sur les argiles anioniques et leurs utilisations comme des adsorbants dans le domaine de traitement des eaux.

La deuxième partie de notre étude a été consacré à la préparation de différentes phases d'argiles de type HDL. Ensuite, nous avons étudié l'interaction argile-tensioactif en testant l'influence des paramètres affectant le mécanisme mis en jeu tels que le pH et la concentration initiale du tensioactif.

Les différents échantillons des matériaux préparés ont été analysés par différentes techniques de caractérisation (DRX, FTIR, BET et MEB-EDAX).

Les résultats obtenus par analyse de diffraction des rayons X ont montré que la synthèse chimique de l'hydrotalcite MgAl-CO<sub>3</sub> a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les HDL sont observées sur le spectre. Le traitement thermique à 500 °C détruit la structure cristalline, ceci a été confirmé par l'apparition des raies de diffraction caractérisant les oxydes mixte des métaux. D'autre part, la diffraction des rayons X a également montré que l'intercalation des ions DE2HPA dans l'HDL calcinée a été également confirmée par l'augmentation de la distance basal avec reprise de la cristallinité de la phase HDL. La distance interlamellaire augmente de 7,63 Å pour la phase MgAl-CO<sub>3</sub> à 26,27Å pour la phase organophile.

Par l'étude spectroscopique FTIR, nous avons mis en évidence les bandes de vibration caractérisant l'espace interlamellaire, les anions compensateurs et les feuillets de la brucite. Le traitement thermique, favorise la disparition de certaines bandes des phases non calcinées et l'apparition des autres bandes caractérisant la présence des oxydes des métaux. La présence des anions D2EHPA dans l'espace interfeuille est confirmée par l'apparition des bandes de

vibration des liaisons C-H de la chaîne organique du groupement alkyl et des bandes de vibration du groupe phosphate.

L'analyse texturale par la méthode BET a montré que les isothermes obtenues sont du type IV selon la classification IUPAC avec des boucles d'hystérésis de type H<sub>3</sub> indiquant une forte contribution des mésopores dans la structure des phases HDLs étudiées. La surface spécifique passe de 80,38 m<sup>2</sup>/g à 182,57 m<sup>2</sup>/g après calcination de l'HDL à 500 ° C. Cette augmentation de la porosité de la phase Mg-Al-calcinée peut s'expliquer par la perte des molécules d'eau et des ions carbonates. Par contre, l'intercalation du tensioactif diminue la surface spécifique jusqu'à 38,07 m<sup>2</sup>/g de l'HDL modifiée (Mg-Al-DE2HPA), ce qui est attribuée à la formation des agrégats des ions D2EHPA dans l'espace interfeuillet.

La microscopie électronique à balayage (MEB) montre que l'HDL organophile présente un changement de la morphologie de surface par rapport à la phase HDL non calciné. Ceci est dû à la modification de la surface après avoir subi une interaction avec le tensioactif D2EHPA.

Les résultats de caractérisation structurales et texturales ont montré que le pH et la concentration de tensioactif sont les principaux facteurs affectant le mécanisme d'interaction argile-tensioactif.

En fin, nous avons examiné l'HDL modifiée pour l'adsorption des éléments traces métalliques tel que le cuivre, le cobalt et le nickel. Les tests d'adsorption ont été effectués dans des solutions synthétiques de l'eau distillée en examinant l'influence de différents paramètres à savoir : le temps d'agitation, le pH et la concentration initiale du métal.

L'étude de l'adsorption des ions métalliques (Cu<sup>2+</sup>, Co<sup>2+</sup> et Ni<sup>2+</sup>) sur l'organophile Mg-Al-DE2HPA a montré que les capacités d'adsorption à l'équilibre sont 68,88 mg/g, 63,67 mg/g, 67,9 mg/g respectivement. L'étude cinétique a révélé qu'une agitation de 60 minutes est suffisante pour atteindre un équilibre complet du système. La modélisation des résultats de l'étude cinétique a montré que le phénomène d'adsorption se fait selon un processus plus complexe. Les données expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo-second ordre. De plus, l'application du modèle cinétique de diffusion intra particulaire (*Weber et Morris*) montre que le mécanisme d'adsorption s'effectue en deux étapes bien distinctes (diffusion externe et diffusion interne).

