REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE



UNIVERSITE YAHIA FARES DE MEDEA

FACULTE DE TECHNOLOGIE

DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES ET ENVIRONNEMENT

THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de

Doctorat en Sciences

OPTION : Génie des procédés

Par

M^me^ : BOUAROURI Katiba

Thème

RENFORCEMENT DU PRETRAITEMENT DE L'EAU DE MER DANS LE DOMAINE DU DESSALEMENT PAR OSMOSE INVERSE

Membres du jury proposés :

Mr. BENKORTBI Othmane	**Professeur**	**Université de Médéa**	**Président**
Mr. BOURAS Omar	**Professeur**	**Université de Blida1**	**Examinateur**
Mr. EL HADI Djamel	**Professeur**	**Université de Blida1**	**Examinateur**
Mr. SI MOUSSA Cherif	**M.C.A**	**Université de Médéa**	**Examinateur**
Mr. NACEUR M.Wahib	**Professeur**	**Université de Blida1**	**Rapporteur**
Mr. HANINI Salah	**Professeur**	**Université de Médéa**	**Co-Rapporteur**

14/02/2021

Remerciements

J'adresse mes remerciements à Monsieur NACEUR M.Wahib, pour m'avoir encadré et conseillé pendant toute la réalisation de ce travail. Son aide appréciable, ses encouragements qui m'ont permis d'avancer dans l'élaboration de ce travail et à qui je témoigne ma profonde reconnaissance.

J'adresse également mes plus sincères remerciements à Monsieur HANINI Salah pour avoir co-encadré ce travail. Je vous remercie pour votre gentillesse et votre soutien permanent. Il m'a toujours offert son soutien, son savoir-faire, mais surtout il était toujours présent à tout moment et il a bien veillé pour le bon déroulement de ce travail.

Je tiens à remercier sincèrement le Professeur BENKORTBI Othmane qui a accepté de présider ce jury de thèse.

Je remercie Pr BOURAS Omar, Pr EL HADI Djamel et Dr SI MOUSSA Cherif d'avoir pris le temps de lire ce manuscrit et de juger ce travail en acceptant de faire partie des membres du jury.

Je tiens aussi à remercier très chaleureusement tous mes amis et mes collègues du laboratoire des applications énergétiques de l'hydrogène LAPEH (Amina, Fatima, Lotfi, Zineb...) plus particulièrement Rachid pour son aide technique précieuse et sa disponibilité.

Mes remerciements vont aussi au Professeur BOUTAHALA, qui m'a accueilli dans son laboratoire LGPC 'université Ferhat Abbes Sétif' et qui m'a exprimé sa confiance en me permettant de rester pour effectuer ce travail de thèse.

J'exprime également mes sincères remerciements à tous les membres du laboratoire de Génie des Procédés Chimiques (LGPC), techniciens et chercheurs qui, de près ou de loin, ont apporté leur contribution à l'élaboration de ce mémoire (Fatima, Chafia, Sousna, Hanane, Nadjwa...).

Enfin, je tiens à remercier profondément mon mari et ma famille qui m'ont soutenu pendant mes longues études.

Résumé

L'objectif premier de ce travail est d'évaluer le prétraitement par adsorption de la matière organique dans l'eau de mer par les argiles cationiques et anioniques. Tous les échantillons synthétisés ont été caractérisés par plusieurs méthodes telles que : DRX, spectroscopie IRTF, surface spécifique (BET) et analyse MEB. Les effets des différentes variables : pH, temps de contact et concentration initiale ont été étudié en système batch. Plusieurs modèles de cinétique (pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, $n^{ième}$ordre proposé et diffusion intraparticulaire) ont été testés afin de déterminer les paramètres cinétiques d'adsorption. Le meilleur modèle qui rend mieux compte des résultats expérimentaux est le modèle du n-ordre (n €R^+), n≠1 avec un coefficient de détermination r^2 voisin de l'unité et le RMSE tend vers zéro. Les modèles proposés dans ce travail pour la modélisation des isothermes d'adsorption, s'avèrent plus avantageux que ceux du modèle de Freundlich, Langmuir et Sips, pour décrire ces isothèrmes. L'étude thermodynamique des isothermes de sorption indique que le processus de sorption du l'acide humique est spontané (ΔG°<0). La variation de l'enthalpie est positive, ce qui suggère l'endothermicité du processus de sorption. La valeur de l'entropie est positive démontrant une augmentation du désordre à l'interface solide-solution durant la sorption des AH. Les valeurs des coefficients de diffusions effectives D_A et d'énergie d'activation Ea déduites par modélisation, se trouvent dans l'intervalle, D_A = [10^{-9} à 10^{-13}] m^2/s et Ea= [25 à 33] kJ/mol, qui sont de l'ordre de grandeur des valeurs données par la littérature. Les matériaux synthétisés sont réutilisables après plusieurs cycles d'adsorption.

Mots clés *:* Adsorption ; HDL ; Bentonite ; acide humique ; eau de mer ; tensioactif ; organophilisation.

Abstract

The aim of this study is to bring an in-depth understanding of adsorption phenomenon of humic acid onto calcined layered double hydroxides (LDH) and organophilic LDH in seawater. All samples were characterized using X-ray diffraction (XRD), Fourier Transform InfraRed spectrometry (FTIR), Brunauer-Emmett-Teller method (BET) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Several adsorption kinetics models (pseudo-first order, pseudo-second order, n^{th}-order and intraparticule diffusion) were tested against the experimental results. The calculation of the corresponding parameters show that results are best fitted with n^{th}-order (n €R^+), n≠1model with a determination coefficient close to 1 and a relatively small root mean square error. Among the available mathematical models used to describe the isotherms experimental results (Langmuir, Freundlich, Sips and many-parameters models). The models that are proposed show a better performance than Freundlich, Langmuir and Sips. Thermodynamic analysis of sorption isotherms suggest that sorption process of humic acid is spontaneous ($\Delta G°<0$), with a positive enthalpy variation, characteristic of an endothermic process. The positive entropy variation indicates a disorder increase at the solid-solution interface during humic acid sorption. The values of the effective diffusion coefficient and energy activation deduced by modeling range between (10^{-13}-10^{-9}) m^2/s and Ea= (25 – 33) kJ/mol respectively as reported in the literature. The materials prepared showed an excellent regeneration ability and were successfully reused after several adsorption cycles.

Keywords*:* Adsorption; LDH; Clay minerals; humic acid; seawater; surfactant; organophilisation.

الملخص

الهدف من هذا العمل هو الفهم الأفضل لظاهرة ادمصاص حمض الهيوميك بشكل أفضل بواسطة هيدروكسيدات مزدوجة الطبقات المكلسة HDLs والعضوية في مياه البحر. وقد بينت خصائص جميع العينات المحضرة بعدة طرق منها: التحليل الطيفي XRD وFT-IR ومساحة السطح المحددة BET وتحليل MEB. وقد تمت دراسة تأثيرات مختلف المتغيرات مثل درجة الحموضة، مدة التواصل والتركيز الاولي. كما تم اختبار العديد من النماذج الحركية لتحديد معاملات الادمصاص الحركية (الترتيب الأول والترتيب الثاني، الترتيب n والانتشار داخل الجسيمات). يمكن استخدام العديد من النماذج الرياضية لوصف البيانات التجريبية للأيزوثرم. من أجل تحديد المعاملات الحركية للادمصاص، وأفضل نموذج يقدم نتائجنا التجريبية هو نموذج الترتيب$n\neq1$ ، n مع معامل الارتباط r^2 يقترب من الوحدة ويميل RMSE نحو الصفر. ويمكن استخدام العديد من النماذج الرياضية لوصف البيانات التجريبية للأيزوثرم. تم تصميم هذا الأخير من خلال: نماذج Freundlich وLangmuir وSips؛ والنماذج الجديدة المقترحة مع عدة معاملا ت. بالإضافة إلى ذلك، تم تطوير نماذج تحتوي على أكثر من معامل للتخفيف من أوجه القصور في النماذج البسيطة ذات المعاملين. وقد أثبتت النماذج المقترحة أنها أكثر كفاءة من نماذج Freundlich وLangmuir وSips. وتشير الدراسة الديناميكية الحرارية إلى أن عملية ادمصاص HA تلقائية، والتغيير في المحتوى الحراري موجبًا، مما يشير إلى امتصاص الحرارة لعملية الادمصاص. قيمة الانتروبيا موجبة تدل على زيادة الاضطراب في واجهة المحلول الصلب أثناء ادمصاص HA. تكون قيم معاملات الانتشار الفعالة DA وطاقة التنشيط Ea المستخلصة من خلال نمذجة الأنظمة في النطاق $(10^{-13}\text{-}10^{-9})$ m^2/s و$Ea= (25 – 33)$ kJ/mol، وهي من حيث حجم القيم التي قدمتها الأبحاث. ولقد أظهرنا أن موادنا قابلة لإعادة الاستخدام بعد عدة دورات من الامتصاص فالانخفاض في الكمية الممتصة ليس كبيرًا جدًا، مما يدل على خاصية تجديد ممتازة.

الكلمات الرئيسية: الادمصاص؛ HDL، البنتونيت؛ حمض الهيوميك؛ ماء البحر؛ التوتر السطحي؛ العضوية.

Table des matières

Table des matières

Abréviations iii
Nomenclature et symboles iv
Liste des figures iii
Liste des tableaux v
Introduction générale 1

I. Synthèse bibliographique 4

I.1. Introduction 4
I.2. Dessalement d'eau de mer 4
I.3. Etude de l'adsorption de matière organique en milieu marin 5
I.4. Les substances humiques 6
I.4.1. Formation des substances humiques 6
I.4.2. Structure des substances humiques et composition 7
I.4.3. Propriétés 8
I.4.3.1. Ionisation 8
I.4.3.2. Conformation selon le pH 8
I.5. Les minéraux argileux 9
I.6. Les argiles anioniques 14
I.7. La Désorption (régénération) 18

II. Matériels et méthodes 19

II.1. Introduction 19
II.2. Préparation des adsorbants 19
II.2.1. Préparation des argiles anioniques 19
II.2.1.1. Préparation des HDLs calcinés 19
II.2.1.2. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires organophiles 19
II.2.2. Préparation des argiles cationiques 20
II.2.2.1. Purification de la bentonite 20
II.2.2.2. Préparation de la bentonite sodique 20
II.2.2.3. Préparation des bentonites organophiles 20
II.3. Préparation des acides humiques 21
II.4. Techniques de caractérisation 21
II.4.1. Diffractométrie des rayons X 21
II.4.2. Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) 21
II.4.3. L'analyse texturale par adsorption d'azote 21
II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) 22
II.4.5. Analyse thermique (ATG/ATD) 23
II.4.6. Détermination des points isoélectriques (points de zéro charge, pH_{PZC}) 23
II.5. La matière organique modèle 23
II.6. Caractéristiques de l'eau de mer 24
II.7. Etude d'adsorption 25
II.7.1 Etablissement des courbes d'étalonnage 25
II.7.2. Protocole expérimentale d'adsorption 25
II.7.2.1. Effet du pH 25
II.7.2.2. Cinétique d'adsorption de l'AH sur les matériaux 26
II.7.2.3. Modélisation de la cinétique 26

II.7.2.4. L'isotherme d'adsorption 27
II.7.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption 27
II.7.2.6. Calcul du coefficient de diffusion effectif et l'énergie d'activation de l'adsorption pour un adsorbant sous forme de grains sphériques 28
II.7.2.7. Calcul de l'énergie d'activation 29
II.7.2.8. Effet de la température 31
II.7.2.9. Détermination des paramètres thermodynamiques 31
II.7.2.10. Désorption et régénération des composites 31

III. Résultats et discussion 32

III.1. Résultats de caractérisation 32
III.1.1. Introduction 32
III.1.2. La diffraction de rayons X (DRX) 32
III.1.3. La Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF) 35
III.1.4. L'analyse texturale par adsorption d'azote 37
III.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB) 40
III.1.6. Détermination des points isoélectriques (Point de zéro charge, pH_{PZC}) 42
III.1.7. Analyse thermogravimétrique des bentonites organophiles 43
III.1.8. Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD) 45
III.2. Adsorption des acides humiques 47
III.2.1. Introduction 47
III.2.2. Résultats d'adsorption dans l'eau de mer 47
III.2.2.1. Etude de l'élimination de l'acide humique sur les argiles anioniques dans l'eau de mer 47
III.2.2.2.Etude de l'élimination d'AH sur la bentonite organophile dans l'eau de mer 65
III.2.3. Résultats d'adsorption dans l'eau distillée 76
III.2.3.1.Cinétique d'adsorption de l'AH sur les argiles préparées (Temps de contact) 76
III.2.3.2.Effet de la force ionique 78
III.2.3.3.Modélisation de la cinétique 79
III.2.3.4.Modélisation des isothermes d'adsorption 82
III.2.3.5.Calcul du coefficient de diffusion effectif et de l'énergie d'activation de l'adsorption pour un adsorbant sous forme de grains sphériques 85
III.2.3.6.Influence de la température sur le processus d'adsorption 86
III.2.3.7.Détermination des paramètres thermodynamiques 87
III.2.3.8.Etude comparative entre la capacité d'adsorption des deux milieux sur les argiles étudiées 88
Conclusion générale 89
Références bibliographiques 92

Abréviations

Symbole	Signification
AH	Acide humique
ATD	Analyse thermique différentielle
ATG	Analyse thermogravimétrique
BB	Bentonite brute
BNa	Bentonite sodique
BNaC16	Bentonite organophile
CEC	Capacité d'échange cationique
CEA	Capacité d'échange anionique
CAP	Charbon actif en poudre
DO	Densité optique
DRX	Diffractométrie des rayons X
HDTACl	Hexadécyltriméthylammonium-Chloride
HDL	Hydroxydes double lamellaires
IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
Mg-Fe-CO_3	Mg-Fe non calciné
Mg-Fe-C	Mg-Fe calciné
Mg-Fe-SDS	Mg-Fe intercalé par SDS
MF	Microfiltration
MEB	Microscopie électronique à balayage
NF	Nanofiltration
PZC	Points isoélectriques (points de zéro charge)
RMSE	Erreur quadratique moyenne (Root Mean Square Error)
r^2	Coefficient de détermination
SH	Substances humiques
SDS	Dodecyl sulfate de sodium
UF	Ultrafiltration
UV	Ultra-violet.

Nomenclatures et symboles

Lecture	Désignation	Unité
A	Absorbance	
a	Rayon externe du grain sphérique	(nm)
a_m	Surface occupée par N_2	(0.1627 nm^2/molécule d'azote)
Ce	Concentration à l'équilibre	(mg/L)
C	Constante de l'équation BET	
Ci	Concentration initiale de la solution	(mg/L)
Ct	Concentration résiduelle à l'instant (t)	(mg/L)
C_{AP}	Concentration à la surface du grain	(mg/L)
C_A^{ext}	Concentration de (A) externe au sein de la solution	(mg/L)
C_A^{int}	Concentration de A interne au sein du grain	(mg/L)
D_A	Diffusivité massique effective	(m^2/s)
D_0	Facteur pré-exponentiel d'Arrhenius	(m^2/s)
E_a	Energie d'activation	(J/mol)
E1	Chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide	
EL	Chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée	
k_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre	(g/mg.min)
K_d	Constante de diffusion intraparticule	(mg/g.$min^{0.5}$)
C	Intersection de la droite avec l'axe des ordonnées	
K_L	Constante d'équilibre	
K_F	Coefficient de Freundlich	
k_1	Constante cinétique de pseudo premier ordre	(min^{-1})
Ks	Constante d'équilibre de Sips	(L/mmol)
K_d	Coefficient de l'adsorption.	
l	Longueur du chemin optique	(cm)
m	Masse de l'échantillon	(*g*)
m	Masse d'argile	(g)
m_s	Exposent du modèle de Sips	
m	Masse du solide (adsorbant)	(g)
m_A^{ext}	Masse de (A) externe au sein de la solution	(g)
m_A^{int}	Masse de (A) au sein du grain	(g)
m_{A0}	Masse initiale de A au sein de la solution	(g)
n	Affinité du soluté pour l'adsorbant	
N_A	Constante (nombre d'Avogadro)	
Q_t	Capacité d'adsorption au temps t	($mg.g^{-1}$)
Q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre	($mg.g^{-1}$)
R	Constante des gaz parfait R = 8.314	(J/ (mol. k)
S_{BET}	Surface spécifique	(m^2/g)
S_{ext}	Surface externe	(m^2/g)
T	Température absolue	(K)
t	Temps	(min)
V_m	Volume molaire de N_2 à TPN	(22414 cm^3/mole)
Vs	Volume de la solution	(L)
V_{pT}	Volume poreux total	(cm^3/g)
Ɛ	Coefficient d'extinction molaire	(L.mol^{-1}.cm^{-1})
ρs	Masse volumique du solide	(g/cm^3)

Liste des figures

Liste des figures

Figure I.1. Structure modèle d'acide humique selon Stevenson (1982). 7

Figure I.2. Représentation schématique de la structure de la smectite . 10

Figure I.3. Représentation schématique d'une structure HDL . 16

Figure III.1. DRX des phases anioniques avant, après calcination et après intercalation par SDS 33

Figure III.2. Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons suivants (B, BNa et BNaC16). 34

Figure III.3. Spectres infrarouges de la phase Mg-Fe-CO_3 avant, après calcination et après intercalation par SDS. 36

Figure III.4. Spectres IRTF des argiles suivantes : B, BNa et BNaC16. 37

Figure III.5. Isothermes d'adsorption/désorption des argiles anioniques. 38

Figure III.6. Isothermes d'adsorption/désorption des argiles modifiées. 39

Figure III.7. Clichés MEB de Mg-Fe- CO_3 (a), Mg-Fe-C (b). 40

Figure III.8. Morphologie de la structure BNa, BNaC16 réalisée au MEB. 41

Figure III.9. Points isoélectriques des matériaux préparés. 42

Figure III.10. Points isoélectriques des matériaux préparés. 43

Figure III.11. Thermogrammes des échantillons : BNa et BNaC16. 44

Figure III.12. Superposition des courbes ATD des différentes bentonites préparé 46

Figure III.13. Droite d'étalonnage de l'acide humique (AH). 47

Figure III.14. L'Effet du pH sur l'adsorption de AH sur les argiles préparées. 48

Figure III.15. Graphe montrant la cinétique d'adsorption du Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS à différents concentrations (m =10 mg ; C_0=10 mg/L ; V=10 mL ; T=25°C). 49

Figure III.16. Graphes montrant la cinétique d'adsorption du Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS aux différents pH (m =10 mg ; C_0=10 mg/L ; V=10 mL ; T=25°C). 50

Figure III.17. Graphes montrant la cinétique d'adsorption du AH en fonction de la masse : Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C. 51

Figure III.18. Graphes montrant cinétique d'adsorption d'AH en fonction de la température : Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C (m =10 mg ; Ci=10 mg/L ; V=10 mL; pH=5). 52

Figure III.19. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'AH sur les argiles préparées. 53

Figure III.20. Modèle de la diffusion intraparticule de Morris-Weber. 54

Figure III.21. Modélisation de l'isotherme d'adsorption (t =6 h, T = 25 °C et C_0=10 mg/L).57

Figure III.22. Effet de la température sur l'adsorption du AH les argiles étudiées. 60

Figure III.23. Courbe de Van't Hoff pour les différents matériaux dans l'eau de mer. 61

Figure III.24. Histogramme de la régénération des matériaux dans l'eau de mer (C_0=10 mg/L, T=25°C) 62
Figure III.25. FTIR après adsorption : HA/Mg-Fe-SDS, acide humique. 63
Figure III.26. Clichés de l'AH (b) et Mg-Fe-SDS (a) observés au MEB après adsorption. 64
Figure III.27. Schéma présentant les différents types d'interactions entre l'agent tensioactif et la surface de l'hydrotalcite (Miranda et al.,2014). 64
Figure III.28. Effet du pH sur l'adsorption du BNaC16. 66
Figure III.29. Cinétique d'adsorption d'AH en fonction de la concentration pour la bentonite organophile. 66
Figure III.30. Graphe montrant la cinétique d'adsorption d'AH aux différents pH (m =10 mg ; Ci=12 mg/L ; V=10 mL ; T=25°C). 67
Figure III.31. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'AH sur la bentonite organophile 68
Figure III.32. Modèle de la diffusion intraparticule de Morris-Weber. 68
Figure III.33. Représentation graphique des isothermes d'adsorption d'AH sur la bentonite organophile. 70
Figure III.34. Effet de la température sur l'adsorption d'AH sur la BNaC16. 72
Figure III.35. Courbe de Van't Hoff pour la bentonite organophile BNaC16. 73
Figure III.36. Histogramme de la régénération de BNaC16. 74
Figure III.37. FTIR après adsorption d'HA/BNaC16 76
Figure III.38. Cinétique d'adsorption à différentes concentrations de l'AH sur : Mg-Fe- SDS, Mg-Fe-C et BNaC16. 77
Figure III.39. Influence de la force ionique sur l'adsorption du AH par les HDLs en milieu aqueux dans l'eau distillée. 78
Figure III.40. Modélisation de la cinétique d'adsorption d'AH sur les argiles préparées. 79
Figure III.41. Modèle de la diffusion intraparticule de Morris-Weber. 80
Figure III.42. Modélisation de l'isotherme d'adsorption . 83
Figure III.43. Effet de la température sur l'adsorption du AH les argiles étudiées 86
Figure III.44. Courbe de Van't Hoff pour les différents matériaux . 87

Liste des tableaux

Liste des tableaux

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques de l'acide humique (AH). 24

Tableau II.2. Composants minéraux présents dans l'eau de la mer méditerranée. 24

Tableau III.1. Distance interlamellaire et paramètres de maille de Mg-Fe-CO_3. 33

Tableau III.2. Valeurs d_{001}(Å) attribuées aux différentes bentonites. 34

Tableau III.3. Paramètres BET des matériaux préparés. 38

Tableau III.4. Paramètres BET des matériaux préparés. 39

Tableau III.5. La composition chimique (% en poids). 42

Tableau III.6. Perte en masse de BNa, BNaC16. 44

Tableau III.7. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur les différents matériaux. (C_0=10 mg/L ,T=25°C, pH=5) 55

Tableau III.8. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption d'AH sur les différents matériaux. 58

Tableau III.9. Valeurs expérimentales de D_A, Ea pour les deux matériaux organophile et calciné. 59

Tableau III.10. Valeurs expérimentales de D_A, Ea pour les deux matériaux organophiles et calciné. 59

Tableau III.11. Les paramètres thermodynamiques ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption du Mg-Fe-SDS et du Mg-Fe-C. 61

Tableau III.12. Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption d'AH sur la bentonite organophile pour différentes concentrations initiales à 25°C. (12 mg/L, T = 25°C, pH =5). 69

Tableau III.13. Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption d'AH sur la BNaC16. 71

Tableau III.14. Les paramètres thermodynamiques ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption d'AH. 73

Tableau III.15. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption de l'acide humique sur les différents matériaux (m=10 mg,V=10 mL, T = 25 °C et pH =5). 80

Tableau III.16. Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption du AH sur les trois matériaux pour différentes concentrations initiales à 25°C. 82

Tableau III.17. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption d'AH sur les différents matériaux. 84

Tableau III.18. Valeurs expérimentales de D_A, Ea pour les deux matériaux organophiles et calcinés. 85
Tableau III.19. Valeurs expérimentales calculées de D_A, Ea pour les deux matériaux organophiles et calciné par la $2^{ème}$ méthode. 86
Tableau III.20. Les paramètres thermodynamiques ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption du Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C et BNaC16. 88

Introduction générale

Introduction générale

La disponibilité de l'eau douce dans le monde diminue sous l'effet de la croissance démographique et du changement climatique. Pour satisfaire la demande en eau douce dans des régions où les réserves sont insuffisantes, plusieurs pays ont eu recours au dessalement de l'eau de mer.

Plusieurs méthodes physiques permettent l'obtention de l'eau douce à partir l'eau de mer. Celles qui ont eu un grand succès, sont la distillation et l'osmose inverse. Ces deux techniques sont implémentées à l'échelle industrielle pour des grandes capacités de production et ont connu des développements technologiques considérables afin de les rendre plus compétitifs. Les autres techniques telles que la congélation, l'électrodialyse ou bien l'humidification sont en cours de développement et ne peuvent être adaptées que pour des installations de faible capacité (*Mandri, 2011*).

L'eau de mer contient des matières organiques et minérales provenant soit de la vie végétale et animale, soit de la chimie de synthèse organique ou minérale *(Gabor et al.,2014).* Dans le domaine des matières organiques naturelles, les substances humiques, composées principalement d'acides humiques et fulviques, occupent une très grande part. Elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides…) *(Bouras et al.,2015).*

Par ailleurs, les acides humiques représentent une part importante de la matière organique dissoute *(Wang et al., 2010).* Il représente une proportion de l'ordre de 50 à 90 % du carbone organique dissous et a donc un fort effet sur les propriétés et les fonctions des systèmes d'eau naturelle *(Zhang et al., 2015).* Ces molécules provoquent une couleur et un goût indésirable *(Gasser et al.,2008),* sert une source de nourriture aux bactéries et elle piège les métaux lourds, les pesticides et les herbicides *(Anirudhan et Ramachandran, 2007).* La réaction des acides humiques avec le chlore pendant le traitement de l'eau conduit à la production de composés organiques chlorés, dont certains sont connus pour être cancérigènes pour l'homme *(Zhang et al.,2012).* Les groupes carboxyliques et phénoliques des acides humiques confèrent une charge négative en solution aqueuse *(Liu et al.,2015).* En raison de leurs propriétés, les substances humiques ont fait l'objet de nombreuses études.

Divers procédés physique, chimique et biologique ont été utilisés pour le traitement des substances humiques, comme la coagulation, la floculation, la précipitation, l'oxydation et l'adsorption *(Bousba et al.,2018).* Parmi les nombreuses techniques mentionnées, l'adsorption en particulier dans les systèmes à un seul ou à plusieurs composants, est un processus efficace, peu coûteux, simple, facile à réaliser et peu sensible à des substances toxiques *(Lin et al.,2012).*

L'utilisation des argiles comme adsorbants a reçu une attention particulière pour l'élimination des micropolluants au cours des dernières années. Les minéraux argileux sont des constituants importants du sol. Les argiles sont un groupe de minéraux secondaires microcristallines constituées d'une variété de phyllosilicates riches en silicium et en aluminium. Ils sont très appréciés pour leurs propriétés d'adsorption. Toutefois, d'autres applications des minéraux argileux non traités relatives à l'élimination simultanée de différents types de polluants ont été limitées par leur propre nature telle que le caractère hydrophile, ce qui ne convient pas pour l'élimination des molécules hydrophobes.

A cet effet, diverses méthodes ont été développées pour améliorer la réactivité de l'argile. Ainsi, la modification des surfaces chargées négativement des minéraux argileux avec des cations organiques, produit une argile organophile. Cette dernière est utilisée pour éliminer les contaminants hydrophobes de l'eau.

D'un autre côté, les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires) font l'objet de plusieurs études, en raison de leurs propriétés physico-chimiques. La phase calcinée de l'argile anionique a été largement utilisée comme adsorbant. L'intercalation des surfactants anioniques rend les propriétés de l'argile d'hydrophile en hydrophobe dont la résultante est un matériau capable d'adsorber des polluants organiques.

Dans le premier chapitre, nous présenterons un chapitre bibliographique où l'on rappellera quelques définitions sur le dessalement de l'eau de mer en général aussi qu'une étude bibliographique sur les argiles cationiques et anioniques. Plus, une partie sera consacrée à la modification des argiles par l'organophilisation.

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

La troisième grande partie (chapitre III) est consacrée à la présentation et discussion des différents résultats obtenus concernant :

-la caractérisation des argiles par la diffraction des rayons X (DRX), surfaces spécifiques (BET), analyse thermique (ATD/ATG), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la microscopie électronique à balayage (MEB).

-l'étude de l'adsorption de l'acide humique sur les matériaux synthétisés. En premier lieu, une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres (pH, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température). Cette partie nous a permis de déterminer

les conditions optimales pour l'adsorption de l'acide humique. Nous avons aussi établi les isothermes d'adsorption testées et la régénération pour quelques matériaux.

Et enfin une conclusion générale qui récapitule l'essentiel des résultats obtenus tout en mettant en exergue les perspectives qui peuvent être envisagées dans le futur.

Chapitre I

Synthèse bibliographique

I. Synthèse bibliographique

I.1. Introduction

Ce chapitre bibliographique présente tout d'abord quelques informations utiles sur les différentes techniques de dessalement de l'eau de mer, notamment la distillation et l'osmose inverse. Nous présenterons ensuite les argiles cationiques et anioniques. Enfin, nous exposerons une synthèse bibliographique sur les résultats des principaux travaux réalisés sur l'adsorption de l'acide humique sur les différents types d'argile.

I.2. Dessalement d'eau de mer

L'eau est très abondante à la surface du globe terrestre, cependant 97% des ressources en eau de la planète sont salées (océans) et les calottes polaires qui constituent les $\frac{3}{4}$ de l'eau douce de la planète sont malheureusement inaccessibles *(Maurel, 2006)*. Du fait de l'augmentation de la population mondiale, la pénurie en eau douce va devenir un problème majeur, en particulier dans plusieurs régions arides du monde. Le dessalement d'eau de mer pour la production d'eau potable est donc une solution alternative qui permet d'augmenter les ressources en eau disponible, de fournir une solution en cas de sécheresse et de lutter contre les pénuries *(Afonso et al.,2004)*.

Les techniques de dessalement d'eau de mer les plus utilisées sont le dessalement thermique et le dessalement par procédé membranaire :

• La distillation (le dessalement thermique) : le principe de la distillation est que l'eau de mer est chauffée et évaporée. Seules les molécules d'eau s'évaporent, laissant en solution les sels et les autres substances contenus dans l'eau de mer. Il suffit alors de condenser la vapeur d'eau pour obtenir une eau douce consommable.

• L'osmose inverse (le procédé membranaire) : l'eau de mer est filtrée sous une pression élevée à travers une membrane dense. Seules les molécules d'eau traversent la membrane, les sels et les microorganismes sont retenus par cette membrane. Ce procédé nécessite cependant un prétraitement préliminaire *(Rahni, 2004)*.

Le dessalement de l'eau de mer par osmose inverse est à l'heure actuelle un procédé majeur pour la production d'eau potable dans les pays souffrant d'une pénurie d'eau douce *(Matin et al.,2011)*. L'objectif principal de cette technique est l'élimination des sels, des matières organiques et des microorganismes présents dans l'eau de mer. Les avantages de l'osmose inverse sont sa simplicité de mise en œuvre et son faible coût énergétique par rapport au dessalement thermique. Néanmoins, l'entartrage par les sels minéraux et le colmatage dû aux particules colloïdales et au biofilm qui se forme par utilisation des matières organiques

solubles présentes dans les eaux de mer sont toujours la limitation majeure de l'osmose inverse. Par conséquent, l'osmose inverse a besoin d'un prétraitement efficace et fiable pour protéger la membrane vis-à-vis du colmatage et ainsi permettre de maintenir de bonnes performances sur le long terme et limiter l'usage de réactifs chimiques de nettoyage.

Les procédés membranaires tels que MF, UF et NF sont de plus en plus utilisés pour le prétraitement d'eau de mer avant osmose inverse *(Matilainen et al.,2010 ; Wang et al.,2012).*

La membrane agit comme une barrière physique retenant tout ou partie des particules, colloïdes et matières organiques : elle permet ainsi de réduire le colmatage des membranes d'osmose inverse, d'augmenter le taux d'élimination des matières organiques du procédé global et de produire une eau de qualité constante quelles que soient les variations de l'eau brute.

Les étapes physico-chimiques telles que la coagulation et l'adsorption sont utilisées avec succès pour fixer les matières organiques et pour limiter le colmatage de membranes de MF, UF et NF *(Ma et al.,2007 ; Wang et al.,2014).*

I.3. Etude de l'adsorption de matière organique en milieu marin

Si de nombreux travaux existent sur l'adsorption de la matière organique naturelle dans les eaux douces, seulement quelques études ont été menées sur l'adsorption des matières organiques en milieu salin. La présence de fortes concentrations en sels dans l'eau de mer influe sur les interactions adsorbat/adsorbant, et donc sur la capacité d'adsorption.

Duan et al., (2002) ont mené une étude d'adsorption d'acides humiques sur du charbon actif en poudre dans des eaux salées, d'une salinité totale voisine de celle d'une eau de mer soit 36 $g.L^{-1}$. Ils ont montré que l'adsorption d'acide humique par le CAP était significativement plus grande pour ces eaux salées que dans le cas d'eaux douces ou de faible conductivité. Ce résultat s'explique par la combinaison de deux effets : d'une part la réduction des forces de répulsions électrostatiques entre les acides humiques et le CAP à forte concentration de sels, et d'autre part par des liaisons entre ions divalents (Ca^{2+}, Mg^{2+}) et groupes fonctionnels de l'acide humique. Ces liaisons pourraient augmenter l'affinité de l'acide humique vis-à-vis de la surface du CAP. Il est cependant à noter que la concentration d'acide humique choisie dans cette étude, 500 $mg.L^{-1}$, est très supérieure à la teneur en matières organiques d'une eau de mer. D'autres études ont concerné l'adsorption de matière organique naturelle sur des argiles (montmorillonite), pour des eaux de mer synthétiques.

Zermane et al., (2005) ont modifié les propriétés d'une argile naturelle afin d'évaluer ses capacités d'adsorption. Les essais ont été menés sur une solution dopée à 5 $mg.L^{-1}$ des acides humiques, en présence de sels à la concentration de 37 $g.L^{-1}$. Des taux d'abattement similaires sont obtenus pour l'argile naturelle et pour celle modifiée, avec des valeurs maximales de 70%

d'élimination à l'équilibre (3heures). De plus, les auteurs observent une diminution significative de la conductivité (35%) de l'eau de mer synthétique, en présence de leur montmorillonite.

Arnarson et Keil, (2000) ont étudié les mécanismes d'adsorption de la matière organique marine par de la montmorillonite, en faisant varier différents paramètres : pH, température, et force ionique. Ils concluent que le mécanisme d'adsorption prépondérant est dû aux interactions de type Van der Waals. En effet, dans l'eau de mer où la force ionique est très élevée, l'épaisseur de la double couche diminue, conduisant à la réduction des forces de répulsion électrostatiques entre les polymères organiques chargés négativement et la surface des argiles également négative. Cela permet à la matière organique de se rapprocher de la surface des particules adsorbantes et ainsi d'augmenter les liaisons de type Van der Waals.

Ramesh Chitrakar et al., (2005) ont étudié l'adsorption du phosphate dans l'eau de mer sur un hydrotalcite de type Mg-Mn-300 obtenu par calcination à 300°C dont le rapport molaire est de 3. Les résultats montrent que : le matériau est bien cristallisé, le modèle de Freundlich est le modèle qui décrit le mieux les résultats expérimentaux avec n=0.65 et l'adsorbant avait une stabilité chimique élevée pendant le cycle d'adsorption-désorption ; il a gardé une bonne adsorption de phosphate même après la répétition du septième cycle. Enfin, d'après ces résultats, nous concluons que les argiles sont des adsorbants efficaces pour l'application dans le domaine de la dépollution.

I.4. Les substances humiques

Les substances humiques (SH) sont les constituants majeurs de la matière organique. Elles sont présentes dans tous les écosystèmes, sous forme de macromolécules carbonées complexes provenant de la dégradation et de la transformation de la matière organique. Elles présentent de nombreux effets sur l'environnement au niveau du sol, des plantes ou des microorganismes. Elles ont une influence favorable sur la structure du sol, sur la croissance et sur le développement des plantes.

I.4.1. Formation des substances humiques

La biodégradation et les transformations physico-chimiques que subissent les matières organiques animales et végétales fraiches dans les sols ont fait l'objet de nombreux travaux.
Ces transformations, conduisent à l'élaboration des substances humiques dont les natures quantitatives et qualitatives dépendent de nombreux facteurs internes et externes. L'humus résulte de la transformation des matières premières végétales (litière, en forêt), sous l'influence des conditions climatiques (humidité, température, aération) et physico-chimiques.

