

UNIVERSITE DE BLIDA 1

Faculté de Technologie Département

De Génie des Procédés

Thèse de doctorat D-LMD

En Génie des Procédés

Spécialité : Génie des Matériaux

Elaboration de variantes d'hydroxydes doubles lamellaires : Application à l'eau de mer et aux eaux saumâtres ;

Par

M^{me} : Mounira ELHACHMI-AMAROUCH

Devant le jury composé de :

Mr. Ali AOUABED	Professeur, U. de Blida 1	Président
M ^{me} Zoubida CHEMAT	Professeur, U. de Blida 1	Directrice de thèse
Mr. Derradji CHEBLI	Professeur, U. de Ferhat Abbas Sétif	Co-directeur de thèse
M ^{me} Nadjat TAOUALIT	M.C.A, U. de Blida 1	Examinatrice
M ^{me} Naima BOUCHENAFSA-SAIB	Professeur, U. de Blida 1	Examinatrice
Mr. Othmane BENKORTBBI	Professeur, U. de Yahia Farés Médéa	Examineur

Blida, 18 juin 2023

ملخص

يركز هذا البحث على تطوير مادة جديدة، طين أنيوني من عنصرين وأربعة عناصر من الهيدروكسيد المزدوج الطبقات المكلسة واختبار فعاليتها في إزالة النترات والفوسفات وفي تليين المياه المالحة. تم إعداد HDLs باستخدام طريقة الترسيب المشترك بدرجة حموضة ثابتة. أظهرت نتائج التحاليل بواسطة التحليل الطيفي DRX و IRTF والمساحة السطح المحددة (BET) وتحليل MEB أن HDLs المعدة لها بنية بلورية أظهرت نتائج امتصاص النترات والفوسفات فعالية HDLs المكلسة مقارنة بالغير مكلسة. تتمتع MgZnCoAl-C بقدرة إزالة النترات تبلغ 51.05 mg/g أكثر أهمية من HDLs الأخرى المكلسة. علاوة على ذلك، فإن ZnAl-C تمتاز الفوسفات بشكل أفضل بكمية تساوي 62.94 mg/g. يتم وصف حركية الامتزاز بالنسبة الأيونين من خلال نموذج pseudo-second order. لفهم آليات التفاعل بين MgZnCoC والنترات بشكل أفضل، تم استخدام نماذج الفيزياء الإحصائية لتحديد عدد الجزيئات المدمصة لكل موقع، وكثافة مواقع الاستقبال، والكمية المدمصة عند التشبع، وتركيز التشبع وطاقة الامتصاص المولي. كشفت النمذجة بواسطة الفيزياء الإحصائية أن النموذج أحادي الطبقة مع موقعين ملزمين يظهر أداءً أفضل ايزوثيرم الادمصاصية. تشير الدراسة الديناميكية الحرارية للإيزوثيرمات إلى أن عمليات الادمصاص للأيونين المدروسين تلقائية و تغيير في محتوى الحرارة موجب مما يشير إلى امتصاص الحرارة العملية الادمصاص. من ناحية أخرى، أظهرت نتائج ادمصاص أيونات الكالسيوم والمغنيسيوم كفاءة ZnAl-C بكميات ادمصاص تساوي 212.5 mg/g و 121.4 mg/g على التوالي للتركيزات الأولية 200 mg/l. تشير القيم السلبية لتباين قيم الإنتروبيا إلى عملية ادمصاص طاردة للحرارة وتلقائية. أخيراً، فإن نتائج تخفيف المياه الملوحة مثيرة جداً للاهتمام نظراً لأن كفاءة الإزالة تتراوح بين 45% و 76.27% لأيونات Ca^{2+} و Mg^{2+} على التوالي.

الكلمات المفتاحية: الادمصاص؛ هيدروكسيد مزدوج الطبقات؛ النترات؛ الفوسفات؛ الفيزياء الإحصائية؛ و المياه الملوحة.

ABSTRACT

This research focuses on the development of a new material, an anionic clay-based layered double hydroxide composed of two and four elements. It aims to test its performance in the elimination of nitrates and phosphates from groundwater, as well as its effectiveness as a water softener. The LDHs were prepared by using a co-precipitation method at constant pH. The results obtained through DRX analysis, FTIR spectroscopy, BET surface area as well as MEB analysis showed that these LDHs have a perfectly crystalline structure. The results for the adsorption of both the nitrates and the phosphates revealed a better performance by the calcined LDHs in relation to those of the non-calcined ones. Furthermore, our results showed that the nitrate removal capacity of the MgZnCoAl-C phase was 51,05 mg/g greater than the other calcined LDHs. In addition, we found that the ZnAl-C phase better absorbed the phosphates with an adsorption capacity of 62,94 mg/g. The kinetic adsorption of the two anions best fitted the pseudo-second order model. We used statistical physics models to better understand the reaction mechanism between the MgZnCoAl-C and the nitrates, which allowed us to quantify the number of molecules absorbed on each site, the density of the receptor sites, the amount absorbed at saturation, the saturation concentration and the molar enthalpy of adsorption. Statistical physics modelling revealed that the monolayer model with two liaison sites corresponded best with the adsorption isotherms. The thermodynamic study of the adsorption isotherms indicated that the adsorption process of the two anions under study was spontaneous and endothermic. Furthermore, the adsorption results for both the calcium and magnesium ions showed the ZnAl-C phase to be more efficient, with an adsorption of 212,5 mg/g and 121,4mg/g respectively, for the samples with an initial concentration of 200mg/l. The negative enthalpy variation suggests an exothermic and spontaneous reaction. As for their performance in softening groundwater, the results are extremely interesting since they show a removal efficiency that varies between 45% and 76,27% for the Ca^{2+} and Mg^{2+} ions respectively.

Key Words: Adsorption; Layered double hydroxide; nitrates; phosphates; statistical physics; groundwater.

RESUME

Cette recherche se concentre sur le développement d'un nouveau matériau, à base d'argile anionique type hydroxyde double lamellaire à deux et quatre éléments et tester leurs efficacités dans l'élimination des nitrates et des phosphates ainsi que dans l'adoucissement des eaux saumâtres. Les HDLs ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant. Les résultats de caractérisation par DRX, spectroscopie IRTF, surface spécifique (BET) et analyse MEB ont montré que les HDLs préparés possèdent une structure parfaitement cristalline. Les résultats d'adsorption des nitrates et des phosphates ont montré l'efficacité des HDLs calcinées par rapport non calcinées. La phase MgZnCoAl-C possède une capacité d'élimination des nitrates de 51,05 mg/g plus importante que les autres HDLs calcinés. Par ailleurs, la phase ZnAl-C adsorbe mieux les phosphates avec une quantité égale à 62,94 mg/g. Les cinétiques d'adsorption des deux anions sont décrites par le modèle pseudo-second ordre. Pour mieux comprendre les mécanismes réactionnels entre MgZnCoAl-C et les nitrates, les modèles de physique statistique ont été utilisés pour quantifier le nombre de molécules adsorbées par site, la densité des sites récepteurs, la quantité adsorbée à saturation, la concentration à saturation et l'énergie d'adsorption molaire. La modélisation par la physique statistique a révélé que le modèle monocouche avec deux sites de liaison montre une meilleure performance pour les isothermes d'adsorption. L'étude thermodynamique des isothermes indique que les processus d'adsorption des deux anions étudiés sont spontanés et endothermique. D'autre part, les résultats d'adsorption des ions calcium et magnésium ont montré l'efficacité de la phase ZnAl-C avec des quantités d'adsorption égale 212,5 mg/g et 121,4 mg/g, respectivement pour des concentration initiale égale à 200 mg/l. les valeurs négatives de la variation de l'enthalpie suggèrent un processus exothermique et spontané. Enfin les résultats d'adoucissement des eaux saumâtres s'avèrent très intéressante puisque les rendement d'élimination varient entre 45% et 76,27% pour les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} respectivement.

Mots clés : Adsorption ; Hydroxyde double lamellaire ; nitrates ; phosphates ; physique statistique ; eau saumâtre.

REMERCIEMENTS

J'adresse mes remerciements à Madame Zoubida Chemat , 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 Djerradji Chebli 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 AOUABED ALI qui a accepté de présider ce jury de thèse.

Je remercie Pr BOUCHENAFSA-SAIB Naima, Pr BENKORTBI Othmane et Dr TAOUALIT Nadjat 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 d'analyse fonctionnelle des procédés chimique à l'université de Blida 1, plus particulièrement ma chère collègue Dr MAHMOUDI Souhila pour son aide et son soutien.

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

Enfin, Je voudrais exprimer mes remerciements les plus sincères à ma famille, en particulier à mes parents pour m'avoir donné une vie si merveilleuse, à mon mari : Sofiane, à mon frère : Mohamed et ma sœur : Yasmine. Merci de toujours me faire confiance, de prendre soin de moi et de ton amour inconditionnel.

Mounira Elhachmi

TABLE DES MATIERES

RESUME	
REMERCIEMENTS	
TABLE DES MATIERES	
LISTE DES FIGURES ET TABLEAUX	
LISTE DES ABREVIATIONS	
INTRODUCTION GENERALE.....	16

1. CHAPITRE 1 . ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Introduction

1.1. Généralités sur les argiles.....	20
1.2. Les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires HDLs).....	21
1.2.1. Formule chimique et structure des (HDLs).....	21
1.2.2. Composition des feuillets : nature de M^{2+} et M^{3+}	23
1.2.3. Composition et description du domaine interlamellaire	23
1.2.4. Méthodes de synthèses des (HDLs).....	24
1.2.4.1. Co-précipitation directe.....	25
1.2.4.2. Echange anionique.....	26
1.2.4.3. Reconstruction.....	27
1.2.5. Propriétés des HDLs	28
1.2.5.1. Capacité d'échange anionique.....	28
1.2.5.2. Surface spécifique.....	28
1.2.6. Propriétés des HDL calcinés.....	28
1.2.7. Calcination des HDLs.....	29
1.2.8. Différentes applications des HDLs	29
1.3. Application des HDLs aux traitements des eaux de forage.....	33
1.3.1. Eaux de forages	33
1.3.2. Pollution des eaux de forages par nitrates	33
1.3.2.1. Origine des nitrates.....	33
1.3.2.2. Effets des nitrates	34
1.3.2.3. Pollution des eaux par nitrates	35
1.3.2.4. Elimination des nitrates par adsorption.....	35
1.3.3. Pollutions des eaux de forages par phosphates.....	38
1.3.3.1. Elimination des phosphates par adsorption	39
1.4. Application des HDLs aux traitements des eaux saumâtres	40
1.4.1. Eaux saumâtres	40
1.4.2. Principaux éléments responsables de la dureté d'eau.....	40
1.4.3. Procédés d'adoucissement des eaux	41
1.5. Adsorption	42
1.5.1. Généralités et mécanisme d'adsorption	44
1.6. Description Statistique de l'adsorption	44
1.7. Désorption (régénération)	44

2. CHAPITRE 2 : PARTIE EXPERIMENTALE

2.1. Produits	51
2.1.1. Produits chimiques	51
2.2. Protocole de Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL).....	53
2.2.1. Synthèse de MgAl-CO ₃	53
2.2.2. Synthèse de MgZnCoAl-CO ₃	53
2.2.3. Calcination des HDLs.....	54
2.3 Caractérisation structurale des HDLs synthétisées.....	54
2.3.1. Diffraction de rayons X.....	54
2.3.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	54
2.3.3. Analyse texturale par adsorption d'azote	54
2.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB).....	56
2.3.5. Détermination des points isoélectriques (points de zéro charge, pH _{pzc}).....	56
2.4. Protocole expérimentale pour l'étude d'adsorption des ions (NO ₃ ⁻), (PO ₄ ⁻³), (Mg ²⁺) et (Ca ²⁺) sur les HDLs	57
2.4.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires.....	58
2.4.1.1. Effet de la température.....	58
2.4.1.2. Effet du pH de la solution	58
2.4.1.3. Effet de la calcination des HDLs.....	59
2.5. Protocole expérimental de détermination des cinétique d'adsorption	59
2.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	60
2.6. Protocole expérimental de détermination des isotherme d'adsorption	61
2.6.1. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	62
2.6.1.1. Modèle de Langmuir	62
2.6.1.2. Modèle de Freundlich	62
2.6.1.3. Modèle de Sips.....	63
2.7. Analyse de la physique statistique.....	63
2.7.1. Modèle monocouche avec un site de liaison (M1)	64
2.7.2. Modèle monocouche avec deux sites de liaison (M2)	64
2.7.3. Modèle monocouche avec trois sites de liaison (M3)	64
2.8. Désorption et régénération des composites	65
2.9. Traitements des effluents réels	65
2.9.1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux de forage	66
2.9.2. Caractéristiques physico-chimiques des eaux saumâtres	67

3. CHAPITRE 3 CARACTERISATION DES HYDROXYDE DOUBLE LAMILLAIRES

Introduction	71
3.1. Diffraction de rayons X (DRX)	71
3.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	75
3.3. Analyse texturale par adsorption d'azote	78
3.4. Analyse microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	80
3.5. Points isoélectriques des HDLs.....	83
Conclusion	85

4. CHAPITRE 4. ETUDE D'ADSORPTION DES NITRATES ET DES PHOSPHATES

Introduction	87
4.1. Etude d'élimination des nitrates	87
4.1.1. Effet du pH sur l'adsorption des nitrates	87
4.1.2. Cinétique d'adsorption des nitrates sur les HDLs	89
4.1.3. Modélisation de Cinétique d'adsorption des nitrates sur les HDLs	91
4.1.4. Isotherme d'adsorption des nitrates sur les HDLs	94
4.1.5. Influence de la température sur d'adsorption des nitrates	97
4.1.6. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	98
4.1.7. Analyse de la physique statistique	99
4.1.7.1. Interprétation des paramètres n ; N_m et Q_{sat}	102
4.1.7.2. Paramètre énergétique ΔE	103
4.1.8. Régénération.....	105
Conclusion.....	106
4.2. Etude d'élimination des phosphates	107
4.2.1. Cinétique d'adsorption des phosphates sur HDLs calcinés	107
4.2.2. Isotherme adsorption des phosphates	109
4.2.3. Influence de la température sur d'adsorption des phosphates.....	111
4.2.4. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	112
4.3. Mécanisme d'adsorption des nitrates et des phosphates.....	113
4.4. Application des HDLs au traitement des eaux du forage.....	115
Conclusion	118

5. CHAPITRE 5. ETUDE D'ADSORPTION DES IONS CALCIUM ET MAGNESIUM

Introduction	122
5.1. Effet du pH sur l'adsorption des calcium et magnésium sur ZnAl-C	122
5.2. Cinétique d'adsorption des calcium et magnésium sur Zn-Al-C	123
5.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption des calcium et magnésium sur ZnAl-C	125
5.4. Isotherme d'adsorption des ions calcium et magnésium sur ZnAl-C	129
5.5. Influence de la température sur d'adsorption des ions calcium et magnésium.....	131
5.6. Etude comparative entre la capacité d'adsorption des deux ions Mg^{2+} et Ca^{2+}	133
5.7. Mécanisme d'adsorption	134
5.8. Résultats de l'étude d'adsorption des ion calcium et magnésium dans l'eau saumâtre sur ZnAl-C.....	135
Conclusion	137

CONCLUSION GENERALE

ANNEXE

PUBLICATIONS ET SEMINAIRES

LISTE DES FIGURES

Chapitre 1. Etude bibliographique

Figure 1.1. Représentation schématique d'une phase de type HDL.....	22
Figure 1.2. Schéma représentant la synthèse par co-précipitation des HDL.....	26
Figure 1.3. Représentation schématique de la propriété d'échange d'anions d'HDL.....	27
Figure 1.4. Représentation simplifiée du processus de reconstruction de Mg/Al HDL.....	27
Figure 1.5 : cycle de l'azote.....	34

Chapitre 2. Partie Expérimentale

Figure 2.1. Carte de la situation géographique de la plaine de Khemis Miliana wilaye d'Ain-Deufla	67
---	----

Chapitre 3. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

Figure 3.1. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) MgZnCoAl-CO ₃ ; (b) MgZnCoAl-C (c) MgZnCoAl-NO ₃	71
Figure 3.2. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) MgAl-CO ₃ ;(b) MgAl-C (c) MgAl-NO ₃ ; (d) MgAl-PO ₄	72
Figure 3.3. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) ZnAl-CO ₃ ;(b) ZnAl-C (c) ZnAl-PO ₄	72
Figure 3.4. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) CoAl-CO ₃ ;(b) CoAl-C.....	73
Figure 3.5. FTIR Spectra de la phase MgZnCoAl-CO ₃	75
Figure 3.6. FTIR spectra de la phase Co-Al-CO ₃	76
Figure 3.7. FTIR spectra de la phase Zn-Al-CO ₃	76
Figure 3.8. FTIR spectra de la phase Mg-Al-CO ₃	77
Figure 3.9. Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ des échantillons de MgZnCoAl-CO ₃ and MgZnCoAl-C.....	78
Figure 3.10. Isotherme d'adsorption-désorption de N ₂ des échantillons de Mg-Al-CO ₃ et Mg-Al-C.....	79
Figure 3.11. Image MEB de la phase (A) MgZnCoAl-CO ₃ ; (B) MgZnCoAl-C ; (B) spectre EDX MgZnCoAl-C	81
Figure 3.12 . Image MEB de la phase (A) MgAl-CO ₃ ; (B) MgAl-C; (C) MgAl-NO ₃ (D) spectre EDX MgAl-NO ₃	82
Figure 3.13. Points isoélectriques de MgZnCoAl-CO ₃ et MgZnCoAl-C.....	83

Chapitre 4. Etude d'adsorption des nitrates et des phosphates

Figure 4.1. L'Effet du pH des nitrates sur les HDLs calcinés et non calcinés ($C_0 = 100$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $t=6\text{h}$)	88
Figure 4.2. Cinétique d'adsorption des nitrates sur les 4 HDLs calcinés et non calcinés ($m=100$ mg, $V=100$ mL, vitesse= 200 tr/min et $T=25^\circ\text{C}$).....	90
Figure 4.3. Représentation graphique des modèles (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre et Elovich) pour l'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs non calcinées et calcinées.....	91
Figure 4.4. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticule pour l'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs calcinés et non calcinés	93
Figure 4.5. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des nitrates sur les quatre HDL calcinées et non calcinées ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$).....	95
Figure 4.6. Effet de la température sur l'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C ; ($C_0=100$ mg/L, $\text{pH}=6$).....	97
Figure 4.7. Ajustement des données des isothermes d'adsorption des nitrates nitrate sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C par le modèle M1.....	99
Figure 4.8. Ajustement des données des isothermes d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C par le modèle M2.....	100
Figure 4.9. Ajustement des données des isothermes d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C par le modèle M3.....	100
Figure 4.10. Représentation graphique des paramètres a) n_1 et n_2 ; b) N_{m1} et N_{m2} ; c) $Q_{\text{sat}1}$ et $Q_{\text{sat}2}$ à différentes température ; d) estimation énergétique d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-C	104
Figure 4.11. Représentation graphique des paramètres a) n_1 et n_2 ; b) N_{m1} et N_{m2} ; c) $Q_{\text{sat}1}$ et $Q_{\text{sat}2}$ à différentes températures ; d) estimation énergétique d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3	105
Figures 4.12. Histogramme de la régénération des MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$).....	106
Figure 4.13. Cinétiques d'adsorption des phosphates sur ZnAl-C ; MgAl-C ; CoAl-C et MgZnCoAl-C ; ($\text{pH}=7$, $[\text{P}] = 100$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$).....	107
Figure 4.14. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticule pour l'adsorption des phosphates sur HDLs calcinés.....	108
Figure 4.15. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des phosphates sur HDL calcinée ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$).....	109
Figure 4.16. Effet de la température sur l'adsorption des phosphates sur ZnAl-C	111
Figure 4.17. Détermination des paramètres thermodynamiques.....	112
Figure 4.18. Diagramme schématique des mécanismes possibles pour l'adsorption des phosphates par la phase ZnAl-C	113
Figure 4.19. Diagramme schématique des mécanismes possibles pour l'adsorption des nitrates par la phase MgZnCoAl-C	114
Figure 4.20. Rendement d'élimination des nitrates et des phosphates de l'eau du forage par MgZnCoAl-C et ZnAl-C	115

Chapitre 5. Etude d'adsorption des ions calcium et magnésium

Figure 5.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ion Ca^{2+} et Mg^{2+} sur ZnAl-C (m=1 g/l ; $C_0=100\text{mg/l}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$).....	121
Figure 5.2. Cinétique d'adsorption des ions magnésium sur ZnAl-C (m=100mg, V=100mL, $C_0=5-400$ mg/l, pH=6,09, T=25°C).....	123
Figure 5.3. Cinétique d'adsorption des ions calcium sur ZnAl-C (m=100mg, V=100mL, $C_0=5-400$ mg/l, pH=6,09, T=25°C).....	123
Figure 5.4. Représentation graphique des modèles (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre et Elovich) pour l'adsorption des ions Mg^{2+} sur ZnAl-C.....	124
Figure 5.5. Représentation graphique des modèles (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre et Elovich) pour l'adsorption des ions Ca^{2+} sur ZnAl-C.....	125
Figure 5.6. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticule pour l'adsorption des ions Mg^{2+} sur ZnAl-C.....	125
Figure 5.7. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticule pour l'adsorption des ions Ca^{2+} sur ZnAl-C.....	126
Figure 5.8. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des ions Mg^{2+} sur ZnAl-C. (m=100mg, V=100mL, pH=6,09, T=25°C).....	128
Figure.5.9. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des ions Ca^{2+} sur ZnAl-C. (m=100mg, V=100mL, pH=6,09, T=25°C).....	128
Figure 5.10. Effet de la température sur l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C. (m=100mg, V=100mL, $C_0=200$ mg/l, pH=6,09, T=25°C).....	131
Figure 5.11. Histogrammes montrant le rendements d'élimination des ions calcium et magnésium sur ZnAl-C dans un mélange binaire ($C_0 = 200$ g/L pour les deux cations)....	132
Figure 5.12. Diagramme schématique des mécanismes possibles pour l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par la phase ZnAl-C.....	133

LISTE DES TABLEAUX

Chapitre 1 .Etude bibliographique

Tableau 1.1 : étude comparative d'adsorption des différents polluants par HDL.....	30
Tableau 1.2 Adsorption des ions nitrates par différents matériaux.....	36

Chapitre 2. Partie Expérimentale

Tableau 2.1. Les produits chimiques utilisés.....	52
Tableau 2.2. Sources de préparation des solutions mères et méthodes de dosage utilisées.....	57
Tableau 2.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du forage de la région El Asnam...	66
Tableau 2.4. Différents paramètres mesurés sur site de l'eau saumâtre de Khemis Meliana.....	68

Chapitre 3. Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

Tableau 3.1. Paramètres de maille des phases non calcinées des HDLs synthétisées.....	74
Tableau 3.2. Les propriétés texturales des échantillons de Mg-Al-CO ₃ ; Mg-Al-C ; MgZnCoAl-CO ₃ et MgZnCoAl-C.....	80
Tableau 3.3. Les points isoélectriques (Ph _{PZC}) des HDLs.....	84

Chapitre 4. Etude d'adsorption des nitrates et des phosphates

Tableau 4.1. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs . (C ₀ =100 mg/L, T=25°C, pH=6).....	92
Tableau 4.2. Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliqué à la cinétique d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs calcinés et non calcinés.....	94
Tableau 4.3. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des nitrates.....	96
Tableau 4.4. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatifs à l'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO ₃ et MgZnCoAl-C.....	98
Tableau 4.5. Les paramètres de la physique statistique des trois modèles M1, M2 et M3.....	101
Tableau 4.6. Constantes des différentes modélisations de la cinétique d'adsorption des phosphates sur HDLs calcinées.....	109
Tableau 4.7. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des phosphates.....	110
Tableau 4.8. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatifs à l'adsorption des nitrates sur ZnAl-C.....	112
Tableau 4.9. Valeurs des paramètres réactionnels pris dans l'élimination des nitrates et des phosphates.....	115

Tableau 4.10. Résultats de rétention des nitrates et phosphates dans l'eau u forage	116
--	-----

Chapitre 5. Etude d'adsorption des ions calcium et magnésium

Tableau.5.1. Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire relatifs à l'adsorption des ions Mg^{+2} et Ca^{2+} par l'HDL ZnAl-C	126
--	-----

Tableau 5.2. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+}	129
--	-----

Tableau 5.3. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatifs à l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C.....	131
---	-----

Tableau 5.4. Résultats de l'adsorption des ions calcium et magnésium présents dans l'eau saumâtre sur ZnAl-C.....	135
--	-----

NOTATIONS Et ABREVIATIONS

Abs	Absorbance
a_m	Surface occupée par N_2 (0.1627 nm^2 /molécule d'azote)
AIC	Critère d'information Akaike
C	Concentration d'adsorbât à un temps donné (mg/L).
C_e	Concentration de l'adsorbât dans la solution à l'équilibre(mg/L).
C_0	Concentration initiale d'adsorbât en solution (mg/L).
$C_{1/2}$	Concentration à la moitié saturation (mg/L)
CEA	Capacité d'échange anionique
CoAl-CO ₃	CoAl non calcine
CoAl-C	CoAl calcine
DO	Densité optique
DRX	Diffraction des rayons X
HDL	Hydroxydes double lamellaires
IR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
K_L	Constante de Langmuir (L/mg).
K_1	Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (g/mg.min)
K_2	Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min)
K_d	Constante de diffusion intraparticule (mg/g.min ^{0.5})
K_L	Constante d'équilibre
K_F	Coefficient de Freundlich
K_s	Constante d'équilibre de Sips (L/mmol)
MgAl-CO ₃	MgAl non calciné
MgZnCoAl-CO ₃	MgZnCoAl non calciné
MgAl-C	MgAl calcine
MgZnCoAl-C	MgZnCoAl calciné
MEB	Microscopie électronique à balayage

m	Masse d'adsorbant (g)
M1	Modèle monocouche avec un site de liaison
M2	Modèle monocouche avec deux sites de liaison
M3	Modèle monocouche avec trois sites de liaison
n_1	nombre de molécules adsorbées par site
n	Affinité du soluté pour l'adsorbant
N_A	Constante (nombre d'Avogadro)
N_m	densité du site récepteur (mg/g)
OMS	Organisations mondiale de la santé
PZC	Points isoélectriques (points de zéro charge)
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
R^2	Coefficient de détermination
Q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g)
Q_m	Capacité d'adsorption maximale (mg/g)
Q_t	Capacité d'adsorption au temps t (mg/g)
S_{BET}	Surface spécifique (m ² /g)
S_{ext}	Surface externe (m ² /g)
R	Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol.K)
TH	Titre hydrotimétrique
T	Température (K).
t	temps
UV	Ultra-violet.
ZnAl-CO ₃	ZnAl non calcine
ZnAl-C	ZnAl calcine
α	Coefficient d'Elovich
ΔH°	Variation de l'enthalpie (kJ/mol).
ΔS°	Variation de l'entropie (J/mol.K).
ΔG°	Variation de l'enthalpie libre (kJ/mol)

INTRODUCTION GENERALE

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), également appelés composés de type « hydrotalcite », sont des argiles anioniques bidimensionnelles [1]. En raison de leur capacité d'échange ionique, leur structure lamellaire très variée et autres propriétés physico-chimiques intéressantes, les HDL ont fait l'objet de nombreuses applications dans divers domaines comme supports et précurseurs en catalyse, adsorbants, stabilisateurs de médicaments et conducteurs ioniques [2] [3]. Récemment, plusieurs travaux ont porté sur l'utilisation des HDL dans l'élimination de divers polluants nuisibles, tels que : les phosphates, les nitrates les fluorures, les chromates, etc [4] [5]

Les HDL peuvent retenir les oxyanions par combinaison de trois mécanismes, à savoir : adsorption en surface, échange anionique avec l'interfeuillet et reconstruction de la structure des HDL calcinés par « effet mémoire ». Le dernier mécanisme a lieu lorsque les HDL sont calcinés (transformés en oxydes métalliques), puis réhydratés dans une solution aqueuse. Les anions sont intercalés et le solide reconstruit sa structure lamellaire [6]. Plusieurs études ont montré que les HDL calcinés sont plus efficaces que ceux non calcinés, car les carbonates dans les HDL non calcinés sont difficiles à déplacer par les autres anions.

L'importance de l'eau dans l'économie humaine ne cesse de croître et l'approvisionnement en eau potable devient ainsi de plus en plus difficile, tant en raison de l'accroissement de la population et de son niveau de vie que du développement accéléré des techniques industrielles modernes. De plus, les insuffisances existantes dans la protection des eaux naturelles face aux nombreuses pollutions peuvent contribuer à la dégradation de la qualité de ces eaux et à l'augmentation de certains micropolluants minéraux et organiques indésirables dans les eaux destinées à la consommation [7].

Les pratiques de fertilisation intense des sols dans certaines plaines agricoles et les rejets d'effluents industriels et domestiques ont augmenté la teneur en nitrates et en phosphates des eaux naturelles [8].

D'un autre côté, l'eau dure a causé de graves problèmes aux unités industrielles, installations agricoles et domestiques utilisant l'eau naturelle en raison de sa haute teneur en ions minéraux tels que le calcium et magnésium, qui peut entraîner des dépôts de tartre sur les parois des équipements. La formation de tartre par conséquent provoque le blocage du tuyau et réduit

l'efficacité du transfert de chaleur des équipements, conduisant finalement à la défaillance de l'équipement [9]. En outre, la forte concentration d'ions calcium et ions de magnésium dans l'eau potable peut catalyser la formation de sous-produits indésirables tels que l'ammoniac [10].

Par conséquent, l'adoucissement de l'eau est un processus visant à éliminer l'excès des cations de calcium et de magnésium ainsi que d'autres minéraux qui durcissent l'eau. L'adoucissement est un procédé de prétraitement très important pour produire une eau appropriée pour toutes les applications.

A cette fin de nombreuses techniques ont été utilisées aujourd'hui pour obtenir de l'eau douce à partir de l'eau saumâtres, par exemple la distillation, la séparation membranaire ou l'adsorption [11]. Parmi ces méthodes de traitement, l'adsorption est considérée comme l'une des technologies les plus attractives. Le principe de traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant. L'adsorbant le plus largement utilisé est le charbon actif. Cependant, son coût onéreux a incité les chercheurs à développer de nouveaux adsorbants à base de matériaux naturels, moins coûteux, plus facile.

Dans le but de trouver un solide ayant une capacité d'adsorption importante, non polluant, peu onéreux et facile d'utilisation, nous nous sommes fixés comme principal objectif de thèse le développement de matériaux innovants à base d'argile anionique type d'hydroxyde double lamellaires, pour l'élimination des nitrates et des phosphates ainsi dans l'adoucissement des eaux saumâtres.

Ce manuscrit est divisé en cinq chapitres. Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique qui nous permettra de mieux positionner notre problématique. Nous présentons dans cette partie, des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires, l'adsorption et les polluants étudiés, ensuite nous détaillerons la pollution des eaux forage par les nitrates et les phosphates. Nous exposons aussi les différents travaux effectués dans le domaine d'élimination de ces polluants. De plus nous parlons sur l'adoucissement des eaux saumâtres.

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

Le troisième chapitre rassemble les résultats concernant les caractérisations des HDLs synthétisés par la diffraction des rayons X (DRX), surfaces spécifiques (BET), spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) et la microscopie électronique à balayage (MEB).

Le quatrième chapitre est consacré à l'adsorption des nitrates et des phosphates, sur les HDLs synthétisés. En premier lieu, une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres (pH, le temps de contact et la température). Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales adéquates pour le traitement des eaux de forage contaminé.

Dans un dernier chapitre, nous nous sommes intéressés à l'adoucissement des eaux saumâtres par l'étude d'adsorption des ions calcium et magnésium sur les HDLs choisis. Cette thèse est terminée par une conclusion et la présentation de perspectives.

Références

- [1] D. Wan, Y. Liu, S. Xiao, J. Chen, J. Zhang, Uptake fluoride from water by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite: Mg/Al ratio effect on its structure, electrical affinity and adsorptive property, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 469 (2015) 307–314.
- [2] J. Pasel, P. Käßner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, R. Dziembaj, H. Papp, Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃, *Applied Catalysis B: Environmental*. 18 (1998) 199–213.
- [3] L. Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, PhD Thesis, Limoges, 2016.
- [4] T. Hongo, H. Wakasa, A. Yamazaki, Synthesis and adsorption properties of nanosized Mg-Al layered double hydroxides with Cl⁻, NO₃⁻ or SO₄²⁻ as interlayer anion, *Materials Science-Poland*. 29 (2011) 86–91.
- [5] S.-L. Wang, C.H. Liu, M.K. Wang, Y.H. Chuang, P.N. Chiang, Arsenate adsorption by Mg/Al-NO₃ layered double hydroxides with varying the Mg/Al ratio, *Applied Clay Science*. 43 (2009) 79–85.
- [6] L. Yang, Z. Shahrivari, P.K. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Removal of trace levels of arsenic and selenium from aqueous solutions by calcined and uncalcined layered double hydroxides (LDH), *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 44 (2005) 6804–6815.
- [7] A. Ouakouak, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra, 2017. <http://thesis.univ-biskra.dz/2898/> (accessed January 26, 2023).
- [8] I. Nemeth, Devenir de l'azote sous irrigation gravitaire. Application au cas d'un périmètre irrigué au Mexique, PhD Thesis, Doctorat Sciences de la terre et de l'eau, Université Montpellier II, 2001.
- [9] T. Xiong, X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, K. Xi, X. Cao, G. Zeng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly (m-phenylenediamine) composite, *Chemical Engineering Journal*. 366 (2019) 83–91.
- [10] S. Navalon, M. Alvaro, H. Garcia, Ca²⁺ and Mg²⁺ present in hard waters enhance trihalomethane formation, *Journal of Hazardous Materials*. 169 (2009) 901–906.
- [11] Z. Xue, Z. Li, J. Ma, X. Bai, Y. Kang, W. Hao, R. Li, Effective removal of Mg²⁺ and Ca²⁺ ions by mesoporous LTA zeolite, *Desalination*. 341 (2014) 10–18.

Chapitre 1

Etude bibliographique

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons des généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires. Nous rappellerons succinctement leurs propriétés et leurs applications dans différents domaines, notamment celles liées aux propriétés d'adsorption et d'échange d'ion. Ensuite, nous présenterons des définitions sur deux polluants inorganiques notamment les nitrates et les phosphates. Nous présenterons l'impact de ces polluants sur la santé humaine et l'environnement, et leurs teneurs maximales fixées par la réglementation. D'autre part nous décrivons les ions responsables de la dureté de l'eau spécialement (les ions calcium et magnésium). Nous citerons également les différentes méthodes conventionnelles appliquées au traitement de ces eaux polluantes. Enfin nous présentons des généralités sur la technique des dépollutions utilisés dans cette thèse l'adsorption.

1.1. Généralités sur les argiles

Les argiles ont été employées par l'homme pendant des siècles dans différents domaines. Elles possèdent différentes compositions chimiques et une morphologie lamellaire [1]. Les argiles sont divisées en deux groupes principaux, à savoir les cationiques comme les smectites ; la bentonite et les anioniques dont la famille la plus importante sont les hydrotalcites [2].

Les argiles peuvent être classées en deux grandes familles :

- Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire[3].

- Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables au laboratoire depuis 1942. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau[4,5].

Le travail de cette thèse va porter sur la synthèse de différentes variantes d'argiles anioniques.

1.2. Les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires HDLs)

Ces dernières années, les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) ont fait l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques, et électrochimiques et leurs utilisations dans plusieurs domaines [6]. Les recherches actuelles visent essentiellement à la préparation de nouveaux composés ou la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation [7].

1.2.1. Formule chimique et structure des (HDLs)

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent une famille de composés formés par un empilement de feuillets de type brucitique $Mg(OH)_2$. La structure de la brucite correspond à une superposition de feuillets plans d'octaèdres $Mg(OH)_6$ dont le centre est occupé par les cations divalents Mg^{2+} et les sommets par les ions OH^- . Les octaèdres sont liés entre eux par leurs arêtes et chaque ion hydroxyde est partagé entre trois octaèdres [8], formant ainsi un feuillet infini. Dans chaque feuillet, une fraction de l'élément métallique divalent est substituée par un métal trivalent, cela induit un excédent de charges positives [9]. Pour compenser l'excès de charge, des anions hydratés s'insèrent dans les espaces interfoliaires et permettent l'électroneutralité de l'édifice minéral. Une telle représentation structurale de la phase HDL est donnée sur la Figure 1.1.

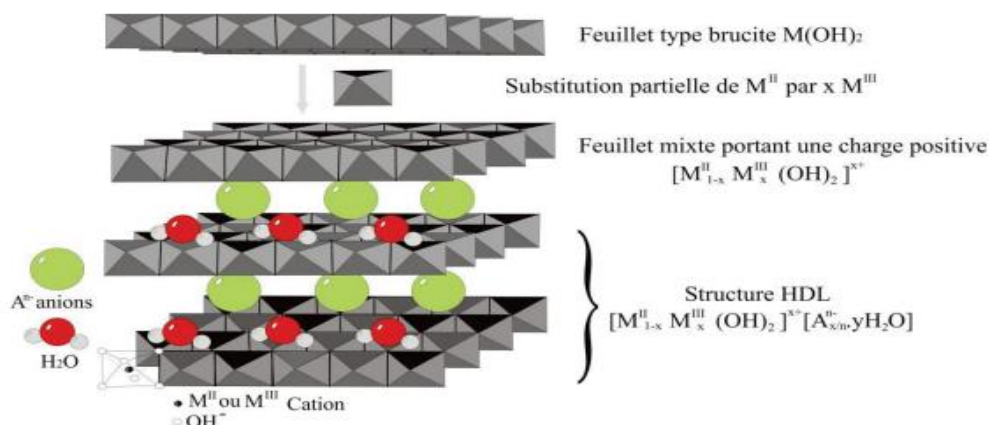
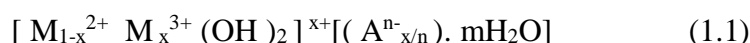


Figure 1. 1. Représentation schématique d'une phase de type HDL.

D'une façon générale, les HDL présentent la formule chimique suivante [10]



Où M^{2+} et M^{3+} : représentent respectivement les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, A^{n-} : représente l'anion compensateur intercalé de valence n , situé dans l'espace interfoliaire, les anions compensateurs les plus souvent rencontrés sont Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} [11], et le plus commun c'est l'anion CO_3^{2-} ; n : la charge d'anion, m : le nombre de molécules d'eau avec $m = 1 - \frac{3}{x}$; x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est définie comme $x = \frac{M^{3+}}{M^{2+} + M^{3+}}$, la valeur de x varie de 0,20 à 0,36 [12]. La charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R (le rapport molaire des cations $R = \frac{M^{2+}}{M^{3+}}$ qui varie généralement entre 1 et 5) [13].

Dans les hydroxydes doubles lamellaires, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent, générant ainsi une charge positive. L'excès de charge est neutralisé par la formation d'une structure lamellaire dans laquelle les couches positives ordonnées sont séparées les unes des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent. L'électroneutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables (A^{n-}) accompagnés par des molécules d'eau ($m H_2O$) [14].

La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets. Elles sont généralement plus fortes que les forces de cohésion entre feuillets [15].

1.2.2. Composition des feuillets : nature de M^{2+} et M^{3+}

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres $M(OH)_6$ qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie[6].

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'Hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite[16].

Parmi ces métaux qui peuvent être associés :

- Métaux divalents : Cu^{2+} ; Mn^{2+} ; Mg^{2+} ; Fe^{2+} ; Co^{+2} ; Ni^{2+} ;
- Métaux trivalents : Al^{3+} ; Cr^{3+} ; Fe^{3+} ;

1.2.3. Composition et description du domaine interlamellaire

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets.

Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau [17,18].

Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, soit par une réaction d'échange, soit par une réaction de coprécipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation de carbonates.

L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens $\text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$ pour les anions divalents $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-}$ [19]. Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [20]. L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace inter-feuillets

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [21]:

- Oxo anions : CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , NO_3^{2-} , ClO_4^- ...
- Halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{NiCl}_4)^{2-}$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{PbCl}_4)^{2-}$...
- Cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- hétéropolyoxo métalates : $(\text{PM}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, ...
- ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- oxométallates: chromate, vanadate, molybdate...
- anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonateacrylate et polyacrylate, sulfonate...

De façon générale, l'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

1.2.4. Méthodes de synthèses des (HDLs)

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées par la communauté scientifique durant ces dernières années. Les HDLs peuvent être synthétisées par diverses techniques [13]. Par la suite trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées.

1.2.4.1. Co-précipitation directe

C'est la méthode de synthèse la plus utilisée [22]. Les cations métalliques sont simultanément précipités sous la forme d'hydroxyde en présence d'une solution basique à pH constant. Les sels d'anions à intercaler sont initialement introduits en excès dans un réacteur. A la fin de l'addition des sels métalliques, le précipité est laissé pour mûrissement quelques heures à plusieurs jours, l'HDL est récupéré après centrifugation et lavé à l'eau déminéralisée et décarbonatée. Un traitement hydrothermal peut être effectué afin d'améliorer la cristallinité. Le principe de la synthèse par co-précipitation repose sur la condensation de l'hexa-aqua complexes des cations en solution pour former des couches de type brucite avec une distribution de deux cations métalliques et des anions interfoliaires solvatés[23].

