

Université MUSTAPHA Stambouli

Mascara



جامعة مصطفى اسطمبولي

معسكر

Faculté des sciences exactes

Département de chimie

## THESE de DOCTORAT

Spécialité chimie

Intitulée

**Etude de la capacité de rétention de certains effluents  
dangereux par différents extractants synthétisés et  
naturels**

*Présentée par* : LAHRECHE Saadia

Le 16/06/2022

Devant le jury :

Président	ZEHRAF Abdelhafid	Grade : Pr	Université de Mascara
Examineur	REGUIG Bendoukha	Grade : Pr	Université de Mascara
Examineur	GHALI Nouredine	Grade : Pr	Université de Saida
Examineur	MEDJAHED Baghdad	Grade : MCA	Université de Saida
Encadrant	KAID M'hamed	Grade : Pr	Université de Saida
Co-Encadrant	BENYOUCEF Abdelghani	Grade : Pr	Université de Mascara
Invité	BENGHANEM Abderrazak	Grade : Pr	Université de Sidi bel Abbas

Année Universitaire : 2021-2022

# *DEDICACES*

*Je dédie ce modeste travail :*

**A** *la mémoire de mon père,*

**A** *Ma mère qui m'a entouré d'amour, d'affection  
et qui fait tout pour ma réussite, que dieu la  
garde,*

**A** *mes frères et leurs enfants,*

**A** *mon mari et mes chères enfants,*

**A** *tous mes amies.*

## *Remerciements*

*D'abord je remercie le bon DIEU qui dans sa miséricorde nous a donné santé, courage, volonté et beaucoup de force pour que nous puissions mener à bien ce modeste travail.*

*Tous le respect et les mots de remerciements à mon directeur de thèse, Monsieur le Professeur **Kaid M'hamed**, chef d'équipe du laboratoire de chimie pour l'environnement à l'université de Saida, pour son soutien, sa gentillesse, ses aides, ses précieux conseils scientifiques et sa disponibilité durant la réalisation de ce travail. Son goût profond pour une science claire et rigoureuse restera pour moi un exemple.*

*Je tiens à exprimer mes vifs remerciements envers mon Co-encadreur Monsieur **BENYOUCEF Abdelghani** Professeur à Université Mascara, pour sa disponibilité, son aide, sa confiance et les conseils qu'elle m'a généreusement prodigués.*

*Mes remerciements les plus sincères s'adressent à Monsieur **ZEHRAF Abdelhafid** Professeur à l'université de Mascara, pour l'intérêt qu'il porte à ce travail et pour nous avoir honoré de présider le jury de cette thèse.*

*Je suis très honorée de la présence de Monsieur **GHALI Nouredine** Professeur à l'université de Saida, et je la remercie d'avoir bien voulu accepter de participer à ce jury et de juger ce travail.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **REGUIG Bendoukha Abdelkarim** Professeur à l'université de Mascara, pour avoir accepté de juger ce travail et participer à ce jury de thèse.*

*Je voudrais remercier à Monsieur **MEDJAHED Baghdad** Maître de conférences à l'Université de Saida, pour avoir accepté de rapporter ce travail ainsi que de m'avoir permis de mener cette thèse dans les meilleures conditions.*

*J'exprime ma respectueuse gratitude à Monsieur **BENGHANEM Abderrazak**, Professeur à l'université de Sidi bel Abbes, pour l'intérêt qu'il a manifesté en participant en qualité de membre invité à ce jury.*

*Merci à tous ceux que j'ai pu oublier, enseignants, techniciens et chercheurs qui m'ont apporté aide, soutien et conseils précieux.*

## Liste d'abréviation

<b>RC</b>	Rouge Congo
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène
<b>PPS</b>	Seeds of Prickly Pear (les grains de fruit de figue de barbarie)
<b>PPSH</b>	Charbon actif activé de PPS par $H_3PO_4$
<b>PPSOH</b>	Charbon actif activé de PPS par $NaOH$
<b>CA</b>	Charbon Actif
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>PPSH@PANI</b>	Nanocomposite Charbon actif activé par $H_3PO_4$ /Polyaniline
<b>APS</b>	$(NH_4)_2S_2O_8$
<b>HDL</b>	Hydroxyde double lamellaire
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>Pb</b>	Plomb
<b>k<sub>1</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre
<b>K<sub>2</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre
<b>K<sub>3</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo diffusion intra-particulaire
<b>t</b>	temps de contact (min)
<b>q<sub>t</sub></b>	la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
<b>q<sub>e</sub></b>	la capacité d'adsorption à l'équilibre
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre
<b>q<sub>e2</sub></b>	Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),
<b>k<sub>int</sub></b>	Constante de la vitesse de diffusion intra particule (mg/g.h <sup>-1/2</sup> )
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentrations initiale en [mg/L] ou [mol/L].
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration à l'équilibre du polluant dans la solution [mg/l] ou [mol/l].
<b>q<sub>e</sub></b>	quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g),
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacité maximale d'adsorption.
<b>K<sub>l</sub></b>	Constante d'équilibre de Langmuir
<b>K<sub>f</sub>, n</b>	Constantes de Freundlich
<b>b<sub>T</sub>, A<sub>T</sub></b>	Constantes d'isotherme de Temkin
<b>K<sub>d</sub></b>	Constante de dissociation
<b>RMN</b>	Spectroscopie de résonance magnétique du proton
<b>IRTF</b>	Spectroscopie Infrarouge de transformation de fourrier

## Liste d'abréviation

<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>XPS</b>	Spectroscopie de photoélectrons X
<b>ATG</b>	Analyse thermique gravimétrique
<b>BET</b>	La mesure de la surface spécifique par la méthode de Langmuir
$\lambda$	La longueur d'onde du faisceau incident
<b>D</b>	La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.
$\theta$	L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°.
<b>T</b>	Température °C
<b>Q</b>	rapport molaire
$\Delta S^\circ$	l'entropie standard
$\Delta G^\circ$	l'énergie libre standard
$\Delta H^\circ$	l'enthalpie standard
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
<b>PFO</b>	pseudo-premier ordre
<b>PSO</b>	pseudo-second ordre
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry).

## Liste d'abréviation

<b>RC</b>	Rouge Congo
<b>BM</b>	Bleu de Méthylène
<b>PPS</b>	Seeds of Prickly Pear (les grains de fruit de figue de barbarie)
<b>PPSH</b>	Charbon actif activé de PPS par $H_3PO_4$
<b>PPSOH</b>	Charbon actif activé de PPS par NaOH
<b>CA</b>	Charbon Actif
<b>PANI</b>	Polyaniline
<b>PPSH@PANI</b>	Nanocomposite Charbon actif activé par $H_3PO_4$ /Polyaniline
<b>APS</b>	$(NH_4)_2S_2O_8$
<b>HDL</b>	Hydroxyde double lamellaire
<b>Cd</b>	Cadmium
<b>Pb</b>	Plomb
<b>k<sub>1</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre
<b>K<sub>2</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo second ordre
<b>K<sub>3</sub></b>	La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo diffusion intra-particulaire
<b>t</b>	temps de contact (min)
<b>q<sub>t</sub></b>	la capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g)
<b>q<sub>e</sub></b>	la capacité d'adsorption à l'équilibre
<b>k<sub>2</sub></b>	Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre
<b>q<sub>e2</sub></b>	Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g),
<b>k<sub>int</sub></b>	Constante de la vitesse de diffusion intra particule (mg/g.h <sup>-1/2</sup> )
<b>C<sub>0</sub></b>	Concentrations initiale en [mg/L] ou [mol/L].
<b>C<sub>e</sub></b>	Concentration à l'équilibre du polluant dans la solution [mg/l] ou [mol/l].
<b>q<sub>e</sub></b>	quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption (mg/g),
<b>q<sub>m</sub></b>	Capacité maximale d'adsorption.
<b>K<sub>l</sub></b>	Constante d'équilibre de Langmuir
<b>K<sub>f</sub>, n</b>	Constantes de Freundlich
<b>b<sub>T</sub>, A<sub>T</sub></b>	Constantes d'isotherme de Temkin
<b>K<sub>d</sub></b>	Constante de dissociation
<b>RMN</b>	Spectroscopie de résonance magnétique du proton
<b>IRTF</b>	Spectroscopie Infrarouge de transformation de fourrier

## Liste d'abréviation

<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>MEB</b>	Microscope électronique à balayage
<b>XPS</b>	Spectroscopie de photoélectrons X
<b>ATG</b>	Analyse thermique gravimétrique
<b>BET</b>	La mesure de la surface spécifique par la méthode de Langmuir
$\lambda$	La longueur d'onde du faisceau incident
<b>D</b>	La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.
$\theta$	L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle ( $2\theta$ ) est compris entre 10 et 80°.
<b>T</b>	Température °C
<b>Q</b>	rapport molaire
$\Delta S^\circ$	l'entropie standard
$\Delta G^\circ$	l'énergie libre standard
$\Delta H^\circ$	l'enthalpie standard
<b>R</b>	Constante des gaz parfaits ( $R = 8.314 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ )
<b>PFO</b>	pseudo-premier ordre
<b>PSO</b>	pseudo-second ordre
<b>IUPAC</b>	Union internationale de chimie pure et appliquée (International Union of Pure and Applied Chemistry).

## *LISTE DES Tableaux*

	<i>LISTE DES Tableaux</i>	
<b>Tableau 1</b>	Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante	7
<b>Tableau 2</b>	Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène et du rouge Congo	16
<b>Tableau 3</b>	Représente quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement	17
<b>Tableau 4</b>	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	17
<b>Tableau 5</b>	Principaux effets des métaux lourds	18
<b>Tableau 6</b>	Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique	22
<b>Tableau 7</b>	Principales caractéristiques physiques des adsorbants	34
<b>Tableau 8</b>	Répartition des pores d'un charbon actif	39
<b>Tableau 9</b>	Liste des produits chimiques utilisés	73
<b>Tableau 10</b>	Caractérisation superficielle de: PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH	100
<b>Tableau 11</b>	Les valeurs d'étalonnage du RC à $\lambda_{\max} = 497\text{nm}$	115
<b>Tableau 12</b>	Données thermodynamiques pour l'adsorption du CR par les trois adsorbants préparés	125
<b>Tableau 13</b>	Représente les constantes isothermiques de Langmuir et Freundlich et leurs coefficients de corrélation pour l'élimination du CR sur des échantillons d'adsorbant à pH:6,5 et 298K	128
<b>Tableau 14</b>	Efficacités d'adsorption (%) du colorant Rouge Congo (CR) sur plusieurs adsorbants	129
<b>Tableau 15</b>	Représente les Constantes de vitesse de sorption du PFO et du PSO et valeur $Q_{\text{eq}}$ pour l'élimination du CR par les échantillons d'adsorbant à 298K, pH:6.5 et $C_0:20\text{mg.L}^{-1}$	130
<b>Tableau 16</b>	Les valeurs d'étalonnage du BM à $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$	135
<b>Tableau 17</b>	Données thermodynamiques pour l'adsorption du BM par les trois adsorbants préparés	142

<b>Tableau 18</b>	Représente les constantes isothermiques de Langmuir, Freundlich et Temkin et leurs coefficients de corrélation pour l'élimination du BM sur des échantillons d'adsorbant à pH: 6,8 et 298K	145
<b>Tableau 19</b>	Efficacités d'adsorption (mg/g) du colorant Rouge Congo (BM) sur plusieurs adsorbants	147
<b>Tableau 20</b>	Représente Constantes de vitesse de sorption du PFO et du PSO et valeur $q_{eq}$ pour l'élimination du BM par les échantillons d'adsorbant	148
<b>Tableau 21</b>	Les valeurs d'étalonnage du $Pb^{+2}$ à $\lambda_{max} = 585nm$	152
<b>Tableau 22</b>	Les valeurs d'étalonnage du $Cd^{+2}$ à $\lambda_{max} = 575nm$	153
<b>Tableau 23</b>	Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système	161
<b>Tableau 24</b>	Représente les constantes isothermiques de Langmuir, Freundlich et Temkin et leurs coefficients de corrélation pour l'élimination du Pb(II) et Cd(II) sur NiFe@ATP-LDH à pH:5.8 et pH= 6 respectivement et T=298 K	164
<b>Tableau 25</b>	Représente Constantes de vitesse de sorption du PFO et du PSO et valeur $Q_{eq}$ pour l'élimination du Pb(II) et de Cd(II) par NiFe@ATP-LDH	167

## *LISTE DES FIGURES*

<b>Figure 1</b>	Schéma des colorants naturels	8
<b>Figure 2</b>	Schéma de la formation du colorant mordant	9
<b>Figure 3</b>	Schéma de la formation du colorant cuve soluble	9
<b>Figure 4</b>	Schéma de la formation du colorant azoïque	10
<b>Figure 5</b>	Structure chimiques des colorants anthraquinoniques	11
<b>Figure 6</b>	Structure chimiques des colorants indigoïdes	11
<b>Figure 7</b>	Structure d'un colorant triphénylméthane	12
<b>Figure 8</b>	Structure d'un colorant Xanthène	12
<b>Figure 9</b>	Structure d'un colorant phtalocyanine	13
<b>Figure 10</b>	Structure des colorants nitrés et nitrosés	13
<b>Figure 11</b>	Structure des colorants acides	14
<b>Figure 12</b>	Structure des colorants basiques	14
<b>Figure 13</b>	Structure du Noir Réactif	14
<b>Figure 14</b>	Phénomène d'adsorption	21
<b>Figure 15</b>	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	23
<b>Figure 16</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al	25
<b>Figure 17</b>	modèle d'une monocouche	26
<b>Figure 18</b>	Modèle d'adsorption multicouche	28
<b>Figure 19</b>	Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches	30
<b>Figure 20</b>	Une structure des zéolithes	35
<b>Figure 21</b>	les différents types de charbon actif	38
<b>Figure 22</b>	schéma d'une feuille de graphène et les microstructures du charbon actif	38
<b>Figure 23</b>	Schématisation de la texture du charbon actif	39
<b>Figure 24</b>	Représentation schématique des surfaces interne et externe du charbon actif	40
<b>Figure 25</b>	représente les étapes de la fabrication d'un charbon actif	42
<b>Figure 26</b>	Structure de différents polymères conducteurs	44
<b>Figure 27</b>	La structure chimique de la polyaniline	45
<b>Figure 28</b>	Structure de la Leucoéméraldine base	46
<b>Figure 29</b>	Structure de l'Éméraldine base	46
<b>Figure 30</b>	Structure de la Pernigraniline	47
<b>Figure 31</b>	La réaction de polymérisation d'aniline	48
<b>Figure 32</b>	Formation du cation radical de l'aniline	49
<b>Figure 33</b>	Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/Aniline	49
<b>Figure 34</b>	Couplage de deux cations-radicaux	50
<b>Figure 35</b>	Propagation de la chaîne polymère de polyaniline	50
<b>Figure 36</b>	Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline	50
<b>Figure 37</b>	Transformation de l'état totalement oxydé à l'état semi-oxydé	51
<b>Figure 38</b>	Protonation de l'éméraldine base	51
<b>Figure 39</b>	Structure de la brucite $Mg(OH)_2$	53

<b>Figure 40</b>	Structure d'un hydroxyde double lamellaire	53
<b>Figure 41</b>	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL	54
<b>Figure 42</b>	Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires	77
<b>Figure 43</b>	Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS	79
<b>Figure 44</b>	Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge	80
<b>Figure 45</b>	l'interaction entre un faisceau d'électrons et la Surface d'un échantillon	82
<b>Figure 46</b>	Schéma de principe d'ATG	84
<b>Figure 47</b>	Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible	85
<b>Figure 48</b>	Principe de la loi de Beer Lambert	86
<b>Figure 49</b>	Appareil de spectrophotomètre UV-Visible	87
<b>Figure 50</b>	Organigramme de la méthode de synthèse des charbons actifs	94
<b>Figure 51</b>	Organigramme de la méthode de synthèse du PANI@PPSH	96
<b>Figure 52</b>	Diagrammes XRD du PANI pur, de PPSH, de PPOH et PANI@PPSH	97
<b>Figure 53</b>	Spectres FT-IR de PPS brut, du PPSH, du PPSOH et du PANI@PPSH	99
<b>Figure 54</b>	Courbes de BET de : PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH	101
<b>Figure 55</b>	Analyse ATG de PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH	103
<b>Figure 56</b>	Spectres XPS de PPSH, PANI@PPSH, de PPSH et de PANI@PPSH	104
<b>Figure 57</b>	Images MEB de : (a) PPS brut, (b) PPSH, (c) PPSOH et (d) PANI@PPSH	106
<b>Figure 58</b>	Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL	108
<b>Figure 59</b>	Structure de l'acide taurinylphosphonique	109
<b>Figure 60</b>	Caractéristique de l'acide taurinylphosphonique	109
<b>Figure 61</b>	Spectres d'adsorption FT-IR de NiFe-CO <sub>3</sub> -LDH, NiFe@ATP-LDH	111
<b>Figure 62</b>	Diagrammes XRD du NiFe-CO <sub>3</sub> -LDH, NiFe@ATP-LDH synthétisés	112
<b>Figure 63</b>	Courbe d'étalonnage de Rouge Congo	115
<b>Figure 64</b>	Effet du pH sur l'adsorption de RC par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH	119
<b>Figure 65</b>	Effet de temps de contact sur l'adsorption de RC	120
<b>Figure 66</b>	Effet de la quantité des adsorbants sur le rendement de l'adsorption de RC	121
<b>Figure 67</b>	Effet de concentration initiale sur l'adsorption de RC	122
<b>Figure 68</b>	Effet de la température sur le rendement d'adsorption de Rouge Congo	123
<b>Figure 69</b>	Evolution du logarithme de la constante thermodynamique (Rouge Congo) en fonction de l'inverse de la température	124
<b>Figure 70</b>	isothermes d'adsorption de RC par: PPSH, PPSOH et PANI@PPSH	126
<b>Figure 71</b>	Isotherme linéaire de Langmuir du RC	126
<b>Figure 72</b>	Isotherme linéaire de Freundlich du RC	126
<b>Figure 73</b>	Isotherme linéaire de Temkin du RC	127
<b>Figure 74</b>	Comparaison de l'efficacité d'adsorption de PANI@PPSH avec le PPSH et le PPSOH	128
<b>Figure 75</b>	cycle d'adsorption-désorption des adsorbants sur le colorant CR	132
<b>Figure 76</b>	Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène	135
<b>Figure 77</b>	Effet du pH sur l'adsorption de BM par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH	136
<b>Figure 78</b>	l'évolution de la quantité de bleu de méthylène fixée par les matériaux PPSH, PPSOH, PPSH@PANI en fonction du temps de contact	137
<b>Figure 79</b>	Effet de la quantité des adsorbants PPSH, PPSOH et PANI@PPSH sur le rendement de l'adsorption de BM	138
<b>Figure 80</b>	Effet de concentration initiale de BM sur l'adsorption par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH	139

<b>Figure 81</b>	Effet de la température sur le rendement d'adsorption de Bleu de Méthylène	140
<b>Figure 82</b>	Evolution du logarithme de la constante thermodynamique (RC) en fonction de l'inverse de la température	141
<b>Figure 83</b>	isothermes d'adsorption de BM par: PPSH, PPSOH et PANI@PPSH	143
<b>Figure 84</b>	Isotherme de Freundlich pour l'extraction du BM	143
<b>Figure 85</b>	Isotherme linéaire de Langmuir du BM	144
<b>Figure 86</b>	Isotherme de Temkin pour l'extraction du BM	144
<b>Figure 87</b>	Comparaison de l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant hybride avec le PPSH et le PPSOH	146
<b>Figure 88</b>	cycle d'adsorption-désorption des adsorbants sur le colorant BM	150
<b>Figure 89</b>	Courbe d'étalonnage du plomb	152
<b>Figure 90</b>	Courbe d'étalonnage du cadmium (II)	153
<b>Figure 91</b>	Evolution du rendement d'adsorption de plomb(II) et cadmium(II) en fonction du temps d'agitation par NiFe@ATP-LDH	154
<b>Figure 92(a)</b>	Distribution des espèces aqueuses de Plomb(II) en fonction du pHi en milieu nitrate	155
<b>Figure 92(b)</b>	Distribution des espèces aqueuses de Cadmium (II) en fonction du pHi en milieu nitrate	155
<b>Figure 93</b>	Effet du pH sur l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) par NiFe@ATP-LDH	156
<b>Figure 94</b>	Etude de l'effet de la quantité du support NiFe@ATP-LDH sur l'adsorption du Pb(II) et Cd(II)	157
<b>Figure 95 (a, b)</b>	Influence de la concentration initiale de Pb(II) et Cd (II) par la NiFe@ATP-LDH.	158
<b>Figure 96 (a, b)</b>	présente l'influence de la température sur le taux d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par NiFe@ATP-LDH	159
<b>Figure 97</b>	Evolution du logarithme de la constante thermodynamique (plomb(II), Cadmium(II)) en fonction de l'inverse de la température	161
<b>Figure 98</b>	Isothermes d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH.	162
<b>Figure 99</b>	Isotherme linéaire de Langmuir du Pb (II) et Cd(II)	163
<b>Figure 100</b>	Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb (II) et Cd(II)	163
<b>Figure 101</b>	Isotherme de Temkin pour l'extraction du Pb (II) et Cd(II)	163
<b>Figure 102</b>	Cinétiques d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par adsorption sur le NiFe@ATP-LDH.	165
<b>Figure 103</b>	Pseudo firste ordre (Plomb(II), Cadmium(II))	166
<b>Figure 104</b>	Pseudo second ordre (Plomb(II), Cadmium(II))	166
<b>Figure 105</b>	Diffusion intra-particulaire (Plomb(II) Cadmium(II))	166
<b>Figure 106</b>	cycle d'adsorption-désorption des adsorbants sur Pb(II) et de Cd(II) par le HDL NiFe@ATP-LDH	168

# TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION GENERALE	1
PARTIE A – BIBLIOGRAPHIE	
<i>Chapitre I : Aspect théorique sur les polluants</i>	
I.1 Introduction	5
I.2. La pollution	5
I.3. Origines et sources de pollution	5
I.4. Types de pollution	6
I.4.1. Pollution organique	6
I.4.2. Pollution inorganique	6
I.5. Colorants organiques	6
I.5.1 Historique	6
I.5.2. Définition	7
I.5.3. Nature des colorants	8
A. Les colorants naturels	8
B. Les colorants synthétiques	9
I.5.4. Classification des colorants	10
A. Classification chimique	10
B. Classification tinctoriale	13
I.5.5. Toxicité des colorants synthétique	15
I.5.6. Exemples d'application	15
A. Rouge congo(RC)	15
B. Bleu de méthylène (MB)	15
I.6. Métaux lourds	16
I.6.1. Les sources des métaux lourds	16
I.6.2. Toxicité	17
I.6.3. Principaux métaux étudiés	19
A. Le Cadmium	19
B. Le plomb	19
<i>Chapitre II : Généralités sur l'adsorption</i>	
II.1. Introduction	21
II.2. Description du phénomène d'adsorption	21
II.3. Caractéristiques de l'adsorption	21
II.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)	21
II.3.2. Adsorption physique (physisorption)	22
II.4. Description du mécanisme d'adsorption	23
II.5. Les facteurs influençant l'adsorption	23
II.6. Isothermes d'adsorption	24
II.6.1 Classification des isothermes	25
II.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption	26
II.6.2.1. Isotherme de Langmuir	26
II.6.2.2. Modèle de Freundlich	27
II.6.2.3. Model de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)	29
II.6.2.4. Isotherme de Temkin	30
II.6. Approche thermodynamique	30
II.7. Cinétique d'adsorption	31
II.7.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre	32
II.7.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre	32

II.7.3. Modèle de diffusion intra-particulaire	33
<i>Chapitre III : Les matériaux adsorbants</i>	
III.1. Introduction	34
III.2. Les adsorbants	34
III.3. Les différents types des adsorbants	34
III.3.1. Adsorbants minéraux	34
III.3.2. Adsorbants organiques	36
III.4. Partie A: Charbons actifs	37
III.4.1 Généralités sur les charbons actifs	37
III.4.2. Différentes formes du charbon actif	37
III.4.3. Propriétés du charbon actif	38
III.4.4. Préparation du charbon actif	40
III.4.4.1. Pyrolyse (La carbonisation du précurseur)	40
III.4.4.2. Activation	41
III.4.4.2.1. Activation physique	41
III.4.4.2.2. Activation chimique	41
III.4.5. Les applications des charbons actifs	42
III.4.6. Réactivation	43
III.5. Partie B : les polymères	44
III.5.1. Généralités sur les polymères conducteurs	44
III.5.2. Polyaniline	45
III.5.3. Propriétés de la polyaniline	46
III.5.4. Les différentes formes de polyaniline	46
III.5.5. Synthèse de la polyaniline	47
III.5.5.1. La synthèse par voie chimique	47
III.5.5.2. La synthèse par voie électrochimique	48
III.5.6. Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline	49
III.5.7. Composites de charbon actif et de polyaniline	51
III.6. Partie C : Les hydroxydes doubles lamellaire	52
III.6.1. Définition	52
III.6.2. Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires	52
III.6.2.1. Structure de base	52
III.6.2.2. Formule	62
III.6.3. Méthodes de synthèse	54
III.6.3.1. Co-précipitation	55
III.6.3.2. Echange anionique	55
III.6.3.3. Reconstruction	55
III.6.3.4. Traitement post-synthèse	56
III.6.3.5. Micro-émulsion inverse	56
III.6.4. Propriétés des HDLs	56
III.6.5. Applications des HDL	57
III.6.6. Greffage	57
Références bibliographiques	59

## PARTIE B– EXPERIMENTALE

### *Chapitre I : Matériel et méthode*

I.1. Introduction	73
I.2. Produits utilisés	73
I.3. Description des expériences	76
I.4. Techniques des caractérisations des matériaux	76

I.4.1. Diffraction de rayons X (DRX)	76
I.4.2. Spectrométrie à photoélectrons X "XPS"	78
I.4.3. Spectrométrie infrarouge	79
I.4.4. Microscopie électronique à balayage "MEB"	81
I.4.5. L'analyse thermo gravimétriques (ATG)	82
I.4.6. Détermination de la surface spécifique par la méthode de Brunauer, Emmett et Teller (BET)	84
I.4.7. Spectrophotométrie UV-Visible	85
I.5. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant	88
I.6. Etude de l'adsorption des colorants sur le charbon actif	89
I.7. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur NiFe@ATP-LDH	90
I.8. Régénération	91
I.8. Conclusion	91

### *Chapitre II : Synthèse et caractérisations des adsorbants*

II. 1. Introduction	92
II.2. Synthèses effectuées	92
II.2.1. Préparation Des Charbons Actifs	92
II.2.2. Synthèse de nanocomposite polyaniline/renfort (PANI@PPSH)	94
II. 3. Études caractéristiques des adsorbants	97
II.3.1. Analyse par Diffraction aux rayons X	97
II.3.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)	98
II.3.3. Caractérisation texturale	99
II.3.4. Analyse thermogravimétrique ATG	101
II.3.5. Analyse par spectroscopie photo électronique X "XPS"	103
II.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB"	104
II.4 Hydroxyde double lamellaire HDL	107
II.4.1 Synthèse de Ni-Fe-CO <sub>3</sub>	107
II.4.2 Protocole de Préparation	107
II.5. Préparation de l'acide taurinylphosphonique	108
II.5.1 Mode opératoire	108
II.5.2 Caractérisation	109
II.6. Préparation du matériau hybride Ni-Fe@TPA	109
II.6.1 Greffage par l'acide taurinylphosphonique	109
II.6.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR)	110
II.6.3. Analyse par Diffraction aux rayons X	111
II.7. Conclusion	113

### *Chapitre III : Adsorption du Rouge Congo par PPSH, PPSOH et PANI@PPS*

III.1. Introduction	114
III.2. Méthode de dosage des colorants	114
III.3. Etude de l'élimination du Rouge Congo	114
III.3.1. Effet du pH sur l'élimination du Rouge Congo (RC)	118
III.3.2. Effet du temps de contact sur l'élimination du RC	119
III.3.3. Effet de la quantité des matériaux adsorbants	120
III.3.4. Effet de la concentration initiale de RC	121
III.3.5. Effet de la température sur l'adsorption de RC	122
III.4. Etude thermodynamique	123
III.5. Isothermes d'adsorption	125
III.6. Cinétique d'adsorption	130
III.7. Mécanisme d'adsorption	130

III.8. Régénération et Stabilité et des adsorbants	131
III.9. Conclusion	132
<i>Chapitre IV : Adsorption du Bleu de Méthylène par PPSH, PPSOH et PANI@PPS</i>	
IV.1. Introduction	134
IV.2. Méthode de dosage des colorants	134
IV.3. Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène	135
IV.3. 1. Effet du temps de contact sur l'élimination du BM	135
IV.3. 2. Effet du pH sur l'élimination du Bleu de Méthylène (BM)	136
IV.3. 3. Effet de la quantité des matériaux adsorbants	137
IV.3. 4. Effet de la concentration initiale de BM	138
IV.3. 5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption de BM	139
IV.4. Etude thermodynamique	140
IV.5. Isothermes d'adsorption	142
IV.6. Cinétique d'adsorption	147
IV.7. Mécanisme d'adsorption	148
IV.8. Régénération et Stabilité et des adsorbants	149
IV.9. Conclusion	150
<i>Chapitre V : Adsorption du Plomb et Cadmium par NiFe@ATP-LDH</i>	
V.1. Introduction	151
V.2. La courbe d'étalonnage	151
V.3. Etude de l'effet des paramétriques d'adsorption des métaux lourds	153
V.3.1. Effet du temps de contact	153
V.3.2 Effet du pH initial du milieu	154
V.3.3. Effet de la quantité des matériaux adsorbants	157
V.3.4. Effet de la concentration initiale de plomb (II) et cadmium (II)	158
V.3.5 Effet de la température	159
V.4. Etude thermodynamique	160
V.5. Isothermes d'adsorption	162
V.6. Cinétique d'adsorption	165
V.7. Régénération de l'adsorbant HDL	168
V.8. Conclusion	169
Références bibliographique	170
CONCLUSION GENERALE	181

### INTRODUCTION GENERALE

L'eau est une substance aux propriétés uniques, qui se purifie en transportant les polluants dans les sols où ils se dégradent ou en les diluants au point de n'avoir plus d'effet sur l'environnement. Cependant ce processus est long et face à l'augmentation des rejets de matières polluantes, les sources d'eau potable peuvent se retrouver contaminées.

De nombreuses industries (textile, papeterie, plastique, agroalimentaire...) sont de gros consommateurs d'eau et utilisent des colorants organiques (solubles ou pigmentaires) pour colorer leurs produits. Ces colorants synthétiques sont à la fois toxiques et responsables de la coloration des eaux [1, 2]. En outre, la majorité de ces colorants ne sont pas biodégradables et peuvent constituer des facteurs de risques pour notre santé et de nuisances pour notre environnement.

La pollution par les métaux lourds est devenue l'un des problèmes environnementaux les plus graves aujourd'hui. Les métaux lourds présents dans l'environnement sont difficiles à dégrader et ont tendance à s'accumuler dans le corps humain à travers la chaîne alimentaire, entraînant une grave menace pour la santé et la vie des personnes [3]. Par conséquent, comment réduire les dommages et récupérer efficacement les métaux lourds et les colorants est le problème en suspens des travaux actuels de protection de l'environnement.

Diverses méthodologies ont été utilisées pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées industrielles telles que l'électrochimie, l'échange d'ions, la filtration sur membrane, l'osmose inverse et la coagulation chimique, etc., mais chaque méthode à ses propres lacunes et limites [4-6]. L'adsorption est l'une des méthodes efficaces en raison de sa simplicité, de son fonctionnement sans boue ; facilité de manipulation, disponibilité de divers adsorbants, l'adsorbant peut être régénéré et plus efficace pour éliminer les métaux lourds à des niveaux de concentration inférieurs [7, 8].

Divers matériaux peuvent être utilisés comme adsorbants pour l'élimination les polluants organiques (colorants) ou inorganiques (métaux lourd) tels que des matériaux inorganiques, organiques ou des matériaux d'origine biologique [9-11]. Parmi les adsorbants disponibles sont les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice, les argiles activées (les hydroxydes doubles lamellaires) et les charbons actifs. L'adsorption par charbon actif est l'une des méthodes de traitement les plus utilisés dans l'élimination des colorants dans les eaux usées.

La plupart de ces adsorbants sont coûteux, surtout lorsqu'ils sont appliqués pour des effluents à haut débit. Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement de faible coût utilisant des sorbants capables d'éliminer des contaminants initialement présents dans l'eau. Parmi ces matériaux, on cite les argiles anioniques (les hydroxydes doubles lamellaires), le bois les dérivés de la polyaniline (PANI) et les biomasses végétales utilisées pour fabriquer du charbon actif.

De ce fait, la synthèse des charbons actifs ou des matériaux hybrides organiques/inorganiques est un domaine de recherche très attractif en raison de différentes propriétés texturales et du système poreux de ces matériaux. Ces derniers sont utilisés dans des applications scientifiques et industrielles car la résolution de beaucoup de problèmes environnementaux ou industriels nécessite actuellement l'utilisation optimale de ces matériaux.

Ce travail de thèse consiste en la synthèse et la caractérisation du charbon actif activé soit par un acide PPSH ou par une base PPSOH et nanocomposite PANI @PPSH en vue de les utiliser comme adsorbants le Rouge Congo et Bleu de Méthylène en solution aqueuse et la synthèse et la caractérisation d'HDL greffé par un acide taurinylphosphonique NiFe@ATP-LDH en vue de les utiliser comme adsorbants pour le Plomb(II) et Cadmium(II) en solution aqueuse. Tous les échantillons ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie photo électronique à rayons X (SPX), les morphologies électroniques à balayage (MEB), l'analyse thermogravimétrique (TGA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), l'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K, à travers cette analyse (BET), pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles.

La présente thèse est structurée en deux parties :

- ❖ La première partie est consacrée à l'étude bibliographique. Il est subdivisé en trois chapitres :
  - La première donne un aperçu sur la pollution de l'eau
  - Le deuxième chapitre discute le phénomène d'adsorption et la modélisation de ce phénomène
  - Et le dernier chapitre dédié aux généralités sur les adsorbants.

- ❖ La deuxième partie est consacrée à l'étude expérimentale. Il est subdivisé en cinq chapitres :
  - Le premier chapitre présente les différentes techniques de caractérisations utilisées le long de ce travail.
  - Le deuxième chapitre est consacré à la synthèse des adsorbants utilisés le long de ce travail.
  - Le troisième chapitre portera sur l'adsorption du Rouge Congo par la PPSH, PPSOH, PANI@PPSH. Certains paramètres comme le temps de contact, le pH, la concentration initiale et la température de la solution sur l'adsorption du Rouge Congo seront discutés
  - Dans le quatrième chapitre, on étudie aussi la cinétique de l'adsorption du Bleu de Méthylène par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH, L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, le pH, la concentration initiale et la température de la solution seront exposées.
  - Le cinquième chapitre est consacré l'étude de l'adsorption du Pb (II) et Cd (II) par NiFe@ATP-LDH, L'influence de certains paramètres comme le temps de contact, le pH, la concentration initial et la température de la solution seront étudiés.

Enfin, nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives d'études.

### Références bibliographiques

- [1] T. Rana, S. Gupta, D. Kumar, S. Sharma, M. Rana, V.S. Rathore and B.M.J. Pereira, 'Toxic Effects of Pulp and Paper-Mill Effluents on Male Reproductive Organs and Some Systemic Parameters in Rats', *Journal of Environmental Toxicology and Pharmacology*, 2004; 18(1): 1 - 7.
- [2] M. Ali and T.R. Sreekrishnan, 'Aquatic Toxicity from Pulp and Paper Mill Effluents – A Review', *Journal of Advances in Environmental Research*, 2001; 5 (2): 175 - 196.
- [3] M. A. Barakat, New trends in removing heavy metals from industrial wastewater. *Arab. J. Chem*, 2011; 4: 361–377.
- [4] S. Sugashini, K. M.Meera, S. Begum , Performance of ozone treated rice husk carbon (OTRHC) for continuous adsorption of Cr (VI) ions from synthetic effluent, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2013; 1: 79–85 .
- [5] M. Oswald, M.K. Aroua, W.A.D. Wan Daud, S. Baroutian, Removal of hexavalent contaminated water and waste water: a review, *Water Air Soil Pollut.*2009; 200: 59–77.
- [6] S. Sugashini, K.M. Meera, S. Begum, Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr (VI) ions by cross linked chitosan carbonized rice husk (CCACR), *Clean Technol. Environ. Policy*, (2012). <http://dx.doi.org/10.1007/s10098-012-0512-3>.
- [7] L. Monser, N. Adhoum, Modified activated carbon for the removal of copper, zinc, chromium and cyanide from wastewater, *Sep. Purif. Technol.* (2002); 26:137–146.
- [8] F. Z. Choumane, B. Benguella, Effects of Algerian Clays Properties on the Adsorption of Cd (II) *Journal of Environmentally Friendly Processes*, 2013; 1(2):2328-1383.
- [9] E. M. Jouad, F. Jourjon, G. L. Guillanton, D. Elothmani, Removal of metal ions in aqueous solutions by organic polymers: use of a polydiphenylamine resin. *Desalination* 2005; 180: 271–276.
- [10] M. Q. Jiang, X. Y. Jin, X. Q. Lu, Z. L. Chen, Adsorption of Pb (II), Cd(II), Ni(II) and Cu(II) onto natural kaolinite clay. *Desalination* 2010; 252: 33–39.
- [11] H. A. Hegazi, Removal of heavy metals from wastewater using agricultural and industrial wastes as adsorbents. *HBRC J.* 2013; 9: 276–282.

*Partie A*  
*Etude bibliographique*

**I.1. Introduction**

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels [1]. Ces rejets sont extrêmement hétérogènes. Leurs compositions chimiques varient en fonction des procédés mis en œuvre et notamment du domaine industriel. Ils couvrent un large spectre de polluants chimiques de nature différente : matières organiques (hydrocarbures, phénol, pesticides, colorants,...) et minérales (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore,...).

**I.2. La pollution**

Toute modification provoque une dégradation dans le système environnemental (écosystème) ou menace le cycle de vie des êtres vivants (la faune et la flore) est une pollution; soit d'une façon naturelle (volcan) ou par l'intervention humaine (pesticides, plastiques...) qui s'attaque l'air, l'eau et le sol. Parmi les effets graves de la pollution : le réchauffement climatique, l'appauvrissement de la couche d'ozone... [2].

**I.3. Origines et sources de pollution**

Les polluants que l'on retrouve dans l'atmosphère peuvent être d'origine anthropique, c'est-à-dire produits par les activités humaines ou d'origine naturelle ; alors la pollution se trouve en général sous plusieurs formes :

**I.3.1. pollution atmosphérique**

- La combustion excessive de carburant (les activités industrielles) [2].
- Les volcans.
- Echappements des gaz (véhicules, les usines, les transports).

**I.3.2. pollution maritime**

- Les déchets industriels déversés dans les rivières.
- L'eutrophisation (laver le linge, les détergents, ..) [2].
- Les eaux usées.
- Les marées noires.

**I.3.3. pollution au sol**

- Les insecticides et les pesticides.
- Les déchets solides.
- L'érosion des sols.

**I.3.4. pollution microbiologique**

- Bactéries.
- Virus et champignons.

### **I.3.5. pollution lumineuse**

L'éclairage public des villes a un impact nocif sur les animaux nocturnes et cette lumière sera considérée comme polluant lumineux [3].

## **I.4. Types de pollution**

Le chimiste voit toujours les choses de son point de vue, à partir de ça, on peut classifier la pollution, selon la nature chimique des polluants, en deux principales catégories :

### **I.4.1. Pollution organique**

Cette pollution englobe tous les polluants de nature organique c'est-à-dire ceux constitués les éléments carbone et hydrogène au minimum, et qui présentent une toxicité importante à l'égard des êtres vivants. Exemples: les engrais, les pesticides et les colorants dont on s'intéresse.

### **I.4.2. Pollution inorganique**

Cette pollution englobe tous les polluants de nature inorganique non-métalliques (les nitrates et les phosphates (responsables du phénomène d'eutrophisation), les cyanures, les fluorures, l'amiante) ou métalliques qui se retrouvent à l'état naturel dans l'environnement principalement sous forme d'éléments traces (concentrations dans les milieux aquatiques de l'ordre du mg ou  $\mu\text{g/L}$ ). Parmi ces polluants métalliques on trouve les métaux lourds dont on s'intéresse.

## **I.5. Colorants organiques**

### **I.5.1. Historique**

Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19<sup>ème</sup> siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture et de la chimie. En général. Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques organiques rencontrés dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à  $7.10^5$  tonnes/an, dont 140 000 sont rejetés dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [4,5]. La teinture des textiles a été effectuée depuis les temps les plus anciens. On employait alors uniquement des colorants naturels.

Depuis le siècle dernier, ces composés ont été presque totalement remplacés par des colorants de synthèse, qui ont fourni d'excellents résultats dans la teinture des textiles naturels. L'apparition des textiles chimiques a posé de sérieux problèmes aux teinturiers, qui n'ont pu être résolus qu'à la suite de la création de nouveaux produits mieux adaptés à la teinture de cette classe de matières textiles [6]. Il existe actuellement des milliers de colorants de synthèse.

Nous définirons les grandes familles auxquelles ils appartiennent, en adoptant le point de vue pratique de l'utilisateur.

### I.5.2. Définition

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autres corps. Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention a été souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles sont très fastidieux.

Un colorant est un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétales (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carmin tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes sont synthétiques issues des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [7].

Un colorant proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la couleur et l'aptitude à être fixée sur un support tel qu'un textile [8].

Les colorants possèdent des groupements qui leur confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochromes [9,10].

Le tableau ci-dessous regroupe les principaux groupes chromophore et auxochrome :

**Tableau 1** : Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante [11].

Groupes chromophores	Groupes auxochromes
Azo (-N=N-)	Amine primaire (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-N=O)	Amine secondaire (-NHR)
Carbonyl (=C=O)	Amine tertiaire (-NR <sub>2</sub> )
Vinyl (-CH=CH-)	Hydroxyl (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> )	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Donneurs d'électrons (-Cl)

Actuellement, les colorants sont répertoriés par leur couleur, par leur marque commerciale, par leur procédé d'application et par un code les caractérisant. Ce code est composé de chiffres et de lettres comme par exemple B=bleuâtre, R=rougeâtre, Y ou G ou J=Jaunâtre. Outre cela, les colorants qui sont particulièrement utilisés dans le textile [12], sont

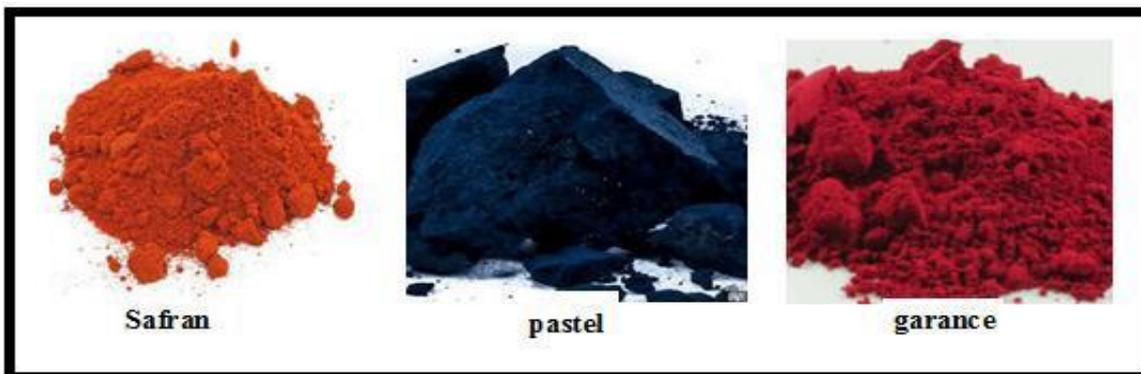
classés sous un nom de code indiquant leur classe, leur nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple acid yellow1).

### I.5.3. Nature des colorants

Il existe deux types de colorants : Colorants naturels et Colorants synthétique.

#### A. Les colorants naturels

Ils sont tous, à l'exception du carmin de cochenille, d'origine végétale. Ils se partagent entre composés purs et produits d'extraction [13]. Les composés purs comme la riboflavine ou le  $\beta$  carotène sont bien définis chimiquement et peuvent indifféremment être d'origine naturelle ou être des produits de synthèse, sans que cela n'affecte leur pureté. Les produits d'extraction sont [14], eux, issus de matières premières alimentaires et peuvent contenir de nombreuses impuretés. C'est pourquoi, paradoxalement, les colorants naturels sont souvent issus de la synthèse chimique. Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage [15].



**Figure 1** : Schéma des colorants naturels

Il existe deux types de colorants :

#### A. 1. Les colorants à mordant ou colorant à complexe métallique

Un grand nombre de colorants naturels ne peut se fixer sur les fibres textiles qu'après traitement préalable de ces dernières. Ce traitement, dénommé mordantage, consistait à précipiter dans les fibres textiles des oxydes de certains métaux tels que Al, Fe, Co, Cr avec lesquels les colorants pouvaient ensuite former une laque insoluble solidement fixée à la matière textile [16].

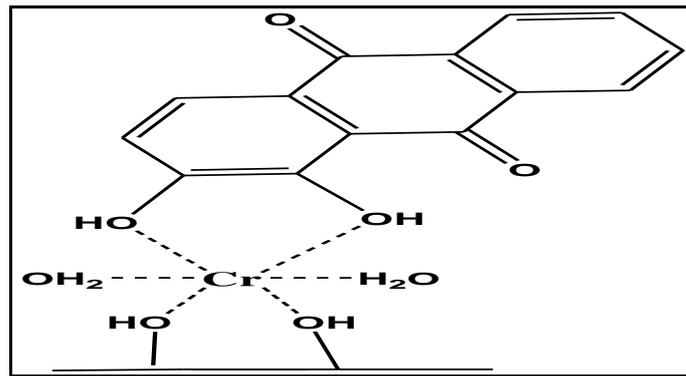


Figure 2 : Schéma de la formation du colorant mordant.

### A. 2. Les colorants de cuve

Parmi les colorants naturels, l'indigo se distinguait par son mode d'application nécessitant la préparation d'une cuve, solution obtenue par réduction alcaline. L'expression cuve a été conservée pour désigner toute une série de colorants ayant caractéristique commune d'être insoluble dans l'eau, mais de se solubiliser par réduction en leuco-dérivé possédant de l'affinité pour les fibres.

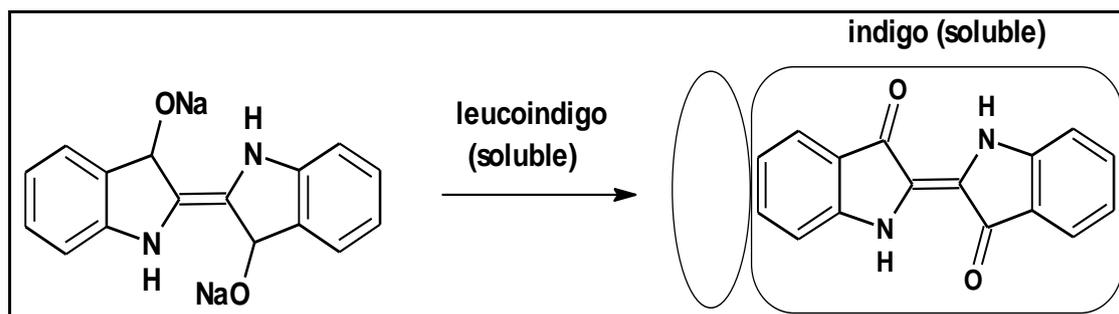


Figure 3 : Schéma de la formation du colorant cuve soluble

### B. Les colorants synthétiques

Les colorants synthétiques sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptés à leur utilisation, dominant aujourd'hui le marché [15].

### I.5.4. Classification des colorants

La classification peut être faite selon plusieurs manières : chimique, tinctoriale, commerciale. Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent [17].

#### A . Classification chimique des colorants

Le classement des colorants selon leur structure chimique repose sur la nature du groupe chromophore nous pouvons ainsi citer [18] :

##### A.1. Les colorants azoïques

Ce sont des colorants caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. A classe de ces colorants est très développée et actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [18, 19] que sur celui de la multiplicité des structures étudiées. Ces structures qui reposent généralement sur le squelette de l'azobenzène (figure I.4) sont des systèmes aromatiques ou pseudo-aromatiques liés par un groupe azo (- N=N-). Le groupe azo peut être «répété » plusieurs fois dans la molécule pour obtenir des diazoïques, triazoïques, etc. [20].

La présence de ces composés dans les effluents industriels présente un impact dangereux sur l'environnement et sur la santé humaine puisqu'ils sont stables et résistants à la biodégradation [21].

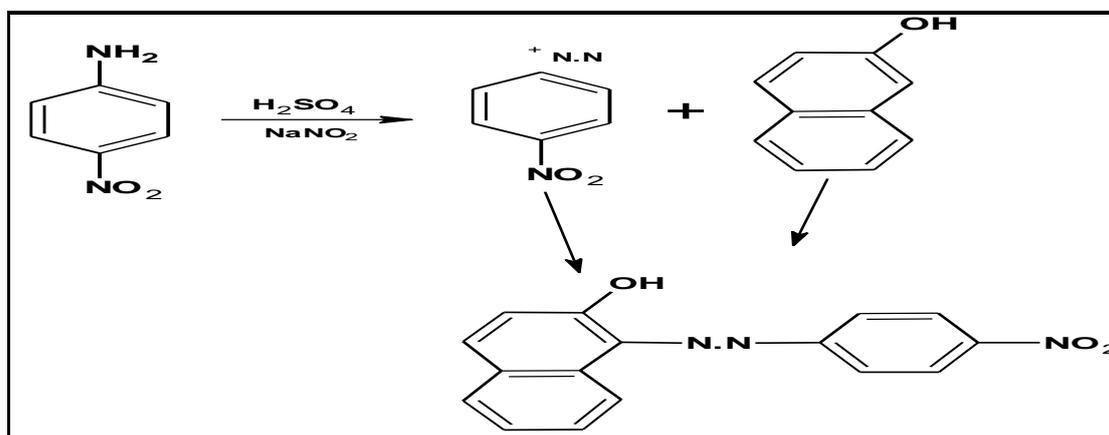


Figure 4 : Schéma de la formation du colorant azoïque

## 2. Colorants anthraquinoniques

Les plus importants colorants commerciaux après les colorants azoïques sont Les colorants anthraquinoniques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène .La figure I.2 montre que La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle >C =O sur un noyau quinonique qui est le chromogène [8]. Ces

produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose [22]. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques.