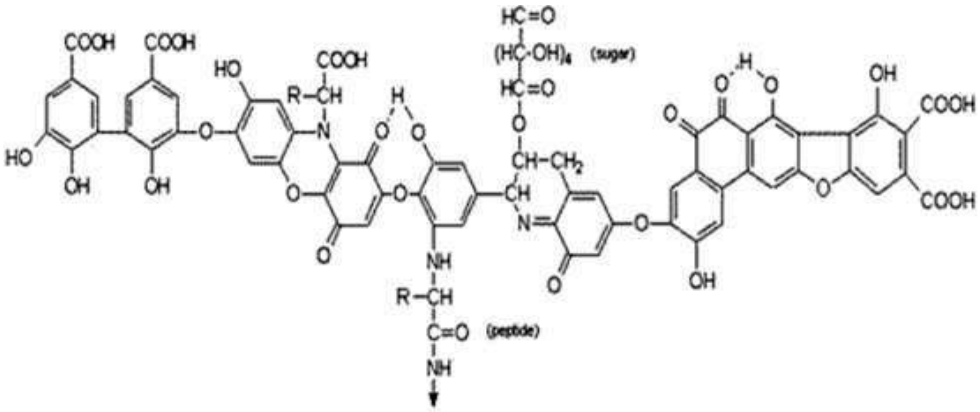
D'une façon générale, la matière organique végétale ou animale, composée de molécules complexes et diverses, est d'abord décomposée par une activité microbienne qui libère les composés simples le plus souvent solubles *(Koriko, 2010)*. Une partie de ces composés facilement assimilables, subit une minéralisation complète avec libération de différents composés minéraux solubles ou gazeux. Les composés les plus résistants ou les moins biodégradables comme la lignine échappent à la minéralisation. Ils servent de matériaux de base à l'édification de nouvelles molécules qui deviendront les substances humiques *(Kogel et al., 2002 ; Koriko, 2010)*.

I.4.2. Structure des substances humiques et composition

Il existe deux points de vue sur la macrostructure des substances humiques dans la littérature. Le premier indique que ces substances présentent une macrostructure de type polymère et le second qu'elles sont formées par agrégation supramoléculaire de molécules humiques relativement petites maintenues ensemble par des forces dispersives faibles, telles que les liaisons hydrogène et les interactions Van der Waals *(Prado et al., 2011)*.

Selon le premier point de vu, plusieurs modèles ont été proposés. Le plus connu est celui proposé par Stevenson, (1982), représentant l'AH comme une macromolécule (figure I.1). On peut alors identifier les principaux groupements fonctionnels présents dans cet acide et qui sont responsables de sa réactivité.

Le second point de vue, qui est de plus en plus admis suppose que les substances humiques sont une association de molécules de tailles relativement faibles et hétérogènes maintenues ensemble par des interactions de types van der Waals, π-π, ion-dipôle *(Piccolo, 2002)*. Selon *Trevisan et al., (2010)*, elles sont constituées de noyaux aromatiques oxydés (phénols, méthoxyphénols, furanes, pyrroles et pyridine) liés par des chaines aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant des groupements acides carboxyliques et alcools.



I.4.3. Propriétés

I.4.3.1. Ionisation

L'adsorption des substances humiques en solution est grandement liée aux propriétés acido-basiques de ses groupements majoritaires. Ces propriétés concernent la protonation et la déprotonation des groupes de surface qui génèrent des charges électriques *(Prado et al., 2011)*. Les groupes qui s'ionisent par protonation sont les porteurs de paires d'électrons non-liants tels les fonctions amines tertiaires, secondaires et primaires.

Une telle ionisation a pour conséquence l'apparition de charges positives et elle n'a pas lieu à des pH supérieur à 3.

Les groupes qui s'ionisent par déprotonisation, sont des groupements fonctionnels comportant un atome d'hydrogène. Il s'agit des fonctions acides carboxyliques, alcool et phénol. Ce sont les groupes les plus nombreux, leur ionisation engendre l'apparition de charges négatives.

Cette situation confère aux substances humiques la possibilité d'être retenues sur des surfaces positivement chargées (oxydes, cations métalliques, etc...) par des interactions électrostatiques. La déprotonation prend place pour des valeurs de pH indiquées comme suit :

- -COOH $4 < pH < 8$, la plus grande partie étant ionisée à $pH < 7$.
- -OH phénolique, $pH > 7$, la plus grande partie étant ionisée à $pH > 8$ *(Calvet, 2003)*.

I.4.3.2. Conformation selon le pH

Les groupements carboxyliques des substances humiques sont protonés et neutres (-COOH) en milieu acide, tandis qu'ils sont ionisés ($-COO^-$) en milieu basique. Leurs groupes phénoliques ont des comportements semblables. En milieu acide, les substances humiques sont peu chargées, ce qui engendre de faibles répulsions électrostatiques *(Alvarez-Puebla et al., 2006)*. Elles ont alors tendance à s'enrouler sur elles-mêmes, entrainant la formation de liaison hydrogène, d'interactions électrostatiques et des interactions de van der Waals *(Alvarez-Puebla et al., 2006)*. Cela engendre une forte agrégation des substances humiques.

Avec l'augmentation du pH, la charge de surface des substances humiques devient négative due à l'ionisation des groupements carboxyliques (-COOH) et hydroxyles (-OH) par perte de leur hydrogène. Ce qui conduit à une diminution du nombre de liaisons hydrogène. Par conséquent, l'agrégation des substances humiques diminue et elles commencent à avoir une forme étirée *(Alvarez-Puebla et al., 2006)*. Ainsi, en fonction du pH du milieu, les substances humiques changent de conformation. Cette propriété joue un rôle important dans l'adsorption de ces substances sur des surfaces poreuses.

I.5. Les minéraux argileux

Les minéraux argileux, parmi les minéraux les plus abondants de la croûte terrestre, ont été exploités dans le monde entier *(Bergaya et Lagaly, 2006)*. Les argiles appartiennent généralement à la famille des phyllosilicates. Elles ont des structures en couches bien définies constituées de plusieurs feuillets dont la surface porte des charges électriques.

Parmi celles-ci, les phyllosilicates du type 2:1 présentent une morphologie en feuillets constituée par un feuillet octaédrique (O) d'aluminum entre deux feuillets tétraédriques (T) de silice (figure I.1). Les feuillets tétraédriques et octaédriques sont reliés par un plan d'atomes d'oxygène. Les phyllosilicates de type 2:1 comprennent notamment la montmorillonite, l'hectorite et la saponite, etc (*Jhimi,2018*).

En outre, les argiles naturelles qui possèdent des charges négatives permanentes dans les structures cristallines les rendent aptes à la modification de sa surface par des tensioactifs cationiques à longue ou courte chaîne grâce aux cations échangeables présents dans l'espace interlamellaire (*Lee et al.,2012*). Ces cations échangeables servent à compenser la charge négative de ces argiles. Donc, la nature de la région intercalaire de l'argile peut être modifiée pour la rendre plus hydrophobe et donc une meilleure affinité pour les matières organiques et pour augmenter la capacité d'adsorption vis-à-vis de divers polluants provenant de solutions aqueuses.

La modification peut être réalisée par l'échange des cations échangeables, qui se logent dans l'espace interlamellaire, avec certaines molécules organiques (habituellement des cations organiques). Par conséquent, de telles modifications faites par des cations organiques ont pour résultat que le complexe argile-organo soit un excellent adsorbant pour les impuretés organiques peu solubles dans l'eau, anioniques ou non ioniques présentes dans le milieu aquatique (*Lee et al.,2012*). Au cours des deux dernières décennies, la bentonite modifiée par des tensioactifs cationiques a été la plus largement étudiée des argiles organophiles.

La bentonite est constituée, principalement, par un minéral argileux appelé montmorillonite (*Awad et al.,2019*) dont la structure est schématisée par la figure (I.3). La montmorillonite est un minéral argileux de type 2:1 ; son feuillet élémentaire est formé par une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques (T-O-T) séparées par un espace interfoliaire où se logent les molécules d'eau et des cations échangeables. Les ions Si^{4+} sont situés à l'intérieur d'un tétraèdre dont les sommets sont occupés par des atomes d'oxygènes. Les ions Al^{3+} sont situés à l'intérieur d'un octaèdre dont les sommets sont occupés par quatre atomes d'oxygènes et deux ions hydroxyles *(Shaikh et al., 2017).*

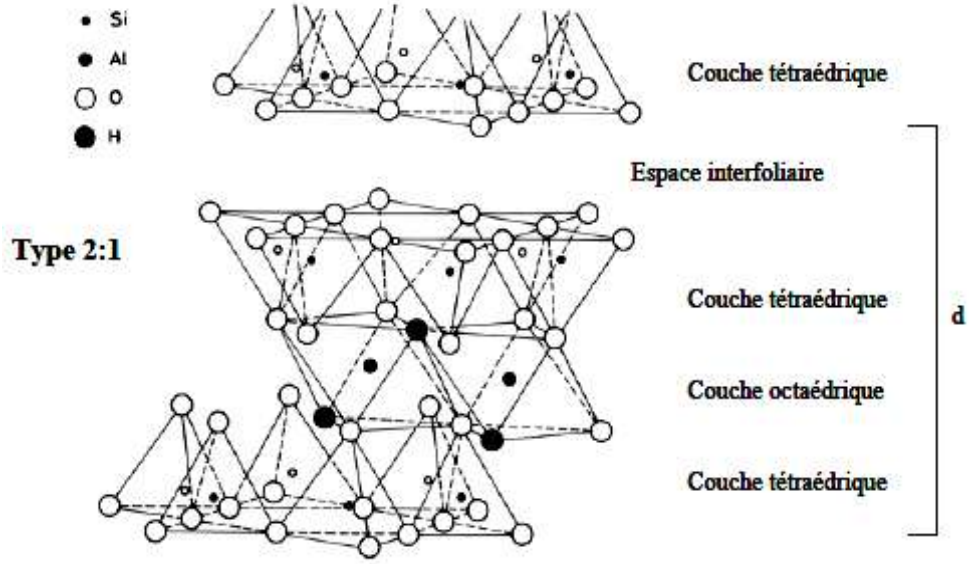


Figure I.2.Représentation schématique de la structure de la smectite *(Clauer et Chaudhuri, 1995).*

Les argiles brutes et modifiées ont fait l'objet de nombreuses études dans la littérature en raison de leur faible coût et leur disponibilité :

Marcovich et al., (2004) ont également étudié l'effet du pH sur l'adsorption de la fluridone (pesticide organique toxique pour l'homme et l'animal) sur des montmorillonites organophiles. Ils ont également trouvé que la capacité d'adsorption des montmorillonites augmentait avec les faibles valeurs de pH (milieu acide pH=2 à pH= 4). La quantité de fluridone atteignait 100% pour un pH=2.

Yilmaz et Yapar, (2004) ont préparé une montmorillonite organophile en utilisant le tétradécyltrimethylammonium bromide et l'héxadécyltrimethylammonium bromide avec des concentrations équivalentes à 25%, 50% et 100% de la capacité d'échange cationique (CEC) de l'argile. D'après les espacements basaux obtenus ils conclurent que les arrangements des molécules de tensioactifs sont en bicouches pour les sels dont la concentration est de 100% de la CEC et un arrangement en monocouches lorsque leur concentration est de 25% de la CEC. Pour les autres cas un mélange d'arrangement en monocouches et en bicouches a été observé. Les propriétés adsorbantes de ces matériaux ont été testées dans l'adsorption du phénol. Il a été montré que la capacité d'adsorption de l'argile échangée avec l'héxadécyltrimethylammonium bromide à une concentration de 100% de la CEC était la plus élevée.

Patel et al., (2007) ont préparé une monmorillonite organophile en utilisant un cation phosphonium quaternaire. Celle-ci a montré une plus grande stabilité thermique qu'une argile organophile préparée avec un alkylammonium quaternaire.

Mena-Duran et al., (2007) ont traité l'adsorption des ions nitrates dans l'eau distillée par trois types de montmorillonite activée avec l'acide sulfurique (H_2SO_4) et chlorhydrique (HCl) : SC-01 (H_2SO_4, 2 N), SC-02 (H_2SO_4, 4 N) et HU-01(HCl, 2 N). Pour les conditions opératoires suivantes : concentration initiale en nitrate de 40 mg/L en présence des deux masses d'adsorbant 0.2 et 1 g, ils ont constaté que les rendements d'adsorption du nitrate sur la montmorillonite activée avec l'acide chlorhydrique (HU-01) sont supérieurs à ceux obtenus par la montmorillonite activée avec l'acide sulfurique (SC-01 et SC-02). Pour les trois montmorillonites testées, les rendements d'adsorption augmentent avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant de 0.2 à 1 g ; les valeurs de rendements d'adsorption du nitrate sur SC-01, SC-02 et HU-01 sont respectivement 9.06, 11.19, 13.74 % pour 0,2 g d'adsorbant et 18.22, 13.47, 22.28 % pour 1 g d'adsorbant. Les auteurs expliquent cette augmentation des rendements par le fait que HU-01 possède une surface spécifique plus élevée que celle de SC-01 et de SC-02 et qui est de l'ordre de 339.50 m^2/g. Pour une concentration initiale en nitrate de 280 mg/L, dans un milieu tamponné à pH 7 et à une température de 30°C.

Ma et al., (2010) et He et al., (2010) ont préparé plusieurs montmorillonites organophiles.L'étude a montré que la longueur et le nombre de la chaine ont des influences significatives sur le mécanisme d'adsorption. L'espacement basal des montmorillonites organophiles est accru avec la teneur du surfactant.

Liu et Wu, (2010) ont développé une nouvelle classe d'argiles organophiles ayant des espacements basaux plus grands que ceux des argiles modifiées avec un alkylammonium uniquement. En premier l'argile sodique a été modifiée avec l'héxadécyltriméthylammonium bromide donnant un espacement basal de 19.6 Å, puis cette même argile organophile a été cointercalée avec l'époxypropyl methacrylate induisant un espacement basal de 29.8 Å. Ce matériau a été utilisé dans la préparation de nanocomposites.

Bouras et al., (2010) ont montré que l'introduction des acides humiques comme co-adsorbats dans un système simple constitué d'un soluté pentachlorophénol (PCP) en solution aqueuse mis en présence des SMPM (Mnontmorillonite modifiée par cetyltrimethylammonium) comme matériaux adsorbants, peut modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial., Il peut en effet survenir des interactions compétitives entre différents solutés qui vont modifier les performances du matériau adsorbant d'autant plus que les AH présentent des structures très riches en composés insaturés, groupements carboxyliques, noyaux

aromatiques,….etc. Ils ont constaté également que l'adsorption du PCP augmente dans le même sens que le rapport PCP/AH. Dans ces conditions, il semblerait que la grande affinité que possèdent les AH très hydrophobes envers les solides SMPM freine l'adsorption du PCP lorsqu'il est en faible quantité. Les AH présentent une structure plus riche en composés insaturés, noyaux aromatiques et oléfines et donc très hydrophobes.

Zhou et al., (2011) se sont intéressés de leur côté à l'adsorption du 2,4, dichlorophénol (2,4-DCP) sur trois bentonites modifiées avec des tensioactifs organiques. L'étude a conclu que la capacité d'adsorption maximale atteinte été égale à 281.8 mg/g à 30°C, l'isotherme et la cinétique d'adsorption du 2,4-DCP sont bien décrites par les modèles de Langmuir et de pseudo second ordre.

Bhardwaj et al., (2012) ont montré que l'augmentation de la dose des argiles (montmorillonites et clinoptilolite) brutes et modifiées de 1 à 4 g/L entraîne une augmentation du taux d'élimination du nitrate de 38 à 80 % pour les argiles modifiées et de 8 à 23 % pour les deux argiles brutes de montmorillonites et de clinoptilolite. Ces auteurs ont remarqué que le rendement d'adsorption du nitrate sur les argiles augmente de 5 à 9 % avec l'augmentation de la température de 30 à 40 °C.

Lee et al., (2012) ont étudié la rétention du nitrate par une montmorillonite saturée par les différents cations ; Al^{2+}, Fe^{2+} et Mg^{2+},ont mis en évidence le rôle du cation compensateur sur l'efficacité d'adsorption, et ont montré donc que l'adsorption du nitrate varie en fonction du cation échangé selon l'ordre suivant : Mg^{2+} (8 %) < Al^{2+} (32 %) < Fe^{2+} (39 %).

Gammoudi et al., (2012), en utilisant les smectites modifiées en présence respectivement de Zn^{2+}, Ca^{2+} et Na^{+}, ont montré que l'élimination des ions nitrates sur le zinc-smectite est plus importante que le calcium-smectite et le sodium-smectite. La capacité d'adsorption maximale du nitrate sur le zinc-smectite était de 18.11 mg/g avec un pourcentage d'adsorption de 36 %.

Hamoudi et Belkacemi, (2013) ont préparé des matériaux mésoporeux à base de silice modifiée (MCM, MS et SBA) pour l'adsorption du nitrate dans l'eau distillée, et ils ont retrouvé une forte différence des quantités adsorbées (de 20 à 44 mg/g) et des rendements d'élimination des nitrates (de 20 à 34 %) entre les adsorbants testés selon le traitement chimique employé pour l'activation de l'adsorbant.

Bagherifam et al., (2014) en utilisant 2 g/L de la montmorillonite sodique modifiée pour adsorber les nitrates en eau distillée avec des concentrations variables (12.4, 24.8, 37.2, 49.6 et 62 mg/L) à une température ambiante de 25 ± 2 °C, ont remarqué des capacités d'adsorption très faibles selon le modèle de Langmuir de l'ordre de 0.67 mg/g. Ces auteurs indiquent aussi

que la présence des anions chlorures, bicarbonates et sulfates a un effet négatif sur la capacité d'adsorption de l'ion nitrate selon cet ordre : $Cl^- > SO_4^{2-} > CO_3^{2-}$.

Zaghouane-Boudiaf et al., (2014) ont étudié l'adsorption du 2.4.5 trichlorophénol (TCP) sur la surface des bentonites brutes activées avec l'acide sulfurique à 90°C et échangées avec un ensemble de quatre bromures d'alkyltriméthylammonium (alkyl = C12, C14, C16 et C18). Ils ont constaté que le traitement avec l'acide augmente l'espacement basal d001 de 13.3 à 13.84 Å, le d_{001} augmente plus de 13.84 à 21.50 Å avec l'augmentation de la longueur de la chaîne du surfactant. La cinétique et l'isotherme d'adsorption ont été bien décrites par les modèles de pseudo second ordre et de Langmuir.

Ben Hamouda et al., (2017) ont étudié l'élimination des ions nitrates dans l'eau distillée (225 mg/L) par adsorption sur la bentonite de Maghnia activée par l'acide phosphorique (H_3PO_4) et sur un mélange de bentonite de Maghnia avec la chaux (2 g/L), ils ont constaté que le rendement d'adsorption des nitrates est de 65 et 98 % respectivement pour la bentonite activée (H_3PO_4) et le mélange bentonite-chaux.

Ouakouak, (2017) a étudié l'adsorption des nitrates sur la bentonite de Maghnia brute (Bb) et après activation chimique (Ba) par l'acide sulfurique. Les résultats obtenus ont mis en évidence que la quantité maximale adsorbée était de 8 mg/g (20 %) et 5.80 mg/g (14.50 %) pour la Bb et la Ba respectivement. Les paramètres réactionnels comme le pH du milieu, la dose de l'argile et la teneur initiale en polluant affectent l'adsorption des ions nitrates d'une manière significative.

Aguiar et al., (2017) ont utilisé une heterostructure d'argile poreuse (PCH), préparée à partir de la bentonite naturelle, avec des piliers de silice (Si-PCH) et la PCH avec de la silice-zircone (SiZr-PCH) comme adsorbants pour l'élimination des colorants réactifs, Remazol Violet 5R (RV5R) et Acide Blue 25 (AB25).

Sahnoun et al., (2018) ont étudié les performances de la bentonite modifiée à l'octadecyltrimethylammonium (ODTA-bentonite) à 1CEC, 2CEC, 3CEC et 4CEC en tant qu'adsorbant pour éliminer le colorant anionique tartrazine. Les capacités d'adsorption maximales étaient de 43.2, 145.8, 175.2, 201 et 84.04 mg/g. L'étude a conclu que la cinétique d'adsorption correspond au modèle de pseudo-second ordre, et les isothermes correspondent au modèle de Langmuir.

Liuwei Wang et al., (2019). Dans cette étude, un matériau à base d'argile, la montmorillonite modifiée par l'acide humique (HA-Mont) a été appliqué sur un sol contaminé au Cd et Hg. Comparé au sol sans aucun traitement, un dosage de 5% HA-Mont pourrait réduire efficacement les concentrations de Cd et de Hg de 94.1% et 93.0% respectivement et en dessous

des limites réglementaires dans le TCLP (Toxicity Characteristic Leaching Procedure) lixiviats. Comparé au sol traité à la montmorillonite vierge, modification HA a entraîné une réduction des concentrations de lixiviat de Cd et d'Hg de 69.5% et 65.9%, respectivement. Les performances d'immobilisation à long terme du traitement HA-Mont étaient examinées en utilisant une méthode quantitative de vieillissement accéléré. Afin d'examiner les caractéristiques de vieillissement, une nouvelle méthode basée sur la probabilité conditionnelle a été développée, et la fiabilité de l'immobilisation de HA-Mont s'est avérée convenir au modèle Weibull, car le taux de vieillissement de l'effet d'immobilisation augmente avec le temps. C'est la première tentative de développement d'une méthode verte S / S de sol contaminé au Cd et Hg en utilisant HA-Mont et en examinant les caractéristiques de vieillissement à long terme en utilisant une approche basée sur la probabilité.

Lei Zhou et al., (2019) ont utilisé un mélange de bentonite-acide humique B-AH pour améliorer les propriétés physiques et chimiques du sol et la productivité du maïs. Ces auteurs ont remarqué une stimulation de la croissance des plantes, par son intervention sur la multiplication cellulaire (augmentation de la biomasse, développement du système racinaire) et l'amélioration de la structure du sol (aération, gestion de l'eau-améliorent la structure du sol et la capacité de rétention de l'eau) ; par conséquent les substances humiques participeraient positivement au freinage de l'érosion et contribueraient positivement à la résistance à la sécheresse. L'ajout de B-HA au sol sableux semble être une technologie appropriée pour une régénération rapide d'un sol dégradé dans de vastes zones de terres sablonneuses dans les régions semi-arides du monde.

I.6. Les argiles anioniques

Une autre catégorie d'argile (argiles anioniques) présente une excellente capacité à capturer des anions organiques et inorganiques grâce à sa liaison intercouche relativement faible *(Mostafa et Bakr, 2018)*, connue sous le nom hydroxydes double lamellaires (HDLs) ou de composés hydrotalcites. Au cours des dernières décennies, ces argiles anioniques ont attiré l'attention de l'industrie et du milieu universitaire. Bien que les HDLs existent en tant que minéraux naturels, ils sont également relativement simples et économiques à synthétiser.

La structure des HDLs est basée sur des feuilles de type brucite chargées positivement et les charges positives sont équilibrées par l'intercalation d'anions dans les régions intercalaires hydratées. Les propriétés les plus intéressantes des HDLs comprennent une grande surface spécifique, une capacité d'échange d'anions élevée et une bonne stabilité thermique *(Wang et al., 2017 ; Xiang et al., 2019).*

De nombreuses méthodes de synthèse des HDLs ont été développées. Ici, trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées.

1/ La plus simple et la plus utilisée est la méthode de coprécipitation : elle indique que tous les cations de la solution de sels précipitent simultanément sous pH, agitation et rapport M^{+2}/M^{+3} contrôlé par l'ajout d'une espèce basique. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée *(Tao, 2006 ; Grégoire, 2012).* Du fait de la forte affinité des HDLs pour les anions carbonates, les réactions de coprécipitation sont généralement réalisées sous N_2 afin d'éviter toute contamination par les anions CO_3^{-2}, résultant de la dissolution du CO_2 de l'atmosphère. De plus, cette méthode est facilement transposable pour produire de grandes quantités d'HDL dans un procédé industriel *(Touati, 2013).*

2/ Les HDLs peuvent aussi être préparés par la méthode d'échange anionique. Cette méthode est utile quand la méthode de coprécipitation est inapplicable par exemple quand les métaux des deux cations di et trivalent ou les anions intercalés sont instables *(Goh et al.,2007).* Dans ce procédé, les précurseurs sont échangés avec les anions présents dans les régions interfeuillet de LDH préformées. La réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés *(Grégoire, 2012).*

3/ Une autre méthode courante pour produire des HDLs est la reconstruction. La reconstruction est une propriété unique des HDLs de retrouver sa structure d'origine après une calcination et formation d'oxydes mixtes suivies d'une réhydratation. Ce phénomène s'appelle "l'effet de mémoire" *(Guo et al., 2013).* Après la calcination des HDLs, les molécules d'eau intercalaires, les groupes hydroxyle et les anions intercalés sont complètement éliminés, laissant ainsi les oxydes métalliques mixtes. Lorsque ces oxydes de métaux sont remis dans l'eau ou dans une autre solution contenant l'anion que l'on désire intercaler, HDL est régénérée (*Mishra et al., 2018*). La réussite de ce procédé réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé (*Gregoire ,2012*).

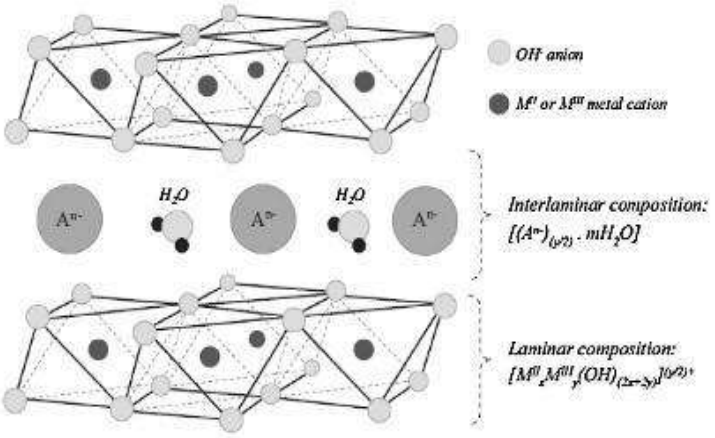


Figure I.3.Représentation schématique d'une structure HDL *(Theiss et al., 2016).*

Les argiles anioniques présentent une grande diversité chimique et structurale ce qui leur confère des propriétés d'intérêt dans des domaines d'application très variés. Elles présentent des propriétés catalytiques *(Su et al.,2018 ; Xu et al.,2018)* ayant possiblement des applications dans plusieurs conversions organiques. Aussi, ils possèdent des propriétés d'échange anioniques qui permettent l'intercalation d'une grande variété d'anions organiques et inorganiques *(Zhou et al., 2017 ; Aguilera et al., 2019).* Plus récemment, les argiles ont été utilisées à des fins environnementales comme adsorbants, nous citons :

Sri Juari Santosa et al., (2008) ont préparé un hydroxyde double lamellaire de type Mg-Al-CO_3 pour éliminer l'acide humique, l'adsorption est effectuée à pH=9. L'étude a conclu que la cinétique d'adsorption correspond au modèle de pseudo-premier-ordre, avec une capacité d'adsorption de Q_e=69 mg/g et une énergie d'activation Ea=28.32 kJ/mol.

Boukraa et al., (2009) ont étudié l'adsorption d'un colorant anionique (Evan's Blue (EB)) sur un hydrotalcite de type Ni-Fe ayant subi des traitements thermiques. Les résultats montrent que : le matériau est bien cristallisé, le traitement thermique diminue la surface spécifique et l'élimination du colorant augmente avec l'augmentation du traitement thermique.

De leur côté N. D. Setti et al., (2010) ont étudié l'adsorption d'un colorant anionique benzopurpurine 4B sur une hydrotalcite de type Mg-Al et sa forme modifiée Mg-Al-500 (calcination à 500°C). Les résultats indiquent que les HDLs ont été efficaces pour éliminer le colorant (4B benzopurpuri). Leurs capacités d'adsorption sont très élevées, en particulier pour la phase calcinée Mg-Al-500. La caractérisation de la phase Mg-Al calcinée avant et après adsorption du colorant par DRX et IRTF montre que benzopurpurine 4B s'adsorbe et mène à la reconstruction de l'hydrotalcite avec une distance basale plus importante de la phase de départ (Mg-Al-CO_3).

L'adsorption du méthyl orange (MO) a été étudiée par *Zaghouane-Boudiaf et al., (2012)* sur une hydrotalcite de type MgNiAl calcinée et non calcinée. L'étude a conclu que la phase calcinée possède une grande capacité d'adsorption (375 mg/g) par rapport à la phase non calcinée.

Ahmed et Gasser, (2012) ont préparé un hydroxyde double lamellaire de type MgFe-CO_3 dont le rapport molaire est de 3. Les propriétés adsorbantes de ces matériaux ont été testées dans l'adsorption du Rouge Congo (CR). Il a été montré que le Mg-Fe-CO_3 est particulièrement efficace pour l'élimination du CR. L'adsorption du CR sur MgFe-CO_3 est atteinte à 15 minutes pour une concentration de 100 mg/L du CR. Le modèle de Langmuir est le modèle qui décrit mieux les résultats expérimentaux avec une capacité d'adsorption de 104.6 mg/g. L'HDL préparé peut être réutilisé plusieurs fois après la régénération. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique.

Guochen Zhang, (2012) a étudié l'élimination d'acide humique par les HDLs organophiles à base dodécylsulfonate (DSO) en tant qu'anions interlamellaires a été préparé par coprécipitation. Dans les conditions expérimentales, les capacités maximales d'élimination de l'HDL-DSO de type 2:1, 3: 1 et 4: 1 étaient de 594.3, 646.7, 428.4 mg /g. respectivement, alors qu'une HDL à base de carbonate ne retirait que 23.77 mg/g. Le processus de l'adsorption de HA est bien décrit par un modèle de pseudo-second ordre. Il a conclu que les organo-LDH pourraient être des absorbants puissants pour éliminer les concentrations élevées et faibles d'HA des eaux usées.

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

Tiar et al., (2015) ont étudié l'adsorption du sodium dodecylbenzenesulfonate (SDBS) sur une hydrotalcite de type ZnMgNiAl-CO_3 préparé par la méthode de coprécipitation à pH constant. La capacité d'adsorption est 191.7 mg/g. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. Les valeurs de $\Delta H°$ et $\Delta S°$ de l'adsorption sont 7.9 et 0.102 kJ/mol, respectivement. La valeur de $\Delta H°$ (< 40 kJ/mol) est négative confirme une adsorption physique.

L'élimination du rouge Congo (CR), un colorant anionique par une argile anionique de type Mg-Al a été étudié par *Ridha Lafi et al., (2016)*. L'étude a conclu que la cinétique

d'adsorption correspond au modèle de pseudo-second ordre, et les isothermes correspondent au modèle de Langmuir strictement. Aussi, Les paramètres thermodynamiques ont été calculés, et ont montré que le processus d'adsorption est spontané et endothermique. L'attraction électrostatique a été suggérée dans ce travail pour contrôler l'adsorption du rouge congo sur la phase Mg-Al.

Shaoxiu Li et al., (2019) ont étudié l'adsorption de (M Zn/Al LDH magnétique) préparé par la méthode de co-précipitation pour éliminer l'acide humique. Après calcination, M Zn/Al CLDH présentait les caractéristiques des oxydes de zinc aluminium, dont la surface spécifique a augmenté de 49,15 m^2/g à 80,00 m^2/g de M Zn/Al LDH. Le magnétisme de M Zn/Al LDH provenant de Fe_3O_4 et γ-Fe_2O_3 se conservent bien sous calcination à 370°C. M Zn/Al CLDH a montré une efficacité élevée d'élimination de HA qui était supérieure à 97% de pH = 4 à pH = 8 pendant 30 min à un dosage M Zn/Al CLDH de 0,2 g /L et une concentration initiale en HA de 20 mg/L. Cette étude a révélé que M Zn/Al CLDH était un adsorbant efficace pour l'élimination de l'AH.

Shi et al., (2020) ont préparé un double hydroxyde lamellaire MgAl-LDH traité thermiquement par l'acide humique (HA/MgAl-LDH) et utilisé comme adsorbant pour l'élimination du Cd en solution aqueuse. La capacité théorique maximale d'adsorption calculée pour le Cd a été 155,28 mg /g. Le Cd a été absorbé à la surface de HA / MgAl-LDH. Le matériau préparé est un prometteur pour l'élimination de Cd à partir de milieux aqueux en raison de son faible coût, de son rendement élevé et de sa facilité d'utilisation. L'adsorption de HA /MgAl-LDH a suivi un modèle de pseudo-second ordre, suggérant que le processus d'élimination du Cd était une adsorption chimique.

I.7. La Désorption (régénération)

Après le procédé d'adsorption, il est clair que l'adsorbant devient saturé. Pour économiser le processus d'adsorption, cet adsorbant saturé doit être réutilisable. Pour ceci la désorption de l'adsorbat adsorbé est la meilleure solution. Le procédé de désorption sert à rendre l'adsorbant à son état et sa capacité initiale d'adsorption. Différentes méthodes de régénération ont été utilisées avec différents degrés de succès. Ces méthodes comprennent le lavage au solvant, le traitement thermique (augmentation de température), électrochimiques, chimique (changement de conditions chimiques) (*Kulkarni et Kaware, 2014*). Lorsque l'adsorbant est peu coûteux, est très difficile à régénérer, il est plus économique de jeter l'adsorbant après utilisation (*Crini et al., 2009 ; Sahnoun et al.,2018*).

Chapitre II

Matériel et méthodes

II. Matériels et méthodes

II.1. Introduction

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

II.2. Préparation des adsorbants

Les modes opératoires de la préparation de quatre matériaux, la bentonite organophile, l'hydrotalcite Mg-Fe-CO_3 (non calcinée, calcinée et organophile), sont détaillés ci-dessous.

II.2.1. Préparation des argiles anioniques

II.2.1.1. Préparation des HDLs calcinés

Les HDLs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général. Il y a plusieurs approches pour les préparer. La méthode la plus simple et la plus couramment utilisée est la coprécipitation. Dans cette méthode, deux sels divalent (M^{2+}) et un trivalent (M^{3+}) sont ajoutés à une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3, selon la méthode décrite dans la littérature (*You et al.,2002a* ; *Zhao et Nagy, 2004*).

La phase Mg-Fe avec un rapport Mg/Fe=2 a été préparée par l'ajout d'une solution basique de NaOH (2 M) et Na_2CO_3 (1 M) au mélange des deux sels $MgCl_26H_2O$ (0.66 M) et $FeCl_36H_2O$ (0.33 M). Les paramètres optimums pour obtenir un HDL bien cristallisé sont un pH égal à 10, une température de 25 °C et un temps d'agitation de 6 h. La suspension obtenue est mise sous agitation toute la nuit pour avoir un matériau bien cristallisé. Après lavage, séchage (65°C) et broyage, l'échantillon obtenu est noté Mg-Fe-CO_3. Les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés ont été calcinés à 500°C pendant 5h pour améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échanges anioniques après décarbonations, et déshydratation. L'échantillon calciné est : Mg-Fe-C.