Afin d'obtenir des phases HDL bien cristallisées, certains paramètres expérimentaux devraient être particulièrement contrôlés et optimisés, comme le pH, la température, la concentration des sels métalliques et la concentration de la solution alcaline, la vitesse d'addition des réactifs ainsi que le temps de vieillissement.

Le vieillissement du précipité a pour rôle d'améliorer la cristallinité des matériaux obtenus. Dans la co-précipitation parfois il y a formation des phases mixtes des hydroxydes ou la contamination de précurseur par les solutions de sels mixtes. Dans certains cas, des matériaux intercalés amorphes sont obtenus [24].

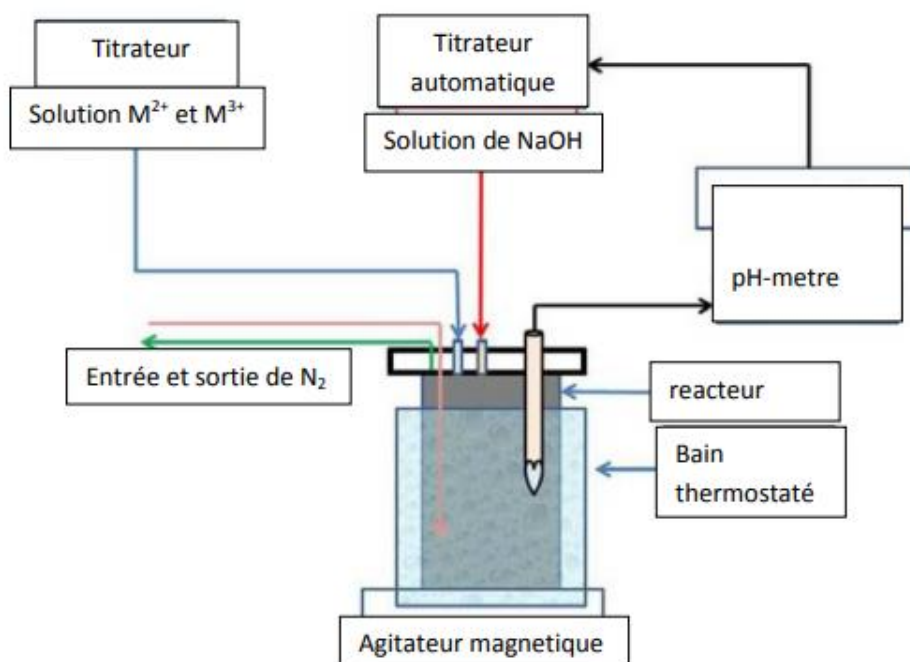


Figure 1.2. Schéma représentant la synthèse par co-précipitation des HDL [25].

1.2.4.2. Echange anionique

Cette méthode est basée sur les propriétés d'échange d'anions dans les HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonate s'intercalant préférentiellement [26].

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [26]. Cette affinité diminue en effet dans la série : $CO_3^{2-} \gg Cl^- > NO_3^-$ [27].

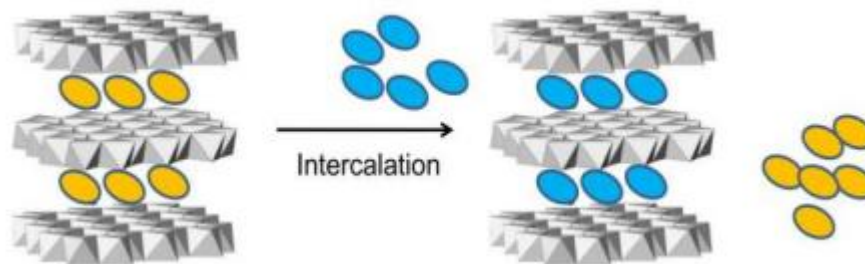


Figure 1.3 . Représentation schématique de la propriété d'échange d'anions d'HDL[28].

1.2.4.3. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et de former des oxydes mixtes ; l'anion est dégradé dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de « l'effet mémoire » des HDL. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO_2 , se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL[29]. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination. Pour la phase MgAl-CO_3 , CARLINO[28] préconise une calcination lente avec une montée en température de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée[30].

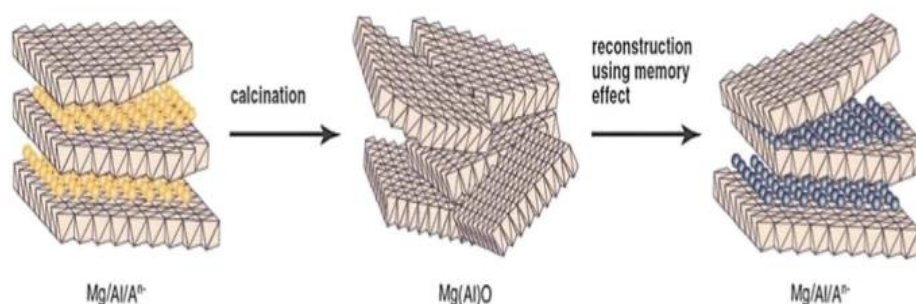


Figure 1.4. Représentation simplifiée du processus de reconstruction de Mg/Al HDL[31].

1.2.5. Propriétés des HDLs

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydroxydes doubles lamellaires et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications sont résumées comme suit :

1.2.5.1. Capacité d'échange anionique

A cause de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique notée (c.e.a) [32]. Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole/g [33].

1.2.5.2. Surface spécifique

La porosité et la surface spécifique des HDL sont des paramètres très importants en raison de leurs applications potentielles comme adsorbants ou/et catalyseurs. Les HDL possèdent une surface spécifique importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinés, en littérature, varient entre 50 – 80 m² /g alors qu'elles dépassent 100 m² /g pour les phases calcinés [34].

1.2.6. Propriétés des HDL calcinés

Les composés dérivés des HDL calcinés possèdent les propriétés suivantes[35] :

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant largement utilisée en catalyse.
- Formation d'oxydes de métaux mixtes homogènes (solution solide d'oxydes de métaux) avec une taille cristalline très petite (de l'ordre de quelques μm), conférant une surface spécifique élevée. Ils sont également stables en traitement thermique.
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit modérément calciné est mis en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler.

En raison de ces propriétés, les HDLs ont été étudiées en tant qu'adsorbants potentiels pour les systèmes aqueux contenant des espèces anioniques toxiques.

1.2.7. Calcination des Hdls

La calcination des phases (HDL) conduit à leurs déshydratations puis à leurs déshydroxylation qui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent généralement sous forme de l'oxyde du métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures justes supérieures à la déshydroxylation des HDL. On obtient alors un mélange divisé d'oxydes des métaux divalent et trivalent; il a été dans certains cas mis en évidence l'existence d'une phase de type spinelle mal organisée plus riche en métal divalent que celle cristallisant à température élevée[36,37].

1.2.8. Différentes applications des HDLs

La structure, la morphologie, la variabilité chimique, et l'ensemble des propriétés précédemment évoquées explique l'intérêt porté aux HDL dans des applications très diverses. Les premières utilisations de HDL furent dans l'industrie chimique[38] comme catalyseurs basiques, catalyseurs redox, support de catalyseur [39] [40] et comme échangeurs d'anions dans les applications pharmaceutiques en tant qu'agents antiacides ou anti-pepsiniques [18] [41] [42]. Les HDLs sont aussi utilisés dans des procédés industriels en tant que stabilisateurs de PVC, retardateurs de flammes [43,44], ainsi que dans des procédés de remédiation environnementale en tant que piège des polluants tels que nitrate, phosphate, chromate [45] [46] [47] ou d'autres polluants organiques comme les pesticides et les herbicides [48].

Tableau 1.1 : étude comparative d'adsorption des différents polluants par HDL.

Adsorbants	Polluants	pH	Qe(mg/g)	Références
Mg-Fe-CO ₃	Acide humique	9	69	Bouarouri et al [49]
MgNiAl-CO ₃	méthyl orange	8	375 mg/g	Zaghouane-Boudiaf et al [50]
MgFe-CO ₃	Rouge Congo	-	104,6 mg/g	Ahmed et al [51]
Zn/Al/CO ₃	Nitrates	6	34,34	Islam M et al [52]
Mg-Al-CO ₃	Phosphates	3	71,2	Novillo et al [53]
Mg-Al-Cu-Fe-HDL	Acide rouge 66	6,87	34,38	Intissar Harizi et al [54]
ZnMgNiAl-CO ₃	dodécylbenzènesulfonate de sodium	7	212,5	Tiar et al [55]
Fe ₃ O ₄ /FeMoS ₄ /MgAl-LDH	Pb (II) Cd (II) Cu (II)	5	Pb=190,75 Cd=140,50 Cu=110,28	Elham Sadati Behbahani et al [56]
biochar-MgAl-HDL	Phosphates	4	177,97	Omar Alagha et al [47]
	Nitrates	6	28,06	

Le tableau 1.1. Regroupe les différentes variantes des HDLs utilisés comme matériau adsorbants durant ces dernière dix années (2010-2021) par la communauté scientifique.

Bouarouri et al (2020) ont préparé un hydroxyde double lamellaire de type Mg-Fe-SDS pour éliminer l'acide humique, l'adsorption est effectuée à pH=10. L'étude a conclu que la cinétique d'adsorption correspond au modèle de pseudo-premier-ordre, avec une capacité d'adsorption de Qe=69 mg/g et une énergie d'activation Ea=28,32 kJ/mol.

L'adsorption du méthyl orange (MO) a été étudiée par Zaghouane-Boudiaf et al., (2012) sur une hydrotalcite de type MgNiAl-CO₃ calcinée et non calcinée. L'étude a conclu que la phase

calcinée possède une grande capacité d'adsorption (375 mg/g) à pH=8 par rapport à la phase non calcinée.

De plus, Ahmed et Gasser (2012) ont préparé un hydroxyde double lamellaire de type MgFe-CO₃ 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-CO₃ est particulièrement efficace pour l'élimination du CR. L'adsorption du CR sur MgFe-CO₃ 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.

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-CO₃).

D'autre part, Islam M et al (2010) ont trouvé un taux d'élimination du nitrate de 85,5 % dans des conditions neutres, en utilisant 0,3 g de HDL dans 100 ml de solution de nitrate ayant une concentration initiale de 10 mg/L. la cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle de pseudo-premier ordre. Le modèle de Langmuir est le modèle qui décrit mieux les résultats expérimentaux des isothermes d'adsorption.

De plus, Novillo et al (2014) ont évalué les propriétés d'adsorption du phosphate en Mg/Al (HDL), Cette étude a permis de déterminer que les conditions optimales sont pH =3 et 0,6 g/L HDL. Les expériences cinétiques ont indiqué que les modèles cinétiques qui décrivent le mieux l'adsorption du phosphate sur les HDL sont les modèles d'ordre pseudo-seconde et de diffusion intraparticule. Les isothermes d'équilibre ont montré que l'adsorption de phosphate par Mg/Al HDL était en accord avec le modèle de Freundlich avec des constantes de $\log KF = 1,84$ et $1/n = 0,52$.

Intissar Harizi et al (2019), ont synthétisé un nouveau type d'HDL Mg–Al–Cu–Fe–CO₃ est testé leur efficacité dans l'adsorption d'un colorant anionique Acid rouge 66 (AR66). Une partie du HDL synthétisé a été calciné (HDLC) par traitement thermique à une température de 550 °C. Les résultats de l'adsorption ont révélé que le nouveau matériau était un adsorbant efficace pour AR66. Le traitement thermique du HDL a augmenté significativement la capacité d'adsorption du colorant anionique, de 125 à 920 mg g⁻¹ dans des conditions naturelles (pH naturel, température ambiante), en raison de l'augmentation de la taille des pores et aussi de l'effet de mémoire du HDLC.

Tiar et al (2014), ont étudié l'adsorption de surfactant anionique dodécylbenzène sulfonate de sodium (SDBS) sur ZnMgNiAl-CO₃ non calciné. Les résultats ont montré une capacité d'adsorption très élevée égale à 191,7 mg/g. trois modèles cinétiques d'adsorption ont été testés et le modèle du pseudo-second ordre correspond bien aux données expérimentales. Le processus de l'adsorption de SDBS sur ZnMgNiAl-CO₃ est bien décrit par le modèle de Sips .

De plus, Omar Alagha et al (2020), ont synthétisés des HDL type MgAl en utilisant le nanocomposite de biocharbon (biochar–MgAl–LDH), pour améliorer l'élimination des phosphates et des nitrates polluants des eaux usées. Les résultats ont révélé que le biochar–MgAl–LDH à une grande sélectivité et affinité d'adsorption vers le phosphate que le nitrate. La cinétique d'adsorption des deux anions a été expliquée par le modèle de pseudo-premier ordre avec un taux d'élimination plus rapide pour atteindre l'équilibre dans un temps plus court, en particulier à une concentration initiale de phosphate-nitrate plus faible. Les capacités maximales d'adsorption par monocouche de phosphate et de nitrate par le modèle non linéaire de Langmuir étaient de 177,97 mg/g et 28,06 mg/g, respectivement.

Elham Sadati Behbahani et al (2021), ont développé un nouveau type de nanocomposite reposant sur l'impact synergique du Fe₃O₄, magnétique du FeMoS₄⁻² et de l'hydroxyde double lamellaire de magnésium et d'aluminium (MgAl-LDH) utilisant le chargement du FeMoS₄⁻² sur du Fe₃O₄ protoné et adhéré à la surface du Mg/Al-LDH (Fe₃O₄/ FeMoS₄⁻² /MgAl-LDH). Le matériau a démontré une capacité d'adsorption efficace aux polluants cationiques communs (Pb (II), Cd (II) et Cu (II)).La cinétique d'adsorption est bien décrite par le modèle pseudo second ordre avec un temps de contact 60 min de temps de contact, pH de la solution à 5, 0,03 g d'adsorbant et des concentrations d'ions métalliques varient de 10 à 300 mg /l. les isothermes d'adsorption ont montré des quantités d'adsorption varies entre 190,75, 140,50 et 110,25 mg /g pour (Pb (II), Cd (II) et Cu (II) respectivement.

1.3. Application des HDLs aux traitements des eaux de forage

1.3.1. Eaux de forages

Un puits à eau ou un forage est un ouvrage de captage vertical permettant l'exploitation de l'eau d'une nappe, contenue dans les interstices ou dans les fissures d'une roche du sous-sol qu'on nomme aquifère. L'eau peut être remontée au niveau du sol soit de façon très simple grâce à un récipient (seau par exemple) soit plus facilement grâce à une pompe, manuelle ou motorisée. Les puits et les forages sont très divers, que ce soit par leur profondeur, leur volume d'eau, leur coût ou la pureté de celle-ci, justiciable ou non d'un traitement avant de pouvoir être consommée (et qu'il convient d'ailleurs de contrôler non seulement à l'achèvement des ouvrages mais régulièrement).

Ces puits sont peu à peu tombés en désuétude. Ils sont sensibles :

- Aux variations saisonnières (maximum de débit en hiver et minimum en automne) et climatiques (baisse marquée des niveaux des nappes en période de sécheresse prolongée, pouvant aller jusqu'à l'assèchement temporaire de l'ouvrage ;
- À la pollution de l'eau, principalement par les nitrates, les phosphates et les pesticides.

1.3.2. Pollution des eaux de forages par nitrates

Les eaux de forage sont contaminées par plusieurs polluants, généralement, d'origine agricole (engrais, pesticides) et de l'assainissement autonome. Pour tester l'efficacité des HDL nous avons choisi les nitrates et les phosphates comme polluants.

1.3.2.1. Origine des nitrates

L'azote est un élément chimique très répandu dans la nature. À l'état gazeux (N_2), il constitue environ 78 % de l'atmosphère terrestre. C'est un élément essentiel de la matière vivante. Il est indispensable à la vie de l'homme. Dans l'eau, l'azote se trouve en solution sous forme combinée : (NO_2^-), azote ammoniacal (NH_3 , NH_4^+), azote organique. Les nitrates (NO_3^-), nitrites formes d'azote, qu'elles soient dans l'air, le sol ou l'eau, sont gérées par le cycle biogéochimique de l'azote (figure 1.5).

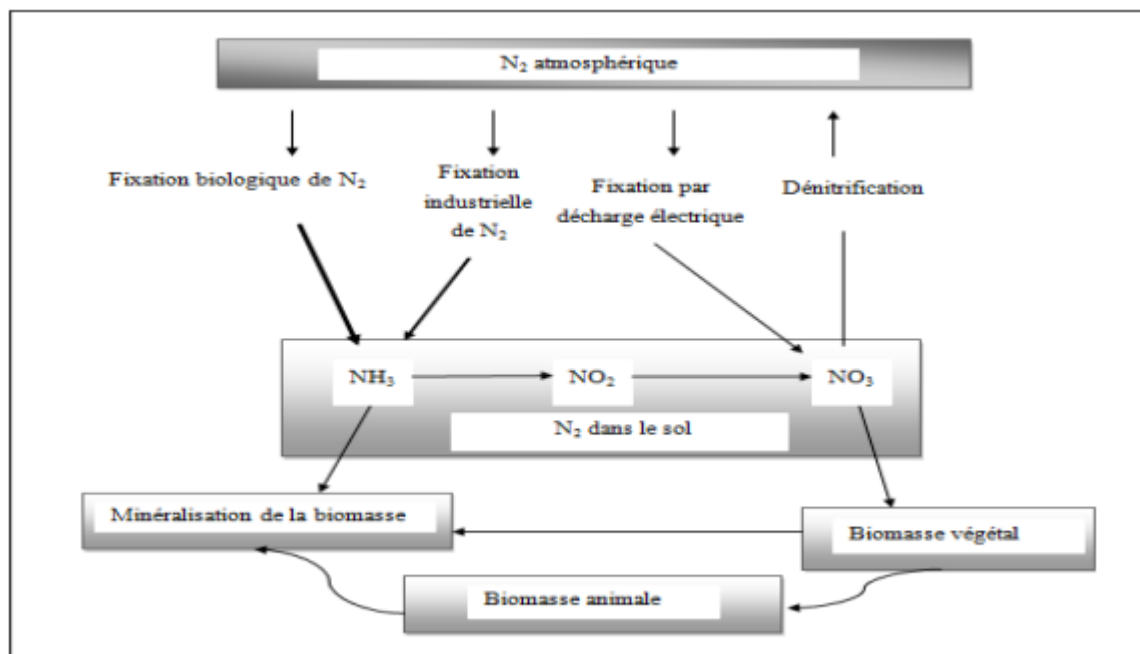


Figure 1.5. cycle de l'azote [57]

On appelle cycle de l'azote, les diverses transformations que subit l'azote dans la biosphère. La plupart entre elles sont d'origine microbienne et leur importance agronomique est considérable car elles régissent le bilan de l'azote du sol et la mise en disposition de la plante des formes minérales. Pour une circulation effective des nutriments dans le cycle de l'azote, chaque composant du cycle doit servir comme récepteur et comme source.

1.3.2.2. Effets des nitrates

En raison de sa solubilité dans l'eau, l'ion nitrate peut-être le contaminant des eaux souterraines le plus répandue dans le monde, en imposant une grave menace pour l'eau potable et de provoquer aussi des perturbations écologiques [58]. Des hautes concentrations de NO₃⁻ dans l'eau potable peuvent conduire à un risque potentiel pour la santé publique et l'environnement. De hautes teneurs en NO₃⁻ sont connues pour stimuler la croissance des algues favorisant ainsi l'eutrophisation des plans d'eau [59].

1.3.2.3. Pollution des eaux par nitrates

L'intensification de l'agriculture, du fait du changement dans l'occupation des sols, de la pratique de l'irrigation et de l'usage d'intrants chimiques a eu des effets néfastes sur les ressources naturelles[60].

Dans les eaux souterraines, les nitrates entraînent une modification des conditions d'oxydoréduction du milieu ainsi qu'une modification de l'écologie de ces milieux. Les nitrates affectent également les eaux de surface. Ceux-ci proviennent du rejet d'eaux usées urbaines et des nappes souterraines et mais l'apport reste essentiellement agricole. Une partie de ces nitrates se décompose par dénitrification au cours des échanges fleuve/nappe alluviale, une autre se dépose au fond de la rivière où les conditions anaérobies sont favorables à la dénitrification.

➤ Valeurs limites pour les nitrates

Au cours des dernières années, la réglementation environnementale pour les eaux de consommation est devenue stricte dans de nombreux pays. Nous citons quelques exemples pour les valeurs limites fixant les teneurs en nitrates dans les eaux portables.

- ❖ Norme de l'OMS : l'organisation mondiale de la santé a fixé 50 mg/l de nitrates comme valeur limite dans les eaux destinées à la consommation humaine [61].
- ❖ Norme algérienne : la norme algérienne recommande une valeur maximale de 50 mg/l [62].

1.3.2.4. Elimination des nitrates par adsorption

Les procédés d'adsorption ont prouvé leur efficacité pour la réduction des nitrates des eaux contaminées.

De nombreuses études sont rapportées dans la littérature sur l'adsorption des nitrates sur différents matériaux. Le Tableau 1.2 regroupe un certain nombre de références bibliographiques concernant l'adsorption des nitrates.

Tableau 1.2 Adsorption des ions nitrates par différents matériaux

Polluant	Adsorbent	pH	Q _m (mg/g)	Ref
Nitrates	Charbon actif en fibre	4,4	40	Ouakouak et al[63]
	Charbon actif	3.0	27,55	Bhatnagar et al [64]
	Charbon actif en grains traité par ZnCl ₂	3	41,2	Demiral et Gunduzoglu [65]
	Bentonite activée par HCl et H ₂ SO ₄	-	22,28 %	Mena-Duran et al [66]
	bentonite activée HCl	-	80 %	Bekele et al [67]
	Ca/Al/Cl (400°C)	7	85.2	Islam et al [68]
	Mg/Fe/Cl	8	6,5037	Halajnia et al [69]
	Zn/Al/CO ₃ (550 °C)	8,5	34,34	Islam et al [52]
	Mg/Al/CO ₃ (500 °C)	7,10	34,36	D. Wan et al [70]
	Mg-Fe-Cl	7	18,17	Santos et al [71]

Les travaux de Ouakouak et al 2017, ont montré que la dénitrification des solutions synthétiques d'eau distillée chargées en nitrates (5 à 100 mg/l) sur 1g/l de charbon actif (CAP ou CAG) est efficace pour des concentrations en nitrates inférieurs à 80 mg/l et pour un pH acide (pH = 4).

De son côté Bhatnagar et al (2008), ont trouvé que la capacité d'adsorption des nitrates (36,5 mg/l) égale à 10,2 mg/g sur 10 g/l de charbon actif en grains (Zn-CAG) à pH égal à 5,5. Des capacités d'adsorption plus faibles ont été trouvées pour le charbon actif en fibre (CAF) traité ou pas par le Chlorure de Zinc ($ZnCl_2$), où les auteurs ont utilisé une dose élevée en adsorbant de 8 g/l, cette dose n'a pas de valeur en pratiques courantes (Namasivayam et Sangeetha,).

Toutefois Demiral et Gunduzoglu (2010) , ont montré que les nitrates (100 mg/l) en solutions aqueuses, peuvent être éliminé avec efficacité par adsorption sur charbon actif (0,1 g/l) d'origine végétale traité en présence de $ZnCl_2$ et d'une surface spécifique arrivant jusqu'à 1826 mg/g. Selon ces mêmes auteurs, l'adsorption des nitrates est décrite par la loi de Langmuir, et le charbon utilisé induisait une rétention maximale de l'ordre de 41,2%. Le pH de la solution pourrait influencer sur la rétention des nitrates sur le charbon actif (CA). Dans cette même étude, il a été montré que l'adsorption des nitrates varie entre 41,2 % et 34,68 % avec un pH de la solution varie de 3,0 à 10,15 et que le maximum de rétention a été obtenu à pH=3 .

Mena-Duran et al. (2007) ont montré que la capacité d'adsorption des nitrates (40 mg/ml) en testant la bentonite activée par HCl (1g/l) est de 8,91 mg/g. Tandis que, l'utilisation de H_2SO_4 permet d'atteindre seulement une capacité d'adsorption de 7,28 mg/g.

Les travaux de Bekele et al. (2014) sur l'adsorption des nitrates ($C_0 = 250$ mg/l) par la bentonite activée (dose de bentonite = 2 g/l) ont montré que le maximum d'élimination des nitrates atteint presque la valeur 80% après 90 minutes d'agitation. La bentonite utilisée dans ce travail est activée par l'acide chlorhydrique (HCl) pendant 3 heures à une température de 80°C. Ces mêmes chercheurs ont indiqué que la capacité d'adsorption des nitrates augmente avec la masse de l'adsorbant.

De plus les travaux de D Wan (2012), sur les argiles anioniques de forme $M^{II} -Al-CO_3$ -HDL, ont montré que le Mg-Al-HDL calciné à 500°C d'un ratio Mg/Al=3, et une concentration initiale de nitrates de 200 mg/L avec un temps de contact de 4 heures dans un pH basique égale 8.5, les résultats obtenus étaient 45 ,47 mg/g.

D'autre part Santo et al (2020), ont synthétisé des HDL de type Mg-Fe intercalé avec du chlorure (Mg-Fe-Cl LDH) pour élimination des nitrates dans des solutions synthétiques. Les données cinétiques sont mieux représentées par un modèle de pseudo-second ordre indiquant que l'étape de limitation de la vitesse était la chimisorption. Le modèle Sips a été choisi, basé sur R^2 , ARE et AIC, pour représenter adéquatement l'isotherme d'adsorption, la capacité d'adsorption maximale de 18,17 mg /g à 30 °C. Les paramètres thermodynamiques indiquent que l'adsorption était spontanée, exothermique et avec modification structurelle. Ces résultats indiquent que le Mg-Fe-Cl LDH est un adsorbant approprié pour le nitrate et pourrait contribuer à son élimination de l'eau et des eaux usées.

1.3.3. Pollutions des eaux de forages par phosphates

Le développement des activités anthropiques sur les bassins versant a engendré au fil des ans, une détérioration de la qualité des ressources en eau. En effet, la forte croissance urbaine associée à l'évolution des activités industrielles et agricoles a augmenté les besoins en eau, entraînant une production de plus en plus importante d'eaux usées [72]. Ces eaux, très souvent rejetées dans la nature sans traitement adéquat, favorisent une introduction massive de matières organiques et d'éléments nutritifs (azote, phosphore) dans les eaux de surface et perturbent les équilibres naturels des écosystèmes aquatiques. Cette pratique a fini par inhiber le pouvoir auto épurateur des milieux naturels. La manifestation la plus visible de ce type de pollution est l'eutrophisation des cours d'eau, des lagunes et des zones littorales de faibles hydrodynamismes. Celle-ci se traduit par un développement excessif d'algues, l'augmentation de la turbidité des eaux de surface, la modification de leur couleur et la présence de nuisances olfactives (Deronzier et Choubert, 2004) [73].

Le phosphore peut exister dans les eaux à l'état dissous ou en suspension. Le phosphore total dissous comprend le phosphore organique et le phosphore inorganique qui lui-même inclut les orthophosphates et les polyphosphates [74].

➤ Formes minérales du phosphore

Les phosphates sont les oxydes de phosphore les plus connus, ce sont les sels de l'acide orthophosphorique H_3PO_4 . En fonction du pH du milieu, le phosphore peut exister sous forme de H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-} ou PO_4^{3-} [75]. Les orthophosphates ne sont pas (ou rarement) dans les eaux sous forme PO_4^{3-} qui est la base finale des trois équilibres suivants de l'acide phosphorique.



➤ Valeurs limites pour les phosphates dans les eaux de consommation

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) recommande une valeur limite admissible de 5 mg/l de phosphore dans l'eau potable [76]. La réglementation algérienne en 2011 a fixé des concentrations maximales de 5 et 10 mg/l de phosphore respectivement pour les eaux souterraines et superficielles.

1.3.3.1. Elimination des phosphates par adsorption

La réduction des taux de phosphates dans les eaux naturelles est nécessaire pour le contrôle de l'eutrophisation et pour éviter d'autres risques sanitaires liés à ce composé. À cet égard, diverses méthodes sont appliquées pour l'élimination de ce polluant et comprennent les traitements biologiques [73], l'échange ionique [77], la coagulation-floculation [78], et l'adsorption sur de l'argile [79], sur le charbon actif [80,81], et sur les hydroxyde doubles lamellaires [72,82,83].

Youcef et al. (2014) [81] indiquent que l'adsorption des phosphates sur le charbon actif est assez courte en eau minéralisée (30 minutes). Par contre, ce temps devient plus long (3 heures) en utilisant l'eau distillée. Ces mêmes auteurs ont montré que le maximum d'adsorption de phosphates ($C_0=5\text{mg/l}$) est obtenu pour une dose de charbon actif en poudre égale à 4 g/l.

Toutefois Kumar et al. (2010) [84] ont trouvé que le maximum d'adsorption peut atteindre une valeur de 7,7 mg/g en utilisant le charbon actif du Coco-pith ($C_0 = 10\text{ mg/l}$, dose de l'adsorbant = 4g/l, $t=3\text{h}$, $\text{pH}=6$). Ils ont indiqué que le rendement est maximal à pH initial (pH_0) $6 < \text{pH}_0 < 10$ ou les formes prédominantes du phosphore sont H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} .

De son côté, Carina V. Luengo et al (2017) [85] ont étudié l'adsorption des ions PO_4^{3-} sur Mg-Al. La capacité d'adsorption à $\text{pH} 5$ était $2,25\text{ mmol g}^{-1}$. Une combinaison de la cinétique d'adsorption, l'isotherme d'adsorption et la mobilité électrophorétique a permis d'établir que le phosphate s'adsorbe par trois modes d'adsorption différents : échange d'anions, attraction électrostatique et surface.

De plus, Youcef et Achour (2014)[81] ont indiqué lors de l'étude d'adsorption de phosphates sur deux bentonites que l'équilibre d'adsorption n'a pas été atteint pendant 27 heures d'agitation. Ces mêmes auteurs ont souligné qu'un rapport acide/bentonite de 0,2 permet d'améliorer la capacité d'adsorption d'une façon significative.

Dans une autre étude, Novillo et al (2014) [53] ont évalué les propriétés d'adsorption du phosphate en Mg/Al (HDL), Cette étude a permis de déterminer que les conditions optimales sont pH =3 et 0,6 g/L HDL. Les expériences cinétiques ont indiqué que les modèles cinétiques qui décrivent le mieux l'adsorption du phosphate sur les HDL sont les modèles d'ordre pseudo-seconde et de diffusion intraparticule. Les isothermes d'équilibre ont montré que l'adsorption de phosphate par Mg/Al HDL était en accord avec le modèle de Freundlich avec des constantes de $\log KF = 1,84$ et $1/n = 0,52$.

1.4. Application des HDLs aux traitements des eaux saumâtres

1.4.1 Eaux saumâtres

L'eau saumâtre est généralement une combinaison d'eau pure et d'eau de mer partant à un niveau de salinité moyen. Un niveau moyen de salinité n'est cependant pas acceptable pour la consommation. La plupart des eaux saumâtres contiennent entre 1 et 10 g de sels par litre. Ce sont parfois des eaux de surface mais le plus souvent des eaux souterraines qui se sont chargées en sels en dissolvant certains sels présents dans les sols qu'elles ont traversés. Leur composition dépend donc de la nature des sols traversés et de la vitesse de circulation dans ces sols. Les principaux sels dissous sont le CaCO_3 , le CaSO_4 , le MgCO_3 et le NaCl .

1.4.2. Principaux éléments responsables de la dureté d'eau

Les principaux éléments responsables de la dureté d'une eau sont dus à la présence des ions métalliques bivalents, Ca^{2+} ; Mg^{2+} ; Fe^{2+} ; Mn^{2+} ; Sr^{2+} . Les plus abondants étant les ions Ca^{2+} et Mg^{2+} . Les ions Fe^{2+} ; Mn^{2+} et Sr^{2+} sont facilement oxydables et leurs impacts sur la dureté sont négligeables.

➤ Calcium

Le calcium est un métal alcalino-terreux très répandu dans la nature. Les eaux potables de bonne qualité ayant des teneurs en calcium comprennent entre 100 et 140 mg/l. La directive de l'OMS recommande pour sa limite supérieure une teneur de 200 mg/L.

➤ Magnésium

Le magnésium est un des éléments aussi très répandus dans la nature, il constitue environ 2,5 % dans l'écorce terrestre. La directive de la communauté européenne recommande un niveau guide de 30 mg/l et l'OMS recommande pour sa limite supérieure une teneur de 85 mg/l. En pratique on considère souvent que la dureté totale d'une eau de consommation est égale à la somme de sa dureté calcique et la dureté magnésienne [86]:

$$TH = [Ca^{2+}] + [Mg^{2+}]$$

On distingue deux types de dureté, carbonatée ou temporaire et non carbonatée ou permanente. L'eau peut être classée suivant son degré de dureté :

- Eau douce, de 0 à 60 mg/l de CaCO₃
- Eau modérément dure, de 60 à <120 mg/l de CaCO₃
- Eau dure, de 120 à < 180 mg/l de CaCO₃
- Eau très dure, 180 mg/l et plus de CaCO₃

1.4.3. Procédés d'adoucissement des eaux

Plusieurs procédés (physiques et chimiques) sont actuellement disponibles pour adoucir l'eau dure [87] :

➤ Echangeur d'ions

Ce procédé est destiné à éliminer la dureté de l'eau par l'échange d'ions, l'eau dure passe sur un lit de résine cationique, préalablement saturé en sodium (Na⁺), qui s'échange avec les ions calcium (Ca²⁺) et magnésium (Mg²⁺), responsables de la dureté de l'eau.

➤ Osmose inverse

L'objectif principal de cette technique est l'élimination des sels, des matières organiques et des microorganismes présents dans l'eau saumâtre. 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 sont toujours la limitation majeure de l'osmose inverse [88].

➤ Décarbonatations à la chaux

Ce procédé est employé lorsque la dureté carbonatée est due essentiellement aux ions Ca^{2+} . Pratiquement, l'addition de chaux entraîne la précipitation du CaCO_3 (chaux seule) et $\text{Mg}(\text{OH})_2$ (chaux en excès), suite à l'augmentation du pH. La cinétique de cette réaction étant relativement lente, le procédé est accéléré soit par une recirculation des boues dans lesquelles se trouvent des germes de cristallisation déjà formés, soit en ajoutant des cristaux sur lesquels le carbonate de calcium s'agglomère (sable par exemple).

1.5. Adsorption

1.5.1. Généralités et mécanisme d'adsorption

L'adsorption est une méthode simple qui permet de séparer des polluants solubles des effluents. Cette technique de séparation constitue aujourd'hui une des techniques de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés comme par exemple, le domaine environnemental et pharmaceutique[89].

La séparation par adsorption sur des supports solides est possible grâce à des interactions qui peuvent être parfois spécifiques entre la surface des adsorbants et les molécules adsorbées. De nombreux types de matériaux actifs peuvent être envisagés dans des applications variées.

Généralement on distingue dans l'adsorption deux types de mécanismes :

➤ La physisorption

C'est un phénomène réversible dû principalement aux forces de Van der Waals et aux liaisons hydrogènes entre les molécules d'adsorbant et les atomes qui composent la surface de

l'adsorbant (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température) [90,91]. En tenant compte de la structure électronique des molécules, on admet actuellement que les forces de Van der Waals se composent de trois contributions différentes, dites effets d'orientation (interaction de Keesom), d'induction (interaction de Debye) et de dispersion (interaction de London) [13].

La physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat[91]. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 kJ.mol⁻¹ et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale [92].

➤ La chimisorption

La chimisorption est un phénomène irréversible. Très spécifique et lent, et qui s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80 kJ.mol⁻¹ : la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique qui se produit avec un dégagement de chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide [92].

La réaction d'adsorption d'un soluté peut être réalisée en plusieurs étapes élémentaires successives, chacune de ces étapes pouvant contrôler le phénomène global dans certaines conditions. Supposons que l'adsorption soit effectuée sur un adsorbant poreux, l'adsorption du soluté dans ce cas s'effectue en 4 étapes principales [93] :

- ✓ Le transport du soluté jusqu'au voisinage de la surface externe de l'adsorbant. Cette étape résulte d'un phénomène de diffusion moléculaire.
- ✓ Le transfert de la matière de l'extérieur de l'adsorbant à l'intérieur des pores.
- ✓ La fixation du soluté à la surface de l'adsorbant. Cette étape est souvent très rapide et n'influe pas sur le processus global.

- ✓ Le transfert du soluté sur la surface de régions de concentration en phase adsorbée élevée vers des zones de faible concentration.

Cette étape est appelée diffusion interne dans le solide ou migration de surface.

1.6. Description Statistique de l'adsorption

La plupart des modèles présentés jusqu'à maintenant contiennent des paramètres qui sont purement empiriques et n'ont pas en général un lien explicite avec les paramètres physico-chimiques intervenant dans le processus d'adsorption. Il est donc utile de chercher d'autres méthodes de modélisation des isothermes d'adsorption afin de surmonter les difficultés rencontrées avec les modèles cités et de donner une signification physique aux différents paramètres intervenant dans les modèles [94].

Pour cela nous allons essayer de décrire le phénomène d'adsorption par la physique statistique et d'établir les expressions de quelques modèles statistiques pour faciliter la compréhension du processus d'adsorption au niveau moléculaire. L'application de la physique statistique comme nous allons voir est un moyen puissant avec lequel nous pouvons caractériser le système considéré en déterminant les différents paramètres physico-chimiques qui interviennent dans le processus physique d'adsorption. L'avantage d'un modèle de physique statistique est qu'il contient dans son expression des paramètres significatifs du point de vue physique à l'inverse des modèles empiriques dont les paramètres n'ont pas en général une signification physique.

1.7. 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'adsorbant 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) [95]. Si l'adsorbant est peu coûteux, et très difficile à régénérer, il est plus économique de jeter l'adsorbant après utilisation [96,97].

Références

- [1] F. Annabi-Bergaya, Layered clay minerals. Basic research and innovative composite applications, *Microporous and Mesoporous Materials*. 107 (2008) 141–148.
- [2] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, *Catalysis Today*. 41 (1998) 53–71.
- [3] W. Lertwimolnun, Réalisation de nanocomposites polypropylène/argile par extrusion bivis, PhD Thesis, École Nationale Supérieure des Mines de Paris, 2006.
- [4] A.A. Ichou, M. Abali, M. Chiban, G. Carja, M. Zerbet, E. Eddaoudi, F. Sinan, Élaboration et caractérisation d'argiles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu^{2+} (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu^{2+} ions), *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (2014) 2444–2448.
- [5] I. Ben Assaker, Synthèse électrochimique de films d'hydroxydes doubles lamellaires: applications aux biocapteurs, PhD Thesis, Evry-Val d'Essonne, 2009.
- [6] N. Drici, Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés, PhD Thesis, 2015.
- [7] F. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. De Roy, J.P. Besse, Rehydration of Zn-Al layered double hydroxides, *Clays and Clay Minerals*. 45 (1997) 92–98.
- [8] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, Molecular modeling of water structure in nanopores between brucite (001) surfaces, *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 68 (2004) 3351–3365.
- [9] M.A. Djebbi, Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au coeur de la biotechnologie: évaluation des applications médicales et environnementales, PhD Thesis, 2017.
- [10] Y. Feng, D. Li, Y. Wang, D.G. Evans, X. Duan, Synthesis and characterization of a UV absorbent-intercalated Zn–Al layered double hydroxide, *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 789–794.
- [11] K. Morimoto, K. Tamura, N. Iyi, J. Ye, H. Yamada, Adsorption and photodegradation properties of anionic dyes by layered double hydroxides, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. 72 (2011) 1037–1045.
- [12] G. Bascialla, A.E. Regazzoni, Immobilization of anionic dyes by intercalation into hydrotalcite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 328 (2008) 34–39.
- [13] F. Gomri, Etude des interfaces solide-liquide: application à l'adsorption des micropolluants, PhD Thesis, 2018.
- [14] X. Ruan, S. Huang, H. Chen, G. Qian, Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide, *Applied Clay Science*. 72 (2013) 96–103.
- [15] M.L. Occelli, J.P. Olivier, A. Auroux, M. Kalwei, H. Eckert, Basicity and porosity of a calcined hydrotalcite-type material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalorimetry methods, *Chemistry of Materials*. 15 (2003) 4231–4238.
- [16] C. Forano, T. Hibino, F. Leroux, C. Taviot-Guého, Layered double hydroxides, *Developments in Clay Science*. 1 (2006) 1021–1095.
- [17] N. Drici, Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés, PhD Thesis, Université Sorbonne Paris Cité, 2015.
- [18] J.-H. Choy, S.-J. Choi, J.-M. Oh, T. Park, Clay minerals and layered double hydroxides for novel biological applications, *Applied Clay Science*. 36 (2007) 122–132.
- [19] F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J.-P. Besse, Delamination and restacking of layered double hydroxides Basis of a presentation given at Materials Discussion No. 3, 26–29 September, 2000, University of Cambridge, UK., *Journal of Materials Chemistry*. 11 (2001) 105–112.