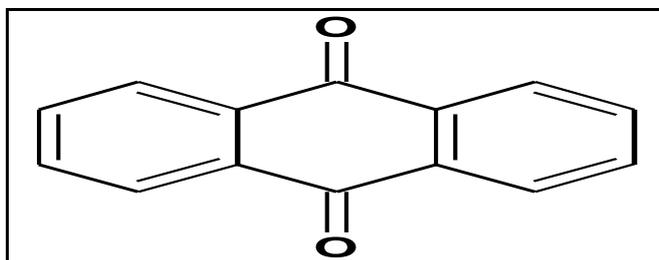


Figure 5 : Structure chimiques des colorants anthraquinoniques [20].

### A.3. Les colorants indigoïdes

La plus important des colorants indigoïdes est l'indigo. Ce composé est considéré comme l'un des plus anciens des colorants connus avec la pourpre, qui est un dérivé di bromo 6,6 indigo. Plusieurs dérivés de ce colorant ont été synthétisés par fixation des substituants sur la molécule de l'indigo.

Les Colorants indigoïdes se caractérisent par une remarquable résistance aux traitements de lavage, alors que la solidité à la lumière est très moyenne. Ils sont utilisés en textile, en industrie pharmaceutique, en confiserie et dans les diagnostics médicales [23,24].

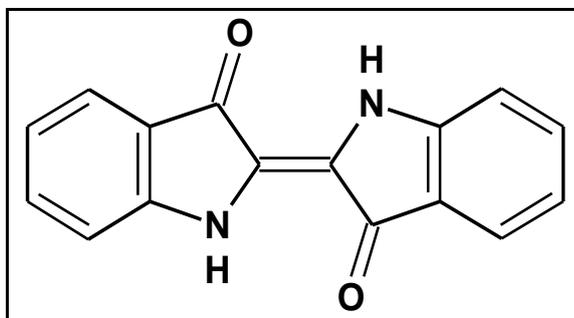
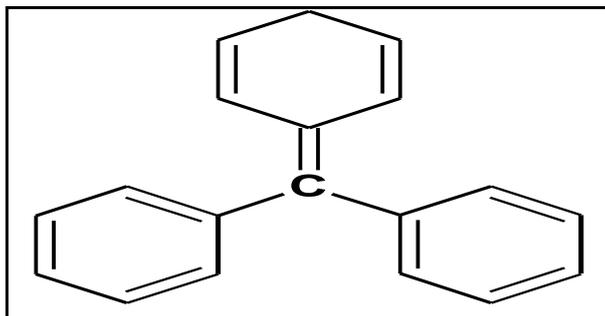


Figure 6 : Structure chimiques des colorants indigoïdes

### A.4. Colorants du diphenylméthane et du triphenylméthane

Les colorants triphenylméthanes résultent du triphenylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényles liés à un carbone central. On retrouve cette combinaison dans un grand nombre de composés organiques colorés [25]. Les colorants triphenylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphenylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie, On les retrouve également dans le

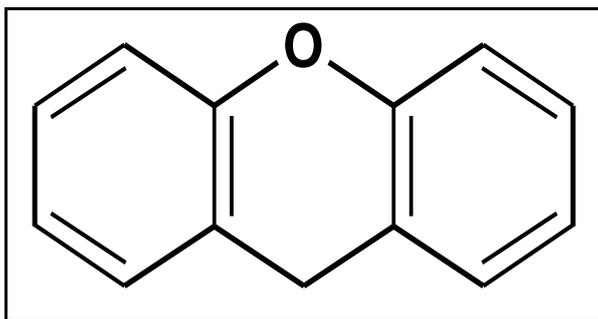
domaine médical comme marqueur biologique et comme agent antifongique chez les poissons et la volaille.



**Figure 7:** Structure d'un colorant triphénylméthane.

#### A.5. Les colorants xanthène

Les colorants xanthènes sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine halogénée. Ils sont dotés d'une intense fluorescence (Figure 8). Leur propriété de marqueurs lors d'accident maritime ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorant en alimentaire, cosmétique, textile et impression [26-27].



**Figure 8 :** Structure d'un colorant Xanthène.

#### A.6. Les phtalocyanines

Les phtalocyanines ont été caractérisées par une structure complexe possédant un atome central de cuivre (Figure 9). Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique (Cu, Ni, Co, Pt, etc.) [25]. Ils sont principalement utilisés dans la fabrication des encres [22].

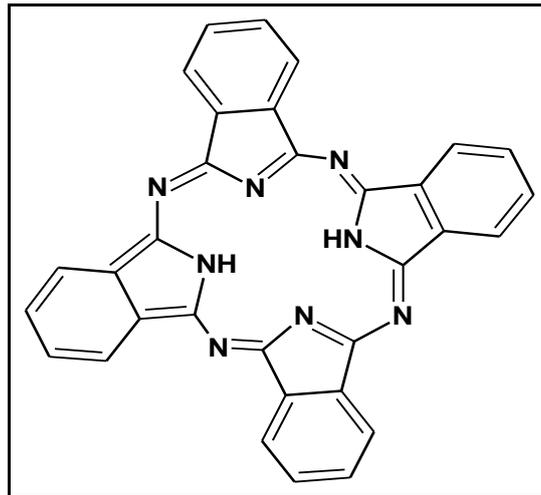


Figure 9 : Structure d'un colorant phtalocyanine.

#### A.7. Les colorants nitrés et nitrosés

Ces colorants sont moins répandus et présentent un faible intérêt industriel, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés) [28].

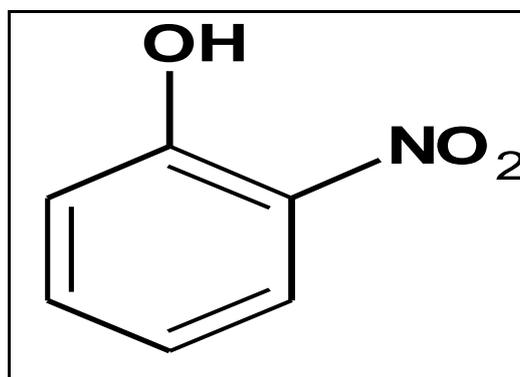


Figure 10: Structure des colorants nitrés et nitrosés.

#### B. Classification tinctoriale

Cette classification intéresse en particulier le teinturier ; Les éléments clés de cette classification sont la solubilité du colorant dans le bain de teinture, son affinité pour les diverses fibres et aussi sur la nature de la fixation. On distingue différentes catégories tinctoriales déterminées cette fois par les auxochromes [28].

##### B.1. Les colorants acides ou anioniques

Solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates (SO<sub>3</sub>H<sup>-</sup> et COOH), ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité

colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [29,30].

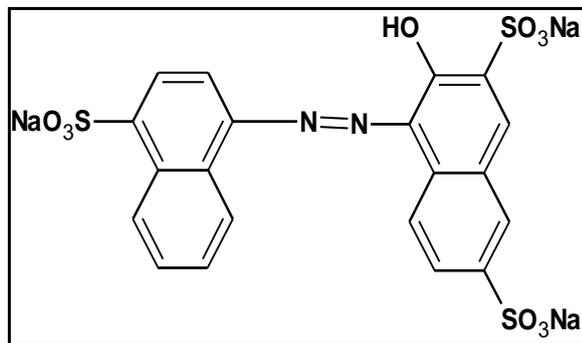


Figure 11: Structure des colorants acide

### B.2. Colorants basiques ou cationiques

Sont des sels d'amines organiques solubles dans l'eau. Ils appartiennent à des classes chimiques très différentes telles que les azoïques, les dérivés du di et triphénylméthane. Ces colorants ont reçu le nom de colorants cationiques, mais présentent des structures différentes [30,31]. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres.

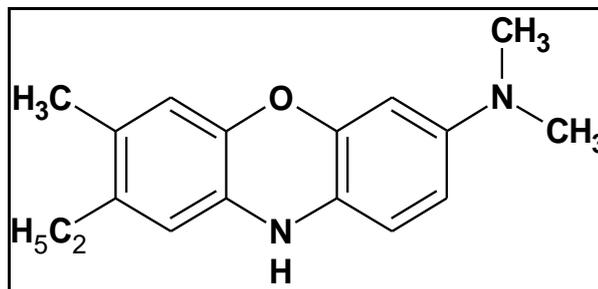


Figure 12: Structure des colorants basique

### B.3. Colorants réactifs

Elles constituent la classe la plus récente des colorants. Ils doivent leur appellation à leur mode de fixation à la fibre. Ils sont capables de teindre les fibres cellulosiques, les fibres d'origine animale et les fibres polyamides. Un exemple représentatif de cette famille est illustré sur la figure 13.

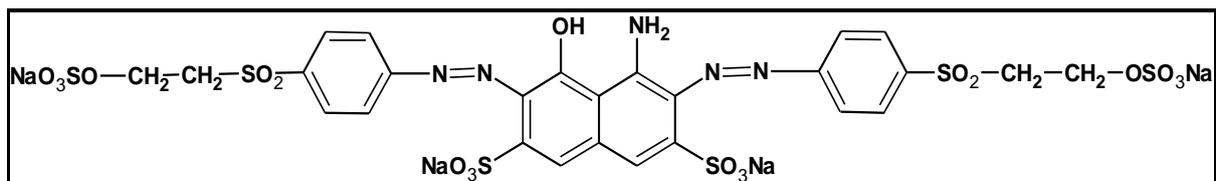


Figure 13 : Structure du Noir Réactif 5

### I.5.5. Toxicité des colorants synthétique

Les milieux aquatiques contiennent des effluents chargés par colorants sont un énorme problème. En effet, ces colorants sont connus par leur toxicité liée principalement à leurs structures complexes et leurs masses moléculaires importantes qui leur permettent de résister à la biodégradation. D'après de nombreuses études, les colorants azoïques possèdent des effets cancérigènes pour l'homme [32,33]. Cet effet cancérigène est dû principalement à la formation des amines aromatiques par rupture chimique ou enzymatique des liaisons azoïques [34]. Ces amines aromatiques peuvent être absorbées par voie percutanée, par inhalation de poussières et éventuellement par ingestion.

Les colorants Indigoïdes peuvent aussi causer des irritations cutanées, oculaires et respiratoires et également des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive, en particulier durant la manipulation de la poudre colorante. La consommation de ces colorants peut être fatale, car ils sont cancérigènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aiguë [35]. On a également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [36]. De leur part, les dérivés du triphénylméthane entraînent l'eczéma et des troubles gastriques. Leur injection répétée peut provoquer même des effets cancérigènes [37].

### I.5.6. Exemples d'application

#### A. Rouge Congo (RC)

Rouge Congo (RC) qui est une molécule colorante (azoïque) anionique de formule brute chimique  $C_{32}H_{22}N_6O_6S_2Na$ . On utilise de moins en moins ce colorant dans l'industrie textile faute de sa forte toxicité. Il sert désormais surtout d'indicateur de pH, c'est-à-dire d'indicateur d'acidité d'un milieu. Sous sa forme basique, le rouge Congo est rouge. Quand le pH est compris entre 3 et 5, il devient rose. En présence d'une acidité supérieure, l'indicateur devient bleu [38].

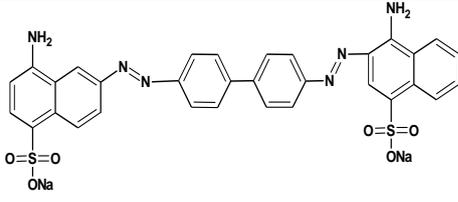
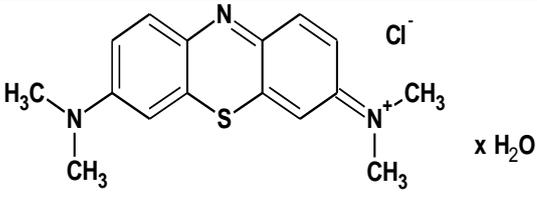
#### B. Bleu de Méthylène (MB).

C'est un dérivé de phénothiazine et est un colorant cationique de formule brute chimique  $C_{16}H_{18}N_3ClS$ , il existe comme une poudre vert foncé, il existe sous plusieurs formes hydratés : monohydrate, déshydraté, trihydraté et pentahydraté, le plus courant c'est le trihydraté. Il est couramment utilisé comme modèle de contaminant organique en raison de sa structure moléculaire stable. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aiguë à ce produit causera: [39]

- Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux

- Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque;
- Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigieuse, confusions mentales, cyanose et nécrose des tissus humains.

**Tableau 2** : Caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène  
Et du rouge congo.

	Rouge Congo	Bleu de Méthylène
<b>Structure</b>		
<b>Masse Molaire</b>	696 g.mol <sup>-1</sup>	319.85 g.mol <sup>-1</sup>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	Elevée	Elevée
<b>Utilité</b>	Textile	Désinfectant et colorant en bactériologie
<b>Tension de vapeur</b>	Faible	Faible

## I.6. Métaux lourds

Le terme métaux lourds désigne les éléments situés à partir de la quatrième période du tableau périodique (à partir du potassium), tels que Hg, Cd, Al, Cr, Cu, Ni, Pb et Zn [40]. Ces éléments sont présents naturellement dans notre environnement, surtout dans la croûte terrestre où ils contribuent à l'équilibre de la planète.

Cependant, par l'intervention humaine, les métaux sont répartis, concentrés et modifiés chimiquement, ce qui peut augmenter leur toxicité par le biais d'activités minières, industrielles et agricoles [41].

### I.6.1. Les sources des métaux lourds

Une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et anthropiques.

Le tableau suivant regroupe les importantes sources naturelles et anthropiques des métaux lourds dans l'environnement

**Le tableau 3** : Quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent

provenir les métaux présents dans l'environnement.

Sources naturelles	Les sources anthropiques
L'activité volcanique Incendies de forêts; Erosion des roches	Activités pétrochimiques; -Utilisation de combustibles fossiles (centrales électriques au charbon, chaudières industrielles) Transport (véhicules et moteurs routiers, embarcations); Produits (interrupteurs électriques, éclairages fluorescents); Déchets urbains (eaux usées, boues d'épuration, ordures ménagères), agricoles.

**Tableau 4:** Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [42].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides, pesticides, herbicides	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries et Carburants	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn, Hg, Cu, Cd

### I.6. 2. Toxicité

Des millions de tonnes de métaux sont extraits du sol chaque année et ensuite dispersés dans la biosphère. La circulation croissante des métaux toxiques à travers les sols, l'eau et l'atmosphère, et leur passage inévitable dans la chaîne alimentaire humaine, constituent un problème qui entraîne des risques de santé inconnus pour les générations futures.

Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la santé qui passent des champs vers les eaux des écosystèmes. On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques, et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb) [43]. On pensait jusqu'alors que les engrais minéraux et les composés chimiques utilisés pour la protection des plantes étaient source d'oligo-éléments de corps simples dans les terres, particulièrement à la surface des sols. Des doses élevées d'engrais au phosphore ont enrichi le sol en cadmium. L'utilisation à long terme de certains composés chimiques pour la protection des plantes a mène à l'augmentation des quantités de cuivre, de mercure, de cadmium et de plomb dans les sols [44]. Le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants.

Le tableau suivant montre les principaux effets des métaux lourds sur la santé.

**Tableau 5 :** Principaux effets des métaux lourds.

Eléments	Effet sur la santé
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

### I.6.3. Principaux métaux étudiés

Nous avons choisi d'étudier deux métaux traces le plomb(II) et le cadmium(II), à cause de leur grande toxicité. En raison de leur présence sur les listes prioritaires de suivi de la contamination dans les cours d'eau et les eaux marines.

#### A. Le Cadmium

Le cadmium est un métal blanc argent, légèrement bleuté. Cet élément, appartenant à la famille des métaux de transition, découvert en 1817 par le pharmacien Friedrich Stromeyer. Le cadmium (stable) est un élément relativement rare présent dans l'écorce terrestre à des concentrations faibles.

La source de dispersion naturelle du cadmium dans l'atmosphère est principalement liée à l'activité volcanique, l'enrichissement en cadmium des sols et des systèmes aquatiques résulte de l'altération des matériaux de la croûte terrestre et des retombés atmosphériques [45,46].

#### A.1. Propriétés

Le cadmium élémentaire a un numéro atomique de 48, une masse atomique de 112,4g/mol, son point de fusion et d'ébullition sont respectivement 321 °C et 765 °C, de configuration électronique [Kr] 4d<sup>10</sup>5S<sup>2</sup>. Dans la nature le cadmium se trouve sous la forme oxydée (+II) de manière stable. Le cadmium est un métal mou, malléable plus volatil que le zinc, il est stable à température ordinaire et à sec, mais s'oxyde lentement à l'air en présence d'humidité.

Les composés du cadmium sont insolubles dans l'eau, comme l'oxyde de cadmium (CdO), le sulfure de cadmium (CdS), le carbonate de cadmium (CdCO<sub>3</sub>), ils peuvent être solubilisés dans des conditions d'oxydation ou d'acidité élevée. En outre, le cadmium se combine directement avec les halogènes, l'oxygène et le soufre avec dégagement de chaleur [47].

#### B. Le plomb

Le plomb est un élément rare dans l'environnement, la production mondiale de plomb s'est accrue considérablement depuis 1945. C'est un métal bleu grisâtre, malléable et ductile ; employé pour des applications très disparates depuis l'antiquité. Il est très souvent associé au zinc dans les minerais mais aussi à de nombreux autres éléments: Fe, Cu, Cd, Bi, Sb, Ge, As, Ag, Au qui sont en grande partie (Sauf Fe) récupérés lors des opérations métallurgiques. Les minerais de plomb proviennent d'une coproduction du traitement du minerai de cuivre, de zinc ou d'autres métaux, le principal minerai du plomb est la galène (PbS) très souvent associé à la blende et à la pyrite [48].

**B.1. Propriétés**

Le plomb est le 36<sup>ème</sup> élément de la croûte terrestre en termes d'abondance. Il présente un poids atomique de 207,2 g/mol et une densité égale à 11,3. Il fond à 327°C et bout à 1525°C. Sa structure électronique est  $[\text{Xe}] 4f^{14}5d^{10}6s^26p^2$ . Dans la nature, le plomb se trouve sous les degrés d'oxydation (+II) et (+IV). Les espèces inorganiques sont le plus souvent sous l'état (+II), alors que le degré d'oxydation (+IV) se rencontre dans le plomb des composés organiques.

Le plomb est résistant à l'acide sulfurique. Il est par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau, surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. Par contre, la présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation [49].

## II.1. Introduction

La pollution de l'eau est un problème mondiale, les études montre qu'il y a plusieurs technique pour la dépollution, l'adsorption est la technique très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

## II.2. Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses [50]. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores (figure 14).

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

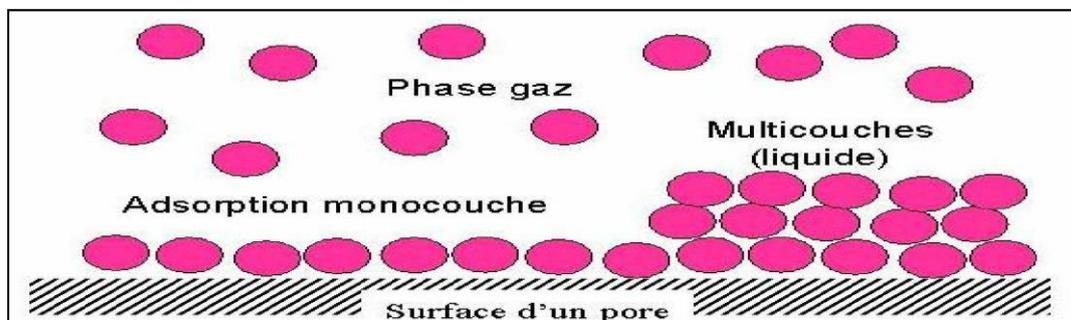


Figure 14 : Phénomène d'adsorption [51]

## II.3. Caractéristiques de l'adsorption

### II.3.1. Adsorption chimique (chimisorption)

La chimisorption résulte des forces de liaison de nature chimique avec mise en commun ou transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat ; donc il y a des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface de type covalentes entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Cette liaison est nettement supérieure aux forces électrostatiques de Van Der Waals [52].

La chimisorption se caractérise par [53] :

- Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.

### II.3.2. Adsorption physique (physisorption)

On dit adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces d'interactions électrostatiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées [52, 54].

L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [55, 56]. (C'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température).

L'adsorption physique est rapide et fait intervenir des forces intermoléculaires relativement faibles qui agissent entre deux particules voisines. Contrairement à la chimisorption, 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 [57].

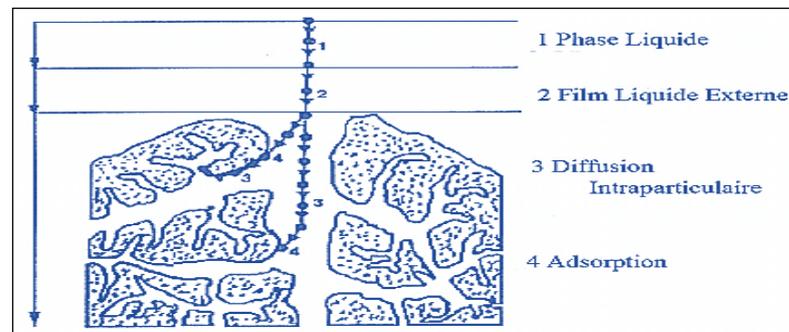
Le tableau suivant résume une comparaison entre l'adsorption chimique et l'adsorption physique:

**Tableau 6** : Comparaison entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique [58,59].

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Types de liaison	Liaison de Van Der Waals	Liaison chimique
Température du processus	Relativement faible	Plus élevée
Individualité des molécules	L'individualité des molécules est conservée	Destruction de l'individualité
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Très lente
Chaleur d'adsorption	Inférieure à 10 kcal/mole	Supérieure à 10 kcal/mole
Energie mises en jeu	Faible	Elevées
Types de formation	Formation en multicouches et monocouche	Formation en monocouche

#### II.4. Description du mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption se fait en quatre étapes. La figure 2 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide [56].



**Figure 15:** Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [54].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes

- Etape 1 (diffusion externe) : le transfert des molécules de soluté de la phase liquide externe vers la phase liquide liée à la particule solide (par diffusion et par convection).
- Etape 2 (diffusion interne) : le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant.
- Etape 3 diffusion de l'adsorbat à l'intérieur de la particule de l'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration.
- Etape 4: Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

#### II.5. Les facteurs influençant l'adsorption [60,61]

Le processus d'adsorption peut être affecté par plusieurs paramètres dus aux caractéristiques de la molécule adsorbée et de l'adsorbant lui-même [62]:

##### II.5. 1. Influence de la température

L'adsorption est un processus global résultant de plusieurs processus à l'interface solide-liquide. Elle peut être exothermique, endothermique ou athermique. Elle est donc conditionnée par la température. Ainsi, l'augmentation de la température favorise les processus de chimisorption alors que son abaissement favorise l'adsorption physique [63].

### II.5.2. Nature de l'adsorbant

La structure et la nature des adsorbants jouent un rôle très important dans la fixation des différents composés organique et inorganique. La taille des particules, la surface spécifique et la porosité sont les principales propriétés qui affectent l'affinité d'un adsorbant vis-à-vis du soluté [64]; tel que l'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.

### II.5. 3. Influence de l'adsorbat

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbat sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface solide de l'adsorbant. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbats. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. Par ailleurs, l'adsorption des solutés est conditionnée par la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces génère une concurrence vis-à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire [65].

### II.5. 4. Influence du pH

Le pH est un paramètre prédominant dans le processus d'adsorption. Il affecte directement l'état de charge de l'adsorbant et de l'adsorbat. Son effet sur la rétention des contaminants est souvent étudié. Dans la plupart des cas, le pH faible favorise l'adsorption des anions alors que le milieu alcalin favorise celle des cations [66].

## II.6. Isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbat sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de l'adsorbat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée [67]. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat [68, 69].

La capacité d'adsorption peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad (1)$$

Où

$C_0$ : concentration initiale du polluant en (mg/L);

$C_e$ : concentration du polluant à l'équilibre dans la solution en (mg/L);

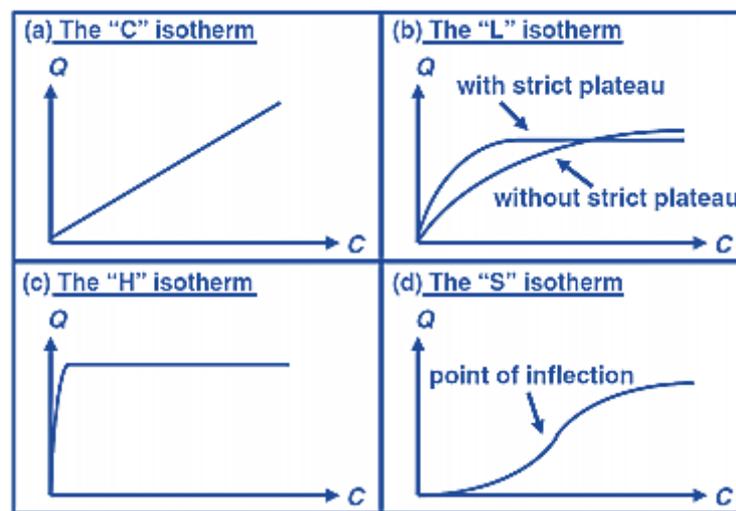
$m$  : masse de l'adsorbant;

$Q_e$ : quantité du polluant adsorbée par unité de masse de l'adsorbant en (mg/g);

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

### II.6.1. Classification des isothermes :

Selon Giles et al. (1960) les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée ont été classées en quatre principales classes nommées : **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure 3 présente cette classification. [70].



**Figure 16** : Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [70].

#### A. Isothermes de Classe L :

Cette classe se fait à faible concentration en solution et se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. L'adsorption du solvant est faible et les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt vers le plat.

### B. Isothermes de Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption.

### C. Isothermes de Classe H

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. Dans cette classe on a que la partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

### D. Isothermes de Classe C

La caractéristique de ces isothermes est que la répartition entre la solution et le substrat est constante jusqu'à un palier. La linéarité indique que le nombre de sites libres reste constant pendant le processus d'adsorption. Cela signifie que ces sites sont créés au cours le processus d'adsorption. Cela signifie que de telles isothermes peuvent être obtenues lorsque les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'étaient pas précédemment ouverts par le solvant.

## II.6.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été étudié par plusieurs lois pour proposer des modèles théorique qui exprimé la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté ( $q_e = f(C_e)$ ) dans un solvant à une température donnée. Parmi les modèles les plus réponsus, on distingue :

### II.6.2.1. Modèle de Langmuir [71]

Cette nouvelle isotherme a été créée en 1916 par Irving Langmuir qui porte encore son nom. C'est une isotherme dérivée d'un mécanisme cinétique proposé. Ce modèle permet de calculer la quantité adsorbée maximale et la constante d'adsorption, il a été développé initialement pour interpréter l'adsorption des gaz sur une surface homogène (figure II. 4).

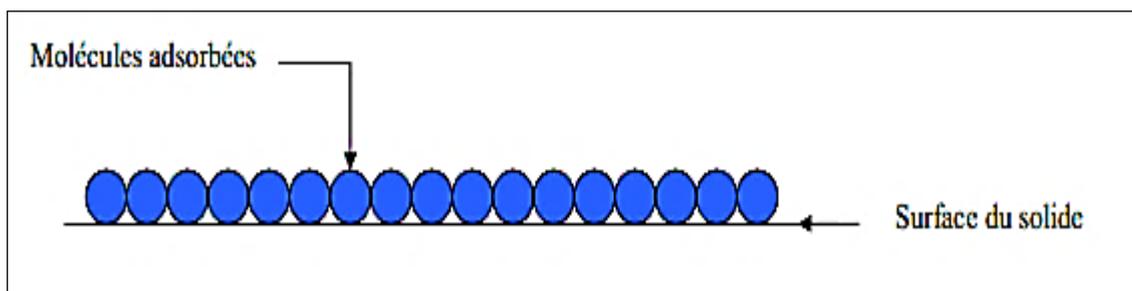


Figure 17 : modèle d'une monocouche [72].

Isotherme de Langmuir c'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organique en solution aqueuse [73].

Il caractérisée par les hypothèses suivants [74]

- l'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- l'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

Pour une température constante, la quantité adsorbée  $Q$  est liée à la capacité maximale d'adsorption  $q_m$ , à la concentration à l'équilibre  $C_e$  du soluté et à la constante d'affinité  $K$  par l'équation :

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K C_e}{(1+K C_e)} \quad (2)$$

$q_e$ : Quantité adsorbée à l'équilibre ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$q_m$ : Quantité maximale adsorbable ( $\text{mg.g}^{-1}$ )

$K_1$  : Constante d'équilibre de Langmuir ( $\text{L.mg}^{-1}$ )

$C_e$ : Concentration en phase liquide à l'équilibre ( $\text{mg.L}^{-1}$ )

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

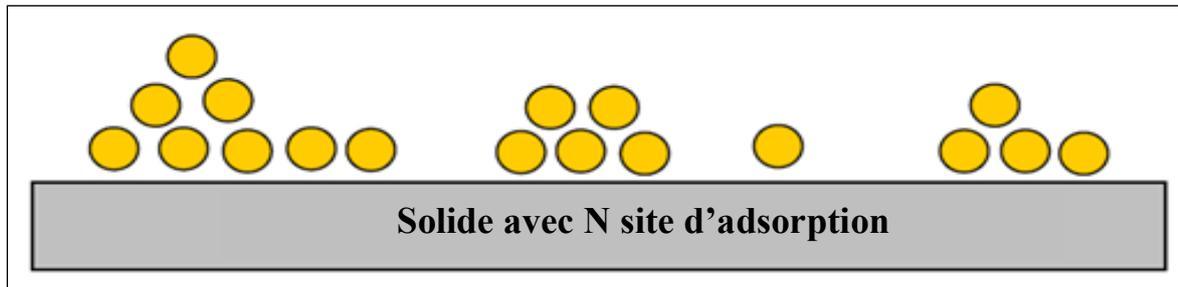
$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K q_m C_e} \quad (3)$$

En portant  $\frac{1}{q_e}$  en fonction de  $\frac{1}{C_e}$  on obtient une droite de pente  $\frac{1}{K q_m}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{q_m}$ , cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation  $q_m$  et  $K_1$ .

### II.6.2.2. Modèle de Freundlich

En 1926, Freundlich a proposé une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [75].

Il a utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche (adsorption multicouche, avec possibilité d'interactions entre les molécules adsorbées [76].



**Figure 18** : Modèle d'adsorption multicouche [77].

Alors, Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Cette isotherme est uniquement utilisable dans le cas des faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante [78]

$$q_e = K_f \cdot C_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Avec :

$K_f$  : Constance de Freundlich ( $L \cdot g^{-1}$ )

$n$  : coefficient de Freundlich

$C_e$  : Concentration à l'équilibre ( $g \cdot L^{-1}$ )

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre ( $mg \cdot g^{-1}$ )

$K_f$  et  $n$  sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat à chaque température.

On détermine la constante  $K_f$  et coefficient  $n$  à partir de la forme linéaire suivante :

$$\ln q = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (5)$$

Cette équation est celle d'une droite de pente  $\frac{1}{n}$ , et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$  [79].

Une valeur de  $K_f$  élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante.

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de  $\frac{1}{n}$  qui représente l'intensité d'adsorption et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur l'adsorbant. Selon la valeur de  $\frac{1}{n}$ , on distingue les différents cas suivants [80]:

- $\frac{1}{n}=1$  l'isotherme est linéaire de type C.
- $\frac{1}{n}>1$  l'isotherme est convexe de type S.

- $\frac{1}{n} < 1$  l'isotherme est concave de type L.
- $\frac{1}{n} \ll 1$  l'isotherme est de type H.

Par ailleurs ils ont rapporté que si [81]:

- n est compris entre 2 et 10, l'adsorption est facile.
- n est compris entre 1 et 2, l'adsorption est modérément difficile.
- n est inférieur à 1, l'adsorption est faible. dans ce cas, une masse importante d'adsorbant est utilisée pour récupérer une fraction appréciable du soluté.

### II.6.2.3. Model de Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T)

En 1938, Brunauer, Emmett et Teller (B.E.T) ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir appliquée à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Ce modèle repose sur hypothèses suivante [82]:

- Plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant.
- Les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant.
- Chaque site est indépendant des sites voisins.
- L'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les couches successives suivantes [83].

L'isotherme B.E.T. à peu d'application en phase aqueuse, il sert surtout à déterminer les surfaces d'adsorption des charbons par l'azote gazeux [84].

L'équation de l'isotherme d'adsorption de B.E.T est la suivante :

$$\frac{q_t}{q_m} = \frac{K \left(\frac{c}{c_0}\right)}{\left(1 - \frac{c}{c_0}\right) \left[1 + (K-1) \frac{c}{c_0}\right]} \quad (6)$$

Où

C: concentration au temps t

C<sub>0</sub>: concentration initiale (mg.L<sup>-1</sup>)

q<sub>t</sub>: capacité adsorbée au temps t (mg.g<sup>-1</sup>)

q<sub>m</sub>: capacité de rétention monomoléculaire (mg.g<sup>-1</sup>).

La forme linéaire de cette équation est donnée par l'équation ci-dessous:

$$\frac{c}{q(c_0 - c)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K-1}{q_m K} \left(\frac{c}{c_0}\right) \quad (7)$$

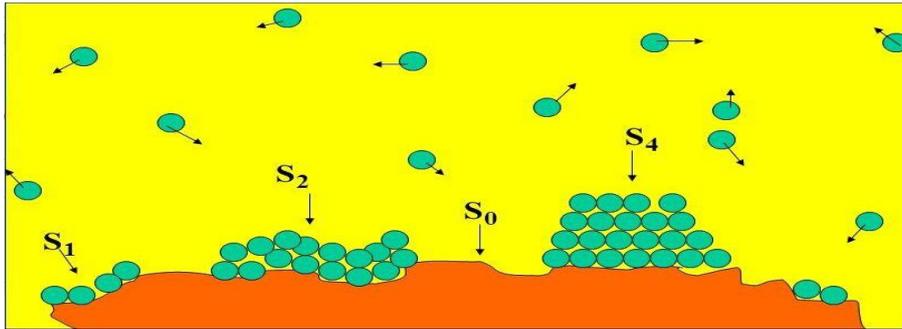


Figure 19 : Représentation schématique de l'hypothèse des multicouches.

#### II.6.2.4. Model de Temkin

Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [85]. Ce modèle considère une non uniformité de surface et une occupation préférentielle des sites les plus adsorbants [86].

L'isotherme de Temkin représenté par l'équation suivante:

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_T}\right) \cdot \ln(A_T C_e) \quad (8)$$

Où :

$b_T$  et  $A_T$  sont des constante d'isotherme de Temkin,

$T$  : Température absolue (K).

$R$  = Constante des gaz l'universel (8.314 J. mol<sup>-1</sup>.K<sup>-1</sup>),

$C_e$ : concentration à l'équilibre, en (mg L<sup>-1</sup>);

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$q_e = \frac{RT}{b_T} \ln A_T + \frac{RT}{b_T} \ln C_e \quad (9)$$

Si on trace  $(q_e) = f(\ln C_e)$ , on obtient une droite de la pente et d'ordonné à l'origine qui nous permettent le calcul de  $b_T$  et  $A_T$ .

#### II.7. Approche thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques sont très importants pour déterminée l'effet de la température sur l'adsorption. Elle permet de prédire la force des liaisons entre l'adsorbant et l'adsorbat.

D'une façon générale Le phénomène d'adsorption est toujours accompagné par un processus thermique, soit exothermique ou endothermique. Ces paramètres peuvent être calculés par l'association de l'équation thermodynamique et l'équation de Van't Hoff [87,88]:

$$\Delta^\circ G = \Delta^\circ H - T\Delta^\circ S \quad (10)$$

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

Des deux équations (10) et (11), on peut déduire:

$$\begin{aligned}
 \ln Kd &= -\frac{\Delta^\circ G}{RT} \\
 &= -\left(\frac{\Delta^\circ H - T\Delta^\circ S}{RT}\right) \\
 &= -\frac{\Delta^\circ H}{RT} + \frac{\Delta^\circ S}{R} \\
 \ln Kd &= \left(-\frac{\Delta^\circ H}{R}\right) * \frac{1}{T} + \frac{\Delta^\circ S}{R} \quad (12)
 \end{aligned}$$

Où :

**K<sub>d</sub>** : est la constante de dissociation d'équilibre de l'extraction (L/g),

**Δ<sup>°</sup>H**: variation de l'enthalpie (KJ/mole).

**Δ<sup>°</sup>S**: variation de l'entropie (KJ/mole).

**Δ<sup>°</sup>G**: variation de l'énergie libre de Gibbs (KJ/mole).

**R**: constante des gaz parfaits (J/mol. K).

**T**: température en kelvin.

Le traçage de la courbe qui suit l'évolution de Ln K en fonction de  $\frac{1}{T}$ , nous permettra de calculer Δ<sup>°</sup>H, Δ<sup>°</sup>S et Δ<sup>°</sup>G.

Le connaître de la valeur de l'entropie standard qui nous renseigne sur le degré de désordre à l'interface solide-liquide et d'autre part, la valeur de l'enthalpie standard du processus qui nous renseigne sur le caractère exothermique ou endothermique du processus d'adsorption [89, 90].

Il est à noter que pour des valeurs de Δ<sup>°</sup>H comprises entre 0 et 40 kJ/mol, le processus est considéré comme physique (physisorption). Alors que pour des valeurs élevées (Δ<sup>°</sup>H>40 KJ/mol), le processus est considéré de nature chimique (chimisorption) [91]. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative.

## II.8. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat fixé sur le solide et l'adsorbat restant en phase liquide est atteint avec une vitesse qui dépend non seulement de la vitesse avec laquelle les constituants diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant/adsorbat [92].

.L'étude cinétique d'adsorption est importante car elle nous fixe le temps d'équilibre, temps nécessaire pour réaliser les isothermes dans des conditions satisfaisantes [93]. Plusieurs modèles sont donnés dans la littérature pour décrire la cinétique d'adsorption [56].

La modélisation des cinétiques de sorption est basée sur la représentation que l'on se fait de la détermination de la sorption selon les trois situations suivantes [94]:

- La vitesse de sorption est déterminée par les interactions entre les molécules (ions) de solutés et les surfaces.
- La vitesse de sorption à un instant donné est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Ces modèles sont désignés par la dénomination «driving force models»; ce sont des modèles basés sur la composition des milieux.
- La vitesse de sorption est déterminée par la diffusion moléculaire (ionique), il s'agit des modèles de diffusion.

### II.8.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de Lagergren) [95], on suppose que la vitesse de sorption à l'instant  $t$  est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre ( $q_e$ ) et la quantité ( $q_t$ ) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible [96].

La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad (13)$$

$k_1$  (mn) est la constante de vitesse, L'intégration de l'équation précédente donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (14)$$

### II.8.2. Modèle cinétique du pseudo seconde ordre

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et l'adsorbant solide [96].

Il est représenté par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (15)$$

Où  $k_2$  ( $\text{g.mg}^{-1}.\text{mn}^{-1}$ ) est la constante de vitesse.

L'intégration de l'équation (15) donne:

$$\frac{1}{q_t} = \left( \frac{1}{q_e^2} \right) \frac{1}{k_2} + \frac{1}{q_e} \quad (16)$$

**II.8.3. Modèle de diffusion intra-particulaire**

Le modèle de diffusion intra-particulaire ou le modèle de Weber et Morris suppose que le processus de diffusion est la seule étape limitative qui contrôle l'adsorption [96].

L'expression mathématique de ce modèle est la suivante [97,98]:

$$q_t = k_3\sqrt{t} + C \quad (17)$$

Avec

$k_3$  : constante de vitesse de diffusion intra-particulaire.

$C$  : constante.

Les valeurs de  $k_3$  et de la constante  $C$  peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la courbe de  $q_t$  en fonction de  $t^{0.5}$ .

### III.1. Introduction

Les argiles et les terres décolorantes sont les premiers matériaux adsorbants utilisés il y a des siècles; puis les charbons actifs a été développés à la fin du XIX siècle.

### III.2. Les adsorbants [99]

Pendant la première guerre mondiale, les gels de silice sont apparus, puis dans les années 1939-1940, l'alumine activée. En 1945, les propriétés adsorption exceptionnelles de la zéolithe naturelle sont reconnues et en 1950 la première zéolithe synthétique ouvre la voie au fantastique développement des tamis moléculaires comme catalyseurs et adsorbants. Ce cinq grands types d'adsorbants (les argiles activées, les zéolithes, les alumines activées, les gels de silice et les charbons actifs) sont des solides poreux ayant une surface spécifique suffisante peuvent avoir un intérêt pratique généralement supérieures à  $100 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et pouvant atteindre quelques milliers de  $\text{m}^2.\text{g}^{-1}$  [100] afin de maximiser la capacité d'adsorption (quantité de composé adsorbé par unité de masse d'adsorbant) [101].

**Tableau 7:** Principales caractéristiques physiques des adsorbants [102].

Adsorbant	Surface Spécifique ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Taille Des Pores (nm)	Porosité Interne	Masse Volumique Apparente ( $\text{Kg}/\text{m}^3$ )
Charbon Actifs	400-2000	1-4	0.4-0.8	300-600
Zéolithes	500-800	0.3-0.8	0.3-0.4	600-750
Gels De Silice	600-800	2-5	0.4-0.5	700-800
Alumines Activées	200-400	1-6	0.3-0.6	800-950
Adsorbants à base de polymère	100 - 700	4 – 20	0,4 - 0,6	400 – 700

### III.3. Les différents types des adsorbants

Parmi les adsorbants utilisés, nous citons ci-dessous les plus utilisés dans l'extraction des polluants :

**III.3.1. Adsorbants minéraux :** Les adsorbants minéraux peuvent exister à l'état naturel ou synthétisés.

### A. Argiles activée

Les argiles activées ont été obtenue par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. Il est suivi par l'opération de lavage et séchage à des conditions bien déterminées. Si il apparaît une valeur du rapport  $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  plus grande, ce qui conférée que l'adsorbant à un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant [103]. Parmi la fraction argileuse du sol, on distingue deux familles :

- ✓ **Les argiles «cationiques»:** Ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement.
- ✓ **Les argiles « anioniques » :** Ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Qui ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange

### B. Alumines activées $\text{Al}_2\text{O}_3 \Delta n(\text{H}_2\text{O})$

Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine activée dispose d'une surface de 200 à 500  $\text{m}^2$  avec des pores de 20 à 140 Å. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [103].

### C. Zéolithes

Ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique cristallins microporeux résultant d'un enchainement tridimensionnel de tétraèdres  $\text{TO}_4$  ( $\text{SiO}_4^{2-}$  ou  $\text{AlO}_4^{5-}$ ) reliés par des atomes d'oxygènes [104].

Chaque zéolithe possède ses propres caractéristiques tridimensionnelles constituées de réseaux de canaux et de cavités de plus ou moins grandes tailles. La figure III.1 au-dessous représente les différentes structures de zéolithe.

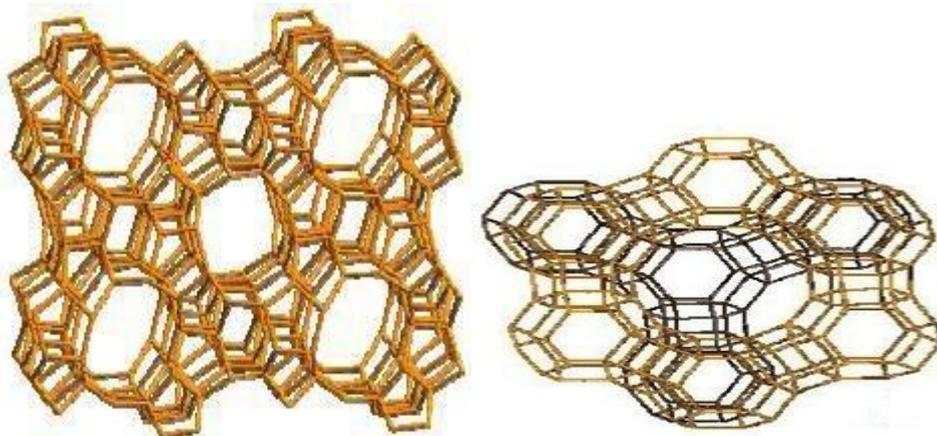


Figure 20: Une structure des zéolithes [105].

#### D. Gels de silice

Les gels de silice ( $\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) sont préparés par précipitation de silice en faisant réagir une solution de silicate de sodium avec un acide minérale comme l'acide sulfurique ou chlorhydrique. Le gel obtenu est ensuite lavé, séché et activé, la structure des pores est créée par l'agglomération des microparticules sensiblement sphériques de dimension à peu près uniforme comprise entre 2 et 20 nm. La surface des gels de silice est rendue polaire par les groupements hydroxyles et ces gels adsorbent de préférence les molécules polaires comme l'eau et les alcools. Les utilisations principales des gels de silice sont le séchage, la séparation des composés aromatiques et le traitement du gaz naturel [102].

#### III.3.2. Adsorbants organiques

##### A. Adsorbants à base de polymère

Ce sont pour la plupart des produits en développement qui n'ont actuellement que des applications très spécifiques et peu nombreuses. Le plus répandu est un copolymère du styrène et du divinyl benzène: le polystyrène forme des chaînes reliées entre elles par des ponts de divinyl benzène, ce qui confère une porosité inter chaîne à la structure.

Une caractéristique importante de ces adsorbants est qu'ils sont très hydrophobes. Ces produits peuvent être utilisés tel quel ou subir une carbonisation. On obtient alors des adsorbants voisins des charbons actifs. Si le polymère initial est préparé en fibres, on peut le tisser et obtenir des tissus de charbon actif.

Le diamètre de fibre étant de l'ordre de 10 microns, le temps de transfert est beaucoup plus rapide que pour tous les autres adsorbants. Sa surface spécifique peut atteindre pour les tissus de charbon actif  $2000 \text{ m}^2/\text{g}$  [106].

##### B. Charbons actifs [107]

Le charbon actif est un adsorbant fort pour le traitement de l'eau de station d'épurations industrielles et le traitement des gaz en général. Les propriétés d'adsorption des charbons actifs (la porosité et la surfaces spécifiques) sont exploitées dans de nombreuses applications en phase liquide (traitement de l'eau potable et les nappes phréatiques, la décoloration, la rétention d'impureté dans différents procédés chimiques et dans les fabrications alimentaires, séparation de composés pharmaceutiques ou des composés minières) ou gazeuse (il est employé comme adsorbant dans le traitement des gaz toxiques (composés organiques volatils [108], composés soufrés [109], dans la récupération de solvants, la protection contre des polluants atmosphériques, la séparation de composés gazeux et enfin le stockage de gaz).

### **III.4.Partie A Charbons actifs**

#### **III.4.1 Généralités sur les charbons actifs**

Le charbon actif (CA) également appelé charbon végétale activée est un matériau noir composé principalement de matière carbonée qui peut se présenter sous forme granulaire ou pulvérulente [110] structure de très grande porosité, en présentant en outre une grande diversité dans la taille et la structure des pores [111].

#### **III.4.2. Différentes formes du charbon actif**

Les formes les plus utilisés du charbon actif sont : extrudé, poudre et granulé [112].

##### **III.4.2.1.Le charbon actif extrudé**

La forme de ce charbon actif est cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm. Généralement, Il est utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [112].

##### **III.4.2.2.Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon en poudre prend la forme de particules de taille comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  la vitesse d'adsorption est très rapide due à la surface externe large et une faible profondeur de diffusion, il est le plus souvent utilisé en combinaison avec les traitements de fabrication. Il est introduit en continu dans l'eau avec les réactifs de floculation. Il se trouve inséré dans les floccs et extrait de l'eau avec eux (boues) [111].

##### **III.4.2.3.Le charbon actif en grains (CAG)**

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1 mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Le charbon granuleux s'utilise sous forme de lits filtrants [113].



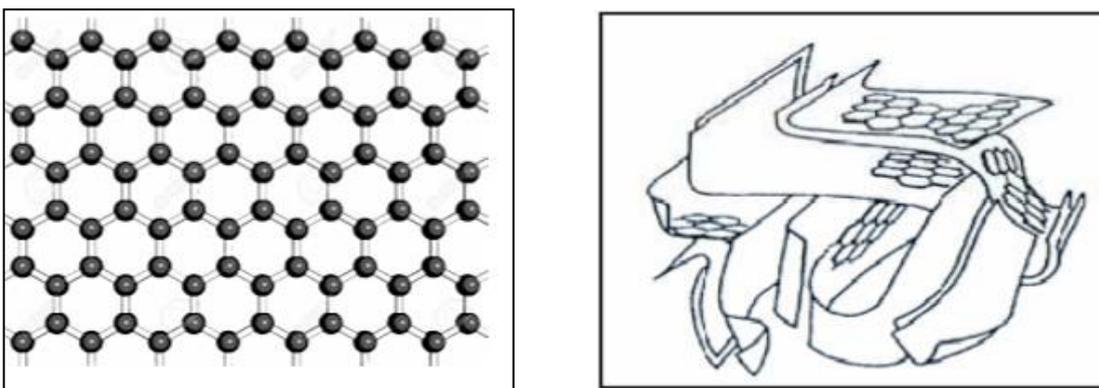
**Figure 21** : les différents types de charbon actif [112, 114, 115].

### III.4.3. Propriétés du charbon actif

La structure et la composition du charbon actif sont hétérogènes à cause de ses origines variées et ses procédés de fabrication. Afin de mieux définir ses propriétés :

#### III.4.3.1. Structure interne du charbon actif

L'association aléatoire de plans d'atomes de carbone représente la structure des charbons actifs. Ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuillets de carbone appelée graphène. Le graphène a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille (**Figure III.3**) [116].



**Figure 22** : Représentation schématique d'une feuille de graphène et les microstructures du charbon actif [117].

#### III.4.3.2. Texture du charbon actif

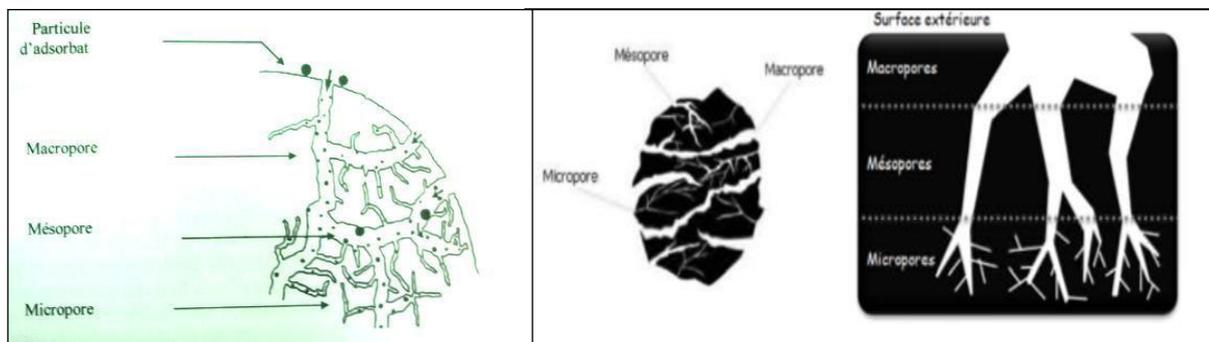
L'aire spécifique et la porosité sont deux paramètres qui caractérisent la texture du charbon actif. La détermination de capacité et de cinétique d'adsorption se fait par ces

paramètres. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores il s'agit des [118-120] : **macropores**, **mésopores** et **micropores**.