II.2.1.2. Préparation des hydroxydes doubles lamellaires organophiles

Les hydroxydes doubles lamellaires calcinées ont été ajoutées à une solution du tensioactif, le dodecyl sulfate de sodium (SDS, 0.1 M) pour un rapport ($\frac{solide}{solution} = \frac{1g}{50\ mL}$). Le mélange est chauffé à 65°C dans un bain d'huile durant 16 h sous agitation et un reflux de N_2 pour minimiser le contenu en CO_3^{2-} dans la solution. Le solide obtenu est lavé 5 fois avec l'eau distillée, séché à 65°C et broyé. L'échantillon est désigné Mg-Fe-SDS *(Tiar et al., 2015).*

II.2.2. Préparation des argiles cationiques

II.2.2.1. Purification de la bentonite

La bentonite naturelle utilisée est une bentonite algérienne provenant du gisement de Maghnia dans l'Ouest algérien. Le terme bentonite est le terme commercial de la montmorillonite. La bentonite de Maghnia comporte plus de 80% de montmorillonite. Sa composition chimique est : 69.4% SiO_2 ; 1.1% MgO ; 14.7% Al_2O_3 ; 0.8% K_2O ; 0,3% CaO ; 1.2% Fe_2O_3 ; 0.5% Na_2O ; 0.2% TiO_2 ; 0.05% As, 11% de perte au feu (*Boutahala et Tedjar, 1993*).

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

II.2.2.2. Préparation de la bentonite sodique

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

Il permet aussi d'avoir des fractions granulométriques bien définies de taille (<2um) correspondant à la montmorillonite homo-ionique sodique. Du point de vue pratique la préparation de la bentonite sodique se fait avec une procédure rapportée par *Zaghouane-Boudiaf et Boutahala, 2011* :

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

II.2.2.3. Préparation des bentonites organophiles

Dans ce travail, nous avons rendu la bentonite sodique en matériaux organophiles en les échangeant par le tensioactif Hexadécyltriméthylammonium-Chloride (HDTMA) noté C16.

Dans un erlenmeyer de 1 litre, on introduit 10 mL d'acide chlorhydrique (HCl, 1N). Le volume est complété avec de l'eau distillée. La solution est mise sous une agitation lente à une température à 80°C (température à laquelle nous souhaitons réaliser l'échange cationique). Lorsque cette température est stable, nous introduisons la quantité adéquate d'hexadécyl trimethyl ammonium afin de l'ioniser. Après 3 heures d'agitation, le surfactant est dissout et

ionisé, nous introduisons alors 10 grammes de bentonite sodique. Après 3 heures d'échange cationique, la bentonite modifiée est ensuite lavée avec l'eau distillée jusqu'à obtention d'un test négatif (fait avec du nitrate d'argent) au brome des eaux de lavage. Finalement elle est séchée, broyée puis conservée dans des flacons fermés *(Bouras, 2003).*

II.3. Préparation des acides humiques

L'acide humique utilisé est de source commerciale (Acros). Une solution de concentration 1g/L a été préparée en dissolvant 1 g de HA dans 62,5 mL de solution de NaOH (2 N) et en complétant à 1 L avec de l'eau distillée. Cette solution a été agitée pendant 24 h puis filtrée par un filtre à 45 um et conservée à une température de 4°C à l'abri de la lumière *(Zermane et al., 2005 ; Bouras et al.,2015).*

II.4. Techniques de caractérisation

II.4.1. Diffractométrie des rayons X

La diffraction des rayons X permet l'étude de la structure cristalline d'un composé. La diffraction des rayons X est utilisée pour étudier l'arrangement et l'orientation des chaînes au sein du matériau. Le diffractomètre utilisé de rayons X à poudre, Bruker D8, utilisant une anticathode de cuivre (la radiation Cu Kα = 1,5418 A°). Cet appareil fonctionne sous une tension de 40 kV et une intensité de 30 mA.

II.4.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

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

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

II.4.3. Analyse texturale par adsorption d'azote

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

L'isotherme d'adsorption d'équation $V_{ads}= f (P/P_0)$ est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représenté par P/P_0, P étant la pression d'équilibre et P_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Le gaz d'adsorption utilisé est l'azote, et les mesures ont été effectuées à 77 K. Les données ont été traitées avec le modèle BET (Brunauer, Emmett et Teller).

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

La capacité monomoléculaire des échantillons étudiés a été calculée en utilisant la transformée linéaire de l'équation BET (Dans le domaine $0.05< P/P_0 <0.35$, qui est le domaine de validité de l'équation (BET) :

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \qquad \text{(II.1)}$$

Avec

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

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

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

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

$$C \approx \exp\frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \qquad \text{(II.2)}$$

E1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ; EL : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ; R : constante des gaz parfaits.

T : température absolue.

Si C >>1 : affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface.

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

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

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \qquad \text{(II.3)}$$

Où

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g).

N_A : Constante (nombre d'Avogadro).

a_m : La surface occupée par N_2 (0.1627 nm^2/molécule d'azote).

m : La masse de l'échantillon (g).

V_m : Le volume molaire de N_2 à TPN (22414 cm^3/mole).

II.4.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage est utilisée pour observer essentiellement la présence ou l'absence des agglomérats. Le principe de cette technique est basé sur l'interaction forte entre les électrons secondaires émis et rétros diffusés qui permettent de reconstituer l'image de l'objet. Les tensions de travail sont généralement comprises entre 10 et 30 kV, ce qui permet d'avoir un grossissement pouvant aller jusqu'à 30.000 fois. La morphologie des

poudres a été observée à l'aide d'un microscope électronique à balayage du type *Philips,* sous une tension de 15 kV.

II.4.5. Analyse thermique (ATG/ATD)

L'*ATG* permet de mesurer les variations de masse accompagnant les modifications de structure lors d'un traitement thermique tel que la décomposition ou l'oxydation. Une courbe thermogravimétrique représente donc la variation de masse de l'échantillon, en fonction de la température. L'analyse thermogravimétrique a été conduite sur l'appareil LABSYS evo de SETARAM, dans l'intervalle de température de 35 à 900 °C. Les échantillons ont été testés avec une vitesse de chauffage de 10°/min et sous un flux d'azote. L'analyse thermique différentielle est basée sur les réactions thermiques qui se produisent lorsqu'un composé est chauffé. La courbe obtenue met en évidence les pertes d'eau (réactions endothermiques), mais aussi les recristallisations, les recombinaisons (réactions exothermiques) et les phénomènes d'oxydation de matière organique

II.4.6. Détermination des points isoélectriques (points de zéro charge, pH_{PZC})

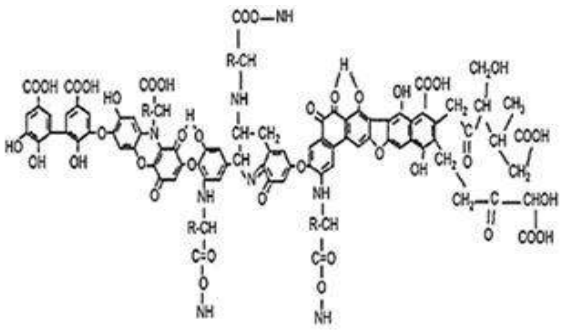
Le point isoélectrique est le pH où les charges négatives de l'adsorbant sont égales aux charges positives. Si le pH de la suspension est supérieur au pHpzc les groupes fonctionnels de surface seront déprotonés par la présence des ions OH^- de la suspension, au contraire, si le pH de la suspension est inférieur au pH_{PZC} de l'adsorbant, les groupes fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès de protons H^+. Pour déterminer le point isoélectrique, on a utilisé la méthode décrite par Nandi (*Nandi et al.,2009).*

Un mélange de masse / l'eau distillée (1 :1) à différents pH allant de 2 à 12 est agité pendant 24 h. On trace le pH final en fonction du pH initial de la solution (pHf = f (pHi)). On peut aussi tracer ΔpH (ΔpH = pHf – pHi) en fonction du pH initial (pHi) de la solution.

II.5. La matière organique modèle

L'acide humique est une substance naturelle organique de forte masse moléculaire contenant de multiples groupements fonctionnels : alcool, phénol, quinone, méthoxy et carboxyle. Le tableau (II.1) rassemble quelques propriétés des humiques.

Tableau II.1. Caractéristiques physico-chimiques des acides humiques (AH) *(Lin et al.,2012 ; de Melo et al., 2016).*

Structure	Masse molaire (KDa)	pKa	λ_{Max} (nm)
	2-1300	3 (-COOH)) 9 (-OH)	254

II.6. Caractéristiques de l'eau de mer

Les eaux de mer utilisées dans cette étude sont des eaux de mer réelles de la mer méditerranée (station de Fouka). La station de FOUKA située dans la wilaya de Tipaza a une capacité de production de 120000 m^3/j et un débit de rejet de saumure d'environ 152928 m^3/j. Ce dernier est rejeté directement dans le milieu marin à une profondeur de 7 m par un émissaire sous-marin d'une longueur de 370 m, doté d'un diffuseur mono-port de 2.8 m et un diamètre de 1.1 m. Une augmentation remarquable de la salinité et qui dépasse parfois 40 g/L a été constatée au niveau des eaux de captage (d'alimentation) au niveau de cette station. Les caractéristiques des eaux brutes, analysées sont présentées dans le tableau (II.2).

Tableau II.2.Composants minéraux présents dans l'eau de mer de méditerranée.

Constituant	Concentration (mg/L)
Na^+	11750
Mg^{2+}	1410
Ca^{2+}	450
K^+	435
B_{total}	5.3
Cl^-	21700
SO_4^{2-}	2960
HCO^{3-} ,CO_3^{2-}	172
Br^-	71

II.7. Etude d'adsorption

II.7.1 Etablissement des courbes d'étalonnage

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

Pour calculer la concentration des acides humiques restante après l'adsorption, on utilise les courbes d'étalonnages. On commence par établir une droite d'étalonnage ((DO) = f (C)) à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

Après l'adsorption, on mesure l'absorbance de la solution, et à partir de la courbe d'étalonnage on exploite sa concentration.

Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini, les solutions seront diluées. Les courbes d'étalonnage ont été réalisées à partir d'une solution-mère de concentration donnée C_0, nous avons préparé les solutions standards de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV/Visible en utilisant un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700.

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

$$A = DO = \varepsilon . l . C \qquad (II.4)$$

A: absorbance

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

Ɛ ($L.mol^{-1}.cm^{-1}$) est le coefficient d'extinction molaire, propre à chaque élément, et *l* (cm) la longueur du chemin optique.

II.7.2. Protocole expérimental d'adsorption

II.7.2.1. Effet du pH

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

L'influence du pH sur l'adsorption des AH par les adsorbants est étudiée à la température 25°C, en utilisant 10 mL d'adsorbat de concentration connue pour des pH de 2 à 12 pour tous les adsorbants (10 mg d'adsorbant).

II.7.2.2. Cinétique d'adsorption de l'AH sur les matériaux

L'étude de la cinétique d'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur la quantité adsorbée. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat depuis sa mise en contact jusqu'à l'équilibre.

L'objectif principal de cette étude est de déterminer la durée nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption à différentes concentrations.

Les différents résultats obtenus sont représentés sous formes de courbes Qt =f (t) avec :

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \qquad \text{(II.5)}$$

Où Ci : La concentration initiale de la solution (mg/L), Ct : La concentration résiduelle à l'instant (t) (mg/L), V : Le volume de la solution aqueuse (L), m : La masse d'argile (g).

II.7.2.3. Modélisation de la cinétique

Lagergren propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. Le modèle est donné par la relation suivante *(Lagergren., 1898)* :

$$Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t}) \qquad \text{(II.6)}$$

Où : k_1 : La constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ; Q_t : La capacité d'adsorption au temps t ($mg.g^{-1}$) ; Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$) et t : Temps (min).

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant *(Ho et McKay, 1999)*. Le modèle est présenté par :

$$Q_t = \frac{k_2 (Q_e)^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \qquad \text{(II.7)}$$

Avec : Q_t capacité d'adsorption au temps t ($mg.g^{-1}$) ; Q_e capacité d'adsorption à l'équilibre ($mg.g^{-1}$) ; k_2 constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min) et t : Temps (min).

La diffusion intraparticule est généralement exprimée par l'équation de Morris-Weber *(Weber et Morris., 1963)* :

$$Q_t = K_d t^{1/2} + C \qquad \text{(II.8)}$$

Avec : K_d : constante de diffusion intraparticule ($mg/g.min^{0.5}$) ou ($mmol/g.min^{0.5}$) ; C : l'intersection de la droite avec l'axe des ordonnées.

II.7.2.4. Isotherme d'adsorption

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

Les isothermes d'adsorption sont établies à température 25 °C et à pH de la solution mère. Dans des flacons, nous introduisons des masses (m) d'adsorbant, de 10 mg, auxquelles nous ajoutons des volumes de solution de 10 mL de l'adsorbat de concentration initiales déterminés. Ces flacons fermés sont placés sous agitation pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Par la suite, les contenu des flacons sont centrifugés puis analysé par UV-VIS.

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

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

II.7.2.5. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire les résultats d'adsorption par les divers adsorbants anioniques utilisés, nous avons utilisé les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et des nouveaux modèles proposés.

L'isotherme de Langmuir théorique a été appliquée pour l'adsorption d'un soluté en monocouche sur une surface contenant un nombre fini de sites identiques. L'isotherme de Langmuir suppose que l'énergie d'adsorption est uniforme sur toute la surface *(Langmuir, 1916)*. L'équation de Langmuir est exprimée comme suit :

$$Q_e = \frac{QmK_LC_e}{1+K_LC_e} \qquad \text{(II.9)}$$

Avec : K_L : Constante d'équilibre, Q_m : Capacité maximale d'adsorption.

Modèle de Freundlich décrit l'équilibre d'adsorption des solutés sur des surfaces hétérogènes du solide contrairement à Langmuir. Ce modèle permet de supposer l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption à la surface hétérogène du support solide et que l'adsorption des solutés peut se faire en multicouche. Le modèle est décrit par l'équation suivante *(Freundlich, 1906)* :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \qquad \text{(II.10)}$$

Avec Qe : La quantité adsorbée (mg/g), Ce : La concentration à l'équilibre ($mg.L^{-1}$), K_F : Le coefficient de Freundlich, n : L'affinité du soluté pour l'adsorbant.

Pour le modèle de Sips, ce dernier a proposé une équation semblable dans la forme à l'équation de Freundlich, mais elle a une limite quand la concentration est suffisamment grande *(Sips., 1948)* :

$$Qe = \frac{Q_m K_s c_e^{ms}}{1+K_s c_e^{ms}} \qquad \text{(II.11)}$$

Où : Ks : constante d'équilibre de Sips (L/mmol), m_s : L'exposent du modèle de Sips.

II.7.2.6. Calcul du coefficient de diffusion effectif et l'énergie d'activation de l'adsorption pour un adsorbant sous forme de grains sphériques

Le calcul de la diffusivité massique effective au cours de l'adsorption peut être effectué à partir de l'EDDP (Equation Différentielle aux Dérivées Partielles) de transfert de matière.
Le grain de l'adsorbant sous forme de sphère de rayon (a) est immergé dans une solution de soluté (A), de concentration initiale (C_{A0}) et de concentration à l'équilibre (C_{Ae}) au temps (t).
La deuxième loi de Fick pour un régime transitoire est largement utilisée pour décrire le processus d'adsorption des adsorbats contenus dans les adsorbants.

Cette loi peut s'écrire en coordonnées sphériques pour un objet sphérique monodimensionnel, selon les hypothèses simplificatrices suivantes : absence de réaction chimique, la migration de l'espèce (A) se fait uniquement par diffusion moléculaire, le grain est supposé homogène et isotrope, la distribution de la concentration initiale est uniforme au sein de la solution, le coefficient de diffusivité massique effective est constant dans l'ensemble du grain :

$$\frac{1}{a^2}\frac{\partial}{\partial a}\left(a^2 D_A \frac{\partial C_A}{\partial a}\right) - \frac{\partial C_A}{\partial t} = 0 \qquad \text{(II.12)}$$

Avec les conditions initiales et aux limites : $C_A(0, a) = C_0 = 0$, $C_A(t, a) = C_{AP} = C_{A0}$ et $C_A(t, 0) = C_0 = 0$. C_{AP} : concentration à la surface du grain. C_{A0} : concentration initiale de la solution.
La solution de l'équation (12) en tenant compte les conditions initiales et en utilisant la méthode de séparation des variables et les séries de Fourier s'écrit :

$$\frac{Q^e_{ad}(t)}{Q^e_{max}(t)} = 1 - \frac{6}{\pi^2}\sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \exp\left(\frac{-n^2 D_A \pi^2}{a^2} t\right) \qquad \text{(II.13)}$$

Où (D_A) la diffusivité massique effective, qui est une propriété de la diffusion au cours de l'adsorption tenant compte de la mobilité de l'espèce chimique (A) de l'adsorbat (m^2/s), a le rayon du grain sphérique de l'adsorbant, (t) le temps d'adsorption et (n) un entier positif. (D_A) peut être facilement prédit en utilisant la technique des analyses de régression non linéaire à l'équation (13), ou par approximation pour de langues durées d'adsorption ; la solution en série infinie de l'équation (13) (n=1) peut être approchée par le premier terme de la série :

$$(1- \frac{Q^e_{ad}(t)}{Q^e_{max}(t)}) = \frac{6}{\pi^2} \exp(\frac{-D_A\pi^2}{a^2} t) \quad (II.14)$$

En introduisant le logarithme Népérien des deux côtés de l'équation (14) :

$$\text{Ln}(1- \frac{Q^e_{ad}(t)}{Q^e_{max}(t)}) = \text{Ln}(\frac{6}{\pi^2}) - (\frac{D_A\pi^2}{a^2}) t \quad (II.15)$$

En traçant ln (1- $\frac{Q^e_{ad}(t)}{Q^e_{max}(t)}$) en fonction de (t), on obtient une droite de pente égale à $\beta = \frac{D_A\pi^2}{a^2}$ soit $D_A = \frac{\beta a^2}{\pi^2}$.

II.7.2.7. Calcul de l'énergie d'activation

On considère que la diffusivité massique effective D_A, varie avec la température T, selon une équation de type d'Arrhenius : $D_A = D_0 \exp(-\frac{E_a}{R}\frac{1}{T})$ (II.16)

Où D_0 est le facteur pré-exponentiel d'Arrhenius, qui correspond à la diffusivité à l'infini (m^2/s), E_a est l'énergie d'activation de la migration de l'espèce d'adsorbat (A), elle caractérise la barrière d'énergie nécessaire à la diffusion de (A) (J/mol) et T la température de l'adsorption (K).

En prenant le logarithme Népérien des deux côtés de l'équation (16) :

$$\text{Ln}(D_A) = \text{Ln}(D_0) - (\frac{E_a}{R}\frac{1}{T}) \quad (II.17)$$

L'énergie d'activation (E_a) est calculée à partir de la pente de la droite représentant Ln (D_A)=f (1/T). On note ici que plus (E_a) est faible, plus l'adsorption est efficace.

On peut calculer $Q^e_{ad}(t)$ par une autre méthode approximative. Un bilan de transfert de matière au cours de l'adsorption permet d'écrire :

$$Q^e_{ad}(t) = \left(C_{AO} - C^e_A(t)\right)\frac{V}{m} \quad (II.18)$$

Soit : $C^{ext}_A(t)/C_{AO} = 1 - \alpha Q^e_{ad}(t)$ avec $\alpha = m/VC_{AO}$ (II.19)

V : le volume de la solution, m : la masse du solide (adsorbant) et C_{A0} : la concentration initiale de (A) dans la solution. $C_A^{ext}(t)$: la concentration de (A) externe au sein de la solution au temps (t).

Un autre bilan de matière entre le grain solide et la solution :

-En terme de masse : $m_A^{ext} + m_A^{int} = m_{A0}$ (II.20)

- En termes de concentration : $C_A^{ext}Vs + C_A^{int}V_V = C_{A0}Vs$. (II.21)

Avec m_A^{ext} la masse de (A) externe au sein de la solution, m_A^{int} la masse de (A) au sein du grain,m_{A0} la masse initiale de A au sein de la solution, C_A^{ext}la concentration de A externe au sein de la solution, C_A^{int} la concentration de A interne au sein du grain C_{A0} la concentration initiale de (A) dans la solution,Vs : le volume de la solution et V_V :le volume du vide qui remplit le grain, où ;

$$V_V = V_T - Vs = \frac{4}{3}\pi a^3 - \frac{ms}{\rho} \quad \text{(II.22)}$$

Avec : a le rayon externe du grain sphérique, ms la masse du solide et ρs la masse volumique du solide.

A partir de l'Eq (14) on déduit :

$$\frac{C_A^{int}}{C_{AO}} = \frac{V_A}{V_V}\left(1 - \frac{C_A^{ext}}{C_{AO}}\right) \quad \text{(II.23)}$$

La combinaison de l'eq (16) et l'Eq (12), donne :

$$\frac{C_A^{int}}{C_{AO}} = \frac{V_A}{Vv\, C_{AO}}\, q_{ad}^e\,(t) \quad \text{(II.24)}$$

Finalement, on aura :

$$q_{ad}^e\,(t) = \left[\frac{(\frac{4\pi R^3}{3} - \frac{m_S}{\rho_S})C_{AO}}{m_S}\right]\frac{C_A^{int}}{C_{AO}} = [\beta]\frac{C_A^{int}}{C_{AO}} \quad \text{(II.25)}$$

Si on prend le rayon (r)égale au rayon moyen des pores (r_p) contenant dans les grains ($r = rp = \Upsilon a, \Upsilon = 10^{-4}$), la quantité adsorbée moyenne en tenant compte uniquement du premier terme de l'eq (18) (n=1).

$$q_{ad}^e\,(t)/q_{max}^e = \beta/q_{max}^e\,(1 - (2/\pi\Upsilon)\sin(\pi\Upsilon\, exp^{\pi^2 D_A t/a^2})) \quad \text{(II.26)}$$

A partir de l'eq (25), D_A et Υ seront calculés par aux de régression non linéaire et/ou par analyse linéaire en introduction le logarithme Népérien des deux côtés de l'équation (19), on déduit D_A, Dans ce dernier cas, on a :

$$Ln(1 - Q_{ad}^e\,(t)/\beta) = Ln(1 - Q_{ad}^e\,(t)/\beta) + \pi^2 D_A(t_{max} - t)/a^2) \quad \text{(II.27)}$$

En traçant Ln $(1\text{-}Q^e_{ad}(t)/\beta)$ en fonction du temps (t), on obtient une droite de pente $\pi^2 D_A/a^2$.

Soit D_A= (pente) a^2/π^2.

II.7.2.8. Effet de la température

Pour observer l'effet de la température sur l'adsorption des AH sur les adsorbants, les expériences ont été faites à des températures différentes de 10 à 40 °C, en utilisant 10 mg d'adsorbant dans un 10 mL de solution de concentration 10 mg/L.

II.7.2.9. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les valeurs de l'énergie libre de Gibbs (ΔG°) ont été calculées par la connaissance de l'enthalpie d'adsorption (ΔH°) et de l'entropie d'adsorption (ΔS°). Les (ΔH°) et (ΔS°) sont obtenus à partir du graphe log (k_c*1000) en fonction de 1/T en utilisant les équations suivantes :

$\Delta G° = -RT \ln K_c$ (II.28)

$$\ln K_c = \frac{\Delta S°}{R} - \frac{\Delta H°}{RT} \quad \text{(II.29)}$$

$\Delta G° = \Delta H° - T\Delta S°$ (II.30)

Avec : K_c coefficient de l'adsorption. R est constante des gaz parfait R = 8.314 J/ (mol. k).

II.7.2.10. Désorption et régénération des composites

La faible quantité d'adsorption de l'AH sur les argiles à un pH élevé implique que l'adsorbant chargé en AH peut être désorbé au milieu alcalin. Des expériences de désorption de l'AH à partir des argiles ont été réalisées en utilisant le NaOH comme agent de désorption (*Wang et al.,2015*). De façon répétitive, les adsorbants régénérés ont été appliqués pour traiter la même concentration de solution de l'AH (C_0 = 10 mg / L).

Chapitre III

Résultats et discussion

Partie 01 : Résultats de caractérisation

III. Résultats et discussion

III.1. Résultats de caractérisation

III.1.1. Introduction

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

III.1.2. La diffraction de rayons X (DRX)

III.1.2.1. Analyse par DRX des argiles anioniques

La figure (III.1) représente les diffractogrammes de l'échantillon Mg-Fe-CO_3 avant, après calcination et après échange par le SDS. D'après cette figure nous observons que les raies de diffraction X obtenues pour Mg-F-CO_3 sont typiques à ceux des structures des HDLs publiées dans la littérature. Ces pics symétriques à (003), (006) et (009), et asymétrique à (015), (018), (110) et (113) indiquent que nos produits sont bien cristallisés et sont similaires à ceux rapportés par plusieurs auteurs *(Murase et al.,2007 ; Benselka et al.,2011 ; Guo et al., 2013).* Le spectre de Mg-Fe-C montre que la calcination modifie la structure cristalline des HDLs, elle provoque une déshydratation (perte des molécules d'eaux), une déshydroxylation et une décarboxylation (pertes des anions).

Des oxydes mixtes de type MgO qui sont formés à ($2\theta = 42,93°$et 62,22°). Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés, qui traduisent sur les diagrammes DRX un élargissement des raies en bande comme suggéré en littérature *(Murase et al.,2007 ; Benselka et al.,2011 ; Guo et al., 2013).* Après l'intercalation par le tensioactif SDS (figure III.1), la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l'HDL. Toutefois, l'élargissement des pics indique la perte d'un certain degré de cristallinité.

La présence du tensioactif SDS induit un déplacement des raies vers les petits angles. Les distances réticulaires des rais (003) et (110) permettent de calculer les paramètres a et c par les expressions suivantes : a=2.d (110) et c=3.d (003). La distance interréticulaire de la raie (003) correspond à l'espace interfeuillet, alors que la distance interréticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet.

Les différents paramètres de la diffraction des rayons X des différents échantillons sont donnés dans le tableau (III.I). Les résultats trouvés sont en accord avec les études bibliographiques (*Benselka et al.,2011 ; Guo et al.,2013).*

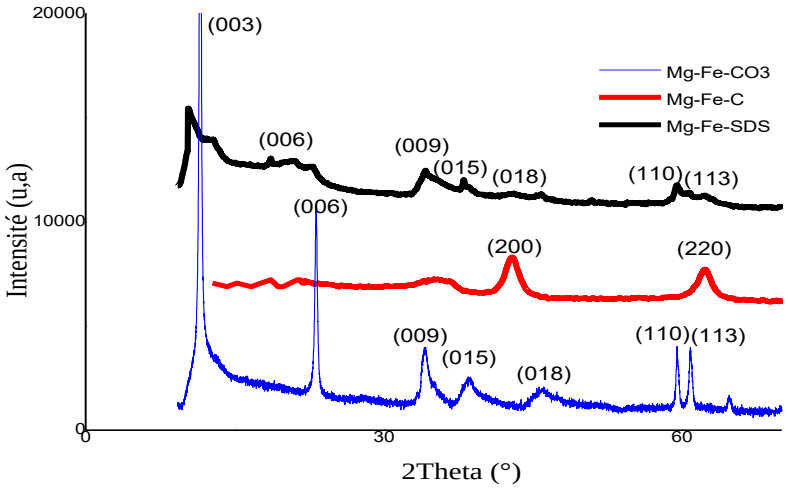


Figure III.1.DRX des phases anioniques avant, après calcination et après intercalation par SDS.

Les différents paramètres de la diffraction des rayons X des différents échantillons sont donnés dans le tableau (III.1).

Tableau III.1.Distance interlamellaire et paramètres de maille de Mg-Fe-CO_3.

	d_{110}	d_{003}	d_{006}	d_{009}	a	c
Mg-Fe-CO_3	1,55	7,61	2,63	3,85	3,1	22,83

III.1.2.2. Analyse par DRX des bentonites organophiles

Les résultats de la diffraction des rayons X de nos matériaux sont présentés sur les figures (III.2). Les distances interlamellaires des argiles sont calculées en utilisant l'équation de Bragg : $n\lambda=2d\sin\theta$. Où : d est la distance interlamelaire, (λ =1,5418) est la longueur d'onde de la radiation et θ est l'angle de diffraction.

Sur la figure (III.2), les spectres de diffraction des rayons X montrent les pics caractéristiques de la bentonite, correspondants aux réflexions (hkl) de type : (001), (110), (200) et (060) *(Almuhamed et al., 2016).* Pour le spectre de la bentonite brute, nous observons que d'autres pics situés aux angles supérieurs à $2\theta=20°$ et plus intenses, sont attribués à la présence d'impuretés comme, par exemple, le pic caractéristique du quartz ($2\theta=27,58°$).

Après purification, le diffractogramme de la bentonite sodique (BNa) montre une diminution du pic principal d_{001}=12,63 Å par rapport à celui de la bentonite brute (B) d_{001}=14,69 Å, alors que le reste de la structure n'est pas affecté sauf les raies qui caractérisent les phases cristallines

sous forme d'impuretés, particulièrement celle du quartz, qui ont diminué. Makhoukhi et al., (2015) et Almuhamed et al., (2016) ont synthétisé des bentonites sodiques, ils ont trouvé des valeurs des distances interfoliaires de l'ordre de 12,7 Å et 12,8 Å respectivement *(Makhoukhi et al.,2015 ; Almuhamed et al.,2016).*

L'organophilisation par l'HDTMACl conduit au déplacement du pic principal d_{001}et augmentation de la distance basale. D'après des études bibliographiques, cette augmentation est due au remplacement des cations inorganiques tels que le Na^+ par des alkyl amines. Aussi, l'arrangement et la taille des ions alkyl ammonium expliquent cette augmentation *(Anirudhan et Ramachandran, 2015 ; Makhoukhi et al.,2015).*

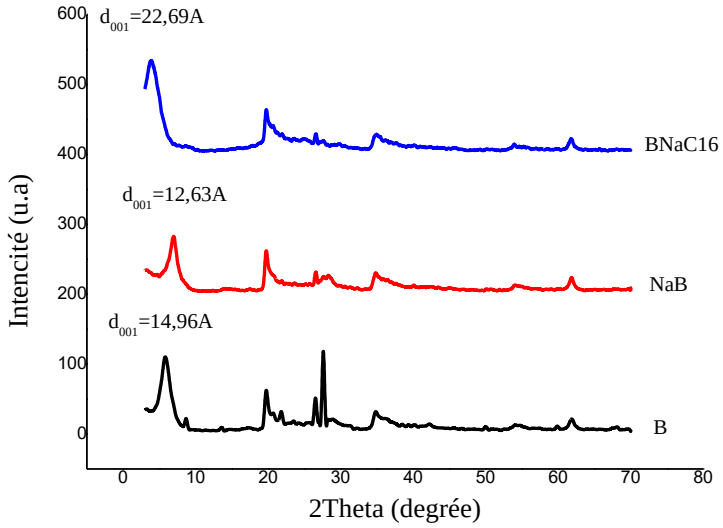


Figure III.2.Diffractogrammes de rayons X pour les échantillons suivants (B, BNa et BNaC16).

Après le processus d'échange cationique, les cations compensateurs ont été remplacés par les molécules de tensioactifs. La tête polaire des tensioactifs s'accroche à la surface en laissant la queue organique plus ou moins libre. Cela conduit, en conséquence, à une augmentation de la distance interlamellaire, d_{001}, observable par la diffraction des rayons X jusqu'à une valeur de 22,69 Å.

Tableau III.2.Valeurs d_{001}(Å) attribuées aux différentes bentonites.

Echantillons	B	BNa	BNaC16
d_{001}(Å)	14,69	12,63	22,69

III.1.3. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

III.1.3.1. Analyse par IRTF des argiles anioniques

La figure (III.3) de Mg-Fe-CO_3 montre une large bande d'environ 3440 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux *(Murase et al.,2007 ; Guo et al.,2013)*. Une petite bande de vibration observée au voisinage de 3000 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des molécules d'eau présentes en interfeuillets et physisorbées sur l'échantillon. Une bande de vibration observée au voisinage de 1630 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées *(Murase et al.,2007 ; Benselka et al.,2011 ; Guo et al., 2013)*. Une bande de vibration observée au voisinage de 1353 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{-2}), *(Benselka et al.,2011 ; Guo et al.,2013)*. Les bandes dans la gamme de 800-500 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence de Mg-O, Fe-O *(Reis et al.,2004 ; Ahmed et al.,2012)*. La figure (III.3) représente aussi les spectres IR des HDLs calcinés à 500°C. L'analyse des profils révèle une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de 3440 cm^{-1} et 1630 cm^{-1} qui correspond à une déshydroxylation et une déshydratation ainsi que la disparition des pics aux environs de 3000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} liée probablement à une décarboxylation de la surface. Ce phénomène peut conduire à la diminution de la distance interlamellaire. La présence d'ions SDS dans l'espace interfoliaire est mise en évidence par le doublet à 2909 et 2844 cm^{-1} pour la phase Mg-Fe-SDS. Ce doublet caractérise les vibrations d'élongation asymétrique et symétrique de la liaison C-H de la chaine linéaire du SDS intercalée. L'existence des groupements sulfonâtes à 1053 cm^{-1} (ν (S=O) asymétrique) et à 1193 cm^{-1} (ν (S=O) symétrique) est également visible.

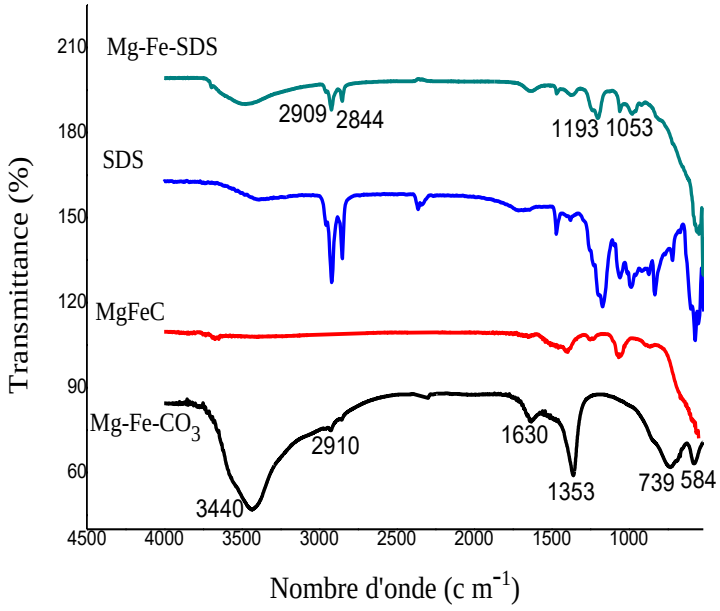


Figure III.3.Spectres infrarouges de la phase Mg-Fe-CO_3 avant, après calcination et après intercalation par SDS.