L'étude de l'équilibre d'adsorption a montré que l'isotherme d'adsorption des ions Cu<sup>2+</sup> et des ions Ni<sup>2+</sup> sur l'HDL-organophile est de type II. Tandis que, dans le cas d'adsorption des ions Co<sup>2+</sup> était de type III selon la classification de Brunauer. La simulation des données expérimentales par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité des trois modèles avec des

coefficients de corrélation très satisfaisants. La meilleure isotherme ayant permis de bien décrire les données expérimentales de l'adsorption est celle de *Freundlich*.

En fin, cette étude constitue une source importante d'informations concernant les propriétés de surface de l'HDL modifiée par un traitement organophile. Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la modification de l'HDL par d'autres tensioactifs. On autre, la réalisation de tests de désorption de tensioactif puis des ions métalliques est importante pour estimer les forces des liaisons et la possibilité de régénération de l'adsorbant étudié.

## ***Références bibliographiques***



## Références bibliographiques

---

- **Abollino O., Aceto M., Malandrino M., Sarzanini C., Mentasti E. (2003).** Adsorption of heavy metals on Na-montmorillonite. Effect of pH and organic substances, *Water Resources*, N° 37, pp. 1619-1627.
- **Aksas H., (2013).** Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de m'hamed bougara-boumerdes, Algérie.
- **Alexander E. Burakov, Evgeny V. Galunin, Irina V. Burakova, Anastassia E. Kucherova, Shilpi Agarwal, Alexey G. Tkachev, Vinod K. Gupta. (2018).** Adsorption of heavy metals on conventional and nanostructured materials for wastewater treatment purposes: A review. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 148, pp, 702,712.
- **Allmann R. (1968),** Magnesium aluminum carbonates hydroxide tetrahydrate: A discussion *American Mineralogist*, 53, pp 1057-1059.
- **Ambrogi S., Fardella G., Grandolini G., Perlioli L., & Tiralti M C. (2002),** intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents. H: Uptake of dichlorofenac for a controlled Release Formulation, *AAPS Pharm. Sci.Tech.* 3, pp 1-6.
- **Ambrogi V., Fardella G., Grandolini G., Perlioli L. (2001).** Intercalation compounds of hydrotalcite-like anionic clays with anti-inflammatory agents: I. Intercalation and in vitro release of ibuprofen. *Int. J. Pharm.* 220, 23–32.
- **An H.K., Park B.Y., Kim D.S., (2001).** Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Wat. Res*, Vol. 35, No. 15, pp. 3551–3556.
- **Anirudhan T.S., Suchithra P.S., (2008).** Synthesis and characterization of tannin-immobilized hydrotalcite as a potential adsorbent of heavy metal ions in effluent treatments, *Applied Clay Science*. 42 (2008) 214–223. doi:10.1016/j.clay.2007.12.002.
- **Ayala-Luis K B., Koch C B., Hansen H C B.(2010).** Intercalation of linear C9–C16 carboxylates in layered Fe(II)–Fe(III)-hydroxides (green rust) via ion exchange. *Applied Clay Science* 48, 334–341.
- **Baldassari S., Komarneni S., Mariani E., Villa C.(2006).** Microwave versus conventional preparation of organoclays from natural and synthetic clays. *Applied Clay Science* 31, pp.134–141.
- **Bascialla G., Regazzoni A E. (2008),** Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite, *Coll. Surf. A* 328 34–39, <http://dx.doi.org/10.1016/j.colsurfa.2008.06.028>.
- **Bellotto M., Rebours B., Clause O., Lynch J., Bazin D., Elkaim E., (1996)** A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry. *J. Phys. Chem.*, 100, pp. 8527- 8534.
- **Benadda I., Errih M., Chiboub F. A. (2003).** Les sources de la pollution urbaine de la ville de Maghnia. Les incidences et les solutions à envisager, colloque international Oasis, Eau et Population, Biskra, Algérie.