Les caractéristiques de ces classes sont regroupées dans le tableau suivant [121,122] :

**Tableau 8:** Répartition des pores d'un charbon actif

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume des pores (cm <sup>3</sup> /g)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Micropore	< 2	0.2-0.6	400-900
Mésopore	2-50	0.02-0.1	20-70
Macropore	> 50	0.2-0.8	0.5-2



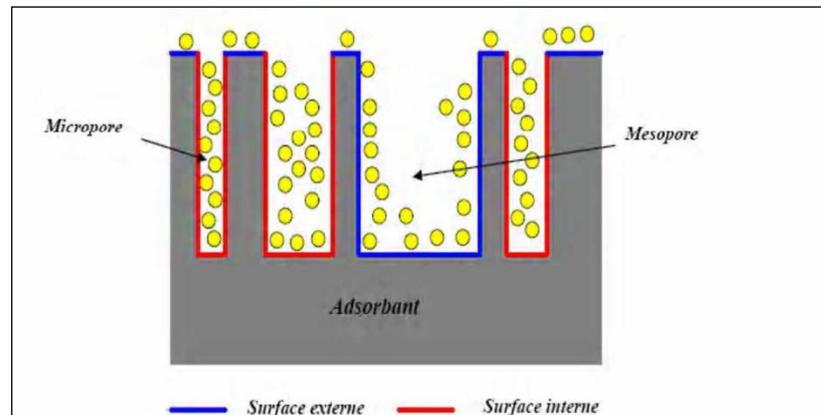
**Figure 23:** Schématisation de la texture du charbon actif [123,124].

### III.4.3.3. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique (l'aire massique) d'un adsorbant est une surface totale par unité de masse, généralement exprimée en m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>, représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>. Ce sont essentiellement les micro et mésopores qui créent de la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante.

Ce paramètre est obtenu en appliquant la théorie de Brunauer, Emmet et Teller, dite méthode BET, à partir des mesures effectuées par manométrie d'adsorption-désorption d'azote ou de dioxyde de carbone [125].

La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant. D'un point de vue physique, la différence entre la surface interne et la surface externe est que la valeur de l'énergie d'adsorption peut être jusqu'à deux fois plus grande sur les parois des micropores que sur la surface externe [126].



**Figure 24** : Représentation schématique des surfaces interne et externe du charbon actif [127].

#### III.4.3.4. Propriétés superficielles

Les procédés de fabrication créent à la surface du charbon des groupements fonctionnels. On distingue des fonctions acides telles que  $\text{RCOOH}$  où R est un noyau aromatique de type benzénique. La nature des groupements basiques est peu connue. Ces groupements fonctionnels de surface définissent le caractère hydrophile et la potentielle électrocinétique du charbon actif. Ils permettent la fixation des molécules polaires [126].

#### III.4.4. Préparation du charbon actif

La fabrication de charbon actif (CA) se fait à partir de tout matériau contenant un pourcentage fort de carbone et un pourcentage faible en matière inorganique. Généralement Ils sont obtenus à partir de diverses origines telles que bois, charbon, noix de coco, lignite, tourbe [111].

Deux étapes sont nécessaires lors de sa fabrication :

##### III.4.4.1. Pyrolyse (La carbonisation du précurseur)

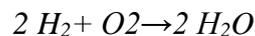
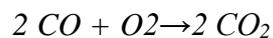
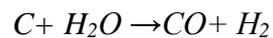
La pyrolyse est un processus thermique c'est -à-dire l'échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte pour l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S) contenus dans la matière première, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisations) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [128].

**III.4.4.2. Activation**

Le but de ce processus est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La préparation des charbons actifs se rattache à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

**III.4.4.2.1. Activation physique**

Au début, le matériau brut a été carbonisé à une température d'environ 600°C pendant 6 à 8 heures. Il a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. L'activation physique consiste en une oxydation du carbonisât obtenu à haute température (750-1000°C) par un agent gazeux faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone. Ce procédé donne un charbon à pores étroits et va créer des millions de microscopiques alvéoles sur la surface du charbon, augmentant de façon très importante sa surface et son pouvoir d'adsorption, le carbone est consommé par les réactions [129]:

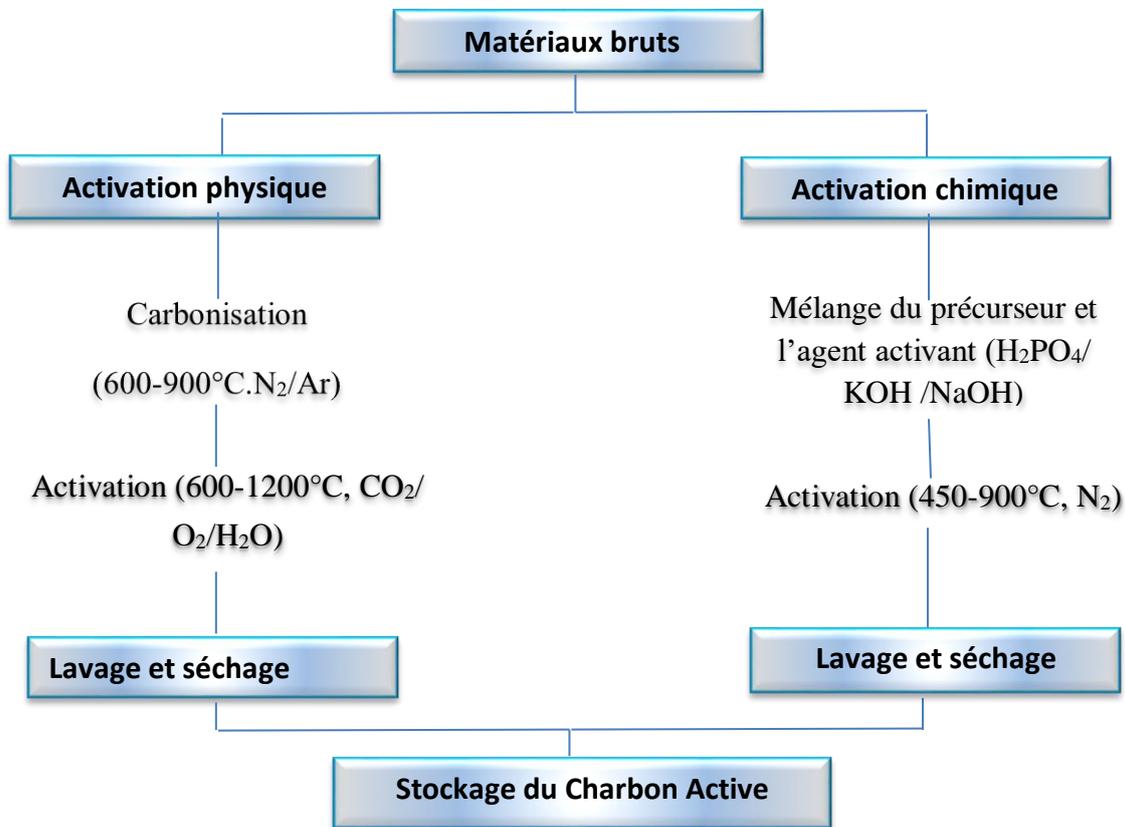


La réaction progresse plus facilement suivant les directions où le carbone est moins dense: elle crée ainsi des tunnels, développant la microporosité [130]. Ce procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui peut conduire à une inhomogénéité de la porosité. Le contrôle de la température est un paramètre important: en dessous de 800°C, la vitesse de réaction est trop lente et économiquement inintéressante. Au-delà de 1000°C, la réaction érode le matériau dont la taille réduit considérablement tandis que l'intérieur du carbonisât reste inactivé. De plus, la maîtrise du procédé doit être complète pour créer une taille des pores bien définie, uniforme et adaptée aux applications visées. Généralement, les charbons actifs produits par cette activation physique présentent une structure poreuse fine [131].

**III.4.4.2.2. Activation chimique**

L'activation chimique précède généralement la carbonisation du précurseur, elle consiste à imprégner le matériau avec un agent chimique, acide phosphorique [132], chlorure de zinc, d'acide sulfurique [133,134], ou d'une solution alcaline (NaOH ou KOH) [135], puis chauffé entre 400°C et 900°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Deux paramètres

sont essentiels pour l'amélioration du volume des pores et de la distribution de la taille des pores du charbon actif, le premier est relié à la quantité d'agent chimique introduit dans le précurseur et le deuxième aux conditions opératoires de l'imprégnation (température, temps d'imprégnation) [131].



**Figure 25** : Etapes de la fabrication d'un charbon actif.

### III.4.5. Les applications des charbons actifs

Le charbon actif est un matériau stable, pratiquement inflammable en raison de l'absence de produits volatils et doué d'excellentes propriétés d'adsorption qui sont à la base de ses utilisations [136].

#### III.4.5.1. Adsorbant

Grace à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), Le charbon actif est un bon adsorbant, utilisé dans différents domaines [137]:

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles : peut être considéré comme un complément au traité biologique (l'élimination des colorants).

- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (Sucre, huiles végétales...) [138].

#### III.4.5.2. Catalyseur

Le charbon actif peut agir comme catalyseur (production de phosgène et l'oxydation des gaz nocifs) dans différents réactions grâce à ses propriétés [138].

Autre domaines d'utilisation des charbons actifs :

#### III.4.5.3. Masques à gaz

Filtres à cigarettes et filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (hotte de cuisine par exemple) ;

#### III.4.5.4. Dans l'industrie

Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide/phase gazeuse (Extraction de l'or de ses minerais, stockage de l'hydrogène (nano fibre de charbon actif, Support pour métaux catalytiques ultra divisés (platine ou nickel sur charbon actif, Balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare) [139].

#### III.4.5.5. Médecine

Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol total, anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées, Aigreurs d'estomac, aérophagies et flatulences, Dans les cas de gastro-entérites, de gastralgies et dans les états d'infection de l'intestin accompagnés de constipation.

#### III.4.5.6. Support catalytique

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, résistance à l'attrition, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante, variété de formes (poudre, granules, extrudés, tissus, fibre,...) et de propriétés physico-chimique (distribution de taille de pores, polarité de surface...). De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [140].

#### III.4.6. Réactivation

Le charbon actif est un produit relativement coûteux. On dit que le charbon actif est saturé ou sursaturé une fois les sites d'adsorptions sont saturés, c'est pourquoi il est très souvent régénéré.

La réactivation (régénération) consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif. Le charbon actif saturé est considéré comme un déchet dangereux et doit être traité par des services spécialisés en interne ou en faisant appel à des entreprises compétentes. Il existe trois méthodes de régénération [141].

#### III.4.6.1. Réactivation à la vapeur

Les charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatiles sont régénérés par cette méthode. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon. [141].

#### III.4.6.2. Réactivation thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Le charbon actif est chauffé à environ 800°C sous atmosphère contrôlée [142].

#### III.4.6. 3. Réactivation biologique

Elle consiste à utiliser des bactéries. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle [142].

#### III.4.6. 4. Réactivation chimique

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C. Cette méthode est utilisée pour minimiser les pertes de charbon actif (1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [142,143].

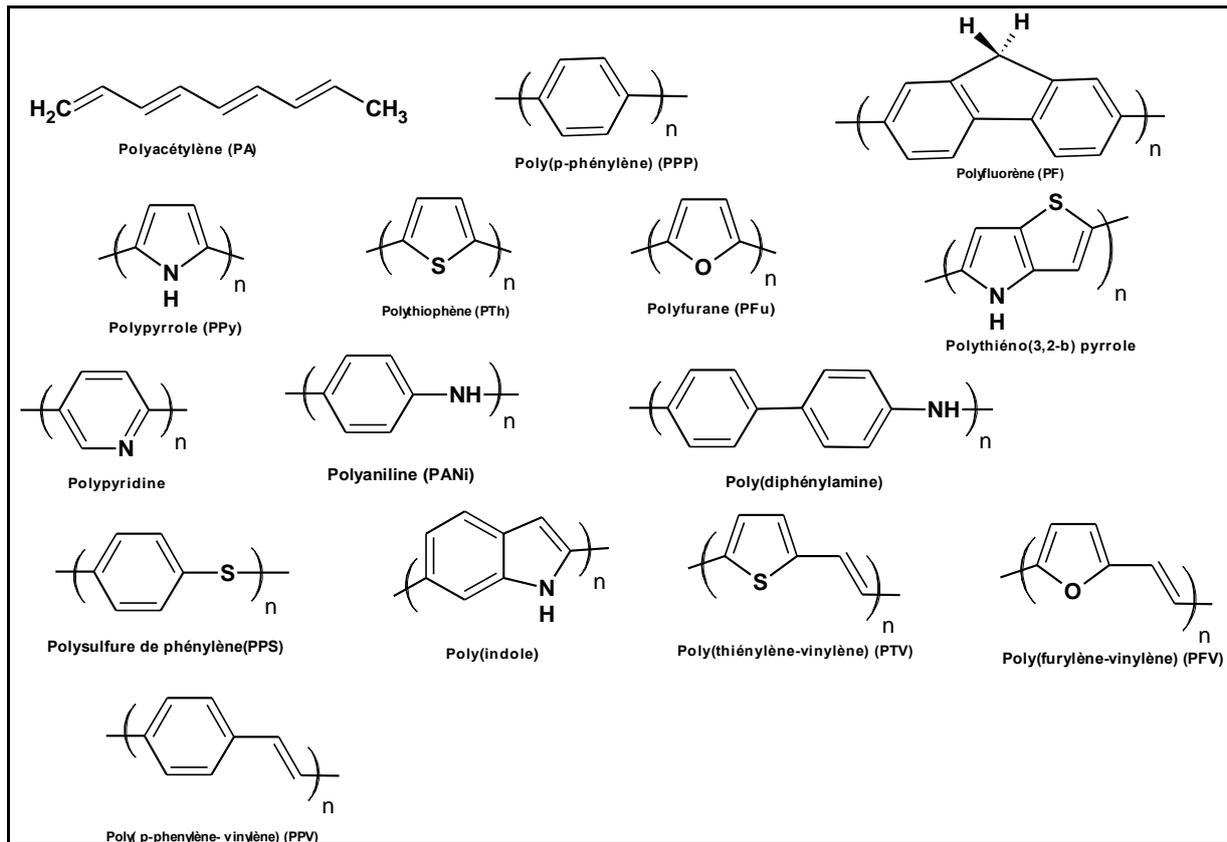
### III.5. Partie B : les polymères

#### III.5.1. Généralités sur les polymères conducteurs

L'intérêt scientifique et technologique des polymères conducteurs [144] a été croissant parce qu'ils ont des propriétés différentes de celles des polymères conventionnels, ils sont utilisés pour des applications techniques qui étaient auparavant réservées aux semi-conducteurs inorganiques.

Le terme de polymère conducteur (polymères Conjugués) regroupe les conducteurs ioniques et électroniques, selon que le matériau polymère est caractérisé par une haute mobilité des ions ou des électrons [145]. Généralement les polymères conducteurs ioniques sont des complexes polymère/sel. Pour avoir un bon conducteur ionique, il faut une bonne solvation du sel, assurée par la présence d'hétéroatomes (O, S, P ou N) et une bonne mobilité des chaînes. Ils sont utilisés comme électrolytes dans des batteries rechargeables de forte densité d'énergie [146]. Les polymères conducteurs électroniques sont des matériaux qui ayant la capacité de conduire le courant électrique. Ils sont classés en 2 catégories : les polymères conducteurs extrinsèques (PCE) et les polymères conducteurs intrinsèques (PCI) [146], ce dernier est un polymère conjugué qui peut contenir des hétéroatomes (O, S, N...), (tels que dans le polypyrrole, le polythiophène ou la polyaniline) qui participent à la délocalisation des électrons.

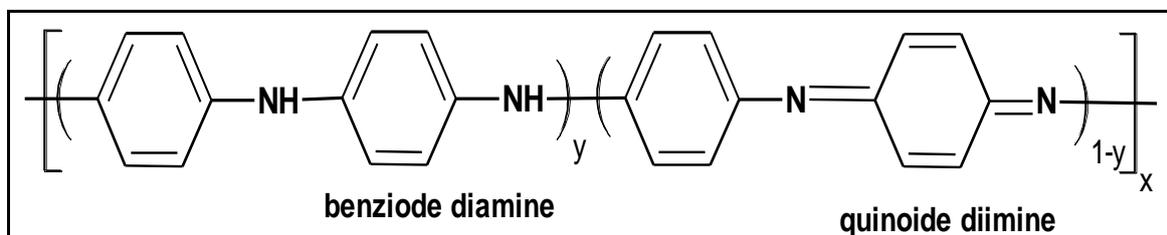
La figure suivante représente quelque structure de polymères conducteurs



**Figure 26:** Structure de différents polymères conducteurs [147]

### III.5.2. Polyaniline

Il y a plus d'un siècle, Les polyanilines ont été découvertes et il est connu sous le nom de noir d'aniline [148]. En 1834, Runge a synthétisée pour la première fois le PANI [149]. En 1910, Green et al ont déterminé l'appellation du PANI et de ses différents états d'oxydation. La polyaniline (PANI) est un polymère organique conducteur intrinsèque (PCI), la formule de base idéale consiste d'unités quinoïques ( $y$ ) et des unités benzéniques ( $1-y$ ) où  $0 < y < 1$ . La structure de la polyaniline peut être décrite par la formule suivante [150] :



**Figure 27 :** La structure chimique de la polyaniline.

### III.5.3. Propriétés de la polyaniline

L'un des polymères conducteurs le plus étudié est la polyaniline (PANI), elle s'est avérée être l'un des plus polyvalents en raison de ses propriétés remarquables [151,152]:

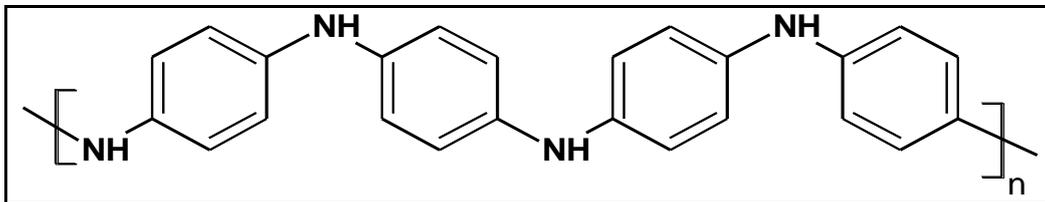
- ✓ Haute conductivité électronique et ses propriétés de surface
- ✓ Non toxicité.
- ✓ Sa synthèse efficace et facile, et son faible coût, le monomère (l'aniline) est parmi les moins chers du marché.
- ✓ Bonne stabilité pour l'environnement et pendant son fonctionnement.
- ✓ Ses intéressantes propriétés optiques et électrochimiques.

Le principal inconvénient de la polyaniline est qu'elle est insoluble dans l'eau et des solvants organiques courants, ce qui la rend moins facile à traiter [153]

### III.5.4. Les différentes formes de polyaniline

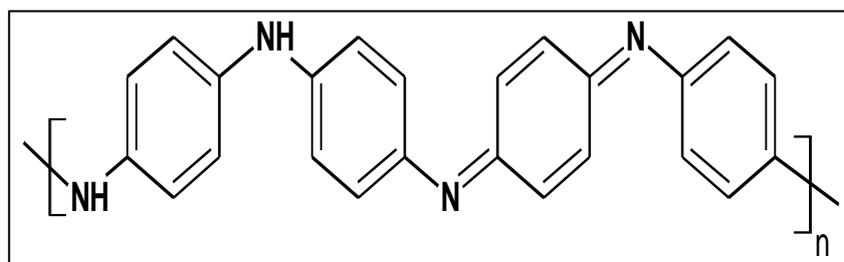
La polyaniline est obtenue par oxydation de l'aniline. Selon le degré d'oxydation de la polyaniline, trois composés peuvent être obtenus à l'état neutre [152]:

➤ **Forme totalement réduite ( $y=1$ )** : La leucoéméraldine base ( $(C_6H_4NH)_n$ ) (LEB, solide blanc qui s'oxyde à l'air).



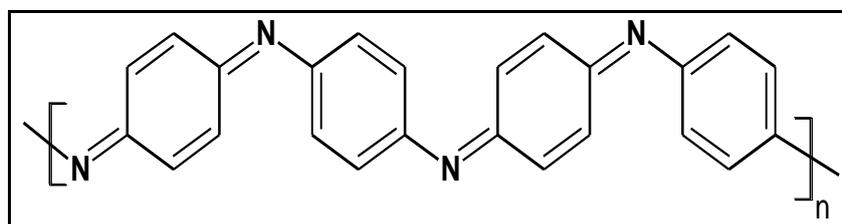
**Figure 28** : Structure de la Leucoéméraldine base [154].

➤ **L'éméraldine base ( $[C_6H_4NH]_2[C_6H_4N]_2)_n$   $y = 0.5$**  : la chaîne est constituée de 50% de motifs réduits benzène diamine et 50% de motifs oxydés de type quinone d'imine. C'est la forme stable de la PANI, on l'appelle l'éméraldine base. (EB, solide bleu).



**Figure 29** : Structure de l'Éméraldine base [154].

➤ **La pernigraniline** ((C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>N)<sub>n</sub> y = 0): solide rouge composé d'enchaînements de 100% de motifs oxydés de type quinone dimine. Ce solide est facilement hydrolysé en milieu acide.



**Figure 30 :** Structure de la Pernigraniline [154].

Les formes du Leucoéméraldine et pernigraniline sont instables dans l'air. En effet, la leucoéméraldine réagit simplement avec l'oxygène de l'air pour former l'éméraldine [155,156], et la dégradation hydrolytique de la pernigraniline donne une coupure de chaînes [157]. Par contre, la forme semi-oxydée (éméraldine) est stable dans l'air et peut être conservée sans altérations chimiques. Pour ces raisons, l'éméraldine est la forme de polyaniline la plus étudiée.

### III. 5.5. Synthèse de la polyaniline

La polyaniline peut être synthétisée par des différentes méthodes. Mais les méthodes les plus courantes sont les méthodes chimiques où la polyaniline est formée par oxydation chimique des monomères d'anilines en milieux acide et électrochimiques où les monomères sont polymérisés par voie électrochimique et oxydés sur la surface de l'anode de la cellule électrochimique.

#### III. 5.5.1. La synthèse par voie chimique

La synthèse chimique est la principale méthode commerciale de production des polyanilines. Cette méthode de la polymérisation oxydative se fait par l'oxydation directe des monomères d'aniline (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>) NH<sub>2</sub> par des oxydants chimiques dans un milieu acide. Plusieurs paramètres ces sont influencées sur la réaction de polymérisation tel que:

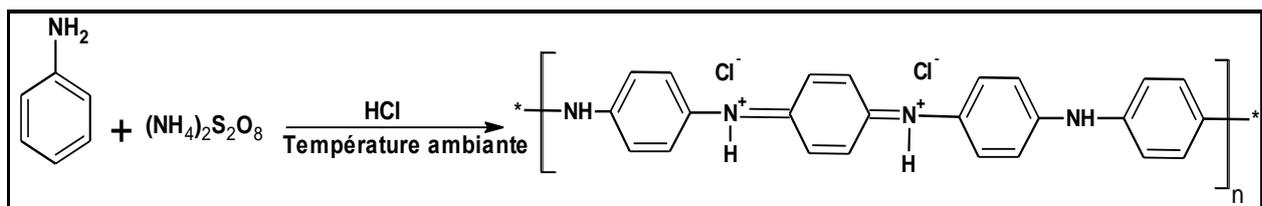
**A. La nature de l'oxydant :** Plusieurs types d'oxydants peuvent être utilisés dans la polymérisation de l'aniline. L'agent oxydant le plus largement utilisé dans la synthèse du PANI est Le persulfate d'ammonium (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub> [158-159]. Mais, il est possible d'oxyder l'aniline avec d'autres agents oxydants tel que le peroxyde d'hydrogène H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [160-161], bichromate de potassium (K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>) [162], le permanganate de potassium (KMnO<sub>4</sub>), l'iodate de potassium (KIO<sub>3</sub>) [163], trichlorure ferrique (FeCl<sub>3</sub>) [162] ont été utilisés avec succès dans la polymérisation de l'aniline. Par exemple, l'utilisation de FeCl<sub>3</sub> [164] permet de travailler dans des conditions expérimentales un peu différentes avec une température de polymérisation plus élevée (35°C), ou encore avec un solvant polaire, tel que le méthanol pouvant remplacer l'eau.

**B. La nature de l'acide :** Généralement, Les réactions de polymérisation sont effectuées en milieu acide ( $0 < \text{pH} < 2$ ). Un milieu acide permet de favoriser la solubilisation du monomère "aniline" dans l'eau et de limiter les réactions secondaires [165]. Le temps de polymérisation, la morphologie, les propriétés physicochimiques et la masse molaire du polymère sont influencée par La nature de l'acide [166]. Les acides les plus utilisés sont l'acide chlorhydrique (HCl) et l'acide sulfurique ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ )

**C. La nature du solvant :** La vitesse de polymérisation peut être ralentie par l'addition de l'acétone, du tétrahydrofurane (THF) ou de l'éthanol, mais les masses molaires obtenues sont plus faibles [167].

**D. La température de la polymérisation :** la température de la polymérisation a un effet sur la structure et la masse molaire de la polyaniline tel que [168,169] :

- A température ambiante, la polyaniline a une masse molaire faible et comporte de nombreux défauts structuraux dus par exemple à des couplages en ortho entraînant une polyaniline branchée.
- Entre 0 et 5°C (domaine de températures largement utilisé), la polyaniline obtenue (éméraldine base) a une masse molaire comprise entre 30 000 et 60 000 g/mol (mesurée par chromatographie d'exclusion stérique, SEC).
- A basse température ( $< -30^\circ\text{C}$ ), température atteinte par addition de sels tels que LiCl et CaF, la masse molaire de la polyaniline est élevée ( $> 400\,000\text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) avec une polymolécularité importante supérieure à 2,5.



**Figure 31 :** La réaction de polymérisation d'aniline.

### III.5.5.2. La synthèse par voie électrochimique

Les premiers articles traitant de l'électro polymérisation de l'aniline réalisée avec succès ont été publiés au début des années soixante [170]. L'électro polymérisation est une application d'un potentiel à la surface d'une électrode pour faire croître les chaînes de polymères conjugués. Les synthèses électrochimiques sont effectuées dans des solvants aqueux ou organiques en milieu acide [171]. Généralement les cellules électrochimiques utilisées sont composée d'une solution électrolytique contenant le monomère et trois électrodes : une électrode de travail (WE) sur laquelle le polymère est déposé, une électrode de référence (REF) pour contrôler le potentiel

de l'électrode de travail et une contre-électrode (CE) appelée aussi électrode auxiliaire qui permet le passage du courant.

Différentes manières peuvent s'effectuer la polymérisation électrochimique de l'aniline, en appliquant un potentiel constant, un courant constant ou bien un potentiel cyclique (variation linéaire entre deux potentiels). Elles permettent un contrôle précis de la réaction et donc des propriétés du polymère obtenu. Plusieurs paramètres influent sur les propriétés du produit obtenu, comme : nature de l'électrode de travail (platine, fer, zinc, cuivre, plomb, etc), nature de l'acide et la nature du solvant [172].

### III.5.6. Le mécanisme de la polymérisation de l'aniline

Les mécanismes des polymérisations chimique et électrochimique de l'aniline étudiés par différents auteurs [173,174] sont très proches.

La polymérisation est réalisée par les étapes suivantes :

- ✚ **La première étape** : c'est l'oxydation du monomère en un cation radical stabilisé par résonance.

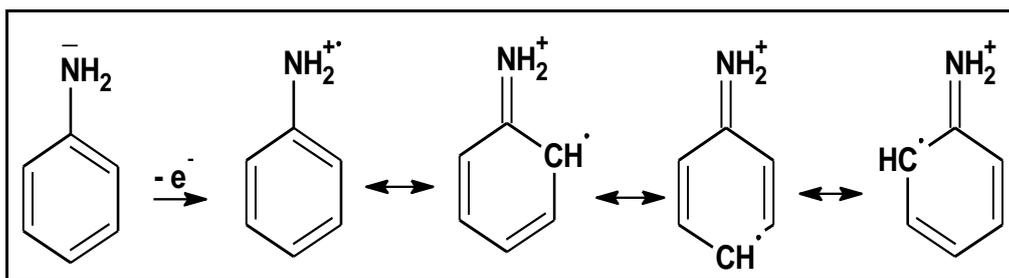


Figure 32 : Formation du cation radical de l'aniline

- ✚ **La seconde étape** : La propagation de la chaîne polymère par couplage cation radical/aniline. deux mécanismes sont proposés :

- Soit le couplage d'un cation-radical avec une molécule neutre d'aniline.

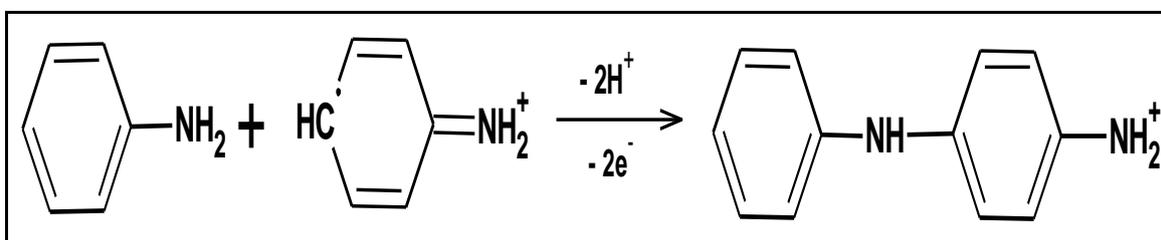


Figure 33 : Propagation de la chaîne polymère par couplage cation-radical/Aniline [173].

- Soit le couplage de deux cations-radicaux dans deux formes de résonance.

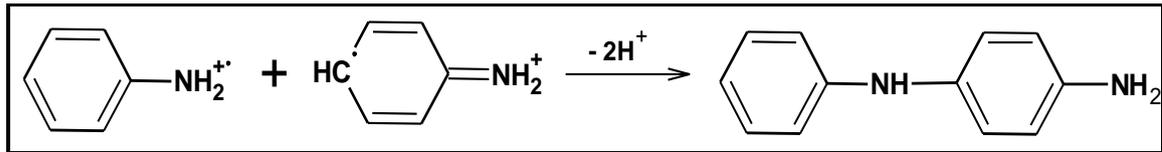


Figure 34 : Couplage de deux cations-radicaux

Le deuxième mécanisme est plus largement accepté par la communauté scientifique.

- ✚ **la troisième étape** : Cette étape correspond à la propagation de la chaîne, le dimère est oxydé pour former un cation-radical et peut se coupler soit avec le monomère oxydé (cation-radical), soit avec le dimère oxydé (dimère radical cation).

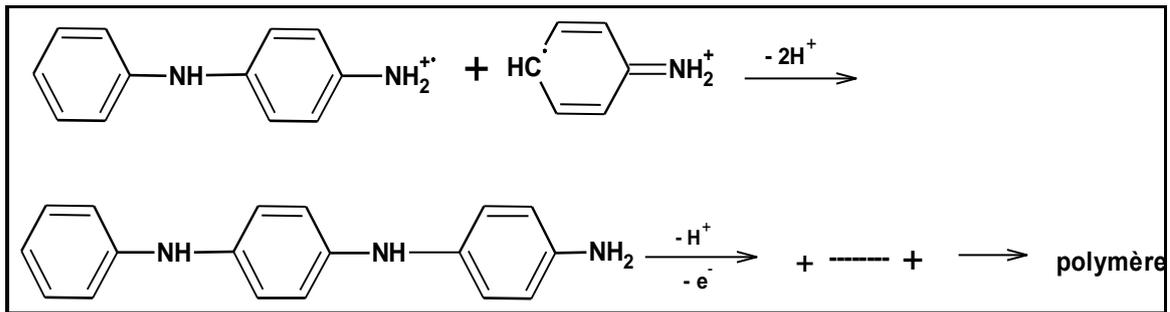


Figure 35 : Propagation de la chaîne polymère de polyaniline.

Le polymère obtenu par l'intermédiaire de couplage est sous la forme réduite (leucoéméraldine). Au cours de l'étape de propagation, cette forme est oxydée et se transforme en pernigraniline [175].

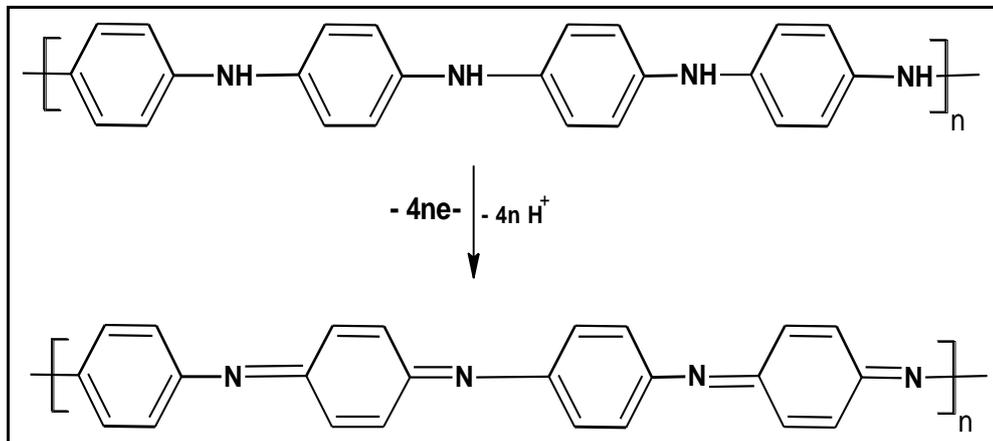
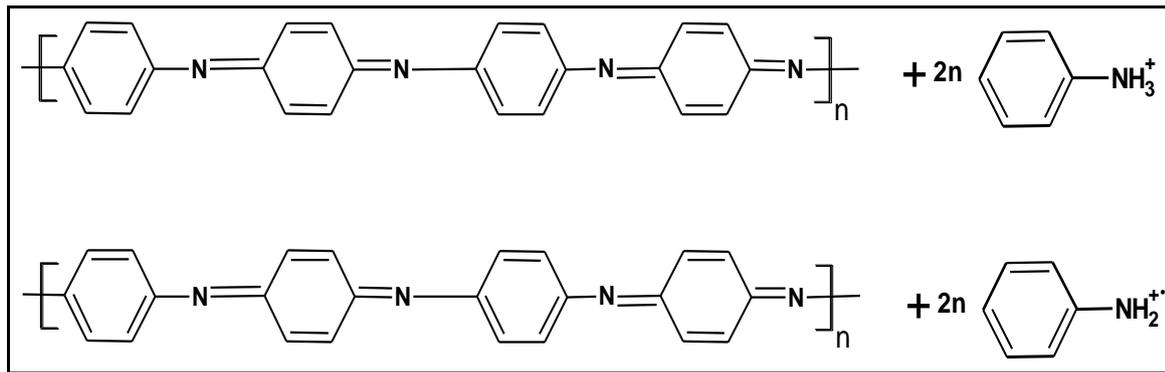


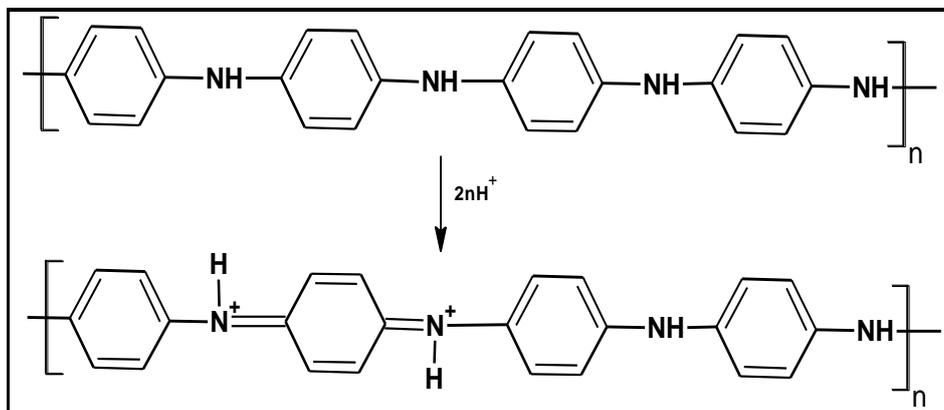
Figure 36 : Oxydation de la leucoéméraldine base en pernigraniline.

- ✚ **La quatrième étape** : Oxydation complète de polymère et ce réduit à l'état semi-oxydé (éméraldine) par réaction d'oxydo-réduction avec le monomère.



**Figure 37 :** Transformation de l'état totalement oxydé ( $y = 0$ ) à l'état semi-oxydé ( $y = 0,5$ ) [173].

Protonation de l'éméraldine base, la polymérisation se fait en milieu acide, permettant simultanément la protonation de la forme à base de polyaniline [176]. A ce stade de réaction, la polyaniline est sous sa forme sel d'éméraldine.



**Figure 38 :** Protonation de l'éméraldine base.

La forme sel d'éméraldine peut être transformée en forme base par déprotonation dans une solution aqueuse d'ammoniac ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) [175].

### III.5.7. Composites de charbon actif et de polyaniline

Aujourd'hui les matériaux composites, formé de matrice organique (polymère) et de renfort inorganique ou organique, en particulier ceux de taille nanométrique, ont provoqué beaucoup d'intérêts en raison de leurs propriétés améliorées par rapport aux matériaux conventionnels et de leurs potentialités d'applications dans divers domaines tels que l'agriculture, la médecine, le traitement de l'eau, la conservation et l'emballage des aliments, etc. [177].

Les composites conducteurs sont formés par l'interpénétration d'un composant avec une matrice polymère conducteur [178] famille des polymères conducteurs organiques ayant des propriétés électrique et mécaniques [179], la polyaniline est l'un des polymères conducteurs

électronique intrinsèques les plus étudiées qu'elle présente des propriétés supérieures à celles d'autres polymères intrinsèquement conducteurs (PCI) [180]. A suscité un grand intérêt pour la fabrication de matériaux composites à des propriétés magnétiques, en raison de ses propriétés uniques : stabilité à l'air et solubilité dans divers solvants et changement de ses propriétés physiques à l'état protoné [181]. Les matériaux composites basés sur la polyaniline présentent un intérêt particulièrement croissant dans le domaine de l'industrie [182], ils offrent aussi des possibilités d'applications très vastes, de propriétés particulièrement intéressantes car ils combinent les propriétés des matériaux qui les constituent (polyaniline, support). Ils sont largement utilisés dans le domaine de traitement des eaux ; pour l'élimination des polluants organiques toxiques.

### III.6. Partie C : Les hydroxydes doubles lamellaires

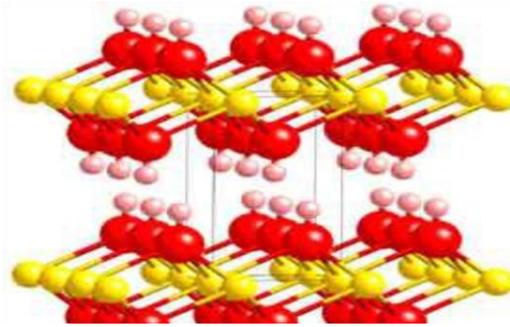
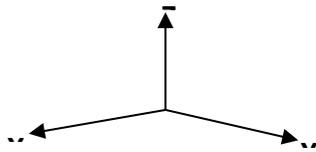
#### III.6.1. Définition

Les argiles anioniques, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [183]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [184].

#### III.6.2. Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires

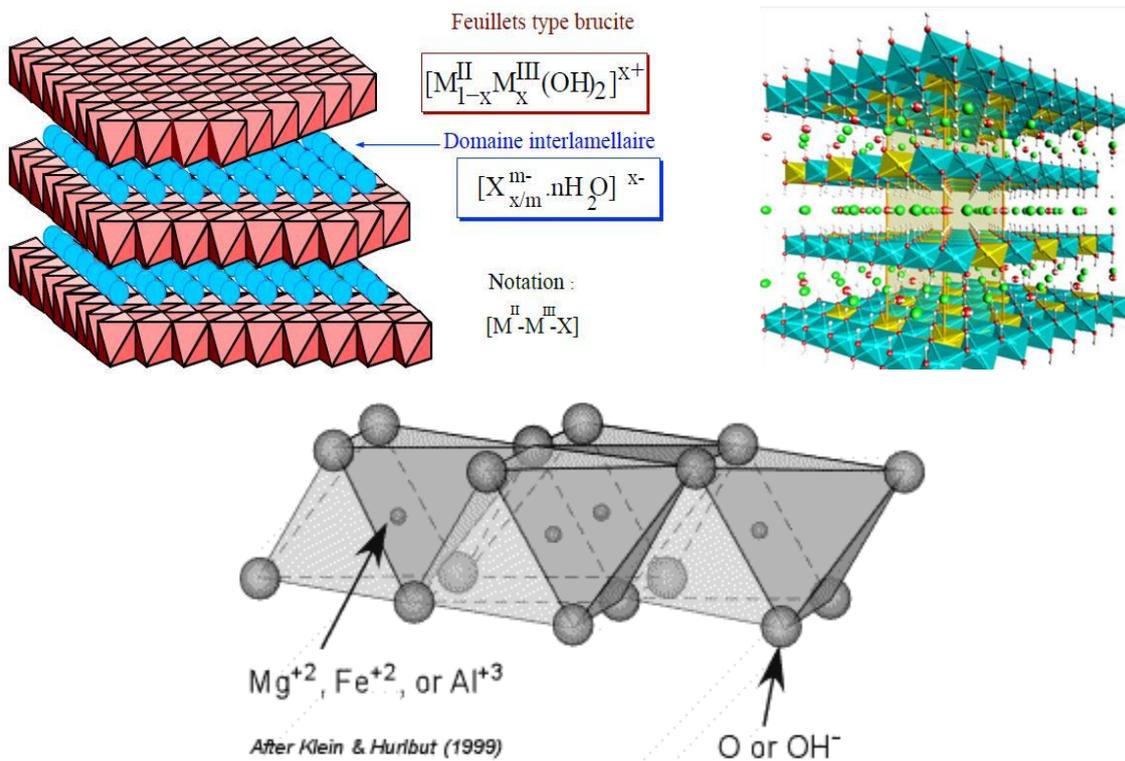
##### III.6.2.1. Structure de base

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite  $Mg(OH)_2$ , appartenant au type structural CdI<sub>2</sub>. Dans un feuillet brucitique, chaque cation  $Mg^{2+}$  est entouré par six ions  $OH^-$ , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête. Les ions hydroxydes sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction Z pour former une structure tridimensionnelle (Figure III.20).



**Figure 39 :** Structure de la brucite  $Mg(OH)_2$

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents, conférant alors une charge positive au feuillet. L'électro-neutralité du composé est alors restaurée par l'intercalation d'espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvates par des molécules d'eau (Figure III.21).



**Figure 40:** Structure d'un hydroxyde double lamellaire.

### III.6.2.2. Formule

La formule générale peut s'écrire :  $[M^{II}_{(1-x)} M^{III}_x(OH)_2]^{x+} [A^{n-}_{x/m} \cdot nH_2O]^{x-}$

Où :

$M^{II}$  et  $M^{III}$  désignent respectivement les cations divalents ( $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ , ...etc) et trivalents ( $Al^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ,  $V^{3+}$  ...etc.),

$A^{n-}$  désigne l'anion interfoliaire ( $Cl^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $NO_3^{2-}$  et les anions organiques) ; l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant :  $CO_3^{2-} > SO_4^{2-} > OH^- > F^- > Cl^- > Br^-$  [185,186]. Donc les anions carbonates sont les plus difficiles à échanger [187].

Ainsi, la fraction molaire de trivalent dans le feuillet  $x_{feuille} = n(M^{III})/[nM^{II} + n(M^{III})]$ , la valeur est comprise entre (0,2-0,33), détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions.

### III.6.3. Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la Figure III.22 [188].

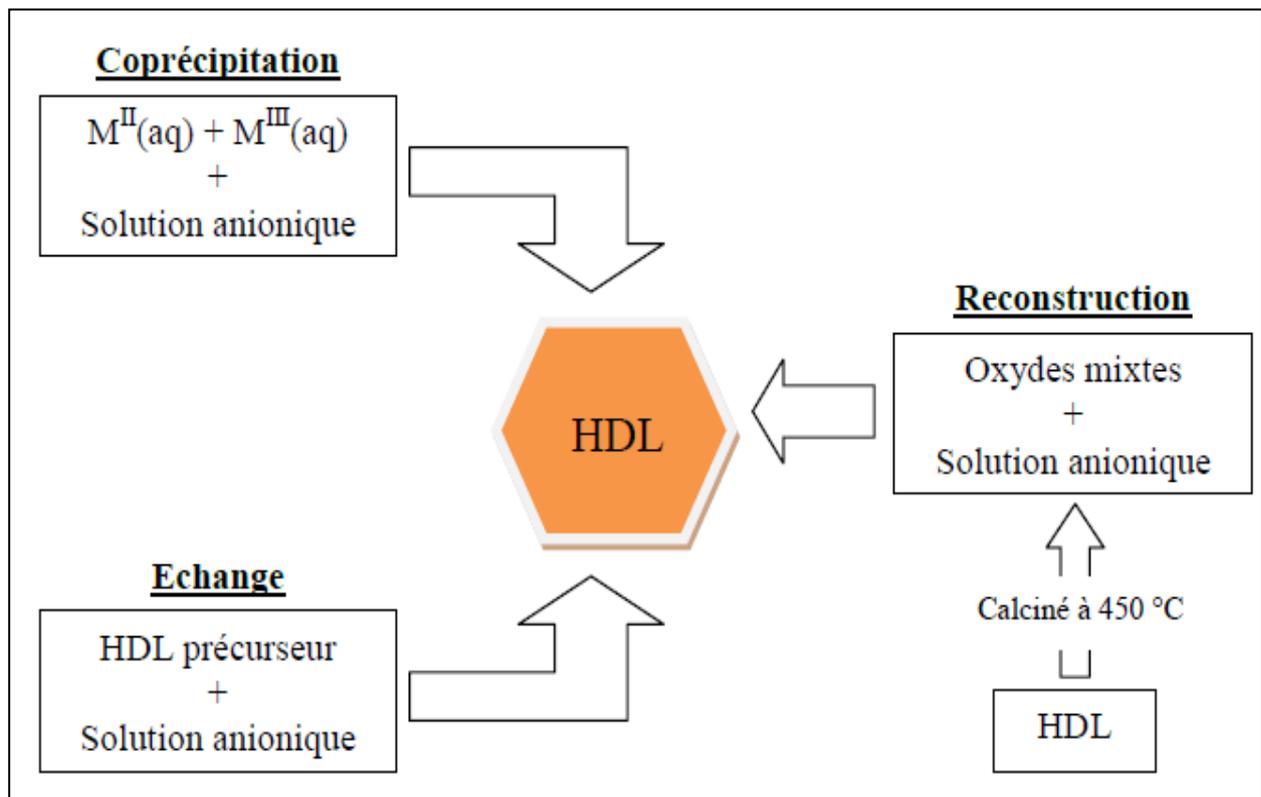


Figure 41: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL

### III.6.3.1. Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie [189]. Il existe deux types de Co-précipitation : la Co-précipitation à forte sursaturation et la Co-précipitation à faible sursaturation.

#### III.6.3.1.1 Co-précipitation à faible sursaturation

Cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

#### III.6.3.1.2 Co-précipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

### III.6.3.2. Echange anionique

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de Co-précipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL.

### III.6.3.3. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « Effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice [190-191].

#### III.6.3.4. Traitement post-synthèse

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL. Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène.

#### III.6.3. 5. Micro-émulsion inverse

Le concept de micro-émulsion était présenté par le professeur Jack H. Shulman à l'université Columbia en 1959[192]. Plusieurs définitions ont été données pour la micro-émulsion, mais le plus communément acceptée est celle d'un « système d'eau, d'huile et d'amphiphile sous forme d'une solution optiquement isotrope et thermodynamiquement stable"[193] et que dans une micro-émulsion, le surfactant est situé à une certaine frontière entre l'huile et les phases aqueuses, donnant à la micro-émulsion une microstructure définie.

#### III.6.4. Propriétés des HDLs

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications.

##### III.6.4.1. Capacité d'échange anionique

Elle est définie comme étant le nombre de quantité totale d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [194]. Elle varie entre 2-5 mmol/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [195, 196].

##### III.6.4.2. Surface spécifique

La surface spécifique des HDLs est considérée parmi les propriétés intéressantes, elle varie entre 20-120 m<sup>2</sup>/g [195].

##### III.6.4.3. Calcination (Reconstruction)

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [187, 197].

### III.6.5. Applications des HDL

Ces matériaux représentent une source peu coûteuse, facilement synthétisable et recyclable, ce qui permet de les employer dans plusieurs domaines :

➤ **Catalyse** : utilisés comme précurseurs de catalyseurs dans diverses réactions comme la production de biocarburant, la production d'hydrogène ou encore la synthèse de nano tubes de carbone.

➤ **Environnement (adsorption)** : Les propriétés d'échange des HDL permettent de piéger des molécules des polluants présentes dans l'environnement que ce soit des pesticides comme par exemple le glyphosate ou d'autres herbicides et surtout efficace dans les traitements des eaux usées

➤ **Electrochimie** : électrolytes, conducteurs protoniques

➤ **Applications médicales et pharmaceutiques** : antiacide, anti peptine et pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac.

➤ **Industrie** : tamis moléculaires, échangeurs d'ions...etc.

➤ **Autres applications diverses** : Immobilisation des agents colorants, absorption des rayonnements, piégeage des éléments radioactifs et adsorption des gaz.

### III.6.6. Greffage

Le greffage est une technique permettant de fixer, directement ou indirectement, par liaison covalente à la surface d'un polymère (support) acryliques, vinyliques, styréniques ou autres, un ou plusieurs groupements actifs (ligand) choisis pour leurs propriétés spécifiques. L'introduction de molécules porteuses de fonctions spécifiques et d'hétéroatomes (N, P, S, ...) dans des polymères est susceptible de modifier notablement leurs propriétés physico-chimiques, mécaniques et optiques. Le greffage modifie donc la chimie de surface du polymère et par la même son comportement de surface. Ainsi, on peut envisager la mise au point d'un matériau polymère dont le pouvoir extractant serait notablement amélioré par rapport aux matériaux actuels [198].