- [20] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy, J.P. Besse, Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium-chloride layered double hydroxide, *Journal of Materials Chemistry*. 10 (2000) 1007–1011.
- [21] E. Géraud, Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses, PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2006.
- [22] N. Iyi, K. Kurashima, T. Fujita, Orientation of an organic anion and second-staging structure in layered double-hydroxide intercalates, *Chemistry of Materials*. 14 (2002) 583–589.
- [23] B. Grégoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, PhD Thesis, Université de Lorraine, 2012.
- [24] N. Gerds, V. Katiyar, C.B. Koch, J. Risbo, D. Plackett, H.C.B. Hansen, Synthesis and characterization of laurate-intercalated Mg–Al layered double hydroxide prepared by coprecipitation, *Applied Clay Science*. 65 (2012) 143–151.
- [25] V. Rives, M.A. Ulibarri, Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates, *Coordination Chemistry Reviews*. 181 (1999) 61–120.
- [26] D. Basu, A. Das, K.W. Stöckelhuber, U. Wagenknecht, G. Heinrich, Advances in layered double hydroxide (LDH)-based elastomer composites, *Progress in Polymer Science*. 39 (2014) 594–626.
- [27] S.M. Auerbach, K.A. Carrado, P.K. Dutta, *Handbook of layered materials*, CRC press, 2004.
- [28] S. Carlino, The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods, *Solid State Ionics*. 98 (1997) 73–84.
- [29] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, *Water Research*. 42 (2008) 1343–1368.
- [30] A. Illaïk, Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL), PhD Thesis, Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II, 2008.
- [31] D. Tichit, B. Coq, Catalysis by hydrotalcites and related materials, *Cattech*. 7 (2003) 206–217.
- [32] F. Li, Y. Wang, Q. Yang, D.G. Evans, C. Forano, X. Duan, Study on adsorption of glyphosate (N-phosphonomethyl glycine) pesticide on MgAl-layered double hydroxides in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*. 125 (2005) 89–95.
- [33] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 205 (2002) 161–172.
- [34] M. Bekkouche, Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M= Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau, (2014).
- [35] M. Bellotto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, Hydrotalcite decomposition mechanism: A clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides, *The Journal of Physical Chemistry*. 100 (1996) 8535–8542.
- [36] K.L. Erickson, T.E. Bostrom, R.L. Frost, A study of structural memory effects in synthetic hydrotalcites using environmental SEM, *Materials Letters*. 59 (2005) 226–229.
- [37] Y. Kim, W. Yang, P.K. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, Thermal evolution of the structure of a Mg- Al- CO₃ layered double hydroxide: Sorption reversibility aspects, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 43 (2004) 4559–4570.
- [38] F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications., *Catalysis Today*. 11 (1991) 173–301.

- [39] X. Fang, C. Chen, H. Jia, Y. Li, J. Liu, Y. Wang, Y. Song, T. Du, L. Liu, Progress in adsorption-enhanced hydrogenation of CO₂ on layered double hydroxide (LDH) derived catalysts, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 95 (2021) 16–27.
- [40] N. Dewangan, W.M. Hui, S. Jayaprakash, A.-R. Bawah, A.J. Poerjoto, T. Jie, A. Jangam, K. Hidajat, S. Kawi, Recent progress on layered double hydroxide (LDH) derived metal-based catalysts for CO₂ conversion to valuable chemicals, *Catalysis Today*. 356 (2020) 490–513.
- [41] N. Lammari, Nanoencapsulation des huiles des plantes extraites par CO₂ supercritique pour des applications pharmaceutiques, PhD Thesis, Université de Lyon, 2021.
- [42] K. MAROUF, Intercalation d'une argile de type 1: 1 par HDTMA et application à la coadsorption de produits pharmaceutiques, PhD Thesis, Université de Mostaganem, 2021.
- [43] J. Tronto, A.C. Bordonal, Z. Naal, J.B. Valim, Conducting polymers/layered double hydroxides intercalated nanocomposites, *Materials Science-Advanced Topics*. (2013) 3–30.
- [44] Z.P. Xu, S.K. Saha, P.S. Braterman, N. D'Souza, The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 3237–3244.
- [45] J. Matusik, K. Rybka, Removal of chromates and sulphates by Mg/Fe LDH and heterostructured LDH/halloysite materials: Efficiency, selectivity, and stability of adsorbents in single-and multi-element systems, *Materials*. 12 (2019) 1373.
- [46] M. Mohammadi, A. Mohammadi Torkashvand, P. Biparva, M. Esfandiari, Synthesis ratios of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides efficiency and selectivity in nitrate removal from solution, *Global Journal of Environmental Science and Management*. 5 (2019) 485–500.
- [47] O. Alagha, M.S. Manzar, M. Zubair, I. Anil, N.D. Mu'azu, A. Qureshi, Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using biochar-MgAl LDH nanocomposites: coexisting anions effect and mechanistic studies, *Nanomaterials*. 10 (2020) 336.
- [48] J. Inacio, C. Taviot-Gueho, C. Forano, J.P. Besse, Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides, *Applied Clay Science*. 18 (2001) 255–264.
- [49] K. Bouarouria, M.W. Naceura, S. Haninib, S. Soukanea, M. Laidib, N. Drouichec, Adsorption of humic acid from seawater on organo Mg–Fe-layered double hydroxides: isotherm, kinetic modeling, and ionic strength, *DESALINATION AND WATER TREATMENT*. 195 (2020) 114–127.
- [50] H. Zaghouane-Boudiaf, M. Boutahala, L. Arab, Removal of methyl orange from aqueous solution by uncalcined and calcined MgNiAl layered double hydroxides (LDHs), *Chemical Engineering Journal*. 187 (2012) 142–149.
- [51] I.M. Ahmed, M.S. Gasser, Adsorption study of anionic reactive dye from aqueous solution to Mg–Fe–CO₃ layered double hydroxide (LDH), *Applied Surface Science*. 259 (2012) 650–656.
- [52] M. Islam, R. Patel, Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency, *Desalination*. 256 (2010) 120–128.
- [53] C. Novillo, D. Guaya, A.A.-P. Avendaño, C. Armijos, J.L. Cortina, I. Cota, Evaluation of phosphate removal capacity of Mg/Al layered double hydroxides from aqueous solutions, *Fuel*. 138 (2014) 72–79.
- [54] I. Harizi, D. Chebli, A. Bouguettoucha, S. Rohani, A. Amrane, A new Mg–Al–Cu–Fe-LDH composite to enhance the adsorption of acid red 66 dye: Characterization, kinetics and isotherm analysis, *Arabian Journal for Science and Engineering*. 44 (2019) 5245–5261.
- [55] C. Tiar, M. Boutahala, A. Benhouria, H. Zaghouane-Boudiaf, Synthesis and physicochemical characterization of ZnMgNiAl-CO₃-layered double hydroxide and

- evaluation of its sodium dodecylbenzenesulfonate removal efficiency, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 13132–13143.
- [56] E.S. Behbahani, K. Dashtian, M. Ghaedi, Fe₃O₄-FeMoS₄: Promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 410 (2021) 124560.
- [57] A.E.K. OUAKOUAK, L. YOUCEF, S. ACHOUR, ELIMINATION DES NITRATES PAR ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF EN POUDRE, (n.d.).
- [58] A. Liu, J. Ming, R.O. Ankumah, Nitrate contamination in private wells in rural Alabama, United States, *Science of the Total Environment*. 346 (2005) 112–120.
- [59] A. Bhatnagar, E. Kumar, M. Sillanpää, Nitrate removal from water by nano-alumina: Characterization and sorption studies, *Chemical Engineering Journal*. 163 (2010) 317–323.
- [60] A. Lacroix, N. Beaudoin, Désintensification et préservation des ressources naturelles (eau et sols), *Dossiers de l'Environnement de l'INRA*. (2003) 83–85.
- [61] W.H. Organization, Lead in drinking-water: background document for development of WHO guidelines for drinking-water quality, World Health Organization, 2003.
- [62] A. Hazzab, Eaux minérales naturelles et eaux de sources en Algérie, *Comptes Rendus Geoscience*. 343 (2011) 20–31.
- [63] A. Ouakouak, Elimination du cuivre, des nitrates et des phosphates des eaux par adsorption sur différents matériaux, doctoral, Université Mohamed Khider - Biskra, 2017. <http://thesis.univ-biskra.dz/2898/> (accessed January 26, 2023).
- [64] A. Bhatnagar, M. Ji, Y.-H. Choi, W. Jung, S.-H. Lee, S.-J. Kim, G. Lee, H. Suk, H.-S. Kim, B. Min, Removal of nitrate from water by adsorption onto zinc chloride treated activated carbon, *Separation Science and Technology*. 43 (2008) 886–907.
- [65] H. Demiral, G. Gündüzoğlu, Removal of nitrate from aqueous solutions by activated carbon prepared from sugar beet bagasse, *Bioresource Technology*. 101 (2010) 1675–1680.
- [66] C.J. Mena-Duran, M.S. Kou, T. Lopez, J.A. Azamar-Barrios, D.H. Aguilar, M.I. Domínguez, J.A. Odriozola, P. Quintana, Nitrate removal using natural clays modified by acid thermoactivation, *Applied Surface Science*. 253 (2007) 5762–5766.
- [67] B. Wasse, F. Gezahegn, N. Fernandez, Removal of nitrate ion from aqueous solution by modified Ethiopian bentonite clay., *International Journal of Research in Pharmacy and Chemistry*. 4 (2014) 192–201.
- [68] M. Islam, R. Patel, Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite-like compound towards removal of nitrate, *Journal of Hazardous Materials*. 190 (2011) 659–668.
- [69] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, 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.
- [70] D. Wan, H. Liu, R. Liu, J. Qu, S. Li, J. Zhang, Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio, *Chemical Engineering Journal*. 195 (2012) 241–247.
- [71] L.C. Santos, A.F. da Silva, P.V. dos Santos Lins, J.L. da Silva Duarte, A.H. Ide, L. Meili, Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal, *Environmental Science and Pollution Research*. 27 (2020) 5890–5900.
- [72] M.A. Maia, G.L. Dotto, O.W. Perez-Lopez, M. Gutterres, Phosphate removal from industrial wastewaters using layered double hydroxides, *Environmental Technology*. (2020) 1–11.
- [73] G. Deronzier, J.-M. Choubert, Traitement du phosphore dans les petites stations d'épuration à boues activées, *Document Technique FNDAE*. 29 (2004).

- [74] J. Rodier, C. Geoffray, L. Rodi, L'analyse de l'eau: eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer: chimie, physico-chimie, bactériologie, biologie, Dunod Paris, 1984.
- [75] S. Kilpimaa, H. Runtti, T. Kangas, U. Lassi, T. Kuokkanen, Physical activation of carbon residue from biomass gasification: Novel sorbent for the removal of phosphates and nitrates from aqueous solution, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 21 (2015) 1354–1364.
- [76] S. Water, W.H. Organization, Guidelines for drinking-water quality. Vol. 1, Recommendations, (2004).
- [77] C.J. Wang, Y.A. Wu, R.M. Jacobs, J.H. Warner, G.R. Williams, D. O'Hare, Reverse micelle synthesis of Co- Al LDHs: control of particle size and magnetic properties, *Chemistry of Materials*. 23 (2010) 171–180.
- [78] L. Youcef, S. Achour, Elimination des phosphates par des procédés physico-chimiques, *Larhyss Journal*. 4 (2005) 129–140.
- [79] A.M. Shanableh, M.M. Elsergany, Removal of phosphate from water using six Al-, Fe-, and Al-Fe-modified bentonite adsorbents, *Journal of Environmental Science and Health, Part A*. 48 (2013) 223–231.
- [80] A.K. Ouakouak, L. Youcef, Phosphates removal by activated carbon, *Sensor Letters*. 14 (2016) 600–605.
- [81] L. Youcef, A. Ouakouak, D. Boulanouar, S. Achour, Etude du pouvoir adsorbant du charbon actif en poudre pour l'élimination des phosphates des eaux naturelles, *LARHYSS Journal P-ISSN 1112-3680/E-ISSN 2521-9782*. (2014).
- [82] J.L. Milagres, C.R. Bellato, R.S. Vieira, S.O. Ferreira, C. Reis, Preparation and evaluation of the Ca-Al layered double hydroxide for removal of copper (II), nickel (II), zinc (II), chromium (VI) and phosphate from aqueous solutions, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5 (2017) 5469–5480.
- [83] H. Hatami, A. Fotovat, A. Halajnia, Comparison of adsorption and desorption of phosphate on synthesized Zn-Al LDH by two methods in a simulated soil solution, *Applied Clay Science*. 152 (2018) 333–341.
- [84] P. Kumar, S. Sudha, S. Chand, V.C. Srivastava, Phosphate removal from aqueous solution using coir-pith activated carbon, *Separation Science and Technology*. 45 (2010) 1463–1470.
- [85] C.V. Luengo, M.A. Volpe, M.J. Avena, High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5 (2017) 4656–4662.
- [86] Rodier J. et al. (2005). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9^{ème} éd, Ed Dunod, paris. - Recherche Google, (n.d.).
[https://www.google.com/search?rlz=1C1CHBF_frDZ860DZ860&sxsrf=AJOqlzXm5fgGIOyz4sU6z8n4chFd3zq9wQ:1673346504007&q=Rodier+J.+et+al.+\(2005\).+L%27analyse+de+l%27eau+:+eaux+naturelles,+eaux+r%C3%A9siduaires,+eau+de+mer,+9%C3%A9me+%C3%A9d,+Ed+Dunod,+paris.&spell=1&sa=X&ved=2ahUKEwjE-9O_5bz8AhXjWaQEHXIpAd0QBSgAegQIBRAB&biw=1070&bih=474&dpr=1.25](https://www.google.com/search?rlz=1C1CHBF_frDZ860DZ860&sxsrf=AJOqlzXm5fgGIOyz4sU6z8n4chFd3zq9wQ:1673346504007&q=Rodier+J.+et+al.+(2005).+L%27analyse+de+l%27eau+:+eaux+naturelles,+eaux+r%C3%A9siduaires,+eau+de+mer,+9%C3%A9me+%C3%A9d,+Ed+Dunod,+paris.&spell=1&sa=X&ved=2ahUKEwjE-9O_5bz8AhXjWaQEHXIpAd0QBSgAegQIBRAB&biw=1070&bih=474&dpr=1.25)
 (accessed January 10, 2023).
- [87] A. Maurel, Dessalement de l'eau de mer et des eaux saumâtres et autres procédés non convensionnement en eau douce, (n.d.).
- [88] A. Matin, Z. Khan, S.M.J. Zaidi, M.C. Boyce, Biofouling in reverse osmosis membranes for seawater desalination: phenomena and prevention, *Desalination*. 281 (2011) 1–16.
- [89] L. Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, PhD Thesis, Limoges, 2016.

- [90] C. Vagner, Caractérisation de surface d'adsorbants carbonés et étude des équilibres et cinétiques d'adsorption en phase gazeuse, PhD Thesis, Université Paul Verlaine-Metz, 2003.
- [91] D. Henri, Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, PhD Thesis, Toulouse, INPT, 2010.
- [92] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique, PhD Thesis, Toulouse, INPT, 2007.
- [93] B. Cheknane, Contribution à l'étude de l'adsorption de colorants basiques d'effluents industriels sur une argile pontée granulée, PhD Thesis, Limoges, 2011.
- [94] S. Knani, Contribution à l'étude de la gustation des molécules sucrées à travers un processus d'adsorption. Modélisation par la physique statistique, phdthesis, Université de Reims Champagne Ardenne, 2007. <https://hal.inrae.fr/tel-02823684> (accessed January 26, 2023).
- [95] S. Kulkarni, J. Kaware, Regeneration and recovery in adsorption-a review, *Int. J. Innov. Sci. Eng. Technol.* 1 (2014) 61–64.
- [96] S. Sahnoun, M. Boutahala, C. Tiar, A. Kahoul, Adsorption of tartrazine from an aqueous solution by octadecyltrimethylammonium bromide-modified bentonite: Kinetics and isotherm modeling, *Comptes Rendus Chimie.* 21 (2018) 391–398.
- [97] G. Crini, P.-M. Badot, G.A. Roberts, E. Guibal, Chitine et chitosane: du biopolymère à l'application, Presses Univ. Franche-Comté, 2009.

Chapitre 2

Partie Expérimentale

Introduction

Ce chapitre est présenté en trois parties. La première partie présente les produits chimiques ainsi que le protocole expérimental utilisé pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. La deuxième partie est consacrée à la caractérisation des matériaux synthésés. Les échantillons ont été analysés par la diffraction des rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge (IRTF), microscopie électronique à balayage (MEB) et les mesures texturales (BET). La troisième partie expose les solutions étudiées (eaux synthésées, eaux réelles) et le protocole expérimental d'adsorption étudié ainsi que les différentes méthodes de dosages des polluants choisis.

Différents paramètres réactionnels (temps d'agitation, pH de traitement, concentration en polluant) seront testés. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'isotherme d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.

2.1. Produits

2.1.1. Produits chimiques

Le tableau 2.1 récapitule la liste de tous les produits utilisés dans notre travail.

Tableau 2.1. Les produits chimiques utilisés.

Produit	Formule Chimique	Pureté (%)	Marque
Sulfate de cuivre CuSO ₄ .5H ₂ O		99	Riedel-de haenag Seelze-hannover
Hydrazine	NH ₂ -NH ₂ H ₂ SO ₄	96	Panreac
Acide sulfanilique	NH ₂ C ₆ H ₄ SO ₃ H	99.5	Analar
Acide chlorhydrique	HCL	38	Panreac
α-Naphthylamine	C ₁₀ H ₉ N	99	Panreac
E.D.T.A	C ₁₀ H ₁₄ N ₂ Na ₂ O ₈ .2H ₂ O	98	Fluka
Acetate de sodium	NaCOO-CH ₃ .3H ₂ O	99-101.1	Panreac
Nitrate de potassium	KNO ₃	99.5à100	PROLABO
Acétone	C ₃ H ₆ O	99.5	Labosi
Hydroxyde de sodium	NaOH	98	Panreac
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	96	Panreac
Chlorure de magnésium	MgCL ₂ .6H ₂ O	98	Prolabo
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	99	Sigma-aldrich
Chlorure de Zinc	ZnCl ₂ . 6H ₂ O	99	Fluka
Chlorure de cobalt	CoCl ₂ . 6H ₂ O	99	Fluka
Chlorure d'aluminium	AlCl ₃ . 6H ₂ O	99	Fluka
Acide ascorbique	C ₆ H ₈ O ₆	99	Panreac
Molybdate d'ammonium	(NH ₄) ₆ Mo ₇ O ₂₄ .4H ₂ O	99	Panreac
Acide sulfurique	H ₂ SO ₄	99	Panreac
Potassium dihydrogen phosphate	KH ₂ PO ₄	99	Panreac
Tarte double d'antimoine et de potassuim	K ₂ Sb ₂ (C ₈ H ₄ O ₁₂).3H ₂ O	99	Panreac

2.2. Protocole de Synthèse des Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL)

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. Nous avons préparé quatre types d'HDLs (MgAl-CO_3), (ZnAl-CO_3), (CoAl-CO_3), (MgZnCoAl-CO_3), avec un rapport molaire égal à 2. Mais nous présentons la synthèse de MgAl-CO_3 et MgZnCoAl-CO_3 seulement.

2.2.1. Synthèse de MgAl-CO_3

La synthèse d'Hydroxydes Double Lamellaire (Mg/Al) est réalisée par la méthode de coprécipitation [1] [2]. Les précurseurs utilisés sont $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$. 38,463 g de $\text{Mg} \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ et 18,762 g de $\text{AlCl}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ sont mélangés dans 180 ml de l'eau distillée (Mg/Al : n/n =3), la solution obtenue est notée solution A. 13,64g NaOH et 11,31g Na_2CO_3 sont ensuite mélangés dans 80ml d'eau distillée, la solution finale est notée solution B. La solution B est ajoutée progressivement à la solution A sous une agitation magnétique vigoureuse jusqu'à la précipitation totale. Le mélange obtenu au bout de 3h et 30 minutes est maintenu à une température de 60°C sous agitation pendant 16 heures, et pour éliminer les ions chlorures et le contenu en sodium, le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à l'obtention d'un test négatif au nitrate d'argent des eaux de lavage. Il est ensuite séché à 65°C pendant 48 heures, puis broyé finement. On obtient une poudre blanche homogène qui sera stockée dans des flacons fermés à l'abri de toutes les contaminations. Le même procédé a été utilisé pour la préparation des autres HDLs : (ZnAl-CO_3) et (CoAl-CO_3).

2.2.2 Synthèse de MgZnCoAl-CO_3

La phase MgZnCoAl avec un rapport égale 2 a été préparée par l'ajout d'une solution basique de NaOH (2 M) et Na_2CO_3 (1 M) au mélange de quatre sels $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22M), $\text{ZnCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22M), $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.22M) et $\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0.33M). 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 MgZnCoAl-CO₃.

2.2.3. Calcination des HDLs

Les HDLs (MgAl-CO₃, ZnAl-CO₃, CoAl-CO₃ et MgZnCoAl-CO₃) ont été calcinés dans un four à moufle (Heraeus Instruments) à 500°C pendant 5 heures avec une vitesse de chauffage de 10°C/min. Les HDLs calcinés sont notés MgAl-C, ZnAl-C, CoAl-C et MgZnCoAl-C.

2.3 Caractérisation structurale des HDLs synthétisées

2.3.1. Diffraction de rayons X

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

2.3.2. 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.

2.3.3. 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) :

$$\frac{p}{v(p_0-p)} = \frac{1}{v_m c} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (2.1)$$

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 :

$$C \approx \exp \frac{(E_1 - E_L)}{R \times T} \quad (2.2)$$

E_1 : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide ; E_L : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée ; R : constante des gaz parfaits ; T : température absolue ; Si $C \gg 1$: affinité plus importante de l'adsorbat pour la surface ; Si $C \ll 1$: affinité plus importante de l'adsorbat pour lui-même.

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

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \quad (2.3)$$

Où

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

N_A : Constante (nombre d'avogadro)

a_m : La surface occupée par N_2 ($0,1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$).

m : La masse de l'échantillon (g).

V_m : Le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

2.3.4. 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 rétro 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.

2.3.5. 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 pH_{pzc} 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 et al. [3].

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 ($pH_f = f(pH_i)$). On peut aussi tracer ΔpH ($\Delta pH = pH_f - pH_i$) en fonction du pH initial (pH_i) de la solution.

2.4. Protocole expérimentale pour l'étude d'adsorption des ions (NO_3^-), (PO_4^{3-}), (Mg^{2+}) et (Ca^{2+}) sur les HDLs .

Dans cette étude, nous avons examiné l'adsorption des anions nitrates par MgZnCoAl-CO_3 , MgAl-CO_3 , ZnAl-CO_3 et CoAl-CO_3 calcinés et non calcinés, et les HDLs calcinés seulement pour les phosphates, les ions du calcium et du magnésium ont été étudiés sur la phase ZnAl-C calcinée à 500°C . L'étude d'adsorption de ces polluants en mode batch, ainsi que l'influence des différents paramètres opératoires a été réalisée à la température ambiante de 25°C dans un réacteur ouvert de 200 ml (bêcher en verre). Le réacteur est rempli avec 100 ml de mélange réactionnel (solutions synthétiques et adsorbant). L'ensemble est mis sous agitation pendant un temps suffisant pour atteindre l'équilibre. Le pH de la solution est mesuré à l'aide d'un pH mètre et ajusté à la valeur désirée par ajout de volumes négligeables de solutions de NaOH et HCl à 0,1 M.

La suspension est séparée par centrifugation à l'aide d'une centrifugeuse à la vitesse $1200 \text{ tr. min}^{-1}$ pendant 5 min. Ensuite, la concentration résiduelle en polluants dans le surnageant est déterminée par le protocole analytique approprié (Tableau 2.2). Chaque expérience a été répétée trois fois dans des conditions identiques, et la valeur moyenne est présentée. La reproductibilité des mesures était dans les limites de 5 %. Les solutions mères utilisées sont préparées à partir des sels qui correspondent aux polluants étudiés.

Les sources des solutions synthétiques ainsi que les méthodes analytiques de dosage sont regroupées dans le Tableau 2.2.

Tableau 2.2. Sources de préparation des solutions mères et méthodes de dosage utilisées

polluants	Source (sel utilisé)	Méthode de dosage
Nitrates	KNO_3^-	Spectrophotométrie UV-visible à 520 nm (dosage colorimétrique) (Annexe 1) [4]
Phosphates	KH_2PO_4	Spectrophotométrie UV-visible à 800 nm (dosage colorimétrique) (Annexe 1)
Mg^{2+}	$\text{MgCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	Dosage titrimétrique avec l'EDTA (Annexe 1) [5]
Ca^{2+}	$\text{CaCl}_2.6\text{H}_2\text{O}$	

2.4.1. Etude de l'influence des paramètres opératoires

Au cours de cette étude, nous avons examiné l'effet de plusieurs paramètres opératoires, tels que le pH de la solution, la concentration initiale en polluant et la température. Cette étude se fait en variant le paramètre étudié, tout en gardant les autres paramètres constants.

2.4.1.1. Effet de la température

L'effet de la température sur l'adsorption des ions nitrates, phosphates, magnésium et calcium par les différentes HDL synthétisés a été réalisé en mettant en contact 100 mg de solide dans 100 mL de solutions pour chaque polluant, et pour diverses températures de 293, 303 et 313 K. Les solutions sont agitées pendant 120 min pour atteindre l'équilibre.

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 $\log(k_c \cdot 1000)$ en fonction de $1/T$ en utilisant les équations suivantes [6] :

$$\Delta G^\circ = -R T \cdot \ln K_D \quad (2.4)$$

$$\ln K_c = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (2.5)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (2.6)$$

Avec : K_c coefficient de l'adsorption. R est constante des gaz parfait $R = 8,314 \text{ J/ (mol. k)}$.

2.4.1.2. Effet du pH de la solution

Le pH de l'effluent est un paramètre important pouvant affecter l'adsorption des anions et des cations à l'interface solide-liquide [6, 7]. L'effet du pH de la solution sur l'adsorption des ions NO_3^- , PO_4^{3-} , Mg^{2+} et Ca^{2+} par les HDLs a été étudié sur la gamme des valeurs de pH allant de 4 à 8 sur des suspensions de 100 mg de solide dans 100 ml de solution d'effluent à 100 mg /l. Les suspensions sont agitées pendant 180 min pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

2.4.1.3. Effet de la calcination des HDLs

L'effet du traitement thermique des HDLs à 500 °C sur l'adsorption des nitrates a été étudié à plusieurs valeurs de pH allant de 4 à 8, pour des suspensions contenant 100 mg de solide dans 100 ml de solutions à 100 mg/l en NO_3^- . Les suspensions sont agitées pendant 180 min à 25°C. Les quantités du NO_3^- adsorbées par les HDLs calcinés à 500 °C sont comparées avec celles obtenues en utilisant les HDLs non calcinés.

2.5. Protocole expérimental de détermination des cinétique d'adsorption

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 $Q_t = f(t)$ avec :

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t)V}{m} \quad (2.7)$$

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

Les expériences sur la cinétique d'adsorption ont été réalisées à température ambiante pour les différentes solutions synthétiques de l'adsorbat choisi et le pH est fixé par l'ajout d'une solution de NaOH (0,1 M) ou d'HCl (0,5 M). Une quantité fixée de HDL choisi (100 mg) est ajoutée dans une solution de concentration 100mg/l des anions nitrates et phosphates et des concentrations varie entre 200 à 400 mg/l pour les ions calcium et magnésium. La solution est agitée à 200 coups.min⁻¹ sur une table d'agitation. Des échantillons sont prélevés à des intervalles de temps prédéterminés et sont séparés du solide par centrifugation. L'analyse de la concentration résiduelle des ions nitrates et phosphates est effectuée par spectrophotomètre UV-Visible à des longueurs d'ondes (520 nm pour les ions nitrates et 880 nm pour les ions phosphates), cependant le dosage des ions calcium et magnésium a été effectuées par un dosage titrimétrie avec l'EDTA.

2.5.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption :

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption. Trois modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps. Ces modèles sont particulièrement utiles pour leur facilité d'emploi et leur bonne capacité à décrire l'expérience.

1/ Le modèle de pseudo-premier ordre.

2/ Le modèle de pseudo-second ordre.

3/ Le modèle de la diffusion intra-particulaire.

4/ le modèle d'Elovich.

Lagergren propose un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. Le modèle linéaire est donné par [7] [8] :

$$Q_t = Q_e \left(1 - e^{-k_1 t} \right) \quad (2.8)$$

Où : k_1 : La constante cinétique de pseudo premier ordre (min^{-1}) ; Q_t : La capacité d'adsorption au temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ; Q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) 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 [9]. Le modèle est présenté par [10] :

$$Q_t = \frac{k_2 Q_e^2 t}{1 + k_2 Q_e t} \quad (2.9)$$

Avec : Q_t capacité d'adsorption au temps t ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ; Q_e capacité d'adsorption à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$) ; k_2 constante de vitesse de pseudo-second ordre ($\text{g}/\text{mg} \cdot \text{min}$) et t : Temps (min). La diffusion intraparticule est généralement exprimée par l'équation de Morris-Weber [11] [12] :

$$Q_t = k_{id} \cdot t^{1/2} + C \quad (2.10)$$

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

Le modèle d'Elovich est souvent utilisé pour décrire la chimisorption. La forme linéarisée de ce modèle [13] s'exprime par :

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.11)$$

Avec :

α : taux d'adsorption initiale ($\text{mg/g}\cdot\text{min}$) ;

β : constante de désorption (g/mg) liée à l'étendue de la couverture de surface et de l'énergie d'activation pour la chimisorption.

2.6. Protocole expérimental de détermination des isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [14]. 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 $25\text{ }^\circ\text{C}$ et à pH de la solution mère. Dans des flacons, nous introduisons des masses (m) d'adsorbant, de 100 mg, auxquelles nous ajoutons des volumes de solution de 100 mL de l'adsorbat de concentration initiales déterminés. Ces flacons fermés sont placés sous agitation pendant un temps de contact au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé déjà atteint. Par la suite, le contenu des flacons est centrifugé puis analysé par UV-VIS et par la dosage titrimétrie.

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.

2.6.1. 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.

2.6.1.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir [15] est un modèle basé sur les hypothèses que l'adsorption maximale correspond à un recouvrement monocouche de la surface de l'adsorbant ; les molécules adsorbées ne possèdent pas une interaction entre elles et les sites d'adsorption sont homogènes avec une énergie d'adsorption constante quelle que soit la quantité adsorbée.

L'expression de l'équation de Langmuir peut être exprimée :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (2.12)$$

Où se corresponde la concentration d'adsorbat à l'équilibre en solution (mg /L), Q_e est la quantité d'adsorption en équilibre (mg /g), Q_m est la capacité maximale d'adsorption (mg/g) et k_L est la constante d'équilibre du modèle de Langmuir.

2.6.1.2. Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich [16], traduit une variation des énergies d'adsorption avec la quantité adsorbée et ne prévoit pas une limitation d'adsorption, il admet également l'existence d'interaction entre les molécules adsorbées. L'équation de Freundlich s'exprime suivant :

$$Q_e = K_F \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (2.13)$$

Avec k_F ($\text{mg}^{-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1}$) et n représente la constante de Freundlich.

2.6.1.3. Modèle de Sips

L'isotherme de Sips est une combinaison entre les deux expressions de Langmuir et Freundlich et il est utile de prévoir des systèmes d'adsorption hétérogène. Il a une limite d'application quand la concentration est suffisamment grande. Il est donné par l'équation suivante [17] :

$$Q_e = \frac{Q_m \cdot K_S \cdot C_e^{m_s}}{(1 + K_S \cdot C_e^{m_s})} \quad (2.14)$$

Où K_S : constante d'équilibre de Sips (mg/L) et m_s est l'exposant du modèle.

2.7. Analyse de la physique statistique

Les modèles d'adsorption sont importants dans la conception et la classification de l'adsorption processus. Cependant, les mécanismes du processus d'adsorption ne peuvent être compris que partiellement en utilisant des modèles d'adsorption traditionnels (p. ex. Langmuir, Freundlich ou Sips). Par conséquent, trois modèles théoriques ont été appliqués avec succès pour obtenir une corrélation possible entre la caractérisation des adsorbants, leurs propriétés d'adsorption et les mécanismes d'adsorption. Tout contact entre un soluté et un adsorbant est toujours suivi d'une réaction ou un nombre variable de molécules seront adsorbées sur les récepteurs NM par unité de masse d'adsorbant. Ainsi, l'équation (2.15) schématise cette réaction où (A) représente le soluté adsorbé sur le site récepteur (S) et (n) le nombre de molécules ou tout simplement le coefficient stœchiométrique qui peut prendre toute valeur supérieure ou inférieure à 1 selon le type d'ancrage de la molécule à la surface du matériau adsorbant soit multi molécule par site ou fraction de molécule par site [18].



Dans cette étude, la base de calcul est basée sur l'utilisation de la grande partition canonique fonction décrivant le processus d'adsorption microscopique. Le site récepteur est supposé être vide ou occupé par une ou plusieurs molécules. Ainsi, nous définissons l'état du nombre d'occupation N_i qui exprime la situation dans laquelle son site récepteur est trouvé [19]. Dans ce cas trois modèles de statistiques physiques sont utilisés.

2.7.1. Modèle monocouche avec un site de liaison (M1)

Ce modèle suppose que l'adsorption des anions se produit par la formation d'une seule énergie [20]. Il suppose également que chaque site récepteur adsorption peut capturer un nombre variable d'anion définis par le paramètre n . La variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration d'équilibre est donnée par l'expression ci-dessous.

La quantité d'anion adsorbé à saturation (N_{sat}) peut être calculée par :

$$Q_{sat} = nN_M \quad (2.16)$$

$$Q_e = \frac{n \cdot N_m}{1 + \left(\frac{C_1/2}{C_e}\right)^n} \quad (2.17)$$

2.7.2. Modèle monocouche avec deux sites de liaison (M2)

Ce modèle suppose que deux groupes fonctionnels différents participaient à l'adsorption des anions sur les HDLs testés. Dans ce cas, deux énergies d'adsorption ont été impliqués pour deux types de densités de groupes fonctionnels ont été envisagés (N_{m1} et N_{m2}) où on a également supposé que les premier et deuxième sites d'adsorption peuvent sélectionner des adsorbats n_1 et n_2 pendant l'élimination des anions, respectivement. Selon ces hypothèses, l'expression mathématique de ce deuxième modèle, est résumée dans l'équation suivantes [21] :

$$Q_e = \frac{n_1 \cdot N_{m1}}{1 + \left(\frac{C_1}{C_e}\right)^{n_1}} + \frac{n_2 \cdot N_{m2}}{1 + \left(\frac{C_2}{C_e}\right)^{n_2}} \quad (2.18)$$

2.7.3. Modèle monocouche avec trois sites de liaison (M3)

Ces modèles proposent qu'un troisième groupe fonctionnel puisse contribuer à l'adsorption des anions. L'expression de ce modèle est donnée par l'équation suivante [22] :

$$Q_e = \frac{n_1 \cdot N_{m1}}{1 + \left(\frac{C_1}{C_e}\right)^{n_1}} + \frac{n_2 \cdot N_{m2}}{1 + \left(\frac{C_2}{C_e}\right)^{n_2}} + \frac{n_3 \cdot N_{m3}}{1 + \left(\frac{C_3}{C_e}\right)^{n_3}} \quad (2.19)$$

Où n_1 , n_2 et n_3 sont les nombres d'ions adsorbés par chaque type de site de liaison de HDL surface.

Où n est le nombre de molécules adsorbées par site ; $C_{1/2}$ (mg/L) est la concentration à la moitié saturation, N_m (mg/g) est la densité du site récepteur ; Q_e est la quantité adsorbée et C_e (mg/L) est la concentration à l'équilibre. Les paramètres n_1 , n_2 et n_3 décrivent le nombre des anions adsorbés par la première et les deuxièmes groupes fonctionnels de HDL, N_{m1} , N_{m2} et N_{m3} sont les densités des groupes fonctionnels saturés et deux concentrations à demi-saturation sont rapportées dans le modèle, qui sont définies comme C_1 , C_2 et C_3 .

3.8. Désorption et régénération des composites

L'HDL MgZnCoAl-CO₃ calcinés et non calcinés, chargé des anions nitrates à pH élevé, peut être désorbé dans une solution alcaline. Des expériences de régénération ont été effectuées, après adsorption, à l'aide de NaOH 1 M et les matériaux obtenus ont été réutilisés pour adsorption [23]. Les résultats ont été déterminés après plusieurs expériences. Après chaque cycle, la quantité adsorbée a été calculée à l'aide de l'éq. (2.7) avec $C_0 = 100$ mg /L.

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

C_r : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg./L);

V : le volume de l'adsorbat (L);

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

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe $Q = f(C_r)$.

2.9. Traitements des effluents réels

Afin d'évaluer l'efficacité de ce procédé avec les effluents réels, nous avons appliqué ce traitement à l'élimination des nitrates et des phosphates contenant dans une eau de forage sous les conditions opératoires optimales, par l'HDL qui possède une meilleure quantité d'adsorption avec les solutions synthétiques. D'autres part nous nous sommes intéressés à la réduction de la salinité calcique et magnésienne des eaux saumâtres par ZnAl-C dans le but de les réutiliser dans la potabilisation ou l'irrigation.

2.9.1. Caractéristiques physico-chimiques des eaux de forage

Les prélèvements des échantillons de l'eau de forage ont été prises dans la région El Asnam wilaya de bouira.

Le tableau 2.3 résume les différents paramètres caractéristiques de l'échantillon de l'eau de forage prélevée dans la région El Asnam en comparaison avec les caractéristiques et les normes admissibles des eaux minérales algériennes. La composition physicochimique de l'eau de forage utilisée est représentée dans le tableau 2.3. Les paramètres physico-chimiques des eaux étudiés sont analysés à l'Agence Nationale d'Hydraulique en suivant les méthodes standards d'analyse décrites par Rodier et al. (2009)[5], ou par les méthodes décrites par les catalogues des appareils utilisés.

Tableau 2.3. Caractéristiques physico-chimiques de l'eau du forage de la région El Asnam

Facteurs	Valeurs	Normes
Calcium Ca^{2+} (mg/l)	238	100-200
Magnésium Mg^{2+} (mg/l)	12	30-100
Sodium Na^+ (mg/l)	198	100-200
Chlorure Cl^- (mg/l)	232	150-300
Sulfate SO_4^- (mg/l)	383	200-300
pH	8,2	6,5-8,5
Bicarbonates HCO_3^- (mg/l)	122	150-300
Phosphates PO_4^{3-}(mg/l)	74	5-10
Nitrate NO_3^-(mg/l)	94	20-40
Conductivité (CE) (μ s/cm)	1921	2800
TA($^{\circ}$ F)	0	7-15
Ammonium NH_4 (mg/l)	0,002	0,2
MO(mg/l)	2,8	5-10
Résidu sec(mg/l)	1084	1500

2.9.2. Caractéristiques physico-chimiques des eaux saumâtres

L'échantillon de l'eau saumâtre de surface utilisé a été prélevé dans la région de Khemis Meliana, wilaya d'Ain-Deufla figure (2.1).

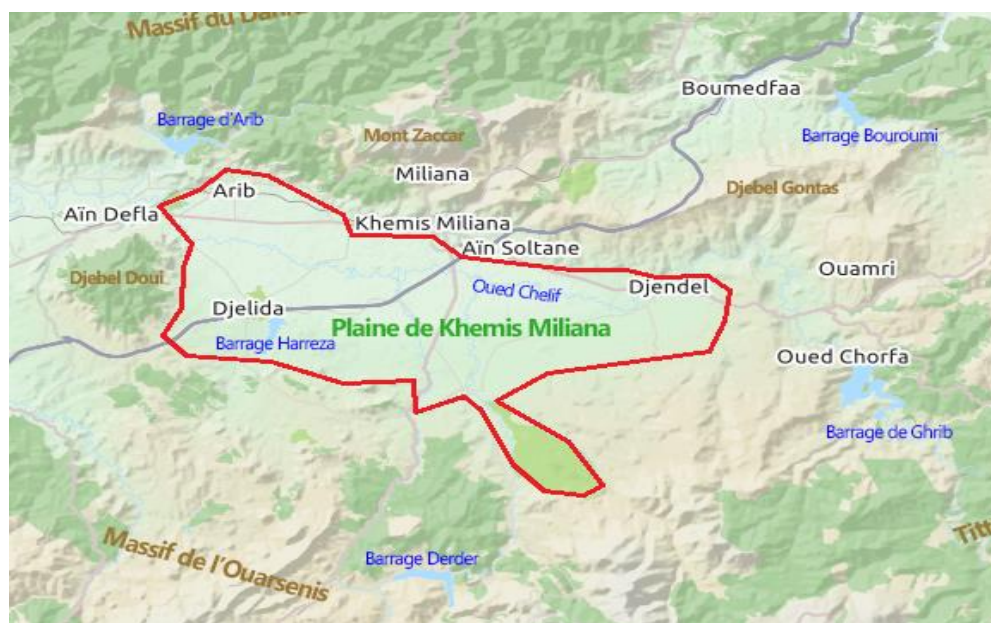


Figure 2.1. Carte de la situation de géographique de la plaine de Khemis Miliana wilaye d'Ain-Deufla .

Le tableau 2.4 résume les différents paramètres caractéristiques de l'échantillon de l'eau saumâtre prélevée en comparaison avec les caractéristiques et les normes admissibles des eaux minérales algériennes.