III.1.3.2. Analyse par IRTF des bentonites

Sur les spectres des argiles modifiées et non modifiées (figure III.4), nous notons une bande d'absorption située à 3630 cm^{-1} correspondant aux vibrations de valence des groupements OH de la couche octaédrique de la bentonite. Des pics caractérisant les vibrations Al-Al-OH, Al-Fe-OH et Al-Mg-OH ont été observées respectivement à 918, 840 et 791 cm^{-1} confirmant la substitution isomorphique dans la couche octaédrique *(Eren et al.,2008 ; Kooli et al.,2015)*. Une bande à 1045 cm^{-1} est attribuée aux vibrations d'élongation de la liaison Si-O, tandis que les bandes à 527, 468 et 425 cm^{-1} sont dues aux vibrations de déformation des liaisons Al-O-Si e, Si-O-Mg et Si-O-Fe respectivement *(Bouras, 2003 ; Eren et al.,2008 ; Kooli et al.,2015)*. Les vibrations de déformation des molécules H_2O sont caractérisées par la bande 3400 cm^{-1}. La bande centrée vers 1630 cm^{-1} est attribuée aux vibrations de déformation des molécules H_2O adsorbées entre les feuillets *(Bouras, 2003)*. La superposition des spectres IR de différentes argiles montre l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion des alkyl amines dans les galeries interfoliaires. Les bandes d'absorption additionnelles entre 2800-3000 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH. Les bandes situées entre (1400 et 1500 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations de déformation des groupes CH_3 situés à 1485 cm^{-1} *(Bouras, 2003 ; Grundgeiger et al.,2015)*. Les bandes caractéristiques de la liaison C-N qui se situent entre 910 et 1000 cm^{-1}. Par ailleurs, on observe

que l'augmentation des intensités des bandes de CH s'accompagne de la diminution des intensités des bandes (3434 et 1636 cm^{-1}) caractéristiques de l'eau, cela est dû au remplacement des cations Na^+ par des surfactants *(Zaghouane-Boudiaf et M. Boutahala, 2011).*

Nous observons également un déplacement des pics caractérisant les vibrations de valence asymétriques et symétriques des groupements CH. Ces pics sont sensibles aux changements de la chaine d'alkyl amine ou de leurs concentrations *(Grundgeiger et al., 2015).*

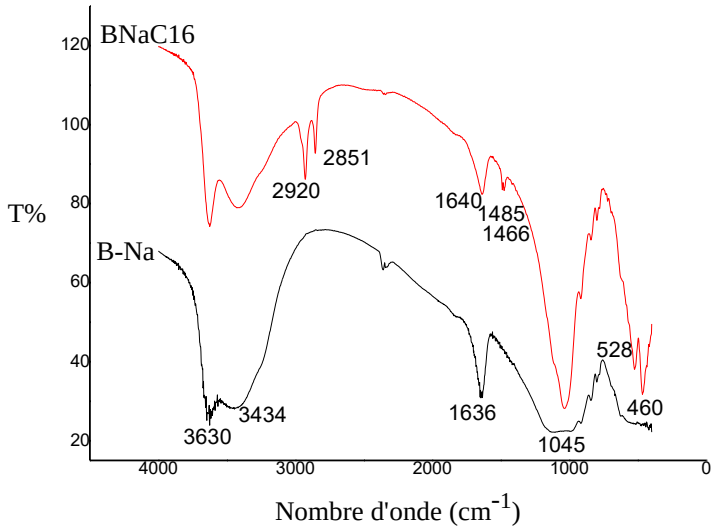


Figure III.4.Spectres IRTF des argiles suivantes : B, BNa et BNaC16.

En conclusion, la spectroscopie *IRTF* confirme l'insertion des molécules du tensioactif. Elle montre, en effet, l'apparition de nouvelles bandes d'absorption dans les feuillets de la bentonite attribuée aux molécules du tensioactif utilisé et la diminution de la quantité d'eau. Ceci implique la modification chimique de notre bentonite afin de changer son caractère hydrophile et organophobe en caractère organophile et hydrophobe.

III.1.4. Analyse texturale par adsorption d'azote

III.1.4.1. L'analyse texturale par adsorption d'azote des argiles anioniques

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77 K des échantillons HDLs calcinés et non calcinés sont représentées sur la figure (III.5). Les isothermes d'adsorption sont de type IV de la classification *BDET* (Brunauer, Deming, Emmet et Teller). Les boucles d'hystérésis sont de type H_3. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire *(Guo et al.,2013).*

D'après les résultats du tableau (III.3), nous observons que les surfaces BET des échantillons calcinés sont plus grandes que les surfaces BET des échantillons non calcinés :

ceci est attribué au traitement thermique des échantillons à 500°C. L'élimination de l'eau (déshydroxylation) et du dioxyde de carbone (décarbonation) pendant la calcination peut conduire à la formation de canaux et de pores qui sont accessibles aux molécules d'azote et accroître dans ce sens la surface spécifique des échantillons calcinés *(Jiao et al.,2014 ; Hudcová et al.,2019).* Les résultats trouvés sont en accord avec les études bibliographiques.

Tableau III.3. Paramètres BET des matériaux préparés.

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{pT} (cm^3/g)
Mg-Fe-CO_3	79	78,68	0,238
Mg-Fe-C	100,7	88,38	0,514

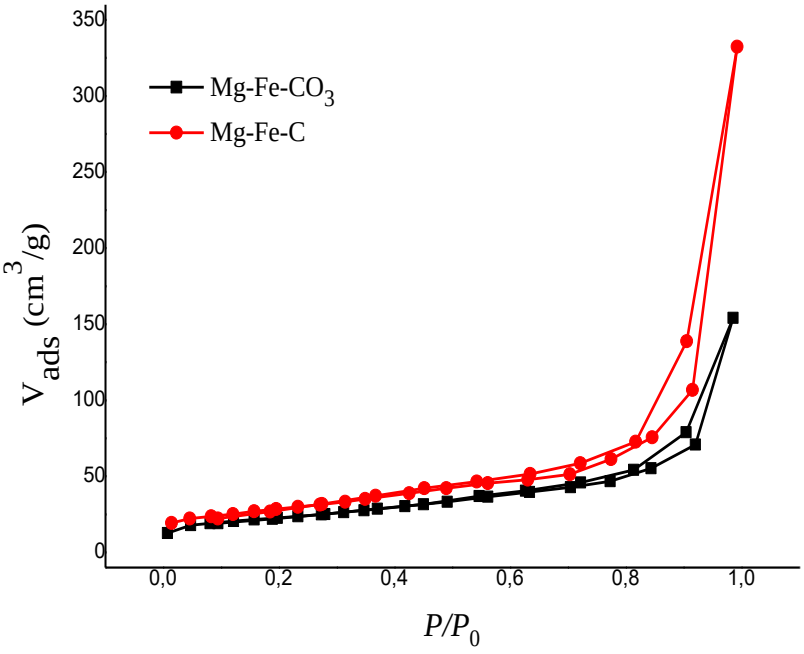


Figure III.5.Isothermes d'adsorption/désorption des argiles anioniques.

III.1.4.2. L'analyse texturale par adsorption d'azote des bentonites

Les résultats d'adsorption-désorption d'azote pour les échantillons NaB et BNaC16 sont montrés sur la figure (III.6). On peut voir que ces isothermes sont de type II de la classification de Brunauer, Deming, Deming et Teller (BDDT) (*Brunauer et al.,1940*). Après échange avec le tensioactif, la capacité de l'organo-bentonite à adsorber l'azote diminue. Dans le tableau (III.4) sont regroupés les valeurs des surfaces spécifiques, les surfaces externes, les volumes poreux totaux et les volumes des micropores obtenus grâce à l'analyse.

D'après les résultats du tableau (III.4), nous observons que la surface BET de la bentonite brute (B) est égale à 84 m^2/g. En revanche, pour la bentonite sodique (BNa) la surface BET mesurée est de 87 m^2/g. Cette valeur un peu élevée de la surface indique une bonne purification (élimination des impuretés). Le volume poreux total de la bentonite brute est de 0,105 cm^3/g alors que celui de la bentonite sodique est de 0,109 cm^3/g.

En outre, les bentonites organophiles montrent des surfaces BET très faibles par rapport à celles des précurseurs, cette diminution est due essentiellement à l'insertion des molécules des alkyl amines dans les espaces interfoliaires et à l'adsorption des molécules des alkyl amines en monocouche sur la surface extérne des matériaux (ils vont occuper les pores disponibles entre les particules d'argiles) *(Park et al.,2011 ; Zhang et al.,2015).*

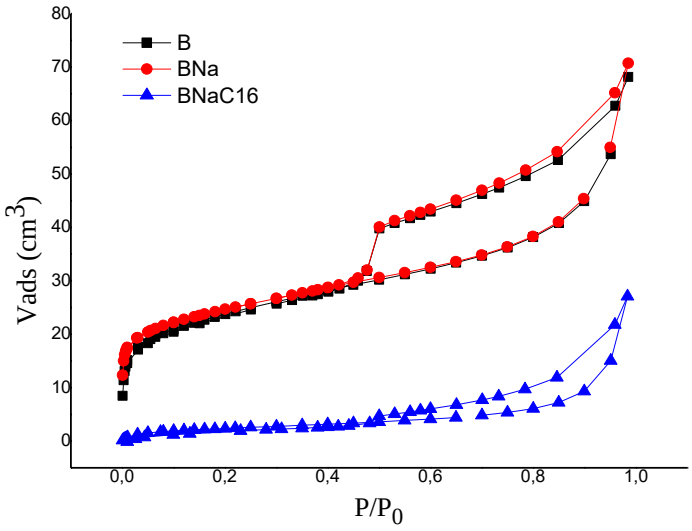


Figure III.6.Isothermes d'adsorption/désorption des argiles modifiées.

Tableau III.4.Paramètres BET des matériaux préparés.

Matériaux	S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	V_{pT} (cm^3/g)
B	84	32	0,105
NaB	87	33	0,109
NaBC16	9	8	0,042

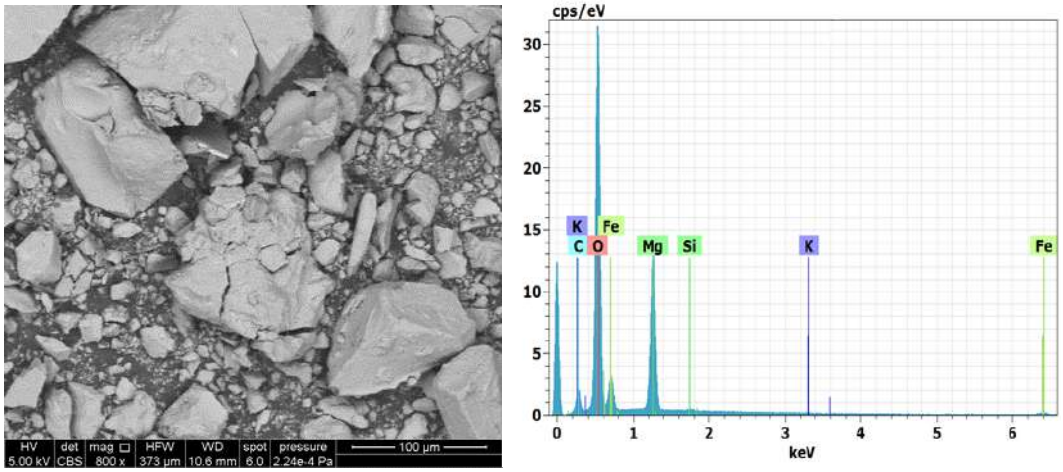
III.1.5. Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

III.1.5.1 Microscopie Electronique à Balayage des argiles anioniques

Les images de MEB des HDLs (figure III.7) révèlent que les HDLs non calcinés sont hautement cristallins, et reflètent la présence de particules fines poreuses (sous forme de plaquettes de taille moyenne), ces particules sont connectées les unes aux autres donnant lieux à un arrangement de texture *(Xu et al., 2009).*

La composition élémentaire EDX des matériaux est illustrée par les spectres de la figure (III.7), montre la présence de différents éléments tels que magnésium, fer, oxygène et carbone, en quantités différentes. Pour Mg-Fe-C on remarque une diminution de l'intensité d'oxygène et du carbone qui correspond à une déshydroxylation, une déshydratation et une décarboxylation de la surface donc la calcination modifie la structure cristalline des HDLs .Ces résultats confirment bien ceux obtenus par la diffraction des rayons X.

(a)



(b)

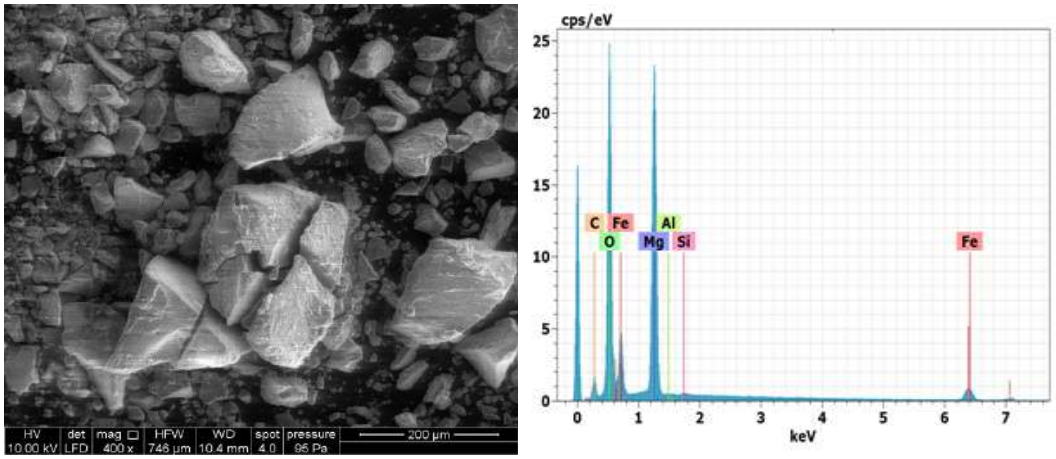


Figure III.7. Clichés MEB de Mg-Fe- CO_3 (a), Mg-Fe-C (b).

III.1.5.2. Microscopie Electronique à Balayage des bentonites organophiles

L'observation par *MEB* sur la BNa permet de conclure plus précisément sur leur structure et sur leur homogénéité. L'image obtenue pour la BNa étudiée, est présentée sur la figure (III.8).

Les plaquettes de la bentonite présentent une morphologie assez irrégulière, désordonnée et sans aucune forme particulière, ne permettant pas de distinguer les plaquettes élémentaires. Cela suggère une forte tendance à l'agglomération de cette argile. Les images obtenues à l'aide du microscope électronique à balayage *(MEB) (figure III.8)* montrent la structure en feuillets de la bentonite organophile. Les particules sont très fines et fibreuses avec une répartition homogène, et elles sont devenues plus claires.

A partir du tableau *(III-5)* on peut remarquer que :

-L'élément K n'est pas échangeable ;

-Les rapports Si/Al sont proches du 3 ;

-Les éléments Fe, Mg, Al et Si, montrent les caractéristiques de la bentonite.

Les valeurs obtenues sont reportées dans le tableau *(III.5)*.

(a) BNaC16 (b) BNa

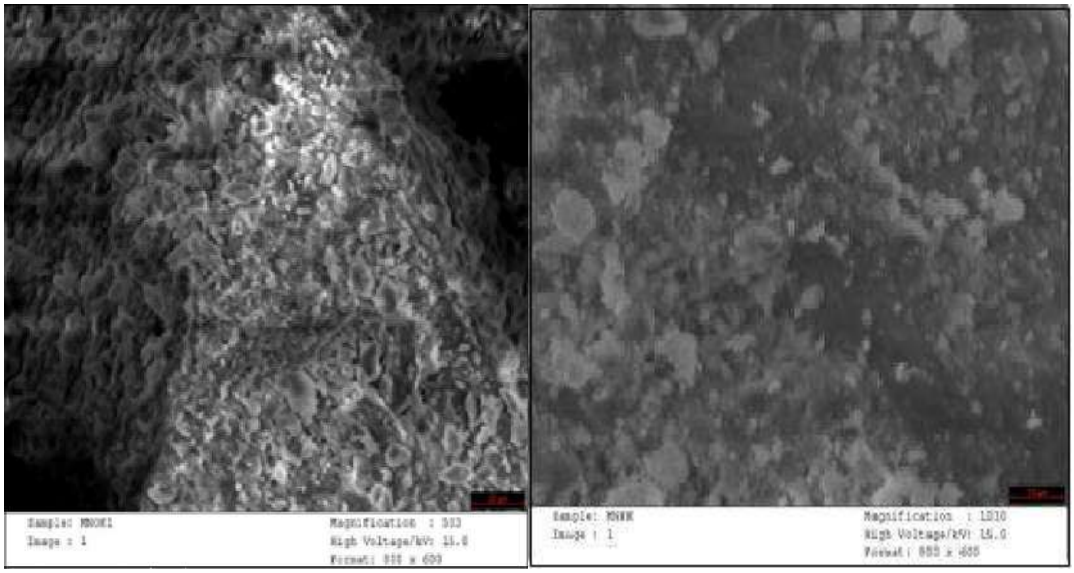


Figure III.8.Morphologie de la structure BNa, BNaC16 réalisée au MEB.

Tableau III.5. La composition chimique (% en poids).

%	O	Fe	Mg	Al	Si	K	Si/Al
BNa	52,44	2,16	3,29	10,61	30,57	0,93	2,88
BNaC16	51,64	1,94	3,75	11,30	30,30	1,07	2,68

III.1.6. Détermination des points isoélectriques (Point de zéro charge, pH_{PZC})

III.1.6.1. Points isoélectriques des argiles anioniques (pH_{PZC})

Selon le tracé de ΔpH=pHe-pHi en fonction du pHi (figure III.9), nous remarquons que : aux pH< pH_{PZC}, nos échantillons se comportent comme des échangeurs anioniques ou la charge positive est plus dominante. Par contre, aux pH > pH_{PZC} nos supports sont des échangeurs cationiques ou la charge négative est plus dominante.

Après l'analyse des courbes ; Nous remarquons que les HDLs calcinés ont des points isoélectriques plus grands que ceux reconstruits et intercalés par le surfactant SDS. Les valeurs du PZC pour les phases Mg-Fe-SDS et Mg-Fe-C sont 8,85 Å et 10,7 respectivement *(Halajnia et al., 2012).*

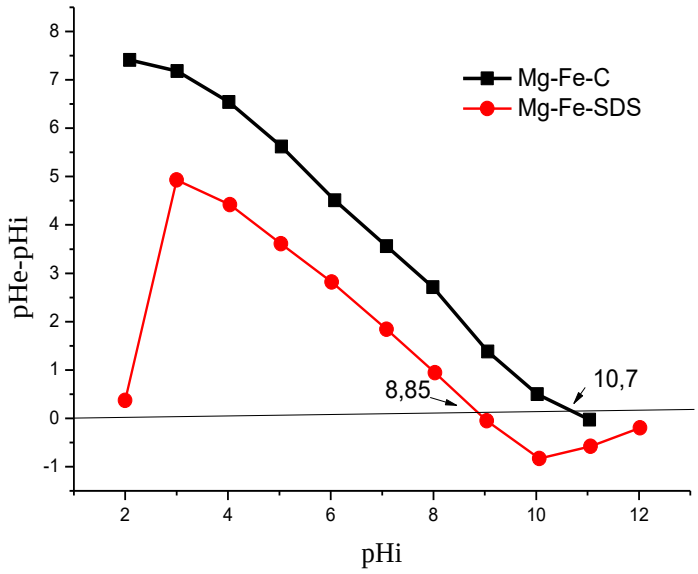


Figure III.9.Points isoélectriques des matériaux préparés.

III.1.6.2. Point isoélectrique des bentonites (pH_{PZC})

Les résultats des points isoélectriques des matériaux sont présentés sous forme ΔpH= (pHe-pHi) en fonction du pHi sur la figure (III.10). Les valeurs du PZC pour les phases BNa et

BNaC16 sont respectivement 6.64 et 6,85. Pour les bentonites sodiques organophiles. En bordure des feuillets ce sont les groupements silanol (Si-OH) et aluminol (Al-OH) qui peuvent s'ioniser plus ou moins selon la valeur du pH de la solution.

Si pH suspension < pH_{PZC} le matériau est chargé positivement et il est attracteur d'anions selon la réaction suivante : $X\text{-}OH+H^{+} \Leftrightarrow X\text{-}OH_2^{+}$

Au contraire, si pH suspention > pH_{PZC} le matériau est chargé négativement et il est attracteur de cations selon la réaction suivante : $X\text{-}OH \Leftrightarrow X\text{-}O^{-} + H^{+}$

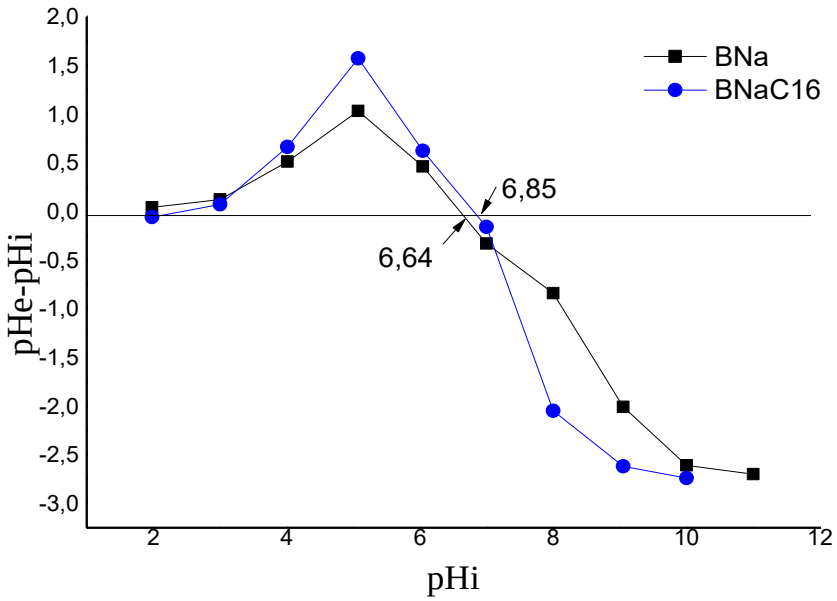


Figure III.10. Points isoélectriques des matériaux préparés.

III.1.7. Analyse thermogravimétrique des bentonites organophiles

L'étude des argiles par cette technique permet notamment de déterminer leur taux d'hydratation et de déterminer la teneur en matière organique. Les minéraux argileux comprennent différents types d'ions OH ou de molécules d'eau dans leur structure, qui sont caractérisés par leur énergie de liaison. La courbe obtenue (figure III.11) comporte différents paliers correspondant à la perte des différents types d'eau :

L'évolution de la masse de BNa en fonction de la température est présentée sur la figure (III.11). La perte de masse jusqu'à 290 °C est due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette bentonite, au sein des pores interparticulaires et des galeries interfoliaires (*He et al.,2006*). Les pertes de la masse entre 290 et 1000 °C sont attribuées au départ de l'eau liée à la recombinaison des groupements hydroxyles, située à la surface des feuillets (*Chen et al.,2017*).

Dans le cas de la bentonite organophile, les phénomènes thermiques enregistrés correspondent dans l'ordre à :

-La perte de masse environ de 200 °C due à la vaporisation de l'eau libre contenue dans cette bentonite, au sein des pores interparticulaires et des galeries interfoliaires.

-La dégradation des ions alkylammonium effectuée à 200–500 °C.

-Les pertes de la masse entre 500 et 1000 °C attribuées au départ de l'eau liée à la recombinaison des groupements hydroxyle, située à la surface des feuillets (*Xi et al.,2004* ; *Dehghani et al., 2018).*

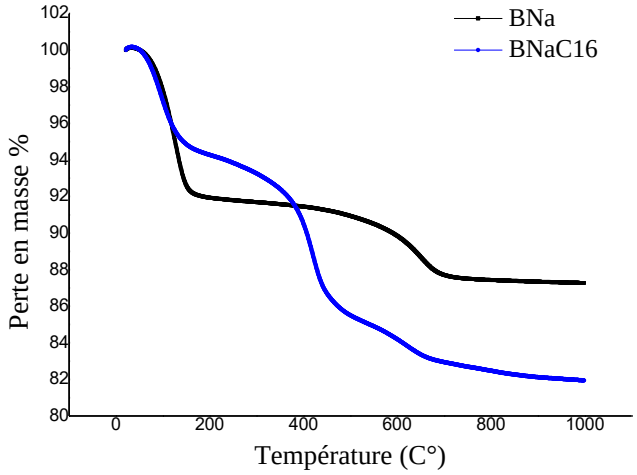


Figure III.11.Thermogrammes des échantillons : BNa et BNaC16.

Ces courbes confirment une bonne stabilité des argiles organophiles jusqu'à 1000 °C. On constate cependant que la stabilité thermique à haute température des compositions organophiles est plus importante que celle du BNa.

Tableau III.6. Perte en masse de BNa et BNaC16.

Echantillons	Perte de masse (%)			Perte totale (%)
	20-200 °C	200-520 °C	520-1000 °C	
B-Na	8,11	-	4,8	12,91
BNaC16	5,05	8,38	4,6	18,23

La diminution du pourcentage massique d'organo-bentonites dans la gamme de températures de 100 à 200 °C est principalement due au remplacement partiel des cations hydratés Na^+ par le

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

III.1.8. Caractérisation par analyse thermique différentielle (ATD)

L'observation de la courbe d'analyse thermique de *BNa* (Figure III.12) permet de remarquer trois pics :

La première perte de masse observée, plus importante dans l'échantillon *BNa*, correspond, en général au départ de l'eau libre d'hydratation à 155 °C. Nous remarquons également d'autres pertes de masse attribuées à la déshydroxylation des feuillets de la bentonite à 671 et 852 °C. Le premier pic montre encore une fois le caractère hydrophile de cette argile en parfait accord avec les résultats de *DRX* et de la spectroscopie *IRTF*.

Pour la bentonite organophile le profil de la courbe *ATD* obtenue montre des pertes de masse localisées entre 100 et 200 °C, 400 et 500 °C et vers 650 et 1000 °C. On distingue nettement trois départs de composés (figure III.5). Le premier pic, pour des températures proches de 100 °C, est attribué à la vaporisation de l'eau présente dans la bentonite. Le deuxième pic à 400 °C est attribué à la dégradation des ions alkylammonium liés ioniquement à la surface des feuillets et confinés dans les galeries. Les pics endothermiques d'intensités plus faibles qui s'étendent en général de 600-1000 °C correspondent à la déshydroxylation des feuillets de la bentonite. Les résultats de l'analyse thermique différentielle sont en accord avec les résultats obtenus par *(Bicudo et al., 2009 ; Gomes da Costa et al., 2011).*

L'examen de ce spectre nous a permis de confirmer que l'intercalation de l'ion HDTA a eu lieu à partir d'un nouveau pic vers 400°C qui est attribué à la température de décomposition de la molécule organique intercalée.

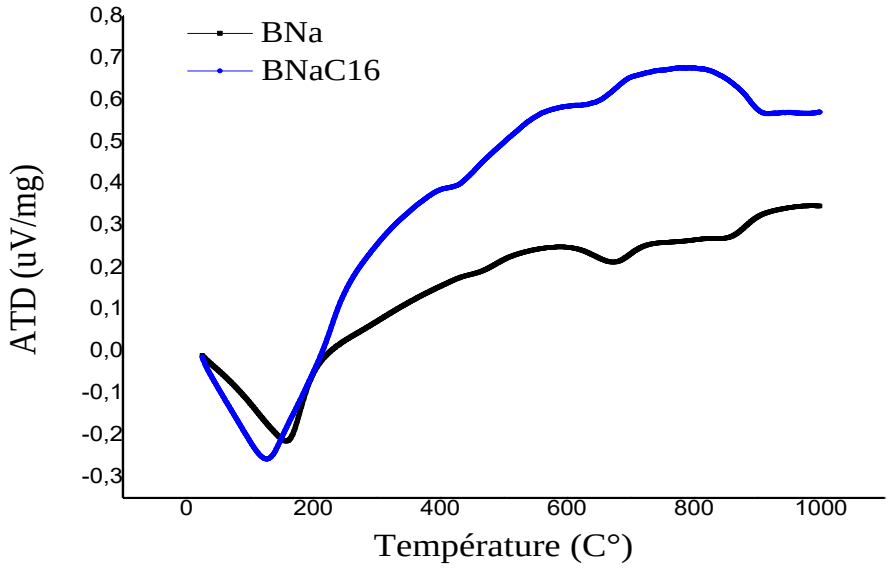


Figure III.12. Superposition des courbes ATD des différentes bentonites préparé

Partie 02 :

Adsorption des acides humiques

III.2. Résultats d'adsorption

III.2.1. Introduction

Dans cette partie, nous présentons les études d'adsorption des acides humiques sur la bentonite organophile, Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS dans l'eau de mer et l'eau distillée. Les études portent sur les effets du pH, de la concentration et de la température. Les études de cinétique, d'isotherme et de régénération ont été aussi discutées.

III.2.2. Résultats d'adsorption dans l'eau de mer

III.2.2.1. Etude de l'élimination des acides humiques sur les argiles anioniques dans l'eau de mer

Nous nous sommes intéressés dans cette partie à l'élimination des acides humiques par les argiles anioniques et organophiles. L'approche utilisée a été la détermination des cinétiques et des équilibres d'adsorption en condition batch.

III.2.2.1.1. Courbes d'étalonnage

Les résultats représentant l'absorbance à une longueur d'onde (droite d'étalonnage) pour l'acide humique sont représentés sur la figure (III.13).

Selon le tracé de la densité optique en fonction de la concentration, la droite d'étalonnage pour l'acide humique est : $DO = 0.0236\ C+0.0165$ avec un coefficient de détermination $r^2 = 0.999$.

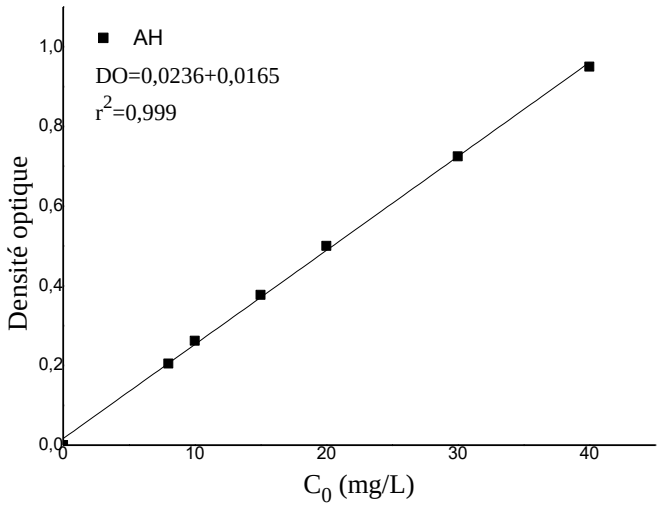


Figure III.13.Droite d'étalonnage des acides humiques AH.

III.2.2.1.2. L'effet du pH sur l'adsorption des AH sur les argiles anioniques

L'étude a été effectuée pour une concentration de 1 g/L de masse d'adsorbant et un volume d'adsorbat pour une concentration constante, à température de 25 °C et à des valeurs de pH variant entre 2 et 12.

Les groupes carboxyliques et phénoliques des acides humiques confèrent une charge négative en solution aqueuse. D'après la figure (III.14), nous observons que l'adsorption du AH diminue lorsqu'on augmente le pH de 3 à 12. L'un des paramètres régissant l'adsorption est le point isoélectrique (PZC) de la surface de l'argile. Les valeurs de pH_{PZC} des deux argiles étudiées étaient de 8,85 et 10,7 pour Mg-Fe-SDS et Mg-Fe-C respectivement.

Les AH sont considérés comme un mélange de composés avec des groupes fonctionnels d'acides faibles, tels que des groupes carboxyliques et phénoliques. D'autre part, les groupements carboxyliques des acides humiques sont protonés à un pH inférieur au PK_a (PK_a = 4,3) *(Bouras et al.,2010)*. pour des valeurs de pH supérieurs au pK_a, les groupements carboxyliques deviennent chargés négativement (le support est attracteur de cations) et comme le AH est un anion il y a répulsion de charges, en plus de la compétition des ions OH^- avec le AH^- donc l'adsorption diminue *(Bouras et al.,2015)*.

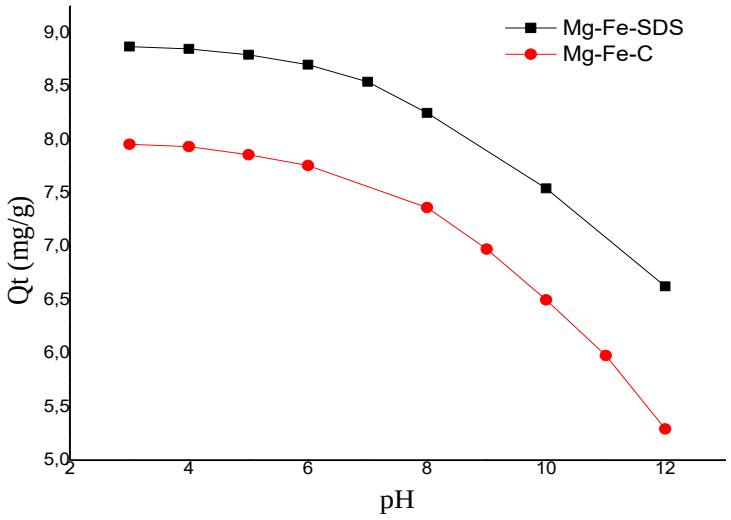


Figure III.14.L'Effet du pH sur l'adsorption des AH sur les argiles préparées

(C_0 = 10 mg/L, T = 25°C, t=6h).

III.2.2.1.3. Cinétiques d'adsorption

a. Cinétiques d'adsorption des AH sur les argiles anioniques (Temps de contact)

L'étude de la cinétique à différentes concentrations initiales variant de 10 à 100 mg/L pour les argiles anioniques organophiles (Mg-Fe-SDS) est présentée sur la figure (III.15).
Les cinétiques d'adsorption montrent que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que la concentration initiale joue un rôle important dans l'adsorption des AH sur le matériau. Pour des concentrations variant de 10 à 100 mg/L, les temps d'équilibre pour les phases Mg-Fe- SDS, est 6 h.

La figure (III.15) représente les cinétiques d'adsorption de l'acide humique par les argiles anioniques calcinées (Mg-Fe-C) à différentes concentrations. Les courbes ainsi obtenues présentent une même allure caractérisée par une forte adsorption des AH pour les premiers temps de contact solution-adsorbant pour atteindre enfin un état d'équilibre.

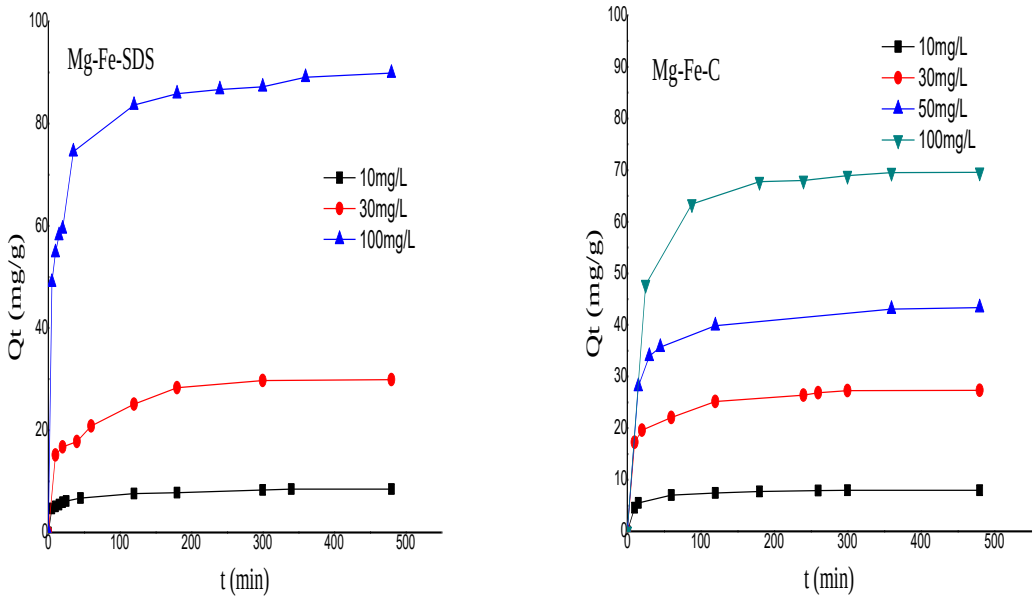


Figure III.15.Graphe montrant la cinétique d'adsorption du Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS à différents concentrations (m =10 mg ; C_0=10 mg/L ; V=10 mL ; T=25°C).

b. Cinétique en fonction du pH

D'après la figure (III.16), nous observons que l'adsorption est favorisée en milieu acide, ceci est dû à l'existence des protons qui augmentent la force d'attraction électrostatique entre les molécules des AH et les sites positifs à la surface de l'adsorbant après le départ des ions OH^-. En milieu basique, les quantités adsorbées diminuent. Cette diminution est expliquée par

l'existence des forces répulsives entre les charges des ions de l'adsorbat et les ions OH^- de la surface de l'adsorbant.