L'obtention d'un polymère modifié peut se faire soit par réaction entre le polymère et la molécule active, soit par la fonctionnalisation du monomère initial puis polymérisation de ce nouveau monomère. La première méthode est simple et plus facile à réaliser, mais présente l'inconvénient de donner des matériaux moins homogènes. La deuxième méthode évite cet inconvénient, mais nécessite la synthèse de monomères souvent nouveaux, donc plus coûteux et plus difficile à réaliser. Schématiquement, le greffage sur un polymère est une réaction chimique qui se déroule en deux étapes principales; La fonctionnalisation du support suivie par

la fixation du ligand sur la fonction chimique ainsi créée. Leur définition sera dépendante de la nature du polymère et de son utilisation finale.

**Références bibliographique**

- [1] P. Melquiot, G. Bertolini, Atlas & dictionnaires : 1.001 mots et abréviations de l'environnement et du développement durable. Lyon : Ed. Recyconsult, 2003 :190 .
- [2] K. Perronnet, Polluants chimiques: origines, types et sources de pollution des sols et sédiments, Institut National de l'Environnement industriel et des Risques, 2019.
- [3] S. Challéat. Cartographie de la pollution lumineuse zénithale en Bourgogne à partir de données de population et d'occupation du sol. 8èmes Rencontres de Théo Quant, Besançon, France,Jan 2007. fihal-00922348
- [4] S. P. Raghuvanshi, R. Singh, C. P. Kaushik. Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase. J. Applie. Ecolo. Environ resear, 2004; 2: 35-43.
- [5] A. Aysegül, Ç. Aynur, B. Yasemin,Çetin, A .Zübeyde. Removal of methylene blue from aqueous solutions onto Bacillus subtilis: determination of kinetic and equilibrium parameters. J. Desal. Water. Treat. 2013; 51: 7596- 7603.
- [6] A. Lunhong, Z. You, J .Jiang . Removal of methylene blue from aqueous solution by montmorillonite / COFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>composite with magnetic separation performance. Desal. 2011 ; 266 : 72-77.
- [7] R. Perrin, J.Pscharff. Chimie industrielle, 2<sup>ème</sup> Edition Dunod, Paris.1999: 661-679,
- [8] N. Barka, S. Qourzal, A. Assabbane, A. Nounah, Y. Ait-Ichou, Adsorption of disperse blue SBL dye by synthesized poorly crystalline hydroxylapatite. Journal of Environmental Sciences, 2008 ; 20(10) : 1268-1272.
- [9] H. Halimi, M. Ayad. Synthèse d'un charbon actif pour l'élimination des polluants en phase aqueuse par adsorption et photocatalyse. Mémoire de Master : Génie des Procédés de l'Environnement. Algérie : Université Mohammed Seddik Benyahia (Jijel), 2018, 67.
- [10] M. Flandrin-Bletty Technologie et Chimie des Textiles. Toulouse : Edition Cépaduès, 1976.
- [11] E. Guivarch: Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée" Electro-fenton": Application à la minéralisation des colorants synthétiques, Marne-la-Vallée. 2004.
- [12] N. Nait Merzoug Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. Université Mohamed Cherif Messadia Souk Ahras. 2014.
- [13] A. Belaroussi, S. Belkacem Saadoun. Etude d'extraction de colorant par adsorption sur des substances naturelles. Université des Sciences et de la Technologie d'Oran Mohamed Boudiaf. 2014.

- [14] A. Abidi, Thèse sur l'Impact de la pollution du Plomb sur l'environnement de Rabat-Salé, El. 1997.
- [15] A. Benaïssa " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif" thèse de Doctorat en Chimie Industrielle Université Mentouri Constantine, 2011.
- [16] L. Howard, Needles, «textile fibers, dyes, finishes, and processes» University of California, Davis Davis, 1986.
- [17] Y-T. Lin, C-H. Weng, F-Y. Chen, Effective removal of AB24 dye by nano/micro-size zero-valent iron, Separation and Purification Technology 2008; 64: 26-30.
- [18] INRS, Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4<sup>ème</sup> trimestre. 2004.
- [19] J.P.S. R. Perrin, Chimie industrielle, Tome 2, Edition Masson Paris, 1995.
- [20] E. Zawlotzki Guivarch « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé ' électro-fenton' application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne –La –Valle.2004.
- [21] U. Pagga, D. Brown, The degradation of dyestuffs: Part II Behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests, Chemosphere 1986; 15: 479-491.
- [22] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan. 2016.
- [23] L. Amalric, C. Guillard, E. Blanc-Brude, P. Pichat, Correlation between the photocatalytic degradability over TiO<sub>2</sub> in water of meta and para substituted methoxybenzenes and their electron density, hydrophobicity and polarizability properties, Water Research 1996 ; 30 : 1137-1142.
- [24] J. P. Chen, L. Wang, Characterization of metal adsorption kinetic properties in batch and fixed-bed reactors, Chemosphere 2004; 54: 397-404.
- [25] D. R. Merouni, Thèse doctorat « traitements azoïque et anthraquinonique par procédés d'oxydation avancée (POA) », « Université abd Alhamid Ibn Badis de Mostaganem ». 2011.
- [26] A. Colin. Chimie organique. Tome 2 éditions paris 1970.
- [27] U.K. Tragneg, M.T. Suiclan, Evaluation of surface and film diffusion coefficients for carbon adsorption. Water Res, 1989; 23: 267-273.
- [28] F. Z. SAIDI, Elimination du Bleu de Méthylène par des Procédés d'Oxydation Avancée .Thèse magister, Université Abou Baker Belkaid Telemcen, 2013.

- [29] C. Guillard, J. Disdier; C. Monnet, J. Dussaud, S. Malato, J. Blanco, M.I. Maldonado, J.M. Herrmann, *Appl. Catal. B: Environ.* 2003 ; 43 : 319-332.
- [30] C. Ray-Castro, P. Lodeiro, Propriétés acide-base de biomasse d'algue, Un modèle reflétant des effets électrostatiques et hétérogénéité chimique. *Entour. Scien. Technol.* 2003; 37: 5159-5167.
- [31] F. Maather, R. Sawalha, J. Peralta-Videa, J. Romero-González, M. Duarte-Gardea, L. Jorge, T. Gardea, Thermodynamique and isotherm studies of the biosorption of Cu(II), Pb(II), and Zn(II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermo.* 2007; 39: 488–492.
- [32] R-D. Combes, R-B. Haveland-Smith: A review of the genotoxicity of food, drug and cosmetic colours and other azo, triphenylmethane and xanthene dyes. *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology* 1982; 98:101-243.
- [33] G.S. Heiss, B. Gowan, E.R. Dabbs: Cloning of DNA from a rhodococcus strain conferring the ability to decolorize sulfonated azo dyes. *FEMS Microbiology Letters* 1992; 99:221-226.
- [34] U. Pagga, D. Brown: The degradation of dyestuffs: Part ii behaviour of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere* 1986; 15:479-491.
- [35] C.L. Jenkins, Textile dyes are potential hazards, *Journal of environmental health.* 1978; 40: 256-263.
- [36] O. Yoshida, T. Harada, M. Miyagawa, T. Kato, Bladder cancer in workers of the dyeing industry, *Igaku No Ayumi.* 1971; 79: 421-422.
- [37] S. Srivastava, R. Sinha, D. Roy: Toxicological effects of malachite green. *Aquatic Toxicology.* 2004; 66:319-329.
- [38] A. Israel Vogel, J. Mendham, J. Monique Mottet. *Analyse chimique quantitative de Vogel*. Bruxelles : De boek, 2006 : 738.
- [39] M. Rafatullaha, O. Sulaimana, R. Hashima, A. Ahmad: Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents: A review; *Journal of Hazardous Materials* 2010; 177:70–80.
- [40] T. Youssouf, Perspective nouvelle pour la récupération de l'indium issu des e-déchets par électrodéposition dans les liquides ioniques à température ambiante.
- [41] A. Azzouz, M. Didi, *Physico-chimie des Agents Complexant Organophosphorés.*, Ed. Gama- IASI- Roumanie. 1998.
- [42] R. Kumar Gautam, A. Mudhoo, G. Lofrano, M. Ch. Chattopadhyaya, *Journal of Environmental Chemical Engineering.* 2014; 2: 239–259.

- [43] F. Laurent. Agriculture et pollution de l'eau : modélisation des processus et analyse des dynamiques territoriales. Université du Maine. 2012.
- [44] T. My Dung Huynh. Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique. Université Paris Est. 2009.
- [45] A. Martin Garin, O. Simon, Cadmium 109 et environnement, fiche radionucléide. Direction de l'environnement et de l'intervention, service d'étude du comportement des radionucléides dans les écosystèmes. IRSN. 2004.
- [46] Conseil supérieur d'hygiène publique de France. Section de l'alimentation et de la nutrition, Plomb, Cadmium et Mercure dans l'alimentation: évaluation et gestion durisque», Lavoisier, Tec et Doc, Paris. 1996.
- [47] B. J. Alloway, The origins of heavy metal in soils. (ed). Heavy metals in soils. Blackie, Glasgow.1990 : 29-39.
- [48] J. F. Chiffolleau, D. Claisse, D. Cossa, A. Ficht, G. Gonzalez, T. Guyot, P. Michel, P. Miramand, C. Oger et F. Petit La contamination métallique. Programme scientifique Seine-Aval: 2001 ; 39.
- [49] R. Lauwerys Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles, 3<sup>ème</sup> édition. Masson, Paris.1990.
- [50] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D.Hugi-Cleary; In: Meunier F Editor, «Fundamentals of Adsorption. FOA-6», Paris : Elsevier, 1998 : 75-80.
- [51] S. Laurette Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et N glycosylation Application à la synthèse d'analogue de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, 2004.
- [52] M. Hemati. Notes de cours de : L'Adsorption Industrielle. Institut nationale polytechnique de Toulouse. France, 2014.
- [53] I. Bouaziz Karime, Traitement de solutions organiques diluées par couplage adsorption oxydation électrochimique, Thèse de Doctorat, Toulouse,France, 2014.
- [54] A. Hamouche. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par utilisation des adsorbants naturels. Université M'hamed Bouguera, Boumerdes, 2012.
- [55] M. SLASLI, thèse de doctorat, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Université de Neuchâtel, 2002.
- [56] N. Barka, thèse de doctorat, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photo-catalytique sur TiO supporté, Université Ibn Zohir, Agadir, 2008.

- [57] T.S Anirudhan, S.S. Sreekumari, S. Jalajamony, An investigation into the adsorption of thorium (IV) from aqueous solutions by a carboxylate-functionalised graft copolymer derived from titanium dioxide-densified cellulose, *Journal of Environmental Radioactivity*, 2013 ;116 : 141-147.
- [58] SPIN Centre, méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation (les métaux lourds), Axe " Génie des Procédés", Ecole des Mines de Saint-Étienne, 1997.
- [59] N. Zabat. Etude de l'adsorption de composés organiques aromatiques sur des aluminosilicates naturels traités. Thèse de Magister. Université d'Annaba, 2000.
- [60] W.W.Echenfelder, technique de documentation, Paris, 1982 : 26-125.
- [61] B. Adams, H.C.Thomas, *Am.Chem.Soc.*, 1944 ;8 : 79-86.
- [62] N.Bougdah, thèse de Magister, Etude de l'adsorption de micropolluants organiques sur la bentonite, Université du 20 Août 55, Skikda, 2007.
- [63] E. Errais: Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Strasbourg, 2011.
- [64] N. Chaouch, Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physicochimique des eaux polluées, Thèse de Doctorat, Batna, 2014.
- [65] Y. Bentahar, Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse, Thèse de Doctorat, Tetouan, 2016.
- [66] Y, Bentahar. *Caractérisation physico-chimique des argiles marocaines: application à l'adsorption de l'arsenic et des colorants cationiques en solution aqueuse* (Doctoral dissertation, Université Côte d'Azur (ComUE)) (2016).
- [67] B. Gouarir. Elimination d'un colorant par adsorption sur support solide et par procédés photochimiques, en milieu aqueux. Université Constantinen, 2011.
- [68] A. Benard, Le plomb et le chrome dans les ciments: Spéciation et modélisation du transfert au cours de la lixiviation. Thèse de doctorat, Université de droit, d'économie et des sciences de Marseille. France, 2003 :296.
- [69] C. Blanchard, Caractérisation de la mobilisation potentielle des polluants inorganiques dans les sols pollués. Thèse de doctorat, Institut national des sciences appliquées de Lyon. France, 2000 :301.
- [70] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of colloid and interface science* 1974 ; 47 :755-765.
- [71] I. Langmuir, modelisation of adsorption, *Phys. Rev*, 1915 ;6 :1361-1403.

- [72] J- M. Vanson, Interdépendance entre géométrie, adsorption et transport dans les matériaux à porosité hiérarchique, Thèse de Doctorat, Paris, 2016.
- [73] I. Langmuir, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. Am.J. Chem.Soc, 1916 ; 38: 2221-2295.
- [74] N. Bouziane. Elimination du 2-MercaptoBenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Université Mentouri de Constantine. 2007.
- [75] C. Abdelouahab, H. Ait Amar, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, 1987 ; 3 : 33-40.
- [76] F. Al Mardini, thèse de doctorat, Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles, Université de Poitiers, 2008.
- [77] M. SLASLI, thèse de doctorat, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Université de Neuchâtel, 2002.
- [78] H. Freundlich, W. Heller, The adsorption of CIS and Trans – Azo benzene. J.Am. Chem. Soc., 1939 ; 61 : 2228.
- [79] P. Savenko, Chimie colloïdale, Cours pour les élèves technicien, 1974 : 35-42.
- [80] H. Aksas, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, Thèse de Doctorat, Boumerdes, 2013.
- [81] M. T. Amin, A.A. Alazba, M. Shafiq, Adsorptive removal of reactive black 5 from Waste water using bentonite clay: isotherms, kinetics and thermodynamics, Sustainability 2015 ; 7 : 15302-15318.
- [82] D. Raymond Le traitement des eaux. Deuxième édition revue et enrichie. Presses internationales polytechnique. 1997.
- [83] OREDLICH, OPETERSON, physical chemistry, 1959 ; 10 : 24-63.
- [84] F.Edeline, Epuration physico-chimique l'eau, théorie et technologie, CEBEDOC, 2eme édition, SPRL, 1992.
- [85] D. Lemarchand et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.
- [86] M. Zarrouki. Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide : Solution d'ion dicyanoauratecharbon actif. Chemical and Process Engineering. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne. France. 1990.

- [87] A. Rodríguez, J. García, G. Ovejero, M. Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics, *Journal of Hazardous Materials* 2009 ;172 :1311-1320.
- [88] B. Karagozoglu, M. Tasdemir, E. Demirbas, M. Kobya, The adsorption of basic dye (Astrazon Blue FGRL) from aqueous solutions onto sepiolite, fly ash and apricot shell activated carbon: kinetic and equilibrium studies, *Journal of hazardous materials* 2007 ;147 : 297-306.
- [89] S. Rangabhashiyam, N. Anu, M.S.G. Nandagpal, N. Selvaraju Relevance of isotherm models in biosorption of pollutants by agricultural byproducts. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2014 ; 2 : 398-414.
- [90] H. Zheng, D. Liu, Y. Zheng, S. Liang, Z. Liu Sorption isotherm and kinetic modeling of aniline on Cr-bentonite. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 ; 167 : 141-147.
- [91] C.H. Weng, Y.T. Lin, T.W. Tzang Removal of methylene blue from aqueous solution by adsorption onto pineapple leaf powder. *Journal of Hazardous Materials*, 2009 ;170 : 417-424.
- [92] T. Abdellah: thèse de doctorat: Etude de l'élimination de chrome et bleu de méthylène en milieu aqueux par adsorption, Rabat-Maroc, 2006.
- [93] A. Alrajab: thèse de doctorat: Impact sur l'environnement d'un herbicide non sélectif, université de Lorraine; France; 2007
- [94] N. Gherbi, thèse de doctorat: étude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels. Constantine, 2008.
- [95] S. Lagergren: Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar* 1898; 24:1–39
- [96] W J .Weber, JC. Morris: Kinetics of adsorption on carbon from solution. *Journal of the Sanitary Engineering Division* 1963; 89:31-60.
- [97] CK. Jain, MK. Sharma: Adsorption of cadmium on bed sediments of river hindon: Adsorption models and kinetics. *Water, Air, and Soil Pollution* 2002;137:1-19.
- [98] M. Basibuyuk, CF. Forster: An examination of the adsorption characteristics of a basic dye (maxilon red bl-n) on to live activated sludge system. *Process Biochemistry* 2003;38:1311-1316.
- [99] L. Benharrat, « Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin étude .Université de Mostaganem. 2004-2005.
- [100] N. J. Krou. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques. Thèse de doctorat, Université de Toulouse. 2010.

- [101] F. Benamraoui ; Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture, Mémoire de magister.2014.
- [102] S. Lian-Ming, M. Francis. Traité Génie des Procédés, technique de l'ingénieur, vol JB2, adsorption Aspects théoriques, centre français, J2730, J 2731, mars 2009 : 3, 4, 8.
- [103] E. Koller. Aide-mémoire, génie chimique, 2<sup>ème</sup> édition Dunod, 2005 : 364 - 375.
- [104] K. Philippe. Zéolithes et chimie organique : Elaboration de nouvelles voies de synthèses vertes, Thèse de doctorat. 2011 : 3-4.
- [105] A. Benarima, M. Kouadri .Préparation et caractérisation d'un charbon actif à partir de coquilles d'œufs. Mémoire de master académique. 2017 : 12.
- [106] C. Moreno-castilla, Adsorption of organic molecules from aqueous solution on carbonmaterials, Availableonline atwww.sciencedirect.com. 2004: 42, 83, 94.
- [107] G.D. Halsey, The role of surface heterogeneity, Advances Catalysis. 1952; 4: 259-269.
- [108] A. Aizppuru., Biofiltration of a mixture of volatile organic compounds on granular activated carbon, Biotechnology and bioengineering. 2003; 83: 479-488.
- [109] H.S.Q.T. Cui, M .A. Reese, Removal of sulfur compounds from utility pipelined synthetic natural gas using modified activated carbons, Catalysis Today. 2009 ; 139 : 274-279.
- [110] N. Mania, A. Ponchel, E. Monflier, La catalyse organométallique en phase aqueuse assistée par des charbons actifs. Techniques de L'ingénieur, 2011 ; 142.
- [111] P. Mouchet. Traitement des eaux avant utilisation : Substances dissoutes, technique de l'ingénieur, g 1171, 2000.
- [112] N .Yahiaoui. Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium hydroxyapatite et charbon actif. Mémoire de magistère2012.
- [113] V. Laforest., J .Bourgois, R. Hausler. Traitements physico-chimiques des déchets industriels liquides. Technique de l'ingénieur, J3985, 2006.
- [114] D. Tadjia. Étude de la préparation d'un charbon actif à partir des grains d'olives et application sur des rejets industriels, Thèse de magister 2011 : 3-10.
- [115] Charbon actif granule .wikipedia.com
- [116] F .Benamraoui. Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Mémoire de magister : Génie Chimique. Sétif : Université Ferhat abas Sétif, 2014 : 90.
- [117] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués, Thèse doctorat, chimie de Lyon 2009.

- [118] J. Delaat, Contribution à l'étude du mode de l'élimination de molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation. Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle. Université de Poitiers 1988.
- [119] M. M. Dubinin, Surface oxides and adsorption properties of activated carbons. Uspekhi Khim, 24(3) 1955.
- [120] P.W. Atkins., adsorption at surfaces, in Physical chemistry Edited by Oxford University press, Oxford. 1978.
- [121] K. Ebie , F. Li, Y.Azuma , A.Yuasa , & T.Hagishita, Pore distribution effect of activated carbon in adsorbing organic micropollutants from natural water, Water Research, 2001 ; 35 (1) : 167-179.
- [122] P.A. Quinlivan, L. Li, & D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon characteristics on the simultaneous adsorption of aqueous organic micro pollutants and natural organic matter, Water Research, 2005 ; 39 : 1663-1673.
- [123] C. Cadrot. Génie de l'environnement, les traitements de l'eau, procédés physico-chimiques, cours et problèmes résolus, ellipses, 1999 : 89-90.
- [124] H. Le Pape. Etude des propriétés germicides de fibres de carbone active, Application à la décontamination de l'air en cabine d'avion, Thèse de Doctorat, Université de Limoges France, 2003 : 200.
- [125] C. Faur-Brasquet, Z. Reddad, K. Kardirvelu, P. Le Cloirec Modeling the adsorption of metal ions ( $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ) onto ACC using surface complexation models, Applied Surface Science.2002 ;196 : 356-365.
- [126] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, 1969.
- [127] S.J. Gregg, K.S. Sing, Adsorption, surface area and porosity, Academic Press, London, 1982.
- [128] E. Fernandez Ibanez, Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada, 2002.
- [129] M. A. Slasli, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale, Thèse de l'Université de Neuchâtel, Faculté Des Science. 2002.
- [130] G. Grévillet, « traitement d'air chargé en composés organiques volatils par adsorption sur solides microporeux », Laboratoire des sciences du génie chimique, Paris, 2004
- [131] L .Khezami, Production du charbon actif et son application en traitement des eaux Production et caractérisation des charbons actifs à partir du bois et autres déchets

- végétaux: application en traitement des eaux .France : Universitaires européennes. 2010: 21-25.
- [132] M. Bass., L. Cukierman, Wastewater Treatment by Chemically Activated Carbons from Giant Reed: Effect of the Activation Atmosphere on Properties and Adsorptive Behavior. Separation Science and Technology. 2006; 41: 149–165.
- [133] J. Guo, A. Lual.Chong Textural and chemical characterisations of activated carbon prepared from oil-palm stone with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and KOH impregnation. Microporous and Mesoporous Materials, 1999; 32: 111–117.
- [134] B. Niticharoenwong, A. O. Shotipruk, Mekasuwandumong. et. Characteristics of Activated Carbons Derived from Deoiled Rice Bran Residues. Chemical Engineering Communications, 2013; 200:1309–1321.
- [135] F. Messemeche. Etude qualitative et quantitative de l'adsorption d'un colorant organiquesur le charbon actif. Mémoire de Master : Chimie Biskra : Université Mohamed Khider Biskra, 2014 :90.
- [136] N. Bouziane. Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de magister en Chimie, Université mentouri de constantine 2007 ; 16 : pp 4-5.
- [137] B. Bestani. Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques, Thèse de doctorat, Université Abdelhamid Ibn Badais de Mostaganem 2005.
- [138] M. Salah, préparation et caractérisations d'un charbon actif à partir d'un bitume d'origine pétrolière activation par voie chimique. Mémoire de master en chimie. 2011: 18.
- [139] Young. Encyclopedia of Chemical Technology 17, Nuts, Kirk-Othmer 1996: 521-579.
- [140] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak Adsorption of phenolic compounds by activated carbon:a critical review. Chemosphere, 2005 ; 58(8) : 1049.
- [141] F. Versini, le charbon de bois activé, rouge et vert édition 1991.
- [142] Nîmes. Épuration digestive lors des intoxications digestives, 1992.
- [143] F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux, théorie & technologie, 3<sup>ème</sup> édition, 1996 : 262-263.
- [144] S. H. Frisbie et al., World Health Organization discontinues its drinking-water guideline for manganese. Environmental health perspectives, 2012 ; 120(6): 775-778.
- [145] J.-C. Dubois and P. Michel, —Polymères Conducteurs, Tech. Ing., vol. E1860, Jun. 1993.
- [146] S. Etienne and L. David, Introduction à la physique des polymères - 2e éd. Dunod, 2012.

- [147] T. Phan. Synthèse de polyaniline en systèmes micellaires : application à la protection des métaux. Thèse de doctorat, Université de Toulon, 2014.
- [148] G. Green, E. Woodhead, Aniline-black and allied compounds *J. Chem. Soc, Trans*, 1910; 97: 2388 - 2403.
- [149] E. M. Genies, M. Lapkowski, C. Tsintavis, *New J. Chem*, 1988 ; 12 : 181.
- [150] R. Ansari, S. Alaie, A. Mohammad-Khah Application of polyaniline for removal of Acid Green 25 from aqueous solutions *J SCI IND RES*. 2011 ; 70 : 804-809.
- [151] P. Fabry, and C. Gondran, *Capteurs électrochimiques: fonctionnement, utilisation, conception: chimie, physique, mesure: cours et exercices corrigés: Ellipses*, 2008.
- [152] D. Nicolas-Debarnot, and F. Poncin-Epaillard, Polyaniline as a new sensitive layer for gas sensors. *Analytica chimica acta*, 2003 ; 475(1-2): 1-15.
- [153] J. Rodríguez, J. Carriazo, P. Corredor, R. Molina & S. Moreno, et al. Síntesis de materiales microcompuestos de polianilina/arcilla: caracterización y evaluación de su actividad como agentes anticorrosivos. *Revista colombiana de química*, 2008; 37(3): 337-353.
- [154] A. G. Macdiarmid, J. C. Chiang, M. Halpern, W. S. Huang, S. L. Mu, L. D. Nanaxakkara, S. W. Wu, S. I. Yaniger, Polyaniline: Interconversion of Metallic and Insulating Forms *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 1985 ;121 : 173.180.
- [155] A. Ray, G. E. Asturias, D. L. Kershner, A. F. Richter, A. G. MacDiarmid, and A. J. Epstein. Polyaniline: Doping, structure and derivatives, *Synth. Met.* 1989; 29(1):141–150.
- [156] A. Wu, E. C. Venancio, and A. G. Mac Diarmid, Polyaniline and polypyrrole oxygen reversible electrodes, *Synth. Met.* 2007; 157(6–7): 303–310.
- [157] J. Yano and S. Yamasaki, —Three-color electrochromism of an aramid film containing polyaniline and poly (o -phenylenediamine), *Synth. Met.* 1999; 102 (1–3): 1157.
- [158] A. C. Anbalagan, S. N. Sawant. Anbalagan, Brine solution-driven synthesis of porous polyaniline for supercapacitor electrode application. *Polymer* 2016; 87: 129-137.
- [159] J. Mu, G. Ma, H. Peng, J. Li, K. Sun, Z. Lei, Facile fabrication of self-assembled polyaniline nanotubes doped with d-tartaric acid for high-performance supercapacitors. *Journal of power sources*, 2013; 242: 797.
- [160] Y. Kaminorz, E. Smela, T. Johansson, L. Brehmer, M. R. Andersson, O. Inganäs, *Synth. Met.* 2000; 113: 103.
- [161] J. Roncali, Conjugated poly (thiophenes): synthesis, functionalization, and applications. *Chemical reviews*, 92(4); 1992; 92: 711-738.

- [162] W. E. Price, A. Mirmohseni, C. O. Too, G. G. Wallace, H. Zhao, "Intelligent Membranes", in Encyclopedia of Polymeric Materials, B. Raton (Ed.); CRC press, 1996 : 3274.
- [163] R. Sugimoto, S. Takeda, H. B. Gu, K. Yoshino, Chem. Express. 1986; 1: 635.
- [164] A. Yasuda and T. Shimidzu, Chemical and electrochemical analyses of polyaniline prepared with FeCl<sub>3</sub>. Synthetic Metals, 1993; 61 (3): 239-245.
- [165] Y. Cao, A. Andreatta, A. J. Heeger, & P. Smith, Influence of chemical polymerization conditions on the properties of polyaniline. Polymer, 1989 ; 30 (12): 2305-2311.
- [166] N. ElKamchi, Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline Application à la réalisation d'un microcapteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku, thèse de doctorat, Université Lille 1 science et technologie. 2012.
- [167] Y. Geng, J. Li, Z. Sun, X. Jing & F. Wang, Polymerization of aniline in an aqueous system containing organic solvents. Synthetic Metals, 1998; 96(1): 1-6.
- [168] P.N. Adams, D. C. Apperley, A. P. Monkman, A comparison of the molecular weights of polyaniline samples obtained from gel permeation chromatography and solid state <sup>15</sup>N n.m.r. spectroscopy. Polymer, 1993; 34(2):328-332.
- [169] A. M. Kenwright, W. J. Feast, P. Adams, A. J. Milton, A. P. Monkman, & B. J. Say, et al, Solution-state carbon-13 nuclear magnetic resonance studies of polyaniline. Polymer, 1992; 33(20): 4292-4298.
- [170] D.M. Mohilner, R.N. Adams and W.J. Argersinger, Investigation of the Kinetics and Mechanism of the Anodic Oxidation of Aniline in Aqueous Sulfuric Acid Solution at a Platinum Electrode. J. Am. Chem. Soc. 1962; 84 (19):3618-3622.
- [171] C. D. Dimitrakopoulos, D. J. Mascaró, Organic thin-film transistors: A review of recent advances, IBM Journal of Research and Development. 2001; 45: 11.
- [172] F. Guan, M. Chen, W. Yang, J. Wang, R. Zhang, S. Yang & Q. Xue, Fabrication of patterned polyaniline microstructure through microcontact printing and electrochemistry. Applied Surface Science, 2004; 230(1-4): 131-137.
- [173] G. Zotti, S. Cattarin, N. Comisso, Cyclic potential sweep electropolymerization of aniline: The role of anions in the polymerization mechanism. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1988; 239(1-2): 387-396.
- [174] M. Breitenbach, K. H. Heckner, Elektrochemische untersuchungender bildung und eigenschaften von polyanilinfilmern auf platin und kohleelektroden. Journal of Electroanalytical Chemistry. 1973 ; 43(2):267-286.

- [175] A. Airoudj, Thèse de Doctorat, Etude de guides d'onde polymères fluorés par voie plasma et développement de nouveaux capteurs photoniques à base de polyaniline. Le Mans, 2007.
- [176] N. Harfouche, Electrodeposition de revêtements composites à base de polyaniline pour des applications de batterie Lithium-ion et de protection contre la corrosion. Thèse de Doctorat. Université de Toulon; Université Ferhat Abbas –Sétif. 2016.
- [177] S. Mekdad, M. Bennani, Naciri, et H. Ahlafi, Elaboration d'un nanomatériau à partir d'une cellulose microcristalline et d'une Hydrotalcite  $Mg_2AlCO_3$  (Elaboration of a nanomaterial from microcrystalline cellulose and a Hydrotalcite  $Mg_2AlCO_3$ ). *Journal of Materials and Environmental Science*. 2014 ; 5 : 2236-2243.
- [178] N. Festin, Elaboration d'actionneurs et capteurs polymères et intégration dans des systèmes de perceptions biomimétiques. Thèse de doctorat, Université de Cergy Pontoise, 2012.
- [179] F. Bendimerad, Caractéristiques de blindage électromagnétique d'une couche de 3, 4 ethylènedioxythphène associé à la Maghnite et au Sodium, 2019 : 17-11.
- [180] S. Sahli, and M. Tabellout, Contribution à l'étude des propriétés électriques dans les matériaux hétérogènes. 2011.
- [181] N. El Kamchi, Synthèse et propriétés électroniques de nanocomposites à base de Polyaniline: application à la réalisation d'un micro capteur organique électronique d'ammoniac et au blindage électromagnétique dans les bandes X et Ku, Lille 1. 2012.
- [182] C. Vanga Bouanga, Elaboration et caractérisation de composites polymères conducteurs, Le Mans. 2010.
- [183] S. Komarneni, N. Kozai, R. Roy: Novel function for anionic clays: selective transition metal cation uptake by diadochy. *Journal of Materials Chemistry*. 1998; 8 (6) : 1329-1331
- [184] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. Deroy, 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*. 2000; 10(4): 1007-1011.
- [185] S-L Wang, P-CH. Wang: In situ XRD and ATR-FTIR study on the molecularorientation of interlayer nitrate in Mg/Al- layered double hydroxides in water. *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*. 2007; 292: 131-138.
- [186] Q. Hu, Z. Xu, SH. Qiao, F. Haghseresht, M. Wilson, Q. Lu G. A novel color removal adsorbent from heteroagulation of cationic and anionic clays. *Journal of Colloid and Interface Science*. 2007; 308: 191-199.

- [187] W. T. Reichle A nionic clay minerals. Chem.Tech, 1986; 16: 58-63.
- [188] V. Rives, Ulibarri M. A., Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compound and oxometalates. Coord. Chem. Rev. 1999; 181: 61–120.
- [189] B. Gregoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de Doctorat, France: Université de Lorraine (Nancy). 2012: 309.
- [190] J. Rocha, M. Del Arco, V. Rives, M. A. Ulibarri: Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and  $^{27}\text{Al}$  MAS NMR study. Journal of Materials Chemistry, 1999; 9(10): 2499-2503.
- [191] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, M. Van Der Pers: Memory Effect of Activated Mg– Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and GasPhase Reconstruction. Chemistry - A European Journal, 2007; 13(3): 870-878.
- [192] J. H. Schulman , W. Stoeckenius, L.M. Prince, Mechanism of formation and structure of micro emulsions by electron microscopy, J. Phys. Chem. 1959 ;63 :1677–1680.
- [193] I. Danielsson, B. Lindman, The definition of a micro emulsion, Colloids and Surfaces 1981; 3: 391–392.
- [194] C. Tiarn, Etudes de l'élimination du 2,4, 5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles. Thèse magister. Algérie: Université Ferhat Abass (Sétif), 2010.
- [195] 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 B, 2005; 125:89-95.
- [196] Y. You, H. Zhao, F. Vance George Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. Colloids and surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 2002; 205(3): 161-172.
- [197] T. Hibino, Y. Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima: Decarbonation Behavior of Mg-Al- $\text{CO}_3$  Hydrotalcite-like Compounds during Heat Treatment. Clays and Clay Minerals, 1995; 43(4): 427–432.
- [198] A Seubert & A. Klingenberg, Sulfoacylated macroporous polystyrene-divinylbenzene: a new type of cation exchanger for the analysis of multivalent metal cations. Journal of Chromatography A, 1997; 782(2), 149-157.

*Partie B*  
*Etude Expérimentale*

### I.1.Introduction

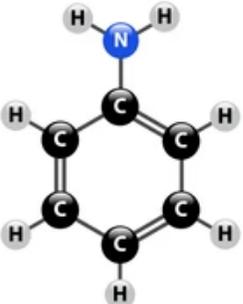
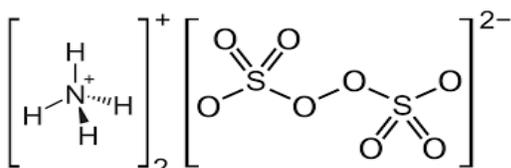
La compréhension, des phénomènes d'adsorption et de transfert des polluants dans le charbon actif (PPSH, PPSOH), le nanocomposite PANI@PPSH et les hydroxydes doubles lamellaires HDLs, nécessite une connaissance précise de la composition de ces adsorbants étudiés. Cette connaissance devrait permettre à terme d'établir des relations entre la composition des adsorbants et leur comportement vis-à-vis des polluants étudiés. Ainsi, dans ce travail, diverses méthodes physicochimiques ont été employées dans le but d'assurer une caractérisation la plus fine possible des charbons actifs, le nanocomposite et HDLs étudiées.

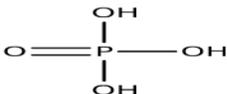
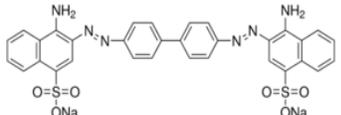
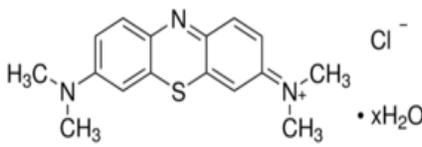
Les techniques expérimentales utilisées sont les suivantes : microscopie électronique à balayage (MEB), la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie de photoélectrons X (XPS), l'ultraviolet (UV-Vis) et l'infrarouge (FTIR), l'Analyse thermique gravimétrique (ATG).

### I.2.Produits utilisés

Le tableau 9 ci-dessous récapitule les produits chimiques utilisés dans le présent travail.

**Tableau 9:** Tableau des produits chimiques utilisés.

<p><b>Aniline</b> (sigma-Aldrich)</p> 	<p><b>Formule brute:</b> C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>NH<sub>2</sub></p> <p><b>Forme :</b> liquide</p> <p><b>Masse molaire:</b> M= 93.12 g/mol</p> <p><b>Densité:</b> 1,02 g/L</p> <p><b>Point de fusion :</b> -6 °C</p> <p><b>Point d'ébullition :</b> 184 °C</p> <p><b>Solubilité :</b> dans l'eau à 20,34 g/L, miscible dans l'éthanol et l'acétone.</p>
<p><b>Persulfate d'Amonium</b> (Merck)</p> 	<p><b>Formule chimique :</b> (NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub></p> <p><b>Forme :</b> solide</p> <p><b>Masse molaire :</b> M = 228.202g/mol.</p> <p><b>Pureté (p%) :</b> 98 %.</p>

<p><b>L'Acide phosphorique</b>(Merck)</p> 	<p><b>Formule chimique</b> : <math>H_3PO_4</math></p> <p><b>Forme</b> : liquide</p> <p><b>Masse molaire</b> : <math>M = 98.00\text{g/mol}</math>.</p> <p><b>Densité</b>: <math>1.71\text{ g/L}</math> (<math>20\text{ }^\circ\text{C}</math>)</p> <p><b>Pureté (p%)</b> : <math>\geq 85.0\%</math></p>
<p><b>Sodium hydroxide</b> ( Merck)</p>	<p><b>Formule chimique</b> : <math>NaOH</math></p> <p><b>Forme</b> : solide (pellets)</p> <p><b>Masse molaire</b> : <math>M = 40\text{ g/mol}</math>.</p> <p><b>Pureté (p%)</b> : <math>37\%</math>.</p>
<p><b>Rouge Congo</b> (sigma Aldrich)</p> 	<p><b>Formule chimique</b> : <math>C_{32}H_{22}N_6Na_2O_6S_2</math></p> <p><b>Forme</b> : poudre rouge</p> <p><b>Masse molaire</b> : <math>M = 696.66\text{ g/mol}</math>.</p> <p><b>Pureté (p%)</b> : <math>\geq 35\%</math>.</p>
<p><b>Bleu de méthylène</b> (sigma Aldrich)</p> 	<p><b>Formule chimique</b> : <math>C_{16}H_{18}ClN_3S \cdot xH_2O</math></p> <p><b>Forme</b> : poudre noire</p> <p><b>Masse molaire</b> : <math>M = 319.85\text{g/mol}</math>.</p> <p><b>Pureté (p%)</b> : <math>\geq 82\%</math>.</p>
<p><b>hydroxide d'Ammonium</b>(Merck)</p>	<p><b>Formule chimique</b> : <math>NH_4OH</math></p> <p><b>Forme</b> : liquide</p> <p><b>Masse molaire</b> : <math>M = 35.046\text{g/mol}</math>.</p> <p><b>Densité</b>: <math>0.892 - 0.910\text{g/L}</math> (<math>20\text{ }^\circ\text{C}</math>)</p> <p><b>Pureté (p%)</b> : <math>25\%</math></p>
<p><b>Ethanol</b> (Merck)</p>	<p><b>Formule chimique</b> : <math>C_2H_5OH</math></p> <p><b>Forme</b> : liquide</p> <p><b>Masse molaire</b> : <math>M = 46.07\text{g/mol}</math>.</p> <p><b>Densité</b>: <math>1.59\text{g/L}</math> (<math>20\text{ }^\circ\text{C}</math>)</p> <p><b>Pureté (p%)</b> : <math>96\%</math></p>

<b>Nitrate de Plomb</b> (Riedel De Haen)	<b>Formule chimique</b> : $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 331.2 \text{ g/mol}$ .
<b>Nitrate de Cadmium</b> (Riedel De Haen)	<b>Formule chimique</b> : $\text{Cd}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 308.48 \text{ g/mol}$ .
<b>Acetate de Sodium</b> (Riedel De Haen)	<b>Formule chimique</b> : $\text{CH}_3\text{COONa}$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 82,033 \text{ g/mol}$ .
<b>Acide acétique</b> (Panreac)	<b>Formule chimique</b> : $\text{CH}_3\text{COOH}$ <b>Forme</b> : liquide <b>Masse molaire</b> : $M = 60,052 \text{ g/mol}$ . <b>Densité</b> : $0.892 - 0.910 \text{ g/L}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) <b>Pureté (p%)</b> : 25 %
<b>Chlorure De Fer</b> (Merck)	<b>Formule chimique</b> : $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 270.30 \text{ g/mol}$ .
<b>Chlorure De Nickel</b> (Merck)	<b>Formule chimique</b> : $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 237.69 \text{ g/mol}$ .
<b>Carbonate De Sodium</b> (BioChem)	<b>Formule chimique</b> : $\text{Na}_2\text{CO}_3$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 105,98 \text{ g/mol}$ .
<b>Acide chlorhydrique</b> (Riedel-de Haën)	<b>Formule chimique</b> : $\text{HCl}$ <b>Forme</b> : liquide <b>Masse molaire</b> : $M = 36,46 \text{ g/mol}$ . <b>Densité</b> : $0.892 - 0.910 \text{ g/L}$ ( $20^\circ\text{C}$ ) <b>Pureté (p%)</b> : 35 %
<b>Xylénol orange</b> (Sigma Aldrich)	<b>Formule chimique</b> : $\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$ <b>Forme</b> : Solide <b>Masse molaire</b> : $M = 672.65 \text{ g/mol}$ .

## D'autres Produits

L'eau distillée utilisée pour la préparation des solutions et pour la purification des manocomposites est obtenue par une distilleuse Elel-Lab-eau purlab Ultra

### I.3. Description des expériences

#### ➤ Préparation des charbons actifs

Pour cette étude, on fait deux préparations (voir le chapitre II)

-charbon actif activé par l'acide  $H_3PO_4$  : **PPSH**

- charbon actif activé par la base NaOH : **PPSOH**

#### ➤ Synthèses des nanocomposites par polymérisation

Pour cette étude, on fait une synthèse (voir le chapitre II):

- la synthèse de nanocomposite polyaniline/charbon actif : **PANI@PPSH**

#### ➤ Synthèses des matériaux hybrides

Pour cette étude, deux synthèses ont été réalisées (voir le chapitre II):

-la synthèse de HDL par Co précipitation : Ni-Fe-CO<sub>3</sub>-LDH

-Synthèses du HDL greffé : Ni-Fe@ATP

### I.4 Techniques des caractérisations des matériaux

Pour pouvoir caractériser nos produits, nous avons fait appel à des techniques d'analyses : DRX, XPS, IR, BET, MEB, ATG.

#### I.4.1. Diffraction de rayons X (DRX)

##### I.4.1.1. Généralités

La diffraction des rayons X est liée à certains des grands noms de la physique tels Röntgen le découvreur de ce rayonnement électromagnétique en 1895, Bragg, Laue, Debye, Scherrer, Miller et tant d'autres noms qui évoquent, une loi physique découverte ou une méthode expérimentale [1,2].

La diffraction des rayons X des composés réduits en poudre (dite "diffraction X sur poudre") est utilisée couramment pour la caractérisation des solides. La DRX est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide. Elle fournit au foie des informations concernant la texture et le degré de cristallinité du matériau [3].

### I.4.1.2. Principe

Le principe de DRX consiste à envoyer un rayonnement de longueur d'onde  $\lambda$  compris entre 0,1 et 10 nm sur un échantillon de poudre solide orienté ou non. Les rayons X sont diffusés sans perte d'énergie par les électrons, ce rayonnement diffusé pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. Les conditions de diffraction d'un rayonnement X par une famille de plans réticulaires sont définies par la loi de Bragg :

$$n \cdot \lambda = 2d \sin \theta \quad (1)$$

Où,

$n$  : Nombre entier désignant l'ordre de la réflexion.

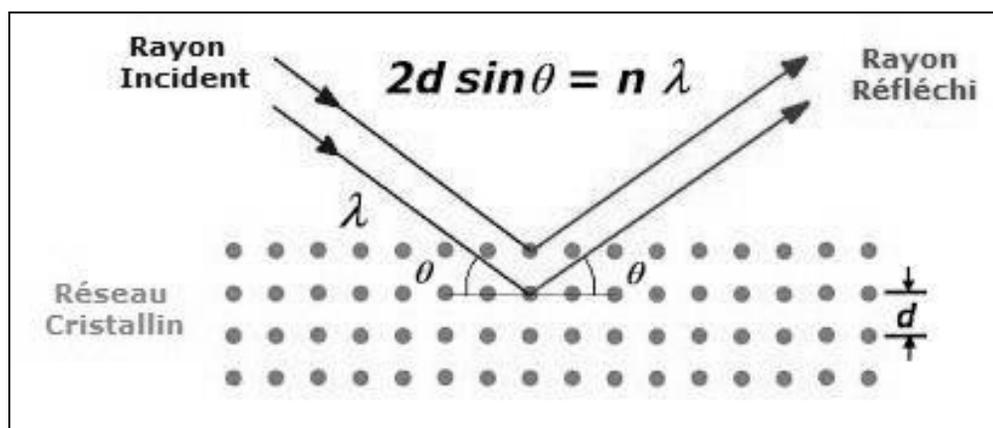
$\lambda$  : Longueur d'onde du rayonnement X (nm).

$d$  : Distance entre les plans réticulaires d'une même famille désignée conventionnellement par les indices de Miller  $h, k, l$ , (A).

$\theta$  : Angle de diffraction ( $^\circ$ ).

Le spectre de diffraction X d'un composé cristallisé a les caractéristiques suivantes:

- La valeur des  $d$  dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes),



**Figure 42:** Schéma de diffraction des rayons X par une famille de plans réticulaires.

Les mesures de diffraction des rayons X (XRD) de tous les matériaux ont été obtenus sur appareil de l'instrument Bruker- Apex -CCD dans la gamme  $2\theta$  de  $0,2^\circ$ - $70^\circ$  à une vitesse de balayage de  $10^\circ \text{ min}^{-1}$  en utilisant la source de rayonnement X Cu-K $\alpha$ .

## **I.4.2. Spectrométrie à photoélectrons X "XPS"**

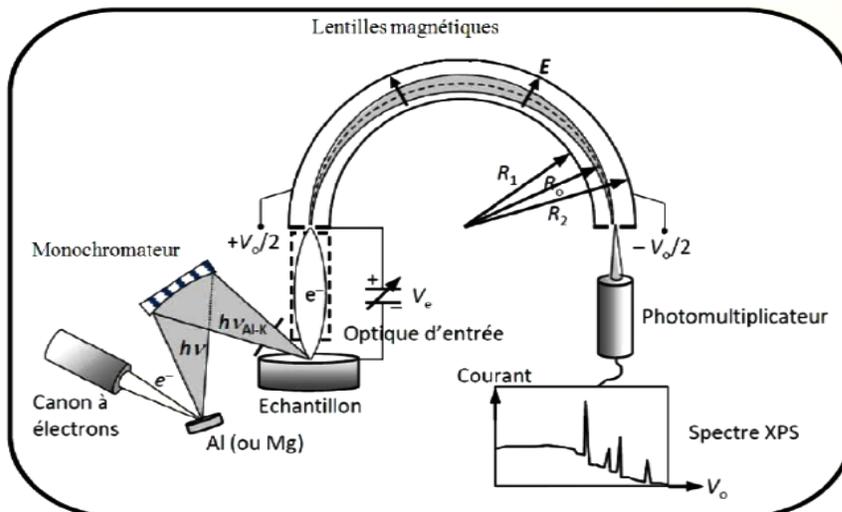
### **I.4.2.1. Généralités :**

La spectrométrie de photoélectrons induits par rayons X (X-ray Photoelectron Spectroscopy, XPS) est une méthode de spectrométrie photo électronique qui implique la mesure des spectres de photoélectrons induits par des photons de rayon X. cette technique est largement utilisé dans la caractérisation de la surface d'un solide variant du  $\mu\text{m}^2$  au  $\text{mm}^2$ , dont la profondeur d'analyse est comprise entre 1 et 10 nm.

Sur la base de l'effet photoélectrique, la technique consiste à déterminer l'énergie cinétique des électrons qui sont photo émis du même matériau lorsqu'il est irradié avec un faisceau ionisants de rayons X. L'énergie cinétique des électrons est caractéristique de l'énergie de chaque niveau électronique et donc de la nature de l'atome d'émission [4].

### **I.4.2.2.Principe**

L'échantillon est placé dans une chambre d'analyse qui est sous ultra vide. Cet ultra vide permet d'augmenter le libre parcours moyen des photoélectrons tout en évitant le risque de contamination de la surface à analyser. L'échantillon est ensuite bombardé par un faisceau de rayons X issu du monochromateur. Des photoélectrons vont être alors émis du matériau et vont être ensuite canalisés vers le détecteur spectroscopique (photomultiplicateur) grâce aux différentes lentilles électromagnétiques. A partir de ces photoélectrons, la composition chimique du matériau peut alors être identifiée [5].



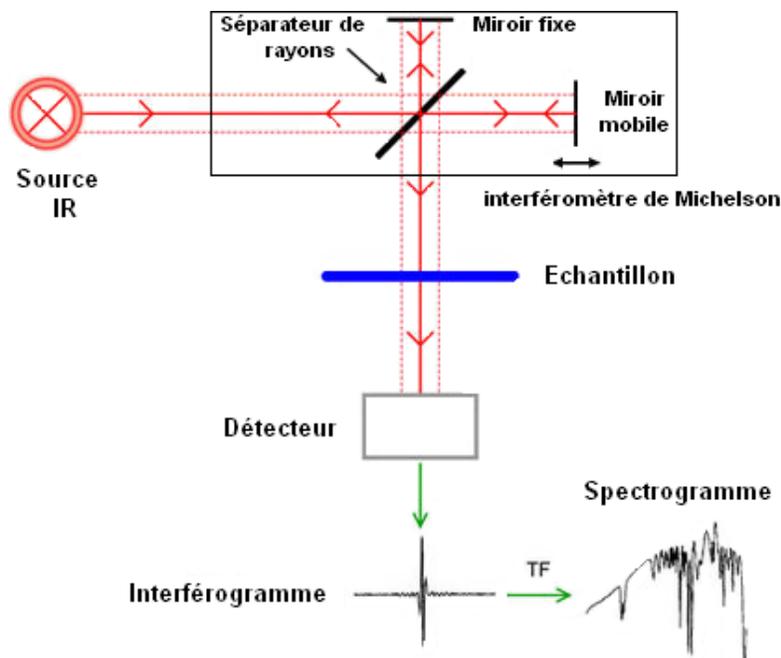
**Figure 43 :** Représentation schématique d'un spectromètre à photoélectrons XPS [5].

La spectroscopie photoélectronique à rayons X (XPS) a été enregistrée à l'aide du VGMicrotech Multilab-3000Electron.