- 
- **Bhattacharyya K.G., Gupta S.S. (2011).** Removal of Cu (II) by natural and acid-activated clays: An insight of adsorption isotherm, kinetic and thermodynamics. *Desalination*, Vol. 272, pp. 66–75, doi:10.1016/j.desal.2011.01.001
  - **Biney C., Amuzu A.T., Calamari D., Kaba N., Mbome I.L, Naeve H., Ochumba O., Osibanjo O., Radegonde V. et Saad M.A.H. (1994).** Etude des métaux lourds, *Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain*, document technique du CPCA, n 25. Rome, Italie.
  - **Bish D L. (1980),** Anion exchange in takovite: application to other hydroxide minerals. *Bull.Miméral*, 103, pp 170-175.
  - **Bouhamed F., Elouear Z., Bouzid J. (2012).** Adsorptive removal of copper(II) from aqueous solutions on activated carbon prepared from Tunisian date stones: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, N° 43, pp. 741–749, doi:10.1016/j.jtice.2012.02.011
  - **Boulkrah H. (2008).** Etude comparative de l'adsorption des ions plomb sur différents adsorbants. Mémoire de Magister en chimie. Université du 20 août 1955 Skikda. Algérie.
  - **Bouraada m., Lafjah m., Ouali m. s., Menorval I. c.,(2008).** Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. *Journal of Hazardous Materials* 153,pp 911–918.
  - **Bouziane N. (2007).** Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de Constantine. Algérie.
  - **Bruna F., Celis R., Real M., Cornejo J.(2012).** Organo/LDH nanocomposite as an adsorbent of polycyclic aromatic hydrocarbons in water and soil–water systems. *J. Hazard. Mater.* 225–226, pp.74–80.
  - **Brunauer S., Emmet P H., Teller E., (1938).** Adsorption of gases in multimolecular layers, *J. Am. Chem. Soc.* 60, pp. 309-319.
  - **Caillère S., Hénin S., Rautureau M.,** *Minéralogie des argiles*, Edition Masson. California,(1982).
  - **Cardot C.,** *Les traitements de l'eau*. Edition Ellipses. Paris, (2010).
  - **Carlino S., Hudson M J.(1995).** Thermal intercalation of layered double hydroxides - capric acid into an Mg–Al LDH. *Journal of Materials Chemistry* 5, pp.1433–1442.
  - **Cavani F, Trifirb F, Vaccari A. (1991).** Hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. *Catalysis Today*, II, 173-301.
  - **Celis R. ,Hermosiän M C., Cornejo J.(2000)** Metal Adsorption by Functionalized Clays, *Environ. Sci. Technol.*, 34, pp 4593-4599.
  - **Choumane F.Z. (2015).** Elimination des métaux lourds et pesticides en solution aqueuse par des matrices argileuses. Thèse de doctorat en chimie de l'environnement. Université Abou Beker Belkaid – Tlemcen. Algérie.
  - **Clearfield A., Kieke M., Kwan J., Colon J L., Wang R C.(1991).** Intercalation of dodecylsulfate into