Les paramètres physico-chimiques des eaux étudiés sont analysés à l'Agence Nationale d'Hydraulique en suivant les méthodes standards d'analyse décrites par Rodier et al. (2009), ou par les méthodes décrites par les catalogues des appareils utilisés.

Tableau 2.4. Différents paramètres mesurés sur site de l'eau saumâtre de Khemis Meliana

Paramètre	Valeur mesurée (échantillon)	Valeur dans les eaux minérales
pH	5,95	7-7,5
Température	21°C	25
Conductivité (ms/cm)	2070	2800
Ca²⁺ (mg/l)	314-474	< 100
Mg²⁺ (mg/l)	101-247	< 50
Na ⁺ (mg/l)	4900	< 50
Cl ⁻ (mg/l)	5600	< 100
SO ₄ ²⁻ (mg/l)	234	< 100
NH ₄ ⁺ (mg/l)	0,023	0,2
NO ₃ ⁻ (mg/l)	0	< 20
PO ₄ (mg/l)	0	5-10
SiO ₂ (mg/l)	2,8	-
HCO ₃ (mg/l)	1220	150-300
K ⁺ (mg/l)	2	2

Références

- [1] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 205 (2002) 161–172.
- [2] H. Zhao, K.L. Nagy, Dodecyl sulfate–hydrocalcite nanocomposites for trapping chlorinated organic pollutants in water, *Journal of Colloid and Interface Science*. 274 (2004) 613–624.
- [3] B.K. Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait, Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin, *Journal of Hazardous Materials*. 161 (2009) 387–395.
- [4] Rodier J. et al. (2005). *L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer*, 9^{ème} éd, Ed Dunod, paris.
- [5] RODIER. J, BERNAD. L, (*L'analyse d'eaux*). 9^{ème} édition. Paris. (2009).
- [6] M.K. Purkait, S. DasGupta, S. De, Removal of dye from wastewater using micellar-enhanced ultrafiltration and recovery of surfactant, *Separation and Purification Technology*. 37 (2004) 81–92.
- [7] S. Azizian, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *Journal of Colloid and Interface Science*. 276 (2004) 47–52.
- [8] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *Journal of Hazardous Materials*. 154 (2008) 337–346.
- [9] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, PhD Thesis, Strasbourg, 2011.
- [10] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2, 4, 6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, *Chemical Engineering Journal*. 144 (2008) 235–244.
- [11] A.S. Elsherbiny, M.A. Salem, A.A. Ismail, Influence of the alkyl chain length of cyanine dyes on their adsorption by Na⁺-montmorillonite from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal*. 200 (2012) 283–290.
- [12] F. Liu, Z. Guo, H. Ling, Z. Huang, D. Tang, Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons, *Microporous and Mesoporous Materials*. 227 (2016) 104–111.
- [13] R.-S. Juang, M.-L. Chen, Application of the Elovich equation to the kinetics of metal sorption with solvent-impregnated resins, *Industrial & Engineering Chemistry Research*. 36 (1997) 813–820.
- [14] P. Luo, Y. Zhao, B. Zhang, J. Liu, Y. Yang, J. Liu, Study on the adsorption of Neutral Red from aqueous solution onto halloysite nanotubes, *Water Research*. 44 (2010) 1489–1497.
- [15] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Part I. Solids., *Journal of the American Chemical Society*. 38 (1916) 2221–2295.
- [16] A. Proctor, J.F. Toro-Vazquez, The Freundlich isotherm in studying adsorption in oil processing, *Journal of the American Oil Chemists' Society*. 73 (1996) 1627–1633.
- [17] M. Khalfaoui, A. Nakhli, S. Knani, H.V. Baouab, A. Ben Lamine, On the statistical physics modeling of dye adsorption onto anionized nylon: consequent new interpretations, *Journal of Applied Polymer Science*. 125 (2012) 1091–1102.
- [18] A. Nakhli, M. Bergaoui, M. Khalfaoui, J. Möllmer, A. Möller, A.B. Lamine, Modeling of high pressure adsorption isotherm using statistical physics approach: lateral interaction of gases adsorption onto metal–organic framework HKUST-1, *Adsorption*. 20 (2014) 987–997.
- [19] M. Khalfaoui, A. El Ghali, C. Aguir, Z. Mohamed, M.H.V. Baouab, A.B. Lamine, Study on adsorption of herbicide onto functionalized cellulose extracted from *Juncus*

- acutus L. plant: Experimental results and theoretical modeling, *Industrial Crops and Products*. 67 (2015) 169–178.
- [20] A. Yazidi, L. Sellaoui, G.L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, A.C. Fröhlich, A.B. Lamine, Monolayer and multilayer adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: application of advanced statistical physics models, *Journal of Molecular Liquids*. 283 (2019) 276–286.
- [21] L. Sellaoui, J. Ali, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, Z. Chen, Understanding the adsorption mechanism of Ag⁺ and Hg²⁺ on functionalized layered double hydroxide via statistical physics modeling, *Applied Clay Science*. 198 (2020) 105828.
- [22] L. Sellaoui, D. Franco, H. Ghalla, J. Georgin, M.S. Netto, G.L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, H. Belmabrouk, A. Bajahzar, Insights of the adsorption mechanism of methylene blue on brazilian berries seeds: Experiments, phenomenological modelling and DFT calculations, *Chemical Engineering Journal*. 394 (2020) 125011.
- [23] M. Islam, R. Patel, Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency, *Desalination*. 256 (2010) 120–128.

Chapitre 3

Caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Dans ce chapitre, nous présenterons les résultats de la caractérisation de nos HDLs obtenus par différentes techniques d'analyse, à savoir : la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), la microscopie électronique à balayage (MEB) et (EDX), l'analyse texturale (BET) et le pH du point de charge nulle (pHzpc). Les propriétés physicochimiques des matériaux seront ensuite utilisées pour élucider les mécanismes d'élimination des polluants étudiés.

3.1. Diffraction de rayons X (DRX)

Nous avons représenté sur les figures (3.1), (3.2), (3.3) et (3.4) les diffractogrammes des échantillons MgZnCo-Al-CO₃; Mg-Al-CO₃; Zn-Al-CO₃ et Co-Al-CO₃ avant, après calcination et après l'adsorption des nitrates et des phosphates.

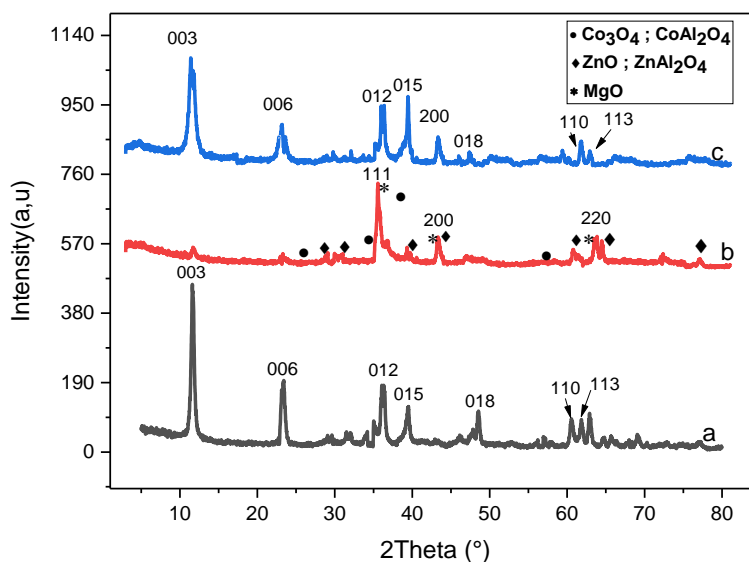


Figure 3.1. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) MgZnCoAl-CO₃ ;
(b) MgZnCoAl-C (c) MgZnCoAl-NO₃

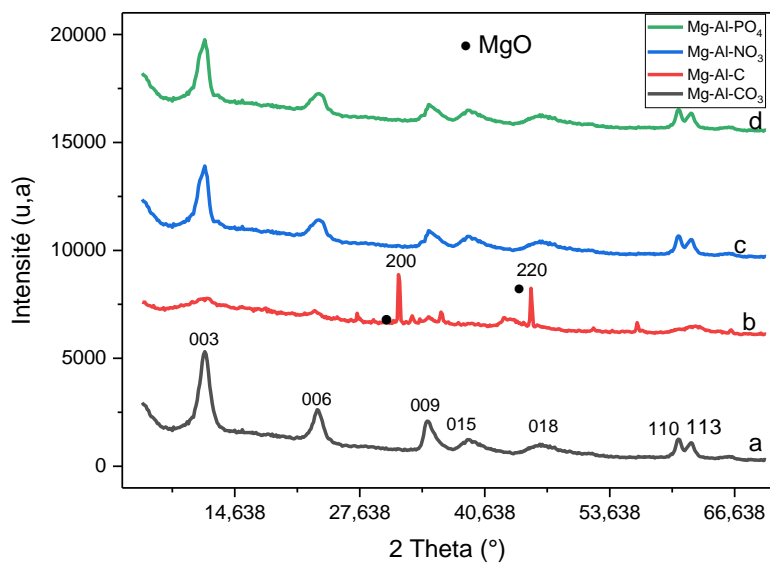


Figure 3.2. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) MgAl-CO₃; (b) MgAl-C
(c) MgAl-NO₃ ; (d) MgAl-PO₄

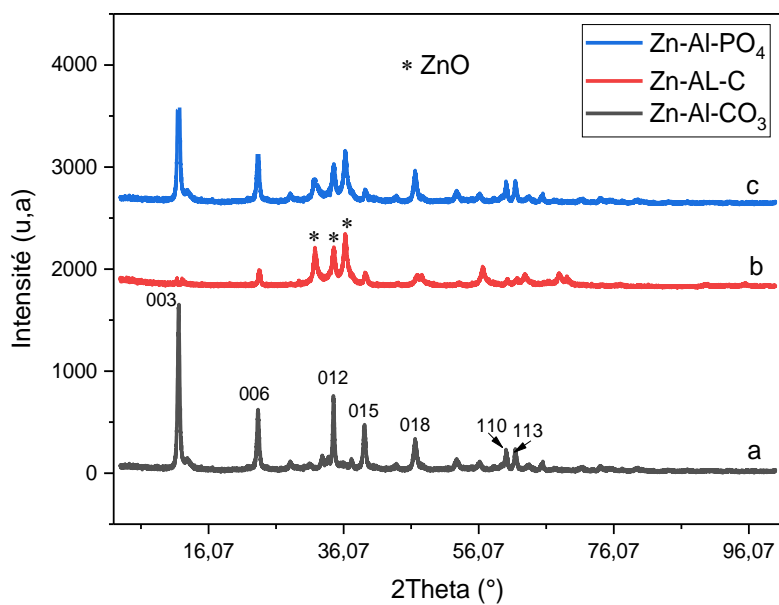


Figure 3.3. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) ZnAl-CO₃; (b) ZnAl-C
(c) ZnAl-PO₄

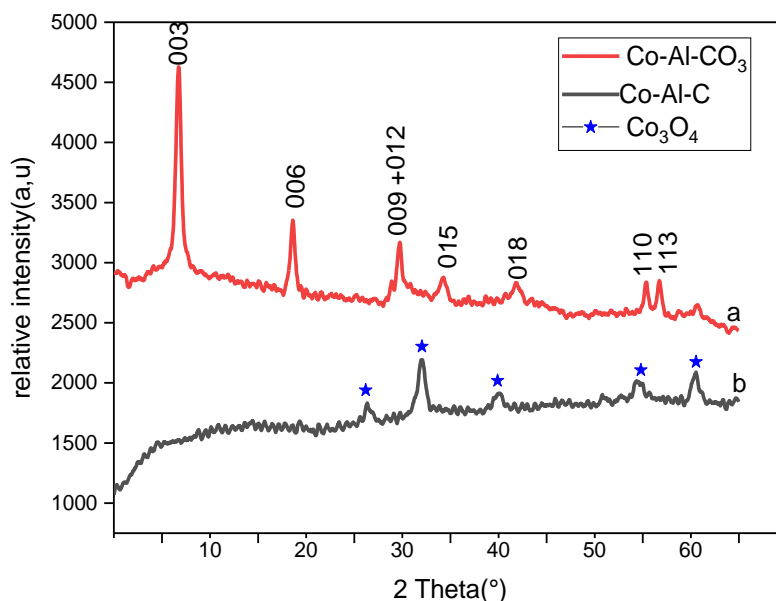


Figure .3.4. Diagrammes de diffraction de rayons X (a) CoAl-CO₃ ;(b) CoAl-C

Les spectres DRX des phases non calcinées MgZnCo-Al-CO₃ ; Mg-Al-CO₃ ; Zn-Al-CO₃ ; Co-Al-CO₃ (figure 3.1.a, 3.2.a, 3.3.a et 3.4.a) indiquent des structures lamellaires bien ordonnées montrant une bonne cristallinité des échantillons. De plus les espaces interfoliaires d_{003} sont égaux à 7,61 ; 7,60 ; 7,59 et 7,56 Å respectivement. Nous observons aussi des raies symétriques selon les plans hkl suivants : (003), (006), (009), (012) correspondant à des valeurs $2\theta = 11,2$; 22,9 ; 34,6 et 36,58, et des raies asymétriques selon les plans réticulaires (113), (015), (110) et (018) correspondant à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature (Dupin, et al. 2004) [1]. En outre la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet. Les paramètres de maille $a = 2d(110)$ et $c = 3d(003)$ déduits à partir des diagrammes et regroupés dans le tableau 3.1 sont en assez bon accord avec ceux trouvés dans la littérature [2]. En ce qui concerne le paramètre c , qui est en relation avec la nature de l'espèce interlamellaire, la valeur observée varie légèrement d'une phase à l'autre bien que dans tous les cas, l'anion interlamellaire soit l'anion carbonate. Une telle variation peut s'expliquer par la nature des cations métalliques, la composition du feuillet et le taux d'hydratation.

Les spectres des phases calcinées MgZnCo-Al-C ; Mg-Al-C ; Zn-Al-C ;Co-Al-C (figure 3.1.b, 3.2.b, 3.3.b et 3.4.b) indiquent que la calcination modifie profondément la structure cristalline des HDLs. Ces spectres montrent une structure presque amorphe. On remarque que les pics d_{003} ont complètement disparu et que les différents pics apparus dans la structure cristallisée des HDLs non calcinées ont disparu et sont remplacés par de nouveaux pics (200) ;(220) ;(111) qui correspondent aux oxydes métalliques formées ; MgO ; ZnO ;Co₃O₄ ;ZnAl₄O₄ ;CoAl₂O₄ [3].Ce phénomène est dû à une déshydratation (perte des molécules d’eaux) et une déshydroxylation (pertes des anions) des HDLs calcinés à 500°C [2]. Ces oxydes formés après calcination sont faiblement cristallisés ce qui se traduit sur les diagrammes DRX par un élargissement des raies comme mentionnées en littérature [4] .

Après l’adsorption des nitrates et des phosphates sur HDLs calcinées (MgZnCoAl-NO₃ ; MgAl-PO₄ ; MgAl-NO₃ ; ZnAl-PO₄) (figure 3.1.c,3.2.c.d et 3.3.c) , la structure cristalline réapparaît (effet mémoire) et montre des pics caractéristiques qui correspondent aux réflexions initiales de l’HDL [5] Toutefois, l’élargissement des pics indique la perte d’un certain degré de cristallinité. En outre, les valeurs de la distance basal de d_{003} des HDLs après adsorption ont légèrement plus grand que celui des HDLs non calcinées, alors que l’intensité des pics de diffraction diminue, indiquant que les nitrates ou les phosphates ont été partiellement intercalé dans l’espèce inter-feuillet et une très petite quantité d’anions carbonatés dissous est toujours située entre les couches [6] [7].

Tableau 3. 1. Paramètres de maille des phases non calcinées des HDLs synthétisées

Phases	d_{003}	d_{110}	a	c
MgAl-CO ₃	7,60	1,53	3,04	22,80
ZnAl-CO ₃	7,59	1,53	3,07	22,98
CoAl-CO ₃	7,56	1,51	3,04	22,68
MgZnCoAl-CO ₃	7,61	1,52	3,04	22,83

3.2. Spectroscopie Infra rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres infrarouges des échantillons calcinés, non calcinés et après adsorption sont présentés sur les figures (3.5, 3.6, 3.7 et 3.8).

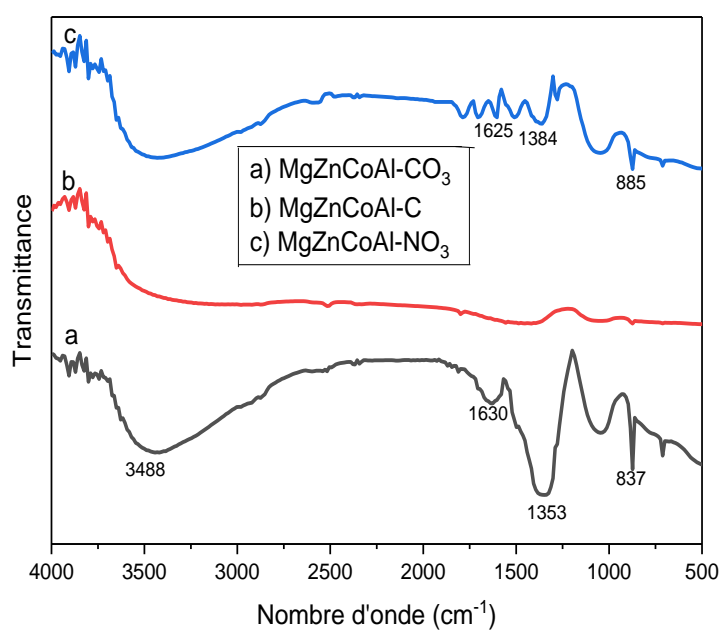


Figure 3.5. FTIR spectra de la phase MgZnCoAl-CO₃

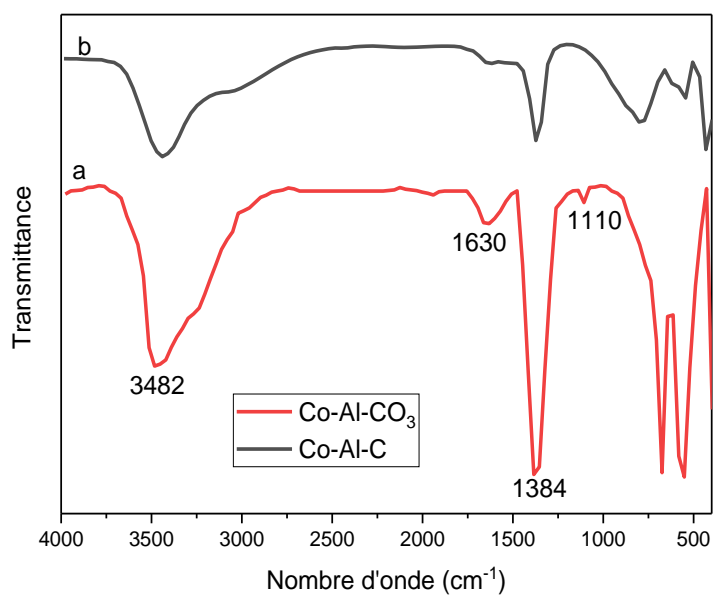


Figure 3.6. FTIR spectra de la phase Co-Al-CO₃

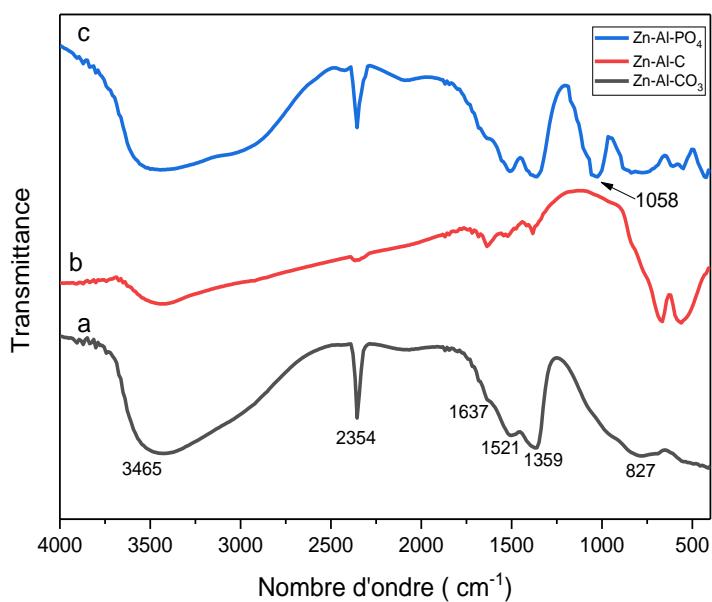


Figure 3.7. FTIR spectra de la phase Zn-Al-CO₃

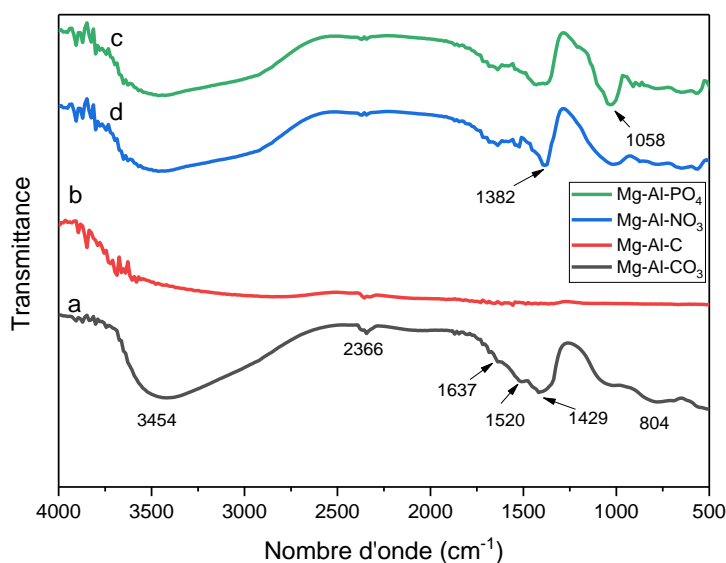


Figure 3.8. FTIR spectra pour de la phase Mg-Al-CO₃

L'allure générale des spectres infrarouges des phases avant la calcination MgZnCo-Al-CO₃ ; Mg-Al-CO₃ .Zn-Al-CO₃ et Co-Al-CO₃ (figures 3.5.a, 3.6.a, 3.7.a, 3.8.a), ressemble à ceux d'autres hydroxydes doubles lamellaires rapportés dans la littérature [8] [9]. Les spectres des quatre phases non calcinées montrent des bandes d'absorption autour de 3454, 3465, 3682 et 3688 cm⁻¹ respectivement attribuées à la vibration de valence des groupements OH liés aux différents cations métalliques ainsi qu'aux molécules d'eaux insérées dans l'espace interlamellaires ou physisorbées à la surface. Des bandes de vibration observées au voisinage de 1637, 1630 et de 1359, 1384, 1353 cm⁻¹ correspondent respectivement aux modes de vibration de déformation des molécules d'eaux intercalées dans l'espace interlamellaires et aux modes de vibration des anions carbonates respectivement. L'intensité de ces bandes dépend de la nature de l'anion et la quantité d'eau intercalée dans l'espace interfoliaire de l'HDL. Les bandes dans la gamme de 800-500 cm⁻¹ sont attribuées aux vibrations de valence de Mg-O, Zn-O, Co-O et Al-O [10].

Après traitement thermique des quatre phases (figures 3.5.b, 3.6.b, 3.7.b et 3.8.b), nous observons une diminution des intensités des bandes attribuées aux anions carbonates, dans

certains cas et une disparition dans d'autre cas. Aussi, l'absence des pics caractérisant l'existence des molécules d'eaux a été clairement observée.

Les spectres des trois phases après adsorption des ions nitrates et phosphates (figures 3.5.c 3.7.c et 3.8.c.d), montrent des bandes, associées au mode d'étirement antisymétrique du nitrate (ν_3), apparu à 1384 cm^{-1} , confirmant l'adsorption des ions nitrates. L'adsorption des ions phosphates a été confirmée qualitativement par la bande située à 1037 cm^{-1} est attribuée à la vibration en flexion du phosphate adsorbé P-O [11].

3.3. Analyse texturale par adsorption d'azote

Les isothermes d'adsorption et de désorption de N_2 à 77 K des échantillons HDLs calcinés et non calcinés sont représentées sur les figures (3.9 et 3.10).

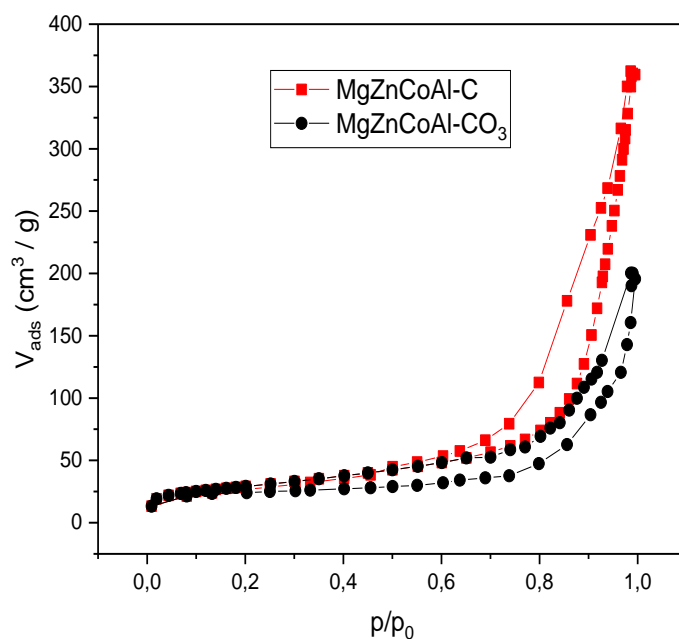


Figure 3.9. Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 des échantillons de MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C

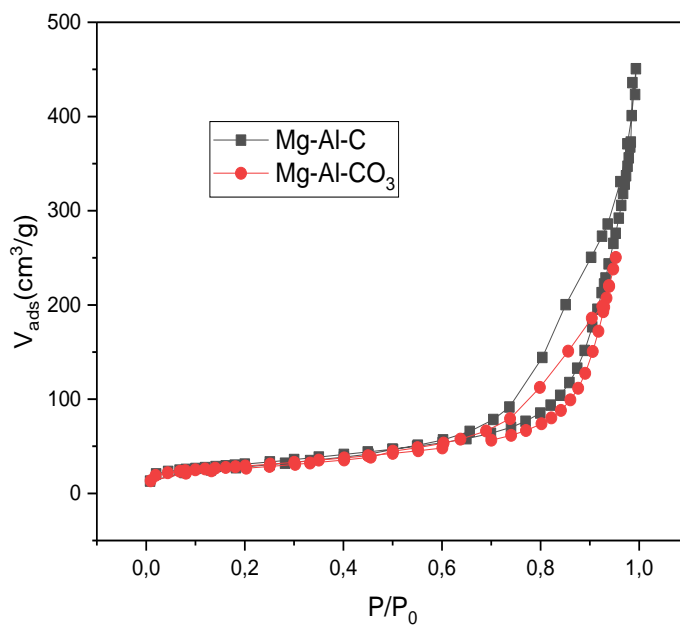


Figure 3.10. Isotherme d'adsorption-désorption de N_2 des échantillons de Mg-Al-CO₃ et Mg-Al-C.

Les isothermes d'adsorption sont de type IV de la classification BDET (Brunauer, Deming, Emmet et Teller). Les boucles d'hystérésis sont de type H₃. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire [12].

Tableau 3.2. Les propriétés texturales des échantillons de Mg-Al-CO₃ ; Mg-Al-C ; MgZnCoAl-CO₃ et MgZnCoAl-C

Echantillon	Surface spécifique BET (m ² /g)	Volume des pores (cm ³ /g)
Mg-Al-CO ₃	80,38	0,38
Mg-Al-C	110,57	0,78
MgZnCoAl-CO ₃	81,66	0,28
MgZnCoAl-C	102,36	0,52

D'après les résultats du tableau 3.2, nous observons que les surfaces BET des échantillons calcinés sont plus grandes que les surfaces BET des échantillons non calcinés : ceci est attribué au traitement thermique des échantillons à 500°C. L'élimination de l'eau (déshydroxylation) et du dioxyde de carbone (décarbonation) pendant la calcination [1] peut conduire à la formation de canaux et de pores qui sont accessibles aux molécules d'azote et accroître dans ce sens la surface spécifique des échantillons calcinés. Les résultats trouvés sont en accord avec les études bibliographiques, qui rapportent les surfaces spécifiques entre 150 et 200 m² /g.

En effet, les surfaces spécifiques sont : 80,38 et 81,65 m² /g pour les échantillons non calcinés (MgAl-CO₃ ; MgZnCoAl-CO₃) et 110,57 et 102,36 m² /g pour les échantillons calcinés (MgAl-C ; MgZnCoAl-C) . De plus, les volumes des pores d'azote adsorbé pour les HDLs calcinées est plus élevé que pour non calcinées, indiquant une porosité plus développée.

3.4. Analyse microscopie Electronique à Balayage (MEB)

L'analyse par microscopie électronique à balayage des HDLs calcinées et non calcinées et après l'adsorption sont représentées sur les figures 3.11 et 3.12.

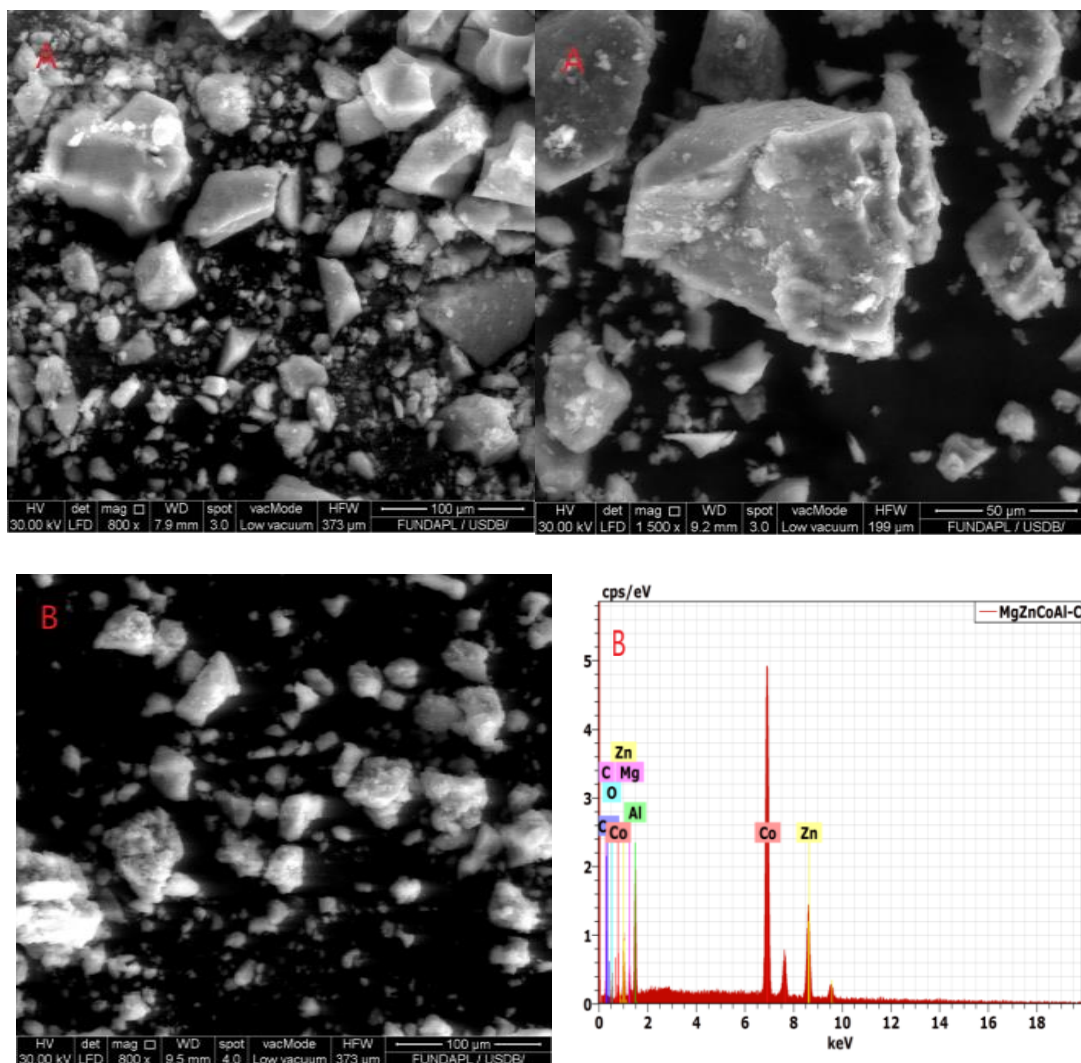


Figure 3.11 . Image MEB de la phase (A) MgZnCoAl-CO_3 ; (B) MgZnCoAl-C ;

(B) spectre EDX MgZnCoAl-C ;

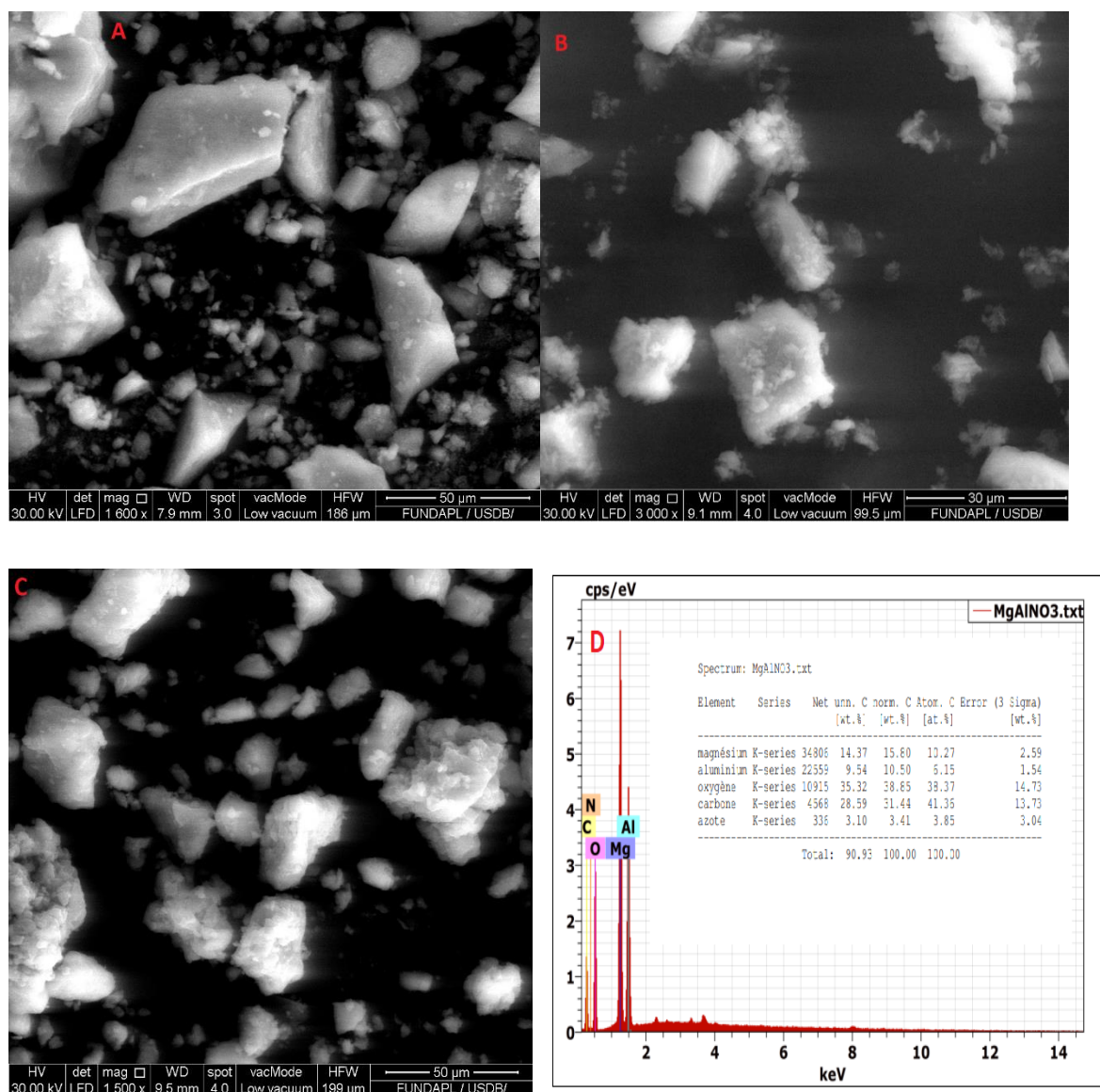


Figure 3.12 . Image MEB de la phase (A) MgAl-CO₃; (B) MgAl-C; (C) MgAl-NO₃

(D) spectre EDX MgAl-NO₃

Les images de MEB 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 [13]. Les particules après calcination sont devenues plus petites et plus homogènes (comparaison entre A et B des figure 3.11 ; figure 3.12). Pendant la calcination, les molécules d'eau restées dans la structure de l'Hydroxyde Double Lamellaire vont s'évaporer, la structure devient alors plus compacte et cela entraîne une diminution de la taille des particules. Après calcination, la structure devient amorphe (disparition de la structure HDL), en cohérence avec le diffractogramme [14].

La composition élémentaire EDX des matériaux est illustrée par les spectres des figure 3.11.b et 3.12.d, montre la présence de différentes quantités des cations métalliques (magnésium, aluminium, zinc, cobalt). La présence oxygène indique oxydation des métaux mélangés après calcination. De plus l'apparition d'azote assure l'adsorption des nitrates.

3.5. Points isoélectriques des HDLs

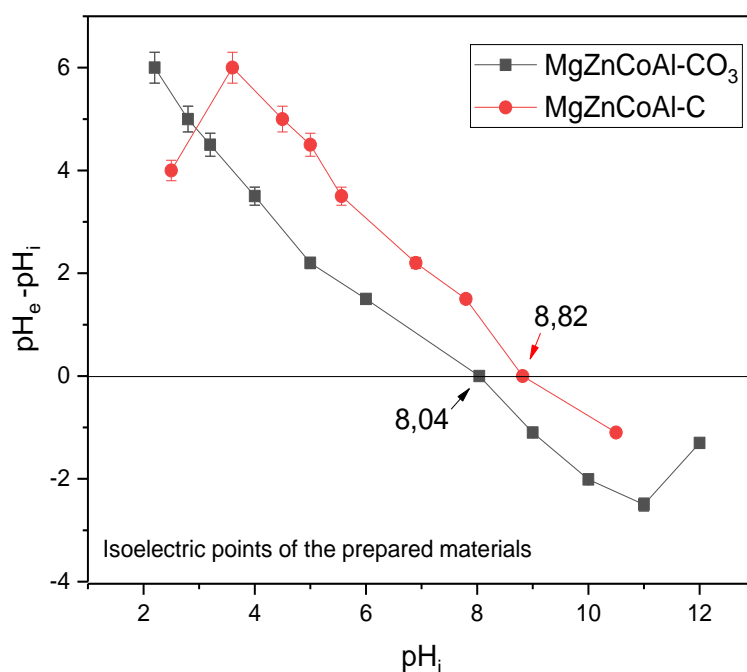


Figure 3.13. Points isoélectriques de $MgZnCoAl-CO_3$ et $MgZnCoAl-C$

Selon le tracé de $\Delta pH = pH_e - pH_i$ en fonction du pH_i (figure 3.13), 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 où la charge négative est plus dominante.

La figure 3.13 représente les résultats des points isoélectriques pour $MgZnCoAl-CO_3$ et $MgZnCoAl-C$. Après l'analyse des courbes, Nous remarquons que les HDLs calcinés ont des points isoélectriques plus grands que ceux non calcinés. Les valeurs du PZC pour les phases $MgZnCoAl-CO_3$ et $MgZnCoAl-C$ sont 8,04 et 8.82 respectivement[15] . Donc pour $MgZnCoAl-C$, si le pH de la solution est inférieur à 8.04 le support $MgZnCoAl-CO_3$ est chargé positivement et il est attracteur d'anions, s'il est supérieur le support est chargé négativement et il est attracteur de cations.

Les résultats des points isoélectriques des HDLs calcinées et non calcinées sont regroupés dans le tableau 3.3. Les pH_{PZC} sont compris entre 7.46 et 10.26 pour HDLs non calcinées et entre 7.9 et 11.41 pour les HDLs calcinées.

Tableau 3.3. Les points isoélectriques (Ph_{PZC}) des HDLs

HDLs	Ph_{pzc} (point de charge nulle)
$MgZnCo-Al-CO_3$	8,04
$MgZnCo-Al-C$	8,82
$MgAl-CO_3$	8,3
$MgAl-C$	8,7
$ZnAl-CO_3$	10,26
$ZnAl-C$	11,41
$CoAl-CO_3$	7,46
$CoAl-C$	7,9

Après l'analyse des résultats, Nous remarquons que les HDLs calcinés ont des points isoélectriques plus grands que ceux non calcinées, car la calcination favorise la basicité [7], donc les Ph_{PZC} sont plus basiques que les autres supports.