### I.4.3. Spectrométrie infrarouge

#### I.4.3.1. Généralités

La spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (FTIR) est une méthode d'analyse structurale complémentaire à la diffraction des rayons X. L'absorption infrarouge (IR) est le résultat d'un changement dans les états de vibration et de rotation d'une liaison moléculaire. Elle permet de montrer la présence de groupements atomiques spécifiques dans une phase donnée. C'est donc un excellent moyen de détecter des composés organiques et des structures minérales [6]. Généralement, L'interprétation des spectres est empirique et consiste à comparer des résultats obtenus avec ceux de la bibliographie. Elle est basée principalement sur l'analyse des spectres IR de molécules isolées.



**Figure 44** : Schéma de principe de l'analyse par spectroscopie d'absorption infrarouge

#### I.4.3.2. Principe

La molécule peut être représentée comme un ensemble d'atomes liés entre eux par des liaisons chimiques. Sous l'effet de l'agitation thermique; les molécules vont être animées de mouvements de translation, de rotation et de vibrations en ce qui concerne leurs liaisons chimiques. Ces vibrations se produisent à des fréquences différentes selon la nature des liaisons ainsi que de leur environnement. Le principe de la spectroscopie infrarouge (FTIR) repose sur l'absorption d'une partie du rayonnement polychromatique envoyé, par les molécules dans la région de l'infrarouge du spectre électromagnétique et sur la conversion de cette absorption en vibration moléculaire. Cette absorption correspond précisément aux liaisons présentes dans la molécule. Avec un spectromètre, cette absorption du rayonnement infrarouge par le matériau de l'échantillon est mesurée en fonction de la longueur d'onde (sous la forme de nombres d'onde, typiquement de 4000 à 600  $\text{cm}^{-1}$ ). Le résultat est un spectre qui donne une "empreinte chimique" distinctive qui peut être utilisée pour visualiser et identifier des échantillons organiques et inorganiques.

Le spectre infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR) a été réalisé par le spectromètre Bruker-Inc. modèle-Alpha entre 400-4000  $\text{cm}^{-1}$ .

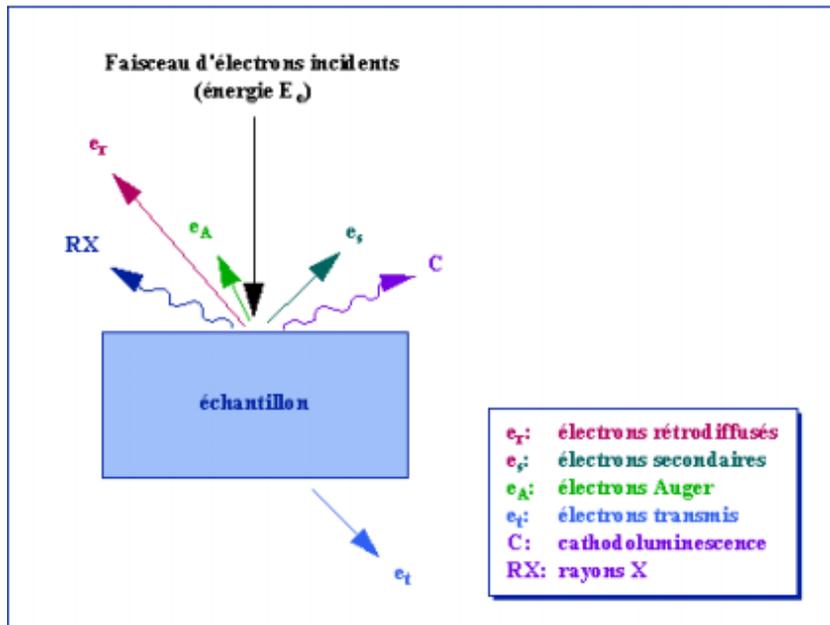
### **I.4.4. Microscopie électronique à balayage "MEB"**

#### **I. 4.4. 1. Généralités**

La microscopie électronique à balayage (MEB ou SEM pour Scanning Electron Microscopy en anglais) est une technique de microscopie pour l'étude des matériaux. Elle permet d'étudier l'état de surface des matériaux par observation directe des images et d'en déduire la rugosité de la surface, à la différence de technique utilisée précédemment qui nécessitent une exploitation des données.

#### **I.4.4.2. Principe**

Le principe de cette méthode repose sur l'interaction entre le faisceau d'électrons et l'échantillon, qui génère des électrons secondaires de faible énergie qui sont accélérés vers un détecteur d'électrons secondaires pour amplifier le signal. Chaque point d'action correspond à un signal électrique. L'intensité de ce signal électrique dépend à la fois de la nature de l'échantillon au point d'impact qui détermine le rendement électronique secondaire et de la topographie de l'échantillon au point considéré. Ainsi, en balayant le faisceau sur l'échantillon, une carte de la zone balayée peut être obtenue [7]. La sonde électronique fine est produite par un canon à électrons qui joue le rôle d'une source réduite par des lentilles électroniques qui jouent le même rôle vis-à-vis du faisceau d'électrons que des lentilles conventionnelles, photoniques dans un microscope optique. Des bobines disposées selon les deux axes perpendiculaires à l'axe du faisceau et parcourues par des courants synchronisés en permettent de soumettre la sonde à un balayage du même type que celui de la télévision. Les lentilles électroniques, généralement des lentilles magnétiques, et les bobines de balayage forment un ensemble appelé colonne d'électrons. L'image de l'échantillon apparaît sur l'écran phosphorescent du tube cathodique et peut être enregistrée sur une pellicule photographique [8].



**Figure 45 :** Représentation schématique de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la Surface d'un échantillon.

La morphologie des adsorbant et leur surface ont été observée par un microscope électronique à balayage (MEB) de type JEOL -JEM-2010

## I.4.5. L'analyse thermo gravimétriques (ATG)

### I.4.5. 1. Généralités

L'analyse thermo gravimétriques (ATG) consiste à déterminer la quantité de masse perdue d'un échantillon en fonction de la température dans une atmosphère contrôlée. Les avantages de Cette méthode sont plusieurs tels que : simple, rapide et surtout reproductible. De plus, l'analyse ne nécessite qu'une dizaine de milligrammes.

Par conséquent, l'ATG mesure la variation de poids (gain ou perte) des matériaux. Elle est utilisée pour caractériser à la fois les produits minéraux et organiques tels que les polymères et fournir des informations importantes qui peuvent être exploitées pour la sélection des matériaux, la prédiction des performances des produits finaux et l'amélioration de leur qualité [9].

### I.4.5.2.Principe

Au cours de la manipulation, il existe plusieurs réactions qui se produisent à différentes températures lors de la décomposition du matériau.

Pour mieux comprendre, en conditions dynamiques, l'évolution de la structure en fonction du temps et de la température, certaines grandeurs doivent être déterminées.

La perte de masse au temps  $t$  est donnée par :

- Le degré d'avancement  $\alpha$  : 
$$a = \frac{(m_0 - m_t)}{(m_0 - m_f)} \quad (2)$$

Avec:  $m_0$  : la masse initiale.

$m_t$  : la masse à un instant  $t$ .

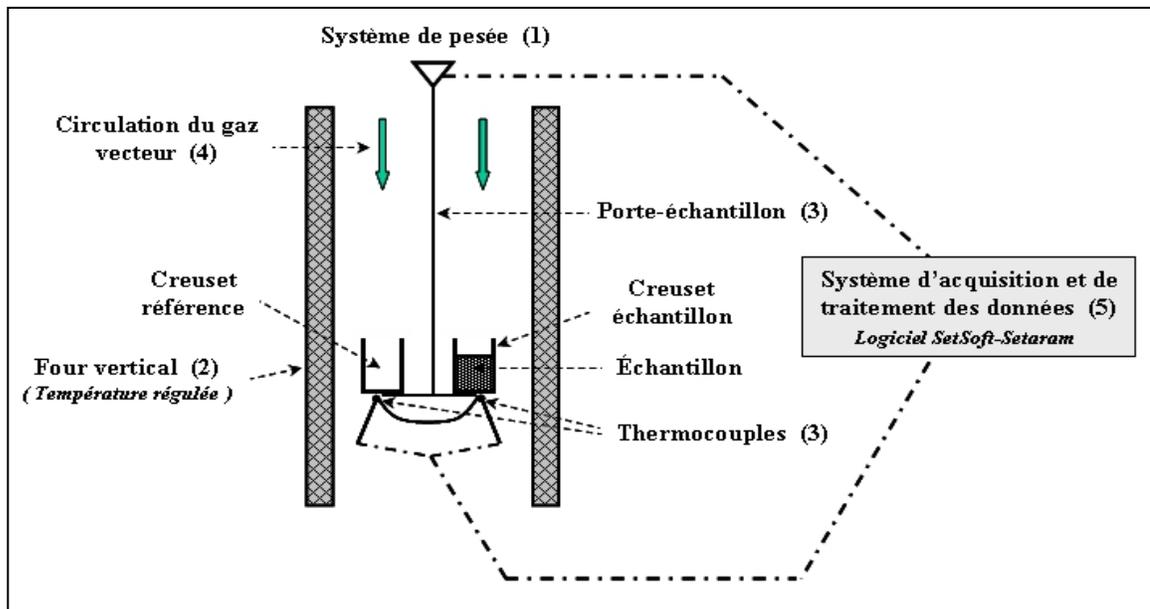
$m_f$  : la masse finale.

- Le pourcentage de la perte de masse  $m \% = \left(\frac{m_t}{m_0}\right) * 100 \quad (3)$

Des courbes caractéristiques de gravité thermique sont données pour des matériaux et des composites chimiques spécifiques en raison de réactions physico-chimiques spécifiques se produisant au-dessus de températures ambiantes et de vitesses de chauffage spécifiques.

L'échantillon à analyser a été placé dans le creuset échantillon alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. Le four commence à chauffer, l'élévation de température peut s'effectuer de la température ambiante jusqu'à 1500°C suivant une rampe de 10°C par minute. Cette technique permet de détecter les événements thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C.

Cette méthode est appliquée pour la mesure de température de dégradation et afin de déterminer la stabilité thermique d'un matériel [10].



**Figure 46:** Schéma de principe d'ATG

L'analyse thermogravimétrique (TGA) a été réalisée avec un instrument Hitachi STA7200 pour définir la stabilité thermique des adsorbants.

#### I.4.6. Détermination de la surface spécifique par la méthode Brunauer, Emmett et Teller (BET)

##### I.4.6. 1. Généralités

La méthode consiste à déterminer le volume d'azote liquide nécessaire pour former une monocouche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon. Le principe est basé sur une théorie d'adsorption isotherme en multicouches de gaz qui a été développée par Braunauer, Emmett et Teller en 1938.

##### I.4.6. 2. Principe

La mesure de l'aire massique des matériaux est déduite de la quantité de gaz nécessaire pour former une couche mono moléculaire adsorbée sur la surface de l'échantillon [11]. L'aire occupée par chaque molécule de gaz étant connue, l'aire de l'échantillon est donné par:

$$S_{\text{BET}} = N_m \times S \quad (4)$$

**N<sub>m</sub>**: le nombre de molécules nécessaires pour former une mono couche complète.

**S** : l'aire occupée par une molécule.

Les isothermes BET des matériaux ont été obtenues à partir d'un système Autosorb-6-Quantachrome à la température de N<sub>2</sub> liquide (77 K). En conséquence, l'adsorption de N<sub>2</sub> est

fondamentale pour obtenir les données sur le volume total de micropore (VDR) en utilisant la loi Dubinin\_Radushkevich (DR) et pour calculer la surface spécifique selon l'équation BET (SBET)

### I.4.7. Spectrophotométrie UV-Visble

#### I. 4.7. 1 Généralités

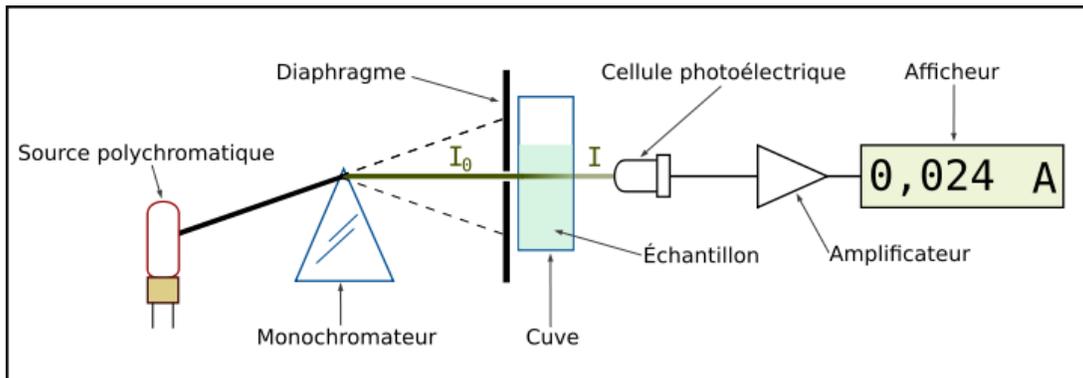
La spectrophotométrie UV-visible est une technique analytique fondée sur l'étude du changement de l'intensité de la lumière traversant une solution colorée, le domaine d'application est compris entre 200 et 800 nm tel que la région de l'ultraviolet (200 - 400 nm), visible (400 -800 nm), en effet pour pouvoir déterminer les concentrations des substances absorbantes [12].

La spectroscopie UV-Visible permet d'accéder qualitativement à des renseignements quant à la nature des liaisons présentes au sein de l'échantillon mais également de déterminer quantitativement la concentration d'espèces absorbant dans ce domaine spectral. Non destructive et rapide, cette spectroscopie est largement répandue en travaux pratiques de chimie ainsi qu'en analyse chimique ou biochimique [13].

Le domaine spectral de l'UV-Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

#### I.4.7.2.Principe

Le spectrophotomètre est un appareil permettant de mesurer l'absorption d'une solution pour différentes longueurs d'onde. Pour cela, passez à travers un faisceau de longueur d'onde sélectionnée à travers un réservoir contenant la solution à étudier.



**Figure 47 :** Schéma de principe la spectroscopie UV-Visible [14].

Les molécules de la solution absorbent plus ou moins de rayons lumineux et l'absorption de la longueur d'onde est définie.

La concentration pourra être déterminée à partir de la courbe d'étalonnage qui suit l'équation de Beer-Lambert.

### I.4.7.3. Loi de Beer-Lambert

Lorsqu'un faisceau de rayonnement est monochromatique incident d'intensité  $I_0$  traverse une substance colorée. On observe une absorption d'énergie de sorte que l'intensité du faisceau émergent  $I$  est plus faible. Cette absorption monochromatique répond à la loi de Beer-Lambert qui s'exprime sous la forme [14] :

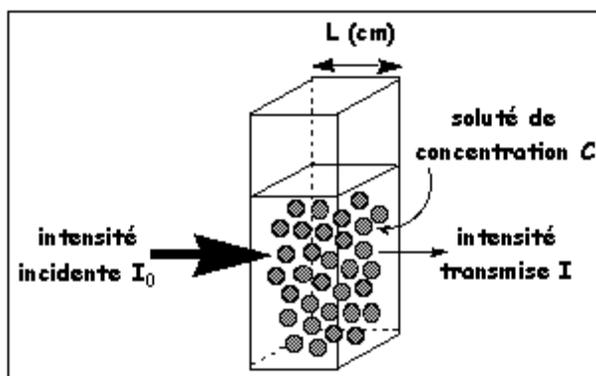


Figure 48 : Principe de la loi de Beer Lambert.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = k \times L \times c \quad (5)$$

**Avec:**

**A** : Absorbance.

**$I_0$** : Intensité initiale de la lumière traversée.

**I** : Intensité de la lumière transmise.

**K**: Coefficient spécifique d'absorption massique dépendant du composé et de la longueur d'onde considérée ( $L \cdot cm^{-1} \cdot g^{-1}$ ).

**C**: Concentration massique du composé dosé (g/L).

**L**: Epaisseur de la cuve (cm).

- L'intensité des radiations transmises est donnée par la loi de Beer - Lambert

$$A = \varepsilon \times L \times C \quad (6)$$

**Avec:**

**$C = c/M$**  : Concentration de l'espèce absorbante (mol/L)

**l** : Epaisseur de la cuve (cm)

**M** : Masse molaire ( $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

**$\epsilon = M \cdot k$**  : Coefficient spécifique d'absorbance molaire ( $\text{L}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

Le coefficient  $\epsilon$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. Des écarts par rapports à cette loi peuvent se produire, à cause des interactions moléculaires, des formations de complexes, ou encore à une insuffisance de résolution ou à des problèmes instrumentaux [14,15].



**Figure 49:** Appareil de spectrophotomètre UV-Visible

Les analyses d'absorbances se fait au niveau de laboratoire de génie de procédé faculté de technologie université de Saida et l'instrumentation UV-Visible utilisé est UVmini 1240 SHIMADZI.

## I.5. Protocole expérimentale d'adsorption du colorant

### I.5.1. Préparation des solutions de colorant

Nous avons préparé une solution mère de concentration de 50 mg/L de colorant Rouge Congo et bleu de méthylène par dissolution de 0.025 g de chaque colorant dans un volume précis de 500 mL d'eau distillée pour réaliser les différentes expériences d'adsorption de chaque colorant sur les différents adsorbants.

La solution mère est diluée dans des volumes connus d'eau distillée pour préparer des solutions de concentrations désirées. Le pH des solutions préparées est de 6,6 et 6.25 pour les deux colorants RC et BM respectivement.

### I.5.2. Détermination de la longueur d'onde d'absorption maximale ( $\lambda_{\max}$ )

Pour déterminer la longueur d'onde maximale d'absorption ( $\lambda_{\max}$ ), a été faite par l'établissement du spectre visible d'un échantillon d'une solution de concentration de 50 mg/L en colorant. Le spectre obtenu est présenté dans la partie résultats et discussion.

### I.5.3. Vérification de la loi de Beer-Lambert

Nous avons mesuré à la longueur d'onde maximale, les absorbances des échantillons des solutions de colorant de différentes concentrations préparés à partir de la solution mère (50 mg/L) pour établir la courbe d'étalonnage.

### I.5.4. Calcul du rendement (R%) et la quantité adsorbée

Le calcul du rendement (R%) d'élimination en utilisant l'équation suivante :

$$R(\%) = \frac{(C_0 - C_{eq})}{C_0} \times 100 \quad (7)$$

La quantité du colorant fixée par gramme d'adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_{eq}) \times \frac{V}{m} \quad (8)$$

$q_e$  : la quantité fixée de colorant en mg par gramme d'adsorbant;

$C_0$  : les concentrations initiale (mg/L);

$C_{eq}$  : Concentration à l'équilibre en mg/L.

$V$  : le volume de la solution (L);

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

### **I.6. Etude de l'adsorption des colorants sur le charbon actif**

Cette étude consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de support et un volume déterminé d'adsorbat en solution de concentration connue.

Concernant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et la solution de colorant à l'équilibre. Ensuite, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : les concentrations initiales des colorants, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température du milieu. Ensuite, nous avons effectué les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos couples (colorants-adsorbant (**PPSH**, **PPSOH**, **PANI/PPSH**)).

#### **I.6.1. Cinétiques d'adsorption des colorants Rouge Congo et Bleu de Méthylène**

L'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention.

Pour estimer le temps d'équilibre de l'interaction entre les colorants et les différents adsorbants (**PPSH**, **PPSOH**, **PANI/AC**), nous avons procédé comme suit : 0.1 g d'adsorbant sont mis en contact avec 100 mL d'une solution de colorant à 20 mg/L et 10mg/L pour RC et BM respectivement. Les expériences d'adsorption ont été suivies pendant plus de 5 à 180 minutes pour les systèmes des différents adsorbants respectivement. En plus, la vitesse d'agitation est de 800 tours/min pour toutes les expériences.

#### **I.6.2. Influence de la masse**

Une concentration de 20 mg/L et 10mg/L en colorant pour RC et BM respectivement avec un volume de 100 mL sont mis en contact avec 0.1g d'adsorbant. La masse d'adsorbant a été varié entre 0.05g, 0.1g et 0.15 g

L'adsorption du colorant, a été suivie pour seulement trois types d'adsorbant **PPSH**, **PPSOH**, **PANI@PPSH**.

#### **I.6.3. Influence du pH**

L'influence du pH de la solution sur l'adsorption a été étudiée en utilisant différentes valeurs du pH : 2, 4, 6, 8, 10. Les expériences ont été réalisées en ajoutant 0.1 g (**PPSH**, **PPSOH**, **PANI@PPSH**) à 100 mL de la solution du rouge congo et bleu de méthylène à température constante 25 °C). Le pH du système eaux colorées - adsorbants a été ajusté aux valeurs désirées par l'addition de HCl (0.1M) pour acidifier ou de NaOH (0.1M) pour alcaliniser.

#### I.6.4. Influence de Température

Une concentration de 20 mg/L et 10 mg/L en colorant pour RC et BM respectivement avec un volume de 100 mL sont mis en contact avec 0.1 g d'adsorbant. La température des solutions a été variée entre 28, 35, 45, 55 °C.

#### II.6.5. Effet de la concentration

Une masse de 0.1 g de PPSH, PPSOH, PANI@PPSH ont été ajoutés à 100mL de chacune des solutions :

- Rouge Congo dont la concentration initiale est de 5, 10, 20, 30, 50, 100 mg/L.
- Bleu de Méthylène dont la concentration initiale est de 2, 5, 10, 20, 50 mg/L.

#### I.7. Etude de l'adsorption des métaux lourds sur NiFe@ATP-LDH

Cette étude est basée sur un dosage par spectrophotométrie UV-Visible qui consiste à mettre en contact, sous agitation pendant une durée déterminée, une masse de support et un volume déterminé d'adsorbant en solution de concentration connue. Après l'agitation on fait la séparation par centrifugation, puis on fait le dosage du cation :

Le protocole de dosage du Pb(II) et Cd(II) en milieu nitrate en utilisant Xylénol Orange (XO) comme agent complexant est le suivant:

- Volume de la solution de Pb(II) et Cd(II) à analyser = 1 mL,
- Volume de la solution de XO à ajouter = 1 mL,
- Volume de la solution tampon, de pH = 5.8, à ajouter = 2 mL,
- La mesure de l'absorbance est faite à  $\lambda_{\max} = 585$  nm pour le Pb(II) et  $\lambda_{\max} = 575$  nm pour le Cd(II)

Concernant notre travail, nous avons réalisé tout d'abord les cinétiques d'adsorption afin de déterminer le temps de contact entre le support et la solution de colorant à l'équilibre. Ensuite, l'étude de l'influence de divers paramètres expérimentaux tels que : les concentrations initiales des métaux, le temps de contact, la masse d'adsorbant, le pH initial de la solution et la température du milieu. Ensuite, nous avons effectué les isothermes d'adsorption dans le but d'évaluer la capacité d'adsorption à saturation de nos couples (cation-adsorbant (NiFe@ATP-LDH)).

**I.8. Régénération**

La performance de régénération d'un adsorbant est un facteur important pour les utilisations réelles, réduisant le coût et l'évaluation de l'adsorbant. L'étude de la réutilisation des adsorbants préparés a été réalisée par cycles successifs, en utilisant une solution aqueuse des colorants ou des ions métalliques. Après chaque processus d'adsorption, l'adsorbant chargé en polluant a été lavé avec de l'eau distillée plusieurs fois, séché et reconstitué pour les tests d'adsorption suivants.

**I.9. Conclusion**

Dans ce chapitre, nous avons énuméré les différents produits utilisés à la préparation des différents adsorbants (PPSH, PPSOH, PANI@PPSH, NiFe@ATP-LDH) et dans le protocole expérimental de l'étude d'adsorption de RC et BM par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH et Pb (II) et Cd(II) par NiFe@ATP-LDH, ainsi qu'une description des techniques de caractérisations des matériaux (DRX, IR, MEB, BET, ATG et XPS).

## II. 1. Introduction

Le chapitre II comprend deux parties expérimentales qui étaient effectués au niveau du Laboratoire d'études physico-chimiques, Département de Chimie, Faculté des Sciences Université Dr Moulay Taher-SAIDA

- La synthèse de charbon actif par  $H_3PO_4$  (PPSH), et charbon actif par NaOH (PPSOH).
- La synthèse de polyaniline/charbon actif par  $H_3PO_4$  (PANI@PPSH).
- La synthèse de HDL greffé par l'acide

Dans chaque partie, les produits obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes d'analyses : DRX, FTIR, XPS, MEB, BET, ATG.

## II.2. Synthèses effectuées

### II.2.1. Préparation Des Charbons Actifs

#### A. Site De Collecte

Les échantillons de fruits de figues de Barbarie, proviennent de la région d' Aouf - wilaya de Mascara (Algérie) Latitudes 35°05'52" Nord et Longitude 0°21'21" Est, situé à l'altitude de 651 m de la mer à environ 113 km à l'ouest d'Oran. Le climat de cette région est de type méditerranéen avec une tendance à la semi- aridité, Les changements de temps avec une irrégularité des chutes de pluies et l'absence des Vents marins, la présence des vents est fréquente, les chutes de pluies, se manifestent surtout à la fin de l'automne et au début du printemps. Alors cette région appartient à la zone humide.

#### B - Préparation De La Matière Première

Les graines de fruits de figues de Barbarie (The Seeds of Prickly Pear (**PPS**)) ont été collectées durant le mois d'août, dans une plantation située dans la région de Mascara à l'ouest de l'Algérie. Ces fruits ont été collectée soigneusement avec des gants car ils sont très épineux. En plus des fruits, le rassemble de cette fruits a été effectuée aussi dans la même région pour l'identification de la plante. Pour obtenir des graines de figue de barbarie, les fruits ont été lavés à l'eau courante pour éliminer les impuretés. Ensuite, ils sont épluchés pour récupérer la pulpe. Cette pulpe contient de nombreuses petites graines. Après avoir nettoyé, les graines sont séparées de la pulpe par l'utilisation de l'eau et des tamis à pores de plus en plus réduits en rinçant abondamment avec l'eau courante afin d'être sûrs d'éliminer tout le mucilage puis à l'eau distillée. Enfin, Ces graines sont séchées dans un endroit bien aéré à l'abri de la lumière.

## C. La Méthodologie De Préparation Du Charbon Actif A Partir Des Graines De Fruits De Figs De Barbarie PPS

### C.1.Pyrolyse

Avant de commencer le procédé de fabrication du charbon actif, Les graines de fruits de figes de Barbarie (The Seeds of Prickly Pear (PPS)) ont été lavées par l'eau et séchées, ces grains ont été calcinés. La carbonisation a été réalisée à une température de 450°C pendant deux heures pour permettre d'éliminer les impuretés relatives à la carbonisation, suivie d'une étape de refroidissement pendant 30 min [16]. Le produit obtenu sous forme de matière première (granule noire). Ensuite, les graines ont été broyées et tamis dans un tamiseur pour obtenir une poudre fine d'une taille comprise entre 30 et 70  $\mu\text{m}$  à l'aide d'un moulin de laboratoire (Fisher Bioblock Scientific).

### C.2.L'activation chimique

- **Activation par acide phosphorique**

L'activation chimique a été réalisée par plusieurs étapes tel que : en mélangeant le PPS (10 g) avec le  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (rapport pondéral 1:1), La suspension a été agitée pendant environ 180 minutes jusqu'à homogénéisation, après ça la solution a été filtrée et lavée avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le pH de l'eau devienne neutre [17]. Ensuite, le processus de carbonisation des matériaux a été effectué ; le PPS- $\text{H}_3\text{PO}_4$  est converti en carbone solide (PPSH). Cette carbonisation se produit en mettant 20 g de PPS- $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 110°C pendant 24 h. Les échantillons imprégnés ont été pyrolysés dans un four pendant 2 heures dans une atmosphère inerte à 450°C. L'échantillon de PPSH a été écrasé au mortier et tamisé à l'aide d'un tamis. Le produit final a été stocké dans des clips en plastique et des bouteilles en verre.

- **Activation par hydroxyde de sodium**

De même, l'échantillon de PPS prétraitée est mis en contact sous agitation magnétique avec une solution aqueuse de NaOH à une concentration de 1M en raison de 10 g de PPS pour 100 mL de solution. Un temps d'imprégnation (temps d'agitation) de 3 h a été expérimentés. Après agitation, les échantillons PPSOH sont filtrés puis mis à l'étuve à 105 °C pendant 24 h et sont ensuite refroidis pour attendre la carbonisation [18]. L'imprégnât a été mis au four dans un creuset en verre borosilicaté à une température de 450 °C pendant 2 heures. Avant d'être retirés du four, les échantillons de PPSOH ont été refroidit et broyée. Ensuite le lavage a été effectué avec l'eau distillée pour avoir un pH compris entre 6,5 et 7 puis séchage à l'étuve à 105 °C pour une durée de 24 h. Par la suite, le produit final nommé PPSOH a été stocké dans

des récipients en plastique ou en verre. Les étapes de la préparation du charbon active PPSH et PPSOH sont détaillées dans le schéma ci-dessous (Figure 50).

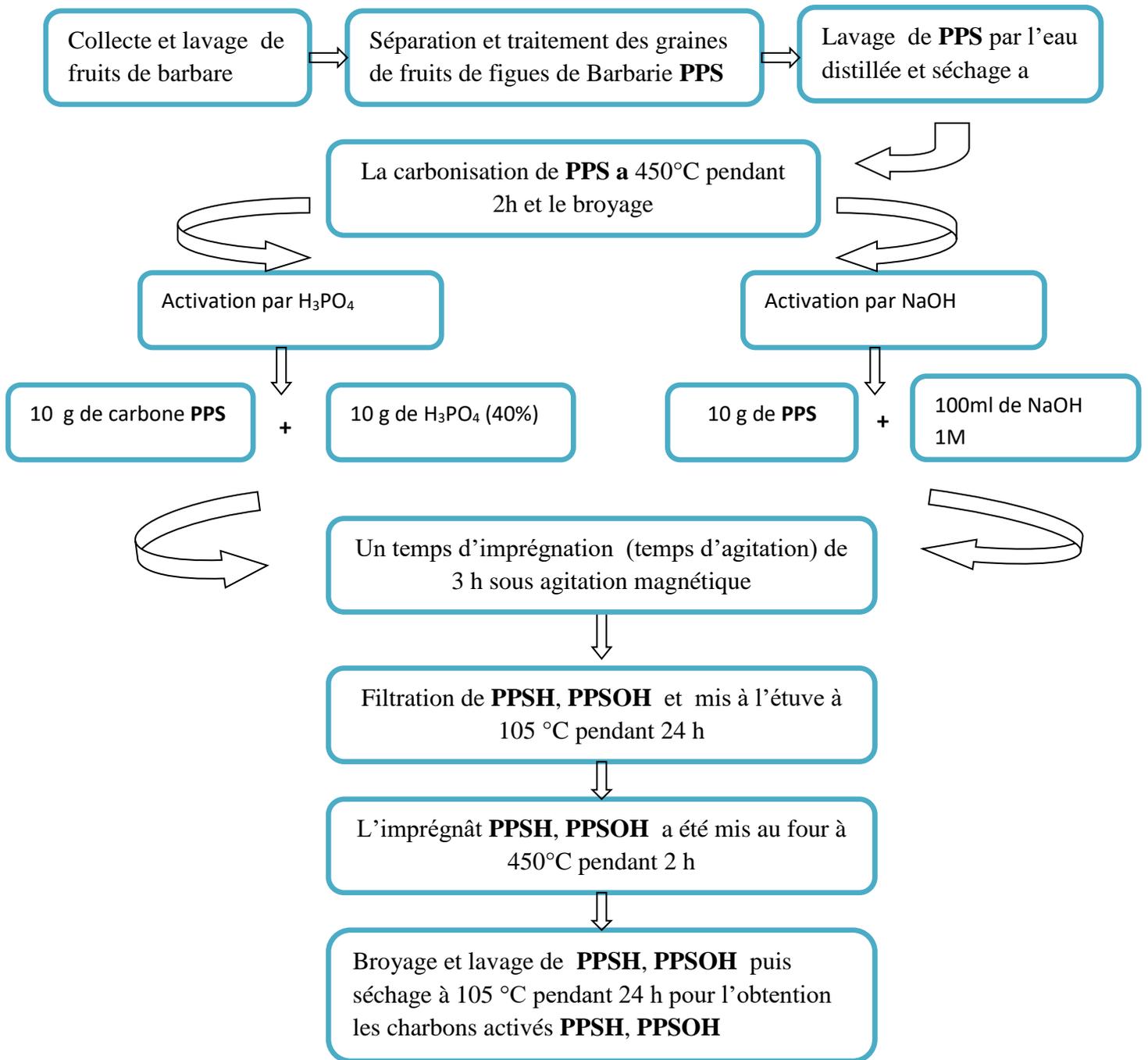


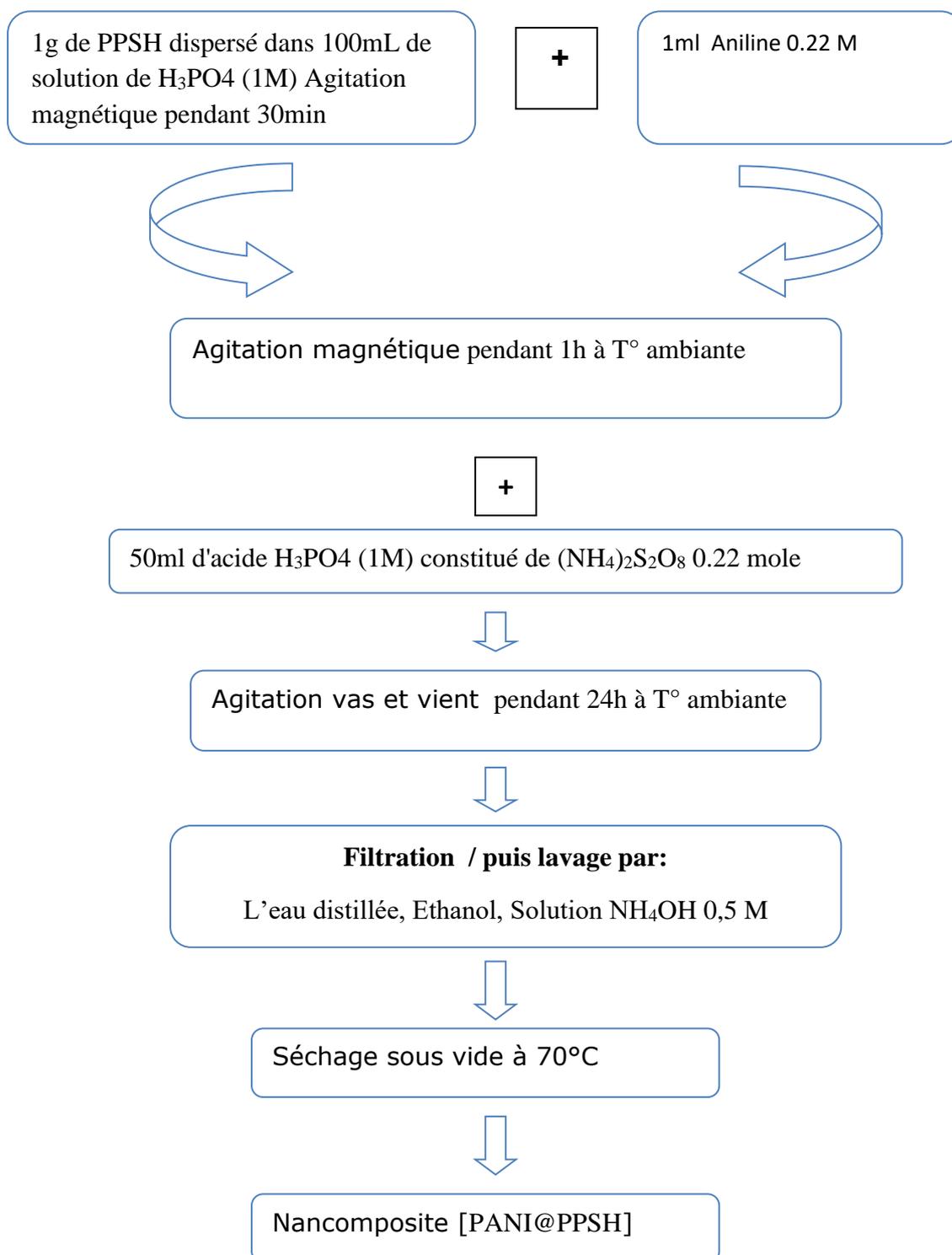
Figure 50 : Organigramme de la méthode de synthèse des charbons actifs.

**II. 2.2. Synthèse de nanocomposite polyaniline/renfort (PANI@PPSH)**

Dans cette étude, le nanocomposite à partir d'Aniline a été préparés par polymérisation oxydante in-situ, La préparation chimique du nanoadsorbant PANI@PPSH a été réalisée selon la méthodologie proposée par Mahi et al [19].

Au début, 1g de charbon actif PPSH a été dispersé dans 100mL de solution de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) sous agitation magnétique pendant 30min. Ensuite, 1mL de monomère ANI (0.22M) a été ajouté à la solution et le mélange a été laissé sous agitation constante pendant 1 h. Puis la polymérisation oxydante commence par l'ajout progressif de APS tel que : 50mL d'acide H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (1M) constitué de l'APS (le rapport molaire oxydant: monomère est de 1:1) ont été ajoutés goutte à goutte à la solution sous agitation vas et vient pendant 24h à température ambiante.

Le produit précipité a été filtré et lavé plusieurs fois avec l'Ethanol puis avec l'eau distillée jusqu'à ce que le filtrat devient incolore pour éliminer l'excès d'oxydant avec les oligomères et en fin en est lavé avec une solution de NH<sub>4</sub>OH (0,5 M). L'adsorbant final PANI@PPSH a été séché à 70°C pendant 24h [20,21]. La préparation de nanocomposite PANI@PPSH est présentée dans la figure 51:



**Figure 51 :** Organigramme de la méthode de synthèse du PANI@PSSH.

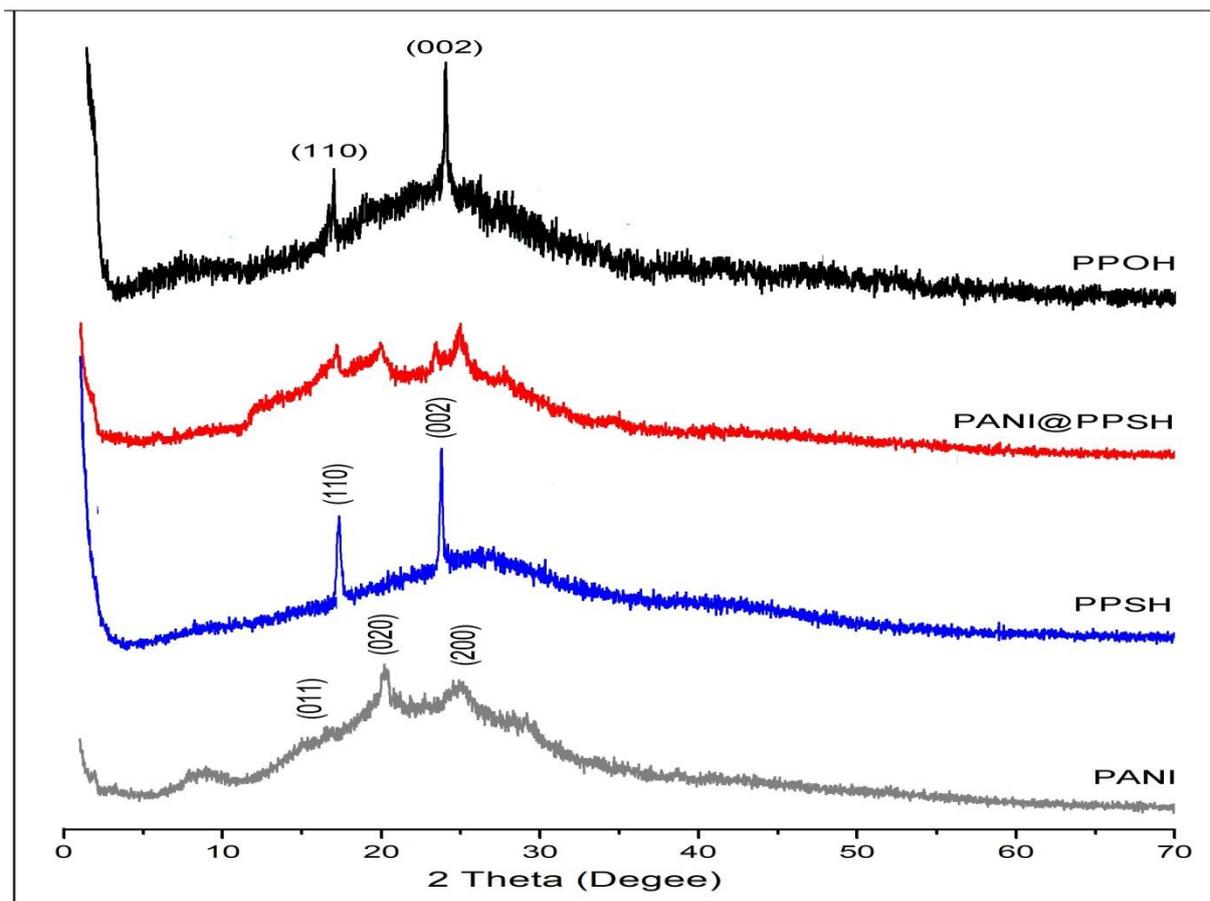
### II. 3. Études caractéristiques des adsorbants

#### II.3. 1. Analyse par Diffraction aux rayons X :

La diffraction des rayons X est une technique de base pour l'étude et l'identification des matériaux. L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les matériaux (PPSH, PPSOH et PANI@PPSH).

La figure 52 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH. Les diagrammes de rayons X de deux matériaux (PPSH et PPSOH) montrent la présence d'une structure PPF (Prickly Pear Fruit) typique. Elle présente de forts pics cristallins à  $2\theta = 16,89^\circ$  et  $2\theta = 23,49^\circ$ , correspondant aux plans (110) et (002) des cristaux [22]. De plus, le PANI est de nature semi-cristalline car les motifs montrent trois pics centrés à  $2\theta = 16,45^\circ$  (011),  $20,22^\circ$  (020) et  $25,87^\circ$  (200) en raison de la présence d'un groupe benzénoïde avec quinonoïde dans la chaîne polymère [23].

Quant aux diagrammes XRD de PANI@PPSH, les pics caractéristiques de deux ingrédients ont été observés, indiquant que le matériau hybride a été synthétisé avec succès.

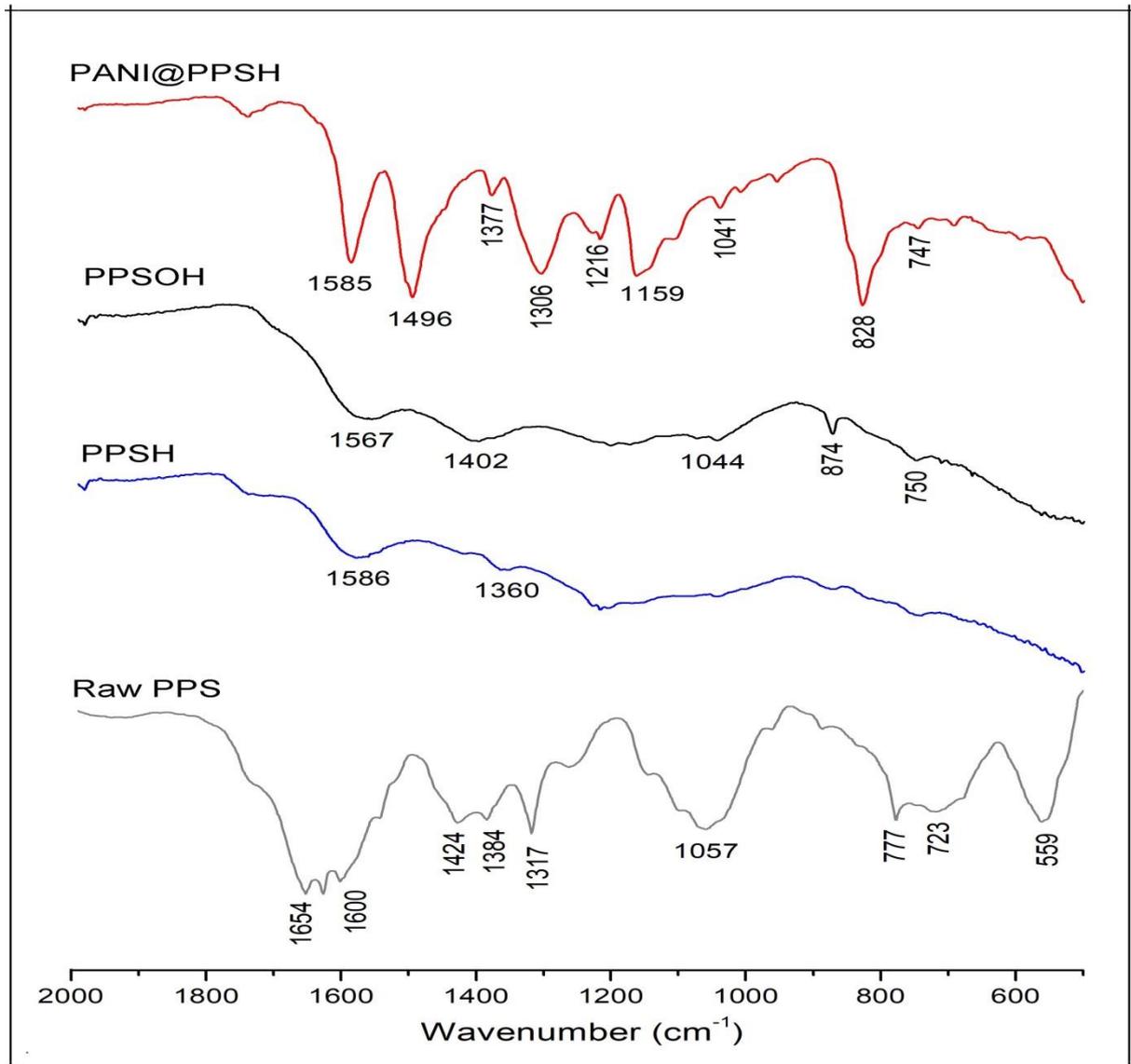


**Figure 52 :** Diagrammes XRD du PANI pur, de PPSH, de PPOH et des composites PANI@PPSH synthétisés.

**II. 3.2 Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :**

Le spectre FTIR est utilisé pour analyser les groupes fonctionnels, la nature des liaisons et la structure chimique des composés, il est également utilisé comme technique de sondage pour déterminer l'état d'oxydation du PANI.

Alors, les compositions d'adsorbants ont été confirmées par FTIR. Le spectre IR des échantillons PPS brut, du PPSH, du PPSOH et du PANI@PPSH (avant adsorption) sont présentés dans la figure 53. Cette figure montre qu'il y a eu des modifications dans l'échantillon de surface. L'activation par  $H_3PO_4$  et NaOH conduit à un peptide et une dissolution des polysaccharides, de la lignine, de la cellulose et de l'hémicellulose dans le produit brut [24]. Les principales bandes caractéristiques de 1600-1654  $cm^{-1}$  peut être attribuée au cycle benzénique (C=C). De plus, dans l'adsorbant hybride, des bandes typiques du PANI ont été trouvées à 1585  $cm^{-1}$  et 1496  $cm^{-1}$  sont attribuées à l'étirement de l'anneau benzénique des liaisons C=C-C. Ces bandes qui sont appelées étirement de l'anneau benzénique sont aussi appelées étirement des liaisons C=C. Ces bandes qui sont appelées vibrations d'étirement de N=Q=N et N-B-N (Q = quinoïde et B = benzoïde) sont en parfait accord avec celles rapportées dans d'autres travaux [25,26]. Les bandes à 1306  $cm^{-1}$  et 1216  $cm^{-1}$  sont dues aux vibrations de flexion C-N, dans les groupements des systèmes B et Q. De plus, la bande à 828  $cm^{-1}$  correspond aux vibrations de flexion hors plan -C-N de C-H dans le cycle benzénique.



**Figure 53 :** Spectres d'adsorption FT-IR de PPS brut, du PPSH, du PPSOH et du PANI@PPSH.

### II.3.3. Caractérisation texturale

Les matériaux adsorbants ont également été caractérisés en mesurant la surface. Les gaz ( $N_2$  à 77 K et  $CO_2$  à 273 K) ont été utilisés pour l'adsorption et les surfaces et aussi les distributions de taille de pores ont été calculées par la méthode de Brunauer-Emmett-Teller BET en utilisant Autosorb-6 Quantachrome Corporation. [27, 28].

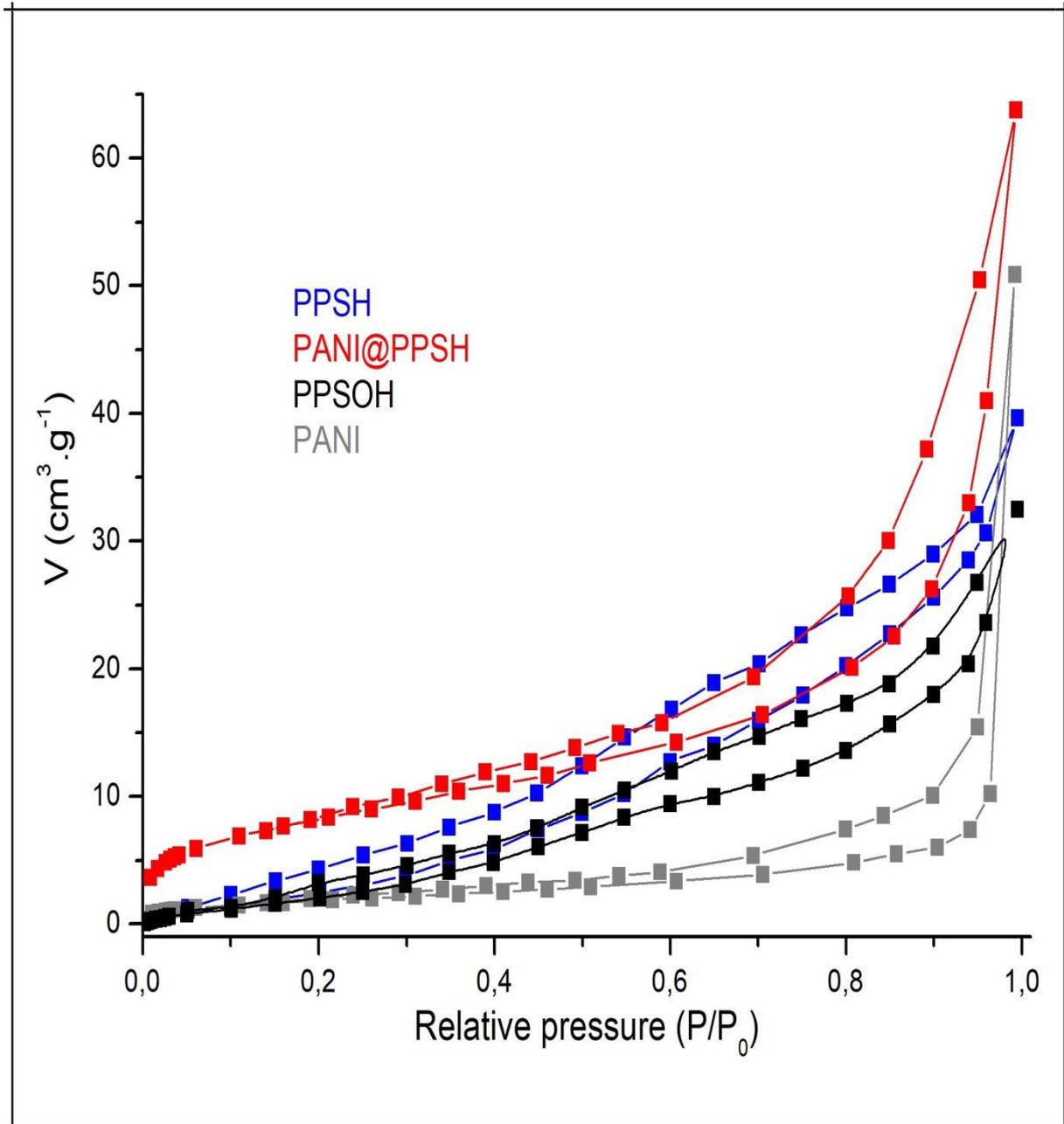
La figure 54 montre les isothermes d'adsorption/désorption d'azote à 77 K pour les échantillons de PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH.