- layered double hydroxides. *Journal of Inclusion Phenomena and Molecular Recognition in Chemistry* 11, pp.361–378.
- **Costa F R., Leuteritz A., Wagenknecht U., Jehnichen D., Haussler L., Heinrich G. (2008).** Intercalation of Mg–Al layered double hydroxide by anionic surfactants: preparation and characterization. *Applied Clay Science* 38, pp.153–164.
  - **Costantino U., Ambrogi V., Nocchetti M., Perioli L. (2008).** Hydrotalcite-like compounds: versatile layered hosts of molecular anions with biological activity. *Micro-porous and Mesoporous Materials* 107, pp.149–160.
  - **Crepaldi E L., Tronto J., Cardoso L P., Valim J B., (2002).** Sorption of terephthalate anion by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds. *Colloids Surf., A* 211, pp.103.
  - **Crepaldi E.L. & Valim J.B. (1998),** Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica. Nova.* 21(3), pp 300-311.
  - **Crepaldi E.L., Tronto J., Cardoso L.P., Valim J.B. (2002),** Sorption of terephthalate anions by calcined and uncalcined hydrotalcite-like compounds, *Colloid Surf. A* 211, pp103–114.
  - **Das N et Srivastava S C. (2002),** Catalytic characterization of bi-functional catalysts derived from Pd–Mg–Al layered double hydroxides, *Bull. Mater. Sci., Vol. 25, No. 4,* pp. 283–289.
  - **De Boer J H., Lippens B C., Linsen B G., Broekhoff J C P., van den Heuvel A., Osinga Th J., (1966).** The curve of multimolecular N<sub>2</sub>-adsorption. *J. Colloid Interface Sci.* 21(4), pp. 405-414.
  - **De Roy A, Forano C, Malki KE (1992)** In: *Occelli ML, Robson HE (eds) Expanded Clays and Other Microporous Solids. Chapter 7, Synthesis of Macroporous Microporous Solids, vol II.* Van Nostrand Reinhold, New York p 108.
  - **De Roy A. (1998),** Lamellar Double Hydroxides. *Molecular crystals and liquid crystals.* 311: pp 173-193.
  - **Deng L., et Shi Z. (2015).** Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrotalcite-loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. *Journal of Alloys and Compounds*, N° 637, pp.188–196, doi: [10.1016/j.jallcom.2015.03.022](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.03.022)
  - **Dinetto, M. (1997).** Dossier SAM – les métaux lourds » École Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, France.
  - **Djorfi S., Fofou A., Majour H., Bellolou L., Hani, A., Djabri L. (2010).** Impact de la décharge publique d'Annaba sur la qualité des eaux de la plaine de l'Oued Zeid, N° 8, 150-157.
  - **Dubin M.M., Radushkevich L.V. (1947).** Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR.* N°55, pp. 331–333.
  - **Freundlich, H.M.F. (1906).** Über die adsorption in losungen. *Zeitschrift für Physikalische Chemie (Leipzig)*, Vol 57 (A), pp. 385–470.
  - **Fujji S., Sugie Y., Kobune M., Touno A. (1992),** Uptakes of Cu<sup>2+</sup>, Pb<sup>2+</sup> and Zn<sup>2+</sup> on synthetic hydrotalcite in aqueous solution, *J. Jpn. Chem. Soc.* 1992, pp 1504-1507.
  - **Gammoudi S, (2012).** Interaction Bentonite- tensioactif : Application à la fixation des ions nitrate et fluorure. Thèse de doctorat. Technopole de Bordj Cedria, Tunisie.

- **Gerds N., Katiyar V., Koch C B., Risbo J., Plackett D., Hansen H C B.(2012)**, Synthesis and characterization of laurate-intercalated Mg-Al layered double hydroxide prepared by coprecipitation, *Applied Clay Science* 65-66, pp.143-151.
  - **Ghebhoub F (2013)**, Effet du diluant sur l'extraction du cuivre(II), cobalt(II) et nickel(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique. Thèse de doctorat. Université Mohamed Khider - Biskra.
  - **Ghebhoub Fatima (2012)**, Effet de diluants sur l'extraction du cuivre(II) par l'acide di-(2-ethylhexyl) phosphorique . Thèse d'état, Université Mohamed Khider – Biskra-Algerie.
  - **Ghezri F., (2014)**, Etude de la sorption du plomb (II) par la résine lewattit TP 214.Mémoire de Master, Département de chimie, Université de Tlemcen, Algérie.
  - **Gidas M.B. (1998)**, Etude de la performance du chitosane comme coagulant pour l'enlèvement du cuivre et de la turbidité des eaux usées. Mémoire de maîtrise des sciences appliquées. Université de Montréal, Canada.
  - **Giles C.H., Smith D., Huitson A. (1974)**, A General Treatment and Classification of the Solute Adsorption Isotherm. *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol. 47 (3), pp.755-765.
  - **Goh K H., Lim T T., Dong Z. (2008)**, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, *Water Res.* 42 pp.1343–1368.
  - **Goncharuk V.V., Puzyrnaya L.N., Pshinko G.N., Kosorukov A.A., Demchenko V.Y. (2011)**, Removal of Cu(II), Ni(II), and Co(II) from aqueous solutions using layered double hydroxide intercalated with EDTA, *J. Water Chem. Technol.* 33 288-292.
- CRINI G.– BARDOT P.M. (coord.)2007**, Traitement et épuration des eaux industrielles polluées Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique, Collection : Pratiques & techniques - ISBN : 978-2-84867-197, 107-114.
- **Guezzen B., (2014)**, Les liquides ioniques & le D2EHPA/TBP dans l'extraction liquide-liquide de Zn (II), Cd (II) & Hg (II). Thèse de doctorat, université abou-bekr belkaid de tlemcen, Algérie.
  - **Muller-Tamm H., Frielingsdorf H., Schweier G., Reuter L., German (1971)**, Pat.2,163,851 to BASF AG.
  - **Hall K.R., Eagleton L.C., Acrivos A., Vermeulen T. (1966)**, Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng. Chem. Fund.* Vol. 5, pp. 212-223, doi: [10.1021/i160018a011](https://doi.org/10.1021/i160018a011)
  - **Hamdaoui O., Naffrechoux E. (2005)**, Étude des équilibres et de cinétique d'adsorption du cuivre Cu (II) sur des particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté. *Lebanese Science Journal*, Vol. 6 (1), pp. 59-68.
  - **Ho Y.S., Ng J Y., Mckay G. (2000)**, Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. *Separation and purification methods*, Vol. 29 (2), pp.189-232.
  - **Huss M. J. (2011)**, Les risques sanitaires des métaux lourds et d'autres métaux. Commission des questions sociales, de la santé et de la famille. Doc. 12613. Groupe socialiste. Luxembourg, 13 p.
  - **Inacio J., Taviot G., Forano C., Besse J P.(2001)**, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl layered