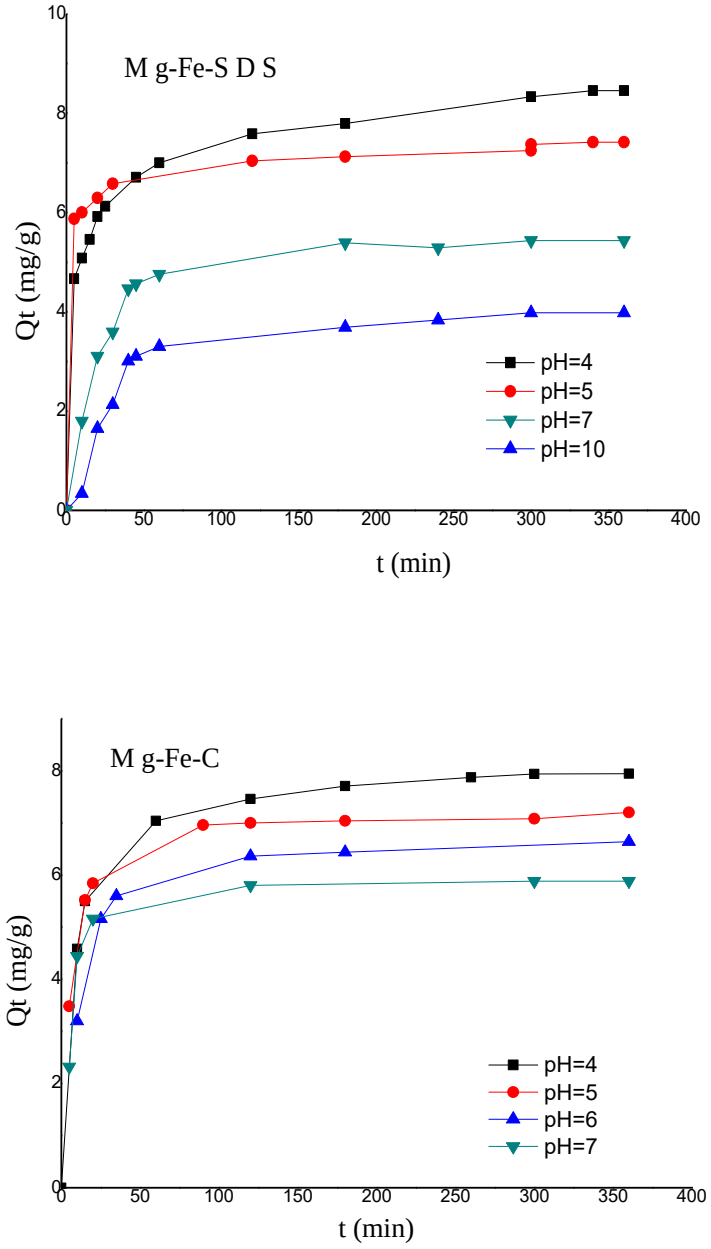


Figure III.16.Graphes montrant la cinétique d'adsorption du Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS aux différents pH (m =10 mg ; C_0=10 mg/L ; V=10 mL ; T=25°C).

c. Cinétique en fonction de la masse

Les figures (III.17) représentent la cinétique d'adsorption en fonction de la masse. D'après ces figures, nous observons que la quantité adsorbée diminue avec l'augmentation de la masse. La meilleure adsorption est attribuée à une masse d'adsorbant égale à 10 mg. La diminution de la

quantité adsorbée en fonction de l'augmentation de la masse est expliquée par l'accroissement de la surface spécifique, dont les sites d'adsorption augmentent en conséquence.

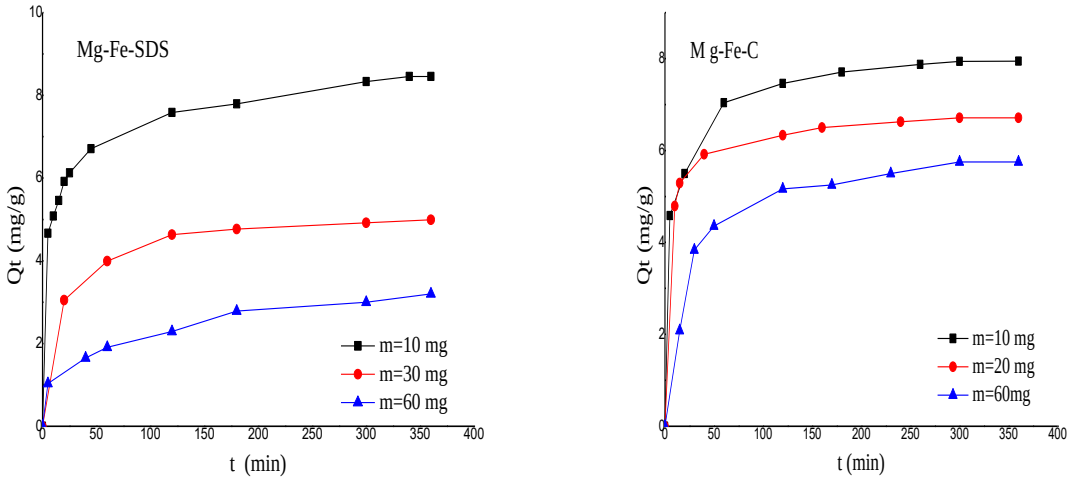


Figure III.17.Graphes montrant la cinétique d'adsorption des AH en fonction de la masse : Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C.

d. Cinétique en fonction de la température

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption. La température affecte la solubilité de l'adsorbat et la constante d'équilibre de l'adsorption.

Dans notre cas, l'adsorption est un phénomène endothermique ; une augmentation de la température tend à augmenter la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'étude a été menée aux températures 10, 20, 30 et 40°C.

La figure (III.18) représente la cinétique d'adsorption des AH sur les deux adsorbants (Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS) à différentes températures.

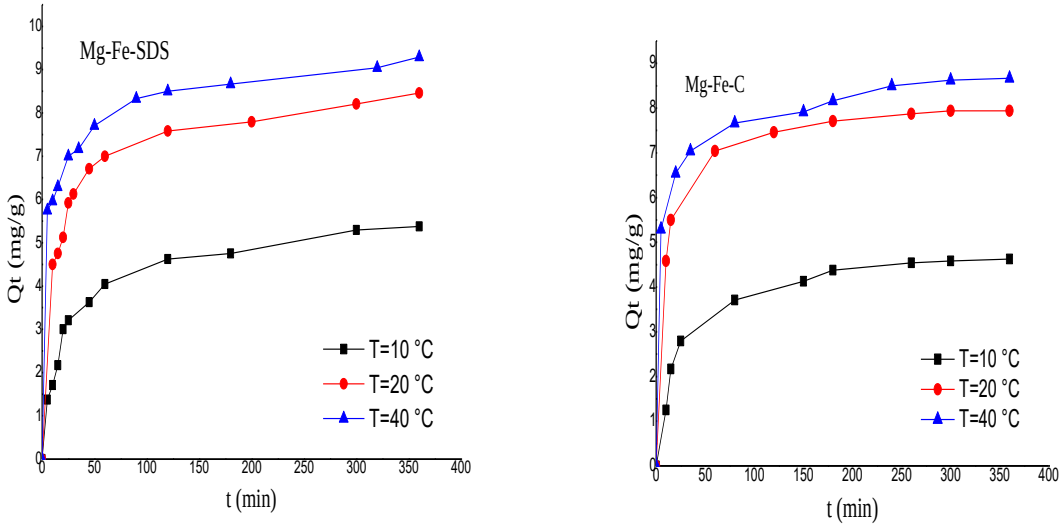


Figure III.18. Graphes montrant les cinétiques d'adsorption des AH en fonction de la température : (Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C (m =10 mg ; C_0=10 mg/L ; V=10 mL ; pH=5).

III.2.2.1.4. Modélisation de la cinétique

Comme il est montré sur le tableau (III.7) et la figure (III.19), en comparant les différents modèles (le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle de pseudo-second ordre, le modèle proposé de n^{ième}-ordre et le modèle de la diffusion intra-particulaire). Il apparait que le meilleur modèle qui présente les résultats expérimentaux est le modèle proposé du n^{ième} -ordre. On peut donc déduire que le modèle de n-ordre (n €R^+), n≠1 est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption des AH sur les HDLs avec un coefficient de détermination r^2=0.999 et une erreur RMSE qui tend vers zéro ; ce modèle préconise l'adsorption par interaction de charges entre l'adsorbant et l'adsorbat ; ainsi il montre que l'adsorption est un phénomène de surface très complexe qu'on ne peut pas le cerner avec un seul paramètre. Parailleurs, les valeurs des quantités adsorbées expérimentales sont en accord avec les valeurs calculées. Néanmoins l'ordre 2 peut être utilisé comme une première approximation lors de l'étude de la cinétique d'adsorption des AH.

Afin d'obtenir une image plus détaillée du mécanisme d'adsorption de l'acide humique sur les différents matériaux, le modèle de la diffusion intraparticulaire a été utilisé. On peut voir d'après la figure (III.20) que tous les échantillons montrent que le tracé de la quantité adsorbée (Q_t) en fonction du temps ($t^{0.5}$) Eq. (II.10) donne deux régions linéaires séparées et qui ne passe pas par l'origine ce qui confirme que la diffusion intraparticule selon le modèle de Morris-Weber, n'est pas le seul processus appliqué dans ce système. Elle existe, mais elle se fait en même temps que les autres mécanismes de diffusion. Il a été suggéré que la première étape peut

être attribuée à la diffusion intraparticule et la deuxième a été attribuée à l'équilibre pour laquelle la diffusion intraparticulaire a commencé à ralentir en raison de la concentration faible des AH dans la solution *(Tiar et al.,2015).*

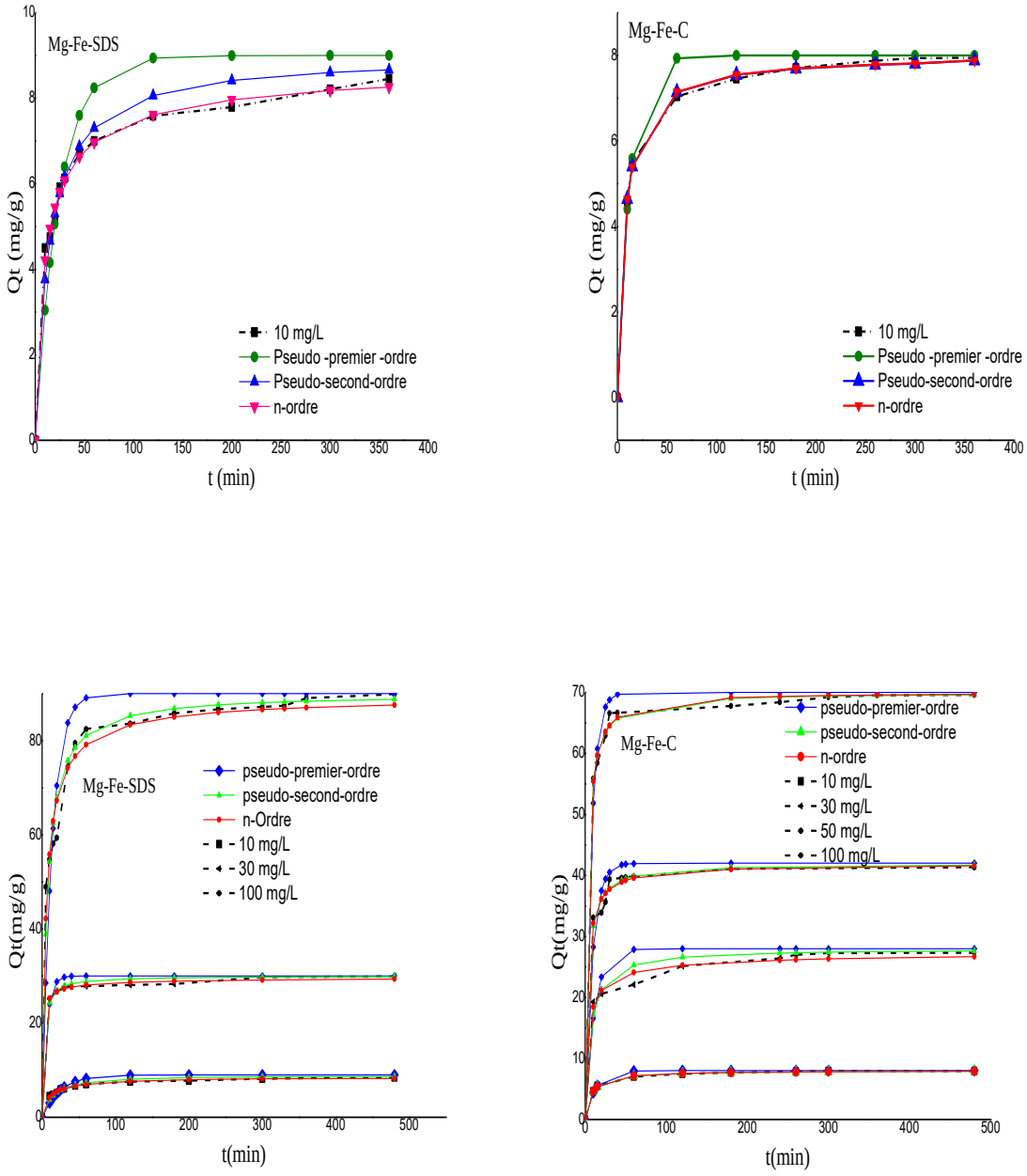


Figure III.19.Modélisation de la cinétique d'adsorption des AH sur les argiles préparées.

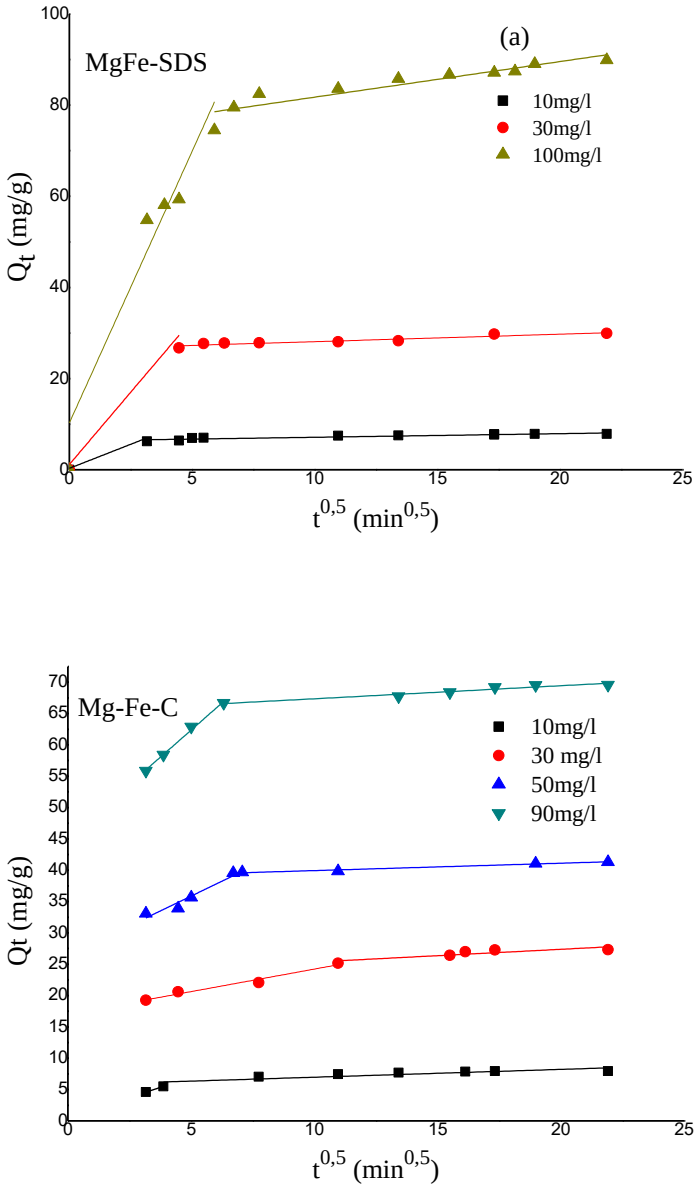


Figure III.20.Modèle de la diffusion intraparticule de Morris-Weber.

Le calcul des paramètres des différents modèles a été réalisé sur le code MATLAB en utilisant les algorithmes génétiques.

Tableau III.7 Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption des acides humiques sur les différents matériaux. (C_0=10 mg/L, T=25°C, pH=5)

Modèles	Paramètres	Mg-Fe-SDS			Mg-Fe-C			
		Concentration initiales						
		10	30	100	10	30	50	90
Pseudo-premier-ordre $Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Q_e (cal)	9,22	30,13	90,20	8,03	28,32	42,33	70,52
	RMSE	0,7268	1,6112	7,6039	0,3708	2,5974	2,5793	2,4560
	r^2	0,9354	0,9853	0,9332	0,9879	0,9435	0,9677	0,9896
	k_1	0,2100	0,1611	0,0763	0,0798	0,0899	0,1116	0,1349
Pseudo-second-ordre $Q_t = \frac{k_2(Qe)^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$	Q_e(cal)	8,66	29,35	88,78	7,78	26,96	41,72	69,62
	RMSE	0,3848	0,7559	3,6864	0,0811	1,4311	1,0807	0,9457
	r^2	0,9771	0,9944	0,9765	0,9990	0,9768	0,9917	0,9976
	k_2	0,0505	0,0143	0,0017	0,0173	0,0056	0,0073	0,0055
Ordre –n (proposé) $Q_t = 1 - (1 + (n-1)k_n t)^{\frac{1}{1-n}}$	Q_e(cal)	8,26	29,85	87,59	7,88	27,63	41,59	69,58
	RMSE	0,1619	0,4090	0,2931	0,0809	0,8875	0,0573	0,9420
	r^2	0,9936	0,9977	0,9904	0,9990	0,9985	0,9920	0,9977
	k_n	1,7028	1,7895	0,1992	0,1370	0,3451	0,3752	0,3601
	n	3,2940	2,9355	2,3430	1,9864	2,8749	2,1545	1,9428
Diffusion intraparticulaire $Q_t = K_d t^{1/2} + C$	C	6,33	26,46	73,94	0,5	17,03	26,36	45,06
	K	0,08	0,16	0,78	1,29	0,72	1,9	3,46
	r^2	0,834	0,879	0,841	0,901	0,965	0,900	0,991
	Q_e(exp)	8,46	29,91	89,87	7,94	27,33	41,33	69,58

C_0 (mg/L), Q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 (g/mg/min), C (mg/g) et K ($mg/g.min^{0.5}$).

III.2.2.1.5. L'isotherme d'adsorption

Les courbes isothermes obtenues sur les argiles anioniques calcinées et organophiles sont présentées sur les figures (III.21). Nous remarquons qu'elles présentent une même allure caractérisée par une forte augmentation dans la quantité adsorbée pour les faibles concentrations en AH à l'équilibre, qui s'atténue pour atteindre finalement l'état de saturation.

Nous remarquons que l'adsorption des acides humiques sur les agiles anioniques calcinées organophiles montrent des capacités d'adsorption importantes que les argiles anioniques calcinées. La phase Mg-Fe-SDS montre une capacité d'adsorption de presque 142,33 mg/g en comparant avec la phase Mg-Fe-C (presque 109,32 mg/g).

Des travaux menés sur l'adsorption des acides humiques par des argiles anioniques calcinées et organophiles montrent que les phases calcinées organophiles adsorbent mieux que les phases calcinées, nous citons ceux du *(Zhang et al.,2012 ; Tiar et al .,2015).*

III.2.2.1.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

Pour décrire les résultats d'adsorption par les divers adsorbants anioniques utilisés, nous avons utilisé les modèles de Langmuir, Freundlich, Sips et des nouveaux modèles proposés. Le calcul des paramètres des différents modèles a été réalisé sur le code MATLAB en utilisant les algorithmes génétiques (Tableau III.8).

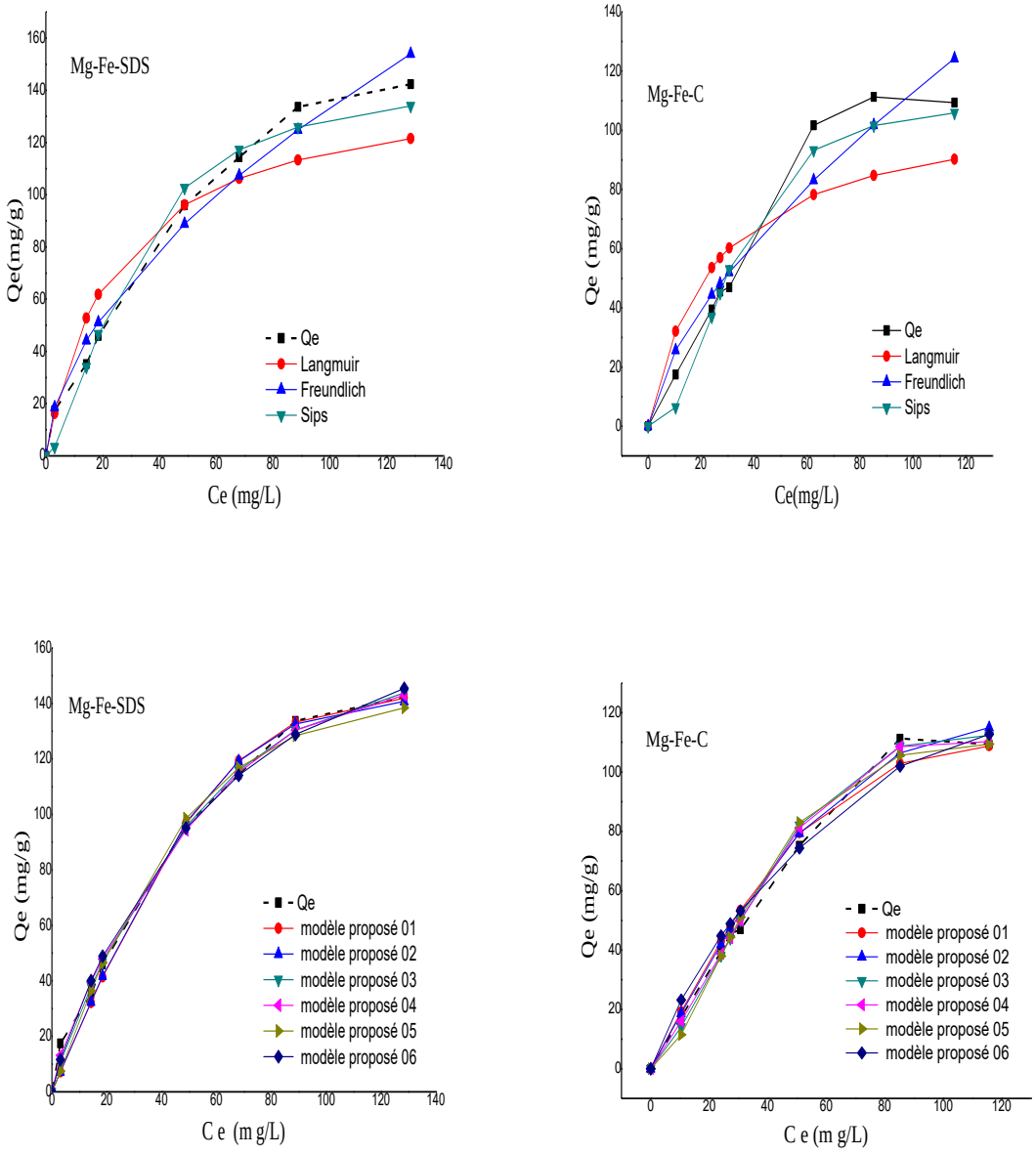


Figure III.21. Modélisation de l'isotherme d'adsorption (t =6 h, T = 25 °C et C_0=10 mg/L).

Tableau III.8 Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des AH.

Modèles	Paramètres	Mg-Fe-SDS	Mg-Fe-C
Freundlich	RMSE	7,269	9,3987
	r^2	0,9805	0,9409
	a	9,7650	5,5297
	n	0,568	0,6552
	Q_m(mg/g)	153,93	124,35
Langmuir	RMSE	13,631	16,1161
	r^2	0,9535	0,8844
	a	0,0402	0,0394
	Q_m(mg/g)	121,48	90,23
Sips	RMSE	6,9034	6,8806
	r^2	0,9849	0,9712
	a	0,0036	0,0002
	n	1,6746	2,5072
	Q_m(mg/g)	134,01	105,93
Modèle proposé 01 q_e/q_m = (1-exp (-aCe^2)) ^{½}	RMSE	4,4649	5,6142
	r^2	0,9960	0,9835
	a	$2{,}5629.10^{-04}$	$2{,}8598.10^{-04}$
	Q_m(mg/g)	141,95	108,71
Modèle proposé 02 q_e/q_m= b (1-exp (-aCe^2)) ^{½}	RMSE	4,4377	4,9791
	r^2	0,9956	0,9840
	a	0,0003	$2{,}356.10^{-4}$
	b	0,9904	1,0685
	Q_m(mg/g)	140,74	115,00
Modèle proposé 03 q_e/q_m= b (1-exp (-a Ce^n)) ^{½}	RMSE	2,9411	3,7993
	r^2	0,9970	0,9904
	a	0,0008	$4{,}9814.10^{-5}$
	b	1,0410	1,0232
	n	1,6839	2,4518
	Q_m(mg/g)	143,82	112,36
Modèle proposé 04 q_e/q_m= b (1-exp (-a Ce^n)) ^{m}	RMSE	2,6840	3,2120
	r^2	0,9973	0,9927
	a	$1{,}0033.10^{-05}$	$1{,}1699.10^{-07}$
	b	1,0144	1,0021
	n	2,5967	3,8303
	m	0,2810	0,2762
	Q_m(mg/g)	143,00	110,23
Modèle proposé 05 q_e/q_m=1-exp (-a Ce^n)	RMSE	4,4303	4,7171
	r^2	0,9936	0,9856
	a	0,0150	0,0026
	n	1,1207	1,6066
	Q_m(mg/g)	138,47	109,43
Modèle proposé 06 q_e/q_m= (a Ce^n)/ (1+aCe^n)	RMSE	6,9034	6,8806
	r^2	0,9849	0,9712
	a	0,0036	0,0002
	n	1,6746	2,5071
	Q_m(mg/g)	145,41	105,92
	Q_m (exp) (mg/g)	142,33	109,32

En ajustant les points expérimentaux sur les différents nouveaux modèles proposés à plusieurs paramètres, et en se basant sur les valeurs du coefficient r^2 et RMSE, il apparait bien que les valeurs du coefficient de déterminations r^2 se rapproche de l'unité et le RMSE tend vers zéro, ce qui montre bien la précision des modèles proposés par rapport au modèle de Freundlich et de Langmuir. Nous remarquons aussi que le processus d'adsorption des AH sur les différents matériaux est mieux présenté par le modèle proposé (04) à quatre paramètres.

III.2.2.1.7. Calcul du coefficient de diffusion effectif et l'énergie d'activation de l'adsorption pour un adsorbant sous forme de grains sphériques

A partir des résultats du coefficient diffusion D_A on peut calculer l'énergie d'activation pour chaque matériau. Cette énergie donne des informations sur le type d'adsorption chimique ou physique. D'après les résultats que nous avons obtenus, le processus d'adsorption des AH est chimique pour Mg-Fe organophile et pour la phase Mg-Fe-C puisque Ea est de 25,88 et 32,73 kJ/mol pour les deux supports respectivement. Des résultats similaires sont trouvés par *(Sri Juari Santosa et al.,2008 ; Guo et al.,2013)*. Nous remarquons aussi que le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation de la température et plus D_A est élevé plus l'adsorption est efficace, les valeurs du D_A se trouvent dans l'intervalle donné dans la littérature, (10^{-9} à 10^{-13}) m^2/s.

Tableau III.9. Valeurs expérimentales de Da, Ea pour les deux matériaux : organophile et calciné.

Echantillon	T (K)	RMSE	r^2	B	Da (cm^2/s)	Ea (kJ/mol)	D_0	r^2
	283	0,8408	0,8060	0,0068	1,2569.10-^{11}			
Mg-Fe-SDS	293	1,1309	0,7829	0,0172	3,1802.10^{-11}	25,88	9,3480.10^{-11}	0,8323
	313	1,3837	0,7079	0,0215	3,9741.10^{-11}			
	283	0,7075	0,8683	0,0082	4,5929.10^{-11}			
Mg-Fe-C	293	1,0767	0,8947	0,0347	1,7435.10^{-10}	32,73	5,00.10^{-9}	0,8954
	313	1,2900	0,8011	0,0311	1,9419.10^{-10}			

Tableau III.10. Valeurs expérimentales de D_A, Ea pour les deux matériaux préparés ($2^{ème}$ méthode).

Echantillon	T(K)	RMSE	r^2	A	B	$D_A(cm^2/s)$	Ea (kJ/mol)	D_0	r^2
Mg-Fe-SDS	283	1,5743	0,9460	0,0213	0,5561	$3,937.10^{-11}$	11,38	$4,888.10^{-13}$	0,9785
	293	2,1478	0,8595	0,0248	0,6801	$4,436.10^{-11}$			
	313	2,3205	0,7743	0,0336	0,7086	$6,210.10^{-11}$			
Mg-Fe-C	283	1,4911	0,9411	0,0172	0,6554	$9,633.10^{-11}$	14,29	$4,537.10^{-12}$	0,8144
	293	2,3947	0,8512	0,0259	0,7904	$1,450.10^{-10}$			
	313	2,4150	0,8045	0,0319	0,7708	$1,786.10^{-10}$			

Les valeurs de E_a et D_A trouvées par la deuxième méthode (chapitre II) sont du même ordre de grandeurs que celles trouvées par la première méthode, ce qui confirme la possibilité d'utiliser la $2^{ème}$ méthode (Tableau III.10).

III.2.2.1.8. Influence de la température sur le processus d'adsorption

L'effet de la température sur l'adsorption des AH a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 40 °C. D'après les résultats donnés sur la figure (III.22). Il apparait que l'élévation de la température augmente la quantité adsorbée des AH sur les deux matériaux. Le processus est donc endothermique, indiquant qu'une température croissante facilite et fait croitre l'adsorption *(Bouras et al., 2015).*

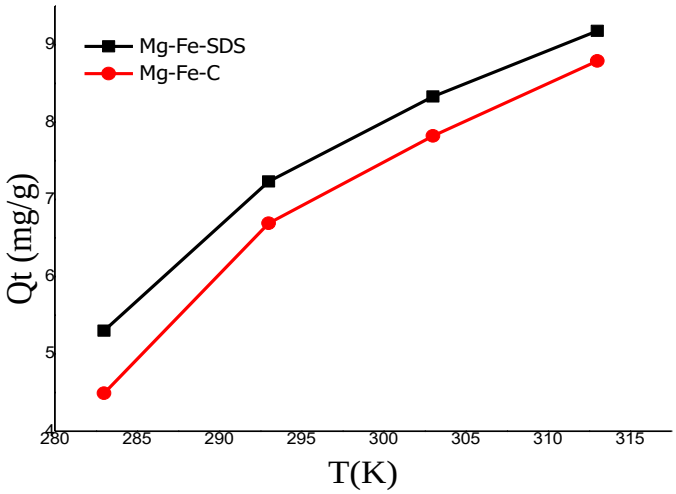


Figure III.22. Effet de la température sur l'adsorption des AH les argiles étudiées.

III.2.2.1.9. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'après les résultats consignés dans le tableau (III.11). Il apparait que les valeurs de l'énergie libre ΔG_{0ads} à différentes températures indiquent que le processus est spontané. Les valeurs positives de l'enthalpie ΔH_0 montrent que le processus du système est endothermique, indiquant qu'une température croissante facilite et fait croitre l'adsorption. La valeur positive du ΔS_{0ads} montre que le système HDL-adsorbat est moins ordonné que les molécules de l'adsorbat en phase liquide *(Bensalka et al 2011 ; Bouras et al .2015).* Les valeurs de (ΔH_0), (ΔS_0) et (ΔG_0) sont données dans le tableau (III.11).

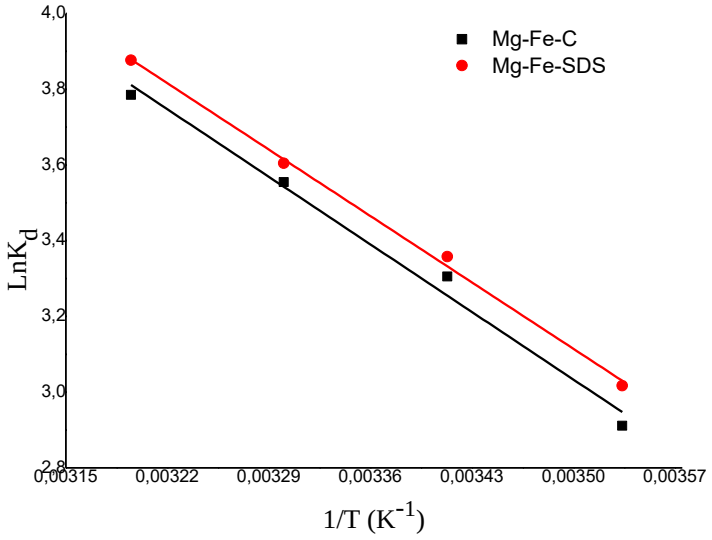


Figure III.23.Courbe de Van't Hoff pour les différents matériaux dans l'eau de mer.

Tableau III.11. Paramètres thermodynamiques ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption des AH sur Mg-Fe-SDS et du Mg-Fe-C.

Echantillons	Température (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol k)
Mg-Fe-SDS	283	-16,42	48,83	229,172
	293	-18,69		
	303	-20,97		
	313	-23,24		
Mg-Fe-C	283	-16,02	47,98	227,54
	293	-18,31		
	303	-20,6		
	313	-22,95		

III.2.2.1.10. La régénération

La régénération de l'adsorbant est un facteur économique important pour les procédés de traitement. Ce processus est focalisé sur le mécanisme de régénération d'adsorbants chargés de polluant, leur recyclage, et leur réutilisation et à lutter contre la pollution. La faible quantité d'adsorption des AH sur les HDLs calcinés et HDLs organophile à un pH élevé implique que l'adsorbant chargé en AH peut être désorbé au milieu alcalin. L'étude de la régénération a été réalisée après l'adsorption en utilisant NaOH 0,1 M *(Anirudhan et Ramachandran.2007)*, les matériaux obtenus ont été réutilisés pour l'adsorption. Ces expériences ont été répétées, et le rendement de l'élimination (R%) a été déterminé.

Après chaque cycle, la quantité adsorbée est calculé par l'Eq. (5) avec C_0=10 mg/L. Les résultats de la régénération sont portés sur l'histogramme de la figure (III.24). Il peut être constaté que, après le dernier cycle de la régénération, la capacité d'adsorption du AH a diminué de 86% à 59%, par rapport à Mg-Fe-SDS originale et de 75% à 53% pour Mg-Fe-C. Donc la diminution n'est pas trop importante, montrant une excellente propriété de régénération.