Conclusion

L'ensemble des résultats obtenus dans ce chapitre a permis de caractériser les matériaux « hydrotalcites » élaborés. En effet, la présence d'une quelconque autre phase aurait rendu très difficile toute interprétation des mécanismes d'adsorption. L'analyse par DRX a montré la formation des hydroxydes doubles lamellaires avec une bonne cristallinité. Les distances interfoliaires sont 7,60 Å, 7,61 Å, 7,59 Å et 7,56 Å respectivement pour les phases MgAl-CO₃, MgZnCoAl-CO₃, ZnAl-CO₃ et CoAl-CO₃. Après calcination de ces matériaux, les surfaces ont augmenté à cause de la déshydratation et de la décarbonation. Les HDLs après calcination et adsorption, leur structure cristalline est reconstruite sous l'effet connu de l'effet de mémoire. Dans les spectres FTIR, la fixation des phosphates et des nitrates est expliquée par l'apparition des bandes de vibration à environ 1056 et 1382 cm⁻¹, respectivement. L'analyse de MEB avant la calcination a révélé que les HDLs sont hautement cristallins. La structure devient amorphe (disparition de la structure HDL) après la calcination. Les mesures texturales (BET) ont montré 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.

Références

- [1] J.-C. Dupin, H. Martinez, C. Guimon, E. Dumitriu, I. Fechete, Intercalation compounds of Mg–Al layered double hydroxides with dichlophenac: different methods of preparation and physico-chemical characterization, *Applied Clay Science*. 27 (2004) 95–106.
- [2] L.M. Rodriguez-Chiang, J. Llorca, O.P. Dahl, Effect of Fe–Zn–Mg–Al hydrotalcites on the methane potential of synthetic sulfate-containing wastewater, *Journal of Water Process Engineering*. 10 (2016) 120–127.
- [3] C.V. Luengo, M.A. Volpe, M.J. Avena, High sorption of phosphate on Mg-Al layered double hydroxides: Kinetics and equilibrium, *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 5 (2017) 4656–4662.
- [4] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: preparation and adsorption characteristics, *Journal of Materials Chemistry*. 12 (2002) 907–912.
- [5] D. Wan, H. Liu, R. Liu, J. Qu, S. Li, J. Zhang, Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio, *Chemical Engineering Journal*. 195 (2012) 241–247.
- [6] K. Yang, L. Yan, Y. Yang, S. Yu, R. Shan, H. Yu, B. Zhu, B. Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology*. 124 (2014) 36–42.
- [7] M. Mohammadi, A. Mohammadi Torkashvand, P. Biparva, M. Esfandiari, Synthesis ratios of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides efficiency and selectivity in nitrate removal from solution, *Global Journal of Environmental Science and Management*. 5 (2019) 485–500.
- [8] W. Yang, Y. Kim, P.K. Liu, M. Sahimi, T.T. Tsotsis, A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg–Al–CO₃ layered double hydroxide, *Chemical Engineering Science*. 57 (2002) 2945–2953.
- [9] C. Tiar, M. Boutahala, A. Benhouria, H. Zaghouane-Boudiaf, Synthesis and physicochemical characterization of ZnMgNiAl-CO₃-layered double hydroxide and evaluation of its sodium dodecylbenzenesulfonate removal efficiency, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 13132–13143.
- [10] F. Gomri, Etude des interfaces solide-liquide: application à l'adsorption des micropolluants, PhD Thesis, 2018.
- [11] J. Zhou, S. Yang, J. Yu, Z. Shu, Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water, *Journal of Hazardous Materials*. 192 (2011) 1114–1121.
- [12] Y. Guo, Z. Zhu, Y. Qiu, J. Zhao, Enhanced adsorption of acid brown 14 dye on calcined Mg/Fe layered double hydroxide with memory effect, *Chemical Engineering Journal*. 219 (2013) 69–77.
- [13] Z.P. Xu, S.K. Saha, P.S. Braterman, N. D'Souza, The effect of Zn, Al layered double hydroxide on thermal decomposition of poly (vinyl chloride), *Polymer Degradation and Stability*. 91 (2006) 3237–3244.
- [14] L. Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, PhD Thesis, Limoges, 2016.
- [15] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, 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.

Chapitre 4

Etude d'adsorption des nitrates et des phosphates

Introduction

La vitesse de fixation des polluants par les hydroxydes doubles lamellaires est une approche importante pour comprendre d'abord les mécanismes de transfert et d'interaction impliqués, et ensuite pour déterminer le type de procédé le plus adapté pour le traitement de ces polluants dans les synthétique et réels. L'étude cinétique de l'adsorption des nitrates et des phosphates sur les HDLs calcinées et non calcinés est exploitée en plusieurs étapes : déterminer le temps d'équilibre et la capacité d'adsorption maximale pour chaque couple adsorbant-polluant, étudier l'effet des paramètres opératoires, à savoir : la concentration initiale, la température et le pH de la solution, modéliser la cinétique d'élimination et les isothermes d'adsorption en vue de déterminer les paramètres cinétiques et de comprendre les mécanismes d'adsorption mis en jeu.

4.1. Etude d'élimination des nitrates

4.1.1. Effet du pH sur l'adsorption des nitrates

L'effet du pH sur l'adsorption des nitrates sur les quatre phases d'HDLs calcinés et non calcinés a été étudiées pour des valeurs de $\text{pH} \geq 4$, parce que les HDLs sont généralement instables dans le milieu acide. Les résultats sont représentés sur la figure 4.1.

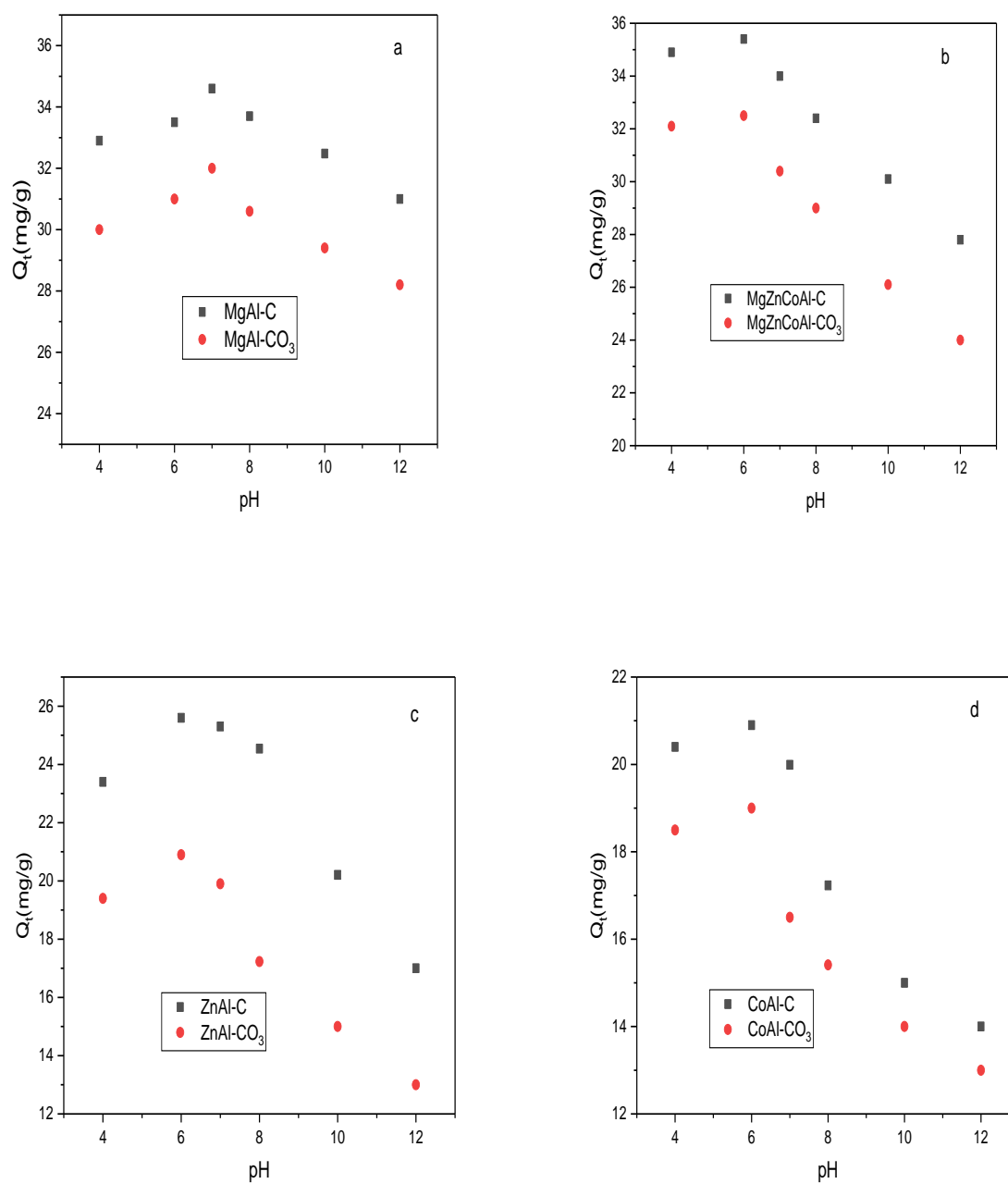


Figure 4.1. L'Effet du pH des nitrates sur les HDLs calcinés et non calcinés

($C_0 = 100$ mg/L, $T = 25^\circ\text{C}$, $t=6\text{h}$)

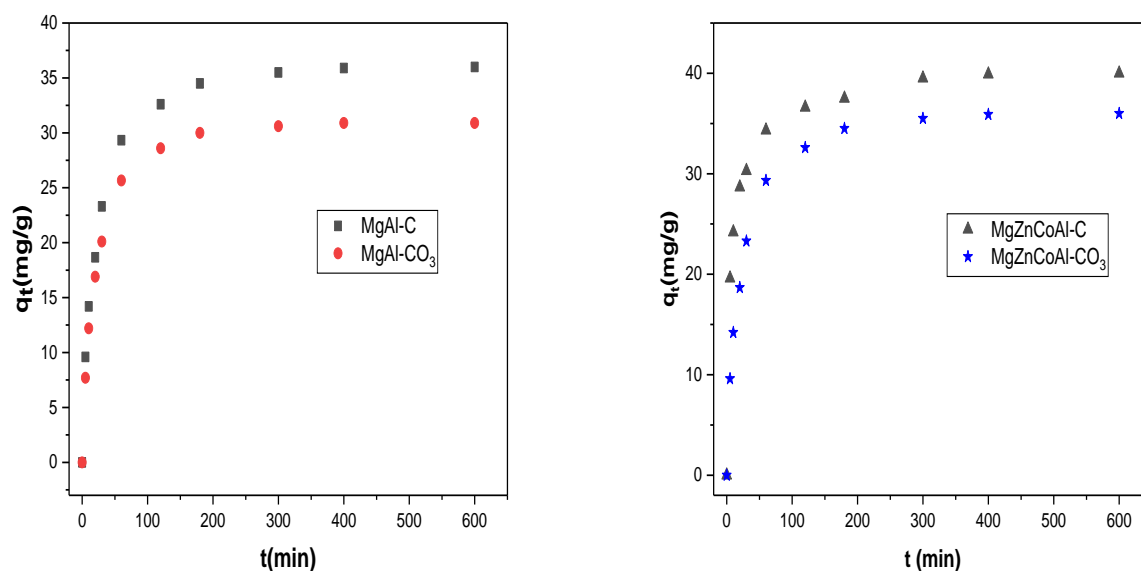
D'après les figures nous observons que, la quantité de nitrate adsorbée augmente avec le pH de 4 à 7 puis elle diminue. Cela indique que le processus d'adsorption est favorable dans

l'intervalle de (6-7) [1], la quantité maximale d'adsorption des ions nitrates est 35 mg/l pour MgZnCoAl-C . Ce qui indique une forte interaction entre les ions nitrates chargés négativement et la surface adsorbante chargée positivement (pHsol pHpzc) [2].

Pour MgZnCoAl-C, le pHpzc est 8,82. Lorsque la valeur du pH est sous celle du pHpzc, la surface de l'adsorbant est protonée. Par conséquent, il acquiert une charge positive, améliorant l'adsorption des ions nitrates chargés négativement par attraction électrostatique. Toutefois, lorsque la valeur du pH est supérieure à la pHpzc, la surface superficielle de MgZnCoAl-C est déprotoné. En conséquence, il acquiert une charge négative et devient défavorable à l'adsorption des ions nitrates qui sont eux-mêmes chargés négativement. Pour tous les HDLs calcinés le pH 6 est la valeur optimale pour l'élimination des nitrates des solutions aqueuses [3].

4.1.2. Cinétique d'adsorption des nitrates sur les HDLs

Les cinétiques d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs calcinées et non calcinées sont représentées sur la figures 4.2.



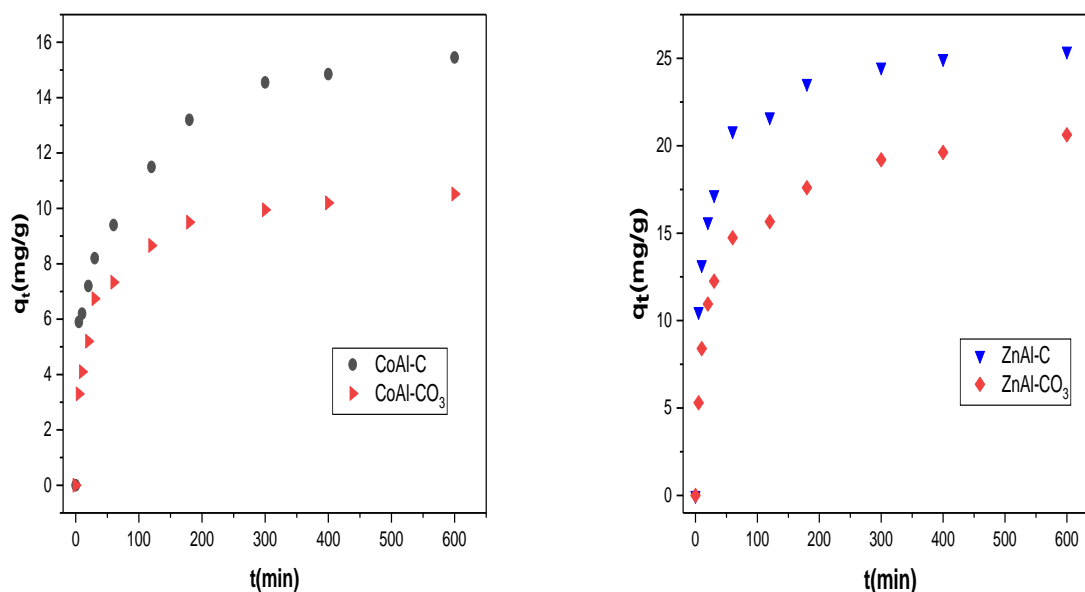


Figure 4.2. Cinétique d'adsorption des nitrates sur les 4 HDLs calcinés et non calcinés ($m=100$ mg, $V=100$ mL, vitesse= 200 tr/min et $T=25^{\circ}\text{C}$)

D'après ces figures nous observons que les temps nécessaires pour avoir l'équilibre d'adsorption est d'environ 5h pour les HDLs non calcinés et 6h pour les HDL calcinés avec une meilleure fixation [4]. Ceci est dû au fait aux propriétés surfaciques développées lors du traitement thermique des HDLs. On note que les HDLs non calcinés ont une grande affinité pour l'ion carbonaté, par conséquent l'espace interlamellaire et les premiers sites d'adsorption sont occupés. Par contre dans le cas d'HDL calciné, ce matériau n'est autre que des oxydes métalliques et le critère important des HDL calcinés, au contact d'une solution, elle revient à son état initial ce qui favorise l'adsorption. Les quantités maximales d'adsorption des nitrates sont $40,15$ mg/g et $36,75$ mg/g MgZnCoAl-C et MgAl-C respectivement.

4.1.3. Modélisation de Cinétique d'adsorption des nitrates sur les HDLs

Les modélisations des données expérimentales de la cinétique d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs calcinés et non calcinés sont représentés sur la figure 3.16 et les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le tableau 4.1.

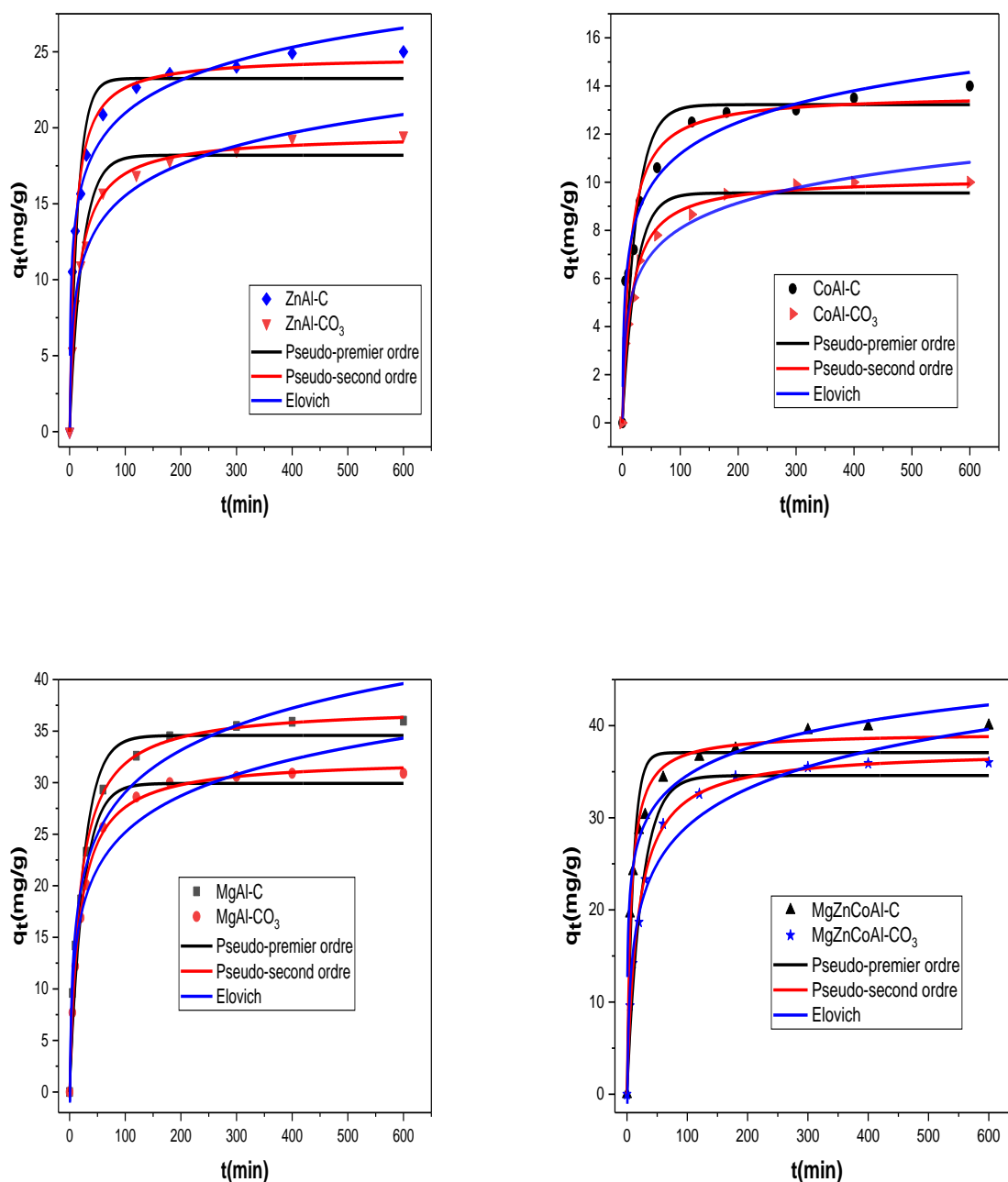


Figure 4.3. Représentation graphique des modèles (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre et Elovich) pour l'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs non calcinées et calcinées

Tableau 4.1. Constantes des différents modèles de la cinétique d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs . ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$)

Modèle de la cinétique	Pseudo – premier ordre			Pseudo second ordre			Elovich		
	k_1 (min^{-1})	Q_e (mg.g^{-1})	R^2	k_2 ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	Q_e (mg.g^{-1})	R^2	α ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	β ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	R^2
MgZnCoAl- CO_3	0,04	34,57	0,977	0.001	37.37	0.996	8.210	0.169	0.968
MgZnCoAl-C	0,101	37,06	0,93	0.004	39.21	0.986	139.1 9	0.233	0.986
MgAl- CO_3	0.04	29.92	0.983	0.001	32.32	0.996	7.10	0.196	0.961
MgAl-C	0.041	34.57	0.977	0.001	37.37	0.996	8.21	0.169	0.968
ZnAl- CO_3	0.04	18.19	0.927	0.003	19.54	0.994	5.43	0.33	0.975
ZnAl-C	0.068	23.24	0.917	0.004	24.69	0.987	25.77	0.32	0.962
CoAl- CO_3	0.043	9.55	0.943	0.006	10.18	0.987	2.929	0.65	0.976
CoAl-C	0.043	13.22	0.865	0.005	13.65	0.964	6.943	0.528	0.979

D'après les résultats de la modélisation (tableaux 4.1), nous remarquons que le processus d'adsorption des nitrates sur les différents HDLs est bien représenté par le modèle de pseudo-second ordre ou les valeurs du coefficient de corrélation sont proches de 1. En plus, les valeurs des quantités adsorbées trouvées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches aux valeurs expérimentales [5].

Afin d'obtenir une image plus détaillée du mécanisme d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs, le modèle de la diffusion intraparticulaire a été utilisé (La figure 4.4).

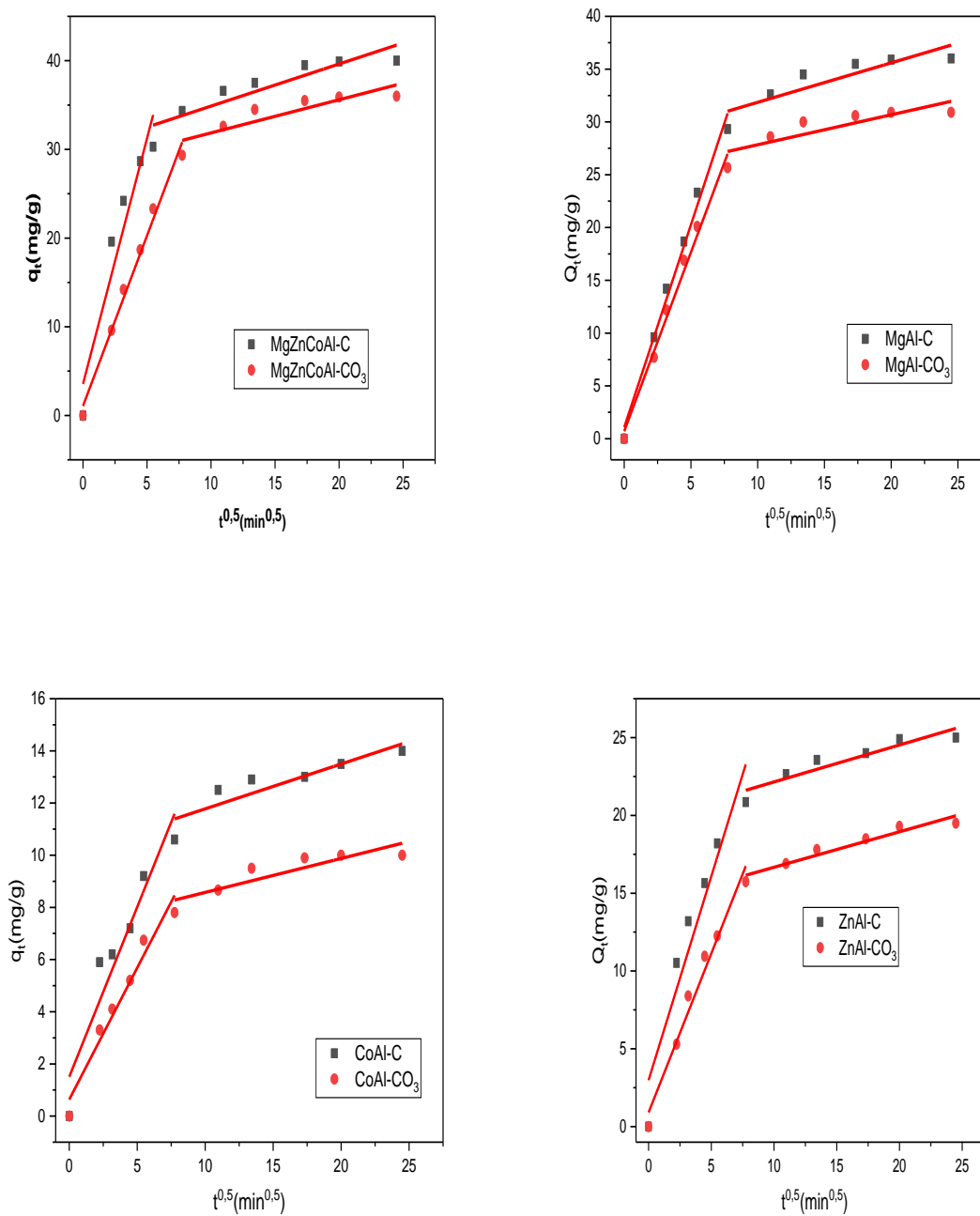


Figure 4.4. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs calcinés et non calcinés

Tableau 4.2. Constantes obtenues à partir du modèle de la diffusion intraparticulaire appliquée à la cinétique d'adsorption des nitrates sur les quatre HDLs calcinés et non calcinés.

Modèle	Diffusion intraparticulaire					
	Zone 1			Zone 2		
Paramètres	C(mg/g)	K_1 (mg/g.min ^{0.5})	R^2	C(mg/g)	K_2 (mg/g.min ^{0.5})	R^2
MgZnCoAl-CO ₃	1,074	3,838	0,986	28,11	0,373	0,727
MgZnCoAl-C	3,55	5,53	0,890	30,13	0,474	0,790
MgAl-CO ₃	1,074	3,838	0,986	28,11	0,378	0,727
MgAl-C	0,708	3,391	0,985	24,99	0,283	0,66
ZnAl-CO ₃	0,90	2,04	0,969	14,38	0,228	0,92
ZnAl-C	2,986	2,619	0,893	19,77	0,237	0,844
CoAl-CO ₃	0,63	1	0,954	7,27	0,13	0,742
CoAl-C	1,50	1,30	0,886	10 ,05	0,171	0,765

Nous pouvons constater d'après la figure 4.4. que le tracé de la quantité adsorbée (Q_t) en fonction du temps ($t^{0.5}$) donne deux régions linéaires séparées et qui ne passe pas par l'origine ce qui confirme que la diffusion intraparticule n'est pas le seul processus appliqué dans ce système [6]. 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 nitrates dans la solution [7]. Les constantes obtenues dans le modèle de la diffusion intraparticulaire sont données dans le tableau 4.2. Les valeurs d'interception C fournissent des renseignements sur l'épaisseur de la couche limite (c.-à-d. plus l'interception est importante, plus l'effet de la couche limite est important) et plus la résistance au transfert de masse externe est grande[8].

4.1.4. Isotherme d'adsorption des nitrates sur les HDLs

Les courbes isothermes obtenues sur les HDLs calcinés et non calcinés sont représentées sur les figures (4.5).

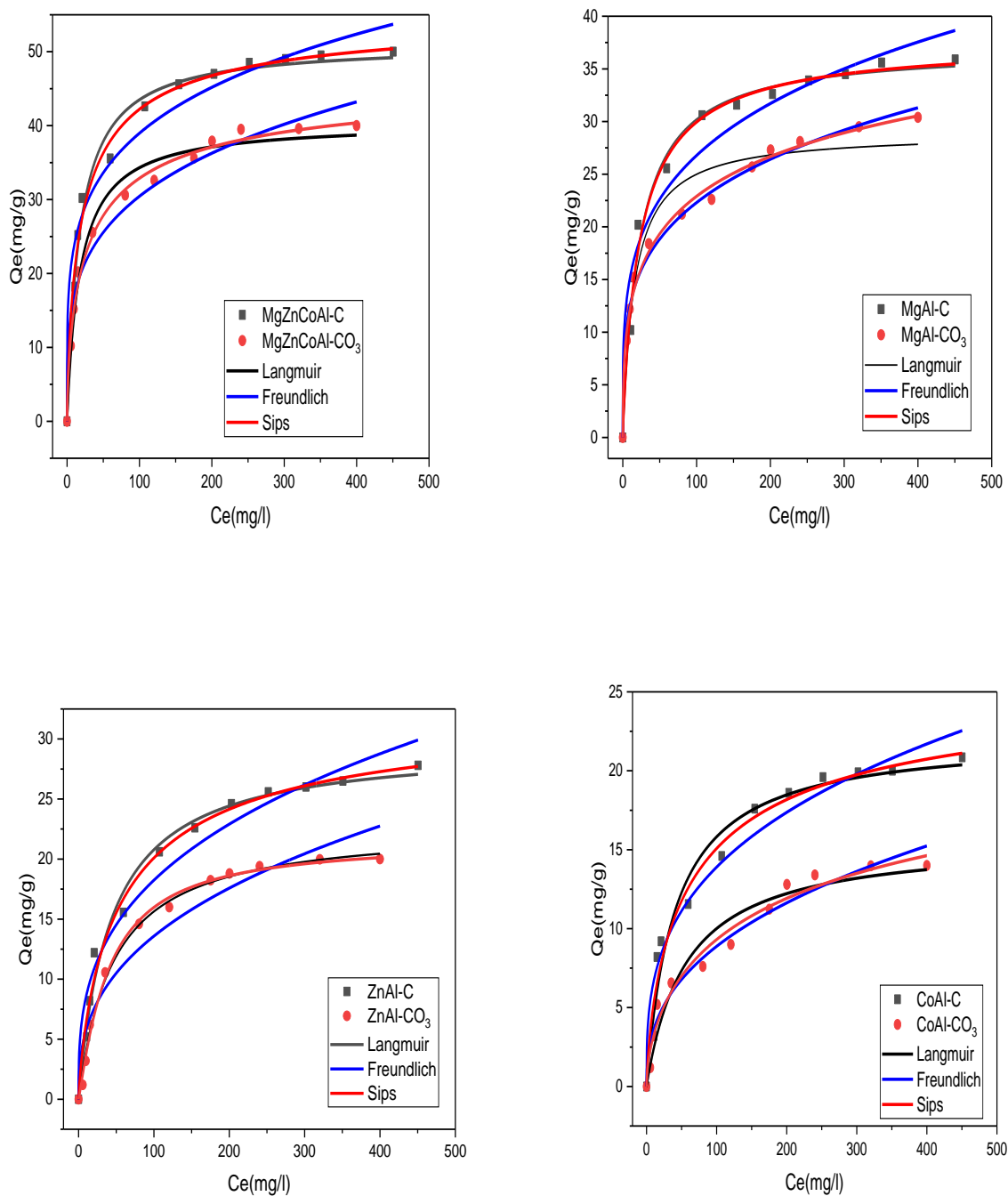


Figure 4.5. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des nitrates sur les quatre HDL calcinées et non calcinées ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=6$)

D'après ces figures, nous observons que pour les faibles concentrations, l'adsorption des nitrates sur les phases d'HDLs calcinées et non calcinées, montre une grande affinité et pour les fortes concentrations, elle diminue. Les isothermes obtenues pour tous les HDLs sont de type L suivant la classification de Giles indiquant une forte affinité entre l'adsorbé et l'adsorbant [9].

En littérature, plusieurs mécanismes ont été proposés pour expliquer l'affinité adsorbant-adsorbant. Dans la partie qui suit nous allons présenter les différents modèles appliqués et expliquer les mécanismes d'adsorption impliqués dans les différents processus[10].

Nous remarquons que l'adsorption des nitrates sur les HDLs calcinées montre des capacités d'adsorption importantes que les HDLs non calcinées. La phase MgZnCoAl-C montre une capacité d'adsorption de presque 51,05 mg/g en comparant avec la phase MgZnCoAl-CO₃-C (presque 42,32 mg/g), cette valeur est proche de la valeur obtenue par Islam et al (2011)[11].

Tableau 4.3. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des nitrates.

HDLs	MgAl-CO ₃	MgAl-C	MgZnCoAl-CO ₃	MgZnCoAl-C	ZnAl-CO ₃	ZnAl-C	CoAl-CO ₃	CoAl-C
Q _{exp} (mg.g ⁻¹)	30,9	35,4	42,32	51,05	20	27,8	14,02	20,85
Langmuir								
K _L (L.mg ⁻¹)	0,063	0,044	0,055	0,057	0,021	0,023	0,017	0,024
Q _m (mg.g ⁻¹)	28,93	36,99	40,44	51,10	22,79	29,60	15,69	22,20
R²	0,956	0,990	0,984	0,987	0,994	0,988	0,953	0,961
AIC	23,52	22,71	20,41	18,82	6,74	5,68	10,44	8,75
Ferundlich								
K _F (mg g ⁻¹ (L mg ^(1/n)))	7,231	8,713	9,5	14,59	4,01	2,45	1,47	3,163
n	4,088	4,101	3,95	4,68	3,04	2,68	2,56	3,111
R²	0,990	0,953	0,971	0,967	0,964	0,935	0,966	0,955
AIC	8,66	5,63	28,45	26,12	26,45	23,17	9,45	6,96
Sips								
Q _m (g mg ⁻¹)	58,23	37,72	47,38	55,54	21,58	32,91	26,26	26,34
K _s	0,003	0,042	0,033	0,046	0,02	0,01	0,003	0,014
m _s	0,38	0,933	0,672	0,749	1,13	0,81	0,59	0,733
R²	0,9924	0,989	0,992	0,990	0,989	0,994	0,969	0,972
AIC	6,02	4,63	16,78	13,31	5,03	3,97	8,52	5,01

En ajustant les points expérimentaux sur les trois modèles proposés à plusieurs paramètres, et en se basant sur les valeurs du coefficient R² et AIC, il apparaît bien que les valeurs

du coefficient de déterminations R^2 se rapproche de l'unité et le AIC tend vers zéro, ce qui montre bien que le modèle Sips décrit parfaitement les courbes d'isothermes d'adsorption des nitrates pour les quatre HDLs.

Le modèle sips combine les isothermes Langmuir et Freundlich pour déterminer la capacité d'adsorption dans une monocouche où la concentration d'adsorbat est élevée. Il s'agit d'un isotherme à trois paramètres utilisé pour décrire le processus d'adsorption sur des surfaces hétérogènes [12] [13]. La capacité d'adsorption maximale pour la phase MgZnCoAl-C est de 55,45 mg/g. Par conséquent, pour les expériences suivantes, les phases MgZnCoAl-CO₃ et MgZnCoAl-C ont été choisis.

4.1.5. Influence de la température sur d'adsorption des nitrates

L'effet de la température sur l'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO₃ et MgZnCoAl-C a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 50 °C. D'après les résultats donnés sur la figure (4.6). Il apparaît que l'élévation de la température augmente la quantité adsorbée des nitrates sur les deux HDLs. Le processus est donc endothermique, indiquant qu'une température croissante facilite et fait croître l'adsorption.

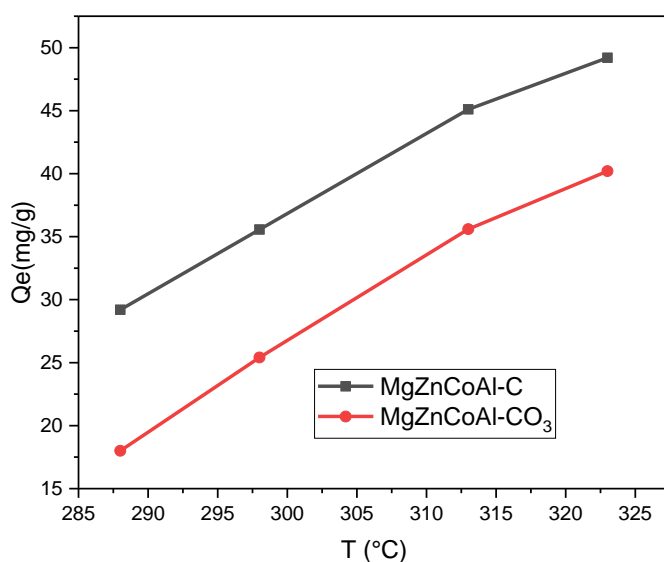


Figure 4.6. Effet de la température sur l'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO₃ et MgZnCoAl-C ;(C₀=100 mg/L, pH=6)

4.1.6. Détermination des paramètres thermodynamiques

Les valeurs de ΔG° , ΔH° et ΔS° sont regroupés dans le tableau (4.4). Les valeurs positives de l'enthalpie $\Delta H^\circ_{\text{ads}}$ montrent que le processus du système est endothermique, indiquant qu'une température croissante facilite et fait croître l'adsorption [14]. La valeur positive du $\Delta S^\circ_{\text{ads}}$ montre que le système HDL-adsorbat est moins ordonné que les molécules de l'adsorbat en phase liquide. En outre, l'amplitude de ΔH° décrit l'interaction entre l'adsorbant et l'adsorbant. Étant donné que la variation de l'enthalpie d'adsorption est comprise entre 20 et 40 kJ/mol pour la physisorption, et entre 40 et 80 kJ/mol pour la chimie sorption, les valeurs obtenues dans notre étude (14,81 kJ/mol et 11,45 kJ/mol) indiquent un processus de physisorption [15].

Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent la faisabilité thermodynamique et le caractère spontané du processus d'adsorption. L'augmentation de la valeur négative de ΔG° avec l'augmentation de la température montre que l'adsorption est plus favorable à une température élevée. A des températures relativement élevées, les nitrates sont facilement dissouts et donc leur adsorption devient plus favorable [11].

Tableau 4.4. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatifs à l'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO₃ et MgZnCoAl-C.

<u>HDLs</u>	<u>Temperature</u> (°C)	ΔG° (KJ /mol)	ΔH° (KJ /mol)	ΔS° (J /mol K)
MgZnCoAl-C	288	-2,18	14,81	59,04
	298	-2,77		
	313	-3,65		
	323	-4,24		
MgZnCoAl-CO ₃	288	-1,68	11,45	23,78
	298	-2,14		
	313	-3,05		
	323	-3,89		

4.1.7. Analyse de la physique statistique des isothermes d'adsorption des nitrates

Afin de mieux analyser les données expérimentales des isothermes d'adsorption des nitrates, une analyse par modélisation a été effectuée en utilisant trois modèles de physique statistique. Les figures 4.7 ; 4.8 et 4.9 représentent l'ajustement des données d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C à différentes températures (15 °C, 25 °C et 40 °C).

La première étape consiste à déterminer lequel des trois modèles peuvent mieux interpréter les données expérimentales. Le tableau 4.5 regroupe les valeurs des paramètres et les coefficients de corrélation (R^2) des trois modèles M1, M2 et M3. D'après les valeurs des coefficients R^2 des trois modèles, le modèle monocouche avec deux sites de liaison montre une meilleure performance et les tendances de ses paramètres physicochimiques par rapport à la température ont été interprétées pour caractériser et expliquer le mécanisme d'adsorption des nitrates sur les deux HDLs.

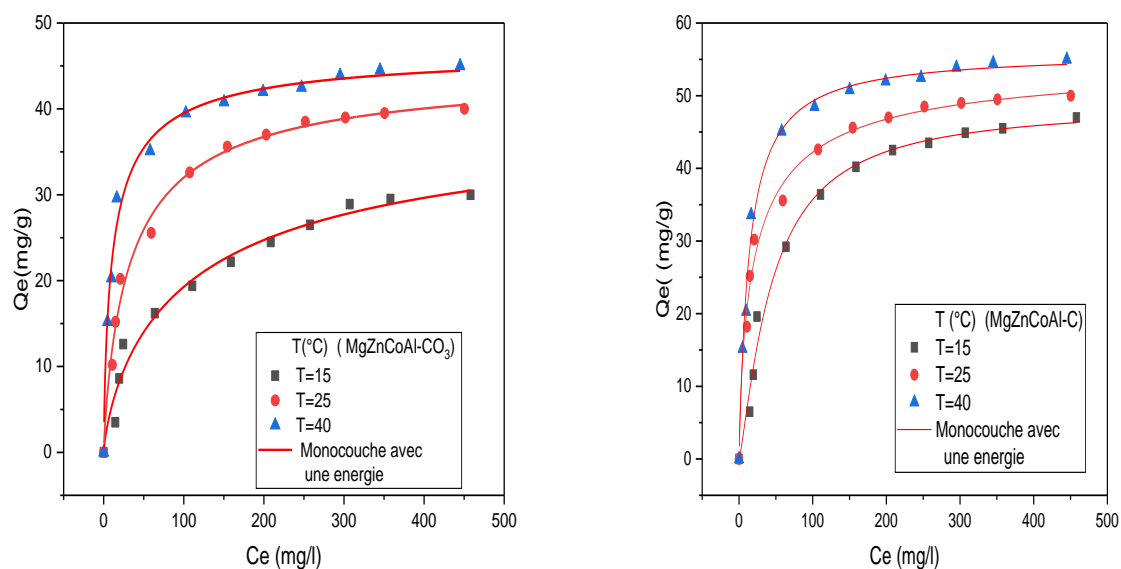


Figure 4.7. Ajustement des données des isothermes d'adsorption des nitrates nitrate sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C par le modèle M1.