double hydroxides, *Appl. Clay Sci.* 18, 255-264.

- **Iyi N., Tamura K., Yamada H. (2009).** One-pot synthesis of organophilic layered double hydroxides (LDHs) containing aliphatic carboxylates: extended "homogeneous precipitation" method. *Journal of Colloid and Interface Science* 340, 67–73.
- **Jenne E.A. (1998),** Adsorption of metals by geomedia: data analysis, modeling, controlling factors, and related issues, in: A.J. Everett (Ed.), *Adsorption of Metals by Geomedia*, Academic Press, San Diego, pp. 1-73.
- **Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z. (2010).** Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, Vol. 252, pp. 33–39, [doi:10.1016/j.desal.2009.11.005](https://doi.org/10.1016/j.desal.2009.11.005)
- **JORA;** Journal officiel de la république algérienne, 2006. Décret exécutif du 23 avril. 26, Algérie.
- **Kameda T., Saito S., Umetsu Y. (2005),** Mg-Al layered double hydroxide intercalated with ethylenediaminetetraacetate anion: synthesis and application to the uptake of heavy metal ions from an aqueous solution, *Sep. Purif. Technol.* 47, pp20–26, <http://dx.doi.org/10.1016/j.seppur.2005.06.001>.
- **Kameda, Tak T.euchi H., Yoshioka T. (2008),** Uptake of heavy metal ions from aqueous solution using Mg-Al layered double hydroxides intercalated with citrate, malate, and tartrate, *Sep. Purif. Technol.* 62, pp 330-336.
- **Kameshima Y., Yoshizaki H., Nakajima A., Okada K.(2006).** Preparation of sodiumoleate/ layered double hydroxide composites with acid-resistant properties. *Journal of Colloid and Interface Science* 298, pp.624–628.
- **Kang, M.J., Chum, R.S., Rhee, S.W. &Do, Y., (1999).** Comparison of portions and behaviour of I- and TcO4- on Mg/Al layered double hydroxide. *Radio Chim. Acta.*85, pp.75-63.
- **Khan A.I. & O'Hare D. (2002),** Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications. *Journal of Materials Chemistry*, 12(11): pp 3191-3198.
- **Kongsuwan A., Patnukao P., Pavasant P., (2009).** Binary component sorption of Cu(II) and Pb(II) with activated carbon from *Eucalyptus camaldulensis* Dehn bark. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 15, pp, 465–470. [doi:10.1016/j.jiec.2009.02.002](https://doi.org/10.1016/j.jiec.2009.02.002)
- **Kudesia, V. P. (1990).** *Industrial Pollution*. Progati Prokashan. India.
- **Kumar P., Sudha S., Chand S., Srivastava V.C. (2010).** Phosphate removal from aqueous solution using Coir-Pith activated carbon. *Separation Science and Technology*, N° 45, pp. 1463-1470, [doi: 10.1080/01496395.2010.485604](https://doi.org/10.1080/01496395.2010.485604)
- **Lagergren S., et Svenska B.K. (1898).** Zurtheorie der sogenannten adsorption geloesterstoffe. *Veternskapsakad Handlingar*, N° 24 (4), pp. 1-39.
- **Langmuir I. (1918).** The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am. Chem. Soc.*, Vol. 40, pp. 1361–1367, [doi: 10.1021 / ja02242a004](https://doi.org/10.1021/ja02242a004)
- **Latterini L., Nocchetti M., Aloisi G., Costantino U., Elisei F. (2007).** Organized chromophores in layered inorganic matrices. *Inorganica Chimica Acta* 360, pp728–740.
- **Li F, Wang Y, Yang Q, Evans DG, Forano C, Duana X. (2005).** Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on Mg/Al-layered double hydroxides in aqueous solution,

*Journal of Hazardous Materials*, B125, pp.89–95.