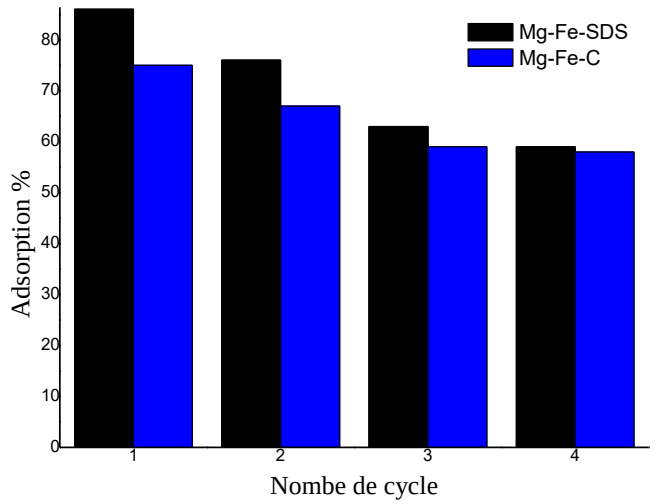


Figure III.24. Histogramme de la régénération des matériaux dans l'eau de mer (C_0=10 mg/L, T=25°C)

III.2.2.1.11. Mécanisme d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption, nous avons ajouté la spectroscopie infrarouge et MEB des échantillons Mg-Fe-C et Mg-Fe-SDS après adsorption. Les résultats sont donnés sur les figures (III.25, III.26). Les spectres infrarouges montrent bien que les AH sont adsorbés sur les échantillons par l'apparition des bandes relatives au l'AH (figure III.25). Après adsorption, le spectre de HA/Mg-Fe-SDS (voir figure III.25) a des pics à 1520,8 cm^{-1} *(Sun et al.,2018)*, qui sont probablement les vibrations de $–COO^-$. Les bandes à 1435,5 cm^{-1} et

1150,0 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations –COO– et aux vibrations de C-O *(Wang et al., 2019).* une zone d'un pic bien marqués entre 1800 et 1500 cm^{-1} reflétant l'absorption des liaisons aromatiques C=C à 1624.5 cm^{-1},une autre zone de pics entre 1500 et 850 cm^{-1} correspondant principalement aux vibrations de rotation des groupements aliphatiques à 1453.5 cm^{-1}, des OH à 1200 cm^{-1} et aux vibrations d'allongement de C-O à 1097.5 cm^{-1}. Les pics à 790,3 cm^{-1} représentent les vibrations aromatiques C-H *(Santosa et al.,2008, Xiang et al.,2019).* De plus, les bandes à 672,5 cm^{-1}, 610,0 cm^{-1} et 558,8 cm^{-1}, qui sont situées dans la région de 450–750 cm^{-1}, représentaient toutes des vibrations Al-O et Mg-O. Les bandes de vibration à 419,8 cm^{-1} sont apparues pour le HA / Mg-Fe-SDS, correspondant à la vibration aromatique C-H, qui peut être dérivée de l'acide humique à 452,6 cm^{-1}*(Shi et al.,2020).*

Ces résultats ont indiqué que l'adsorption d'acide humique à la surface et sur la couche de Mg-Fe-SDS s'était produite et que des interactions telles que les forces de Van der Waals, la liaison hydrogène et l'attraction électrostatique avait existé entre les couches Mg-Fe-SDS et molécules d'acide humique.

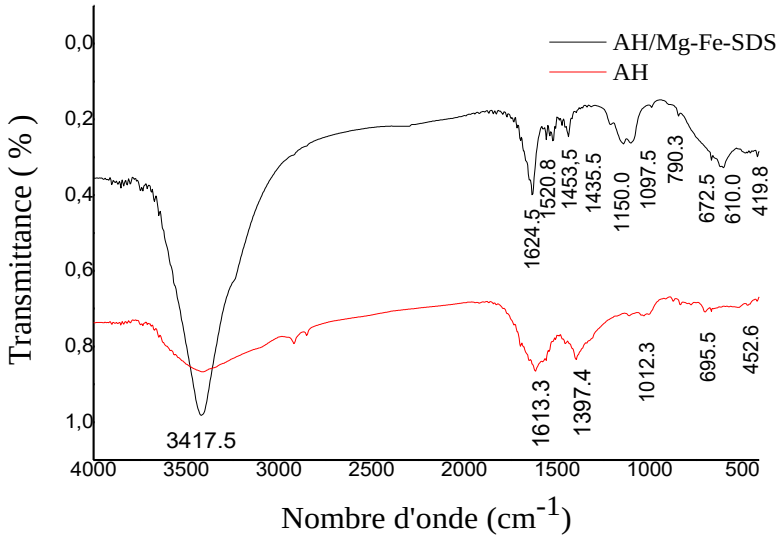


Figure III.25.FTIR après adsorption : HA/Mg-Fe-SDS, acide humique.

Les caractéristiques morphologiques du Mg-Fe-SDS après adsorption d'acide humique sont représentées sur la figure (III.26). Après l'adsorption des HA, l'épaisseur de la couche augmente évidemment ; et le matériau a formé une structure en couches, les images se présentent comme des agrégats de molécules comme l'indiquent les clichés de la figure.

On peut également voir sur la figure (III.26) qu'il reste des zones en forme de plaques à la surface, qui sont similaires au Mg-Fe-C. Cela peut être dû au fait que la sorption était insaturée, laissant certaines zones inoccupées par HA *(Zhang et al.,2012).*

D'après la littérature, les différents types d'interactions entre les agents tensioactifs et la surface des HDLs sont (figure III.27) : Le premier type (type I) ce sont des forces électrostatiques entre les charges positives de l'HDL et les charges négatives des groupes sulfonâtes du tensioactif. Le deuxième type, ce sont les interactions de la liaison hydrogène entre les groupes sulfonâtes et les groupes hydroxyles de l'HDL (type II) qui est combiné avec des interactions hydrophobes entre les groupes CH_2 de l'agent tensioactif (type III) *(Li et al., 2011 ; Miranda et al .,2014).*

(a) (b)

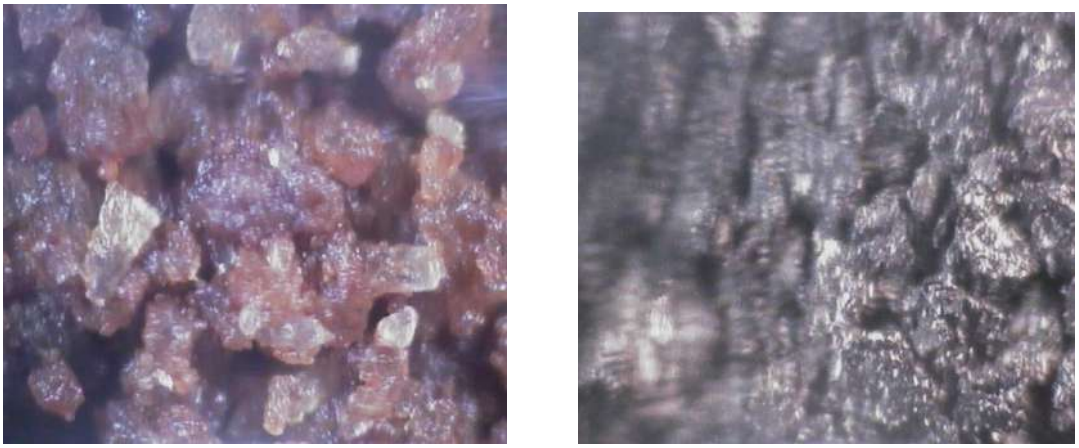


Figure III.26.Clichés de l'AH (b) et Mg-Fe-SDS (a) observés au MEB après adsorption.

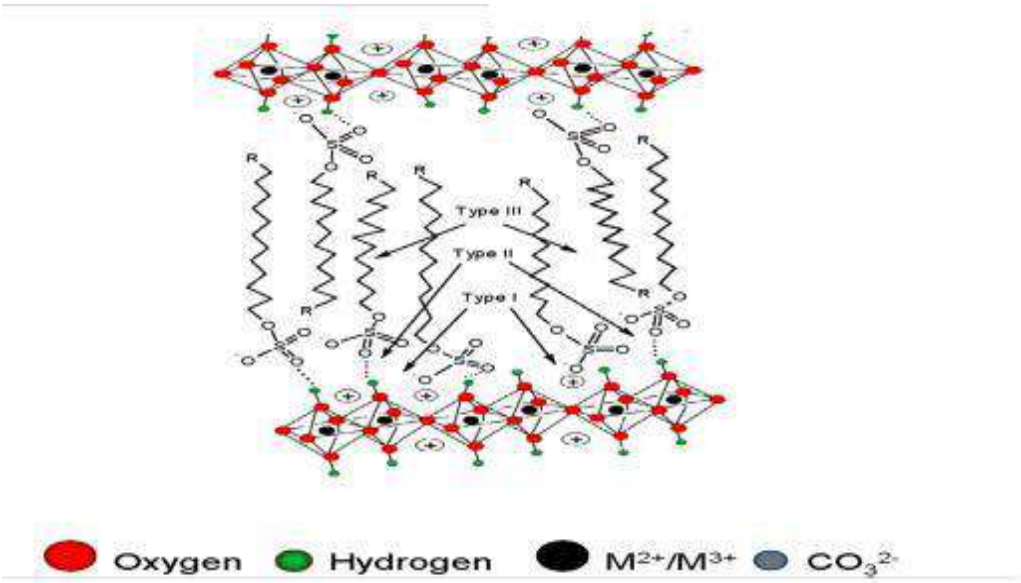


Figure III.27.Schéma présentant les différents types d'interactions entre l'agent tensioactif et la surface de l'hydrotalcite *(Miranda et al.,2014).*

III.2.2.2.Etude de l'élimination des AH sur la bentonite organophile dans l'eau de mer

Dans cette partie, nous abordons l'étude de l'efficacité de la bentonite traitée et intercalée avec l'HDTMA vis-à-vis de l'adsorption des AH.

III.2.2.2.1.L'effet du pH sur l'adsorption des AH sur BNaC16

Le pH est un paramètre important pour déterminer les propriétés d'adsorption d'un adsorbant. La figure (III.28) montre la variation de la quantité adsorbée des AH en fonction du pH allant de 2 à 12. Sur cette figure on remarque que lorsque le pH augmente, la quantité adsorbée de l'AH diminue. On trouve que l'adsorption maximale des AH est atteinte en milieu acide à pH= 3. Des résultats similaires ont été rapportés par *(Anirudhan et Ramachandran, 2007 ; Bousba et al., 2018)*. La charge négative des AH est plutôt attirée par les charges positives de l'alkyl-ammonium C16, et peut être adsorbées dans l'intercouche de l'argile en régime permanent avec des forces électrostatiques élevées *(Nguyen et al., 2013)*.

D'autre part, les groupements carboxyliques des acides humiques sont protonés à un pH inférieur au PK_a (PK_a = 4,3)*(Bouras et al.,2010)*. pour des valeurs de pH supérieurs au PK_a , les groupements carboxyliques deviennent chargés négativement.

Plusieurs auteurs s'accordent pour confirmer que, dans la plage de pH acide, l'adsorption des AH sur les argiles augmente considérablement *(Abate et Masini, 2003 ; Salman et al.,2007)*. Récemment, *Chen et al., (2017)* ont étudié l'influence du pH sur l'adsorption des AH par la kaolinite et la montmorillonite. Ils ont noté de meilleurs rendements à pH bas pour les deux adsorbants, mais ont remarqué que l'augmentation du pH était plus néfaste pour la kaolinite. Les capacités d'adsorption ont été estimées à 361 ; 209 et 171 mg/g pour la kaolinite tandis que pour la montmorillonite, il a été obtenu 342 ; 323 et 281 mg/g aux valeurs de pH = 4, 6 et 8 respectivement. Par ailleurs les travaux de *Tan et al., (2017)*, portant sur l'adsorption des AH par une argile appelée attapulgite, confirment cette amélioration de l'adsorption en milieu acide. En effet, ces auteurs ont obtenu les capacités d'adsorption de 12,5 ; 7,5 et 7 mg/g pour des pH = 3, 6 et 8 respectivement.

Les changements de propriétés physico-chimiques de l'attapulgite et de la structure moléculaire des AH à différentes valeurs de pH ont été citées comme les principales raisons de la variation du rendement de l'adsorption. Plusieurs auteurs ont montré que les réactions d'adsorption se déroulent principalement sur les sites de bordure des argiles. Ces auteurs ont constaté que le signe de la charge de bordure passe du positif au négatif et que la suspension colloïdale devient relativement stable. Ils en ont conclu que l'échange de ligands était le mécanisme majeur. Selon d'autres travaux, l'échange de ligands et l'attraction électrostatique

sont les mécanismes les plus dominants dans l'adsorption des AH sur les sites de bordure et sur les faces basales (site octaédrique), à pH acide *(Chen et al., 2017 ; Feng et al., 2005).*

Les liaisons hydrophobes *(Zhu et al.,2016)* et les liaisons hydrogène *(Yeasmin et al.,2014)* sont également des mécanismes d'interaction très souvent cités dans la littérature. La liaison hydrogène peut s'établir entre les groupes fonctionnels (carboxyles ou hydroxyles) de l'AH et les cations partiellement hydratés et spécifiquement adsorbés qui compensent le déficit de charges *(Chen et al., 2017).*

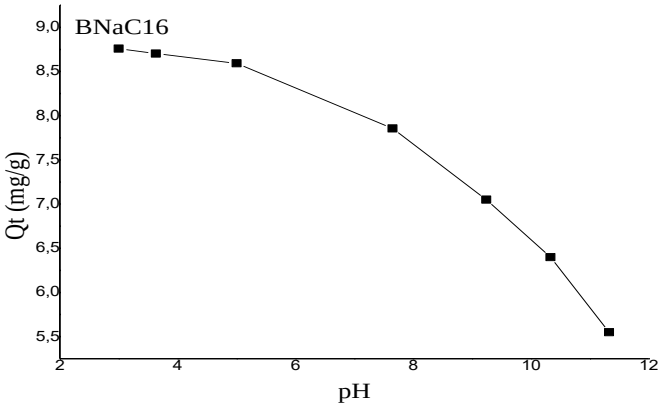


Figure III.28 Effet du pH sur l'adsorption du BNaC16.

III.2.2.2.2.Cinétique d'adsorption

a. Cinétique d'adsorption d'AH sur la bentonite organophile (temps de contact)

La quantité adsorbée d'AH en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales 12, 30, 50 et 100 mg/L sur la bentonite organophile BNaC16 est représentée sur la figure (III.29)

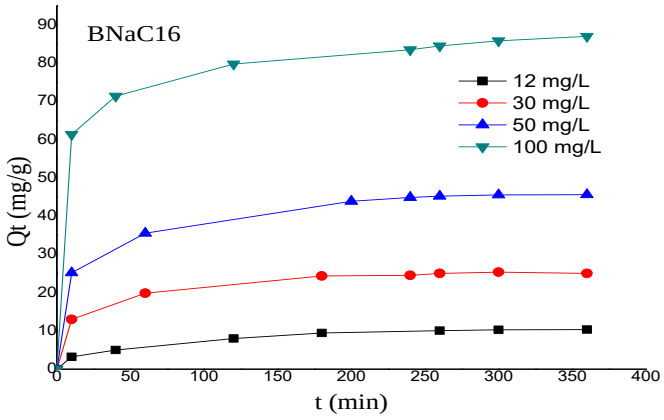


Figure III.29.Cinétiques d'adsorption des AH en fonction de la concentration pour la bentonite organophile.

Les courbes obtenues montrent que lorsque la concentration initiale de la solution augmente, la quantité adsorbée augmente aussi. D'après l'allure des courbes, on peut dire qu'il y a beaucoup d'affinité entre l'adsorbat et le support étudié.

b. Cinétique en fonction du pH

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption, cette dernière étant particulièrement défavorisée aux pH basiques. L'étude de l'adsorption des AH sur la BNaC16 est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 2 et 12. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH.

Aux pH basiques, il a été montré (III.30), dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée, parce que le pH de la solution est supérieur au $pH_{(PZC)}$, donc les sites superficiels X-OH libèrent des protons et la charge est négative.

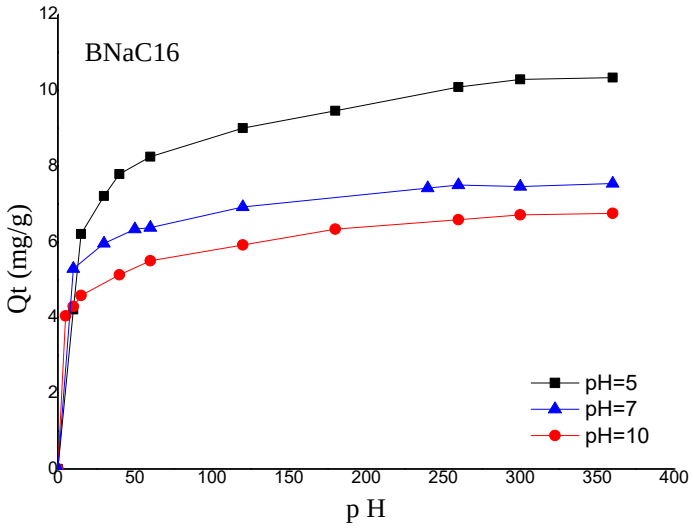


Figure III.30. Graphe montrant la cinétique d'adsorption des AH aux différents pH

(m =10 mg ; C_0=12 mg/L ; V=10 mL ; T=25°C).

III.2.2.2.3.Modélisation de la cinétique

Pour identifier le mécanisme du procédé d'adsorption, quatre modèles ont été étudiés de manière à trouver les paramètres optimums de l'adsorption des AH sur la bentonite organophile. Les modèles que nous avons utilisés sont : le modèle de pseudo-premier ordre, le modèle pseudo-second ordre le modèle proposé n-ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Les équations appropriées à ces modèles ont été données au chapitre II. Les résultats des modèles de la cinétique sont donnés dans le tableau (III.5).

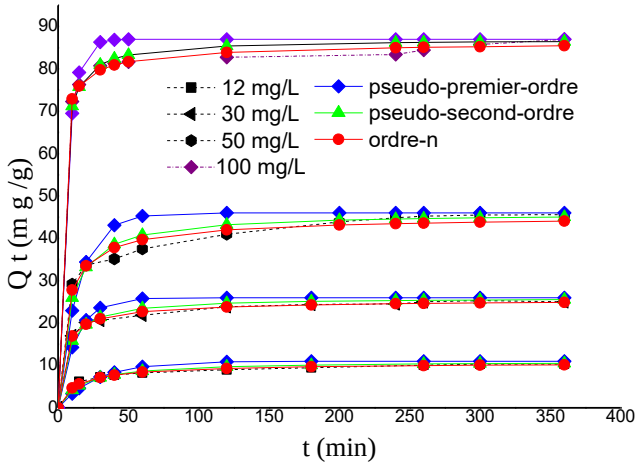


Figure III.31. Modélisation de la cinétique d'adsorption des AH sur la bentonite organophile.

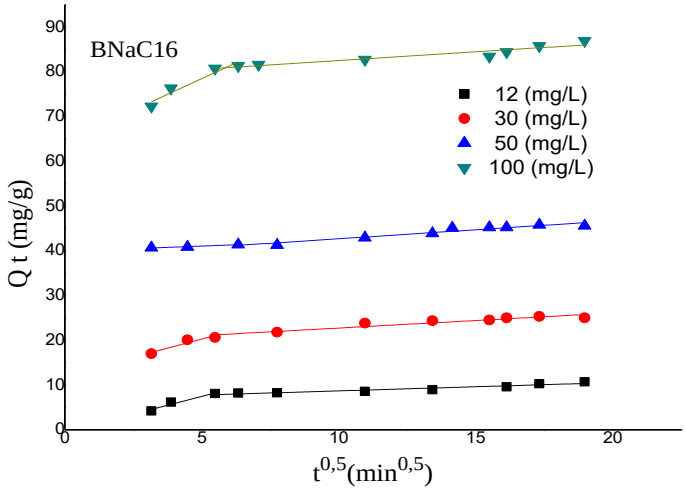


Figure III.32.Modèle de la diffusion intraparticule de Morris-Weber.

Les résultats de la modélisation de la cinétique sont donnés dans la figure (III.31) et le tableau (III.12). Le coefficient de détermination r^2 est la valeur statistique qui nous permet de reconnaitre le meilleur modèle applicable au processus lorsque sa valeur s'approche ou est égale à 1. Sur le tableau (III.12) on peut lire que le coefficient r^2 qui est le plus proche de 1 est celui trouvé pour le modèle proposé de n-ordre. De plus on voit que la quantité maximum adsorbée est très proche de la valeur expérimentale. On peut donc dire que le modèle proposé de n-ordre est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption des AH sur le support étudié.

Les constantes obtenues dans le modèle de la diffusion intraparticulaire sont données dans le tableau (III.12). Celui-ci montre que le modèle de la diffusion intraparticulaire existe

mais n'est toujours pas l'étape limitante du processus. Si c'était le cas, le tracé de Qt = f ($t^{0.5}$) passe obligatoirement par l'origine. En observant la figure (III.32), on remarque que le tracé de Qt = f ($t^{0.5}$) ne passe pas par l'origine.

Tableau III.12.Constantes obtenues à partir des différents modèles appliqués à la cinétique d'adsorption d'AH sur la bentonite organophile pour différentes concentrations initiales.

Modèles	Paramètres	Concentration initiales (mg/L)			
		12	30	50	100
Pseudo-premier-ordre $Q_t = Q_e(1 - e^{-k_1 t})$	Q_{max} (cal)	11	26	46	87
	RMSE	1,1080	1,9989	4,2067	3,6300
	r^2	0,9479	0,9607	0,9293	0,9906
	k_1	0,0361	0,0794	0,0691	0,1604
Pseudo-second-ordre $Q_t = \frac{k_2(Qe)^2 t}{1 + k_2 Q_e t}$	Q_{max}(cal)	10,52	25,54	45,04	86,46
	RMSE	0,4297	0,8069	1,8840	1,4973
	r^2	0,9862	0,9917	0,9797	0,9975
	k_2	0,0057	0,0060	0,0028	0,0052
n-ordre (proposé) $Q_t = 1 - (1 + (n-1)k_n t)^{\frac{1}{1-n}}$	Q_{max}(cal)	10,16	24,89	44,07	86,88
	RMSE	0,2722	0,3688	1,5020	0,8913
	r^2	0,9917	0,9973	0,9966	0,9986
	k_n	0,0861	0,2752	0,1967	1,0954
	n	2,4999	2,6103	2,4647	2,6035
Diffusion intraparticulaire $Q_t = K_d t^{1/2} + C$	C	6,8509	19,3797	38,6791	78,6093
	K	0,1854	0,3369	0,4019	0,3900
	r^2	0,9092	0,8943	0,9277	0,8971
	Qexp	10,33	25	45,63	86,95

C_0 (mg/L), Q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 (g/mg/min), C (mg/g) et K ($mg/g.min^{0.5}$).

III.2.2.2.4.Modélisation des isothermes d'adsorption

L'adsorption des AH sur la bentonite organophile est réalisée en réacteur discontinu dans une série de petits flacons en verre de 10 mL. Les conditions utilisées pour la réalisation des isothermes sont : une concentration initiale qui varie de 10 à 100 mg/L, un temps de contact de 6 h pour assurer l'équilibre, une masse de 10 mg, le pH de la solution (pH=5). La procédure est la même que celle utilisée pour les argiles anioniques.

Nous remarquons que la quantité adsorbée augmente lorsque la concentration initiale augmente jusqu'à saturation des sites d'adsorption.

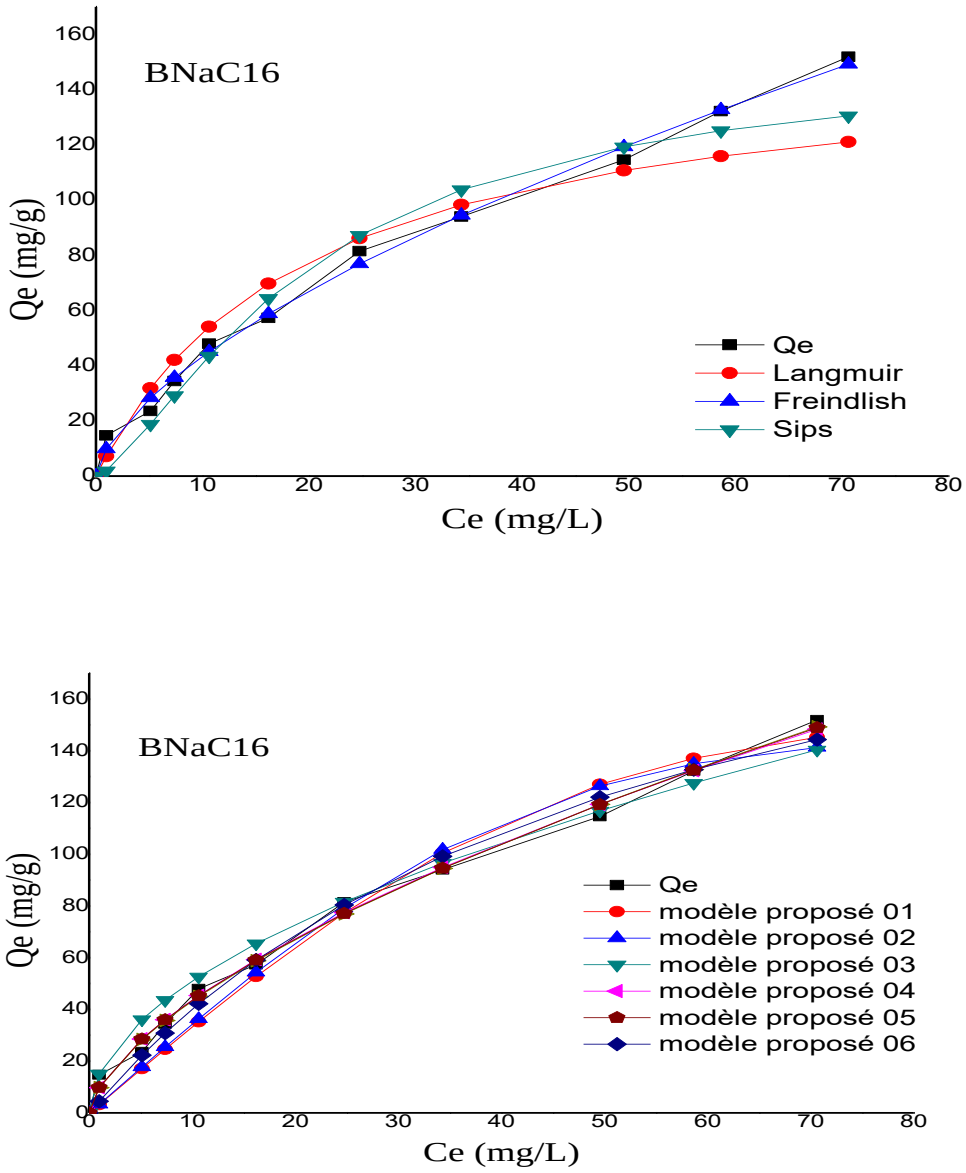


Figure III.33. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des AH sur la bentonite organophile.

Tableau III.13. Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des AH sur la BNaC16.

Modèles	Paramètre	BNaC16
Freundlich $Q_e = Qm\ aC_e^n$	RMSE	3,1539
	r^2	0,996
	a	10,0959
	n	0,6326
	Qcal (mg/g)	149,23
Langmuir $Qe = \frac{Q_m a C_e}{1+aC_e}$	RMSE	12,2305
	r^2	0,9488
	a	0,0505
	Qcal (mg/g)	121,06
Modèle Sips $Qe = \frac{Q_m K_s c_e^{ms}}{1+K_s c_e^{ms}}$	RMSE	8,7482
	r^2	0,9764
	a	0,0200
	n	1,8632
	Qcal (mg/g)	130,50
Modèle 01 proposé $Q_e/Q_m = (1-\exp(-aCe^2))^{1/2}$	RMSE	8,175
	r^2	0,9838
	a	$4{,}88.10^{-04}$
	Qe cal (mg/g)	145,19
Modèle 02 proposé $Qe/Qm = b\ (1-\exp(aCe^2))^{1/2}$	RMSE	8,040
	r^2	0,9814
	a	0,0006
	b	0,9579
	Qcal (mg/g)	141,292
Modèle 03 proposé $Qe/Qm = b\ (1-\exp(aCe^n))^{1/2}$	RMSE	6,6898
	r^2	0,9880
	a	$2{,}21.10^{-05}$
	b	21,6215
	n	1,0365
	Qcal (mg/g)	140,377
Modèle 04 proposé $Qe/Qm = b\ (1-\exp(-aCe^n))^m$	RMSE	3,2141
	r^2	0,9985
	a	0,0088
	b	12,1109
	n	0,5865
	m	1,1008
	Qcal (mg/g)	148,877
Modèle proposé 05 $Qe/Qm = (aCe)^{mn}/(1+aCe^n)^m$	RMSE	3,1531
	r^2	0,9986
	a	1,4495
	n	0,6618
	m	0,0546
	Qcal (mg/g)	148,262
Modèle proposé 06 $Qe/Qm = (aCe^n)/(1+bCe^m)$	RMSE	3,1780
	r^2	0,9957
	a	0,0685
	n	0,6416
	b	0,0389
	m	0,1400
	Qcal (mg/g)	148,25
	Qexp (mg/g)	151,87

Selon les valeurs de r^2 et RMSE, l'adsorption des AH sur la bentonite organophile est mieux décrite par le modèle proposé 04 par rapport à d'autres modèles avec Qe_{cal}=148.87mg/g.

III.2.2.2.5. Influence de la température sur le processus d'adsorption

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

L'effet de la température sur l'adsorption des AH sur BNaC16 a été évalué en procédant à des températures de 10, 20, 30 et 40 °C. La masse de l'adsorbant a été fixée à 10 mg, nous avons maintenu une vitesse d'agitation de 200 tr/min et une concentration initiale de 10 mg/L. D'après les résultats donnés sur la figure (III.34), nous constatons que l'élévation de la température, augmente la quantité adsorbée des AH sur BNaC16. Le processus est donc endothermique.

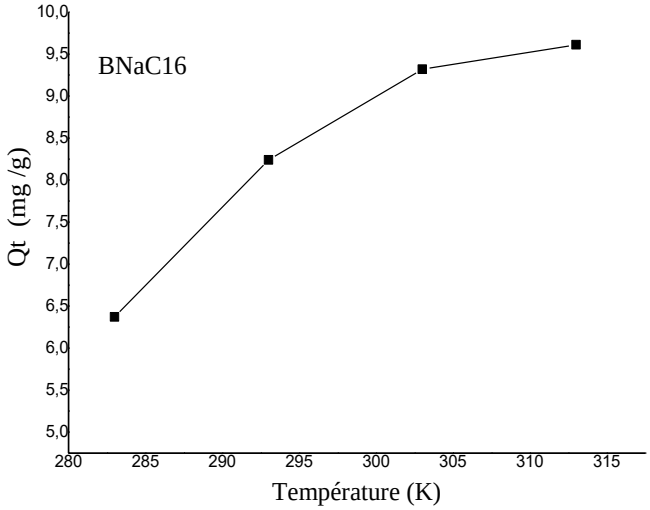


Figure III.34.Effet de la température sur l'adsorption des AH sur la BNaC16.

III.2.2.2.6. Détermination des paramètres thermodynamiques

L'étude de l'effet de la température nous permet aussi d'accéder aux paramètres thermodynamiques en utilisant l'équation de Van't Hoff que nous avons déjà utilisée pour les argiles anioniques (figure III.35). Les valeurs de ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 de l'adsorption du BNaC16 sur les AH sont données dans le tableau (III.14).

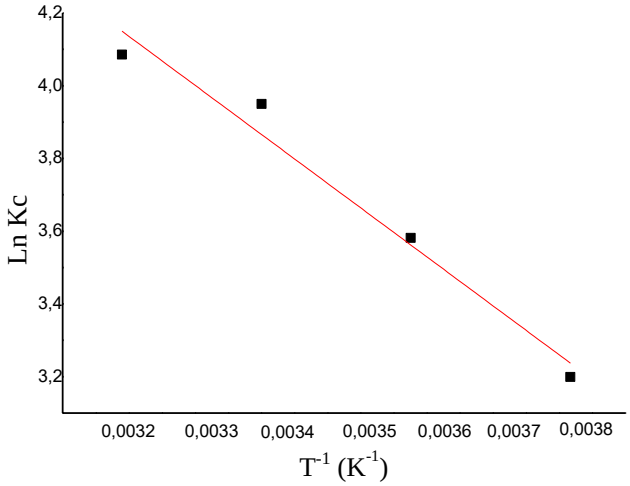


Figure III.35. Courbe de Van't Hoff pour la bentonite organophile BNaC16.

Tableau III.14. Les paramètres thermodynamiques ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption des AH.

Matériau	T (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/ (mol.K))
BNaC16	283	-17,54	51,58	244,24
	293	-19,98		
	303	-22,42		
	313	-24,86		

D'après les résultats consignés dans le tableau (III.14), Il apparait que les valeurs de l'énergie libre ΔG_{0ads} à différentes températures indiquent que le processus est spontané.

Les valeurs positives du ΔH_0 indiquent que l'adsorption des AH sur la BNaC16 est endothermique indiquant qu'une température croissante facilite et fait croitre l'adsorption. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption des AH par l'argile sont présentées dans la littérature et attestent de la variabilité des processus thermodynamiques *(Ramesh et al., 2005). Bringle et al., (2005)* ont obtenu un processus exothermique au cours de leurs travaux portant sur l'adsorption des AH par la bentonite à pilier. Un même résultat a été noté par *(Wang et al.,2012)* pour l'adsorption des AH sur la palygorskite. Par contre, d'autres auteurs *(Anirudhan et al., 2008 ; Doulia et al.,2009)* dont les travaux ont porté sur l'adsorption des AH par les minéraux argileux ont obtenu des processus endothermiques. La valeur positive du ΔS_{0ads} montre que le système adsorbant-adsorbat est moins ordonné que les molécules de l'adsorbat en phase liquide.

III.2.2.2.7. Régénération

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

La faible quantité d'adsorption des AH sur la bentonite à un pH élevé implique que l'adsorbant chargé en acide humique peut être désorbé en milieu alcalin. Des expériences de désorption de l'AH ont été réalisées en utilisant du NaOH comme agent de désorption (*Wang et al.,2015*). De façon répétitive, les adsorbants régénérés ont été appliqués pour traiter la même concentration de solution des AH (C_0 = 10 mg/L).

Cette expérience a été évaluée en procédant à des cycles successifs d'adsorption/désorption. Après chaque cycle, la quantité adsorbée est calculée comme précédemment. Les résultats sont montrés dans la figure (III.36).

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

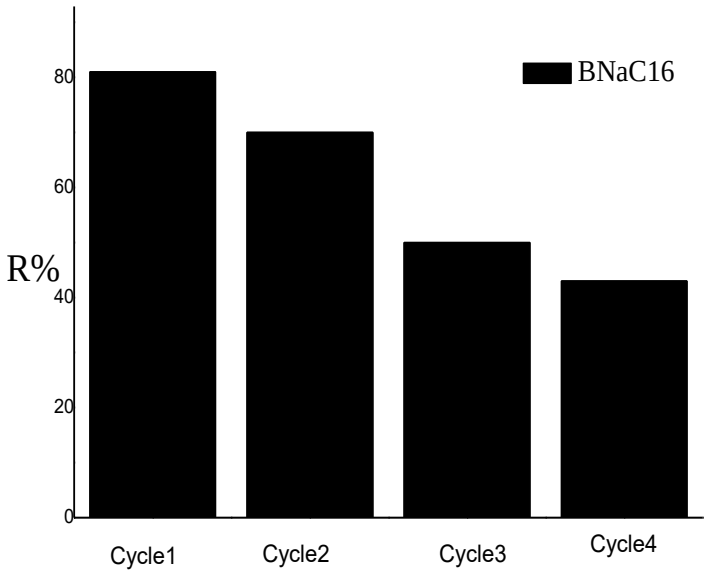


Figure III.36. Histogramme de la régénération de BNaC16.

III.2.2.2.8. Analyse du mécanisme d'adsorption des AH sur la bentonite organophile

Le spectre d'adsorption de HA/BNaC16 (voir figure III.37) presente des pics à 1469,1 cm^{-1} *(Sun et al., 2018)*, qui sont probablement attribués aux vibrations de $–COO^-$. Les bandes à 1404,2 cm^{-1} et 1116,2 cm^{-1} correspondent respectivement aux vibrations –COO– et aux vibrations de C-O *(Wang et al.,2019)*.

La bande de vibration à 453,3 cm^{-1} est apparue pour le HA / BNaC16, correspondant à la vibration aromatique C-H, qui peut être dérivée de les acides humiques à 452,6 cm^{-1}*(Shi et al.,2020)*. Nous pouvons conclure à travers ce spectre que l'acide humique a été bien fixé par la bentonite organophile.

Comme indiqué dans la littérature et confirmé par les résultats présentés au chapitre précédent, les groupements fonctionnels AlOH et SiOH sont présents à la surface des échantillons d'argile. Ces groupes fonctionnels réagissent avec les ions H^+ et OH^- dans la suspension, et les groupes positivement chargés $Al\text{-}OH^{2+}$ ($Al\text{-}OH + H^+ = Al\text{-}OH^{2+}$) ou négativement chargés $Al\text{-}O^-$ ou $Si\text{-}O^-$ ($Al\text{-}OH + OH^- = Al\text{-}O^- + H_2O$) sont générés à la surface par des réactions protolytiques, qui dépendent principalement de la valeur de pH de la solution *(Abate et Masini, 2003)*.