Tous les matériaux ont présenté l'isotherme de type VI et une boucle d'hystérésis de type H3 selon la classification de IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [29]. Ce type d'isotherme correspond à la condensation capillaire de l'azote liquide dans les

mésopores [30]. La surface BET calculée de PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH est de  $42.79 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $29.25 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ ,  $20.21 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  et  $51.28 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$  respectivement. Les surfaces BET, les pores totaux et les volumes mésoporeux des adsorbants sont indiqués dans le tableau 10. L'aire de surface est plus grande pour le PANI@PPSH comparé au PANI et au PPSH ce qui montre la présence de plus de sites actifs en surface pour l'adsorption [31].

**Tableau 10.** Caractérisation superficielle de: PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH

Matériaux	$S_{\text{BET}} \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$	Volume des pores $\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$	Taille moyenne des pores <b>nm</b>
PANI	42,79	1,81	28,52
PPSH	29,25	2,34	36,77
PPSOH	20,21	2,21	37,55
PANI@PPSH	51,28	2,85	40,94



**Figure 54 :** Courbes d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> par la méthode BET de : PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH.

#### II.3.4. Analyse par thermogravimétrie ATG:

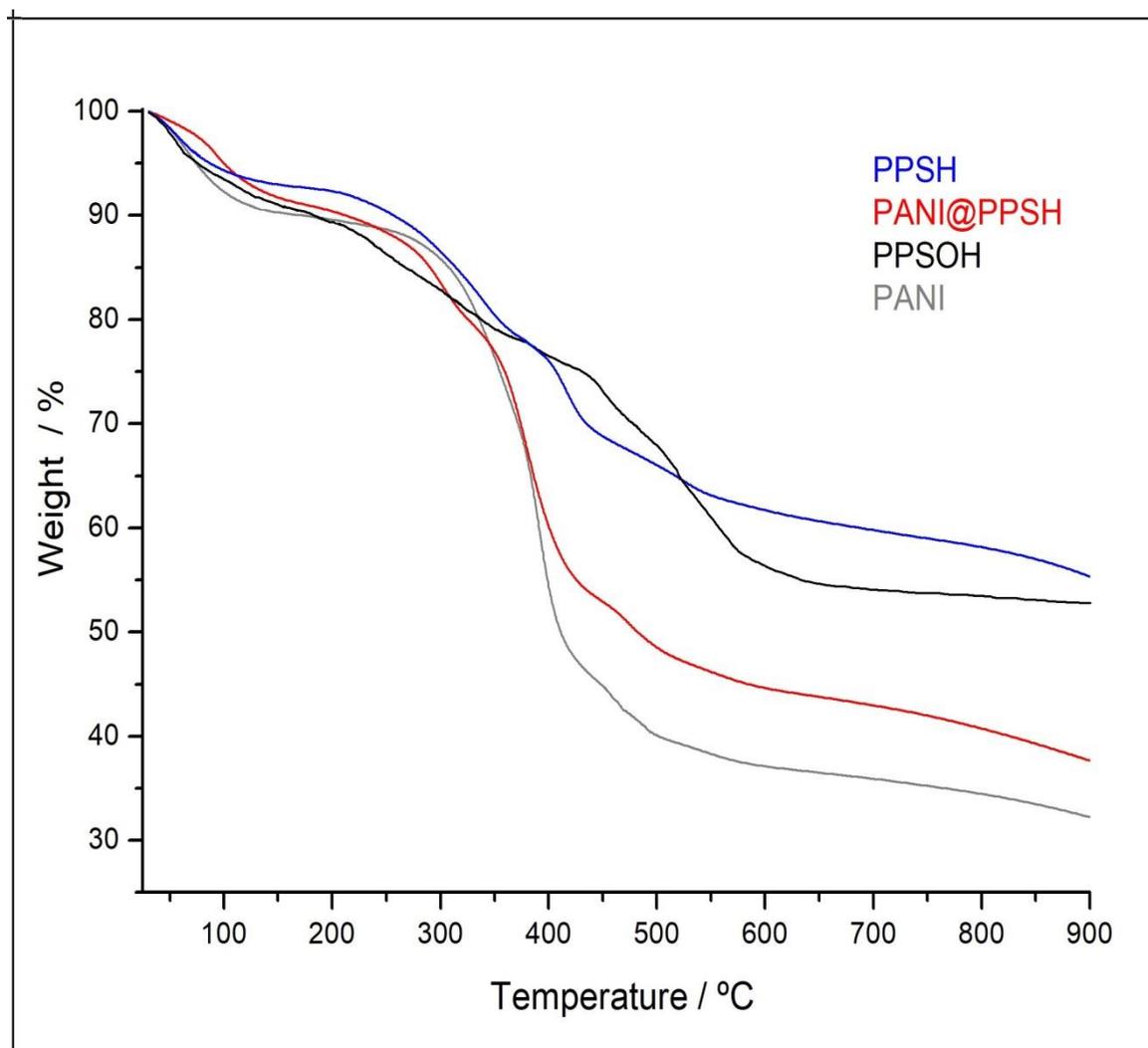
Cette technique permet d'enregistrer la variation de la masse d'un échantillon en fonction des cycles de températures qui peuvent lui être appliqués.

Le TGA a été utilisé pour l'évaluation de la stabilité thermique des différents adsorbants et aussi pour évaluer le comportement de décomposition des matériaux préparés PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH. La figure 55 représente les thermo grammes ATG de ces matériaux.

Le thermo gramme du PANI présente un schéma de décomposition thermique qui s'est produit en trois étapes. Une perte de masse initiale à une température comprise entre 25°C et 245°C (9.44%) qui est due à l'élimination du solvant ou des anions du dopant. La deuxième perte de masse se situant autour de 245°C-440°C (42.29%) est due à la décomposition ou la dépolymérisation des chaînes du polymère et une dernière étape située entre 440°C-900°C (14.07%) qui est due à la carbonisation du polymère [32].

La thermo gramme du PANI@PPSH a des profils presque similaires à celui du PANI avec un petit décalage des températures qui est due aux changements des compositions des PPSH, Tel que La perte de poids (ATG) du PANI@PPSH consiste en l'étape de perte d'eau de séchage (25-190°C) avec la perte de poids (9.54% en masse). Pendant la deuxième étape, la perte de poids (43,67% en masse) dans la gamme (190-530°C) a été attribuée à la rupture des liaisons chimiques de la chaîne PANI de leurs cadres. Enfin, l'étape de carbonisation ( $\geq 530^\circ\text{C}$ ) avec une perte de poids (8,96%) à 900°C, alors que le PANI était de 69,21%. La cause est que l'existence de PPSH sur la matrice polymère a favorisé la croissance du cristal [33].

Alors que les adsorbants PPSH et PPSOH ont montré une perte de poids globale à 900°C de 44,34 % et 46,92 %, respectivement.



**Figure 55:** Analyse thermogravimétrique ATG de PANI, PPSH, PPSOH et PANI@PPSH

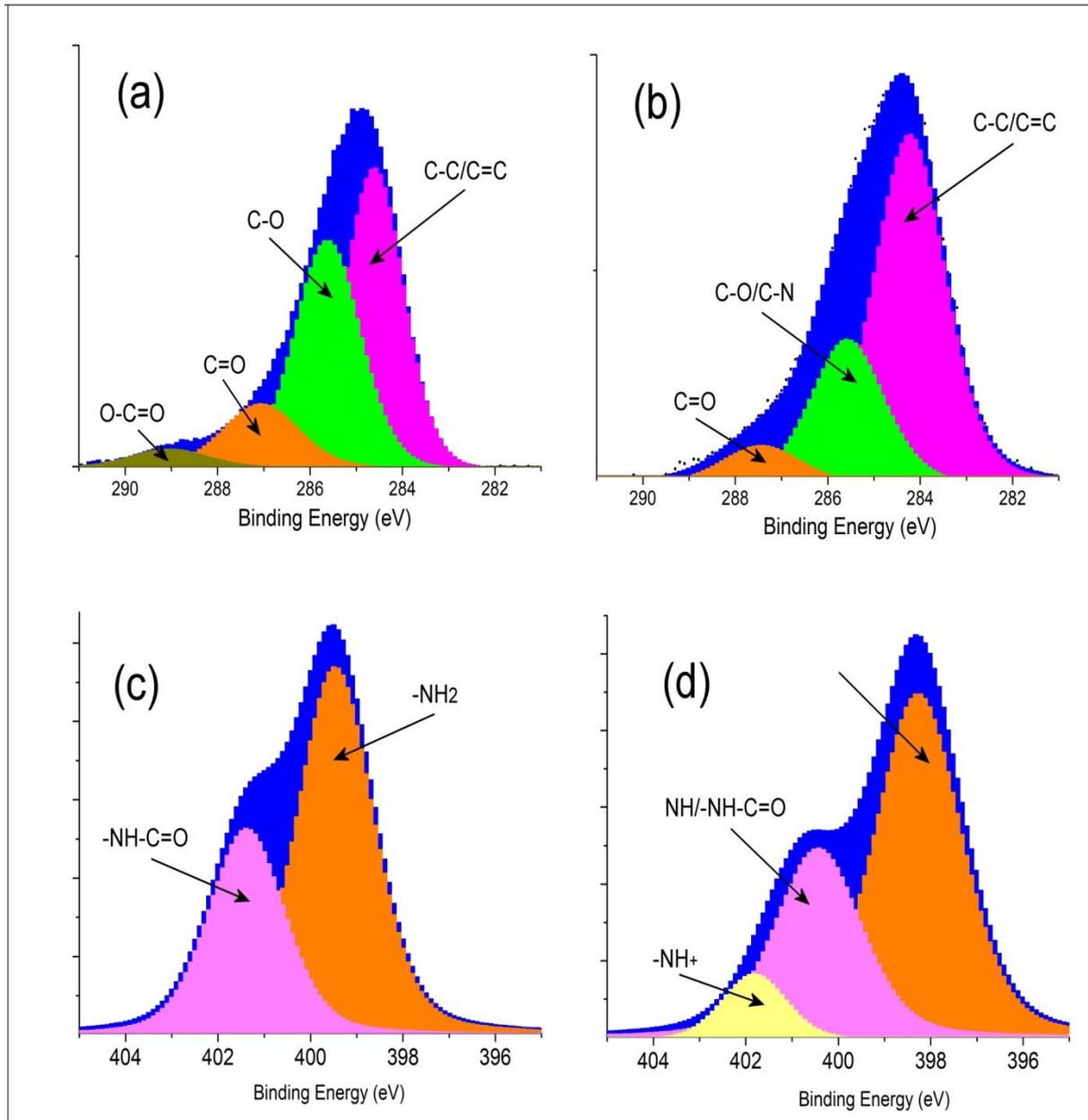
### II.3.5. Analyse par spectroscopie photo électronique X "XPS"

Afin de confirmer davantage la structure moléculaire de PANI@PPSH, une analyse XPS a été effectuée comme indiqué dans la Figure 56.

Les spectres C1s (Figure 56-a, 56-b) des deux adsorbants PPSH et PANI@PPSH ont été résolus en quatre types d'atomes C qui pourraient être attribués aux liaisons C-C/C=C (pic à 284.5 eV) et aux liaisons contenant de l'oxygène comme C-O (285.5 eV), C=O (287.3eV) et O-C=O (289.0 eV) [34]. Le PPSH a la teneur en oxygène la plus élevée parmi les deux adsorbants.

De plus, deux pics sont apparus dans le spectre N1s du PPSH (Figure 56 -c). Le premier pic à 399.46 eV est associé au -NH<sub>2</sub>, qui appartient au groupe fonctionnel caractéristique de base des fruits à pépins. Un autre pic à 401.41eV a été attribué à -NH-C=O (amide) de l'unité

acétylée. En comparaison avec PANI@PPSH, trois pics à 398.27eV, 400.46eV et 401.87eV peuvent être remarqués, prouvant l'existence des groupes N=, -NH/-NH-C=O et -NH<sup>+</sup> [35], comme le montre la Figure 56 -d. L'analyse XPS prouve encore la synthèse réussie de l'adsorbant hybride.



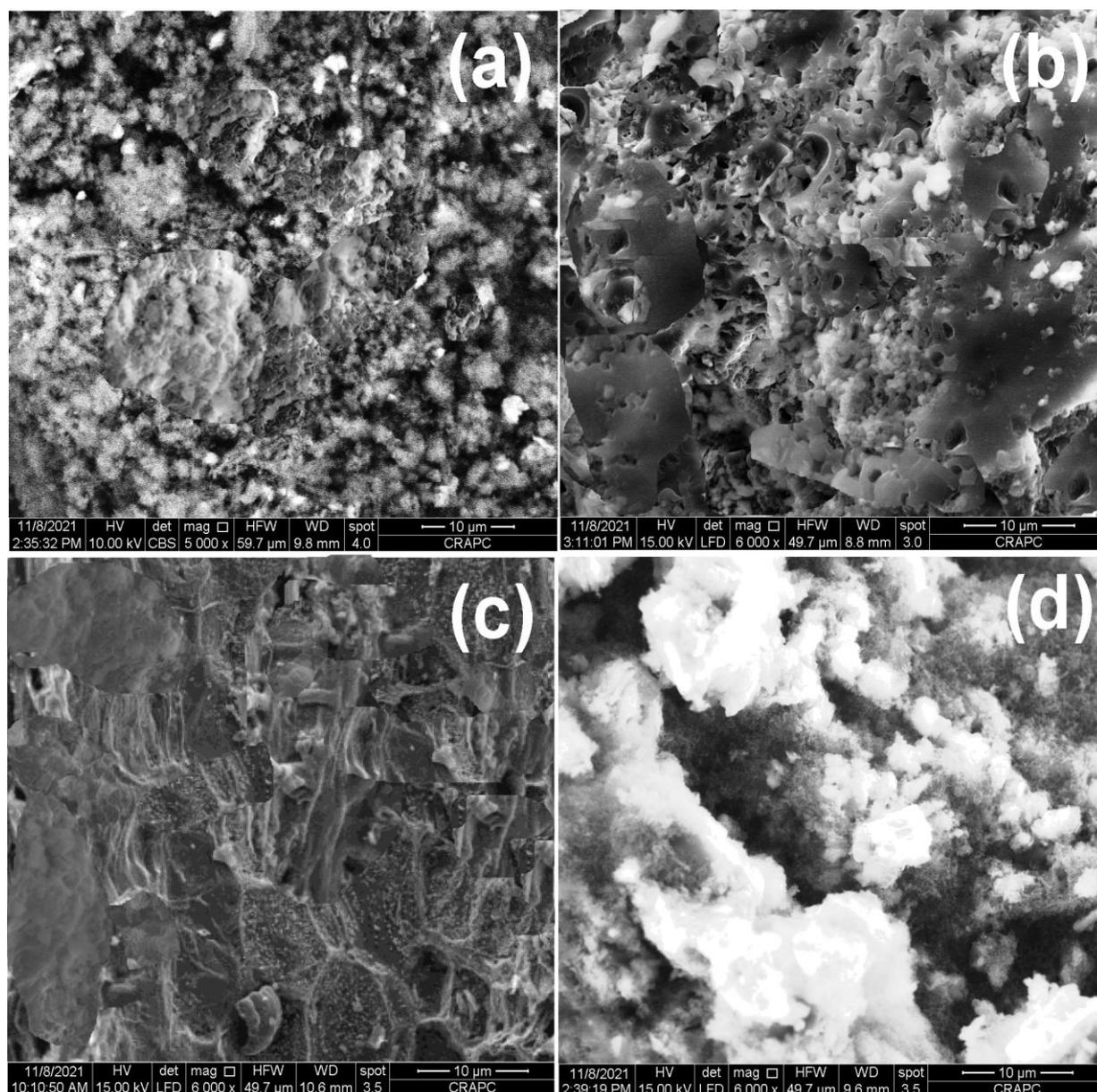
**Figure 56 :** Spectres XPS de (a) C1s de PPSH, (b) C1s de PANI@PPSH, (c) N1s de PPSH et (d) N1s de PANI@PPSH.

**II.3.6. Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB"**

Afin de confirmer les résultats obtenus par diffraction des rayons X, nous avons effectué des observations de la morphologie par microscopie électronique à balayage (MEB) sur les matériaux.

La figure 57 montre la morphologie de surface de PPS brute et des adsorbants synthétisés PPSH, PPSOH et PANI@PPSH. Les images MEB ont révélé une modification remarquable de la morphologie de surface du PPS après activation. Comme on peut le voir sur la Figure 57-a, la surface du PPS est très compacte, sans pores ni cavités. Cependant, il est clair d'après les Figure (57-b et 57-c) que l'activation par un acide ou une base a provoqué une modification de la surface du PPS résultant une surface rugueuse et partiellement poreuse.

Par la suite, la réaction de la chaîne PANI dans l'existence de PPSH a formé une surface hautement poreuse (Figure 57-d) ; la transformation élevée des pores de PPSH conduit à une meilleure interaction avec la matrice polymère et PPSH, ce qui entraîne la formation d'espaces et de pores significatifs sur la surface, ce qui est confirmé par BET.



**Figure 57** : Images MEB de : (a) PPS brut, (b) PPSH, (c) PPSOH et (d) PANI@PPSH.

## II.4 Hydroxyde double lamellaire HDL :

### II.4.1 Synthèse de Ni-Fe-CO<sub>3</sub> :

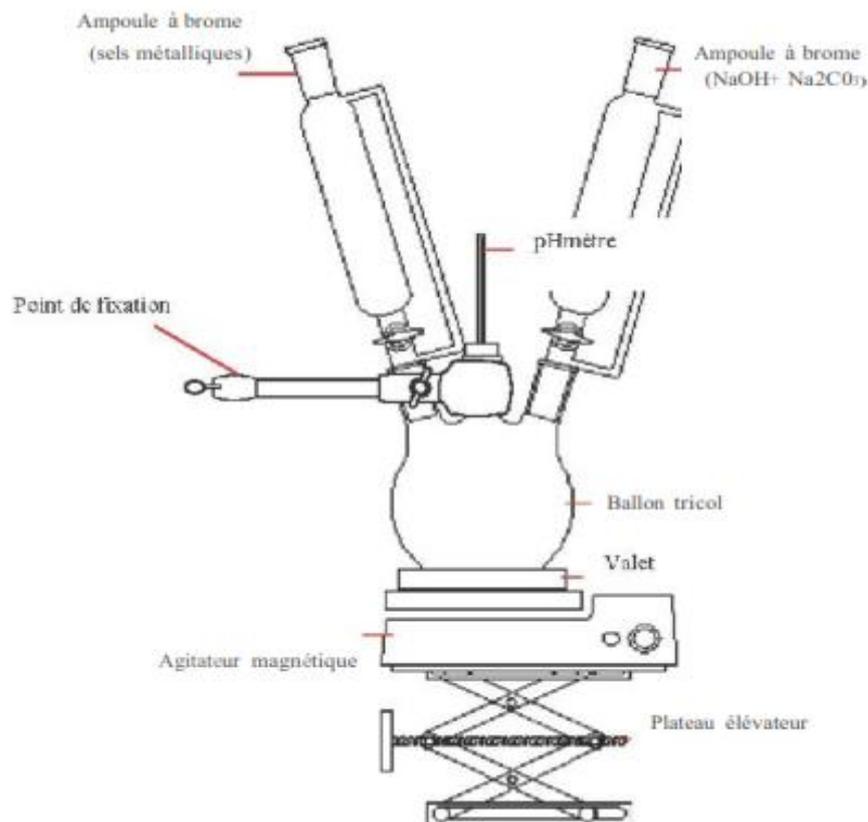
Après avoir examiné les différentes méthodes de synthèse communément décrite dans la littérature pour la préparation des phases de type HDL, nous détaillerons la mise au points du protocole de synthèse des phases HDL préparées. La première partie de ce travail, est consacré à la synthèse de l'Hydrotalcite (HDL) Ni/Fe-CO<sub>3</sub> avec un rapport de (Ni/Fe=3).

### II.4.2 Protocole de Préparation

L'hydroxyde double lamellaire (Ni/Fe-CO<sub>3</sub>) a été obtenu par la méthode de Co-précipitation [36-38] à pH constant (pH=10) qui est basée sur la précipitation simultanée des sels métallique (Co-précipitation).

- Une solution (A) : contient un mélange de sel de chlorure de nickel (Cation bivalent) [NiCl<sub>2</sub>.6H<sub>2</sub>O], et de sel de chlorure de fer (Cation trivalent) [FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O], définie par un rapport molaire (Ni/Fe=3), dissous dans 200mL d'eau distillée.
- Une solution (B) : contient une solution de carbonates de sodium (Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1 mol) et une solution d'hydroxydes de sodium (NaOH, 2 mol) dissous dans 200 mL d'eau distillée.

Au premier lieu, on fait le montage pour réaliser bien la synthèse de l'hydroxyde double lamellaire (illustré dans la figure 58) puis dans un ballon tri-col de 100 mL on met 100 mL d'eau décarbonatée avec le pH mètre sous une agitation faible et chauffage à 60 °C, donc on arrête le chauffage et on augmente le degré d'agitation puis on ajoute simultanément les sels et les bases à condition de maintenir le pH=10, lorsque la réaction de Co-précipitation est achevée, la suspension est laissée murir à température pendant 24 heures. Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé jusqu'à ce qu'il soit neutre, séché à 80°C et ensuite broyé pour donner Ni-Fe-CO<sub>3</sub>-LDH comme produit final.

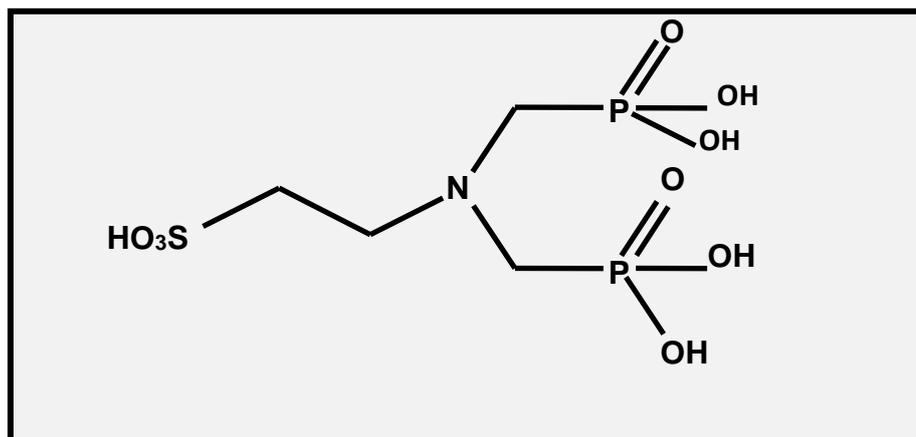


**Figure 58** Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

## II.5. Préparation de l'acide taurinylphosphonique [39]

### II.5.1. Mode opératoire

Un mélange de 30 mmol (3,75 g) d'acide 2-aminoéthanesulfonique (Taurine), 60 mmol (4,92 g) d'acide phosphoreux, 4 mL d'eau, 4 mL d'acide chlorhydrique 37% et 120 mmol (9mL) de formaldéhyde est irradié dans un réacteur cylindrique en verre sous une irradiation micro-ondes de 240 watts pendant 10 min. Après refroidissement, et évaporation l'hydroxyde d'ammonium est ajouté, la solution est cristallisée dans le méthanol, un solide blanc est obtenu après filtration. La structure et leur caractéristique sont représentées dans la Figure 59 et Figure 60



**Figure 59:** Structure de l'acide taurinylphosphonique.

**Rdt:** 67,8 %

**Aspect:** solide blanc

**Tf :** >240 °C

**Mw (C<sub>4</sub>H<sub>13</sub>O<sub>9</sub>P<sub>2</sub>NS) :** 313 g (+17 NH<sub>3</sub>)

**Figure 60:** caractéristique de l'acide taurinylphosphonique

### II.5.2. Caractérisation

RMN 1H (D<sub>2</sub>O, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>): 3.28 (m, CH<sub>2</sub>-S); 3.31 (d, 2J<sub>HP</sub>=12, NCH<sub>2</sub>-P); 3.72(t, J=7.5Hz, 2H, N-CH<sub>2</sub>)

RMN 31 P (D<sub>2</sub> O, Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>): 7.3

RMN 13 C (D<sub>2</sub> O, Na<sub>2</sub> CO<sub>3</sub>): 45.2 (CH<sub>2</sub>-S); 52.9 (d, 2J<sub>CP</sub> =105, CH<sub>2</sub>-P); 53.1 (N-CH<sub>2</sub>)

IR (ν cm<sup>-1</sup>): 3000-2850 (νs OH); 1450 (d CH<sub>2</sub>); 1200 (νs C-N); 1131 (νs P=O);

1038 (νas P-OH); 970 (νs P-OH)

## II.6. Préparation du matériau hybride Ni-Fe@TPA

### II.6. 1. Greffage par l'acide taurinylphosphonique

L'intercalation de l'acide a été faite par une réaction directe entre l'acide et l'HDL (échange anionique). A cet effet, L'acide Taurinylphosphonique ( $3,194 \times 10^{-3}$  mol, 1g) est dissous dans l'eau (50 mL) et mélangés avec 20 g pour l'HDL [Ni/Fe-CO<sub>3</sub>] (rapport 1/20). Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 h. Il est filtré et séché pendant 48h à température ambiante.

**II.6.2. Caractérisation par spectroscopie infra rouge (FTIR) :**

Le spectre FTIR est utilisé pour analyser les groupes fonctionnels, la nature des liaisons et la structure chimique des composés HDL et HDL greffé

Les deux spectres FTIR de Ni/Fe-HDL et Ni/Fe@ATP-LDH avec HDL sont présentés dans la Figure 61. La présence d'un pic intense autour de  $3458\text{ cm}^{-1}$  correspond à la vibration des groupes hydroxydes des molécules d'eau. La vibration de déformation des molécules d'eau est responsable de la large bande enregistrée à  $1642\text{ cm}^{-1}$  [40].

Les spectres IR de NiFe-CO<sub>3</sub>-LDH, NiFe@ATP-LDH montrent des pics distincts des anions présents dans leurs couches intermédiaires comme suit : un pic intense à  $1359\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'ion carbonate [41]. Un pic court à  $672\text{ cm}^{-1}$  correspond à l'ion Cl. Les deux pics de faible intensité situés vers  $2935$  et  $2860\text{ cm}^{-1}$  correspondent respectivement aux élongations de CH asymétrique et symétrique mais ne peuvent pas faire de différence dans la Figure II.2. La différence significant entre les deux spectres est celle Des deux pics situés autour de  $1048\text{ cm}^{-1}$  et  $1200\text{ cm}^{-1}$  qui sont attribués aux deux vibrations du phosphonate intercalé P=O et P-O, respectivement [42].

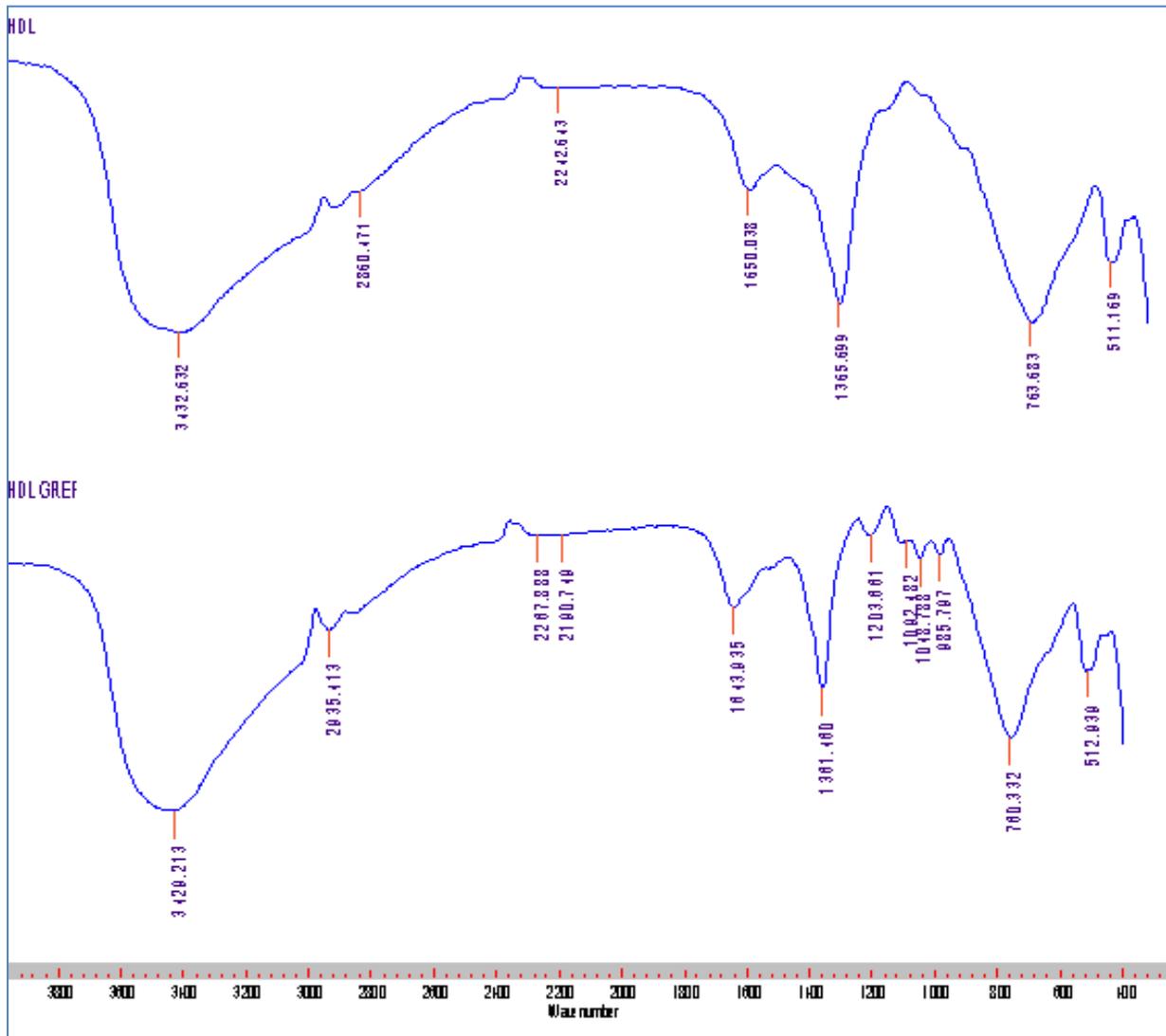


Figure 61 : Spectres d'adsorption FT-IR de NiFe-CO<sub>3</sub>-LDH, NiFe@ATP-LDH.

### II.6.3. Analyse par Diffraction aux rayons X

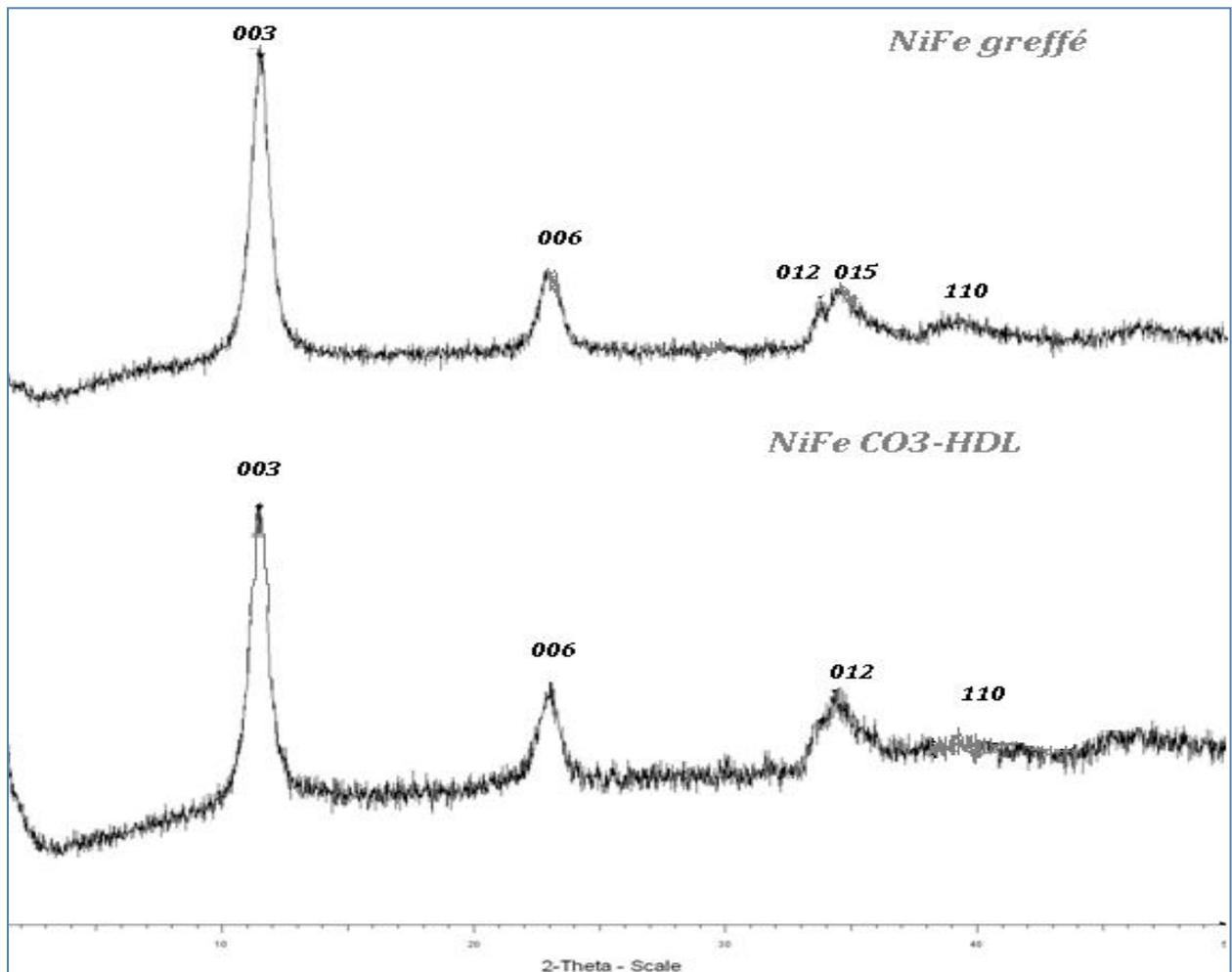
La diffraction des rayons X est une technique de base pour l'étude et l'identification des matériaux. L'analyse par diffraction des rayons X nous permet d'identifier les différentes phases minéralogiques contenues dans les matériaux (NiFe-CO<sub>3</sub>-LDH, NiFe@ATP-LDH).

La figure 62 montre les diagrammes de diffraction des rayons X des échantillons de NiFe-CO<sub>3</sub>-LDH, NiFe@ATP-LDH. Les réflexions  $2\theta = 11,2$  et  $22,56$  sont attribuées aux plans (003) et (006) [43]. Les plans (012), (110) avant traitement thermique sont caractéristiques d'une structure cristallisée typique d'un HDL [44].

Les pics caractéristiques observés du Ni/Fe-CO<sub>3</sub> montrent que notre composé appartient aux Hydrotalcite avec des raies symétriques selon les plans hkl et des raies asymétriques

correspondent à des valeurs d'angles élevés caractérisant une phase de type hydroxyde double lamellaire. La valeur calculée de la distance ( $d_{003}$ ) obtenu est de l'ordre de  $10.72 \text{ \AA}$ , en accord avec celle trouvée dans la littérature. La raie de la réflexion (006), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de  $d_{006} = 3.93 \text{ \AA}$ . L'analyse par diffraction au rayon X (XRD) de l'hydroxyde double lamellaire Ni/Fe- $\text{CO}_3$  intercalé par l'acide Taurinylphosphonique a été faite et représentée dans la même figure (figure II.13).

La valeur calculée de la distance ( $d_{003}$ ) obtenu est de l'ordre de, en accord avec celle trouvée dans la littérature. La raie de la réflexion (015), qui représente la moitié de la distance métal-métal est de l'ordre de  $d_{009} = 2.61 \text{ \AA}$ .



**Figure 62 :** Diagrammes XRD du NiFe- $\text{CO}_3$  -LDH, NiFe@ATP-LDH synthétisés.

**II.7. Conclusion**

Les matériaux adsorbants PPSH, PPSOH ont été conçus et synthétisés par la carbonisation et l'activation chimique de la matière première PPS brut, l'activation chimique se fait par l'acide  $H_3PO_4$  et la base NaOH pour les deux adsorbants PPSH, PPSOH respectivement.

Le nanocomposite polymère/charbon active (PANI@PPSH) a été synthétisés par la méthode de polymérisation chimique oxydante. La synthèse est basée sur la polymérisation d'aniline en milieu acide (acide phosphorique) avec une quantité du PPSH en utilisant le persulfate d'ammonium ( $(NH_4)_2S_2O_8$ ) comme oxydant.

Les adsorbants développés PPSH, PPSOH et PANI@PPSH ont été caractérisés en utilisant diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), d'adsorption-désorption de  $N_2$  par la méthode BET, Analyse thermogravimétrique ATG, Analyse par spectroscopie photo électronique X "XPS", Analyse par microscopie électronique à balayage "MEB".

Les matériaux adsorbants NiFe-CO<sub>3</sub> -LDH, NiFe@ATP-LDH ont été conçus et synthétisés par la Co perpétration et gréfee par l'acid Taurinyl phosphonique.

Les adsorbants développés NiFe-CO<sub>3</sub> -LDH, NiFe@ATP-LDH ont été caractérisés en utilisant diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX) et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

Pour explorer plus avant les avantages de ces matériaux pour des applications réelles, nous avons étudié les propriétés d'adsorption de certains polluants sur ces échantillons.

### III .1. Introduction

Dans le but, d'examiner et d'étudier la capacité, la réaction et l'affinité de notre adsorbants synthétisé envers les polluants organiques dans l'eau, parmi ces polluants, le Rouge Congo est un polluant très répandu dans de nombreux effluents industriels. Le rejet des eaux chargées en colorant (Rouge Congo) conduit à de nombreux effets indésirables sur l'environnement et sur la santé.

L'objectif principal de ce chapitre est la mise en évidence de PPSH, PPSOH et PANI@PPSH comme matériaux adsorbants.

L'adsorption de Rouge Congo (RC) à partir de solutions aqueuses par PPSH, PPSOH et PANI@PPSH a été évaluée par rapport à plusieurs conditions expérimentales tels que les effets : temps de contact, la concentration, la quantité des adsorbants, la température et du pH. Les données expérimentales ont été analysées par les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich.

### III.2. Méthode de dosage des colorants

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyses plus fiables, plus justes et plus rapides que les méthodes de dosage classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible.

#### III.2.1. La courbe d'étalonnage

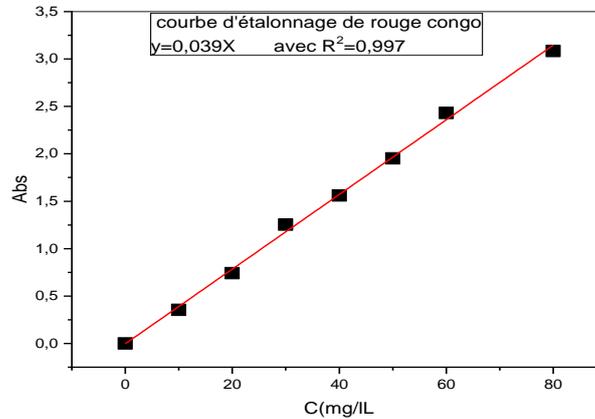
Dans cette partie de ce travail, nous avons choisi la méthode des spectrophotométries d'absorption moléculaire pour le dosage des colorants. A cet effet la longueur d'onde du colorant de Rouge Congo est 497 nm.

Une masse de RC de 0.1 g a été dissoute dans 1000 mL d'eau distillée afin de préparer une solution de concentration de 100 mg/L. Les autres solutions sont préparées par dilution de la solution mère.

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de RC dont les concentrations varient de 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80mg/L nous a permis de tracer la droite d'étalonnage avec précision : Abs en fonction des concentrations de RC préparées. Les résultats obtenus sont représentées dans la figure 63.

**Tableau 11** : Les valeurs d'étalonnage du RC à  $\lambda_{\max} = 497\text{nm}$ 

C(mg/l)	10	20	30	40	50	60	80
Adsorbance	0,355	0,742	1.253	1.56	1.952	2.431	3.084

**Figure 63** : Courbe d'étalonnage de Rouge Congo

### III.3. Etude de l'élimination du Rouge Congo

Les expériences d'adsorption par spectrophotométrie sont menées pour l'élimination efficace du CR par les matériaux synthétisés. Une quantité connue d'adsorbant  $m=0.1\text{g}$  et 100 ml de solution test contenant du CR ont été placés dans un erlenmeyer et agités dans un agitateur orbital pendant 180 minutes pour atteindre l'équilibre. Après agitation, l'absorbant a été retiré et la concentration de CR dans le filtrat a été analysée par UV-Vis. Le pourcentage d'élimination du CR a été calculé à l'aide de l'équation suivante [45].

$$\text{Pourcentage d'élimination (\%)} = \left( \frac{C_0 - C_{\text{eq}}}{C_0} \right) * 100 \quad (1)$$

Où

$C_0$  : concentration initiale de CR

$C_{\text{eq}}$  : concentration de CR à l'équilibre.

Le pourcentage d'élimination a été calculé en faisant varier la quantité d'adsorbant, la concentration initiale de CR, le temps de contact et la température. Afin de déterminer la capacité d'adsorption de l'adsorbant, l'absorption de CR par unité de gramme d'adsorbant est calculée à l'aide de l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_{eq}) * \frac{V}{m} \quad (2)$$

Où

$q_e$  : désigne la capacité d'adsorption (mg/g)

$V$  : étant le volume de la solution de polluant (L)

$m$  : indique le dosage de l'adsorbant (g).

L'isotherme de Langmuir explique que la surface de l'adsorbant est uniforme et contient un nombre fixe de sites d'adsorption et que l'adsorption est monocouche. L'équation linéaire de l'isotherme de Langmuir peut être écrite comme suit [46] :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_1 C_m} + \frac{C_e}{q_m} \quad (3)$$

Où

$q_e$  : est la quantité adsorbée (mg.g<sup>-1</sup>).

$C_e$  : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L),

$K_1$  : sont les constantes de Langmuir(L.mg<sup>-1</sup>).

$Q_m$  : est la capacité d'adsorption maximale de l'adsorbant(mg.g<sup>-1</sup>).

Dans une monocouche,  $K_1$  est lié à l'énergie libre d'adsorption [47]. Les propriétés essentielles de l'équation de Langmuir en termes de facteur de séparation adimensionnel ( $R_1$ ) sont obtenues par:

$$R_1 = \frac{1}{1 + K_1 C_0} \quad (4)$$

Où

$C_0$  (mg/L) est la concentration initiale la plus élevée d'adsorbant, et  $K_1$  (L/mg) est la constante de Langmuir.

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur de séparation constant adimensionnel  $R_1$ . La valeur de  $R_1$  indique que la forme de l'isotherme est soit défavorable ( $R_1 > 1$ ), linéaire ( $R_1 = 1$ ), favorable ( $0 < R_1 < 1$ ), soit irréversible ( $R_1 = 0$ ) [48].

Le modèle de Freundlich suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec une distribution énergétique non uniforme des sites d'adsorption sur la surface.

L'équation de l'isotherme de Freundlich est la suivante [49]:

$$\ln Q_{eq} = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_{eq} \quad (5)$$

Où

$K_f$  (mg<sup>1-1/n</sup>.L<sup>1/n</sup>. g<sup>-1</sup>) et  $n$  sont les constantes de Freundlich qui se réfèrent à la capacité et à l'intensité d'adsorption, respectivement,

$C_{eq}$  est la concentration d'équilibre ( $mg.L^{-1}$ ).

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption de RC, les modèles de cinétique de premier ordre et de second ordre ont été vérifiés. La cinétique PFO décrit l'adsorption qui se produit entre des systèmes solides/liquides en fonction de la capacité d'élimination des adsorbants [50]. L'équation linéaire de la cinétique PFO est la suivante [51] :

$$\mathbf{Log(Q_e - Q_t) = LogQ_e - \frac{k_1}{2.303} t} \quad (6)$$

Où

$Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement la concentration à l'équilibre et la concentration au temps  $t$  de CR ( $mg.g^{-1}$ ) et  $k_1$  étant la constante de vitesse d'adsorption du PFO ( $min^{-1}$ ).

Dans la plupart des cas, l'équation de premier ordre de Lagergren n'a pas été bien appliquée pendant toute la gamme des temps de contact et est généralement applicable sur les 20-30 premières minutes du processus d'adsorption.

La formule cinétique PSO explique un phénomène de chimisorption à partir d'une solution [50]. L'équation linéaire s'écrit comme suit [52] :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (7)$$

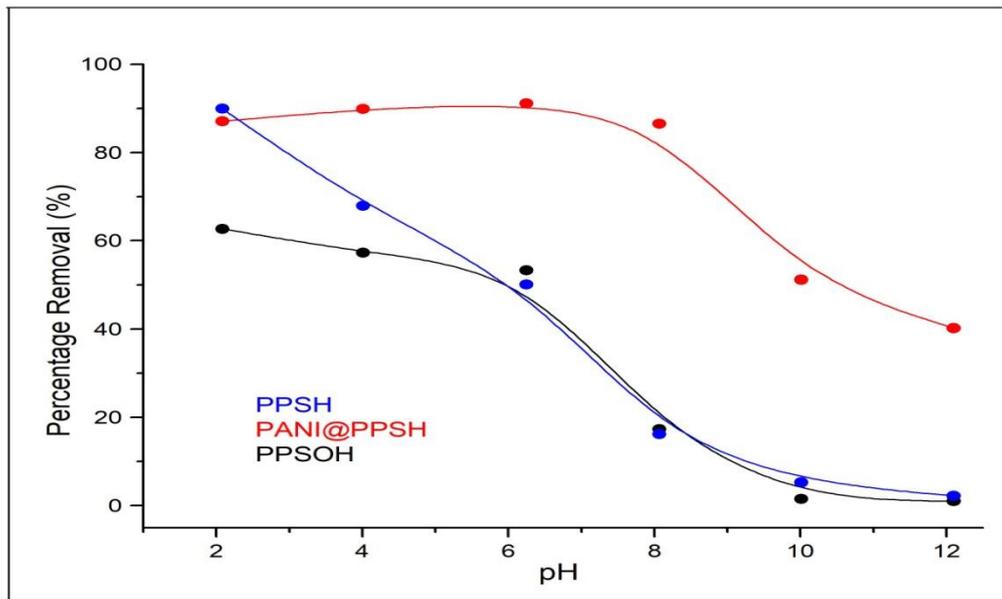
où

$k_2$  représente la constante de vitesse PSO ( $g.mg^{-1}.min$ ),  $Q_e$  et  $Q_t$  représentent la capacité d'adsorption ( $mg.g^{-1}$ ) à l'équilibre et au temps  $t$  respectivement et  $k_2 Q_e^2$  est la vitesse d'adsorption initiale ( $g.mg^{-1}.min$ ).

### III. 3. 1. Effet du pH sur l'élimination du Rouge Congo (RC)

L'optimisation de pH de la solution est un phénomène clé pour maximiser l'élimination des polluants organiques sur la surface des adsorbants utilisés, car le pH de la solution affecte divers paramètres du processus d'élimination, notamment les charges de surface des adsorbants, la distribution des ions organiques et le rapport de dissociation des groupes fonctionnels situés sur les sites de la surface active de l'adsorbant [53]. Il est intéressant de noter que la valeur du pH a des comportements distincts pour les colorants anioniques et cationiques. Dans le cas des colorants cationiques, à faible pH, le pourcentage d'élimination du colorant commence à diminuer, ce qui est dû à l'excès d'ions  $H^+$  en compétition avec la structure du colorant pour les sites de surface actifs. Mais, pour le colorant anionique, à faible pH, en raison de la surface chargée positivement, l'adsorbant peut adsorber le colorant anionique chargé négativement [54]. Le CR est un colorant anionique utilisé comme détecteur acide-base. Lorsque le pH de la solution de CR est inférieur à 4,71, sa couleur devient bleu foncé [55]. Le processus d'élimination a été étudié sous différents pH de solutions dans la gamme de 2 à 12. L'impact du pH de la solution sur le ratio du colorant CR adsorbé est montré dans la Figure 64. Comme on peut le constater, lorsque le pH augmente jusqu'à 6,6, la capacité d'élimination du colorant CR par le PANI@PPSH augmente. L'augmentation suivante du pH a produit une diminution de la capacité d'élimination des adsorbants pour le colorant CR. Ceci est dû au fait que l'interaction accepteur/donneur d'électrons  $\pi$ - $\pi$  et la liaison hydrogène entre l'adsorbant et le colorant sont faibles lorsque le pH de la solution est supérieur au pKa du colorant CR [55]. De plus, la capacité d'élimination du CR par le PPSH et le PPSOH diminue avec l'augmentation du pH, et la capacité d'élimination maximale se produit près de pH=2.0, avec des différences évidentes.