- **Li Y., Zeng X., Liu Y., Yan S., Hu Z., Ni Y., (2003)** Study on the treatment of copper-electroplating wastewater by chemical trapping and flocculation, *Separation and Purification Technology*. 31, pp, 91–95. doi:10.1016/S1383-5866(02)00162-4.
- **Lide D.R., (2002).** *Handbook of Chemistry and Physics*, 11-62, pp, 11-98.
- **Liu Q., Li Y., Zhang J., Chi Y., Ruan X., Liu J., Qian G. (2011),** Effective removal of zinc from aqueous solution by hydrocalumite, *Chem. Eng. J.* 175, pp 33-38.
- **Lutzenkirchen J. (2002),** Surface complexation models of adsorption: a critical survey in the context of experimental data, in: J. Toth (Ed.), *Adsorption: Theory, Modeling and Analysis*, CRC, New York, pp. 631-710.
- **Manzi-Nshuti C., Songtipya P., Manias E., Jimenez-Gasco M M., Hossenlopp J.M., Wilkie C A.(2009).** Polymer nanocomposites using zinc aluminum and magnesium aluminum oleate layered double hydroxides: effects of LDH divalent metals on dispersion, thermal, mechanical and fire performance in various polymers. *Polymer* 50, pp.3564–3574.
- **Marcio J D R.,Fabiano S., Jairo T., Joao B V. (2004),** Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of dodecylbenzenesulfonate into Mg-Al-CO<sub>3</sub> layered double hydroxides. *J.Phys.Chem.Sol.*65, pp.487-492.
- **Meljac L. (2004).** Etude d'un procédé d'imprégnation de fibres de carbone activées, modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène. Thèse de doctorat de l'Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne et de l'Université Jean Monnet, France.
- **Messeaouda S., (2016).** Etude de la capacité de rétention et d'élimination des cations métalliques par des adsorbants naturels. Thèse de doctorat, Université de Mustapha Stambouli, Mascara, Algérie.
- **Meyn M., Beneke K., Lagaly G., (1990).** Anion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 29, pp5201–5207.
- **Millange F., Walton R I., & Ohare D.,(2000).** Time-resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquide phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcide-like compounds. *J.Mater. Chem.*10, pp.1713-1720.
- **Milt V., Ivanova S., Sanz O., Domínguez M., Corrales A., Odriozola J., Cen-teno M., (2013).** Au/TiO<sub>2</sub> supported on ferritic stainless steel monoliths as CO oxidation catalysts. *Applied Surface Science* 270, pp.169–177.
- **Miyata, S., & Okada, A. (1977).** Synthesis of hydrotalcit-like compounds and their physico-chemical properties of the systems Mg<sup>2+</sup>-Al<sub>3</sub><sup>+</sup>-SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> and Mg<sub>2</sub>+Al<sub>3</sub>+CrO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, *Clays Clay Miner.*25.p.14-18
- **Morel R.,** Les sols cultivés. Edition Lavoisier, Paris, (1996).
- **Nekrassov B.** Chimie minérale, Ed MIR, Moscou (1969).
- **Newman SP, Jones W. (1999).** Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions, *Journal of Solid State Chemistry*, 48, 26-40.