La surface de l'argile garde une charge positive à des valeurs de pH relativement basses ($pH < pH_{PZC}$) induisant l'adsorption des molécules des AH chargées négativement. Avec l'augmentation de la valeur de pH de la suspension, la charge de surface de l'argile est inversée de positive à négative. Ainsi, il s'établit une répulsion électrostatique entre les particules d'argile et l'AH puisque celles-ci possèdent une charge négative sur toute la plage de pH, ce qui entraîne une diminution de l'adsorption *(Elfarissi et Pefferkorn, 2000 ; Salman et al., 2007)*. En plus, il existe une adsorption spécifique par échange de ligands entre la molécule d'AH et les minéraux d'oxydes comme rapporté dans la littérature *(Abate et Masini, 2003 ; Zhang et al., 2012)*.

En augmentant le pH de la solution, les groupes hydroxyles des argiles deviennent de moins en moins protonés et leur charge de surface passe du positif au négatif. A partir de pH = 7, les conditions d'attraction électrostatique deviennent défavorables. Cependant, les capacités d'adsorption obtenues n'étaient pas nulles. Il est difficile d'expliquer le mécanisme d'adsorption par l'interaction électrostatique au-delà de pH = 7, car l'argile et les AH possèdent chacun une charge négative. Par conséquent, d'autres mécanismes sont mis en causes. À pH élevé, certaines interactions hydrophobes peuvent encore se produire bien que l'AH ait des parties hydrophobes et hydrophiles et que sa propriété hydrophobe soit forte à pH bas lorsque les groupes acides sont plus protonés *(Schwarzenbach et al., 2005 ; Terashima et al., 2004)*. D'autre part, les plans basaux T des argiles sont essentiellement hydrophobes *(Chen et al., 2017)*. Ainsi, l'adsorption

des AH sur les argiles peut être attribuée à une interaction hydrophobe car l'argile et les AH possèdent chacun des parties hydrophobes.

Pour résumer, en milieu acide, le mécanisme d'adsorption des AH peut inclure une interaction électrostatique, un échange de ligand et une interaction hydrophobe, tandis qu'au-dessus de pH_{PZC} de l'argile, seule une interaction hydrophobe peut encore se produire.

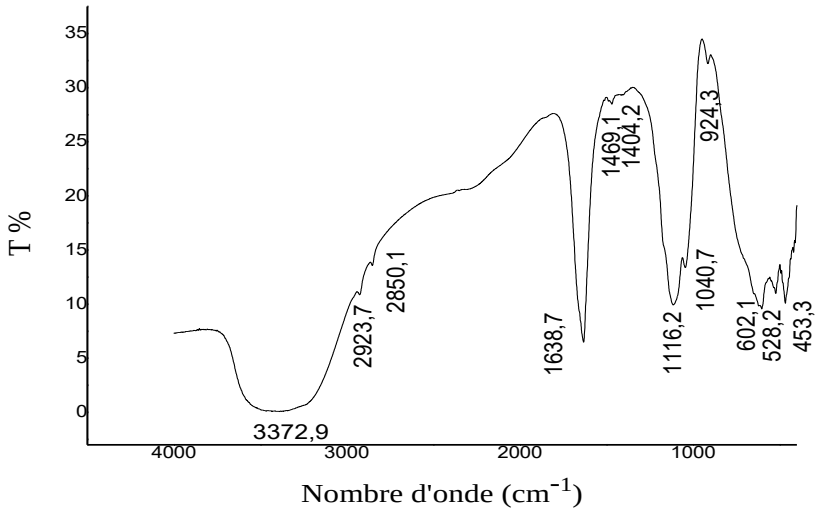


Figure III.37. FTIR après adsorption d'HA/BNaC16.

III.2.3. Résultats d'adsorption des AH dans l'eau distillée

Cette partie décrite l'adsorption des AH sur nos argiles préparées dans l'eau distillée pour mieux comprendre l'influence des sels sur le processus de l'adsorption. Le protocole expérimental est décrit dans le chapitre précédent.

III.2.3.1. Cinétique d'adsorption des AH sur les argiles préparées (Temps de contact)

L'étude de la cinétique à différentes concentrations initiales variant de 10 à 100 mg/L pour les argiles (Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C et BNaC16) est présentée sur la figure (III.38).

La cinétique d'adsorption des échantillons montre que la quantité adsorbée augmente en fonction du temps. Les cinétiques d'adsorption montrent aussi que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration, ce qui indique que la concentration initiale joue un rôle important dans l'adsorption des AH sur les différents matériaux. Pour des concentrations variant de 10 à 100 mg/L, les temps d'équilibre pour les phases Mg-Fe- SDS, Mg-Fe-C et BNaC16 sont proches de 6h.

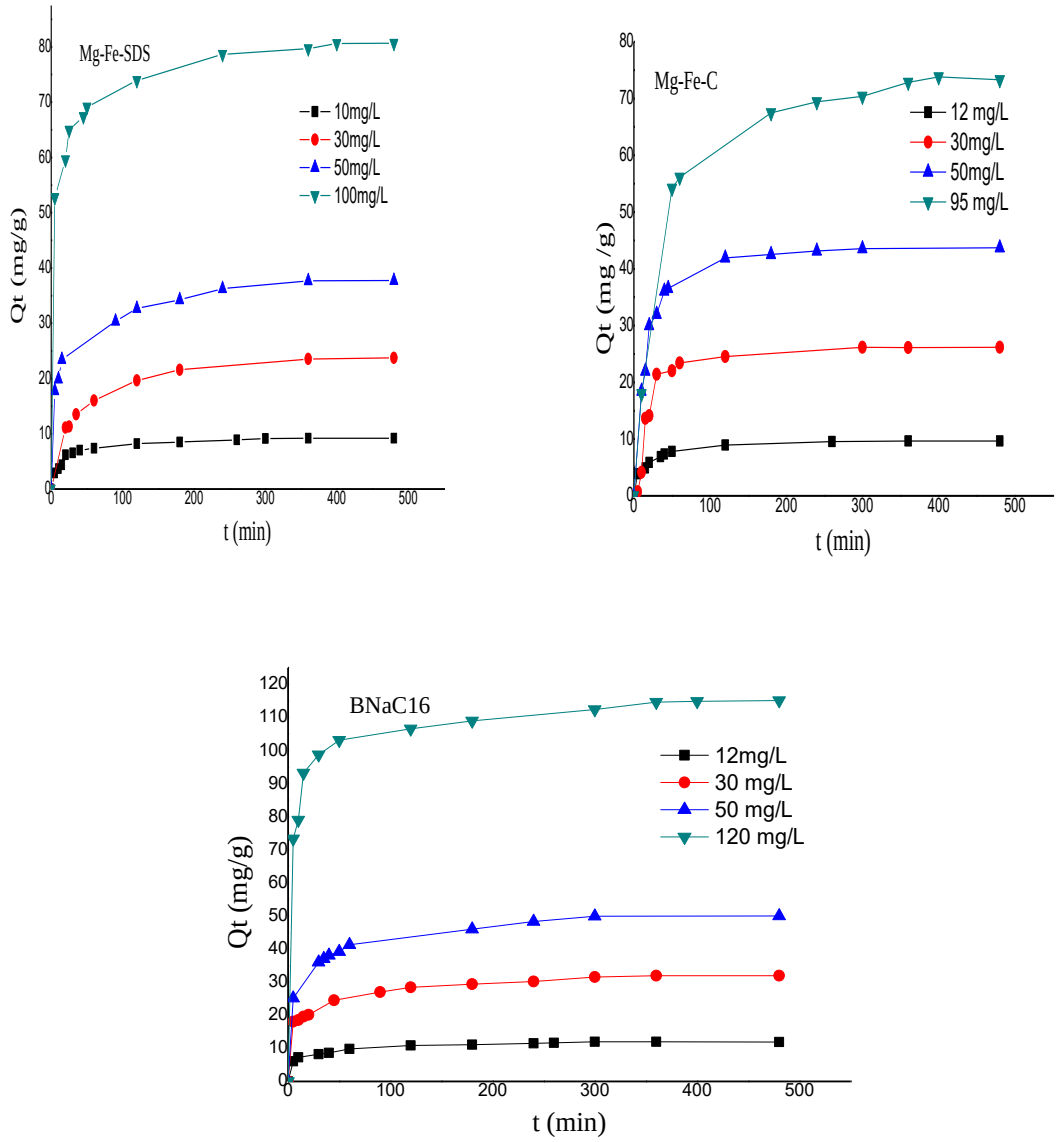


Figure III.38.Cinétique d'adsorption à différentes concentrations des AH sur : Mg-Fe- SDS, Mg-Fe-C et BNaC16.

III.2.3.2. Effet de la force ionique

La figure (III.39) représente la quantité adsorbée des AH en fonction de la concentration des ions de la solution utilisée (NaCl). D'après le graphe, nous observons que la quantité adsorbée diminue pour Mg-Fe-C avec l'accroissement de la force ionique de 10^{-3} jusqu'à 5.10^{-1} mol/L dans la solution. L'étude a été menée dans les conditions suivantes : C_0=10 mg/L, pH=5, T=25°C, V=10 mL, m=10 mg. Plusieurs recherches *(Gasser et al., 2008)*, ont attribué ce phénomène à deux facteurs. En premier c'est la compétition de l'électrolyte inorganique (Cl^-) avec les ions des AH sur les sites d'adsorption de la surface externe et interne. Deuxièmement, l'augmentation de la force ionique augmente les attractions électrostatiques et l'échange ionique entre les ions Cl^- et les fonctions de surface et les anions inter lamellaires.

Le sel NaCl a montré un effet non significatif lors de l'adsorption des AH sur Mg-Fe-SDS pour une concentration en AH de 10 mg/L (Figure III.39). Une augmentation de NaCl entraîne une légère diminution du pourcentage élimination des AH. Cependant une augmentation de la force ionique peut provoquer une diminution du volume moléculaire des acides humiques en raison de la minimisation de la répulsion électrostatique entre groupes oxygène ionisés *(Peng et al., 2006 ; Doulia et al., 2009)*. Les petites molécules peuvent être facilement dispersées dans la phase organique formée par les grandes chaînes alkyles des ions dodécylsulfonates dans la couche intermédiaire d'organo-HDL *(Zhang et al., 2012)*.

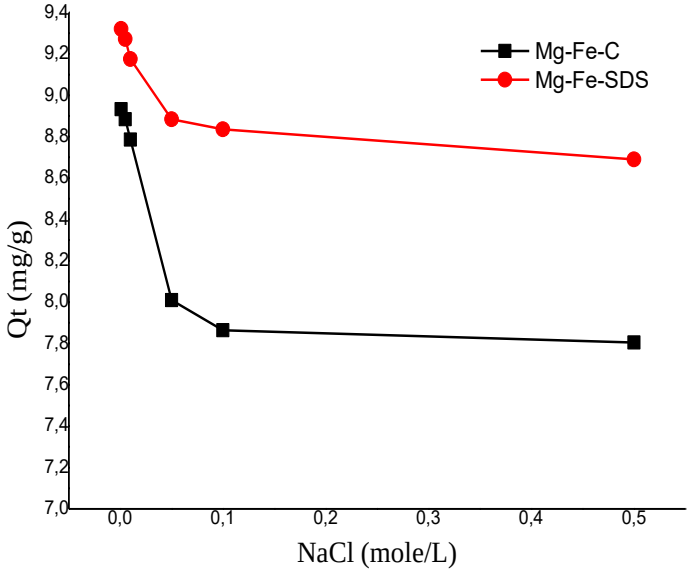


Figure III.39.Influence de la force ionique sur l'adsorption des AH par les HDLs en milieu aqueux dans l'eau distillée.

III.2.3.3. Modélisation de la cinétique

Les modèles (pseudo-premier-ordre,pseudo-second-ordre, ordre-n proposé et diffusion intraparticulaire) décrits dans le chapitre II sont utilisés pour approcher les données expérimentales dans l'eau distillée. Ces modèles sont représentés sur les figures (III.40, III.41) et les différents paramètres sont rassemblés dans le tableau (III.15). D'après les résultats du tableau, Il apparait que le modèle proposé n-ordre décrit bien les données expérimentales de l'adsorption des AH sur les argiles avec des coefficients de détermination r^2 très proche de 1. Aussi, nous observons que les valeurs des capacités d'adsorption calculées (Qcal) sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement (Qexp).

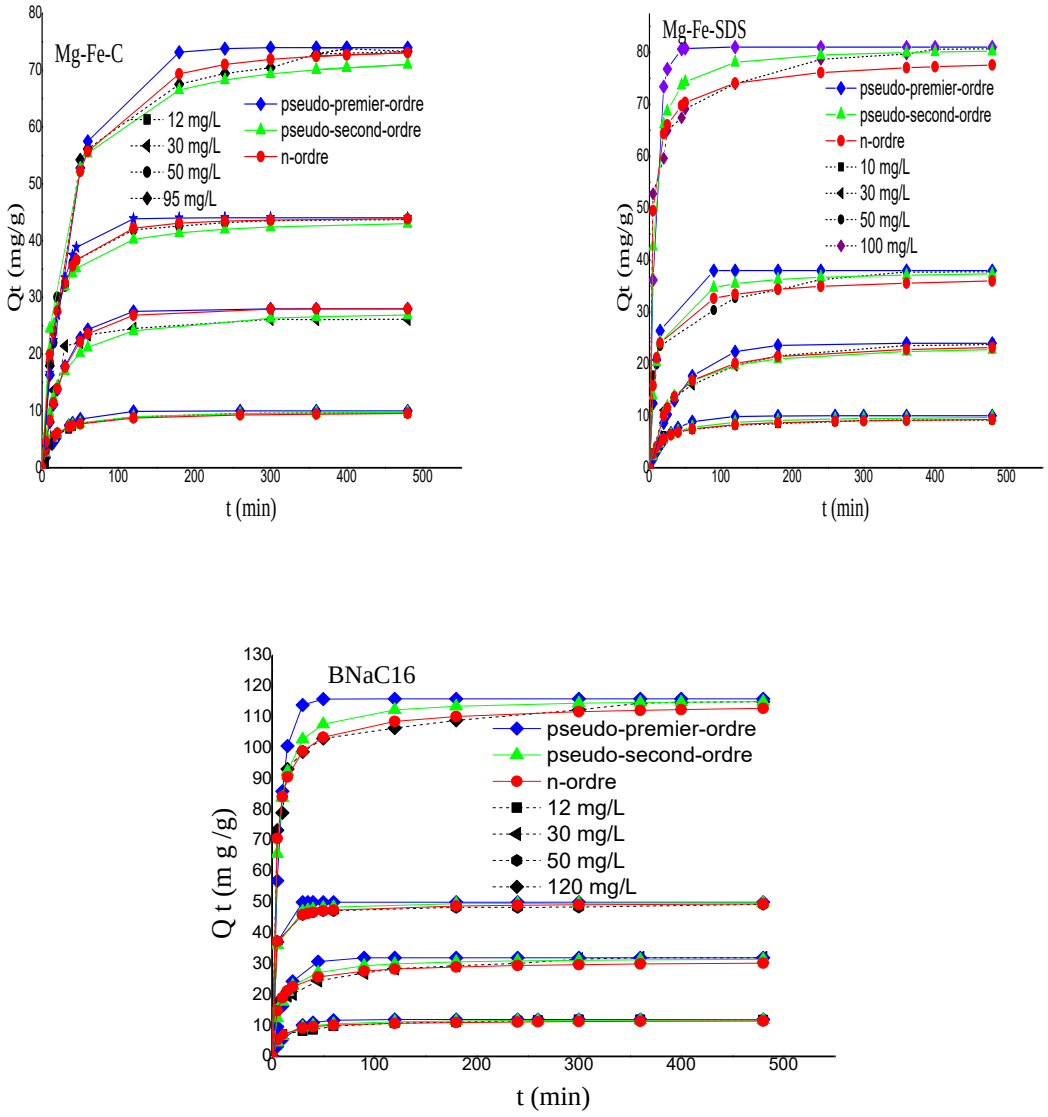


Figure III.40.Modélisation de la cinétique d'adsorption des AH sur les argiles préparées (C_0=12 mg/L, T=25°C).

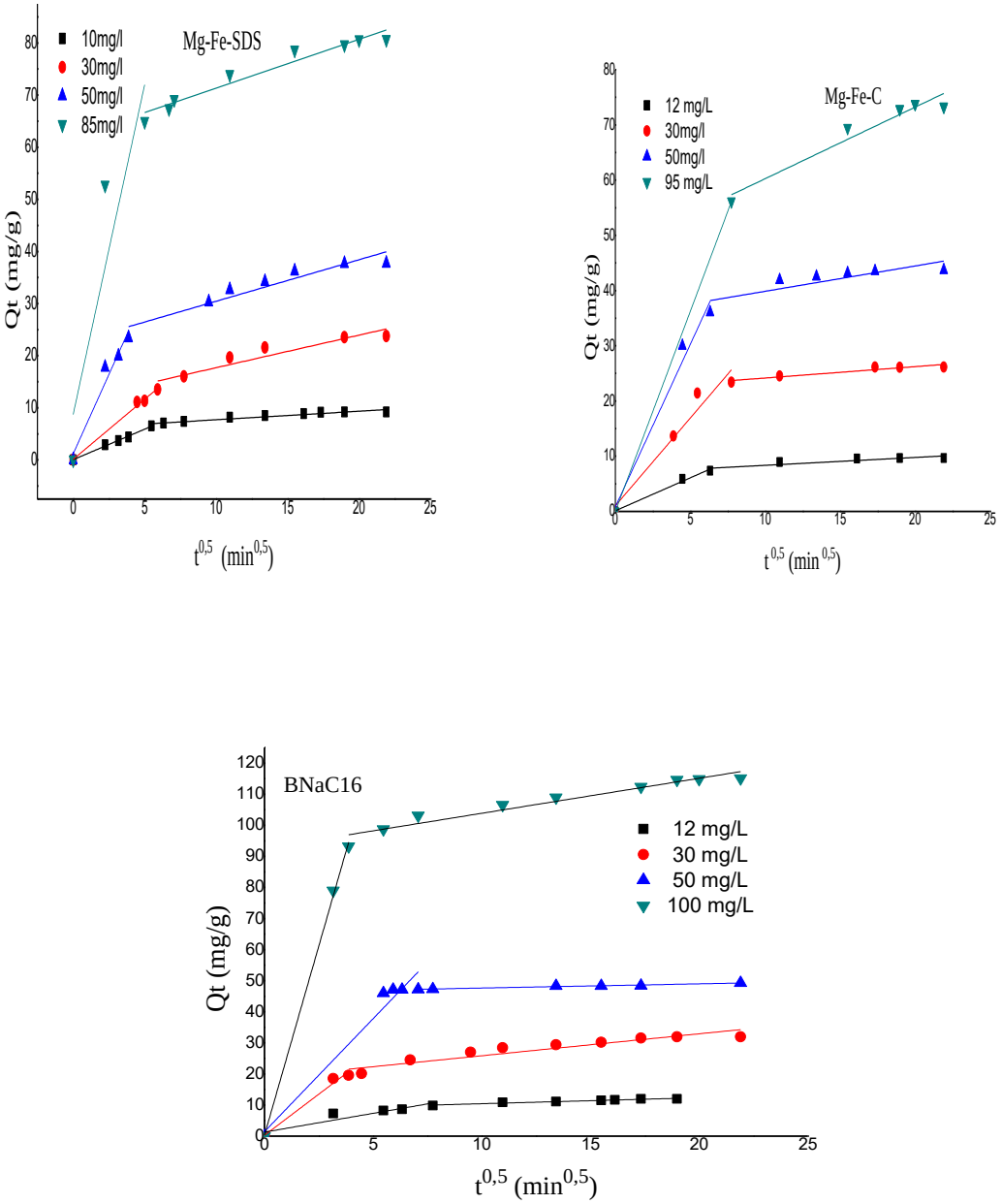


Figure III.41. Modèle de la diffusion intraparticule de Morris-Weber.

Tableau III.15. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption des acides humiques sur les différents matériaux (m=10 mg, V=10 mL, T = 25°C et pH =5).

	Modèle pseudo-premier-ordre					Modèle pseudo-second-ordre					Modèle proposé n-ordre				
	C_0	Qexp	RMSE	r^2	k_1	Qcal	RMSE	r^2	k_2	Qcal	RMSE	r^2	k_n	n	Qcal
Mg-Fe-SDS	10	9,17	1,0034	0,9626	0,0367	10	0,4492	0,9855	0,0059	9,65	0,2858	0,9925	0,0820	2,58	9,27
	30	23,73	1,5595	0,9718	0,0223	23,99	0,6587	0,9937	0,0016	22,77	0,5783	0,9938	0,0342	1,78	23,12
	50	37,72	3,7709	0,9424	0,0791	38	2,1603	0,9731	0,0031	37,33	1,4433	0,9943	0,1771	2,71	35,94
	100	80,65	9,4054	0,8898	0,1183	81	4,6952	0,9641	0,0027	80,25	2,6250	0,9866	0,5591	2,99	77,55
Mg-Fe-C	12	9,66	0,8213	0,9582	0,0393	10	0,3885	0,9838	0,0075	9,73	0,3465	0,9956	0,0934	2,33	9,54
	30	26,16	2,3850	0,9500	0,0339	28	2,6627	0,9347	0,0019	26,92	2,3674	0,9883	0,0367	1,19	27,98
	50	43,68	1,5418	0,9901	0,0475	44	1,5877	0,9890	0,0020	42,98	0,9282	0,9948	0,0634	1,48	43,85
	95	73,80	2,3864	0,9938	0,025	73,99	2,7389	0,9935	$6{,}694.10^{-04}$	70,44	1,2065	0,9973	0,0340	1,51	72,71
BNaC16	12	11,89	1,4218	0,8840	0,0622	12	0,7247	0,9579	0,0103	11,80	0,5412	0,9840	0,2071	2,66	11,44
	30	31,94	3,7423	0,8841	0,0717	32	2,1660	0,9470	0,0039	31,47	1,5870	0,9669	0,2304	2,82	30,25
	50	49,32	2,2545	0,9949	0,2710	50	0,9199	0,9984	0,0104	49,80	0,4307	0,9991	0,8801	2,46	49,38
	120	115,07	8,7771	0,9526	0,1351	116	3,8943	0,9884	0,0023	115,08	2,3051	0,9946	0,4418	2,61	112,85

C_0 (mg/L), Q_e (mg/g), k_1 (min^{-1}), k_2 (g/mg/min).

Tableau III.16.Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption des AH sur les trois matériaux pour différentes concentrations initiales à 25°C.

	Ci (mg/L)	C (mg/g)	K (mg/g.min$^{0.5}$)	r^2
Mg-Fe-SDS	10	6,0780	0,1634	0,9067
	30	11,451	0,6247	0,8607
	50	22,478	0,7967	0,8843
	100	61,938	0,9380	0,9391
Mg-Fe-C	12	0,1212	1,1937	0,9821
	30	1,022	3,1795	0,9332
	50	0,8304	5,8885	0,9658
	95	0	7,2474	0,9456
BNaC16	12	0,2721	5,2939	0,9698
	30	1,4692	7,2665	0,9520
	50	0,3155	24,339	0,9980
	120	1,2944	1,2091	0,8451

III.2.3.4.Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est très importante pour décrire la relation entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption des AH sur les argiles obtenues sont représentées sur la figure (III.42). Ce Sont des isothermes entre la quantité adsorbée et la concentration à l'équilibre. Suivant la classification des isothermes établie par *Gil et al., (1960)*, l'adsorption est décrite par une isotherme de type L qui caractérise une forte attraction entre l'adsorbat et l'adsorbant. Nous observons que la saturation n'est pas atteinte, mais on peut toutefois estimer la valeur de Qe_{max}. Pour décrire les résultats d'adsorption des AH par les divers adsorbants utilisés, on a utilisé les modèles décrits dans le chapitre précédent (Langmuir, Freundlich, Sips et des nouveaux modèles à proposer).

Sur la figure (III.42) et le tableau (III.17) sont présentées les isothermes et les valeurs des paramètres de différents modèles calculés pour l'adsorption des AH sur les argiles préparées.

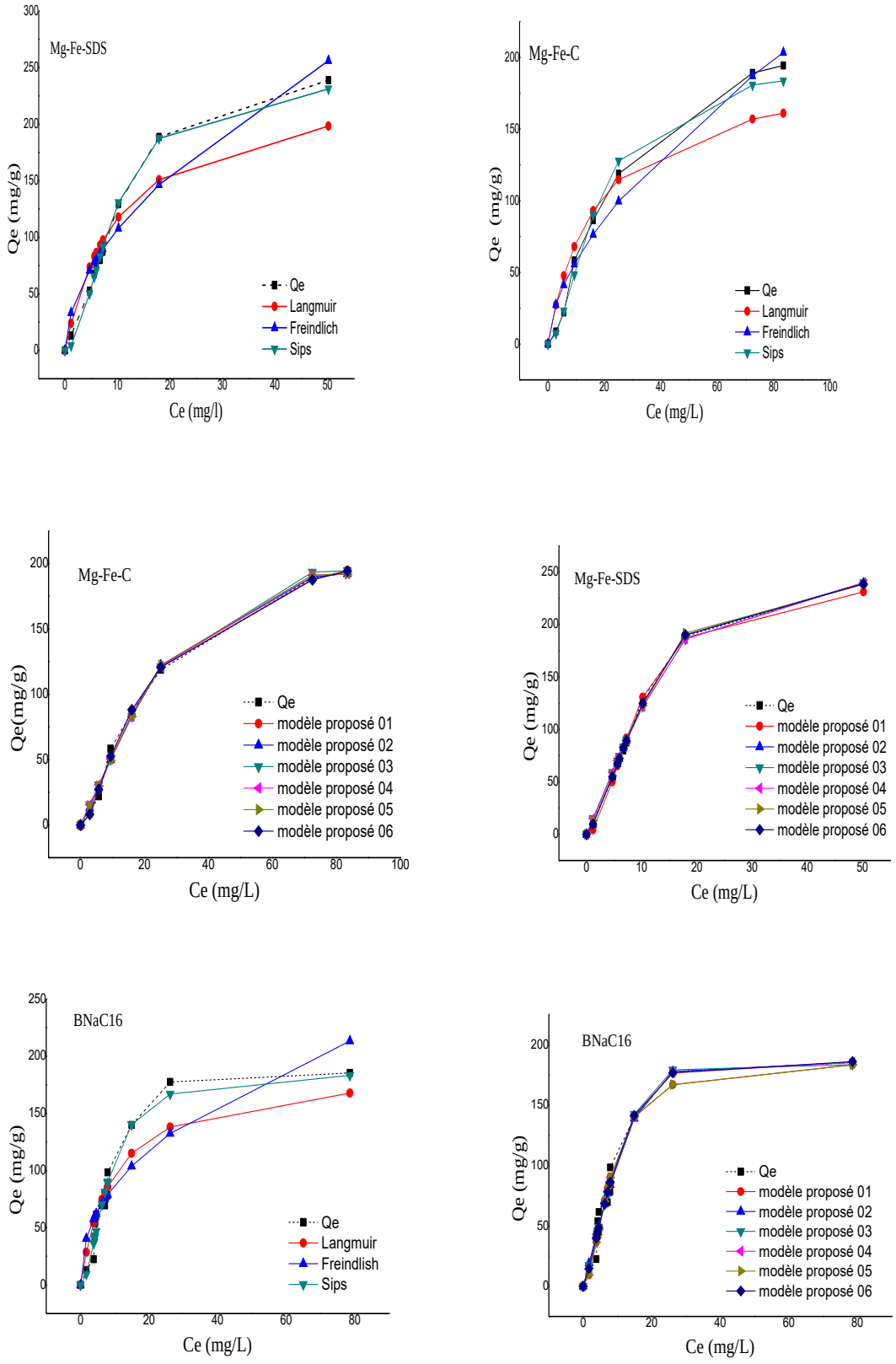


Figure III.42. Modélisation de l'isotherme d'adsorption (t =6 h, T = 25°C).

Tableau III.17. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des AH.

Modèles		Paramètres	Mg-Fe-SDS	Mg-Fe-C	BNaC16
Freundlich	$Q_e = Qm\ aC_e^n$	RMSE	18,6165	12,6418	22,9926
		r^2	0,9322	0,9708	0,8376
		a	0,1279	0,0755	32,2640
		n	0,5418	0,5933	0,4328
		Qe cal (mg/g)	256,139	203,35	213,29
Langmuir	$Q_e = \frac{Q_m a C_e}{1+aC_e}$	RMSE	21,0740	20,2892	18,2735
		r^2	0,9561	0,9715	0,9431
		a	0,0947	0,0568	0,1058
		Qe cal (mg/g)	198,28	161,035	167,80
Modèle Sips	$Qe = \frac{Q_m a c_e^{ms}}{1+a c_e^{ms}}$	RMSE	4,3250	6,8771	4,6871
		r^2	0,9968	0,9925	0,9959
		a	0,0134	0,0061	0,0042
		n	1,9345	1,7807	1,8657
		Qe cal (mg/g)	231,15	183,29	183,60
Modèle 01proposé		RMSE	3,6666	5,2482	8,3463
		r^2	0,9977	0,9951	0,9785
$Q_e/Q_m = (1-\exp(-aCe^2))^{½}$		a	0,0029	$7{,}733.10^{-0,4}$	0,0037
		Qe cal (mg/g)	231,15	183,30	194,61
Modèle 02 proposé		RMSE	3,6664	5,1180	8,3441
		r^2	0,9977	0,9953	0,9786
$Qe/Qm=b\ (1-\exp(-aCe^2))^{1/2}$		a	0,0029	0,0008	0,0037
		b	1,0004	0,9873	0,9970
		Qe cal (mg/g)	239,53	185,43	192,30
Modèle 03 proposé		RMSE	2,6694	5,0679	8,2027
		r^2	0,9986	0,9953	0,9789
		a	0,0021	0,0007	0,0029
$Qe/Qm= b\ (1-\exp(-aCe^n))^{½}$		b	0,9927	0,9851	0,9863
		n	2,1576	2,0627	2,1298
		Qe cal (mg/g)	239,91	183,46	194,55
Modèle 04 proposé		RMSE	2,1904	2,9572	4,9641
		r^2	0,9991	0,9983	0,9801
		a	0,0277	3,3015	0,0735
$Qe/Qm=b\ (1-\exp(-aCe^n))^{m}$		b	0,9960	1,2528	1,0009
		n	1,3922	0,1558	1,1457
		m	0,9456	164,883	1,2559
		Qe cal (mg/g)	238,68	185,33	194,15
Modèle 05 proposé		RMSE	2,2089	4,3432	7,9787
		r^2	0,9991	0,9965	0,9800
$Qe/Qm =1-\exp(-aCe^n)$		a	0,0328	0,0190	0,0412
		n	1,3400	1,2246	1,3124
		Qe cal (mg/g)	240,01	183,29	191,89
Modèle 06 proposé		RMSE	4,3250	6,8771	8,7482
		r^2	0,9968	0,9925	0,9764
$Qe/Qm = (aCe^n)/(1+aCe^n)$		a	0,0134	0,0061	0,02
		n	1,9345	1,780	1,86
		Qe cal (mg/g)	238,28	182,60	192,15
		Qe exp (mg/g)	238,92	185,28	194,2

D'après le tableau (III.17), les coefficients de déterminations obtenus pour tous les adsorbants sont satisfaisants. Le modèle 04 décrit de façon satisfaisante les données expérimentales concernant l'adsorption des AH sur les différents adsorbants (r^2=0,999).

Les capacités maximales d'adsorption des AH sur les argiles suivent l'ordre suivant :

Mg-Fe-SDS (238.92 mg/g) > BNaC16 (194.2 mg/g) > Mg-Fe-C (185.28 mg/g).

III.2.3.5. Calcul du coefficient de diffusion effectif et de l'énergie d'activation de l'adsorption pour un adsorbant sous forme de grains sphériques

Pour décrire les résultats de calcul du coefficient de diffusion effectif et de l'énergie d'activation de l'adsorption, nous avons utilisé les équations décrites dans le chapitre II.

Tableau III.18. Valeurs expérimentales de D_A, Ea pour les deux matériaux préparés.

Echantillons	T(K)	RMSE	r^2	B	$D_A(cm^2/s)$	Ea (KJ/mol)	D_0	r^2
Mg-Fe-SDS	10	0,9808	0,8827	0,0098	$1,8114.10^{-11}$	13,18	$4,867.10^{-13}$	0,9960
	20	1,3075	0,8101	0,0116	$2,1442.10^{-11}$			
	40	1,2114	0,8434	0,0167	$3,0869.10^{-11}$			
Mg-Fe-C	10	0,9187	0,7738	0,0106	$5,9372.10^{-11}$	12,31	$1,109.10^{-12}$	0,9656
	20	1,2292	0,8769	0,0183	$9,8019.10^{-11}$			
	40	1,4641	0,8443	0,0175	$1,0250.10^{-10}$			

D'après les résultats que nous avons obtenus, le processus d'adsorption des AH est chimique pour Mg-Fe organophile et pour la phase Mg-Fe-C puisque Ea est respectivement de 13.18 et 12.31 kJ/mol pour les deux supports. Nous remarquons aussi que le coefficient de diffusion augmente avec l'augmentation de la température ; et plus D_A est élevé, plus l'adsorption est efficace, les valeurs du D_A se trouvent dans l'intervale donnée dans la littérature [10^{-9} à 10^{-11}] cm^2/s.

Les $Qe_{ad}(t)$ sont calculés par une autre méthode approximative décrite dans le chapitre II et les résultats sont rassemblés dans le tableau (III.19).

Tableau III.19. Valeurs expérimentales calculées de D_A, Ea pour les deux matériaux organophiles et calciné par la 2ème méthode.

Echantillons	T(K)	RMSE	r^2	A	B	$D_A(cm^2/s)$	Ea (KJ/mol)	D_0	r^2
Mg-Fe-SDS	283	2,0908	0,9386	0,0159	0,6485	$2,9390.10^{-11}$	37,81	$1,52.10^{-14}$	0,8434
	293	2,6254	0,8851	0,0187	0,6642	$3,4566.10^{-11}$			
	313	2,6322	0,8643	0,0189	0,7174	$3,4936.10^{-11}$			
Mg-Fe-C	283	1,7721	0,8472	0,0197	0,7460	$1,1034.10^{-10}$	64,34	$1,74.10^{-13}$	0,8688
	293	2,7658	0,9164	0,0231	0,6909	$1,2938.10^{-10}$			
	313	3,0920	0,8988	0,0259	0,6684	$1,4507.10^{-10}$			

Les valeurs de E_a et D_A calculées par la deuxième méthode sont du même ordre de gradeurs que celles trouvées par la méthode précédente, ce qui confirme la possibilité d'utiliser la 2ème méthode.

III.2.3.6.Influence de la température sur le processus d'adsorption

La détermination de l'effet de la température est un paramètre important pour expliquer la thermodynamique d'adsorption. Dans ce but, Des expériences réalisées dans différentes conditions de température dans la gamme 10-40 °C.

D'après les résultats donnés sur la figure (III.43), Il apparait que l'élévation de la température, augmente la quantité adsorbée. Le processus est donc endothermique.