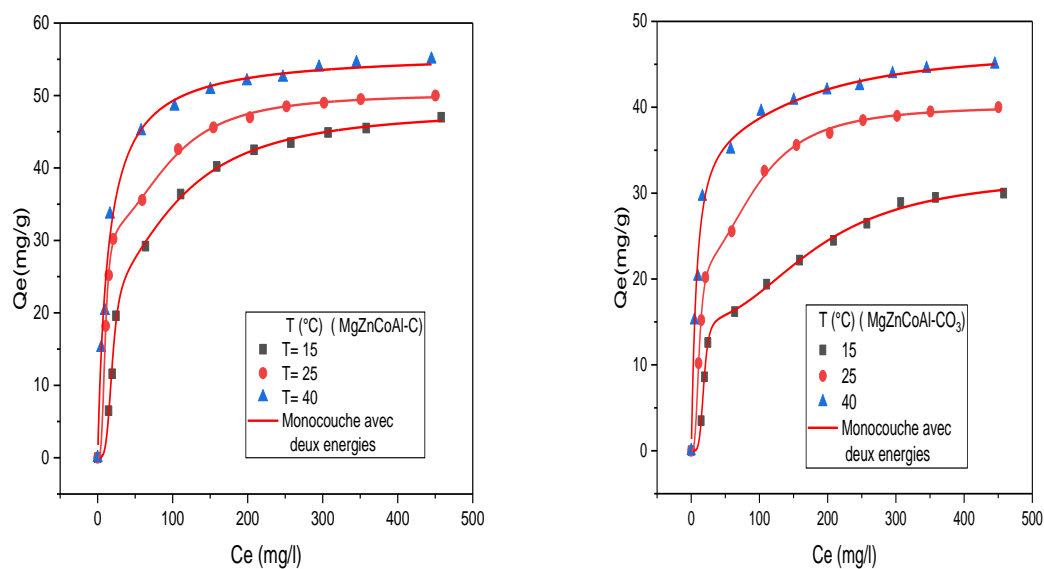


Figure 4.8. Ajustement des données des isothermes d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C par le modèle M2.

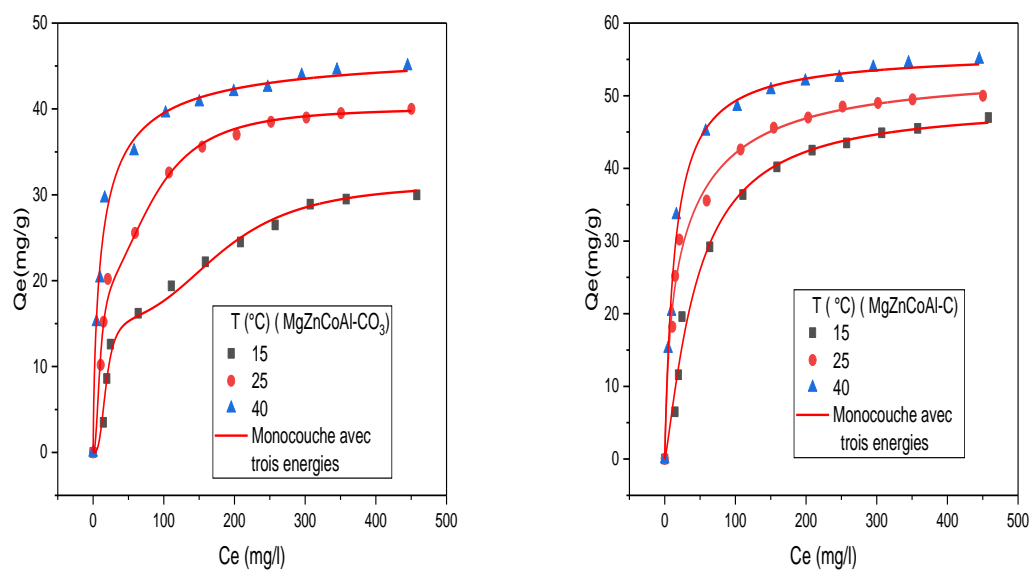


Figure 4.9. Ajustement des données des isothermes d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO_3 et MgZnCoAl-C par le modèle M3.

Tableau 4.5. Les paramètres de la physique statistique des trois modèles M1, M2 et M3
 Sur d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-C et MgZnCoAl-CO₃.

HDLs Parameters	MgZnCoAl-C			MgZnCoAl-CO ₃		
	15 (°C)	25 (°C)	40 (°C)	15 (°C)	25 (°C)	40 (°C)
M1						
n	1.25	0.749	0.999	0.769	0.849	0.768
N _m	38.00	72.00	56.00	53.64	53.07	61.43
Q _{sat}	47.5	53.28	55.94	42.69	45.05	47.91
C _{1/2} (mg L ⁻¹)	44.9	21.47	13.63	118.65	34.88	11.85
ΔE(kJ mol ⁻¹)	21.46	22.21	23.32	19.15	21.29	24.30
R ²	0.988	0.990	0.993	0.974	0.99	0.991
M2						
n ₁	4.46	3.49	9.14	5.246	2.431	1.175
n ₂	1.86	2.39	0.59	2.358	3.363	1.894
N _{m1}	5.13	9.03	1.36	2.884	7.51	32.68
N _{m2}	13.46	7.75	28.06	7.217	6.51	4.310
Q _{sat1}	22.87	31.51	12.43	15.09	18.24	38.23
Q _{sat2}	25.03	26.27	16.55	16.94	21.87	8.14
C ₁ (mg L ⁻¹)	19.13	9.97	14.14	18.37	98.056	7.36
C ₂ (mg L ⁻¹)	106.56	96.86	18.32	184.06	11.412	183.19
ΔE ₁ (kJ mol ⁻¹)	23.68	26.31	26.05	22.75	18.86	24.93
ΔE ₂ (kJ mol ⁻¹)	19.55	14.75	24.14	17.41	24.82	18.54
R ²	0.997	0.9993	0.9998	0.9982	0.9988	0.9918
M3						
n ₁	10.070	4.122	1.957	5.23	2.10	0.523
n ₂	2.464	2.813	0.708	1.23	1.854	0.820
n ₃	3.852	5.087	0.977	1.85	3.693	0.512
N _{m1}	0.814	1.209	18.038	0.562	1.789	100.23
N _{m2}	4.606	12.253	14.570	3.521	8.756	150.20
N _{m3}	7.576	2.113	20.322	5.264	0.984	95.56
Q _{sat1}	8.196	4.204	35.15	2.92	3.75	52.11
Q _{sat2}	9.987	34.45	10.31	4.32	16.18	123.164
Q _{sat3}	29.14	10.71	19.85	9.731	3.61	48.64
C ₁ (mg L ⁻¹)	101.68	221.23	13.841	18.395	9.67	6.421
C ₂ (mg L ⁻¹)	237.10	10.376	4.640	108.14	29.29	12.04
C ₃	20.824	87.535	444.89	14.201	23.62	258.421
ΔE ₁	19.57	17.66	24.45	15.20	13.63	21.365
ΔE ₂	17.61	25.08	27.25	14.20	22.30	26.931
ΔE ₃	23.40	19.88	15.98	20.57	17.320	10.20
R ²	0.997	0.980	0.989	0.987	0.973	0.978

4.1.7.1. Interprétation des paramètres n ; N_m et Q_{sat}

Le paramètre n est un coefficient stœchiométrique qui représente le nombre d'anions nitrates liés aux sites d'adsorption sur HDLs. Il peut être utilisé pour décrire le mode d'interaction de l'anion nitrate avec les deux sites d'adsorption. Selon la littérature [16] trois scénarios peuvent être analysé :

- a) Si $n < 0,5$, ce cas reflète une orientation d'adsorption parallèle sur les surfaces d'HDLs (l'adsorbat peut interagir avec au moins deux sites d'adsorption)
- b) Si $0,5 < n_i < 1$, les anions nitrates peuvent être adsorbés par orientation mixte (parallèles et non parallèles) avec deux pourcentages différents.
- c) Si $n_i > 1$, cette situation implique que les anions de nitrate peuvent être adsorbés avec une orientation non parallèle (c.-à-d. que l'adsorbat peut interagir avec un site d'adsorption).

Les figures 4.10 (a) et 4.11 (a) montrent l'impact de la température sur les paramètres de la physique statistique n_1 et n_2 sur MgZnCoAl-C et MgZnCoAl-CO₃. Les valeurs n_1 et n_2 sont supérieures à l'unité aux températures testées indiquant que les anions nitrates peuvent être adsorbés avec une orientation non parallèle et que les anions nitrates ont interagi avec un type de site de liaison pendant l'adsorption processus. Ce résultat indique que le phénomène d'adsorption des nitrates avec les HDLs est un processus multi-anionique, où chaque site de liaison peut capturer plusieurs anions simultanément. En ce qui concerne adsorption sur MgZnCoAl-C : $n_1(15\text{ °C}) > n_2(15\text{ °C})$, $n_1(25\text{ °C}) > n_2(25\text{ °C})$ et $n_1(40\text{ °C}) > n_2(40\text{ °C})$ suggère que le premier site est plus dominant pour l'élimination des nitrates. Les résultats pour MgZnCoAl-CO₃ montre que $n_2 > n_1$ pour ($T = 25$ et 40 °C) suggère donc que le second type de site de liaison est plus dominant dans ces conditions [17] [18].

Ces résultats confirment que les deux types de sites ont été impliqués dans l'adsorption des nitrates, mais avec rôles différents. Cette dissemblance peut être expliquée par les propriétés physicochimiques des anions adsorbées.

Le paramètre N_m décrit les sites récepteurs occupés lorsque la saturation est atteinte. Les figures 4.10 (b) et 4.11 (b) montrent que ce paramètre varie en fonction de la température de

manière non linéaire. On peut noter que la température a causé un accroissement de cette densité. En fait, il y a eu une augmentation du nombre de sites actifs qui participent à l'adsorption des nitrates. Il est à constater que cette densité varie par rapport au nombre d'anions nitrates adsorbés par site (par exemple, lorsque le paramètre (n) augmente, la densité correspondante diminue, et l'inverse) [19]. Globalement, la variation des paramètres N_m est principalement liée à la variation du paramètre n.

Le paramètre Q_{sat} représente la quantité adsorbée étudiés à la saturation. Les figures 4.10 (c) et 4.11 (c) montrent les variations des quantités adsorbées à la saturation Q_{sat1} et Q_{sat2} à différentes températures pour les deux HDLs étudiés. Il est évident que les quantités adsorbées augmentent avec la température de 15 à 25 °C entraînant une augmentation des quantités totales d'anions nitrate adsorbés, ce qui indique que l'adsorption est endothermique. L'agitation thermique a contribué à activer la surface des HDLs, ce qui a accru la disponibilité des sites d'adsorption pour la fixation des anions nitrates. Toutefois, les quantités d'adsorption ont diminué de 25 à 40 °C donc adsorption est exothermique [17].

4.1.7.2. Paramètre énergétique ΔE

Les interactions entre les molécules de nitrate et la surface des deux HDLs peuvent être expliquées par l'énergie d'adsorption, nous pouvons calculer ΔE à partir l'équation suivante [20] :

$$\Delta E = RT \ln \left(\frac{C_s}{C_0} \right) \quad (4.1)$$

Où $R = 8,314 \text{ J/mol, K}$ est la constante de gaz parfait, C_s : est la solubilité de l'adsorbat et T : est la température absolue. Les énergies d'adsorption sont regroupées dans le tableau 4.5. Et les figures 4.10 (d) 4.11 (d) illustrent l'évolution de ces énergies en fonction de la température.

Toutes les valeurs de ΔE_1 et de ΔE_2 sont inférieures à 40 kJ/mol, ce qui indique que la nature des interactions thermodynamique entre les anions nitrates et la surface des deux HDLs est de type physique. Donc ces valseurs confirment que l'adsorption des anions nitrates est endothermique [21].

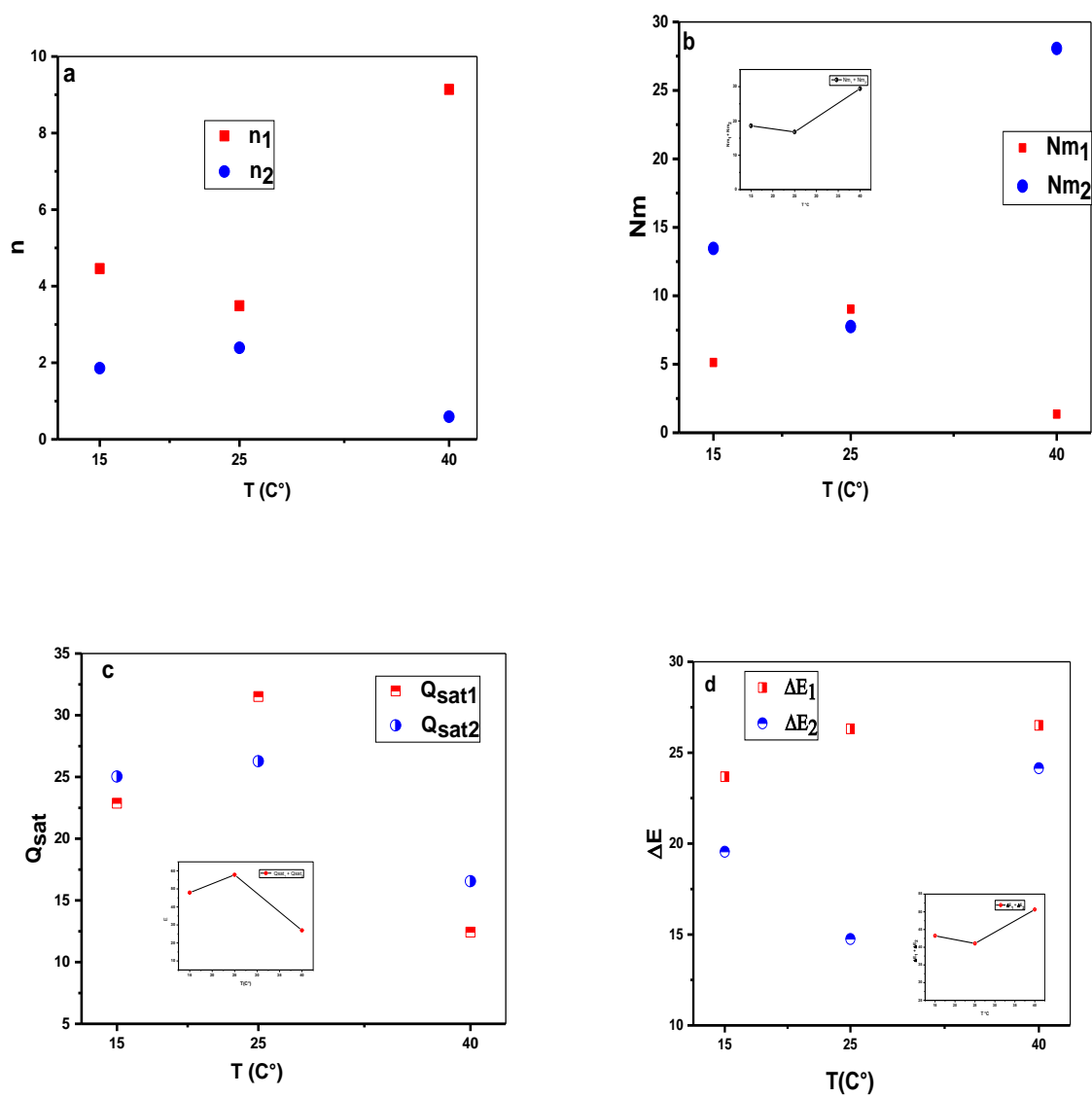


Figure 4.10. Représentation graphique des paramètres a) n_1 et n_2 ; b) N_{m1} et N_{m2} ; c) Q_{sat1} et Q_{sat2} à différentes températures ; d) Estimation énergétique d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-C

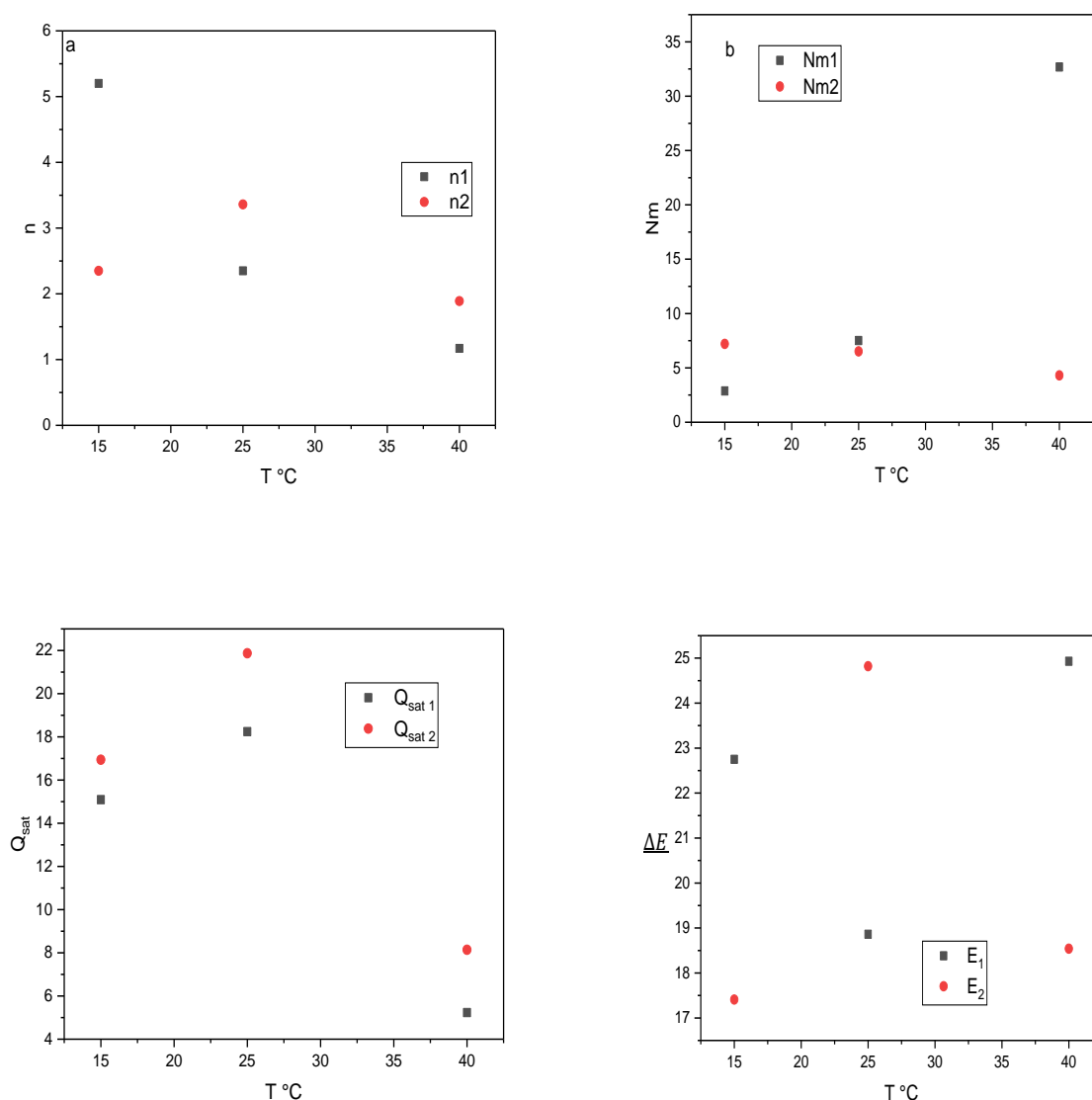
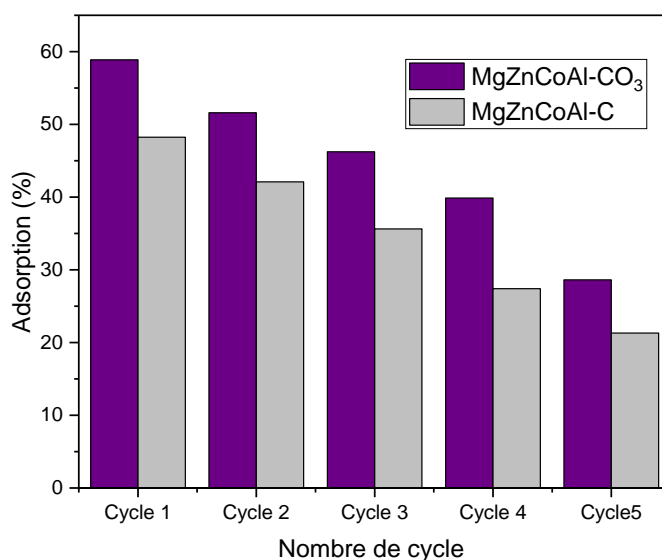


Figure 4.11. Représentation graphique des paramètres a) n_1 et n_2 ; b) N_{m1} et N_{m2} ; c) Q_{sat1} et Q_{sat2} à différentes températures ; d) Estimation énergétique d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-CO₃.

4.1.8. Régénération

La régénération des adsorbants est un facteur économique très important. Elle permet la réutilisation de l'adsorbant plusieurs fois. Elle se fait directement après l'équilibre. Il existe un certain nombre de techniques de régénération : thermique, à la vapeur d'eau, chimique. L'étude de la régénération a été réalisée après l'adsorption en utilisant NaOH 0,1 M, 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 calculée par l'Eq (2.4) avec $C_0=100$ mg/L. Les résultats de la régénération sont portés sur l'histogramme de la figure (4.12). Il peut être constaté que, après le dernier cycle de la régénération, la capacité d'adsorption des nitrates a diminué de 58,89 % à 28,62 %, par rapport à MgZnCoAl-C et de 48,23 % à 21,3 % pour MgZnCoAl-CO₃. Donc la diminution n'est pas très importante, montrant une excellente propriété de régénération.



Figures 4.12. Histogramme de la régénération des MgZnCoAl-CO₃ et MgZnCoAl-C ($C_0=100$ mg/L, $T=25^{\circ}\text{C}$)

4.2. Etude d'élimination des phosphates

4.2.1. Cinétique d'adsorption des phosphates sur HDLs calcinés

Les cinétiques d'adsorption du phosphate sur les HDLs calcinés sont déterminées à $\text{pH}=7,0$ (voir diagramme de distribution des espèces phosphates Annexe 1). Les résultats de la cinétique d'adsorption sur MgAl-C ; ZnAl-C ; CoAl-C et MgZnCoAl-C sont représentés sur la figure 4.13. Au bout d'environ 300 minutes, l'adsorption n'évolue que légèrement et l'équilibre d'adsorption peut être considéré comme atteint. Les HDLs calcinés présentent des capacités d'adsorption importantes pour les ion phosphates, ceci peut être expliqués par intercalation des ions phosphates dans l'espace interfeuillet après la calcination.

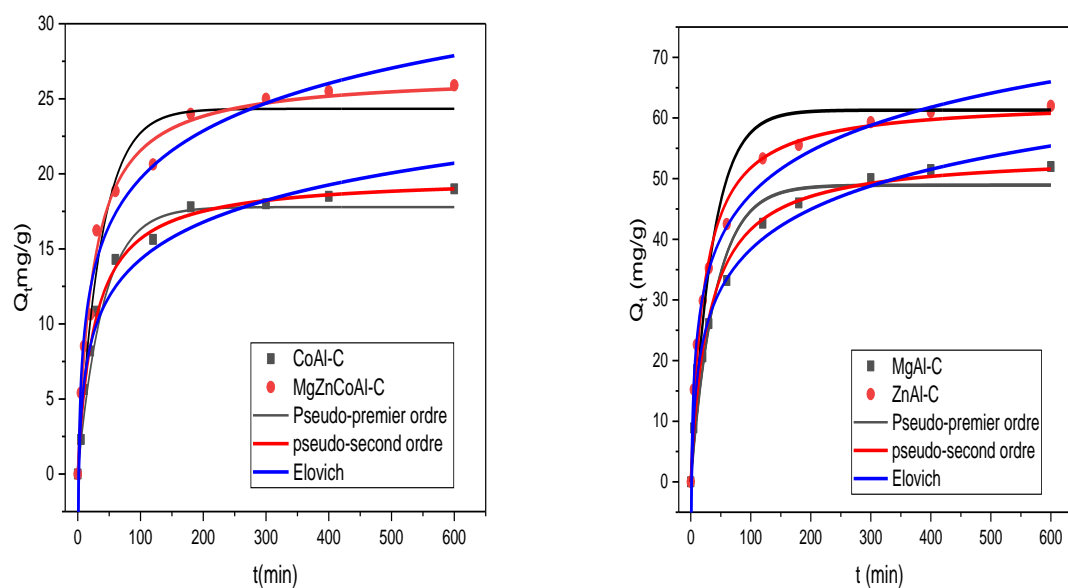


Figure 4.13. Cinétiques d'adsorption des phosphates sur ZnAl-C ; MgAl-C ; CoAl-C et MgZnCoAl-C ;($\text{pH}= 7$, $[\text{P}] = 100 \text{ mg/L}$, $T = 25 \text{ }^\circ\text{C}$)

Comme précédemment, la modélisation par les équations du pseudo premier, second ordre et Elovich a été effectuée. Les paramètres sont présentés dans le Tableau 4.6.

D'après les résultats, nous remarquons que le processus d'adsorption des phosphates sur les HDLs calcinés est bien représenté par le modèle de pseudo-second ordre ou les valeurs du

coefficient de corrélation sont proches de 1 [22]. En plus, les valeurs des quantités adsorbées trouvées par le modèle pseudo-second ordre sont très proches aux valeurs expérimentales [23]. La capacité d'adsorption des phosphates sur ZnAl-C est meilleure que celle des autres HDLs.

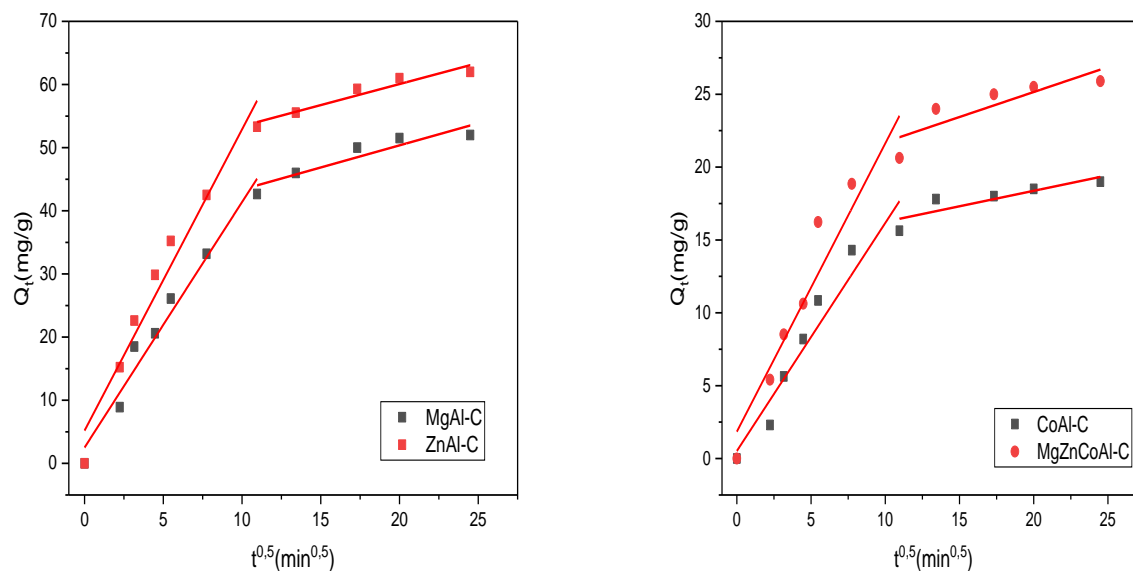


Figure 4.14. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des phosphates sur HDLs calcinés

On peut voir d'après la figure (4.14) que tous les échantillons montrent que le tracé de la quantité adsorbée (Q_t) en fonction du temps ($t^{0.5}$) donne deux régions linéaires séparées et qui ne passe pas par l'origine ce qui confirme que la diffusion intraparticulaire 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 intraparticulaire 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 ions phosphates dans la solution [24].

Tableau 4.6. Constantes des différentes modélisations de la cinétique d'adsorption des phosphates sur HDLs calcinées.

HDL	ZnAl-C	MgAl-C	CoAl-C	MgZnCoAl-C
$Q_{exp}(mg.g^{-1})$	62,56	52,10	19,63	25,6
Pseudo-premier order				
$k_1 (min^{-1})$	0,028	0,024	0,024	0,027
$Q_e (mg.g^{-1})$	61,28	48.92	17,78	24,33
R²	0,901	0,943	0,931	0,954
Pseudo-second order				
$k_2 (g mg^{-1} min^{-1})$	7.34	6.11	0.001	0.0015
$Q_e (mg.g^{-1})$	62.96	54.17	19.84	26.67
R²	0.990	0.986	0.995	0.988
Elovich model				
$\alpha (g mg^{-1} min^{-1})$	9.94	5.35	1.94	3.24
$\beta (g mg^{-1} min^{-1})$	0.096	0.105	0.279	0.219
R²	0.988	0.989	0.971	0.976
diffusion Intraparticule				
$k_3 (g mg^{-1} min^{-0.5})$	0.66	0.7	0.21	0.342
C	46.74	36.35	14.12	18.29
R²	0.912	0.836	0.696	0.669

4.2.2. Isotherme adsorption des phosphates

Les courbes isothermes des phosphates obtenus sur les HDLs calcinées sont présentées sur les figures (4.15).

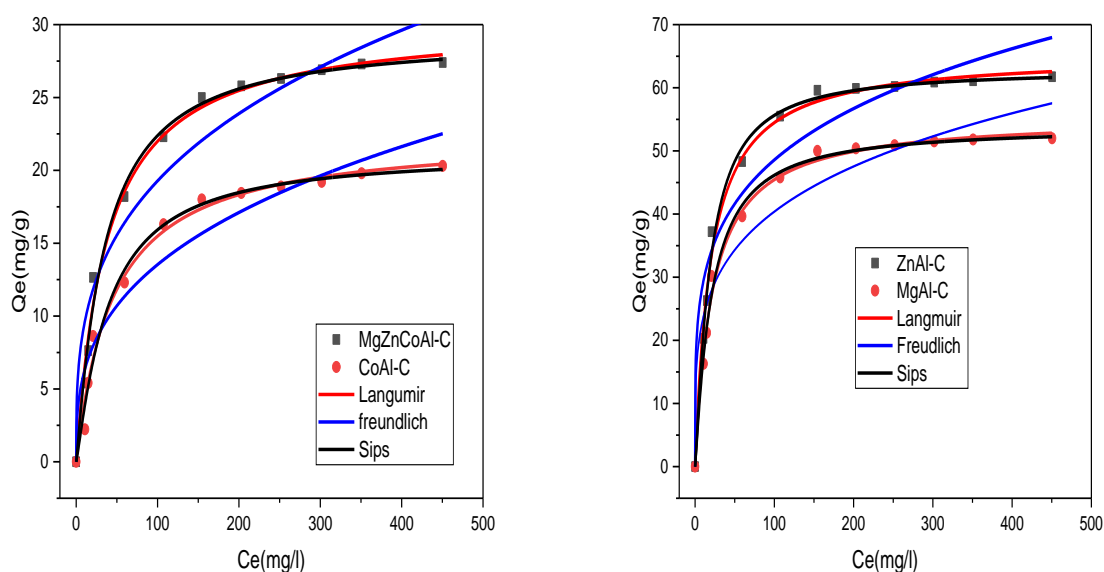


Figure 4.15. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des phosphates sur HDL calcinée ($C_0=100$ mg/L, $T=25^\circ\text{C}$, $\text{pH}=7$)

D'après ces figures, nous observons que pour les faibles concentrations, l'adsorption des phosphates sur phases d'HDLs calcinées montre une grande affinité et pour les fortes concentrations, elle diminue. Les isothermes obtenues pour tous les HDLs sont de type L suivant la classification de Giles indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [22].

L'adsorption des phosphates sur MgAl-C et ZnAl-C montrent des capacités d'adsorption importantes que MgZnCoAl-C et CoAl-C. Par conséquent, La capacité d'adsorption des phosphates dépend essentiellement de la nature d'HDL et de la concentration initiale en phosphates. Les deux phase MgAn-C et ZnAl-C montrent des capacités d'adsorption de 52,1 et 61,74 mg/g en comparant avec MgZnCoAl-C et CoAl-C de 27,4 et 20,2 mg/g) respectivement.

Les paramètres de Langmuir, Freundlich et sips sont donnés dans le Tableau 4.7 et le modèle de sips reste le modèle donnant la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. La capacité maximale d'adsorption suit l'ordre décroissant suivant : ZnAl-C > MgAl-C > MgZnCoAl-C > CoAl-C.

Tableau 4.7. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des phosphates.

HDL	MgZnCoAl-C	MgAl-C	ZnAl-C	CoAl-C
$Q_{exp}(mg.g^{-1})$	27,4	52,11	61,74	20,3
Langmuir				
$K_L (L.mg^{-1})$	0,026	55,37	65,328	0,021
$Q_m (mg.g^{-1})$	30	0,045	0,0501	22
R²	0,9921	0,9935	0,993	0,985
AIC	6,96	17,85	21,02	4,96
Ferundlich				
$K_F (mg g^{-1}(L mg^{(1/n)})$	4,5	13,66	17,38	2,75
n	3,12	4,249	4,482	2,87
R²	0,935	0,936	0,932	0,923
AIC	23,45	42,45	46,98	20,78
Sips				
$Q_m(g mg^{-1})$	29	53,83	62,94	21,01
K_s	0,028	0,048	0,054	0,025
m_s	1,062	1,13	1,201	1,125
R²	0,9923	0,9938	0,9941	0,986
AIC	3,89	14,85	19,87	2,14

Le modèle Sips combine les isothermes Langmuir et Freundlich pour déterminer la capacité d'adsorption dans une monocouche où la concentration d'adsorbat est élevée. Il s'agit d'un isotherme à trois paramètres utilisé pour décrire le processus d'adsorption sur des surfaces hétérogènes [25]. La capacité d'adsorption maximale pour la phase ZnAl-C est de 61.74 mg/g cette valeur obtenue est proche de celle obtenue par Yang et al (2014) et J.Das et all (2006) [26] [27].

Ces résultats montrent que l'adsorption des phosphates sur ZnAl-C est supérieure à celle obtenue sur (MgAl-C ; MgZnCoAl-C ; CoAl-C) .Pour cette raison, nous nous limiterons pour la suite de l'étude sur les ions phosphates sur ZnAl calciné exclusivement.

4.2.3. Influence de la température sur d'adsorption des phosphates

L'effet de la température sur l'adsorption des phosphates a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 50 °C. D'après les résultats donnés sur la figure (4.16). Il apparaît que l'élévation de la température augmente la quantité adsorbée des phosphates sur ZnAl-C. Le

processus est donc endothermique, indiquant qu'une température croissante facilite et fait croître l'adsorption.

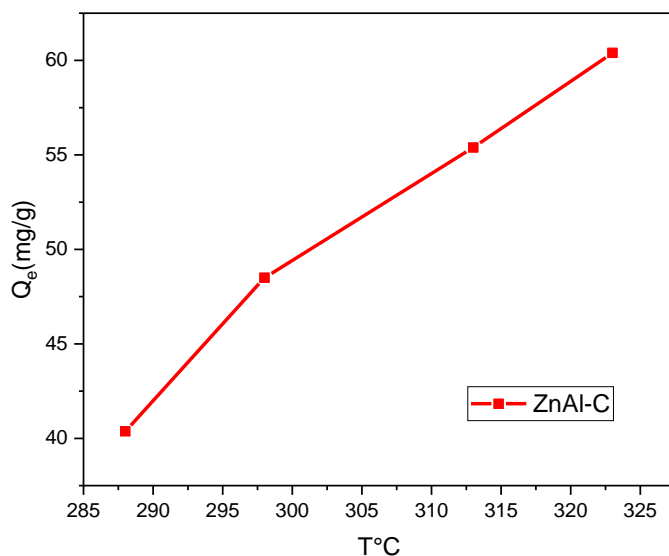


Figure 4.16. Effet de la température sur l'adsorption des phosphates sur ZnAl-C.

4.2.4. Détermination des paramètres thermodynamiques

D'après les résultats consignés dans le tableau (4.8), Il apparait que les valeurs de l'énergie libre $\Delta G^{\circ}_{\text{abs}}$ 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 [28]. Les valeurs positives de ΔS° , indiquent une augmentation irrégulière de l'aspect aléatoire à l'interface de solution pendant l'adsorption [29].

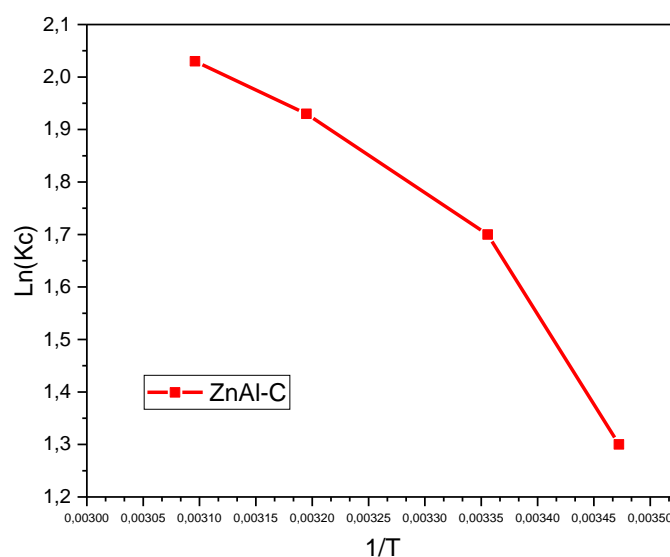


Figure 4.17. Détermination des paramètres thermodynamiques.

Tableau 4.8. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatifs à l'adsorption des nitrates sur ZnAl-C.

<u>HDL</u>	<u>Temperature</u> (K)	ΔG° (KJ /mol)	ΔH° (KJ /mol)	ΔS° (J /mol K)
ZnAl-C	288	-2,87	25,21	96,57
	298	-3,22		
	313	-4,52		
	323	-5,12		

4.3. Mécanisme d'adsorption des nitrates et des phosphates

A partir des résultats de la caractérisation des adsorbants avant et après fixation des polluants, la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que les différents modèles mathématiques appliqués, nous avons proposé les mécanismes d'adsorption plausibles pour décrire le processus d'adsorption à l'interface solide-liquide. Les mécanismes d'élimination des nitrates et phosphates sur MgZnCoAl-C et ZnAl-C sont représentés dans les Figures 4.18. et 4.19.

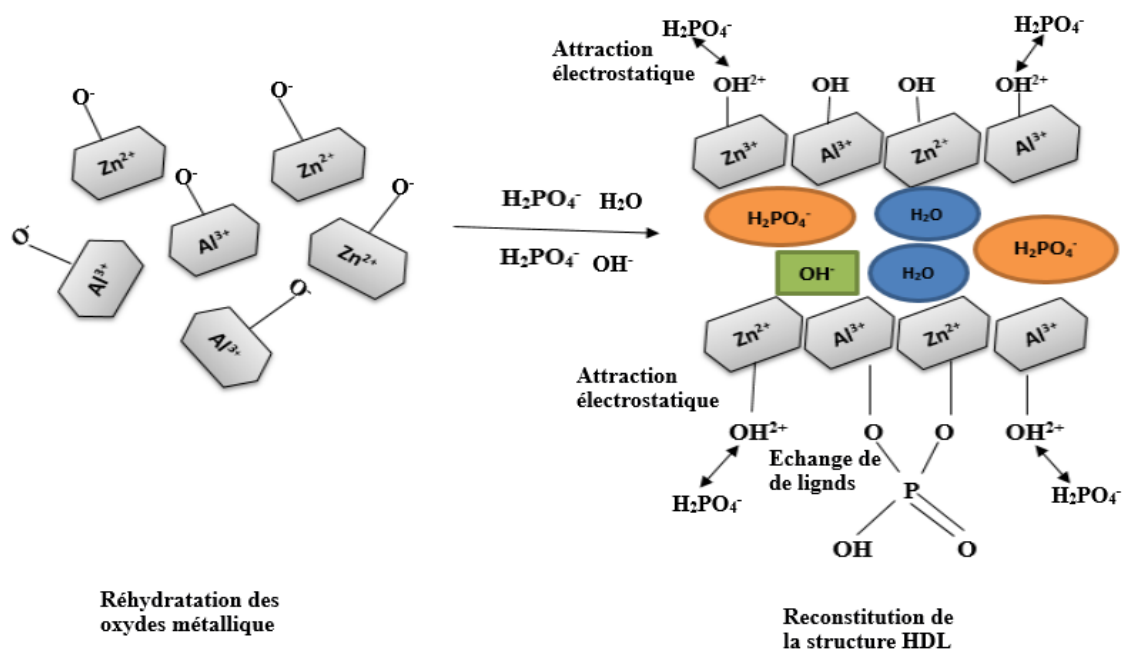


Figure 4.18. Diagramme schématisant des mécanismes possibles pour l'adsorption des phosphates par la phase ZnAl-C.