- **O.M.S., (1972).** *The Hazards to health of persistant substances in water*, HELINSKI, 159.
- **Ouslimani N. (2012).** *Adsorption des colorants acides des effluents manufacturiers par des montmorillonites. Thèse de doctorat en Sciences et Génie des matériaux. Université m'hamed bougara-boumerdes. Algérie.*
- **Park M., Choi C.L., Seo Y.J., Yeo S.K., Choi J., Komarneni S., Lee J.H. (2007),** Reactions of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  with Mg/Al layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.* 37, pp 143-148.
- **Parker L. M., Milestone N. B. and R. H. (1995),** *Newman, Ind. Eng. Chem. Res.* 34 1196.
- **Pavan P.C., Crepaldi E.L., Valim J.B. (2000),** Sorption of anionic surfactants on layered double hydroxides, *Journal of Colloidal Interface Science* 229, pp 346-352.
- **Pavlovic I., Ulibarri M A., Hermosin M C., Cornejo J. (1997),** Sorption of an anionic surfactant from water by a calcined hydrotalcite-like sorbent, *Fresenius Environ. Bull.* 6 pp.266-271.
- **Pavlovic I., Perez M.R., Barriga C., Ulibarri M.A. (2009),** Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  ions by layered double hydroxides intercalated with the chelating agents diethylenetriaminepentaacetate and meso-2,3-dimercaptosuccinate, *Appl. Clay Sci.* 43, pp 125-129.
- **Perez M.R., Pavlovic I., Barriga C., Cornejo J., Hermosin M.C., Ulibarri M.A. (2006),** Uptake of  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  and  $\text{Pb}^{2+}$  on Zn-Al layered double hydroxide intercalated with edta, *Appl. Clay Sci.* 32, pp 245-251.
- **Phillips C.S.G. , Williams R.J.P., V.Hérault V..** *Chimie minérale, Tome II, Métaux. Paris.,(1971).*
- **Prélot B.,(2001).** *Mesure et modélisation de l'hétérogénéité énergétique à l'interface oxyde/électrolyte/métaux. Thèse de doctorat, Institut National Polytechnique de Lorraine - France.*
- **Radosław D. , Monika M., Teresa G., Maria E. G. and Patrick D. C.(2017).** A Short Review on the Catalytic Activity of Hydrotalcite-Derived Materials for Dry Reforming of Methane. *Catalysts*, pp.7- 32; doi:10.3390/catal7010032
- **Reichle W T. (1985),** Catalytic reactions by thermal activated, Synthetic, anionic clay minerals'. *J. Catal.* 94, pp 547-557.
- **Reichle W.T., Kang S.Y., Everhardt D.S. (1986),** The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, *J. Catal.* 101,pp 352-359, [http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517\(86\)90262-9](http://dx.doi.org/10.1016/0021-9517(86)90262-9).
- **M.C. Richardson, P.S. Braterman(2009),** Cation exchange by anion-exchanging clays: the effects of particle aging, *J. Mater. Chem.* 19, pp 7965-7975.
- **Ritchie S.M.C., Bhattacharyya D., (2002).** Membrane-based hybrid processes for high water recovery and selective inorganic pollutant separation, *Journal of Hazardous Materials.* 92, pp, 21-32. doi:10.1016/S0304-3894(01)00370-3.
- **Rives V., Ulibarri M. A., (1999).** Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates. *Coord. Chem. Rev.* 181, pp 61-120.
- **Rodier J., Legube B., Merlet N., et coll.** *L'analyse de l'eau. Eaux naturelles, eaux résiduaires, eaux de mer, 9<sup>ème</sup> édn., Dunod, Paris (2009).*