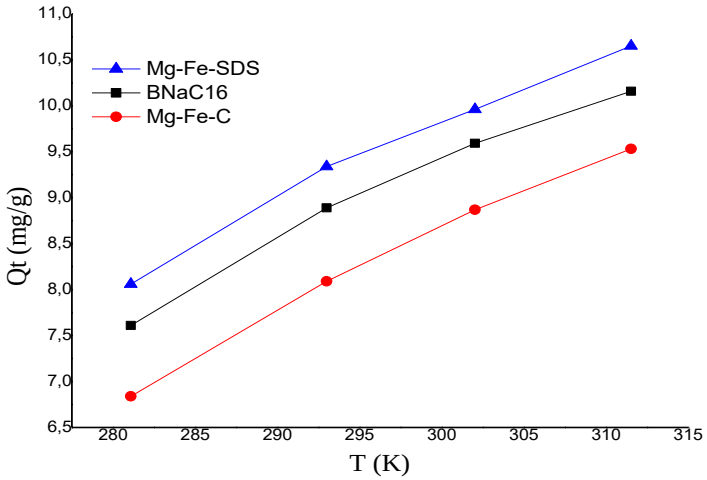


Figure III.43. Effet de la température sur l'adsorption des AH les argiles étudiées

III.2.3.7.Détermination des paramètres thermodynamiques

D'après les résultats consignés dans le tableau (III.20), Il apparait que les valeurs de l'énergie libre ΔG_{0ads} à différentes températures indiquent que le processus est spontané. En outre, la valeur positive de la variation d'enthalpie confirme que le procédé d'adsorption est endothermique.

Les valeurs positives de ΔS_0, indiquent une augmentation irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface de solution pendant l'adsorption.

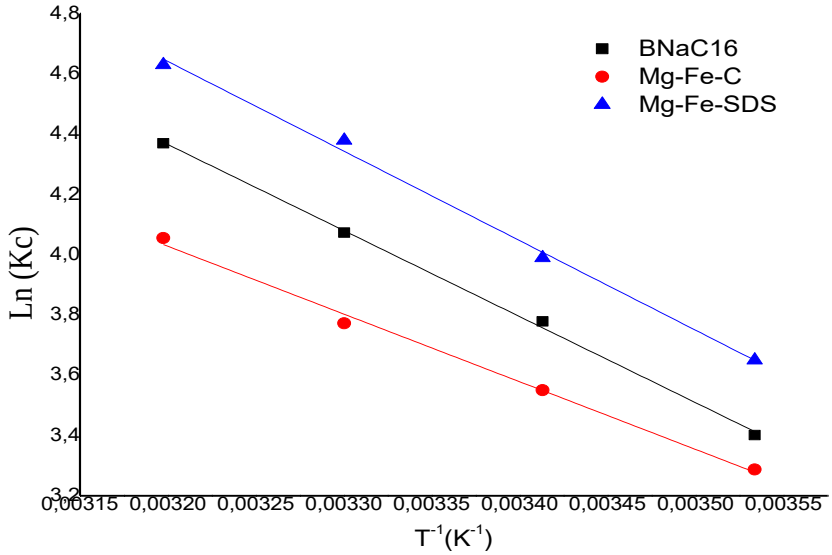


Figure III.44. Courbe de Van't Hoff pour les différents matériaux.

Tableau III.20. Les paramètres thermodynamiques ΔH_0, ΔS_0 et ΔG_0 relatifs à l'adsorption du Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C et BNaC16.

	Temperature (K)	ΔG° (kJ/mol)	ΔH° (kJ/mol)	ΔS° (J/mol k)
BNaC16	283	-18,494	54,68	258,57
	293	-21,08		
	303	-23,66		
	313	-26,25		
Mg-Fe-C	283	-17,76	43,02	214,79
	293	-19,91		
	303	-22,06		
	313	-24,20		
Mg-Fe-SDS	283	-19,77	56,91	270,99
	293	-22,48		
	303	-25,196		
	313	-27,90		

III.2.3.8.Etude comparative entre la capacité d'adsorption des deux milieux sur les argiles étudiées

En comparant la capacité d'adsorption des deux milieux, Il apparait que selon l'histogramme, l'acide humique s'adsorbe mieux par les argiles cationiques et anioniques.

Les capacités maximales adsorbées sont de l'ordre de 142,33 ; 109,32 et 151,87 mg/g pour respectivement Mg-Fe-SDS, Mg-Fe-C et BNaC16 pour l'eau de mer et de l'ordre 238,94 mg/g, 194,2 et 185 mg/g pour respectivement Mg-Fe-SDS, BNaC16 et Mg-Fe-C pour l'eau distillée. L'adsorption de l'acide humique sur les argiles se trouve influencée par le pH du milieu. Elle est favorable au milieu acide.

Il apparaît qu'en présence des sels dans l'eau de mer, l'acide humique s'adsorbe moins et montre des quantités adsorbées moins importantes. Ceci est due à la compétition de l'électrolyte inorganique (Cl^-) avec les ions des AH sur les sites d'adsorption de la surface externe et interne

Le sel dissout modifie les propriétés habituelles de l'eau. L'eau salée a une moins grande capacité de dissolution que l'eau douce.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif la recherche et l'application des argiles cationiques et anioniques organophiles dans l'élimination des acides humiques, qui sont considérés parmi les polluants organiques les plus importants déchargés dans l'environnement. Nous avons synthétisé plusieurs matrices adsorbantes à partir de la bentonite purifiée (la bentonite sodique et organophile). La bentonite organophile a été préparée par l'intercalation d'hexadécyltriméthylammoniumchlorure (HDTMA) dans l'espace interfoliaire.

L'adsorbant anionique que nous avons utilisé pour l'élimination des AH est la phase Mg-Fe-SDS. Cette phase a été synthétisée à pH=10, calcinée à 500°C et intercalée par le tensioactif dodecyl sulfonate de sodium (SDS).

Les échantillons obtenus (sodique, sodique organophile, Mg-Fe-CO_3 avant et après calcination et le Mg-Fe-SDS) ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques.

1/ Par IR, pour les bentonites organophiles et la phase Mg-Fe-SDS, nous avons observé l'apparition des bandes caractéristiques du tensioactif prouvant le processus d'intercalation pour les deux types d'argiles respectivement.

2/ Par DRX, Pour la bentonite organophile, nous avons observé que l'insertion des surfactants conduit à l'augmentation du pic principal d_{001}.

Pour les hydrotalcites, la synthèse a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les HDLs sont observées. Le traitement thermique confère au matériau une surface spécifique relativement importante. Après l'intercalation de l'hydrotalcite par le tensioactif (SDS), nous avons observé que la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l'HDL avec une légère modification dans la cristallinité des HDLs.

3/ L'insertion des alkylamines a été confirmée à la fois par les mesures texturales (BET). En effet, les échantillons dégazés ont donné des surfaces spécifiques très faibles de l'ordre de 9 m^2/g pour la BNaC16. Cette diminution des surfaces est due essentiellement à l'insertion des tensioactifs dans les espaces interfoliaires provoquant ainsi le remplissage des micropores par ces cations organiques. D'après nos résultats, nous observons que les surfaces BET des HDLs calcinés sont plus grandes que les surfaces BET des échantillons non calcinés : ceci est attribué au traitement thermique des échantillons à 500°C.

4/ L'analyse thermique gravimétrique (ATG) montre l'existence des molécules tensioactives dans l'espace interfoliaire de la bentonite sodique à travers un pourcentage de perte important qui se situe entre 200-530°C due à la décomposition de ces espèces organiques.

5/ La microscopie électronique à balayage montre que la morphologie des bentonites organophiles présente une différence par rapport à la bentonite sodique. Ceci est dû à la modification (organophilisation). Les images de MEB des HDL révèlent que les HDLs non calcinés sont hautement cristallins.

L'étude de l'adsorption des AH sur différents supports, nous a permis de tirer un certain nombre de renseignements :

-L'adsorption des AH est favorable en milieu acide.

-Les données expérimentales de la cinétique ont été testées en utilisant le modèle de pseudo premier ordre, le modèle de pseudo second ordre, le modèle proposé n-ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire. Le modèle proposé de n-ordre est celui qui répond mieux à nos résultats avec un coefficient de détermination $r^2 = 0.99$.

-Les modèles proposés pour la modélisation des isothermes d'adsorption, s'avèrent plus performant que ceux du modèle de Freundlich, Langmuir et Sips. Nos résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle proposé 04 à quatre paramètres avec des coefficients de détermination r^2 égal 0.999. Les valeurs des coefficients de diffusions effectives D_A et d'énergie d'activation Ea déduites par modélisation sont de l'ordre de grandeur des valeurs données par la littérature. Une étude thermodynamique nous a permis de déterminer l'enthalpie standard, l'enthalpie libre et l'entropie.

-L'adsorption est chimique et spontanée. Les valeurs positives de l'enthalpie ΔH_0 montrent que le processus du système est endothermique indiquant qu'une température croissante facilite et fait croitre l'adsorption et nous avons montré que nos matériaux sont réutilisables après plusieurs cycles d'adsorption.

Perspectives

1/ Pour compléter ce travail, nous proposons de faire des études en lit fixe.

2/ Préparer des composites avec des biopolymères comme la chitosane en vue de les appliquer dans l'élimination des acides humiques dans les systèmes simple et binaire.

3/ Une étude comparative entre différents supports organophiles et le charbon actif.

4/ Rechercher et utiliser d'autres méthodes de caractérisation pour mieux contrôler la structure de nos argiles.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Abate. G, Masini. J.C, Influence of pH and ionic strength on removal processes of a sedimentary humic acid in a suspension of vermiculite, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 226 (2003) 25–34.

Afonso.M.D, Jaber. J. O, Mohsen.M.S, Brackish groundwater treatment by reverse osmosis in Jordan, Desalination 164 (2004) 157-171.

Aguiar.J.E,Cecilia.J.A,Tavares.P.A.S,Azevedo.D.C.S,Castellón.E.R,Lucena.S.M.P,Junior .I.J.S, Adsorption study of reactive dyes onto porous clay heterostructures, Applied clay science 135 (2017) 35-44.

Ahmed.I.M, Gasser.M.S, Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO_3 layered double hydroxide (LDH), Applied surface science 259 (2012) 650– 656.

Almuhamed.S ,Bonne.M,Khenoussi.N,Brendle.J,Schacher.L,Lebeau.B,Adolphe.D.C,Electrospinning composite nanofibers of polyacrylonitrile/synthetic Namontmorillonite, Journal of Industrial and Engineering Chemistry 35 (2016) 146–152.

Alvarez-Puebla. R.A, Valenzuela-Calahorro. C, Garrido. J.J, Theoretical study on fulvic acid structure, conformation and aggregation: a molecular modelling approach, Science of the total environment 358 (2006) 243–254.

Anirudhan.T.S, Ramachandran.M, Surfactant-modified bentonite as adsorbent for the removal of humic acid from wastewaters, Applied clay science 35 (2007) 276–281.

Anirudhan .T.S, Ramachandran .M, Adsorptive removal of basic dyes from aqueous solutions by surfactant modified bentonite clay (organoclay): Kinetic and competitive adsorption isotherm, Process Safety and Environmental Protection 95 (2015) 215–225.

Awad A.R.M, Shaikh.S.M.R, Jalab .R, Gulied .M.H, Nasser .M.S, Benamora.A, Adham .S, Adsorption of organic pollutants by natural and modified clays: A comprehensive review, Separation and Purification Technology 128(2019)115719.

Bagherifam .S, Komarneni .S, Lakzian .A, Fotovat .A, Khorasani .R, Huang .W, MA .J, Hong .S, Cannon .F.S,Wang .Y, Highly selective removal of nitrate and perchlorate by organoclay, Applied clay science 95(2014) 126-132.

Benselka-Hadj Abdelkader.N, Bentouami.A, Derrich.Z, Bettahar.N, De Ménorva.L.C, Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application onadsorption of Orange G from aqueous solution, Chemical Engineering Journal 169 (2011)231–238.

Bergaya.F, Lagaly.G, Handbook of Clay Science, Part A, second ed. Elsevier, Amsterdam, (2013) 21–82.

Ben Hamouda .B, Kemiha .M, Azzouz .N, Elimination des nitrates contenus dans le lixiviat par adsorption sur un mélange bentonite-chaux et sur une bentonite activée thermiquement chimiquement sous irradiation micro-onde.Journal of new sciences, Agriculture and biotechnology 24(2017) 2776-2783.

Bhardwaj .D, Sharma .M, Sharma. P, Tomar. R, Synthesis and surfactant modification of clinoptilolite and montmorillonite for the removal of nitrate and preparation of slow release nitrogen fertilizer, Journal of hazardous materials 227-228(2012) 292-300.

Bicudo.S.C.W, Demiate.I.M, Bannach.G, Lacerda.L.G, Carvalho Filho.M.A.S, Ionashiro.M, Schnitzler.E,Thermoanalytical study and characterization of native starches of

Paraná pine seeds (Araucaria angustiofolia, Bert O. Ktze) and European chestnut seeds (Castanea sativa, Mill) , eclitica quimica 34 (2009)7-12.

Boukraa.F, Saiah.D, Su.B.L, Bettahar.N, Nickel–iron layered double hydroxide (LDH): Textural properties upon hydrothermal treatments and application on dye sorption, Journal of Hazardous Materials 165 (2009) 206–217.

Bouras.H.D , Benturki .O, Bouras.N , Attou .M, Donnot.A , Merlin.A, Addoun.F ,Holtz.M.D, The use of an agricultural waste material from Ziziphusjujuba as a novel adsorbent for humic acid removal from aqueous solutions ,Journal of Moleccular liquids 211 (2015) 1039–1046.

Bouras .O, Bollinger.J.C, Baudu.M, Effect of humic acids on pentachlorophenol sorption to cetyltrimethylammonium-modified, Fe- and Al-pillared montmorillonites, Applied Clay Science 50 (2010) 58–63.

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

Bousba.S, Bougdah.N, Messikh.N , Magri.P, Adsorption removal of humic Acid from water using a Modified Algerian Bentonite, Physical Chemistry Research 6 (2018) 613-625.

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

Bringle. C.D, Shibi. I.G, Vinod. V.P, Anirudhan T.S, Sorption of humic acid from aqueous solutions by lanthana-alumina mixed oxide pillared bentonite, Journal of scientific and industrial research 10 (2005) 46.

Brunauer.S, Deming.L.S, Deming.W.E, Teller.E, On a theory of the van der waals adsorption of gases, Journal of the American Chemical Society 62 (7) (1940) 1723–1732.

Eyheraguibel.B, Caracterisation des substances humiques biomimetiques - effets sur les vegetaux, Ecole doctorale : sciences des procédés, Polytechnique de toulouse, 2004.

Calvet.R., Le sol-Propriétés et fonctions, Tome 1-Constitution et structure, phénomènes aux interfaces. Paris: Editions France Agricole, Dunod (2003).

Cengeloglu .Y, Tor .A, Ersoz .M, Arslan .G, Removal of nitrate from aqueous solution by using Red Mud. Separation and purification technology 51(2006) 374-378.

Chaukura. N, Moyo.W, Mamba.B.B, Nkambule.T.I, Abatement of humic acid from aqueous solution using a carbonaceous conjugated microporous polymer derived from waste polystyrene. Environmental Science and Pollution Research 25(2018)3291–3300.

Chen.Q, Zhu.R, Ma.L, Zhou.Q, Zhu.J, He.H, Influence of interlayer species on the thermal characteristics of montmorillonite, Applied clay science 135 (2017) 129–135.

Chitrakar. R, Tezuka.S, Sonoda. A, Sakane.K, Ooi.K, Hirotsu.T, Adsorption of phosphate from seawater on calcined MgMn-layereddouble hydroxides, Journal of Colloid and Interface Science. 290 (2005) 45–51.

Clauer. N. Chaudhuri. S, Clays in crustal environments. Isotope dating and tracing. Springer Verlag, Heidelberg, Berlin, New York, (1995)359.

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

De Melo.B.A.G, Motta.F.L, Santana. M.H.A, Humic acids: Structural properties and multiple functionalities for novel technological developments, Materials Science and Engineering 62 (2016) 967–974.

Doulia.D, Leodopoulos.CH, Gimouhopoulos.K, Rigas.F, Adsorption of humic acid on acid-activated Greek bentonite, Journal of Colloid and Interface Science 340 (2009) 131–141.

Duan .J, Wilson .F, Graham .N, Tay J. H, Adsorption of humic acid by powdered activated carbon in saline water conditions, Desalination 151 (2002) 53-66.

Eren.E, Afsin.B, An investigation of Cu (II) adsorption by raw and acid-activated bentonite: A combined potentiometric, thermodynamic, XRD, IR, DTA study, Journal of Hazardous Materials 151 (2008) 682–691.

Elfarissi. F, Pefferkorn. E, Kaolinite/humic acid interaction in the presence of aluminium ion, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 168 (2000) 1–12.

Feng. X, Simpson. A.J, Simpson. M.J, Chemical and mineralogical controls on humic acid sorption to clay mineral surfaces, Organic Geochemistry 36 (2005)1553–1566.

Freundlich.F.H, Uber die adsorption in losungen (adsorption in solution), Z. Physical Chemistry 7 (1906) 384–470.

Gabor.R.S, Eilers.K, McKnight.D.M, Fierer.N, Anderson.S.P, From the litter layer to the saprolite: Chemical changes inwater-soluble soil organic matter and their détermination to microbial community composition, Soil Biology and Biochemistry 68 (2014) 166-176.

Gammoudi.S, Frini-srasra.N, Srasra. E, Nitrate sorption by organo smectites, Engineering geology 124(2012) 119-129.

Goh.K, Lim. T, Dong. Z, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, Water research.42 (2008) 6-7.

Gomes da Costa.F.G.O, de Almeida.R.R, Lacerda.L.G, da Silva Carvalho-Filho.M.A, Bannach.G, Schnitzler.E, Thermoanalytical Study of Native Cassava Starch and Treated with Hydrogen Peroxide, Alimentos e Nutrição Araraquara 22 (2011) 7-15.

Gomri.F, Boutahala.M, Zaghouane-Boudiaf.H, Korili.S.A, Gil.A, Removal of acid blue 80 from aqueous solutions by adsorption on chemical modified bentonites, Desalination and Water Treatment 57 (2016) 26240–26249.

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

Grundgeiger.E, Hong Lim.Y, Frost.R.L, Ayoko.G.A, Xi.Y, Application of organo-beidellites for the adsorption of atrazine, Applied Clay Science 105–106 (2015) 252– 258.

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

Hadi Dehghani.M, Zarei.A, Mesdaghinia.A, Nabizadeh.R, Alimohammadi.M, Afsharnia.M, McKay.G, Production and application of a treated bentonite-chitosan composite for the efficient removal of humic acid from aqueous solution, Chemical Engineering Research and Design 142(2018)102-115.

Huang.B, Ferroferric oxide loads humic acid doped anode accelerate electron transfer process in anodic chamber of bioelectrochemical system, Journal of Electroanalytical Chemistry 851 (2019) 113464.

Hamoudi. S, Belkacemi .K, Adsorption of nitrate and phosphate ions from aqueous solutions using organically functionalized silica materials: Kinetic modeling, Fuel 110(2013) 107-113.

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

Ho.Y.S, McKay.G, Pseudo-second-order model for sorption processes, Process Biochem 34 (1999) 451–465.

Hudcová.B, Vítková.M, Ouředníček.P, Komárek.M, Stability and stabilizing efficiency of Mg-Fe layered double hydroxidesand mixed oxides in aqueous solutions and soils with elevated As(V), Pb (II) and Zn(II) contents, Science of the Total Environment 648 (2019) 1511–1519.

Halajnia.A , Oustan.S , Najafi .N, Khataee.A.R , Lakzian.A, The adsorption characteristics of nitrate on Mg–Fe and Mg–Al layered double hydroxides in a simulated soil solution, Applied Clay Science 70 (2012) 28–36.

Jhimi.K, Adsorption du pentachlorophénol par des nanomatériaux à base d'argile, École De Technologie Supérieure Université Du Québec, 2018.

Jiao.F.P, Shuai.L, Yu.J.G, Jiang.X.Y, Chen.X.Q, Du.S.L, Adsorption of glutamic acid from aqueous solution with calcined layered double Mg−Fe−CO_3 hydroxide, Transactions of Nonferrous Metals Society of China 24(2014) 3971−3978.

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

Kooli.F, Liu.Y, Al-Faze.R, Al-Suhaimi.A, Effect of acid activation of Saudi local clay mineral on removal properties of basic blue 41 from an aqueous solution, Applied Clay Science 116–117 (2015) 23–30.

Koriko.M, Extraction, caracterisation, reactivite chimique des substances humiques naturelles avec les phosphates de hahotoe-kpogame et leurs proprietes photodegradantes, des universites de lome (Togo) et de blaise pascal de clermont ferrand (France) ,2010.

Lafi. R, Charradi. Kh, Djebbi.M.A, Haj Amara. A. B, Hafiane. A, Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide, Advanced Powder Technology 27 (2016) 232–237.

Lagergren.S.Y, Zur theorie der sogenannten adsorption geloester stoffe (On the theory of so-called adsorption of solutes), K. Sven. Vetenskapsakad. Hand l24 (1898) 1–39.

Langmuir.I, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, Part I. Solids. Journal of the American Chemical Society 38 (1916) 2221–2295.

Lee.S.M, Tiwari.D, Organo and inorgano-organo-modified clays in the remediation of aqueous solutions: An overview, Applied Clay Science 59-60 (2012) 84–102.

Lee .Y.C, Kim .E.J, Shin .H.J, Choi. M, Yang. J.W, Removal of F^-, NO_3^-, and PO_4^{3-} ions from aqueous solution by aminoclays, Journal of industrial and engineering chemistry 18(2012) 871-875.

Li.D, Xu.X, Xu.J, Hou.W, Poly (ethylene glycol) haired layered double hydroxides as biocompatible nanovehicles: morphology and dispersity study, Colloids and Surf A: Physicochem Engineering Journal Aspects 384 (2011) 585–591.

Lin.J, Zhan.Y, Adsorption of humic acid from aqueous solution onto unmodified and surfactant-modified chitosan/zeolite composites, Chemical Engineering Journal 200–202 (2012) 202–213.

Liu.R, Frost.R.L, Martens.W.N, Yuana .Y, Synthesis, characterization of mono, di and tri alkyl surfactant intercalated Wyoming montmorillonite for the removal of phenol from aqueous systems, Journal Colloid and Interface Science 327(2008) 287-294.

Liu.J, Cao.J, Chen.H, Zhou.D, Adsorptive removal of humic acid from aqueous solution by microandmesoporous covalent triazine based framework, Colloids and Surf A: Physicochem Engineering Journal Aspects 481 (2015) 276–282.

Luo.P, Zhao.Y, Zhang.B, Liu.J, Yang.Y, Liu.J, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, Water Research 44(2010)1489-1497.

Ma. W, Zhao. Y, Wang. L, The pretreatment with enhanced coagulation and a UF membrane for seawater desalination with reverse osmosis, Desalination 203 (2007) 256–259.

Ma.Y, Zhu.J, He.H, Yuan.P, Shen .W, Liu. D, Infrared investigation of organo-montmorillonites prepared from different surfactants, Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy 76(2010) 122–129.

Maghsoodloo.S, Noroozi.B, Haghi.A.K, Sorial.G.A, Consequence of chitosan treating on the adsorption of humic acid by granular activated carbon, Journal of Hazardous Materials191 (2011) 380–387.

Makhoukhi.B, Djab.M, Amine Didi.M, Adsorption of Telon dyes onto bis-imidazolium modified bentonite in aqueous solutions, Journal of Environmental Chemical Engineering 3 (2015) 1384– 392.

Marcovich. D.Y, Shlomo.N, Chen.Y, Fluridone adsorption desorption on organo-clays Applied Clay Science 24(2004) 167-175.

Matin.A, Khan. Z, Zaidi.S.M.J, Boyce.M.C, Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention, Desalination 281 (2011) 1–16.

Matilainen.A, Vepsalainen.M, Sillanpaa.M, Natural organic matter removal by coagulation during drinking water treatment: a review, Advanced Colloid Interface Science 159(2010) 189–197.

Mena-Duran.C.J, Sun Kou.M.R, Lopez .T, Azamar-Barrios .J.A, Aguilar .D.H, Domi´Nguez .M.I, Odriozola .J.A, Quintana. P, Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, Applied surface science 253(2007) 5762-5766.

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

Miao Kögel-Knabner. I, The macromolecular composition of plant and microbial residus as imputs to soil organic matter, Soil Biology and Biochemestry 34 (2002) 139-169.

Miranda.L.D.L, Bellato.C.R, Fontes.M.P.F, de Almeida.M.F, Milagres.J.L, Minim.L.A, Preparation and evaluation of hydrotalcite-iron oxide magnetic organocomposite intercalated with surfactants for cationic methylene blue dye removal., Chemical Engineering Journal 254 (2014) 88–97.

Mishra.G, Dash.B, Pandey.S, Layered double hydroxides: A brief review from fundamentals to application as evolving biomaterials, Applied Clay Science 153 (2018) 172–186.

Maurel.A, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et d'autres procédés non conventionnels d'approvisionnement en eau douce. Technique et Documentation (2006) 286.

Mostafa.M.S, Bakr .A.S.A, Adsorptive removal of Cd (II) from contaminated water via hexavalent molybdenum containing layered double hydroxide: Ni/Mo-LDH, Energy Sources. Part A: Recovery, Utilization Environment Effects 41(2018)2257–2265.

Murase.H, Yasuda.H, Nakahira.A, Effect of high magnetic field on ferrite materials obtained by calcination of layered double hydroxide, Materials Transactions 48 (2007) 2877-2882.

Nandi.B.K, Groswami.A, Kpurkait.M, adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, Hazardous Materials 161(2009) 387-395.

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

Nyström. M, Ruohomäki. K, Kaipia. L, Humic acid as a fouling agent in filtration, Desalination 106 (1996) 79–87.

Ouakouak .A.K, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux. Thèse de Doctorat en hydraulique. Université Mohamed Khider, Biskra, Algérie (2017).

Prado.A.G, Pertusatti. J, Nunes. A.R, Aspects of protonation and deprotonation of humic acid surface on molecular conformation. Journal of the Brazilian Chemical Society 22(2011) 1478–1483.

Patel.H.A, Somani.R.S, Bajah.H.C, Jasra.R.V, Preparation and characterization of phosphonium montmorillonite with enhanced thermal stability, Applied Clay Scienc 35(2007)194–200.

Peng.X , Luan.Z , Zhang.H, Montmorillonite–Cu(II)/Fe(III) oxides magnetic materialas adsorbent for removal of humic acid and its thermal regeneration, Chemosphere 63 (2006) 300–306.

Piccolo.A, Celano.G, Pietramellara.G, Effects of fractions of coal-derived humic substances on seed germination and growth of seedlings (Lactuga sativa and Lycopersicum esculentum), Biology and Fertility of Soils 16(1993)11-15.

Rahni, Les techniques membranaires de séparation : une technologie d'avenir, BioTechno (bulletin du centre québécois de valorisation des biotechnologies) 3 (2004) 4.

Reis.M.J, Silverio.F, Tronto.J, Valim.J.B, Effects of pH, temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzenesulfonate into Mg–Al–CO_3 layered double hydroxides, Journal of Physics Chemistry Of Solids 65 (2004) 487–492.

Sahnoun.S, Boutahala.M, Kahoul.A, Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling, Comptes Rendus Chimie 21 (2018) 391-398.

Salman.M, El-Eswed. B, Khalili. F, Adsorption of humic acid on bentonite, Applied Clay Science 38 (2007) 51–56.

Santosa.S.J, Kunarti.E.S, Karmanto, Synthesis and utilization of Mg/Al hydrotalcite for removing dissolved humic acid, Applied Surface Science 254 (2008) 7612–7617.

Shaikh.S.M.R, Nasser. M.S, Hussein.I, Benamor. A, Onaizi.S.A, Qiblawey. H, Influence of polyelectrolytes and other polymer complexes on the flocculation and rheological behaviors of

clay minerals: A comprehensive review, Separation and Purification Technology 187 (2017) 137–161.

Shi.M, Zhao.Z, Song.Y, Xu.M, Li.J, Yao.L, A novel heat-treated humic acid/MgAl-layered double hydroxide composite for efficient removal of cadmium: Fabrication, performance and mechanisms, Applied Clay Science 187 (2020) 105482.

Schwarzenbach. R.P, Gschwend. P.M, Imboden. D.M, Chemical transformations I: hydrolysis and reactions involving other nucleophilic species, Environmental Organic Chemistry (2005)489–554.

Sips.R, On the structure of a catalyst surface, Journal of Chemical Physics 16 (1948) 490–495.

Stevenson F.J, Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, 26-54 (1982).

Su.L, Du. H, Tang .C, Nan.K, Wu.J, Li. C.M, Borate-ion intercalated NiAFe layered double hydroxide to simultaneously boost mass transport and charge transfer for catalysis of water oxidation, Colloid Journal Interface Science 528(2018)36–44.

Sun.J, Chen.Y, Yu.H, Yan.L, Du.B, Pei.Z, Removal of Cu $^{(2+)}$, Cd $^{(2+)}$ and Pb $^{(2+)}$ from aqueous solutions by magnetic alginate microsphere based on Fe_3O_4/ MgAl-layered double hydroxide, Journal Colloid Interface Science 532 (2018) 474–484.

Tan. L, Wang. X, Tan. X, Mei. H, Chen. C, Hayat. T, Alsaedi. A, Wen. T, Lu. S, Wang, Xiangke, Bonding properties of humic acid with attapulgite and its influence on U (VI) sorption, Chemical Geology 464 (2017)91–100.

Tao. Q, Zhang. Y, Zhang. X, Yuanb.P, He. H, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio, Journal Solid State Chemistry 179 (2006) 708-715.

Theiss.F.L, Ayoko.G.A, Frost.F.L, Synthesis of layered double hydroxides containing Mg^{2+}, Zn^{2+}, Ca^{2+} and Al^{3+}layer cations by co-precipitation methods-A review, Applied Surface Science 383 (2016) 200-213.

Terashima M, Fukushima. M, Tanaka. S, Influence of pH on the surface activity of humic acid: micelle-like aggregate formation and interfacial adsorption, Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects 247 (2004) 77–83.

Tiar.C, Boutahala.M, Benhouria.A, Zaghouane-Boudiaf.H, Synthesis and physicochemical characterization of ZnMgNiAl-CO_3-layered double hydroxide and evaluation of its sodium dodecylbenzenesulfonate removal efficiency, Desalina and Water Treatment 57 (2016) 13132–13143.

Touati.S, Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites à base d'alginate, thèse doctorat, université de Blaise Pascal (2013).

Trevisan. S, Francioso. O, Quaggiotti. S, Nardi. S, Humic substances biological activity at the plant-soil interface: from environmental aspects to molecular factors, Plant signaling & behavior 5(2010) 635–643.

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

Wang.N, Li.J, Lv.W, Feng.J, Yan.W, Synthesis of polyaniline/TiO2 composite with excellent adsorption performance on acid red G, RSC Advances 5 (2015) 21132-21141.

Wang.J, Zhou.Y, Li.A , Xu.L, Adsorption of humic acid by bi-functional resin JN-10 and the effect of alkali-earth metal ions on the adsorption, Journal Hazardous Materials 176 (2010) 1018–1026.

Wang.Y, Han.W, Wang.X, Chen. H, Zhu. F, Wang.X, Lei.C, Speciation of heavy metals and bacteria in cow dung after vermicomposting by the earthworm, Eisenia fetida Bioresour Technology 245(2017b) 411–418.

Wang.Y, Xu. X, Jegatheesan. V, Gao.B, Effect of coagulants on the fouling and performance of ultrafiltration (UF) membranes, Desalination and Water Treatment 11 (2012) 32–37.

Wang. M, Liao. L, Zhang. X, Li. Z, Adsorption of low concentration humic acid from water by palygorskite, Applied Clay Science 67(2012) 164–168.

Wang.Z, Zhang.X, Zhang.H, Zhu.G, Gao.Y, Cheng.Q, Cheng.X, Synthesis of magnetic nickel ferrite/carbon sphere composite for levofloxacin elimination by activation of persulfate, Separation and Purification Technology 215 (2019)528–539.

Wang. W, Wang. W, Fan. Q, Wang.Y, Qiao. Z, Wang.X, Effects of UV radiation on humic acid coagulation characteristics in drinking water treatment processes, Chemical Engineering Journal 256 (2014) 137–143.

Weber.W.J, Morris.J.C, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal Sanitary Engineering Division American Society of Civil Engineers 89 (1963) 31–60.

Xi.Y, Ding.Z, He.H, Frost.R.L, Structure of organoclays-an X-ray diffraction and thermogravimetric analysis study, Journal Colloid Interface Science 277 (2004) 116.

Xiang.Y, Kang.F, Xiang.Y, Jiao.Y , Effects of humic acid-modified magnetic Fe_3O_4/MgAl-layered double hydroxide on the plant growth, soil enzyme activity, and metal availability ,Ecotoxicol Journal 182 (2019)109424.

Xu.Q ,Wei.Y , Liu.Y , Ji.X , Yang.L , Gu.M, Preparation of Mg/Fe spinel ferrite nanoparticles from Mg/Fe-LDH microcrystallites under mild conditions, Solid State Science 11 (2009) 472–478.

Xu.D, Bai.L, Tang.X, Niu.D, Luo.X, Zhu.X, Li.G, Liang.H, A comparison study of sand filtration and ultrafiltration in drinking water treatment: Removal of organic foula nts and disinfection by-product formation, Science of the Total Environment 691(2019) 322–331.

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

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

Yeasmin. S, Singh. B, Kookana. R.S, Farrell. M, Sparks. D.L, Johnston. C.T, Influence of mineral characteristics on the retention of low molecular weight organic compounds: A batch sorption–desorption and ATR-FTIR study, Journal of colloid and interface science 432 (2014) 246–257.

Yilmaz.N, Yapar.S, Adsorption properties of tetradecyl- and hexadecyltrimethylammonium bentonites, Applied Clay Science 27(2004)223–228.

You.Y, Zhao.H, Vance.G. F, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Colloid and Surface A: Physicochemical & Engineering Aspects 205 (2002a) 161–172.

Zaghouane-Boudiaf. H, Boutahala .M, Preparation and characterization of organomontmorillonites, Application in adsorption of the 2, 4, 5-trichlorophenol from aqueous solution, Advanced Powder Technology 22 (2011) 735–740.

Zaghouane-Boudiaf. H, Boutahala. M, Arab. L, Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), Chemical Engineering Journal 187 (2012) 142–149.

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

Zermane.F, Naceur.M.W, Cheknane.B, Ait Messaoudene.N, Adsorption of humic acids by a modified Algerian montmorillonite in synthesized seawater, Desalination 179 (2005) 375-380.

Zermane.F, Cheknane.B, Basly. J.P, Bouras.O, Baudu. M, Influence of humic acids on the adsorption of Basic Yellow 28 dye onto an iron organo–inorgano pillared clay and two Hydrous Ferric Oxide, Journal Colloid Interface Science 395 (2013) 212–216.

Zhang.G, Wub.T, Li.Y , Huang.X, Wanga.Y, Wang.G, Sorption of humic acid to organo layered double hydroxides in aqueous solution, Chemical Engineering Journal 191 (2012) 306–313.

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

Zhao.H, Nagy.K.L, Dodecyl sulfate–hydrotalcite nanocomposites for trapping chlorinatedorganic pollutants in water, Journal Colloid and Interface Science 274 (2004) 613–624.

Zhou.Y,Jin.X.Y, Lin.H,Chena.Z.L, Synthesis,characterization and potential application of organobentonite in removing 2,4-DCP from industrial wastewater, Chemical Engineering Journal 166 (2011) 176–183.

Zhou.L, Monreal.,C.M, Xu.S, Mc Laughlin.N.B, Zhang.H, Hao.G,Liu.J, Effect of bentonite-humic acid application on the improvement of soil structure and maize yield in a sandy soil of a semi-arid region, Geoderma 338(2019)269-280.

Zhou.W, Wang.C, Liu.Y, Zhang.W,Chen.Z, Layereddouble hydroxides based ion exchange extraction for high sensitive analysis of non-steroidal anti-inflammatory drugs ,Journal Chromatogr.A 1515(2017) 23-29.

Zhu. X, He. J, Su. S, Zhang. X, Wang. F, Concept model of the formation process of humic acid–kaolin complexes deduced by trichloroethylene sorption experiments and various characterizations, Chemosphere 151(2016) 116–123.