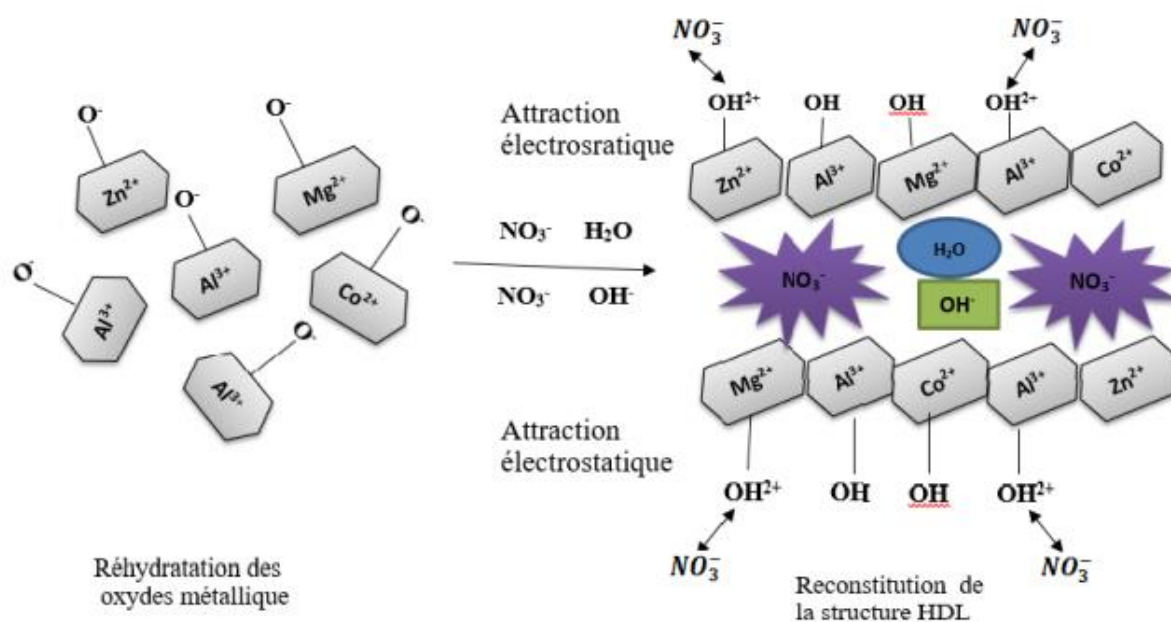


Figure 4.19. Diagramme schématisant des mécanismes possibles pour l'adsorption des nitrates par la phase MgZnCoAl-C.

Comme le montre les Figures 4.18 et 4.19, les ions PO_4^{3-} et NO_3^- sont adsorbés par ZnAl-C et MgZnCoAl-C via une combinaison entre deux mécanismes, l'attraction électrostatique et reconstitution. Après la calcination l'HDL se transforme en oxydes mixtes, la mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant les anions PO_4^{3-} ou NO_3^- à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [27] [30]. L'attraction électrostatique se produit entre les espèces du PO_4^{3-} et NO_3^- chargées négativement et la surface électropositive du matériau quand le pH de la solution est inférieur au pHzpc de l'HDL. Pour les phosphates, la présence des groupements fonctionnels M-OH contribue également dans le processus d'élimination. Les groupements hydroxyles (M-OH) de la surface des HDL peuvent échanger des ions phosphates en formant des groupements (M-O-P). Ce qui indique qu'il y ait un mécanisme d'échange de ligands lors de l'adsorption des phosphates [24].

4.3. Application des HDLs au traitement des eaux du forage

Nous nous sommes intéressés à l'élimination des nitrates et phosphates contenu dans une eau du forage en appliquant les résultats obtenus précédemment dans cette étude citée dans le tableau 4.9.

Tableau 4.9. Valeurs des paramètres réactionnels pris dans l'élimination des nitrates et des phosphates.

HDLs	Paramètres
MgZnCoAl-C	Masse de l'adsorbant = 100mg Temps d'agitation = 400 min pH du milieu = 6
ZnAl-C	Masse de l'adsorbant = 0.4g Temps d'agitation = 300 min pH du milieu = 7

Les résultats obtenus sont représentés dans l'histogramme de la figure 4.20.

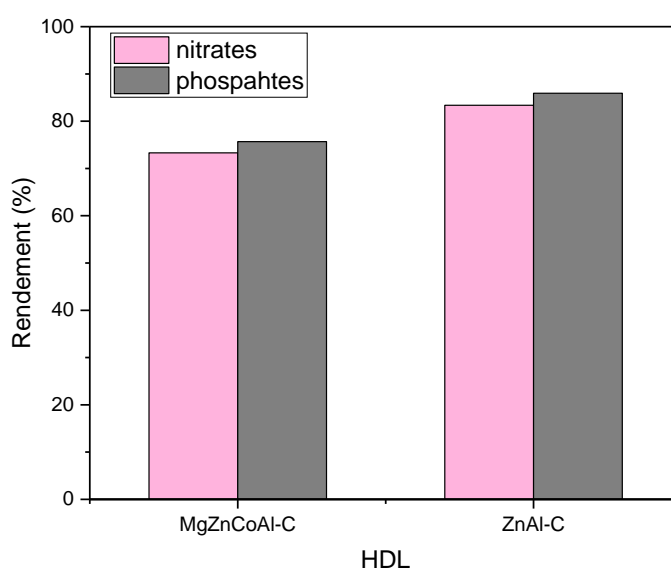


Figure 4.20. Rendement d'élimination des nitrates et des phosphates de l'eau du forage par MgZnCoAl-C et ZnAl-C

Tableau 4.10. Résultats de rétention des nitrates et phosphates dans l'eau u forage

Facteurs	Avant le traitement	MgZnCoAl-C	ZnAl-C
Nitrate	94 mg/l	25,10 mg/l	15,23 mg/l
Phosphates	74 mg /l	18,75 mg/l	10,41 mg/l

D'après les résultats de la figure 4.20 et du tableau 4.10. Les rendement d'élimination des nitrates et des phosphates pour la phase ZnAl-C sont de 83,37 % et 85,39 %, respectivement. Ce qui correspond à une concentration restante en nitrates 15,23 mg/L et 10,41 mg/l, respectivement, comparativement à une concentration initiale de 94 mg/L en nitrates et 74mg/l en phosphates.

Les résultats obtenus montrent que, les taux d'élimination des phosphates sont plus importants que les nitrates. Ceci peut être expliqué par ordre d'affinité des HDLs pour les anions : nitrate < sulfate < phosphate < carbonaté [31]. La sélectivité de l'échange anionique est liée à la taille de l'anion intercalé et à son orientation, au rayon ionique et à la charge ionique. Les recherches ont montré que l'adsorption des anions multichargés est supérieure à celle des anions

monovalents [27] [32]. D'une façon générale, l'anion ayant la densité de charge la plus élevée à un grand effet sur HDLs. En outre les résultats obtenus restent très satisfaisants puisque les teneurs en nitrates et phosphates sont descendues à < 25 mg/L. Il est à noter que l'OMS recommande une valeur bien plus grande soit 50 mg/l [2].

Conclusion

Au cours de ce chapitre nous avons étudié l'adsorption des nitrates sur les HDL non calcinés et calcinés ensuite nous avons choisi les HDL calcinés seulement pour l'étude d'adsorption des phosphates. Les résultats obtenus ont mis en évidence que :

- Dans les solutions synthétiques de l'eau distillée, la quantité des nitrates adsorbée à l'équilibre était de 51,05 mg/g et 35,4 mg/g pour MgZnCoAl-C et MgAl-C respectivement. Pour les phosphates, les quantités maximales adsorbées étaient de 62,56 et 52,10 mg/g pour ZnAl-C et MgAl-C respectivement.
- Le modèle de pseudo-second ordre est le modèle le plus adéquat pour décrire l'adsorption des deux polluants étudiés sur les HDLs. De plus, le modèle de diffusion intraparticulaire a montré que l'adsorption s'effectue en deux ou trois étapes différentes.
- Les isothermes expérimentales d'adsorption sont parfaitement représentées par les équations des modèles (Langmuir, Freundlich et Sips), mais le modèle de Sips reste le modèle donnant la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux. Les capacités maximales d'adsorption suivent l'ordre décroissant suivant : ZnAl-C > MgAl-C > MgZnCoAl-C > CoAl-C et MgZnCoAl-C > MgAl-C > ZnAl-C > CoAl-C respectivement pour les phosphates et les nitrates.
- Les paramètres thermodynamiques ont relevé des processus d'adsorption endothermiques pour les deux anions.
- La modélisation par la physique statistique des isothermes d'adsorption des nitrates a montré que le modèle monocouche avec deux sites de liaison montre une meilleure performance pour les isothermes d'adsorption.
- Dans l'eau de forage, les adsorbants testés ont prouvé leur efficacité pour l'élimination des nitrates et des phosphates.

Références

- [1] R. Katal, M.S. Baei, H.T. Rahmati, H. Esfandian, Kinetic, isotherm and thermodynamic study of nitrate adsorption from aqueous solution using modified rice husk, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 18 (2012) 295–302.
- [2] O. Alagha, M.S. Manzar, M. Zubair, I. Anil, N.D. Mu'azu, A. Qureshi, Comparative adsorptive removal of phosphate and nitrate from wastewater using biochar-MgAl LDH nanocomposites: coexisting anions effect and mechanistic studies, *Nanomaterials*. 10 (2020) 336.
- [3] M. Mohammadi, A. Mohammadi Torkashvand, P. Biparva, M. Esfandiari, Synthesis ratios of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides efficiency and selectivity in nitrate removal from solution, *Global Journal of Environmental Science and Management*. 5 (2019) 485–500.
- [4] A. Halajnia, S. Oustan, N. Najafi, A.R. Khataee, A. Lakzian, Adsorption–desorption characteristics of nitrate, phosphate and sulfate on Mg–Al layered double hydroxide, *Applied Clay Science*. 80 (2013) 305–312.
- [5] D. Wan, H. Liu, R. Liu, J. Qu, S. Li, J. Zhang, Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio, *Chemical Engineering Journal*. 195 (2012) 241–247.
- [6] L.C. Santos, A.F. da Silva, P.V. dos Santos Lins, J.L. da Silva Duarte, A.H. Ide, L. Meili, Mg-Fe layered double hydroxide with chloride intercalated: synthesis, characterization and application for efficient nitrate removal, *Environmental Science and Pollution Research*. 27 (2020) 5890–5900.
- [7] F. Liu, Z. Guo, H. Ling, Z. Huang, D. Tang, Effect of pore structure on the adsorption of aqueous dyes to ordered mesoporous carbons, *Microporous and Mesoporous Materials*. 227 (2016) 104–111.
- [8] D. Wan, H. Liu, R. Liu, J. Qu, S. Li, J. Zhang, Adsorption of nitrate and nitrite from aqueous solution onto calcined (Mg–Al) hydrotalcite of different Mg/Al ratio, *Chemical Engineering Journal*. 195 (2012) 241–247.
- [9] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakhwa, D. Smith, 786. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids, *Journal of the Chemical Society (Resumed)*. (1960) 3973–3993.
- [10] M.A. Islam, M.J. Ahmed, W.A. Khanday, M. Asif, B.H. Hameed, Mesoporous activated coconut shell-derived hydrochar prepared via hydrothermal carbonization-NaOH activation for methylene blue adsorption, *Journal of Environmental Management*. 203 (2017) 237–244.
- [11] M. Islam, R. Patel, Physicochemical characterization and adsorption behavior of Ca/Al chloride hydrotalcite-like compound towards removal of nitrate, *Journal of Hazardous Materials*. 190 (2011) 659–668.
- [12] F. Dhaouadi, L. Sellaoui, S. Taamalli, F. Louis, A. El Bakali, T.R.S.C. Junior, A. Bonilla-Petriciolet, J.L.M. Junior, A. Vallerão Igansi, T.S. Frantz, A statistical physics analysis of the adsorption of Fe³⁺, Al³⁺ and Cu²⁺ heavy metals on chitosan films via homogeneous and heterogeneous monolayer models, *Journal of Molecular Liquids*. 343 (2021) 117617.
- [13] G.S. Maia, J.R. de Andrade, M.G. da Silva, M.G. Vieira, Adsorption of diclofenac sodium onto commercial organoclay: kinetic, equilibrium and thermodynamic study, *Powder Technology*. 345 (2019) 140–150.

- [14] X. Zhou, H. Yi, X. Tang, H. Deng, H. Liu, Thermodynamics for the adsorption of SO₂, NO and CO₂ from flue gas on activated carbon fiber, *Chemical Engineering Journal*. 200 (2012) 399–404.
- [15] M. Islam, R. Patel, Synthesis and physicochemical characterization of Zn/Al chloride layered double hydroxide and evaluation of its nitrate removal efficiency, *Desalination*. 256 (2010) 120–128.
- [16] F. Aouaini, S. Knani, M.B. Yahia, A.B. Lamine, Statistical physics studies of multilayer adsorption isotherm in food materials and pore size distribution, *Physica A: Statistical Mechanics and Its Applications*. 432 (2015) 373–390.
- [17] L. Sellaoui, J. Ali, M. Badawi, A. Bonilla-Petriciolet, Z. Chen, Understanding the adsorption mechanism of Ag⁺ and Hg²⁺ on functionalized layered double hydroxide via statistical physics modeling, *Applied Clay Science*. 198 (2020) 105828.
- [18] L. Sellaoui, Z. Li, M. Badawi, G.L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, Z. Chen, Origin of the outstanding performance of ZnAl and MgFe layered double hydroxides in the adsorption of 2-nitrophenol: A statistical physics assessment, *Journal of Molecular Liquids*. 314 (2020) 113572.
- [19] A. Yazidi, L. Sellaoui, G.L. Dotto, A. Bonilla-Petriciolet, A.C. Fröhlich, A.B. Lamine, Monolayer and multilayer adsorption of pharmaceuticals on activated carbon: application of advanced statistical physics models, *Journal of Molecular Liquids*. 283 (2019) 276–286.
- [20] L. Sellaoui, F.E. Soetaredjo, S. Ismadji, É.C. Lima, G.L. Dotto, A.B. Lamine, A. Erto, New insights into single-compound and binary adsorption of copper and lead ions on a treated sea mango shell: experimental and theoretical studies, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 19 (2017) 25927–25937.
- [21] A.A. Babaei, A. Azari, R.R. Kalantary, B. Kakavandi, Enhanced removal of nitrate from water using nZVI@ MWCNTs composite: synthesis, kinetics and mechanism of reduction, *Water Science and Technology*. 72 (2015) 1988–1999.
- [22] X. Cheng, X. Huang, X. Wang, B. Zhao, A. Chen, D. Sun, Phosphate adsorption from sewage sludge filtrate using zinc–aluminum layered double hydroxides, *Journal of Hazardous Materials*. 169 (2009) 958–964.
- [23] K. Yang, L. Yan, Y. Yang, S. Yu, R. Shan, H. Yu, B. Zhu, B. Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology*. 124 (2014) 36–42.
- [24] M. Khitous, Z. Salem, D. Halliche, Removal of phosphate from industrial wastewater using uncalcined MgAl-NO₃ layered double hydroxide: batch study and modeling, *Desalination and Water Treatment*. 57 (2016) 15920–15931.
- [25] L. Zhao, Développement et mise en oeuvre de nouveaux matériaux adsorbants d'anions à base de ferrihydrite ou d'Hydroxydes Doubles Lamellaires intégrés dans un gel d'alginate, PhD Thesis, Limoges, 2016.
- [26] K. Yang, L. Yan, Y. Yang, S. Yu, R. Shan, H. Yu, B. Zhu, B. Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology*. 124 (2014) 36–42.
- [27] J. Das, B.S. Patra, N. Baliarsingh, K.M. Parida, Adsorption of phosphate by layered double hydroxides in aqueous solutions, *Applied Clay Science*. 32 (2006) 252–260.
- [28] D. Kalaimurugan, K. Durairaj, A.J. Kumar, P. Senthilkumar, S. Venkatesan, Novel preparation of fungal conidiophores biomass as adsorbent for removal of phosphorus from aqueous solution, *Environmental Science and Pollution Research*. 27 (2020) 20757–20769.
- [29] N. Rezak, A. Bahmani, N. Bettahar, Adsorptive removal of P (V) and Cr (VI) by calcined Zn-Al-Fe ternary LDHs, *Water Science and Technology*. 83 (2021) 2504–2517.

- [30] O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza Filho, J.A. de Paiva, J. Mendes Filho, Thermal decomposition and structural reconstruction effect on Mg–Fe-based hydrotalcite compounds, *Journal of Solid State Chemistry*. 177 (2004) 3058–3069.
- [31] D. Ivánová, P. Albert, J. Kavuličová, Nitrate removal from model aqueous solutions and real water by calcined Mg/Al layered double hydroxides, *Applied Clay Science*. 152 (2018) 65–72.
- [32] S. Tezuka, R. Chitrakar, A. Sonoda, K. Ooi, T. Tomida, Studies on selective adsorbents for oxo-anions. Nitrate ion-exchange properties of layered double hydroxides with different metal atoms, *Green Chemistry*. 6 (2004) 104–109.

Chapitre 5

Etude d'adsorption des ions calcium et magnésium

Introduction

Au cours de ce chapitre, nous allons en premier lieu étudier l'élimination du magnésium et du calcium en solutions synthétiques sur l'HDL ZnAl-C. Différents paramètres réactionnels (temps d'agitation, pH de la solution, concentration initiale et la température) seront testés. De même, plusieurs modèles étudiant la cinétique et l'équilibre d'adsorption seront appliqués afin de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu. Comme deuxième étape nous avons tester l'efficacité de ZnAl-C dans l'adoucissement d'une eau saumâtre.

5.1. Effet du pH sur l'adsorption des ions calcium et magnésium sur ZnAl-C

L'effet du pH sur l'adsorption de calcium et de magnésium sur ZnAl-C a été étudiés pour des valeurs de $\text{pH} \geq 4$, parce que les HDLs sont généralement instables dans le milieu acide.

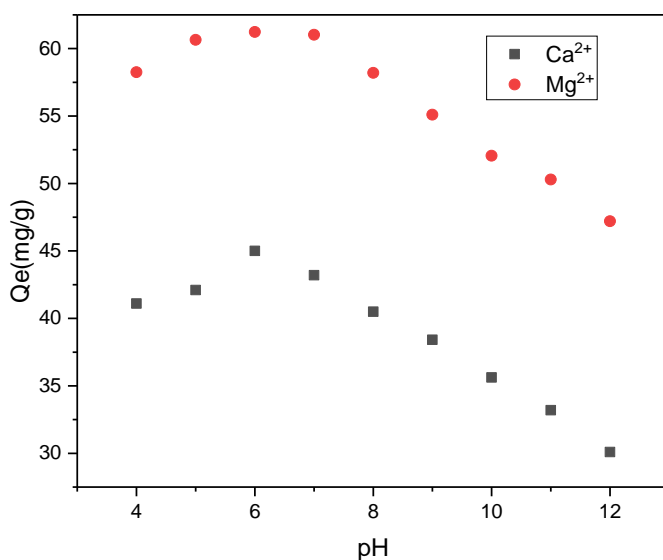


Figure 5.1. Effet du pH de la solution sur l'adsorption des ion Ca^{2+} et Mg^{2+} sur ZnAl-C
($m=1 \text{ g/l}$; $C_0=100\text{mg/l}$; $V_{\text{sol}}=100\text{ml}$)

D'après la figure 5.1, nous observons qu'aux $\text{pH} < 6$, les quantités des ions calcium et magnésium adsorbés sur ZnAl-C ont augmenté régulièrement pour qu'elles deviennent maximale à un $\text{pH} = 6$ puis elles diminuent au fur et à mesure que le pH augmente. Le calcium et le magnésium se trouvent majoritairement sous sa forme ionique Ca^{2+} et Mg^{2+} à $\text{pH} < 10$ (Annexe 1). Le $\text{pH} = 6$ est considéré comme optimal pour cette étude. La capacité d'adsorption des ions Mg^{2+} est plus élevée que des ions calcium. Plusieurs auteurs ont reporté que l'élimination des cations métalliques par les solides de calcination des HDL se fait par la combinaison de trois mécanismes : (i) adsorption sur la surface des oxydes métalliques (MgO et AlO) constituant la matrice du solide, grâce aux liaisons entre les groupements hydroxyles et hydroxyles déprotonés (Surface-OH ou Surface-O^-) de l'HDL et les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} en solution, (ii) substitution isomorphique avec les ions Zn^{2+} des feuillettes, et (iii) précipitation des hydroxydes métalliques sur la surface du solide [1] [2]. Le rayon ionique des ions Mg^{2+} (0,072 nm) est très proche de celui des ions Zn^{2+} (0,074 nm). Ce qui facilite le processus de substitution isomorphique avec les ions Zn^{2+} lors de l'élimination des ions Mg^{2+} par l'échantillon ZnAl- CO_3 calciné [1] [3]. Ainsi, le matériau calciné reconstruit sa structure lamellaire après rétention des ions Mg^{2+} . Dans ce cas, les ions Mg^{2+} sont précipités avec les ions Al^{3+} en solution pour former l'HDL de type Zn-Mg-Al. En revanche le rayon ionique des ions Ca^{2+} (0,099 nm) est un peu loin de celui des ions Zn^{2+} (0,074 nm), Ce qui entrave le processus de substitution isomorphique avec les ions Zn^{2+} lors de l'élimination des ions Ca^{2+} par l'échantillon ZnAl- CO_3 calciné. Dans ce cas, les ions Ca^{2+} sont précipités avec les ions Al^{3+} en solution pour former l'HDL de type Zn-Ca-Al.

5.2. Cinétique d'adsorption des ions calcium et magnésium sur Zn-Al-C

La variation de la quantité adsorbée des ions calcium et magnésium en fonction du temps de contact à différentes concentrations initiales de 200 et 400 mg/L sur ZnAl-C est présentée sur les figures 5. 2 et 5.3.

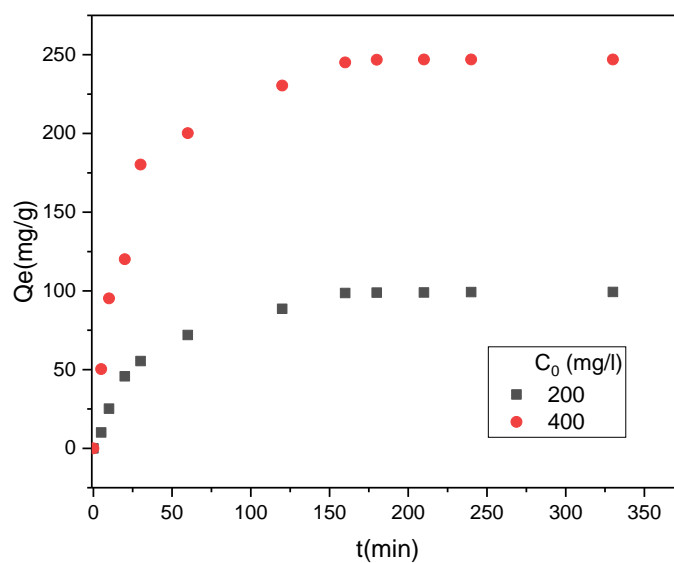


Figure 5.2. Cinétique d'adsorption des ions magnésium sur ZnAl-C ($m=100\text{mg}$, $V=100\text{mL}$, $C_0=5\text{-}400\text{ mg/l}$, $\text{pH}=6,09$, $T=25^\circ\text{C}$)

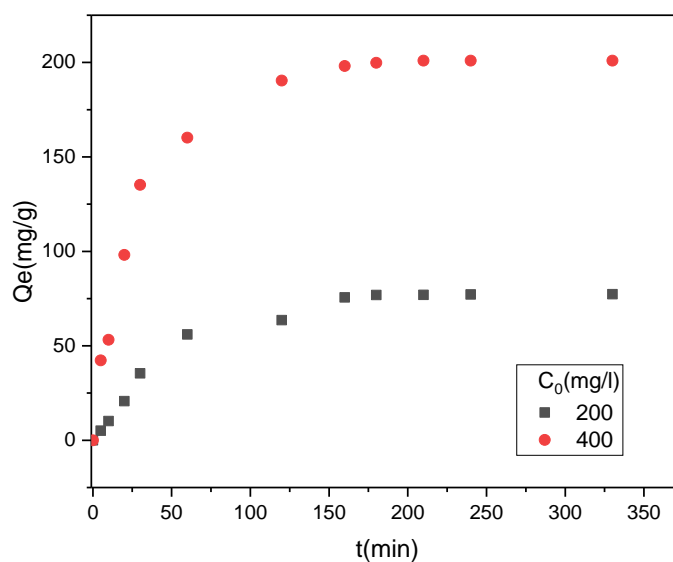


Figure 5.3. Cinétique d'adsorption des ions calcium sur ZnAl-C ($m=100\text{mg}$, $V=100\text{mL}$, $C_0=5\text{-}400\text{ mg/l}$, $\text{pH}=6,09$, $T=25^\circ\text{C}$)

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 ions calcium et magnésium sur ZnAl-C. Pour des concentrations variant de 200 à 400 mg/L, les temps d'équilibre pour les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , est 2 h. A titre comparatif, les ions magnésium sont mieux adsorbés que les ions calcium avec des quantités maximales égales à 245,11 et 198,62 mg/g pour une concentration égale à 400 mg/l.

5.3. Modélisation de la cinétique d'adsorption des ions calcium et magnésium sur ZnAl-C

La modélisation des données expérimentales de la cinétique d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C est représenté sur les figures 5.4 et 5.5, et les paramètres de ces modèles sont regroupés dans le tableau 5.1.

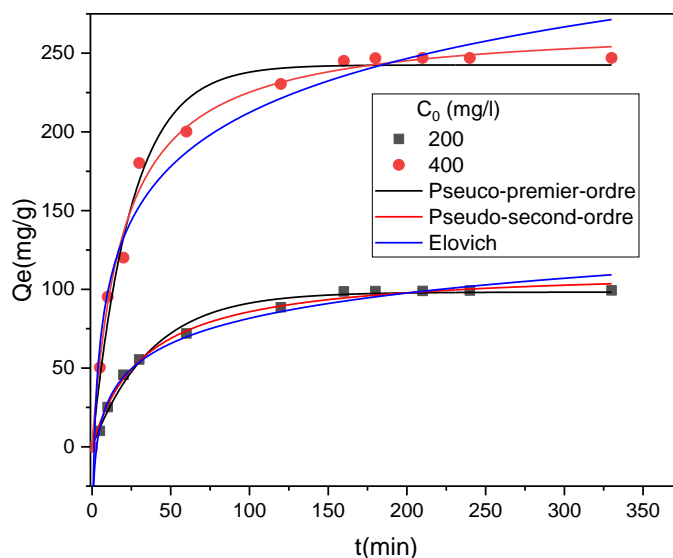


Figure 5.4. Représentation graphique des modèles (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre et Elovich) pour l'adsorption des ions Mg^{2+} sur ZnAl-C

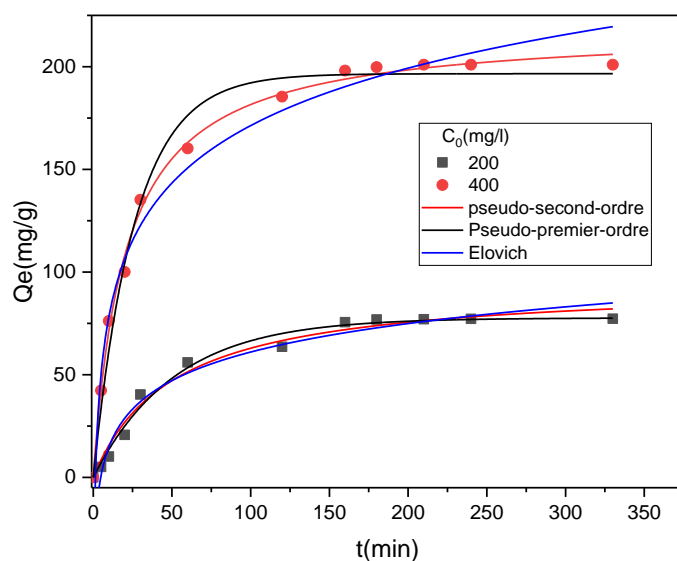


Figure 5.5. Représentation graphique des modèles (pseudo-premier ordre ; pseudo-second ordre et Elovich) pour l'adsorption des ions Ca^{2+} sur ZnAl-C

Afin d'obtenir une image plus détaillée du mécanisme d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C, le modèle de la diffusion intraparticulaire a été utilisé (les figures 5.6 et 5.7).

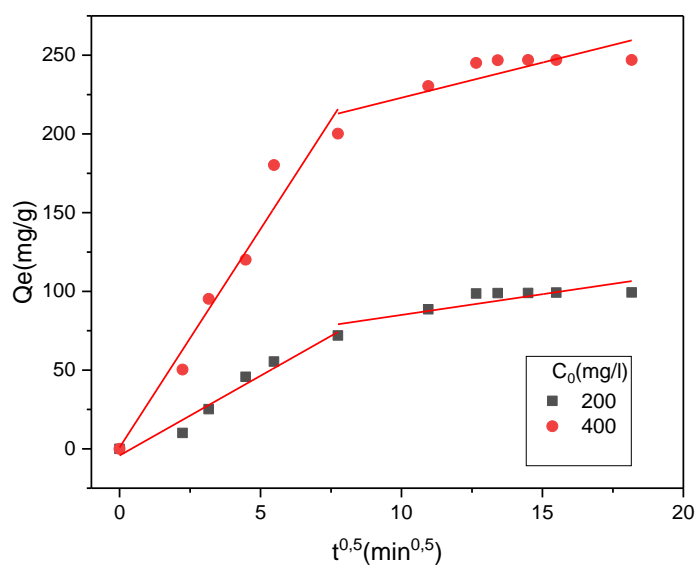


Figure 5.6. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des ions Mg^{2+} sur ZnAl-C

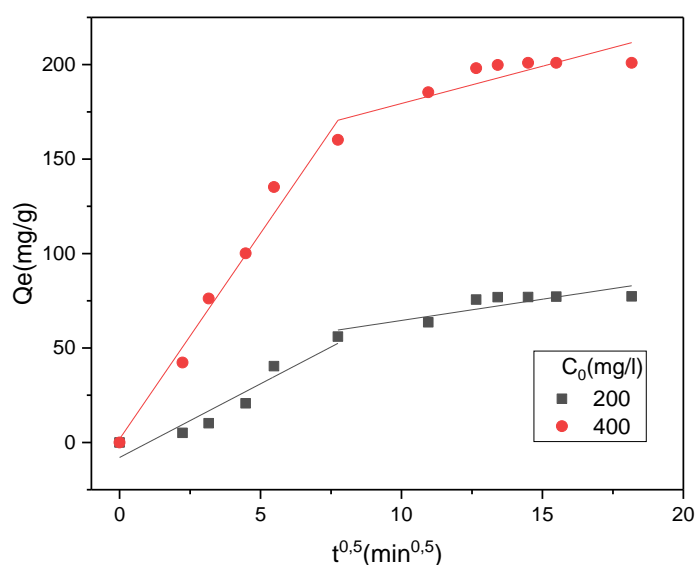


Figure 5.7. Représentation graphique du modèle de la diffusion intraparticulaire pour l'adsorption des ions Ca^{2+} sur ZnAl-C

Tableau.5.1. Paramètres cinétiques des modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire relatifs à l'adsorption des ions Mg^{+2} et Ca^{2+} par l'HDL ZnAl-C.

C(mg/l)	200		400	
Pollutants	Mg^{2+}	Ca^{2+}	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$Q_{\text{exp}} (\text{mg.g}^{-1})$	98,62	75,62	245,12	198,11
Pseudo-premier ordre				
$k_1 (\text{min}^{-1})$	0,026	$2,09 \cdot 10^{-4}$	0,039	$2,22 \cdot 10^{-4}$
$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	98,21	94,621	242,50	218,83
R^2	0,991	0,981	0,984	0,998
Pseudo-second ordre				
$k_2 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	$2,68 \cdot 10^{-4}$	0,019	$1,90 \cdot 10^{-4}$	0,037
$Q_e (\text{mg.g}^{-1})$	113,82	77,66	269,16	196,59
R^2	0,994	0,987	0,990	0,985
Elovich model				
$\alpha (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	7,87	4,22	36,123	28,16
$\beta (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1})$	0,04	0,04	0,02	0,024
R^2	0,985	0,974	0,971	0,985
diffusion Intraparticule				
$k_3 (\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-0.5})$	0,321	0,94	0,880	1,86
C	10,12	7,79	27,74	21,77
R^2	0,955	0,921	0,9475	0,970

Les résultats obtenus dans le Tableaux 5.1 montrent que l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} suit une cinétique de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation proches de l'unité à différentes concentrations initiales. Ces résultats sont en bon accord avec d'autres travaux antérieurs sur l'adsorption des polluants cationiques par les hydroxydes doubles lamellaires [4] [5].

En conformité avec les résultats expérimentaux (Tableau 5.1), la capacité d'adsorption calculée augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. En règle générale, pour une concentration donnée, le modèle cinétique de pseudo-second ordre donne une capacité d'adsorption supérieure à celle obtenue par le modèle de pseudo-premier ordre et Elovich [6] . Cependant, les variations de k_1 , k_2 et k_3 augmentent avec la concentration initiale [7] [8].

A partir du Tableau 5.1, la majorité des coefficients de corrélation de chaque tracé sont supérieurs à 0,92. Cela indique que le modèle de diffusion intraparticulaire donne une bonne description de la cinétique d'adsorption durant la phase correspondante. Donc, la diffusion intraparticulaire se produit dans le processus d'élimination. Cependant, la diffusion intraparticulaire n'est pas l'étape limitante, car les tracés de chaque phase ne passent pas par l'origine, comme le montre les Figure 5.6 et 5.7.[9].

La première région représente une étape d'adsorption progressive, due aux interactions électrostatiques entre les ions Mg^{2+} ou Ca^{2+} et le groupement hydroxyle au feuillet du matériau HDL. La deuxième région est la phase d'équilibre lorsque l'adsorption commence à ralentir [10].

En se basant sur les coefficients de corrélation obtenus et la valeur de la capacité d'adsorption calculée pour chaque modèle, il apparaît que les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et de diffusion intraparticulaire ne sont pas applicables pour ces systèmes. Par contre, la cinétique d'adsorption de ces ions est mieux décrite par le modèle de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0,98 pour toutes les concentrations initiales. De plus, les capacités d'adsorption calculées sont relativement proches des valeurs expérimentales. Donc, l'élimination des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par les HDL est cinétiquement contrôlée par une réaction de pseudo-second ordre [11].

5.4. Isotherme d'adsorption des ions calcium et magnésium sur ZnAl-C

Les isothermes d'adsorption des ions calcium et magnésium sont représentés sur les figures (5.8 et 5.9).

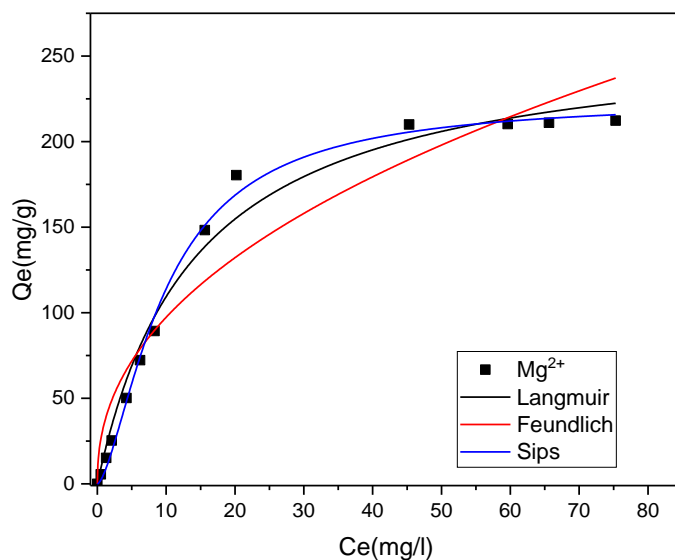


Figure 5.8. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des ions Mg^{2+} sur ZnAl-C. ($m=100\text{mg}$, $V=100\text{mL}$, $\text{pH}=6.09$, $T=25^\circ\text{C}$)

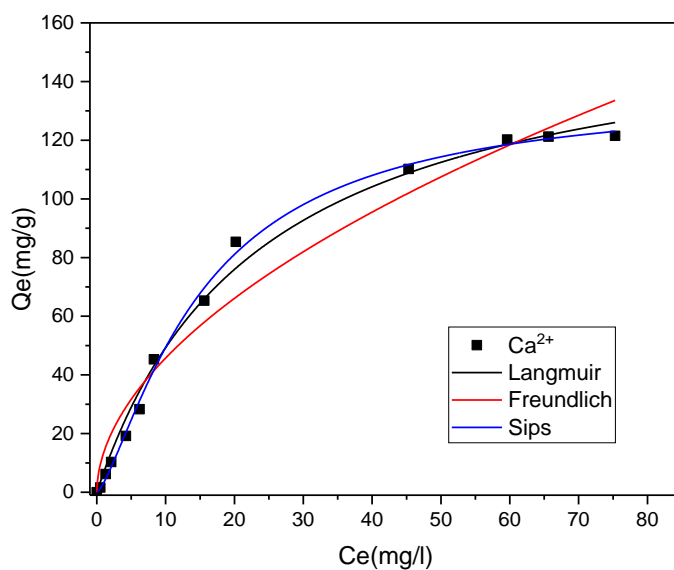


Figure.5.9. Représentation graphique des isothermes d'adsorption des ions Ca^{2+} sur ZnAl-C. (m=100mg, V=100mL, pH=6.09, T=25°C)

D'après ces figures, nous observons que pour les faibles concentrations, l'adsorption du Mg^{2+} et du Ca^{2+} sur ZnAl-C montre une grande affinité et pour les fortes concentrations, elle diminue. Les isothermes obtenues sont de type L suivant la classification de Giles indiquant une forte affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant [12].

Les paramètres de Langmuir, Freundlich et Sips sont donnés dans le Tableau 5.2. Les coefficients de corrélations des modèles Langmuir et Sips sont très proche mais le modèle de Langmuir donnant la meilleure corrélation avec les résultats expérimentaux [13]. La capacité maximale d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sont 212,3 mg/g et 121,5 mg/g respectivement.

Tableau 5.2. Constantes des différentes modélisations des isothermes d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} .

HDL	Mg^{2+}	Ca^{2+}
$Q_{\text{exp}}(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	212,5	121,4
Langmuir		
$K_L (\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,070	0,042
$Q_m (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$	264,21	165,48
R^2	0,995	0,997
Ferundlich		
$K_F (\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} (\text{L} \cdot \text{mg}^{(1/n)}))$	35,27	12,487
n	2,26	1,884
R^2	0,925	0,961
Sips		
$Q_m (\text{g} \cdot \text{mg}^{-1})$	225,026	136,94
K_s	0,10	0,065
m_s	1,543	1,362
R^2	0,994	0,996

D'après les résultats de tableau, nous remarquons que les coefficients de corrélation du modèle de Langmuir sont supérieurs à 0,995, ce qui indique que les isothermes d'adsorption du Mg^{2+} et du Ca^{2+} sur ZnAl-C sont bien décrites par le modèle de Langmuir [14]. Ce modèle décrit une adsorption localisée sur des sites d'adsorption répartis de manière homogène[15]. Ceci suggère que l'adsorption se fait avec la même énergie sur tous les sites et qu'il a formation d'une monocouche dont la capacité maximale Q_m égale à 264,21 mg/g et 165,48 mg/g pour Mg^{2+} et Ca^{2+} respectivement [16].

Aussi, nous observons que le modèle de Freundlich décrit correctement les isothermes d'adsorption du Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C et les valeurs de $1/n$ sont inférieures à 1 indiquant une adsorption favorable [17]. En outre, selon les résultats du tableau, nous remarquons que le modèle de Sips décrit bien les données expérimentales des isothermes. Les capacités maximales d'adsorption du Mg^{2+} et Ca^{2+} sont : 225,02 mg/g et 136,94 mg/g.

5.5. Influence de la température sur d'adsorption des ions calcium et magnésium

L'effet de la température sur l'adsorption du Mg^{2+} et Ca^{2+} par ZnAl-C a été évalué en procédant à des températures allant jusqu'à 50 °C (figure 5.10). Les valeurs de l'enthalpie (ΔH°) et de l'entropie (ΔS°) sont illustrés dans le Tableau 5.3.

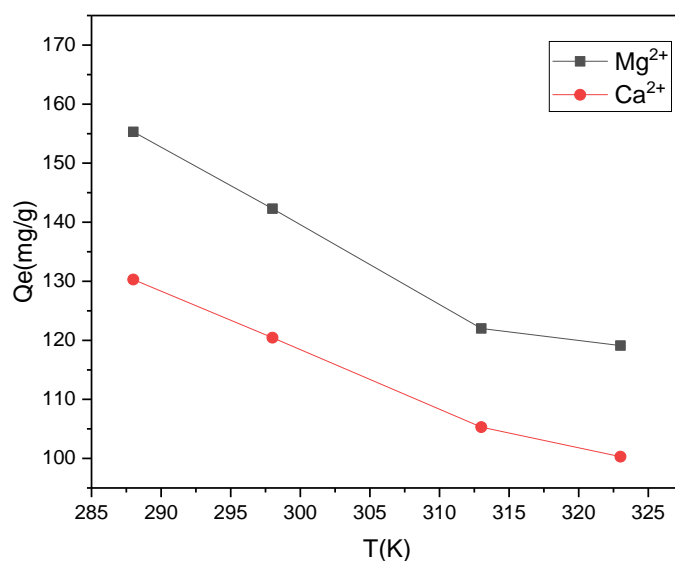


Figure 5.10. Effet de la température sur l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C.
($m=100\text{mg}$, $V=100\text{mL}$, $C_0=200\text{ mg/l}$, $\text{pH}=6.09$, $T=25^\circ\text{C}$)

D'après les résultats donnés sur la figure (5.10). Il apparaît que l'élévation de la température diminue la quantité adsorbée du Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le processus est donc exothermique.