- **Rojas R., Perez M.R., Erro, E.M, Ortiz. P.I., Ulibarri M.A., Giacomelli C.E. (2009)**, EDTA modified LDHs as Cu<sup>2+</sup> scavengers: removal kinetics and sorbent stability, *J. Colloid Interface Sci.* 331, pp 425 - 431.
- **Rouquerol F., Rouquerol J., Beurroies I., Llewellyn P., Denoyel R.,(2003)**. Texture des matériaux divisés – Aire spécifique des matériaux pulvérulents ou nanoporeux. *Technique de l'ingénieur. P 1 050v4 – 1*.
- **Seron A., Delorme F., (2008)**. Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 69, pp.1088–1090.
- **Smičiklas I., Dimović S., Plečaš I., and Mitrić M., (2006)**. Removal of Co<sup>2+</sup> from aqueous solutions by hydroxyapatite, *Water Research*, vol. 40, no. 12, pp. 2267–2274, 2006.
- **D.L. Sparks (2003)**, Sorption phenomena on soils, in: D.L. Sparks (Ed.), *Environmental Soil Chemistry*, Academic Press, Burlington, pp. 133-186.
- **Sun L.M. et Meunier F. (2003)**. Adsorption. Aspects théoriques. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1*, pp.1-16.
- **Ulibarri M.A., Pavlović I., Barriga C., Hermosillo M.C., Cornejo J. (2001)**, Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Appl. Clay Sci.* 18, pp 17-27.
- **Vaccari A. (1998)**, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today* 41: pp 53–71.
- **Vegliò F., Esposito A., Reverberi A.P., (2003)**. Standardisation of heavy metal biosorption tests: Equilibrium and modelling study, *Process Biochemistry*. 38, pp 953–961. [doi:10.1016/S0032-9592\(02\)00235-2](https://doi.org/10.1016/S0032-9592(02)00235-2).
- **Wang Y., Gao H. (2006)**, Compositional and structural control on anion sorption capability of layered double hydroxides (LDHs), *J. Coll and Interface Sci.* 301, pp 19-26.
- **Weber W.J. et Morris J.C., (1963)**. Kinetics of adsorption on carbon from solution. *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng*, N° 89, pp. 31–60.
- **Weng C., Tsai C., Chu S., Sharma Y.C. (2007)**. Adsorption characteristics of copper (II) onto spent activated clay. *Separation and Purification Technology*, Vol. 54, pp.187–197, [doi:10.1016/j.seppur.2006.09.009](https://doi.org/10.1016/j.seppur.2006.09.009)
- **Liang X., Zang Y., Xu Y., Tan X., Hou W., Wang L., Sun Y., (2013)**. Sorption of metal cations on layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.* 433, 122–131. [doi:10.1016/j.colsurfa.2013.05.006](https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2013.05.006).
- **Xu Z P., Braterman P S. (2003)**. High affinity of dodecylbenzene sulfonate for layered double hydroxides (LDH) and the resulting morphologies. *J. Mater. Chem.* 13, pp.268–273.
- **Xu Z P., Braterman P S.(2007)**. Competitive adsorption of sulfonates into layered double hydroxide (LDH): the key role of hydrophobic interactions. *J. Phys. Chem. C* 111, pp.4021–4026.



- 
- **Xu Z.P., Braterman P.S.(2010).** *Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. Applied Clay Science 48, 235–242.*
  - **You Y W., Vance G F., Zhao H T.(2001).** *Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. Appl. Clay Sci. 20, pp.13–18.*
  - **You Y W., Zhao H T., & Vance G F. (2002).** *Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. Coll. Surf. A21, pp.217-226*
  - **You Y W., Zhao H T., & Vance G F.(2002).** *Surfactant –enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. Coll. Surf.A205. pp.161-172*
  - **Ouakouak A., Youcef L. (2016),** *Adsorption of  $\text{Cu}^{2+}$  ions on powder activated carbon and a sodique bentonite, Larhyss Journal. 27, pp, 39–61.*
  - **Zang Y., Hou W., Xu J.(2011),** *Removal of Cu(II) from  $\text{CuSO}_4$  aqueous solution by Mg-Al hydrotalcite-like compounds, Chin. J. Chem. 29. pp 847-852.*
  - **Zhang Y., Cui X., Shi F., Deng Y. (2012),** *Nano-gold catalysis in fine chemical synthesis, Chem. Rev. 112, pp 2467-2505.*
  - **Zangué A.H., (2012).** *Adsorption des métaux lourds des eaux usées par les argiles alluviales de l'extrême-Nord Caméroun. Thèse de doctorat, Université de Lorraine, France.*
  - **Zeng Y , Zhang T , Xu Y , Ye T, Wang R , Yang Z , Jia Z , Ju S. (2016),** *Cu/Mg/Al hydrotalcite-like hydroxide catalysts for o-phenylphenol synthesis Applied Clay Science*
  - **Zhu M.X., Li Y.P., Xie M., Xin H.Z., (2005).** *Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study. J. Hazard. Mater., 120, pp163-171.*
  - **BOURAADA M., LAFJAH M., OUALI M. S., de MENORVAL L. C.,(2008).** *Basic dye removal from aqueous solutions by dodecylsulfate and dodecyl benzene sulfonate-intercalated hydrotalcite. Journal of Hazardous Materials 153,pp 911–918.*