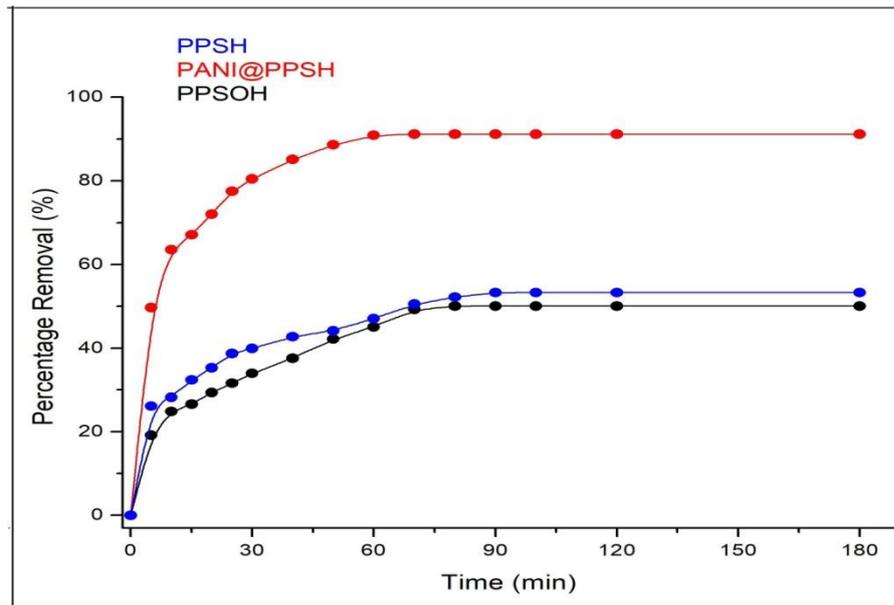
L'effet du pH sur le rendement d'adsorptions de RC par PPSH, PPSOH et PANI@PPSH sont représentées sur la figure 64.



**Figure 64** : Effet du pH sur l'adsorption de RC par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH  
 $m=0.1 \text{ g}$ ,  $V=100\text{mL}$ ,  $C_0=20\text{mg/L}$

### III. 3. 2. Effet du temps de contact sur l'élimination du Rouge Congo

L'influence du temps de contact sur l'élimination du colorant CR par les trois adsorbants préparés est représentée dans la Figure 65. Les concentrations initiales de CR sont de  $20\text{mg.L}^{-1}$  à pH 6.6 et à température ambiante. Il est observé que la capacité d'élimination du colorant PANI@PPSH augmente rapidement en augmentant le temps de contact entre 0 et 50 min, en raison de la surface importante et du grand nombre de sites d'adsorption inoccupés de ce nanoadsorbant. Le taux d'adsorption est devenu plus lent après 50 min, principalement à cause de la faible concentration de colorant, ce qui conduit à une force motrice d'élimination plus faible alors que le nombre de sites actifs de surface du nanoadsorbant a également diminué. La capacité d'élimination a atteint l'équilibre après 60 min, et les efficacités d'élimination étaient de 91,14 %. De plus, et dans l'échantillon PPSH, le pourcentage d'absorption nécessaire pour que le CR atteigne l'équilibre a diminué à 53,28 %. En revanche, le PPSH nécessite plus de 70 minutes pour adsorber seulement 51,66 % du CR, tandis que le PPSOH (50,06 %) présente une interaction quelque peu répulsive vers la saturation de la surface à la fin du processus d'élimination.

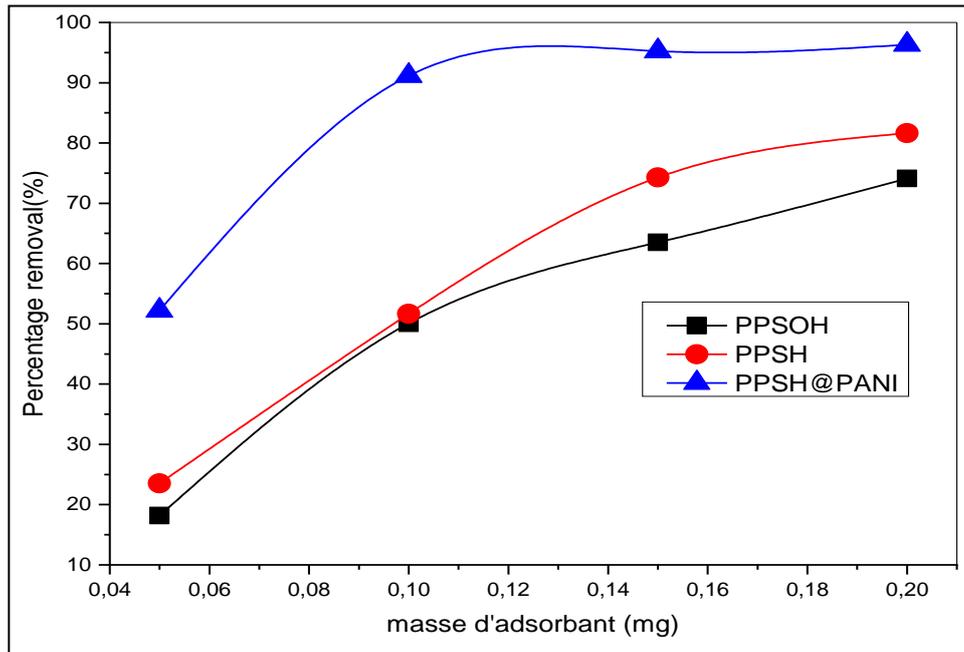


**Figure 65 :** Effet de temps de contact sur l'adsorption de RC par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH. pH=6.6,  $C_0=20\text{mg/L}$ ,  $V=100\text{mL}$ ,  $m=0.1\text{g}$

### III. 3. 3. Effet du la quantité des matériaux adsorbants

L'étude paramétrique de l'adsorption de Rouge Congo par le PPSH, PPSOH, PANI@PPSH; nous exige de connaître le rapport solide/liquide dans lequel le rendement d'adsorption atteint un maximum. Pour cela, trois solutions de volume de 100 mL d'une solution de la Rouge Congo (20 mg/L) sont mélangés dans des béchers avec trois masses de PPSH, PPSOH, PANI@PPSH:0.05, 0.1, 0.15et 0.2 g.

Les mélanges sont soumis à une agitation, a l'équilibre ces derniers sont séparés par centrifugation et la concentration de Rouge Congo restante a été déterminée par spectrophotométrie UV-visible. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 66.



**Figure 66:** Effet de la quantité des adsorbants PPSH, PPSOH et PANI@PPSH sur le rendement de l'adsorption de RC à pH=6.6,  $C_0=20\text{mg/L}$ ,  $V=100\text{mL}$ .

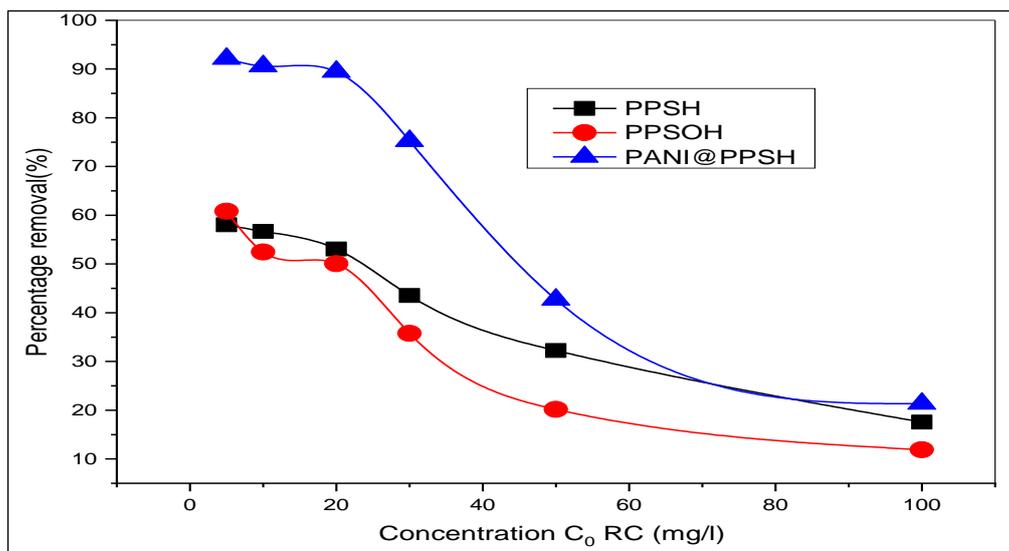
La représentation graphique de l'effet de la quantité du PPSH, PPSOH, PANI@PPSH sur l'élimination de RC, montre que plus la masse du adsorbant augmentent plus le rendement d'adsorption du RC sont élevée.

Ce résultat est expliqué par la disponibilité des sites des adsorbants pour fixer le RC. Les meilleurs rendements obtenus sont de 74,27, 63,53 avec une masse de 0,15 g de PPSH, PPSOH respectivement, et 95,24 % avec une masse de 0,1 pour PANI@PPSH.

### III. 3. 4. Effet de la concentration initiale de Rouge Congo

L'impact de la concentration initiale du Rouge Congo sur le rendement de l'adsorption a été étudié tel que diverses concentrations des solutions de RC (mg/l) ont été préparées, 100ml de chaque solution a été mélangée avec une masse de 0,1g de PPSH, PPSOH, PANI@PPSH. A l'équilibre les mélanges sont séparés par centrifugation et le reste de la concentration du RC dans le milieu aqueux a été déterminé par spectrophotométrie UV-visible.

Les rendements sont calculés par l'équation obtenue à l'aide de la droite d'étalonnage et représentés dans la figure 67.



**Figure 67:** Effet de concentration initiale de RC sur l'adsorption de RC par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH pH=6.6, V=100mL, m=0.1g

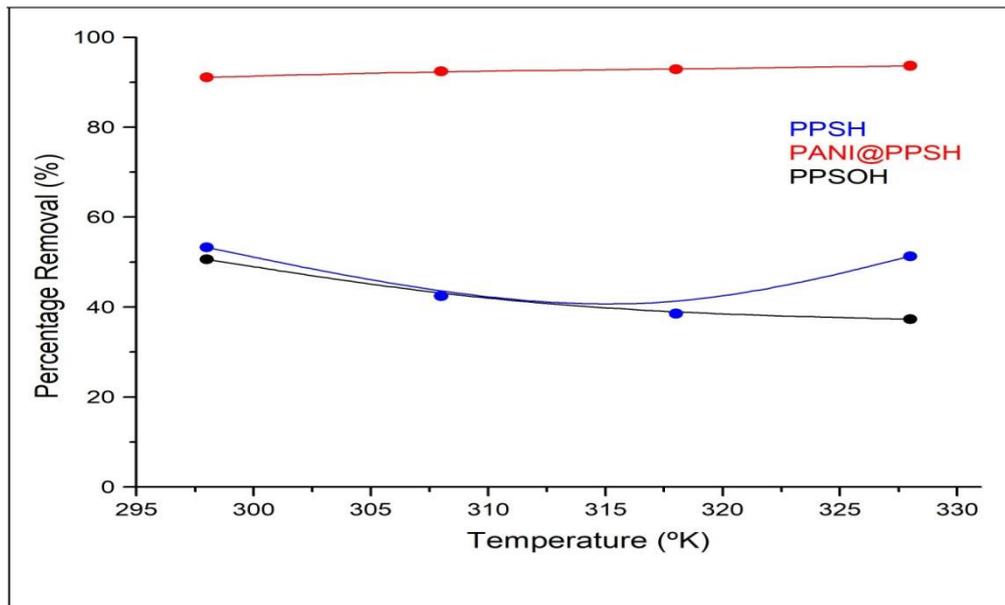
D'après les résultats obtenus dans la figure 67, nous constatons que plus la concentration initiale en RC augmente à une concentration de 20 mg/L plus le rendement diminue, ce résultat est expliqué par que l'augmentation de la concentration initiale besoin une grande quantité de l'adsorbant pour qu'elle se fixe.

### III. 3. 5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption de Rouge Congo

Des essais d'adsorption à différentes températures du milieu réactionnel 25 °C, 35°C, 45°C et 55 °C ont été réalisées à fin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du RC par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH. On met une masse de 0.1 g de l'adsorbant en contact avec 100 mL de solution contenant le RC à une concentration de 20 mg/L. Une fois le temps d'équilibre atteint, les mélanges sont séparés par centrifugation et le reste de la concentration du RC dans le milieu aqueux a été déterminé par spectrophotométrie UV-visible.

L'élimination de la Rouge Congo, par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH, a répondu au phénomène d'adsorption physique. D'après la figure 68, ce phénomène est exothermique qui se produit un dégagement de la chaleur ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées.

A T = 25 °C, le rendement d'extraction a atteint 51,66, 50,06, 91,14 % la concentration initiale de la matière colorante pour PPSH, PPSOH, PANI@PPSH respectivement et à des températures élevée, le rendement s'abaisse.



**Figure III.6:** Effet de la température sur le rendement d'adsorption de Rouge Congo  
pH=6.6,  $C_0=20\text{mg/L}$ ,  $V=100\text{mL}$ ,  $m=0.1\text{g}$ .

### III. 4. Etude thermodynamique

La variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) et la variation de la teneur en enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) ont été déterminées par la loi de Van't Hoff :

$$\ln(K_d) = -\frac{\Delta H^\circ}{RT} + \frac{\Delta S^\circ}{R} \quad (8)$$

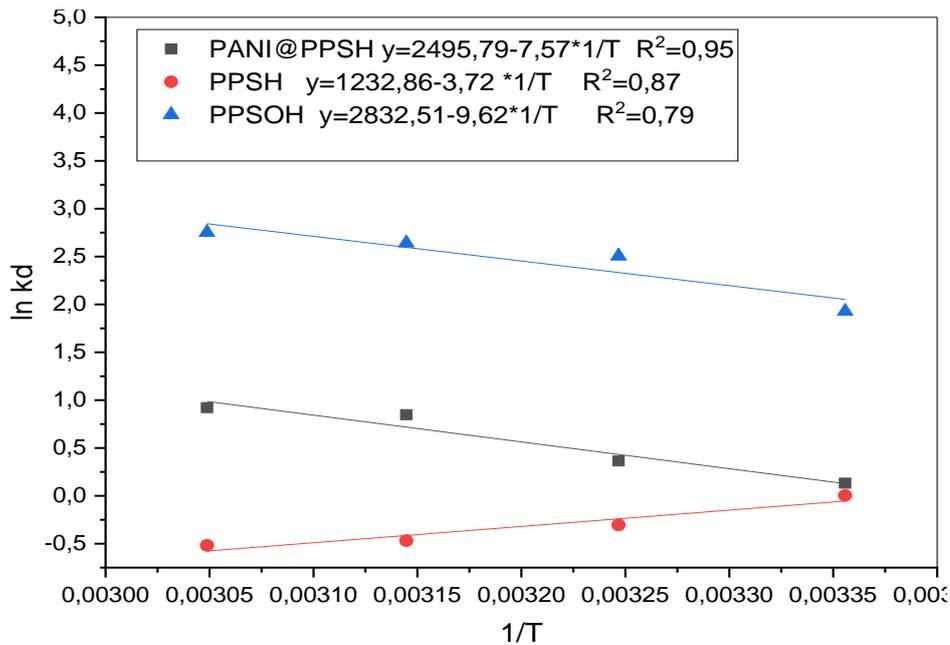
L'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) peut être mesurée par la loi suivante :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (9)$$

Où

T (K) représente la température absolue et R ( $8,314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ ) représente la constante générale des gaz.

En raison de l'influence de la température sur l'élimination du CR par les adsorbants, les données thermodynamiques de PPSH, PPSOH et PANI@PPSH ont été étudiées à des températures distinctes (Figure 69).



**Figure 69:** Evolution du logarithme de la constante thermodynamique (Rouge Congo) en fonction de l'inverse de la température.

Les valeurs  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  sont calculées en utilisant la pente et l'ordonnée à l'origine selon l'équation de Van't Hoff [56]. Pour PANI@PPSH et PPSH, le  $\Delta G^\circ$  est négatif (Tableau 12), ce qui suggère que le processus est faisable et que l'adsorption est thermodynamiquement spontanée, tandis que les valeurs  $\Delta G^\circ$  positives de PPSOH prouvent qu'il est thermodynamiquement défavorable pour une élimination efficace, avec des résultats similaires rapportés dans la littérature [57]. En même temps, la valeur négative de  $\Delta H^\circ$  a prouvé que les interactions entre les adsorbants et le colorant CR sont des processus exothermiques [58]. En outre, le processus d'adsorption peut être chimique ou physique. Dans l'adsorption physique, les forces impliquées sont moins puissantes que dans l'adsorption chimique. Ainsi, la chaleur d'adsorption n'est généralement pas supérieure à  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  [59]. De cette façon, les valeurs  $\Delta H^\circ$  obtenues par l'adsorption du CR par les charbons actifs et le nanocomposite montrent que le processus d'adsorption est physique. Les  $\Delta S^\circ$  négatifs suggèrent que le caractère ordonné du système augmente au fur et à mesure que le CR est adsorbé sur les échantillons d'adsorbant.

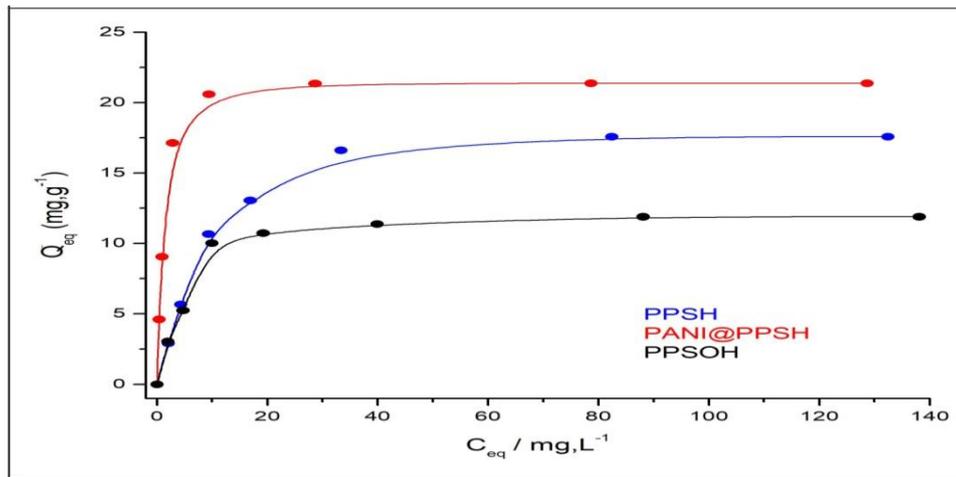
Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  suggèrent que l'adsorption du Rouge Congo par les matériaux préparés est spontanée.

**Tableau 12** : Données thermodynamiques de l'adsorption du RC par les trois adsorbants préparés

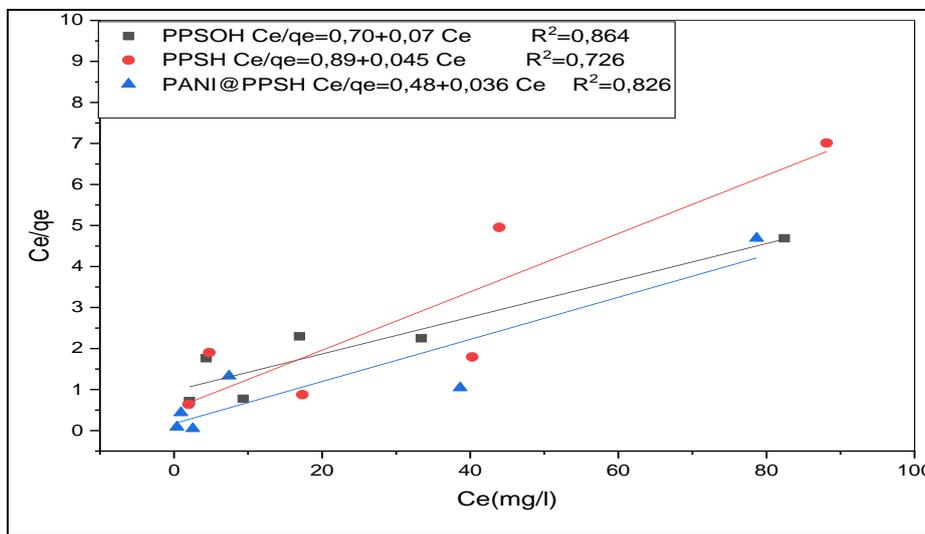
Adsorbents	T / K	$\Delta G^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta H^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}$	$\Delta S^\circ / \text{kJ.mol}^{-1}\text{K}$
PPSH	298	-1.012	-10.25	-0.031
	308	-0.702		
	318	-0.392		
	328	-0.082		
PPSOH	298	0.290	-23.55	-0.080
	308	1.090		
	318	1.890		
	328	2.690		
PANI@PPSH	298	-1.976	-20.75	-0.063
	308	-1.346		
	318	-1.670		
	328	-0.086		

### III.5. Isothermes d'adsorption

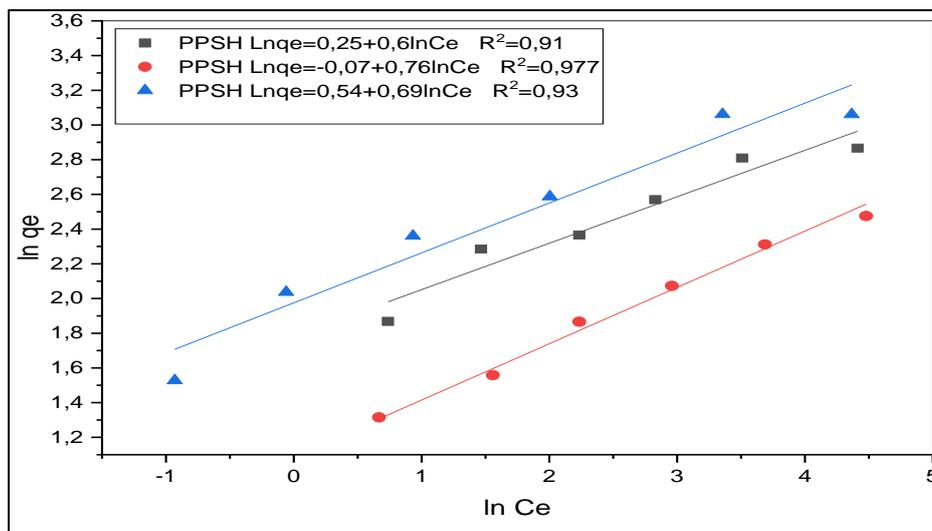
Les isothermes d'adsorption décrivent la distribution de l'adsorbat entre l'adsorbant et la solution lorsque le processus d'adsorption atteint l'équilibre, ce qui est une donnée importante pour élucider le mécanisme d'adsorption. Les isothermes d'adsorption de RC sur PPSH, PPSOH et PANI@PPSH ont été montrées sur Figure 70. Les quantités adsorbées de RC sur PPSH, PPSOH et PANI@PPSH augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration du RC dans les étapes initiales, ce qui indique qu'il existe de nombreuses des sites.



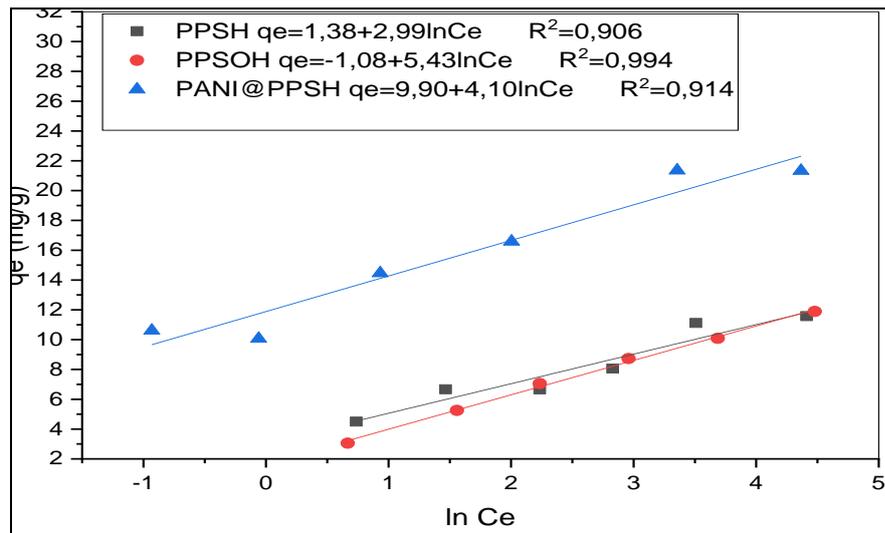
**Figure 70 :** Isothermes d'adsorption de RC par: PPSH, PPSOH et PANI@PPSH à  $m = 0,1 \text{ g}$ ,  $\text{CR} = 100 \text{ ml}$ ,  $T: 298 \text{ K}$ ;  $\text{pH}: 6.6$



**Figure 71:** Isotherme linéaire de Langmuir du RC.



**Figure 72:** Isotherme linéaire de Freundlich du RC.

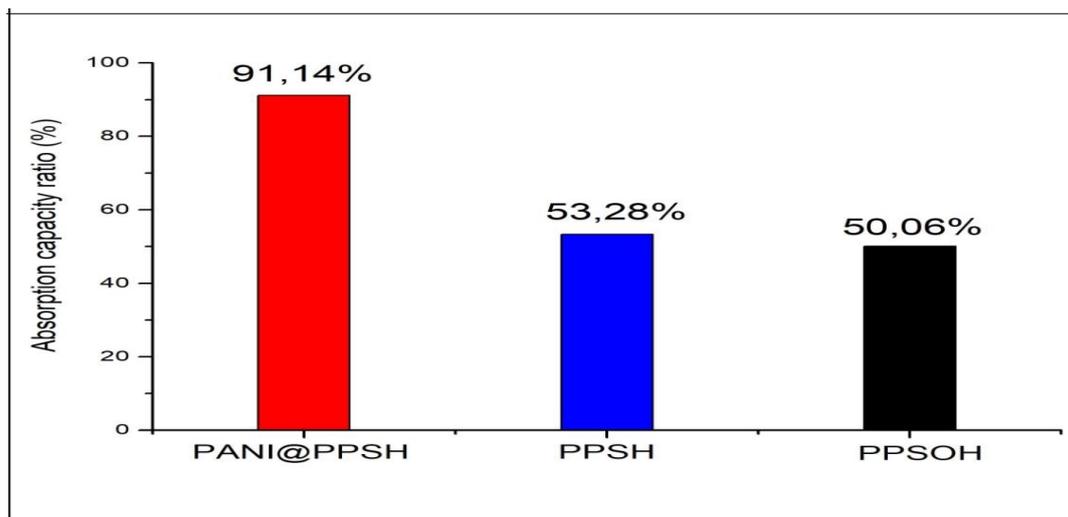


**Figure 73:** Isotherme linéaire de Temkin du RC.

Les isothermes d'adsorption des trois adsorbants préparés sont présentées dans la figure 70. Les valeurs expérimentales ont été ajustées avec succès avec l'isotherme de Freundlich, confirmant la couverture de surface multicouche [60]. Les paramètres de l'isotherme de Freundlich montrent des efficacités d'adsorption maximales de 91,13, 53,28 et 50,06 % pour PANI@PPSH, PPSH et PPSOH, respectivement, et une affinité similaire à la liaison CR (Tableau 13). La formation de PPSH sur le polymère PANI a considérablement augmenté la capacité d'adsorption. Ce comportement est dû à la grande surface spécifique fournie par la chaîne polymère (comme les unités aromatiques, les fonctions amine et imine) qui produisent de nouveaux sites actifs où le RC pourrait se fixer par des interactions électrostatiques ou  $\pi$ - $\pi$  [60, 61]. Inversement, en l'absence de PANI sur la surface du PPSH, l'efficacité d'élimination diminue parce que les sites du PPSH deviennent rapidement saturés en raison de la diminution des pores, et l'effluent n'est pas traité complètement [46]. Cette élimination plus élevée a été reflétée dans l'efficacité d'adsorption, puisque la capacité supérieure à  $17,14 \text{ mg.g}^{-1}$  a été obtenue à faibles concentrations  $20 \text{ mg.L}^{-1}$  et à un dosage d'adsorbant de  $100 \text{ mg}$ .

**Tableau 13:** Constantes isothermiques de Langmuir ,Freundlich et Temkin et leurs coefficients de corrélation pour l'élimination du CR sur des échantillons d'adsorbant à pH:6,5 et 298 K.

Adsorbents	Langmuir				Freundlich			Temkin		
	$Q_m(\text{mg})$	$K_L(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$	$R_L$	$R^2$	$K_F(\text{mg}^{1-1/n} \cdot \text{L}^{1/n} \cdot \text{g}^{-1})$	$N$	$R^2$	$b_T(\text{J/mol})$	$K_T(\text{l/g})$	$R^2$
PPSH	21.83	0.051	0.474	0.726	0.925	1.30	0.977	826.57	1.589	0.906
PPSOH	13.57	0.104	0.415	0.864	1.290	1.65	0.917	491.24	0.806	0.994
PANI@PPSH	27.10	0.076	0.327	0.826	1.716	1.43	0.930	603.79	11.17	0.914



**Figure 74 :** Comparaison de l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant hybride avec le PPSH et le PPSOH (dose d'adsorbant : 0.1g ;  $V_{CR}$  : 100mL ;  $C_0=20\text{mg/L}$  ; T : 298K ; pH 6.6).

La Figure 74 présente la comparaison de rendement d'adsorption de l'adsorbant hybride avec PPSH et PPSOH. On remarque que la capacité d'adsorption CR du PPSH est 1,7 fois plus faible que celle de l'adsorbant hybride alors que le PPSOH ne fournit qu'une capacité d'élimination de 50,06 %. Ces capacités sont beaucoup plus faibles que celles du PANI@PPSH.

Les résultats confirment que l'existence de la matrice PANI dans l'adsorbant hybride a joué un rôle major dans l'élimination du RC. Le polymère induit la génération de sites actifs d'adsorption pour le CR, ce qui augmente la capacité d'élimination. D'autre part, une comparaison de l'adsorption relative en utilisant différents matériaux adsorbants en utilisant la littérature a été résumée dans le tableau 14 [62-78].

**Tableau 14:** Capacité d'adsorption maximal du colorant Rouge Congo (CR) sur plusieurs adsorbants.

Adsorbents	Capacité d'adsorption maximal ( $\text{mg g}^{-1}$ )	pH	$C_0$ du CR ( $\text{mg.L}^{-1}$ )	Ref.
Saw-dust	31.2	7.0	20	[62]
Jujuba seeds	55.56	2.0	25	[63]
Activatedredmud	7.08	7.0	//	[64]
Rubber seeds	9.82	6.0	//	[65]
Cashew nutshell	5.14	2.0	//	[66]
Pineapple plant stem	11.97	4.0	50	[67]
Raw pine cone	10.28	5.8	//	[68]
Kenaf Self-activation	14.16	6.0	1000	[69]
Biochar	11.00	7.5	1000	[70]
FS@CS-PAA	19.72	5.0	50	[71]
TiO <sub>2</sub> -NPs-ACWR	17.00	4.3	10	[72]
Apricot stone [J]	23.42	13	100	[73]
Clay-biochar composite	11.9	5.7	20	[74]
Pine bark-derived char	3.92	7.0	5	[75]
Activated carbon (Coir pith)	6.72	6.3	20	[76]
Chitosan/Montmorillonite	12.70	3.0	200	[77]
4-Vinylpyridine/poly(ethylene) terephthalatefibres	18.10	2.0	20	[78]
PANI@PPSH	17.14	6.6	20	Mon travail

### III.6. Cinétique d'adsorption

Les équations décrivant la cinétique d'adsorption sont généralement classées en deux groupes principaux basés sur des modèles de réactions chimiques et de diffusion. Ces modèles supposent la présence d'espace libre ou de sites actifs sur la surface de l'adsorbant.

La cinétique d'adsorption du CR sur trois adsorbants a été analysée en utilisant les modèles de pseudo-premier ordre (PFO) et de pseudo-second ordre (PSO). La cinétique a été étudiée pour l'adsorption du CR à la concentration initiale de 20 mg.L<sup>-1</sup>.

Le modèle PSO s'ajuste mieux aux données obtenues par rapport au modèle PFO. Par conséquent, le modèle PSO est plus efficace pour définir la cinétique du CR sélectionné sur les trois adsorbants et confirme que l'adsorption est une physisorption.

D'après les coefficients de corrélation élevés et le taux d'adsorption du CR qui sont fournis dans le tableau 15. De plus, la valeur déterminée de  $Q_{eq,Cal}$  acquise à partir du modèle PSO est plus proche des valeurs expérimentales de  $Q_{eq,Exp}$ .

**Tableau 15 :** représente les Constantes de vitesses d'adsorption du PFO et du PSO et la valeur  $Q_{eq}$  pour l'élimination du CR par les échantillons d'adsorbant à 298K, pH:6.5 et  $C_0:20\text{mg.L}^{-1}$ .

Adsorbents	$Q_{eq,Exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Pseudo first order (PFO)			Pseudo second order (PSO)		
		$k_1$ min <sup>-1</sup>	$Q_{eq,Cal}$ mg.g <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_{2,ads}$ g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	$Q_{eq,Cal}$ mg.g <sup>-1</sup>	$R^2$
PPSH	10.66	0.039	10.06	0.83	0.0160	9.71	0.99
PPSOH	10.02	0.028	10.67	0.84	0.0149	8.18	0.98
PANI@PPSH	17.14	0.015	3.87	0.25	0.0103	17.88	0.99

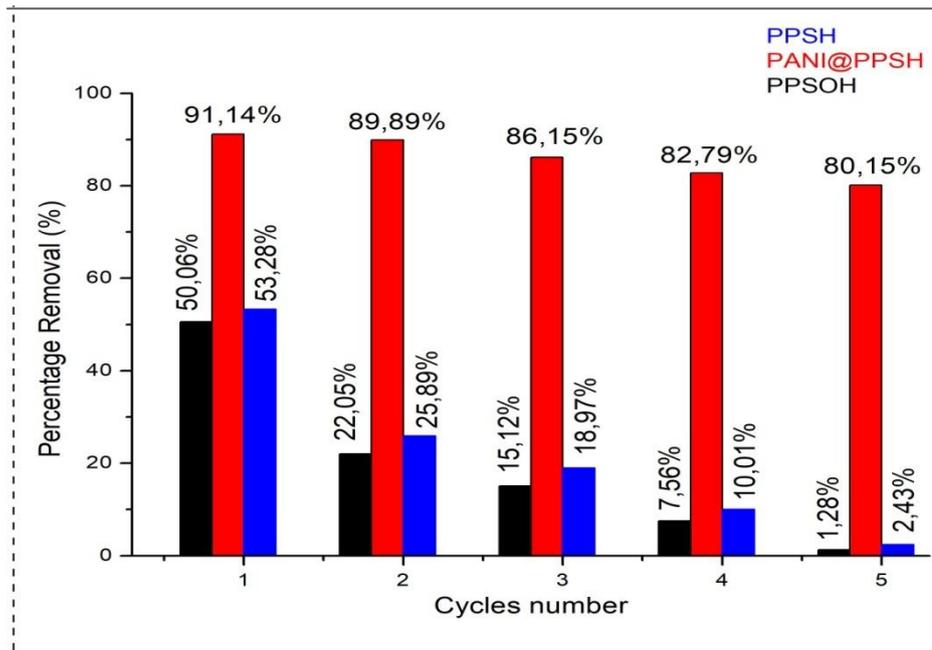
### III.7. Mécanisme d'adsorption

Le mécanisme d'élimination des colorants par les adsorbants en solution aqueuse peut être influencé par de nombreux facteurs, notamment la surface des adsorbants, les propriétés texturales et le type d'interaction entre les adsorbants et les colorants, comme l'empilement  $\pi$ - $\pi$ , les attractions électrostatiques, la liaison hydrogène, l'échange d'ions, l'interaction acide-base et la coordination [79]. La présence de la matrice PANI sur la surface du PPSH rend la surface chargée négativement, ce qui joue un rôle important dans le processus d'adsorption. Le mécanisme d'élimination peut être clarifié par deux méthodes. La physisorption peut se produire à la surface du PANI ou dans la porosité du PPSH ou la chimisorption par interaction entre le

PANI et le colorant CR. En outre, il existe une possibilité de liaison hydrogène entre les groupes amine du polymère et l'azote existant dans la structure du CR. De plus, la présence d'unités quinone et benzène avec une structure  $\pi$ -conjuguée délocalisée et des sites électrochimiquement actifs dans la matrice polymère forme un agent supplémentaire sur la surface du PPSH et améliore l'adsorption favorable du colorant CR.

### III.8. Régénération et Stabilité et des adsorbants

La régénération du matériau est un paramètre important pour évaluer si l'adsorbant peut être utilisé dans des applications réelles. La surface de réponse a optimisé les conditions de pH 6.6, 0.1g/100mL de dosage d'adsorbant et la concentration initiale de CR de 20 mg/L, suivi par un lavage par  $C_2H_5OH$ ,  $H_3PO_4$  (1M) et finalement par l'eau distillée. Cinq tests consécutifs d'adsorption/désorption ont été réalisés pour évaluer la possibilité de réutilisation des échantillons d'adsorbant. Les taux d'élimination obtenus sont montrés dans la Figure 75. Après cinq expériences, PANI@PPSH a toujours montré un bon taux de régénération et le taux d'élimination a été maintenu au-dessus de 80 %, alors que la capacité d'adsorption de PPSH et PPSOH a diminué à 2.43% et 1.28% après également cinq cycles, respectivement. Cela montre que la désorption dans la solution acide permet de restaurer la structure vierge du PANI (sel d'émeraldine), qu' est le composé principal de l'adsorbant hybride [80]. En présence d'acide, les atomes d'azote de l'amine du CR ont tendance à développer une charge positive. En revanche, les forces électrostatiques d'attraction entre le colorant CR et l'adsorbant hybride peuvent être affaiblies, ce qui entraîne la désorption du CR du PANI@PPSH.



**Figure 75** : Cycle d'adsorption-désorption des adsorbants sur le colorant CR (dose d'adsorbant : 0,1g ; CR : 20mL ; T : 298K ; pH=6.6)

### III.9. Conclusion

L'adsorption du colorant Rouge Congo sur PANI@PPSH, PPSH et PPSOH a été étudiée et suivie par un dosage spectrophotométrique UV-Visible.

Une étude préliminaire de l'influence des différents paramètres selon le plan d'expérimentation a été réalisée afin de montrer l'influence de chaque paramètre indépendamment et de leurs dépendances. Ces facteurs retenus sont les suivants : temps de contact, effet de la concentration de RC en solution, effet de pH et l'effet de la température. Cette étude a permis de montrer que l'adsorption de notre colorant dépend de tous ces paramètres. Le pH optimum pour lequel on a un maximum d'élimination de RC est de 6.6. L'étude de l'effet de la concentration initiale du Colorant RC a permis de fixer une concentration dans laquelle les PANI@PPSH, PPSH et PPSOH peuvent éliminer le maximum. Cette concentration est à l'ordre de 20 mg/L.

L'étude thermodynamique a permis de montrer que le processus d'adsorption est un processus exothermique et spontané.

L'étude de la cinétique d'adsorption du Rouge Congo sur le PANI@PPSH, PPSH et PPSOH respectivement ; a permis de préciser l'ordre de la réaction. En effet, nous avons appliqué deux modèles cinétiques, un modèle du 1<sup>er</sup> et un modèle du 2<sup>ème</sup> ordre. Par comparaison des coefficients de régression des courbes correspondantes aux deux modèles

cinétiques, on constate que ceux du 2<sup>ème</sup> ordre sont les plus proches de l'unité. On peut donc dire que la cinétique de la réaction d'adsorption du RC sur PANI@PPSH, PPSH et PPSOH est fort probablement du second ordre.

A la lumière de ces résultats, on peut affirmer que le PANI@PPSH, PPSH et PPSOH peuvent être utilisés comme des adsorbants efficaces pour réduire les teneurs en colorants (RC) dans les milieux aquatiques contaminés.

## IV .1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses: on distingue souvent la chimisorption et la physisorption. Les études d'adsorption d'un composé chimique en solution aqueuse sur un matériau adsorbant sont généralement effectuées à partir de concentrations initiales de l'ordre du mg/L ou mol/L.

Le but de ce chapitre est d'étudier l'influence des paramètres physico-chimiques tels que la concentration initiale du colorant, la masse de l'adsorbant, le pH de la solution, le temps de contact et la température sur la capacité d'adsorption de colorant du Bleu de Méthylène (BM) par les trois adsorbants PPSH, PPSOH et PANI@PPSH.

La détermination de la nature des paramètres thermodynamique, l'isotherme d'adsorption, ainsi que la détermination de la cinétique d'adsorption sont également étudiés.

En générale l'objectif étant de mettre en évidence la rentabilité et l'efficacité des supports solides (PPSH, PPSOH et PANI@PPSH) comme matériaux adsorbants.

## IV.2. Méthode de dosage des colorants

### IV.2.1. Droite d'étalonnage

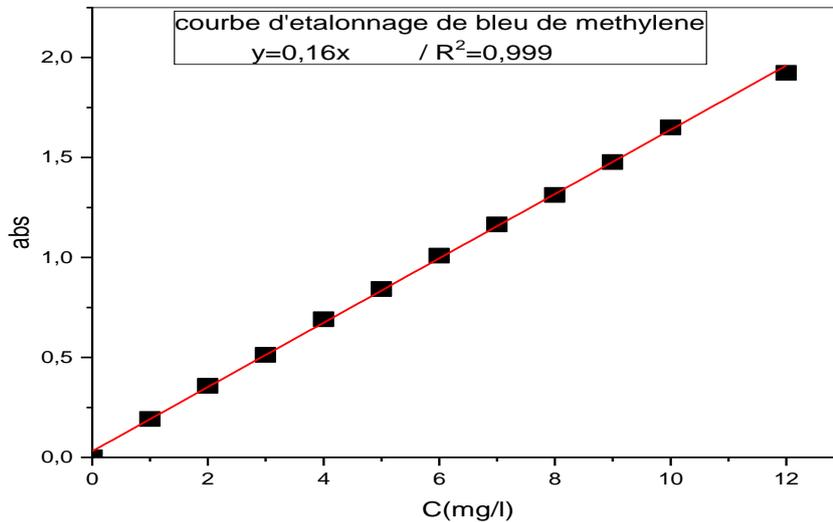
Dans cette partie de ce travail, Nous avons tracé la courbe d'étalonnage de bleu de méthylène afin de déterminer les domaines de concentration pour lesquels la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). A cet effet la longueur d'onde du colorant de Bleu de Méthylène est 664 nm.

Une masse de BM de 0.05 g a été dissoute dans 1000 mL d'eau distillée afin de préparer la solution mère à concentration 50 mg/L. Les autres solutions sont préparées par dilution de la solution mère.

La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de BM dont les concentrations varient de 1 à 12 mg/L nous a permis de tracer la droite d'étalonnage avec précision : Abs en fonction des concentrations de BM préparées. Les résultats obtenus sont représentés dans la figure 76.

**Tableau 16.** Les valeurs d'étalonnage du BM à  $\lambda_{\max} = 664\text{nm}$ 

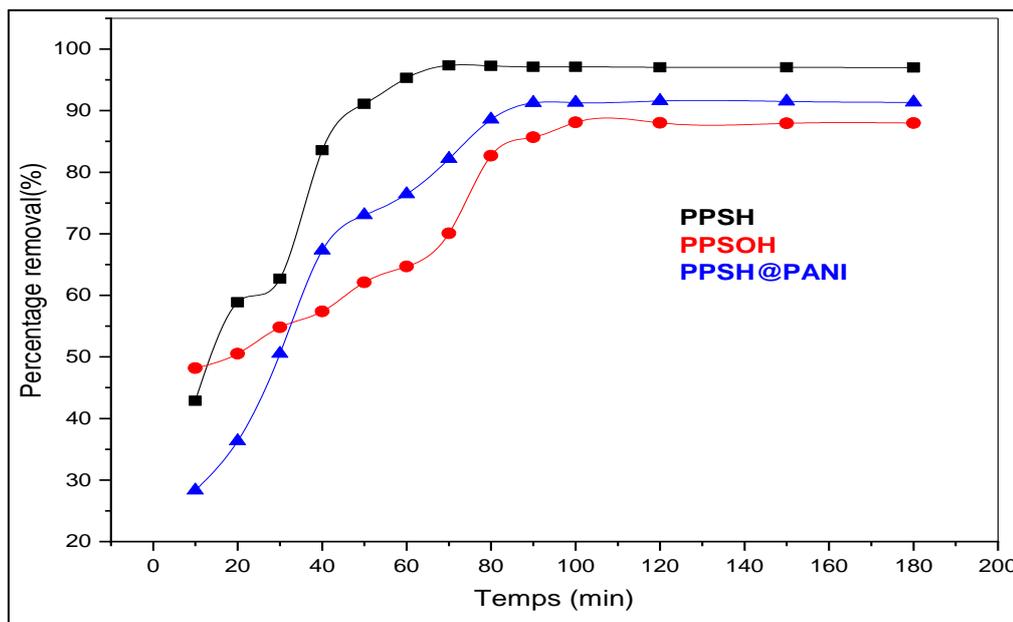
C(mg/l)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	12
Adsorbance	0,192	0,357	0,513	0,69	0,842	1,009	1,165	1,313	1,477	1,65	1,923

**Figure 76 :** Courbe d'étalonnage de Bleu de Méthylène

### IV. 3. Etude de l'élimination du Bleu de Méthylène

#### IV. 3. 1. Effet du temps de contact sur l'élimination du Bleu de Méthylène

La détermination du temps optimal pour l'élimination complète du colorant est un paramètre essentiel pour le processus d'adsorption successif [81, 82]. La Figure 77 illustre l'effet du temps de contact sur le pourcentage d'élimination du MB pour PPSH, PPSOH et PANI@PPSH. Les concentrations initiales de BM sont de  $10 \text{ mg.L}^{-1}$  à pH 6.8 et à température ambiante.



**Figure 77** : Evolution de la quantité de bleu de méthylène par les matériaux PPSH, PPSOH, PPSH@PANI en fonction du temps de contact  $C_0=10\text{mg/L}$   $m=0.1\text{g}$ .

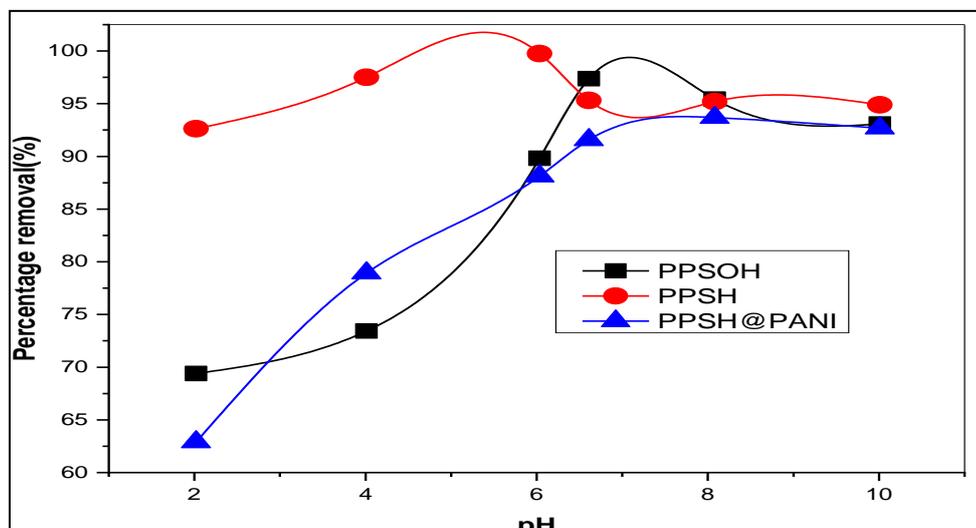
Les résultats obtenus montrent que la capacité d'élimination du colorant par le PANI@PPSH augmente rapidement en augmentant le temps de contact entre 0 et 80 min, en raison de la surface importante et du grand nombre de sites d'adsorption inoccupés de ce nanocomposite. Le taux d'adsorption est devenu plus lent après 80 min, principalement à cause de la faible concentration de colorant, ce qui conduit à une force motrice d'élimination plus faible alors que le nombre de sites actifs de surface du nanoadsorbant a également diminué. La capacité d'élimination a atteint l'équilibre après 100 min et les efficacités d'élimination étaient de 91,51 %. De plus, dans l'échantillon PPSH, le temps de contact nécessaire pour que le BM atteigne l'équilibre (97,38 %) est 70 min. En revanche, le PPSOH nécessite plus de 100 minutes pour adsorber 88,66 % du BM, tandis que le PPSOH présente une interaction quelque peu répulsive vers la saturation de la surface à la fin du processus d'élimination.

#### IV. 3. 2. Effet du pH sur l'élimination du bleu de méthylène (BM)

Le pH est un paramètre important dans l'étude d'élimination des colorants car leurs valeurs peuvent conditionner d'une part la charge superficielle de l'adsorbant et d'autre part elles influent sur la structure d'adsorbant [83].

Dans ce étude, nous avons étudié l'efficacité d'adsorption de colorant BM sur les trois adsorbants PPSH, PPSOH et PANI@PPSH à différentes pH dans les conditions opératoires suivantes : une concentration initiale 10mg/L, masse d'adsorbant 0.1g et une température de

298K. en variant le pH de 2 jusqu'à 10 à l'aide d'une solution d'acide chlorhydrique HCl (0,1N) ou de la soude NaOH (0,1N). Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 77.



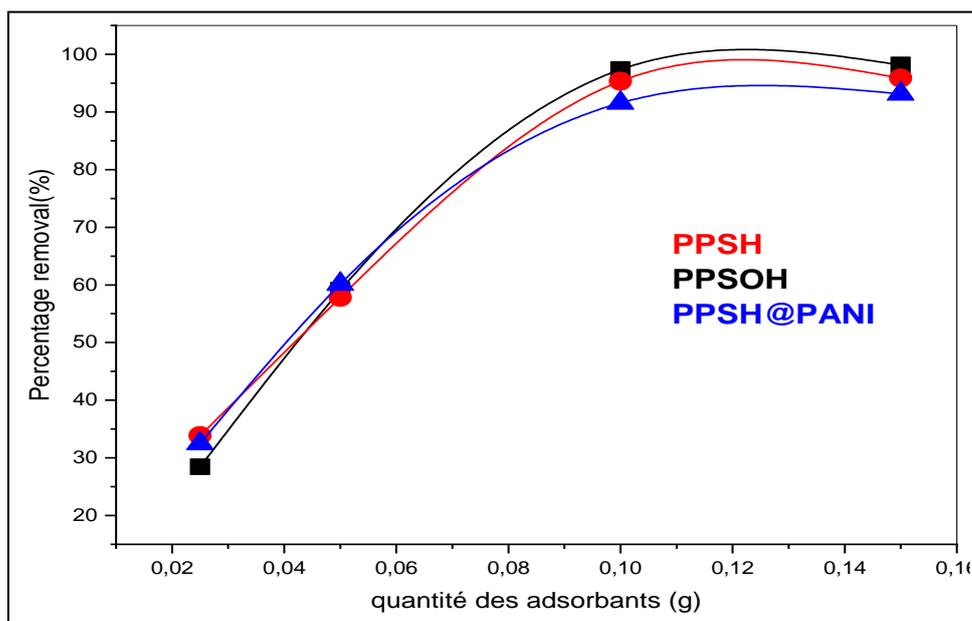
**Figure 78:** Effet du pH sur l'adsorption de BM par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH.