Tableau 5.3. Les paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° relatifs à l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C

Ions	Température ($^\circ\text{K}$)	ΔS (j. mol^{-1})	ΔH (Kj. mol^{-1})	ΔG (Kj. mol^{-1})
Mg^{2+}	288	48,12	-2,85	-16,78
	298			-18,50
	313			-18,90
	323			-20,32
Ca^{2+}	288	39,22	-1,41	-11,85
	298			-12,74
	313			-12,98
	323			-13,10

Comme le montre le Tableau 5.3, Les valeurs négatives de l'enthalpie $\Delta H^{\circ}_{\text{ads}}$ indiquent que le processus d'adsorption du Mg^{2+} et du Ca^{2+} sur ZnAl-C est exothermique, donc l'adsorption est plus favorable aux basses températures. De même, Les valeurs négatives de ΔG° à différentes températures indiquent la faisabilité thermodynamique et le caractère spontané du processus d'adsorption. La valeur positive du $\Delta S^{\circ}_{\text{ads}}$ montre que le système HDL-adsorbat est moins ordonné que les molécules de l'adsorbat en phase liquide [18].

5.6. Etude comparative entre la capacité d'adsorption des deux ions Mg^{2+} et Ca^{2+}

La Figure 5.11 indique les rendements d'élimination du magnésium et du calcium par ZnAl-C dans des mélanges binaires contenant des quantités équivalentes de Mg^{2+} et Ca^{2+} . Les rendements d'élimination du Mg^{2+} et Ca^{2+} dans des mélanges binaires ont été comparés à ceux de solution unique.

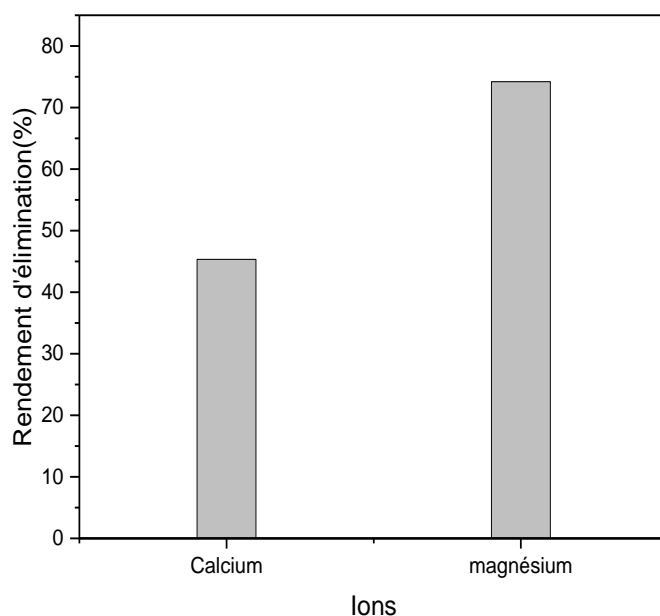


Figure 5.11. Histogrammes montrant les rendements d'élimination des ions calcium et magnésium sur ZnAl-C dans un mélange binaire ($C_0 = 200$ g/L pour les deux cations).

En comparant les rendements d'élimination des deux ions métalliques, nous observons selon l'histogramme que les rendements d'élimination des deux ions ont diminué par rapport à ceux des solutions synthétiques, et que les ions Mg^{2+} s'adsorbent mieux que les ions Ca^{2+} . Ceci est dû à l'effet de compétition entre les ions de Ca^{2+} et Mg^{2+} . En effet les différences dans l'affinité d'adsorption des ions métalliques pour un adsorbant donné sont généralement analysées en termes de taille des ions métalliques (poids atomique, rayon ionique avec ou sans hydratation), charge et électronégativité [19].

5.7. Mécanisme d'adsorption

A partir des résultats de la caractérisation des adsorbants (voir le Chapitre 3), la cinétique et les isothermes d'adsorption ainsi que les différents modèles mathématiques appliqués, nous avons proposé les mécanismes d'adsorption plausibles pour décrire le processus d'adsorption à l'interface solide-liquide. Les mécanismes d'élimination des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par les HDL de type ZnAl-C sont représentés dans la Figure 5.12.

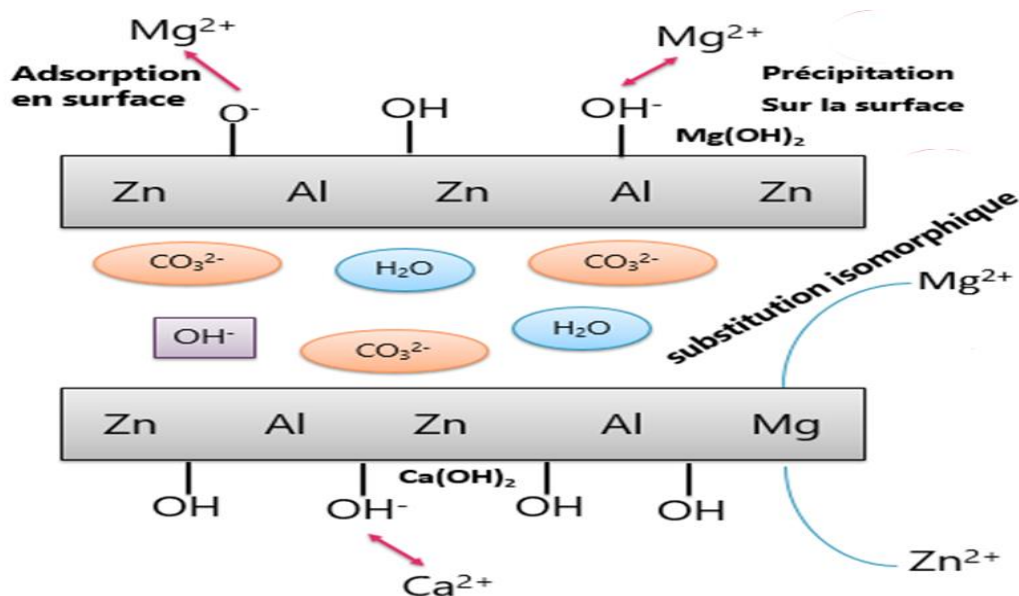


Figure 5.12. Diagramme schématique des mécanismes possibles pour l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par la phase ZnAl-C.

L'adsorption des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} par l'échantillon ZnAl-C calciné à 500 °C se base sur une propriété très intéressante des HDL, dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL à une température de 500 °C, les molécules d'eau, l'anion interfoliaire et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice. Le matériau HDL se transforme alors en oxydes mixtes. La mise en contact des oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire, comme le montre la Figure 5.12. Dans ce cas, l'adsorption des ions Mg^{2+} par le solide ZnAl- CO_3 calciné se fait par combinaison de trois mécanismes : adsorption sur la surface des oxydes métalliques (ZnO et AlO) grâce aux liaisons entre les groupements hydroxyles et hydroxyles déprotonés (Surface-OH ou Surface-O⁻) et les ions Mg^{2+} , substitution isomorphique avec les ions Zn^{2+} tant que le rayon ionique des ions Mg^{2+} est très proche de celui des ions Zn^{2+} , et enfin par précipitation des hydroxydes métalliques à la surface de l'adsorbant [20]. Donc, les ions Mg^{2+} sont précipités avec les ions Al^{3+} en solution pour former l'HDL de type Zn-Mg-Al [7]. D'autre part, le rayon ionique des ions Ca^{2+} (0,099 nm) est un peu loin de celui des ions Zn^{2+} (0,074 nm), Ce qui entrave le processus de substitution isomorphique avec les ions Zn^{2+} lors de l'élimination des ions Ca^{2+} par l'échantillon ZnAl- CO_3 calciné. Dans ce cas, les ions Ca^{2+} sont précipités difficilement avec les ions Al^{3+} en solution pour former l'HDL de type Zn-Ca-Al.

5.8. Résultats de l'étude d'adsorption des ion calcium et magnésium dans l'eau saumâtre sur ZnAl-C.

Le tableau 5.4 représente l'étude d'adsorption des ions magnésium et calcium contenant dans une eau saumâtre sur ZnAl-C. Les résultats obtenus confirment que ZnAl-C pourrait présenter une élimination efficace pour les ions Mg^{2+} et Ca^{2+} . Le rendement d'adsorption du magnésium est toujours plus important que celui du calcium, les valeurs se situe entre 76,27 % et 45% pour les ions magnésium et calcium respectivement. L'adsorption du magnésium est de type compétitif sur le site de ZnAl-C en présence de calcium et les autres ions présents dans l'eau saumâtre prélevée (Fe^{2+} , Na^{2+} , K^+ ...etc.). Donc, l'HDL ZnAl-C peut être utilisé comme un adsorbant sélectif pour l'élimination simultanée des cations Mg^{2+} et Ca^{2+} .

Tableau 5.4. Résultats de l'adsorption des ions calcium et magnésium présents dans l'eau saumâtre sur ZnAl-C

pH _i	pH _f	C _i de Ca ²⁺ (mg. L ⁻¹)	C _i de Mg ²⁺ (mg. L ⁻¹)	Volume (ml)	Masse HDL (mg)	R% de calcium	R% de magnésium
7,12	6,53	474	201	100	100	45%	76,27%

Conclusion

Dans ce dernier chapitre, nous avons étudié la fixation des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C calciné à 500 °C. Par la suite, nous avons examiné l'influence de certains paramètres opératoires, à savoir : le temps de contact, le pH de la solution et l'effet de la température sur la capacité d'élimination. De même, nous avons évoqué le mécanisme d'adsorption pour chaque ion sur ZnAl-C.

L'étude paramétrique a révélé une élimination efficace des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par ZnAl-C sur une large gamme de conditions opératoires et avec une bonne sélectivité. La cinétique d'élimination de ces ions est lente et atteint l'équilibre d'adsorption au bout de 2 heures de contact. Les quantités adsorbées à l'équilibre augmentent linéairement avec l'augmentation de la concentration initiale. La capacité d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} sur ZnAl-C dépend du pH de la solution. Une adsorption maximale de ces ions est obtenue à un pH optimal égal à 6. Par ailleurs, la cinétique d'élimination des ions est bien décrite par le modèle de pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation proches de l'unité, en donnant des capacités d'adsorption proches des valeurs expérimentales. L'étude de l'adsorption à l'équilibre révèle que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'isotherme d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} , Les capacités maximales calculées par le modèle de Langmuir sont proches des valeurs expérimentales. Enfin l'étude d'adoucissement sur l'eau saumâtre a relevé des rendements d'élimination des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} importante ce qui favorise l'adoucissement de cette dernière.

Références

- [1] J. Gong, T. Liu, X. Wang, X. Hu, L. Zhang, Efficient removal of heavy metal ions from aqueous systems with the assembly of anisotropic layered double hydroxide nanocrystals@ carbon nanosphere, *Environmental Science & Technology*. 45 (2011) 6181–6187.
- [2] F. Yang, S. Sun, X. Chen, Y. Chang, F. Zha, Z. Lei, Mg–Al layered double hydroxides modified clay adsorbents for efficient removal of Pb²⁺, Cu²⁺ and Ni²⁺ from water, *Applied Clay Science*. 123 (2016) 134–140.
- [3] M.R. Pérez, I. Pavlovic, C. Barriga, J. Cornejo, M.C. Hermosín, M.A. Ulibarri, Uptake of Cu²⁺, Cd²⁺ and Pb²⁺ on Zn–Al layered double hydroxide intercalated with edta, *Applied Clay Science*. 32 (2006) 245–251.
- [4] X. Liang, W. Hou, Y. Xu, G. Sun, L. Wang, Y. Sun, X. Qin, Sorption of lead ion by layered double hydroxide intercalated with diethylenetriaminepentaacetic acid, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*. 366 (2010) 50–57.
- [5] X. Liang, W. Hou, J. Xu, Sorption of Pb (II) on Mg-Fe Layered Double Hydroxide, *Chinese Journal of Chemistry*. 27 (2009) 1981–1988.
- [6] T. Xiong, X. Yuan, H. Wang, Z. Wu, L. Jiang, L. Leng, K. Xi, X. Cao, G. Zeng, Highly efficient removal of diclofenac sodium from medical wastewater by Mg/Al layered double hydroxide-poly (m-phenylenediamine) composite, *Chemical Engineering Journal*. 366 (2019) 83–91.
- [7] M.K. Mohamed, SYNTHESE ET APPLICATION DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES COMME ADSORBANTS DES IONS Cr (VI), Ni²⁺ ET PO₄³⁻ DANS UNE SOLUTION AQUEUSE, PhD Thesis, Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene, 2017.
- [8] Y. Sanou, K.N. Ségbéaya, S. Paré, G. Baba, L.Y. Bonzi-Coulibaly, Etude expérimentale de l'élimination du calcium des eaux usées par des charbons actifs mésoporeux, *Journal de La Société Ouest-Africaine de Chimie*. 47 (2019) 52–60.
- [9] E. Bulut, M. Özacar, İ.A. Şengil, Equilibrium and kinetic data and process design for adsorption of Congo Red onto bentonite, *Journal of Hazardous Materials*. 154 (2008) 613–622.
- [10] A.S. BENTONITE, Adsorption des ions Cu²⁺ sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique, *Larhyss Journal*. 27 (2016) 39–61.
- [11] P.S. Kumar, C. Vincent, K. Kirthika, K.S. Kumar, Kinetics and equilibrium studies of Pb²⁺ in removal from aqueous solutions by use of nano-silversol-coated activated carbon, *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 27 (2010) 339–346.
- [12] S. Xiao, X. Luo, Q. Peng, H. Deb, Effective removal of calcium ions from simulated hard water using electrospun polyelectrolyte nanofibrous mats, *Fibers and Polymers*. 17 (2016) 1428–1437.
- [13] E. Repo, J.K. Warchoł, A. Bhatnagar, M. Sillanpää, Heavy metals adsorption by novel EDTA-modified chitosan–silica hybrid materials, *Journal of Colloid and Interface Science*. 358 (2011) 261–267.
- [14] E.S. Behbahani, K. Dashtian, M. Ghaedi, Fe₃O₄-FeMoS₄: Promise magnetite LDH-based adsorbent for simultaneous removal of Pb (II), Cd (II), and Cu (II) heavy metal ions, *Journal of Hazardous Materials*. 410 (2021) 124560.
- [15] T. Bohli, I. Villaescusa, A. Ouederni, Comparative study of bivalent cationic metals adsorption Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) on olive stones chemically activated carbon, *J. Chem. Eng. Process Technol*. 4 (2013) 1–7.
- [16] G. Huang, L. Jiang, D. Wang, J. Chen, Z. Li, S. Ma, Intercalation of thiocalix [4] arene anion via calcined/restored reaction into LDH and efficient heavy metal capture, *Journal of Molecular Liquids*. 220 (2016) 346–353.

- [17] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: a review, *Water Research*. 42 (2008) 1343–1368.
- [18] M.G.A. Vieira, A.A. Neto, M.L. Gimenes, M.G.C. Da Silva, Sorption kinetics and equilibrium for the removal of nickel ions from aqueous phase on calcined Bofe bentonite clay, *Journal of Hazardous Materials*. 177 (2010) 362–371.
- [19] S. Moussous, A. Selatnia, A. Merati, Batch cadmium (II) biosorption by an industrial residue of macrofungal biomass (*Clitopilus scyphoides*), *Chemical Engineering Journal*. 197 (2012) 261–271.
- [20] M. Laipan, H. Fu, R. Zhu, L. Sun, R.M. Steel, S. Ye, J. Zhu, H. He, Calcined Mg/Al-LDH for acidic wastewater treatment: Simultaneous neutralization and contaminant removal, *Applied Clay Science*. 153 (2018) 46–53.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail de thèse a été consacré au développement d'un nouveau matériau, à base d'argile anionique type hydroxyde double lamellaire et tester leurs efficacités dans l'élimination des nitrates et des phosphates ainsi que dans l'adoucissement des eaux saumâtres.

Quatre types d'hydroxydes doubles lamellaires ont été synthétisées par la méthode de co précipitation. Les HDLs à deux métaux (MgAl) ;(ZnAl) et (CoAl) , et à quatre métaux (MgZnCoAl). Ces échantillons ont été calcinés à 500°C pendant 5 heures. Au total 08 adsorbants ont été testés.

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à la caractérisation physicochimique et structurelle des HDL élaborés, par différentes techniques d'analyse. Les résultats obtenus révèlent d'une part, les propriétés des HDLs utilisés, et d'autre part les modifications apportées sur la morphologie et la composition des matériaux après fixation des polluants.

- L'analyse par DRX et FTIR a montré la formation de la structure HDL avec une bonne cristallinité.
- La diffraction des rayons X des HDLs synthétisés ont montré les mêmes pics de diffraction que ceux mentionnés en bibliographie. Les distances interfoliaires sont 7.60 Å , 7.59 Å 7.56Å et 7.61 Å respectivement pour les phases MgAl-CO₃, ZnAl-CO₃, CoAl-CO₃ et MgZnCoAl-CO₃.
- Après calcination de ces matériaux, les surfaces spécifiques ont augmenté à cause de la déshydratation et de la décarbonations. Les HDLs après calcination et adsorption, leur structure cristalline est reconstruite sous l'effet connu de l'effet de mémoire.
- Dans les spectres FTIR, la fixation des nitrates et des phosphates est expliquée par l'apparition des bandes de vibration à environ 1384 et 1037 cm⁻¹, respectivement.
- Le traitement thermique confère au HDLs une surface spécifique relativement importante, cela est confirmé par les mesures texturales (BET). En effet, les échantillons des HDLs calcinés possèdent une surface spécifique plus grandes que les échantillons non calcinés.
- L'analyse par MEB a révélé 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. Après calcination, la structure devient amorphe (disparition de la structure HDL).

- La composition élémentaire EDX des HDLs, montre la présence de différentes quantités des cations métalliques (magnésium, aluminium, zinc, cobalt). La présence oxygène indique oxydation des métaux mélangés après calcination. De plus l'apparition d'azote assure l'adsorption des nitrates.

En premier lieu, nous avons étudié l'adsorption des deux anions nitrates et phosphates par les HDLs calcinés et non calcinés. Nous avons examiné l'influence de certains paramètres expérimentaux, tels que : le temps de contact, la concentration initiale du polluant, la température et le pH de la solution sur le processus d'adsorption. Nous avons expliqué aussi le mécanisme d'adsorption pour chaque polluant.

Les essais réalisés en mode batch démontrent le grand potentiel des HDL dans l'élimination de ces anions sur une large gamme de conditions opératoires et avec une bonne sélectivité. Les résultats de la cinétique d'adsorption pour les deux anions indiquent un temps l'équilibre d'adsorption variant de 5 à 6h. Le pH optimal pour la rétention des phosphates et des nitrates est compris entre 6 et 7, La modélisation de la cinétique d'adsorption de ces anions suit le modèle de pseudo-second ordre ($R^2 \approx 1$), avec des capacités d'adsorption proches des valeurs expérimentales. L'étude des isothermes indiquent une forte interaction entre les adsorbants et les adsorbats. L'allure des isothermes est de type L. La modélisation montre que le modèle de Sips est le plus plausible pour décrire ces résultats expérimentaux. Les résultats d'adsorption montrent que les HDLs calcinées adsorbent mieux que les non calcinées. Les capacités d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-C et MgAl-C sont de l'ordre de 51,05mg/g et 35,4 mg/g. Cependant les phase ZnAl-C et MgAl-C adsorbent mieux les phosphates avec une quantité égale à 62,74 mg/g et 52,11 mg/g respectivement.

La modélisation par la physique statistique d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-C et MgZnCoAl-CO₃ a révélé que le modèle monocouche avec deux sites de liaison montre une meilleure performance pour les isothermes d'adsorption, ce modèle suggère que les anions nitrates peuvent être adsorbés avec une orientation non parallèle et qu'ils ont interagi avec un type de site de liaison pendant l'adsorption. Ce résultat indique que le phénomène d'adsorption des nitrates sur MgZnCoAl-C est un processus multi-anionique, où chaque site de liaison peut capturer plusieurs anions simultanément.

Le processus d'adsorption des deux anions sur les HDLs est physique et spontanée. Les valeurs positives de l'enthalpie ΔH° montrent que le processus du système est endothermique indiquant qu'une température croissante facilite et fait croître l'adsorption et nous avons montré que nos matériaux sont réutilisables après plusieurs cycles d'adsorption.

Les essais d'adsorption des nitrates et des phosphates dans l'eau de forage ont montré que la phase ZnAl-C absorbe mieux et les nitrates et les phosphates, avec des rendements d'élimination compris entre 83,37 % et 85,39 %, respectivement. Ces résultats restent très satisfaisants puisque les teneurs en nitrates et phosphates sont descendues à < 25 mg/L. Il est à noter que l'OMS recommande une valeur bien plus grande soit 50 mg/l.

Dans le dernier chapitre, nous avons mené l'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par ZnAl-C en eau synthétique ensuite dans l'eau saumâtre. La cinétique d'élimination de ces ions est lente et atteint l'équilibre d'adsorption au bout de 2 heures de contact. L'étude de l'adsorption à l'équilibre révèle que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour décrire l'isotherme d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} avec des quantités d'adsorption égale à 225,02 mg/g et 136,94 mg/g, respectivement.

La caractérisation physico-chimique des adsorbants et l'étude d'adsorption réalisée, nous ont permis de proposer le mécanisme d'adsorption mis en jeu pour chaque couple adsorbant-adsorbat. L'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} par les oxydes mixtes issus de la calcination de la phase ZnAl- CO_3 , le processus d'élimination se fait par la contribution de trois mécanismes différents : l'adsorption sur la surface des oxydes métalliques (ZnO et AlO), la substitution isomorphique avec les ions Zn^{2+} et la précipitation des hydroxydes métalliques à la surface du solide.

L'étude thermodynamique a révélé que l'adsorption est spontanée et exothermique. Les résultats d'adsorption en eau saumâtre prélevée montrent que l'adsorption du magnésium et de calcium est de l'ordre de 76,27 % et 45%, respectivement. Le rendement d'adsorption de magnésium est toujours plus important que celui de calcium par conséquent l'adsorption de magnésium est de type compétitif sur les sites de ZnAl-C en présence de calcium et les autres ions présents dans l'eau saumâtre prélevée.

Enfin, les essais d'adsorption des ions Mg^{2+} et Ca^{2+} contenant dans les eaux saumâtres présentent une possibilité intéressante pour utiliser les hydroxydes doubles lamellaires dans le

domaine de traitement des eaux saumâtres afin de réduire la teneur des autres sels présents (Fe^{2+} , Na^{2+} , K^+ ...etc.).

Comme perspective à ce travail, les travaux de recherches présentés dans cette étude devront se poursuivre dans le but d'améliorer les caractéristiques des adsorbants étudiés d'une part et de trouver d'autre part de nouveaux matériaux adsorbants performants et moins coûteux. Ces travaux doivent s'orienter vers l'application de cette technique pour le traitement des eaux naturelles contaminées. Nous incitons également à étudier le renforcement des installations de déminéralisation par une étape d'adsorption afin de réduire les taux des nitrates et phosphates dans les eaux souterraines contaminées en particulier celles qui se trouvent à proximité des zones agricoles.

Il serait intéressant de procéder à la modification des HDL par pontage des argiles (intercalation d'un agent de pontage pour augmenter la taille de l'interfeuille), afin d'améliorer leur pouvoir de rétention des différents polluants. Il nous semble aussi important d'encapsuler des HDLs par des bio polymères, qui présentent des propriétés mécaniques ou chimiques différentes, permettrait d'adapter ou d'optimiser l'usage de ce type de matériaux à l'adsorption en lit fixe.

L'intégration du procédé d'adsorption par HDL dans l'adoucissement et/ou le dessalement des eaux saumâtre, s'avère intéressant sur tout dans les régions souffrant de pénurie d'eau ou celles qui possèdent des nappes d'eaux salées souterraines et de surface telles que la région du sud algérien et les Sebkhass. Il serait intéressant d'utiliser l'adsorption par HDL comme prétraitement dans le dessalement de l'eau de mer, pour limiter le colmatage des membranes d'osmose en améliorant la qualité de l'eau qui les alimente.

ANNEXEX

1. Protocole de dosage des ions nitrates [1]

Le dosage de nitrates dans les échantillons d'eau testée a été fait par spectrophotométrie en visible en utilisant le spectrophotomètre de type DR/2000 (Spectrophotometer Selecta de la marque Hach) La mesure de l'absorbance en visible à 520 nm permet une détermination rapide de la concentration en nitrates dans les solutions synthétiques d'eau distillée. L'étalonnage de l'appareil est répété avant chaque série d'essais.

1.1. Principe

Les nitrates sont d'abord réduits en nitrites par l'intermédiaire du sulfate d'hydrazine en milieu alcalin en présence de sulfate de cuivre comme catalyseur. Les nitrates ainsi produits réagissent avec la sulfanilamide pour former un composé diazoïque en milieu acide qui réagit avec le dihydrochlorure de N-1 &-Naphthylamine pour former un composé rose-violet dont l'absorbance à 520 nm est proportionnelle à la concentration des nitrates.

1.2. Réactifs utilisés (Solution de réserve)

- Solution de soude 1N
 - 40g de soude par litre d'eau distillée.
- Solution de sulfate de cuivre
 - 2,6g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ additionnée de 40ml d'acide sulfurique 1N.
 - Eau distillée 1000ml
- Solution d'hydrazine A 0,1 M
 - 13g de $\text{NH}_2\text{-NH}_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$
 - Eau distillée 1000ml

Conserver en flacon brun bien bouché

- Solution d'acide sulfanilique
 - 6g d'acide sulfanilique H_2NSO_3
 - 200ml d'acide chlorhydrique concentrée
 - Eau distillée 1000ml

Conserver en flacon brun

- Solution &- naphthylamine

- 6g de α -Naphthylamine
- 40 ml d'acide chlorhydrique concentrée
- Eau distillée 1000ml

Verser la poudre dans l'eau froide, en agitant. Ajouter quelque ml d'acide chlorhydrique concentré. Achever la dissolution en chauffant très légèrement. Verser ensuite le reste d'acide et compléter à 1 litre d'eau distillée.

Conserver en flacon brun

➤ Solution D'E.D.T.A

Dissoudre 5g d'E.D.T.A dans 1000ml d'eau distillée. Cette solution est destinée à complexer le fer et les métaux lourds qui peuvent provoquer des interférences.

➤ Solution d'acetate de sodium

- Dissoudre 272 g d'acétate de sodium $\text{NaCOO-CH}_3, 3\text{H}_2\text{O}$
- Eau distillée 1000ml.
- Solution mère de nitrate A 1000mg/l

Dissoudre 1,631g de Nitrate de Potassium préalablement séché au dessiccateur et compléter à 1000ml par de l'eau bidistillée.

➤ Solution étalons

Prendre successivement :0,5, 1, 2, 4, 6, 8, 10 ml de la solution mère de nitrate et compléter chaque prélèvement à 100ml par de l'eau bidistillée. On obtient alors des solutions étalons contenant respectivement: 5, 10, 20, 40, 60, 80 et 100mg/l de nitrates.

1.3. Mode opératoire :

Dans un erlen de 100ml, ou mieux dans un flacon en verre brun de 100ml, introduire:

- PE = 1ml
- Solution de Soude 0,05M = 5ml
- Mélange Réducteur = 5ml

Agiter après chaque addition et attendre 1 heure avant d'ajouter:

- Mélange colorant = 40ml

laisser la coloration se développer dans l'obscurité pendant ¼ heure. Mesurer sa densité à 520nm. Le passage au colorimètre ne doit intervenir que juste avant la mesure optique afin que la solution soit exposée un minimum de temps à la lumière à laquelle elle est très sensible. La réduction des nitrates est partielle et varie avec le temps et la température. Il importe donc que la mesure des échantillons soit toujours accompagnée d'une mesure des solutions étalons, traitées dans les mêmes conditions.

1.4. La courbe d'étalonnage des ions nitrate

Les résultats représentant l'absorbance à une longueur d'onde (droite d'étalonnage) pour les ions nitrates sont représentés sur la figure (1).

Selon le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration, la droite d'étalonnage pour les ions nitrates est : $Abs = 0,02 C_0 - 0,030$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,998$.

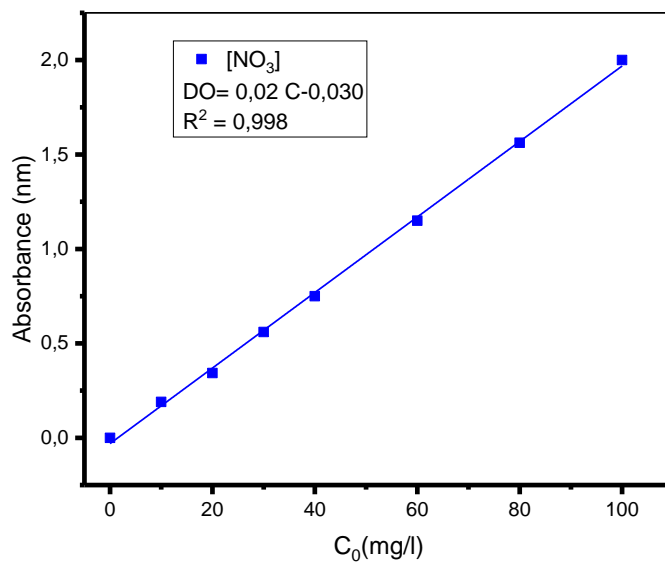


Figure S1 : Courbe d'étalonnage des ions nitrates.

2. Dosage des phosphates par spectrophotométrie d'absorption moléculaire [2]

2.1. Principe

Les ions phosphates PO_4^{3-} réagissent en milieu acide avec le molybdate d'ammonium pour former un complexe phosphomolybdique de couleur bleue, après réduction par l'acide ascorbique. Nous allons donc réaliser un dosage par spectrophotométrie dans le visible à la longueur d'onde de 700 nm ou 800 nm. Dans un premier temps, on prépare une gamme étalon dont on mesure l'absorbance pour tracer une courbe d'étalonnage. Ensuite, on mesure l'absorbance de l'eau à analyser pour déterminer sa concentration en ions phosphate par comparaison avec la courbe d'étalonnage.

2.2. Réactifs utilisés

- Solution d'acide sulfurique ($d = 1,84$) à 15 % environ en volume.
- Solution de molybdate d'ammonium à 40 g/L.

Filtrer si nécessaire, à conserver en flacon de polyéthylène à 4°C.

➤ Solution d'acide ascorbique à 20 g/L (à préparer chaque jour).

- 2 g d'acide ascorbique.
- 100 mL d'eau permutée.

➤ Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium à 2,8 g/L

- 0,28 g de tartrate double d'antimoine et de potassium.
- 100 mL d'eau permutée.

➤ Réactif

- 50 mL d'une solution d'acide sulfurique.
- 5 mL d'une solution de tartrate double d'antimoine et de potassium.
- 15 mL d'une solution de molybdate d'ammonium.
- 100 mL eau permutée.

Conserver le réactif au réfrigérateur à 4°C.

➤ Solution mère étalon à 50 mg/L de phosphore

- 219,7 mg de dihydrogénophosphate de potassium desséché au préalable à l'étuve à 100 °C.

- 100 mL d'eau permutée.

Acidifier la solution par 1 mL d'acide sulfurique à 15 % avant d'ajuster le volume.

➤ Solution fille étalon à 1 mg/L de phosphore

Diluer 50 fois la solution mère avec de l'eau distillée au moment de l'emploi.

2.3. Etablissement de la courbe d'étalonnage

Introduire dans chaque fiole 1 ml de la solution d'acide ascorbique, agiter puis ajouter 4 ml de réactif. Mélanger soigneusement et compléter le volume à 25 ml. Attendre 30 minutes la stabilisation de la coloration et effectuer les mesures au spectrophotomètre UV-visible à la longueur d'onde de 700 ou 800 nm en cuve de 1 cm. Les résultats représentant l'absorbance à une longueur d'onde (droite d'étalonnage) pour les ions phosphates sont représentés sur la figure (2).

Selon le tracé de l'absorbance en fonction de la concentration, la droite d'étalonnage pour les ions nitrates est : $Abs = 0,11 C_0 + 0,026$ avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,996$.

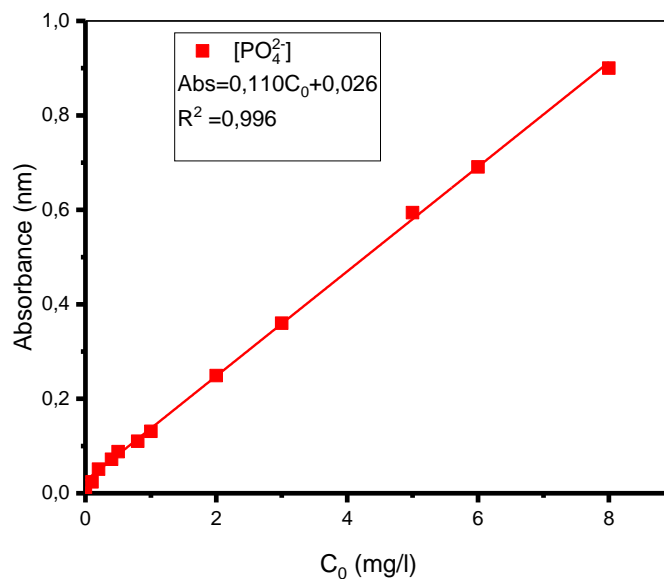


Figure S2 : Courbe d'étalonnage des ions phosphates.

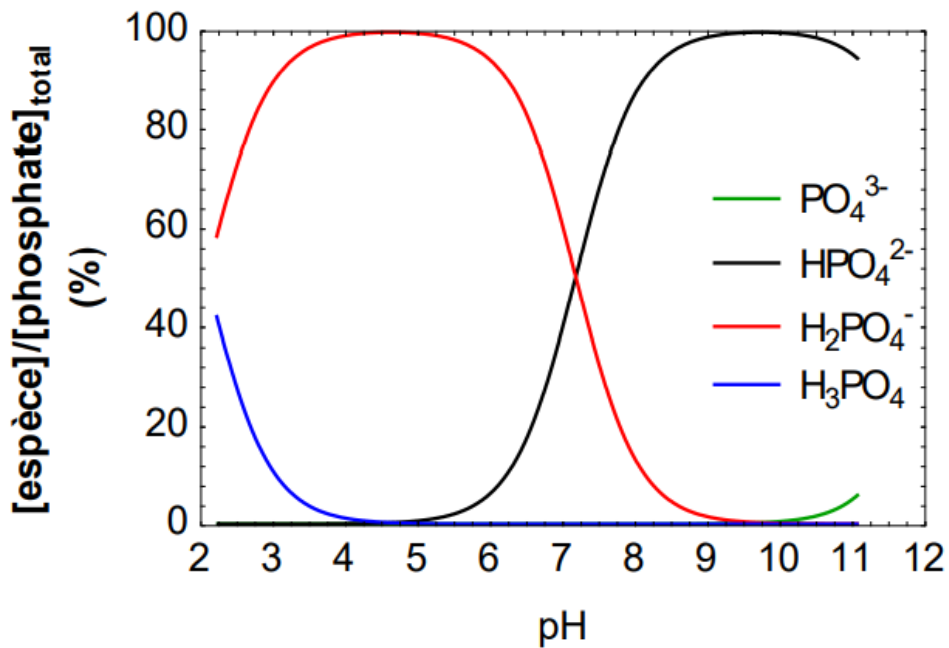


Figure S3 : Le diagramme de spéciation des phosphates.

3. Dureté Totale (TH)[3]

Dureté totale par méthode titrimétrie à l'EDTA permet de doser rapidement les ions calcium et magnésium, avec certaines précautions, elle est appropriée à la plupart des types d'eaux.

3.1. Principe

La dureté totale détermine la concentration en calcium et du magnésium dissous. Les alcalino-terreux présents dans l'eau sont amenés à former un complexe de type chélate par le sel di sodique de l'Acide Éthylène Diamine tétra acétique (EDTA). L'estimation du titre hydrométrique a été faite par l'expression suivante :

$$\text{TH} = 1000 * [(C * V_1) / V_2] \quad (1.1)$$

TH : C'est le titre hydrométrique en mg/l

C : Concentration en milliéquivalent par litre d'EDTA

V₁: Volume ml de solution d'EDTA utilisé pour le titrage

V₂ : Volume d'échantillon.

3.2. Mode opératoire

- Placer 50 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer
- Ajouter 4 ml de solution Tampon et 3 goutte de solution de noir ériochrome
- Titrer la solution de l'EDTA rapidement en début puis goutte à goutte jusqu'à virage bleu
- Noter V_{éq} de Solution l'EDTA.

3.3. Préparation des solutions

- Solution EDTA 0.02N=0.01M
 - EDTA m=3.725g
 - Eau distillée V=1000ml
- Solution Noir d'eriochrome T (N.E.T) 0.5%
 - Noir d'eriochrome T (N.E.T) m=0.5g
 - Alcool éthylique (éthanol 96%) V=100ml

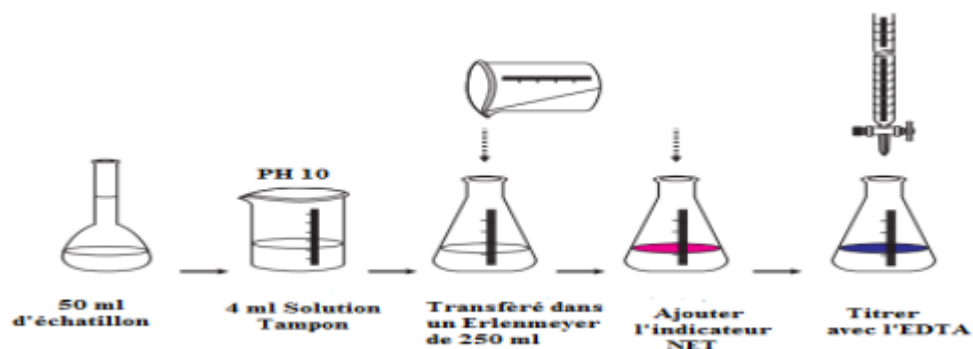


Figure S4 : Dosage de la dureté totale

4. Dosage de Calcium (Ca^{2+}) [3]

4.1. Principe

Le principe est identique à celui de la méthode titrimétrique décrite pour la dureté totale. Toutefois, comme le dosage se fait à un pH élevé, le magnésium est précipité sous forme d'hydroxyde et n'intervient pas. Par ailleurs, l'indicateur choisi, l'acide calcéone carboxylique, ne se combine qu'avec le calcium pour former un complexe rouge. Pour évaluer la concentration des ions de calcium, l'expression utilisée est la suivante :

$$[\text{Ca}^{2+}] = (V \cdot f \cdot 0.4008 \cdot 1000) / 50 \quad (1.2)$$

$$[\text{Ca}^{2+}] = \text{Calcium en mg/l}$$

V = Volume en ml d'EDTA utilisé pour le titrage

F = Facteur de protection du titrage d'EDTA.

$$F = 1 / V_{\text{EDTA}} \quad (1.3)$$

4.2. Mode opératoire

- Placer 10 ml d'eau à analyser dans un erlenmeyer
- Verser 4 ml de NaOH et pincée Murexide à 0.5%
- Titrer avec de solution EDTA à jusqu'à virage violet.

4.3. Préparation des solutions

➤ Solution NaOH 0.1N

-NaOH m=1.124g

-Eau distillée V=275ml

5. Détermination de Magnésium (Mg^{2+})

La différence entre la dureté totale et la dureté calcique donne directement la dureté magnésienne de l'eau analysée.

Références

- [1] Rodier J. et al. (2005). L'analyse de l'eau : eaux naturelles, eaux résiduaires, eau de mer, 9^{ème} éd, Ed Dunod, paris.
- [2] E.W. Rice, L. Bridgewater, A.P.H. Association, Standard methods for the examination of water and wastewater, American public health association Washington, DC, 2012.
- [3] RODIER. J, BERNAD. L, (L'analyse d'eaux). 9^{ème} édition. Paris. (2009).

PUBLICATIONS ET SEMINAIRES

1. Publications internationales

M. Elhachmi, Z. Chemat, D. Chebli, A. Bouguettoucha, A. Abdeltif , Synthesis and physicochemical characterization of new calcined layered double hydroxide MgZnCoAl-CO₃ ; Classical modeling and statistical physics of nitrate adsorption.

2. Communications

➤ Internationales

- M. Elhachmi, Z. Chemat, D. Chebli, Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-HDL : Application à l'adsorption des nitrates.

- M. Elhachmi, Z. Chemat, D. Chebli, Contribution à l'étude d'encapsulation des hydroxyde double lamellaire Co-Al-HDL : Application à l'adsorption des nitrates.

➤ Nationales

- M. Elhachmi, Z. Chemat, D. Chebli, Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-CO₃ : Application à l'adsorption des Phosphates.

- M. Elhachmi, Z. Chemat, D. Chebli, Rétention des nitrates par hydroxyde double lamellaire Co-Al-CO₃.