$C_0=10\text{mg/l}$  ;  $m=0.1\text{g}$  ;  $V=100\text{mL}$

D'après résultats obtenue, on montre que le rendement d'élimination de MB augmente jusqu'à 96% et 91 % avec l'augmentation du pH de de 2 à 6 pour PPSOH et PANI @PPSH respectivement. Il est évident qu'à partir de la Figure 78. le maximum le pourcentage d'élimination pour PPSH, PPSOH et PPSH@PANI est obtenu à pH 6,8 - 7. À des valeurs de pH faibles, les adsorbants porte des charges positives. Ainsi, le colorant MB cationique est difficile à adsorber sur la surface chargée positivement en raison de la répulsion électrostatique qui entraîne une diminution de l'élimination du colorant MB [84]. La sorption du MB sur les composites est relativement faible à  $\text{pH} < 5$ . En revanche, la surface de l'adsorbant proposé en raison des groupements imine peut se déprotoner à  $\text{pH} > 5$ . alors la surface des adsorbants est favorable à la fixation de colorant bleu de méthylène cationique. Des résultats semblables ont été rapportés pour l'adsorption du bleu de méthylène sur Kaolinite [85].

#### IV. 3. 3. Effet du la quantité des matériaux adsorbants

L'effet du dosage de l'adsorbant sur l'élimination du colorant a été évalué en utilisant différents dosages comme 0,025, 0,05, 0,1, et 0,20 g de PPSH, PPSOH, PANI@PPSH. Cette étude a été réalisée pour une concentration de 10 mg/L de solution de colorant et à un  $\text{pH} \approx 6.8$ .



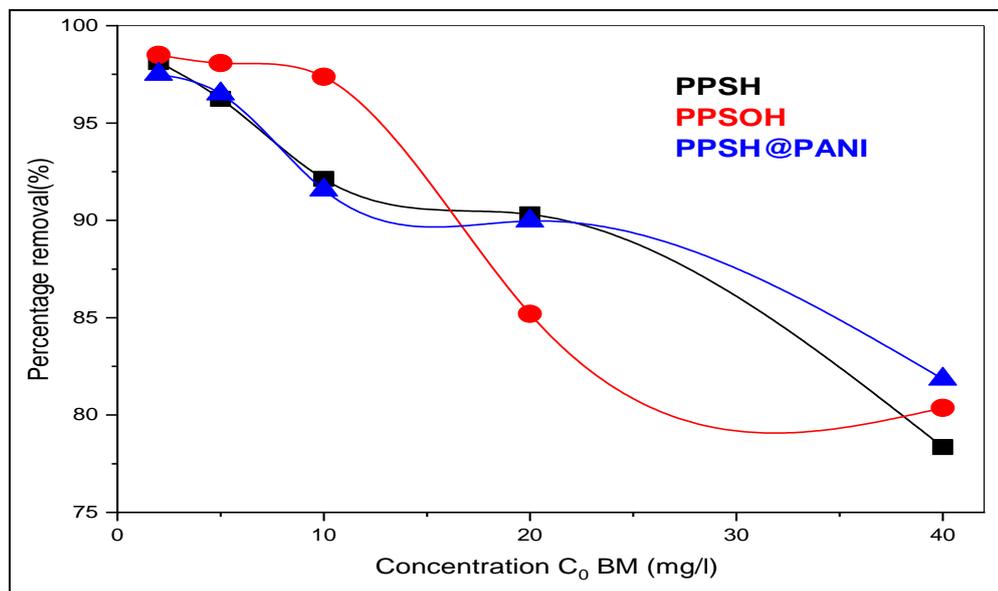
**Figure 79:** Effet de la quantité des adsorbants PPSH, PPSOH et PANI@PPSH sur le rendement de l'adsorption de BM  $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $V=100\text{mL}$  ;  $\text{pH}=6.8$

la figure 79 représente l'effet de la masse des adsorbants sur le rendement d'adsorption, Il a été constaté que l'augmentation du pourcentage d'adsorption observée en fonction de la masse PPSH, PPSOH et PANI@PPSH est due à la disponibilité de sites libres d'adsorption qui augmente avec la quantité d'adsorbant jusqu'à la masse 100 mg. Aux faibles doses de PPSH, PPSOH et PANI@PPSH, les cations du colorant BM accèdent facilement aux sites d'adsorption d'adsorbant, d'où l'accroissement rapide de la quantité adsorbée avec la masse d'adsorbant. Au-delà de cette masse, le nombre de sites libres accessibles devient stable. L'addition d'adsorbant ajoute le nombre des sites libres mais ces additions supplémentaires entraînent la formation des agglomérations des particules d'adsorbant, et excluent certaines particules de adsorbant du processus d'adsorption ; le pourcentage d'adsorption demeure ainsi constant jusqu'à 100 mg des adsorbants ajouté.

#### IV. 3. 4. Effet de la concentration initiale de Bleu de Méthylène

La quantité d'adsorption du colorant dépend effectivement de la concentration initiale du colorant. Pour étudier l'effet du changement de concentration sur l'élimination du colorant, différentes concentrations de solution de colorant ont été préparées (2, 5, 10, 20 et 40 mg/L), ces solution ont été mélangées avec une masse de 0.1g de PPSH, PPSOH, PANI@PPSH. A l'équilibre les mélanges sont séparés par centrifugation et le reste de la concentration du BM dans le milieu aqueux a été déterminé par spectrophotométrie UV-Visible.

Les rendements sont calculés par l'équation obtenue à l'aide de la droite d'étalonnage et représentés dans la figure 80.

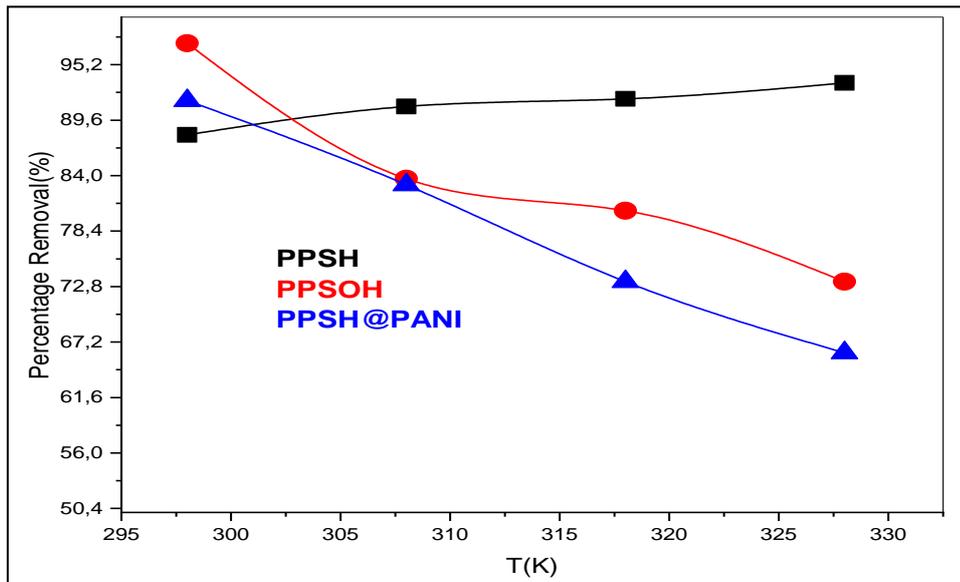


**Figure 80 :** Effet de concentration initiale de BM sur l'adsorption par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH  $m=0.1g$  ;  $V=100mL$  ;  $pH=6.8$

D'après la figure 80 On remarque que la quantité adsorbée de BM à l'équilibre diminue avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution, ceci est dû à la saturation des sites existant dans la surface de l'adsorbant [86].

#### IV. 3. 5. Effet de la température sur la capacité d'adsorption de Bleu de Méthylène

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du BM par les charbons Actifs PPSH, PPSOH et le nanocomposite PANI@PPSH Des essais d'adsorption à différentes températures du milieu réactionnel 25 °C, 35°C, 45°C et 55 °C ont été réalisées à fin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption du BM par PPSH, PPSOH, PANI@PPSH.



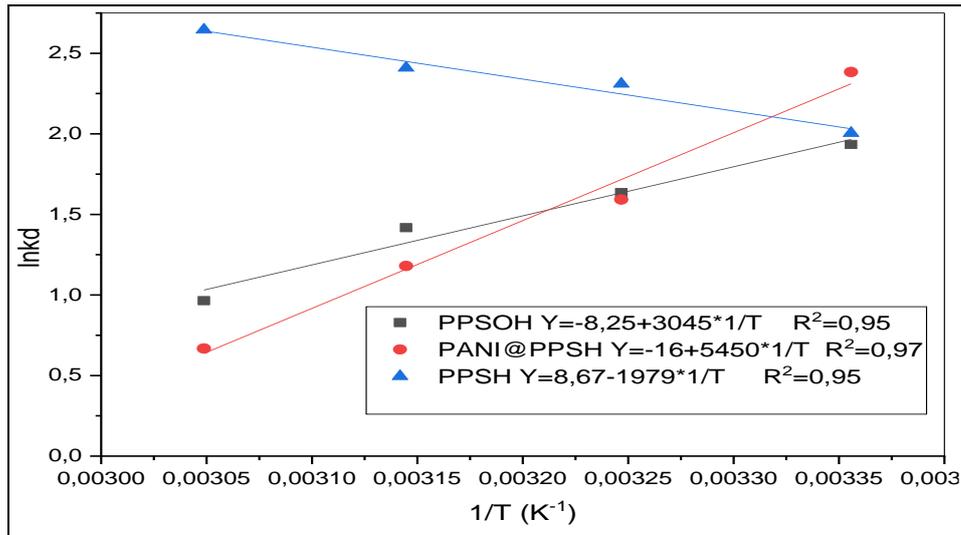
**Figure 81:** Effet de la température sur le rendement d'adsorption de Bleu de Méthylène  $C_0=10\text{mg/L}$  ;  $m=0.1\text{g}$  ;  $V=100\text{mL}$  ;  $\text{pH}=6.8$

On peut observer sur la Figure 81 que le pourcentage d'élimination des colorants par PPSOH et PANI@PPSH diminue avec l'augmentation de la température lorsque la valeur du pH ajustée à  $\approx 6.8$ , ce qui indique que l'adsorption est un processus exothermique, donc en augmentant la température, le pourcentage d'élimination du colorant va diminuer. Cela peut être attribué aux forces attractives entre la surface PPSOH, PANI@PPSH et MB sont affaiblies et la sorption diminue [87-89]. Des résultats similaires ont été obtenus par Hamdaoui [90] lors de l'étude de l'adsorption du BM sur la sciure de cèdre.

A  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ , les rendements d'extraction ont atteint 88.12, 97.37, 91.56% la concentration initiale de la matière colorante pour PPSH, PPSOH, PANI@PPSH respectivement et à des températures élevée, le rendement s'abaisse.

#### IV. 4. Etude thermodynamique

En raison de l'influence de la température sur l'élimination du BM par les adsorbants, les données thermodynamiques de PPSH, PPSOH et PANI@PPSH ont été étudiées à des températures distinctes (tableau 17).



**Figure 82** : Evolution du logarithme de la constante thermodynamique (RC) en fonction de l'inverse de la température.

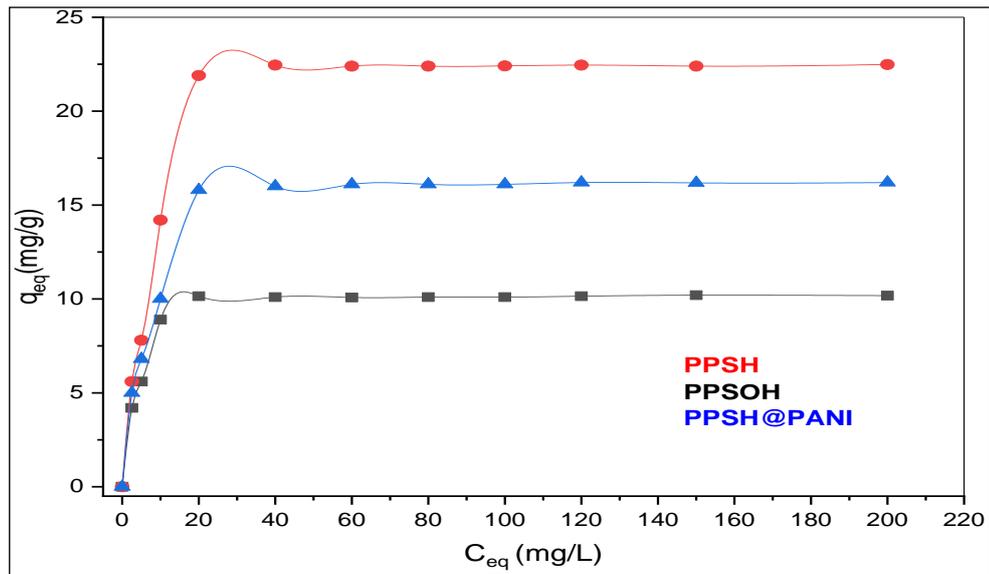
Pour les matériaux PPSH, PPSOH et PANI@PPSH, on constate que, la valeur de  $\Delta G^\circ$  est négative à toutes les températures étudiées, ce qui indique que le processus d'adsorption est thermodynamiquement spontané. L'augmentation de la température ne favorise que très légèrement l'adsorption de ce colorant, donc elle n'influe pas sur l'adsorption. Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  obtenues sont inférieures à 40 KJ/mol, cela indique que l'adsorption du colorant bleu de méthylène est de nature physique [91, 92]. Pour le matériau PPSH le phénomène d'adsorption est endothermique, en raison de la valeur positive de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ . La valeur positive de  $\Delta S^\circ$  montre l'affinité de l'adsorbant vis-à-vis du colorant. Elle indique aussi que lors de l'adsorption sur ce matériau, il y a augmentation du désordre à l'interface du système solide/solution causé par les dimensions de la molécule de l'adsorbat [93]. Par contre pour les deux matériaux PPSOH et PANI@PPSH le phénomène d'adsorption est exothermique, en raison de la valeur négative de l'enthalpie  $\Delta H^\circ$ , la physisorption peut être considérée comme le type d'adsorption prédominant parce que  $\Delta H^\circ < 40$  kJ/mol [94]. La valeur négative de  $\Delta S^\circ$  indique que lors de l'adsorption sur ce matériau, il y a diminution du désordre à l'interface du système solide/solution causé par les dimensions de la molécule de l'adsorbat [95].

**Tableau 17** : Données thermodynamiques de l'adsorption du BM par les trois adsorbants préparés

Adsorbents	T / K	$\Delta G^0 / kJ.mol^{-1}$	$\Delta H^0 / kJ.mol^{-1}$	$\Delta S^0 / kJ.mol^{-1}K$
PPSH	298	-5.020	16.461	0.072
	308	-5.730		
	318	-6.459		
	328	-7.157		
PPSOH	298	-4.879	-25.315	-0.068
	308	-4.193		
	318	-3.507		
	328	-2.821		
PANI@PPSH	298	-5.976	-45.312	-0.132
	308	-5.184		
	318	-3.330		
	328	-2.016		

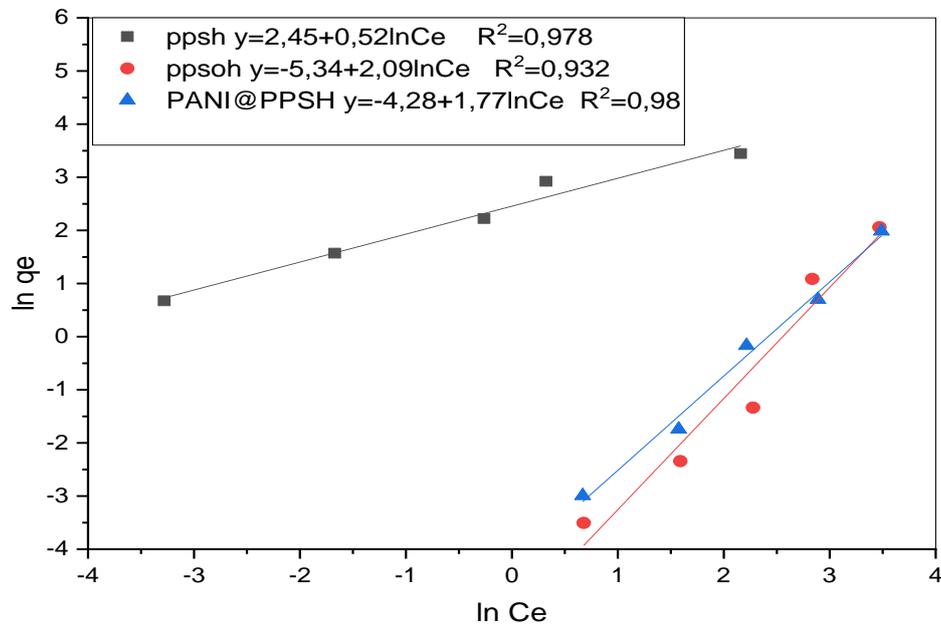
#### IV.5. Isothermes d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste à représenter, par des lois mathématiques, la relation à l'équilibre entre la quantité de polluant en phase liquide ( $C_{eq}$ ) et celle adsorbée sur le matériau ( $q_e$ ). Dans cette étude, l'équilibre d'adsorption est analysé par application du modèle de Langmuir et celui de Freundlich qui sont couramment utilisés par les chercheurs pour l'étude des isothermes d'adsorption des systèmes adsorbant/adsorbât. Les isothermes d'adsorption de BM sur PPSH, PPSOH et PANI@PPSH ont été montrées sur Figure 82. Les quantités d'adsorption de BM sur PPSH, PPSOH et PANI@PPSH augmentent fortement avec l'augmentation de la concentration du BM dans les étapes initiales, ce qui indique qu'il existe de nombreuses des sites.

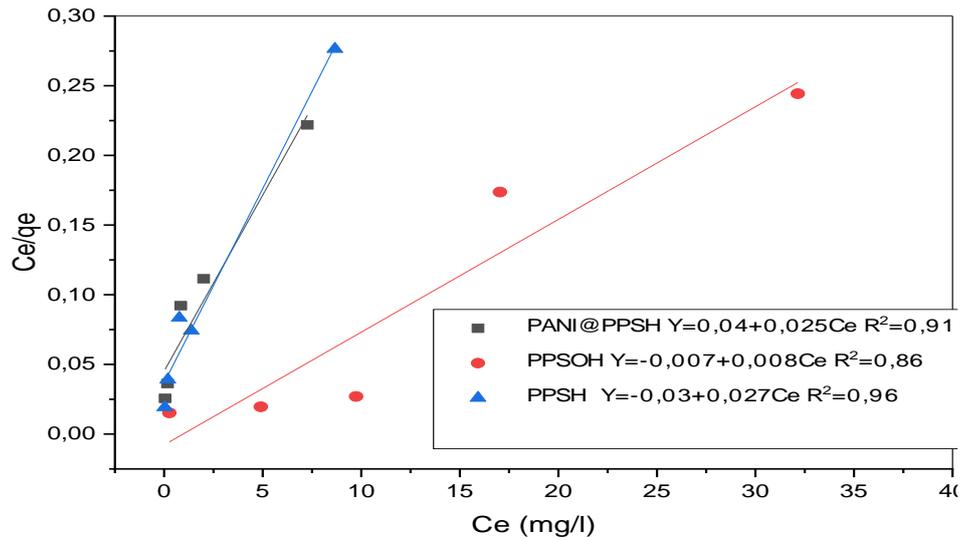


**Figure 83** : isothermes d'adsorption de BM par: PPSH, PPSOH et PANI@PPSH à  $m = 0,1$  g, BM = 100 mL, T: 298 K; pH: 6.8

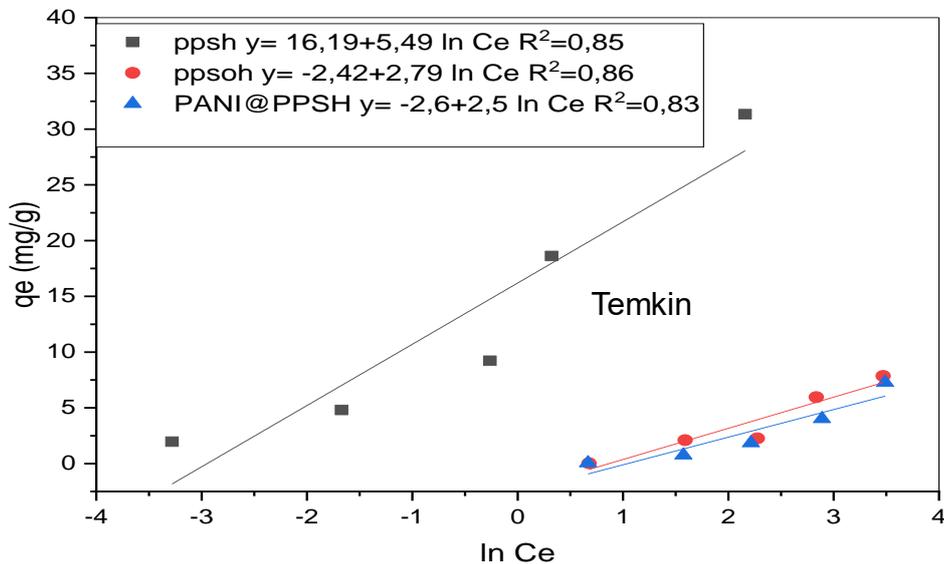
Les isothermes d'adsorption des trois adsorbants préparés sont présentées dans la figure 83.



**Figure 84**: Isotherme de Freundlich pour l'extraction du BM.



**Figure 85:** Isotherme linéaire de Langmuir du BM.



**Figure 86:** Isotherme de Temkin pour l'extraction du BM

Les valeurs expérimentales ont été ajustées avec succès avec l'isotherme de Freundlich, confirmant la couverture de surface multicouche. Les paramètres de l'isotherme de Freundlich montrent des efficacités d'adsorption maximales de 88.12, 97.37, 91.56% pour PPSH, PPSOH et PANI@PPSH, respectivement, et une affinité similaire à la liaison BM.

D'après la conformité des données expérimentales et de la courbe d'ajustement, les valeurs  $R^2$ , on peut constater que l'adsorption du PPSH, PPSOH et PANI@PPSH pour le MB à 298 K était principalement conforme au modèle de Freundlich, indiquant une adsorption hétérogène (Tableau 18).

**Tableau 18:** Constantes isothermiques de Langmuir, Freundlich et Temkin et leurs coefficients de corrélation pour l'élimination du BM sur des échantillons d'adsorbant à pH:6,8 et 298K.

Adsorbants	Constantes	PPSH	PPSOH	PPSH@PANI
Langmuir	$Q_m(\text{mg})$	35.97	33.22	39.68
	$K_L(\text{L}\cdot\text{mg}^{-1})$	0.077	01.04	0.56
	$R_L$	0.56	0.08	0.15
	$R^2$	0.968	0.886	0.913
Freundlich	$K_F(\text{mg}^{1-1/n}\text{L}^{1/n}\text{g}^{-1})$	11.64	12.64	11.20
	$N$	1.98	2.20	2.01
	$1/n$	0.50	0.45	0.49
	$R^2$	0.978	0.932	0.98
Temkin	$B$	5.493	4.90	5.90
	$AT (\text{L}\cdot\text{g}^{-1})$	19.01	32.9	17.71
	$bT (\text{J}\cdot\text{mol}^{-1})$	451.04	505.62	419.92
	$R^2$	0.85	0.86	0.83

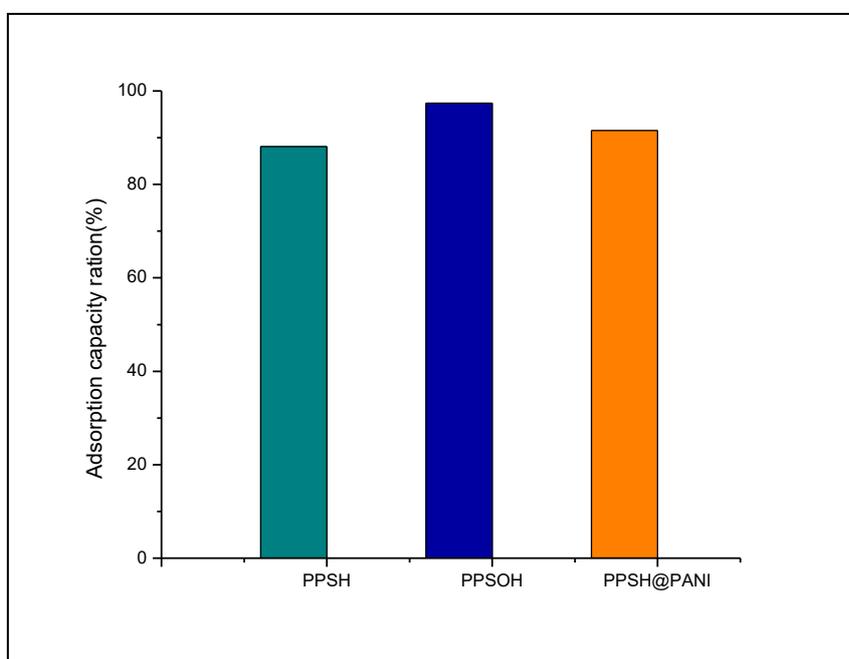
Le  $1/n$  du modèle de Freundlich était inférieur à 1, montrant que l'adsorption de MB sur les trois échantillons était préférentielle.  $K_L$  reflète l'affinité d'adsorption ; on peut voir que l'affinité d'adsorption du PPSOH pour le MB a été améliorée de manière significative par rapport à celle du PPSH et PPSH@PANI.

Dans l'équation de Temkin, le  $b$  est lié à l'énergie de liaison maximale ; la valeur  $b_T$  inférieure à 40 kJ/mol indique un processus d'adsorption physique. Lorsque le  $b_T$  est supérieur à 40 kJ/mol, il dirige un processus d'adsorption chimique. Selon les valeurs  $b$  du tableau 18, on peut constater que l'adsorption de MB sur PPSH, PPSOH et PPSH@PANI était principalement

un processus d'adsorption physique à 298 K. La variation de l'énergie d'adsorption  $b_T$  était positive pour tous les sorbants étudiés, ce qui implique que l'adsorption du BM par ce matériau est une réaction exothermique.

Ces résultats sont comparés par autres études fait sur l'adsorption du bleu de méthylène tel que Ning Wanget all [96] ont trouvé que l'adsorption de bleu de méthylène sur polyaniline/TiO<sub>2</sub> hydrate simule mieux le modèle de Freundlich.

Emad.N. El Qada et al. [97] ont étudié l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif produit à partir de vapeur charbon actif bitumineux. Les résultats étaient bien décrits les isothermes par le model de Langmuir.



**Figure 87 :** Comparaison de l'efficacité d'adsorption de l'adsorbant hybride avec le PPSH et le PPSOH (dose d'adsorbant : 0.1g; BM : 100mL ; T : 298K ; pH 6.8).

La Figure 87 présente la comparaison de la capacité d'adsorption de l'adsorbant hybride avec le PPSH et le PPSOH. On remarque que la capacité d'adsorption BM du PPSH est 1,1 fois plus faible que celle de l'adsorbant hybride alors que le PPSOH fournit un rendement d'élimination de 97,37 %. Ces capacités sont égales à celles du PANI@PPSH. Les résultats confirment que l'existence de la matrice PANI dans l'adsorbant hybride a joué un rôle majeur dans l'élimination du BM. Le polymère induit la génération de sites actifs d'adsorption pour le BM, ce qui augmente la capacité d'élimination. D'autre part, une comparaison de l'adsorption

relative en utilisant différents matériaux adsorbants en utilisant la littérature a été résumée dans le tableau 19.

**Tableau 19:** capacité d'adsorption (mg/g) du colorant Bleu de Méthylène (BM) sur plusieurs adsorbants.

Adsorbents	capacité d'adsorption (mg/g)	pH	C <sub>0</sub> de BM(mg.L <sup>-1</sup> )	Ref.
argile pyrophyllite	19,608	6.0	20	[98]
<i>Cucumeropsis manni</i> Naudin (BCM)	89,41	6.67	50	[99]
les cendres de bois	50	6.8	20	[100]
Steam activated bituminous coal	580	11.0	100–800	[97]
silver nanoparticles loaded on activated carbon(Ag NPs-AC and/)	71.4	6.0	7 mg/L	[101]
palladium nanoparticles loaded on activated carbon Pd NPs-AC	75.4	7.0	5 mg/L	[101]
PANI@PPSH	9.51	6.8	10mg/l	<b>Mon travail</b>

#### IV.6. Cinétique d'adsorption

Afin d'étudier les mécanismes d'adsorption, le processus d'adsorption de PPSH, PPSOH et PANI@PPSH du MB a été suivi à 298 K, et les résultats ont été adaptés par des modèles cinétiques, y compris le pseudo-premier ordre [102], le pseudo second ordre [103]. Les expressions mathématiques et les descriptions des deux modèles sont indiquées dans le tableau 20. L'adsorption de MB sur PPSOH et PPSH, PANI@PPSH a été réalisée en 70 min, 100,100 min respectivement pour atteindre l'adsorption

Les paramètres d'ajustement de ces modèles basés sur les données expérimentales sont listés dans le tableau 20.

**Tableau 20** : Constantes de vitesse de sorption du PFO et du PSO et valeur  $q_e$  pour l'élimination du BM par les échantillons d'adsorbant à 298 K, pH= 6.8 et  $C_0$ :10 mg.L<sup>-1</sup>.

Adsorbents	$q_{e.Exp}$ (mg.g <sup>-1</sup> )	Pseudo first order (PFO)			Pseudo second order (PSO)		
		$k_1$ min <sup>-1</sup>	$Q_{eq.Cal}$ mg.g <sup>-1</sup>	$R^2$	$k_{2.ads}$ g.mg <sup>-1</sup> .min <sup>-1</sup>	$Q_{eq.Cal}$ mg.g <sup>-1</sup>	$R^2$
PPSH	8.812	0.064	14.79	0.91	0.008	10.63	0.99
PPSOH	9.737	0.013	4.57	0.94	0.049	10.2	0.97
PANI@PPH	09.156	0.039	12.02	0.91	0.003	11.1	0.98

A partir de ces résultats on constate que, dans le cas de la cinétique du premier ordre, la quantité adsorbée à l'équilibre calculée est différente de celle déterminée expérimentalement. Cependant, la quantité adsorbée à l'équilibre, déterminée expérimentalement  $q_{e.exp}$  par les expériences est plus proche de celle calculée en utilisant le modèle de la cinétique du second ordre  $q_{e.cal}$  ( $q_e$  calculé par les modèles cinétiques). Ce modèle s'applique bien dans le cas des systèmes adsorbant/adsorbât étudiés. D'une part, la pente  $k_{id}$  est définie comme un paramètre de vitesse qui caractérise la cinétique d'adsorption dans la région où la diffusion dans les pores est l'étape limitante. D'autre part, l'ordonnée à l'origine renseigne sur l'effet de la couche limite, plus elle est grande, plus la contribution de la diffusion externe dans la limitation de vitesse d'adsorption est indépendante [104].

#### IV.7. Mécanisme d'adsorption

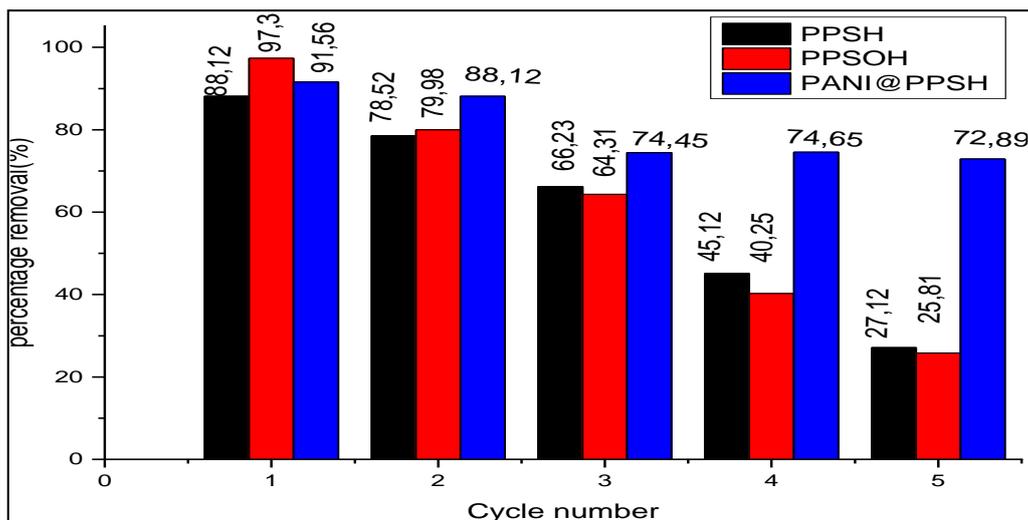
Pour comprendre le mécanisme d'adsorption, il est nécessaire d'examiner la structure de l'adsorbat et les propriétés de la surface de l'adsorbant. À cette fin, il convient de noter que le BM est un colorant cationique dont la structure comporte des groupes amine et qui en milieu aqueux, se dissocie en  $BM^+$  et  $Cl^-$ . D'autre part, PPSH et PPSOH sont des matériaux qui contiennent des groupes fonctionnels, tels que l'hydroxyle et le carboxyle (confirmé par le spectre FTIR), tandis que la PPSH@PANI est une substance complexe, systématiquement polymérisée et hautement aromatique, et agit comme une matrice PANI. Dans cette étude, l'élimination de BM par adsorption PPSH, PPSOH, PPSH@PANI est fortement dépendante du pH et BM a été adsorbé de manière adéquate pour un  $pH \geq 5$ . Sur la base des résultats expérimentaux de cette étude, et en fonction de la structure de l'adsorbat et des propriétés de la surface de l'adsorbant,

le mécanisme d'élimination du BM par adsorption par PPSH, PPSOH, PPSH@PANI implique les étapes suivantes :

- Migration du colorant de la solution vers la surface de l'adsorbant
- Diffusion du colorant à travers la couche limite sur la surface de l'adsorbant
- Adsorption du colorant BM sur la surface de PPSH, PPSOH, PPSH@PANI, qui peut être due à deux mécanismes : premier mécanisme peut expliquer le phénomène d'adsorption par la formation de liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyle et carboxyle de la surface et les atomes d'azote du BM. second mécanisme est un mécanisme d'échange ion colorant- hydrogène car à  $\text{pH} \geq 5$ , les groupes fonctionnels de surface sont déprotonés et deviennent chargés négativement, ce qui facilite leur liaison aux molécules de BM chargées positivement.

#### IV.8. Régénération et Stabilité des adsorbants

Les étapes de ce procédé se font de la même façon que la régénération dans le chapitre III . Les taux d'élimination obtenus sont montrés dans la Figure 87. Après cinq expériences, PANI@PPSH a toujours montré un bon taux de régénération et le taux d'élimination a été maintenu au-dessus de 72 %, alors que la capacité d'adsorption de PPSH et PPSOH a diminué à 27.12 et 25.81 % après également cinq cycles, respectivement. Cela montre que la désorption dans la solution acide permet de restaurer la structure vierge du PANI (sel d'émeraude), qui est le composé principal de l'adsorbant hybride . En présence d'acide, les atomes d'azote de l'amine du BM ont tendance à développer une charge positive. En revanche, les forces électrostatiques d'attraction entre le colorant BM et l'adsorbant hybride peuvent être affaiblies, ce qui entraîne la désorption du BM du PANI@PPSH.



**Figure 88:** cycle d'adsorption-désorption des adsorbants sur le colorant BM (dose d'adsorbant : 0,1g ; BM : 10mg /L ; T : 298K ; pH=6.8)

#### IV.9. Conclusion

Dans ce travail, les résultats obtenus lors de l'adsorption du colorant (bleu de méthylène) en solution synthétique sur divers adsorbants (PPSH, PPSOH et PANI@PPSH), nous pouvons conclure que : les paramètre thermodynamique :les effets du temps de contact et de la concentration en BM, l'effet de pH, l'effet de temperature ont été étudiés. De plus, à pH 6.0, 100 mg.L de concentration de BM, et 100 mg d'adsorbant à 298 K, le potentiel d'adsorption global de PPSH, PPSOH et PANI@PPSHa été trouvé respectivement à 9.73, 8.81, 9.13 mg.g<sup>-1</sup>. Pour prétendre à la cinétique d'adsorption, différents modèles cinétiques, dont le pseudo premier ordre et le pseudo second ordre, ont été testés sur les données expérimentales. L'analyse cinétique a révélé que la loi de taux de pseudo second ordre a mieux fonctionné que la formule de taux de pseudo premier ordre en favorisant la formation de la phase de chimisorption. Dans le cas des études isothermes, une analyse des valeurs mesurées du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) a révélé que le modèle de Freundlich correspondait mieux aux résultats expérimentaux que le modèle de Langmuir. De plus, l'adsorbant PPSH, PPSOH et PANI@PPSH obtenu a montré une cyclabilité acceptable à 27.12, 25.81, 72.89 % respectivement après 5 cycles.

## V.1 Introduction

La littérature a mentionné que, la rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que [105,106] la précipitation, l'échange d'ions, le procédé membranaire et l'adsorption qui est considérée dans le présent travail pour la dépollution des eaux usées contaminées par les métaux lourds. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, par complexation avec des groupes fonctionnels de surface ou par formation d'hydrate sur la surface [107,108]. Dans le but d'examiner et d'étudier la capacité et l'affinité de nos supports, envers les polluants inorganiques contenue dans l'eau, nous avons choisi les cations Pb(II) et Cd (II) comme adsorbats. Ce chapitre consiste à étudier l'élimination par adsorption du Cd(II) et du Pb(II) sur un matériau : NiFe@ATP-LDH et de déterminer les isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres cinétiques et thermodynamiques des réactions réalisées. Nous présentons les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

## V.2. La courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du polluant, en utilisant le Xylénol Orange (OX) en spectroscopie UV/Visible. On a réalisé un dosage des différentes concentrations utilisant la mole à mole de Xylénol Orange – plomb (Pb-OX) et Xylénol Orange – cadmium (Cd-OX), afin de déterminer une concentration optimale du polluant qui sera utilisée le long de cette étude.

### A. Plomb

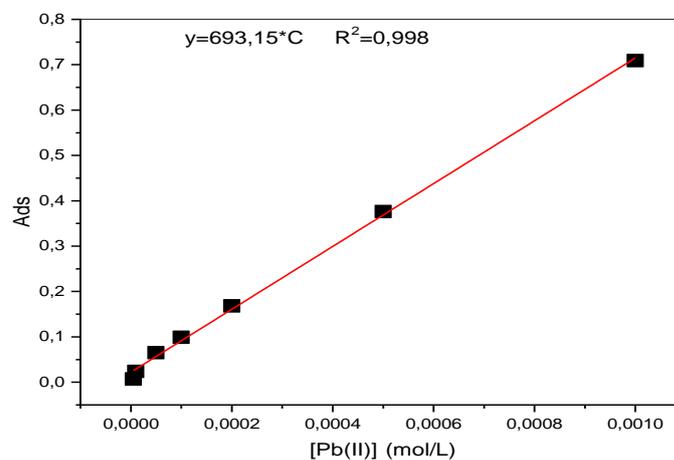
Le Pb (II) a été préparé à partir de la solution aqueuse  $Pb(NO_3)_2$ , elle est préparée dans l'eau distillée.

Le volume de 1 ml du polluant (concentration  $2.10^{-4}M$ ) auquel on ajoute 2 ml de solution tampon pH =5.8 et 1 ml de OX de même concentration que celle du plomb.

Après usage de ce titrage, il apparait une couleur jaune.

**Tableau 21** : Les valeurs d'étalonnage du Pb(II) à  $\lambda_{\max} = 585\text{nm}$ 

C (mol/l)	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$2 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$	$1 \times 10^{-3}$
Absorbance	0.007	0.024	0.065	0.099	0,168	0.376	0.709

**Figure 89** : Courbe d'étalonnage du plomb,  $T=25\text{ }^{\circ}\text{C}$ 

La concentration de  $\text{Pb(II)} = 2 \times 10^{-4}\text{M}$  a été choisie qui va être utilisée le long de notre travail.

### B. Cadmium

Le dosage du Cadmium a été effectué par plusieurs chercheurs en utilisant xylénol orange(OX). Ce réactif s'avère être un excellent complexant colorimétrique de plusieurs métaux dont le Cadmium fait partie.

En solution aqueuse, OX, de couleur rouge, réagit avec les ions cadmium rapidement pour former un complexe de couleur jaune, qui absorbe dans le domaine visible ( $\lambda_{\max} = 575\text{ nm}$ ) [109].

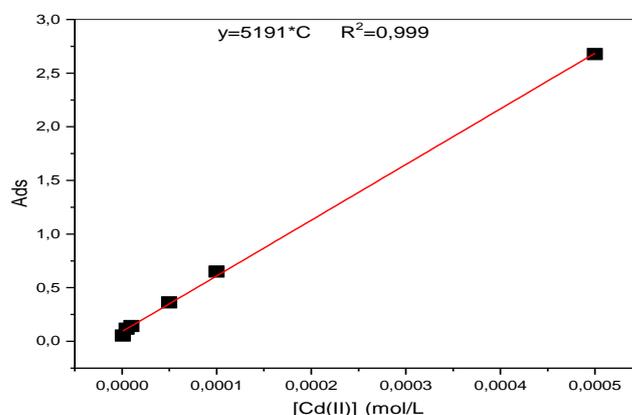
La mesure de l'absorbance de plusieurs solutions de cadmium à des concentrations connues avec précisions ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-6}\text{ mol/L}$ ) et sous les conditions opératoires suivantes:

Volume de la solution de cadmium à analyser = 1mL, Volume de la solution OX à ajouter : 1mL, concentration ( $10^{-3}$ ,  $5 \times 10^{-4}$ ,  $10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-5}$ ,  $10^{-5}$ ,  $5 \times 10^{-6}$ ,  $10^{-6}\text{ mol/L}$ ) et Volume de la solution tampon à ajouter : 2 mL de  $\text{pH} = 5.8$ ,  $\lambda_{\max} = 575\text{ nm}$ .

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure 90:

**Tableau 22** : Les valeurs d'étalonnage du Cd(II) à  $\lambda_{\max} = 575\text{nm}$ 

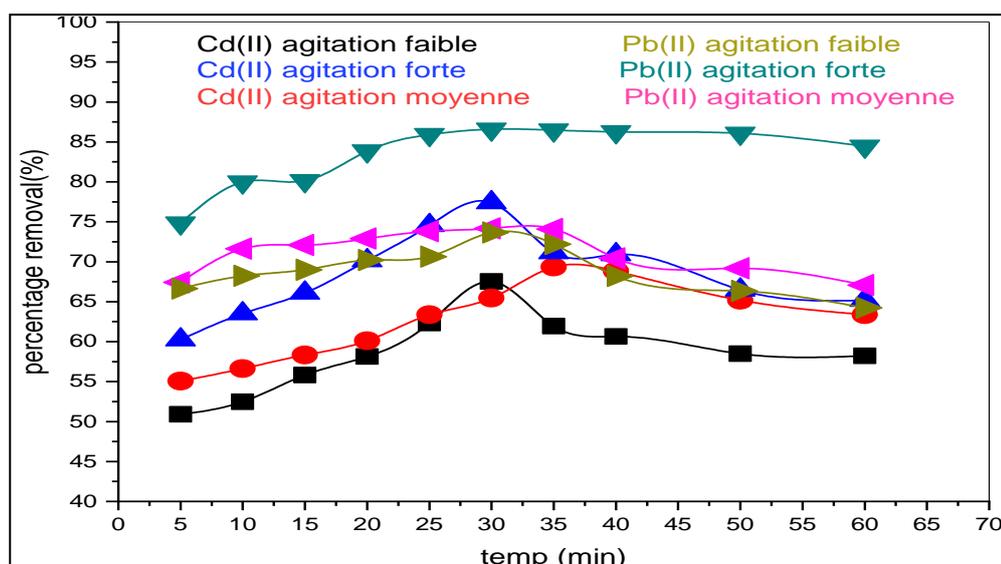
C (mol/l)	$1 \times 10^{-6}$	$5 \times 10^{-6}$	$1 \times 10^{-5}$	$5 \times 10^{-5}$	$1 \times 10^{-4}$	$5 \times 10^{-4}$
Absorbance	0.053	0.117	0.142	0.362	0,65	2.677

**Figure 90**: Courbe d'étalonnage du cadmium (II)

### V.3. Etude de l'effet des paramétriques d'adsorption des métaux lourds

#### V.1. 3.1. Effet du temps de contact sur l'élimination du plomb (II) et cadmium (II)

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 60 minutes avec une masse de NiFe@ATP-LDH est 0,1 g.

**Figure 91** : Evolution du rendement d'adsorption de plomb(II) et cadmium(II) en fonction du temps d'agitation par NiFe@ATP-LDH  $m_{\text{adsorbant}} = 0,1\text{ g}$ ,  $T = 25^\circ\text{C}$

Les résultats obtenus pour l'adsorption des ions plomb(II) sur NiFe@ATP-LDH en fonction du temps de contact ont été présentés dans la figure 91. Cette figure illustre graphiquement l'élimination du Pb (II) et Cd(II) qui augmente rapidement avec le temps dans les premières étapes (15-30 min), L'adsorption rapide dans cette étape pourrait être décrite par la migration rapide des ions de Pb (II) et Cd(II) de la solution sur les sites extérieurs accessibles de l'adsorbant NiFe@ATP-LDH. Suivant au fonctionnement des sites, l'adsorbant pourrait avoir un accès facile à ces sites sur leur surface de NiFe@ATP-LDH [110]. Après 30 minutes, le plateau a été atteint, ce qui indique que la plupart des sites adsorbés ont été utilisés pendant cette période et qu'il n'y a pas eu de croissance majeure du pourcentage d'élimination [111].

### V.3.2 Effet du pH initial du milieu

Dans le traitement des eaux usées, Le pH est une variable opérationnelle importante qui peut avoir une incidence sur l'étendue de l'adsorption, car elle influe la charge de surface d'adsorbant et les groupes fonctionnels des adsorbats.

La dépendance au pH de l'adsorption des métaux par NiFe@ATP-LDH a été étudiée par des expériences en lots dans une gamme de pH allant de 1 à 6 et 1 à 9 pour le Pb(II) et Cd(II) respectivement avec une masse d'adsorbants de 0.1g et une concentration initiale de Pb(II) et Cd(II) de  $2 \cdot 10^{-2}$  mol/L. La gamme de pH a été choisie afin d'éviter la précipitation des hydroxydes métalliques figure 92 (a, b) et de s'assurer que la diminution de la concentration des métaux est due aux processus d'adsorption. Le pH a été ajusté en utilisant HCl (0.1 M) ou NaOH (0.1 M). Les valeurs exprimées représentent la moyenne des résultats obtenus. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur les figures 93 :

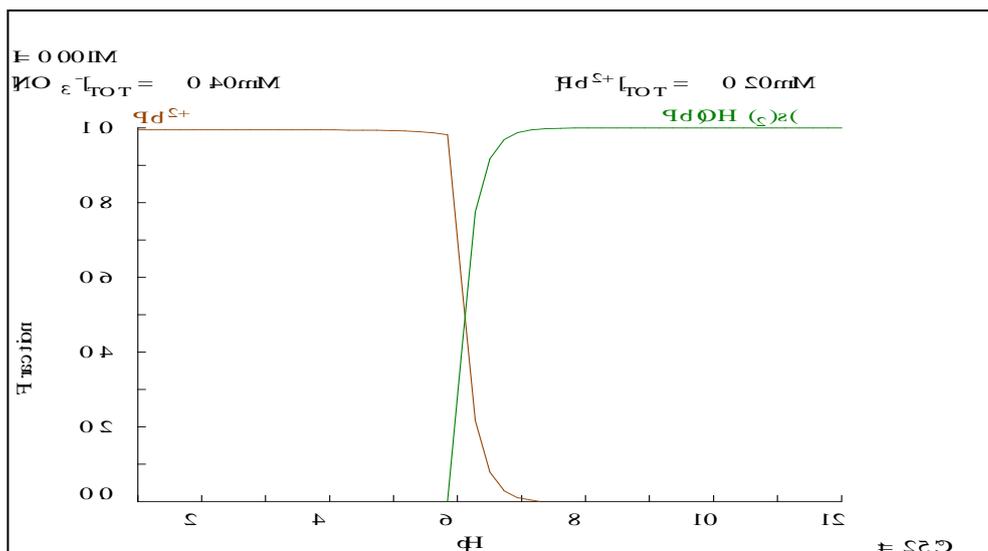


Figure 92 (a) : Distribution des espèces aqueuses de Plomb(II) en fonction du pH en milieu nitrate

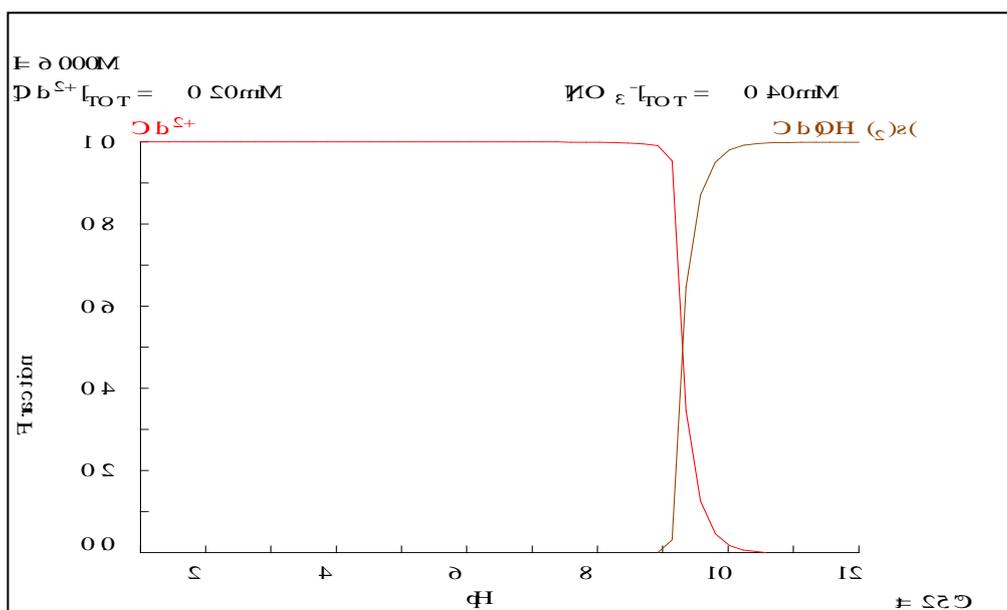
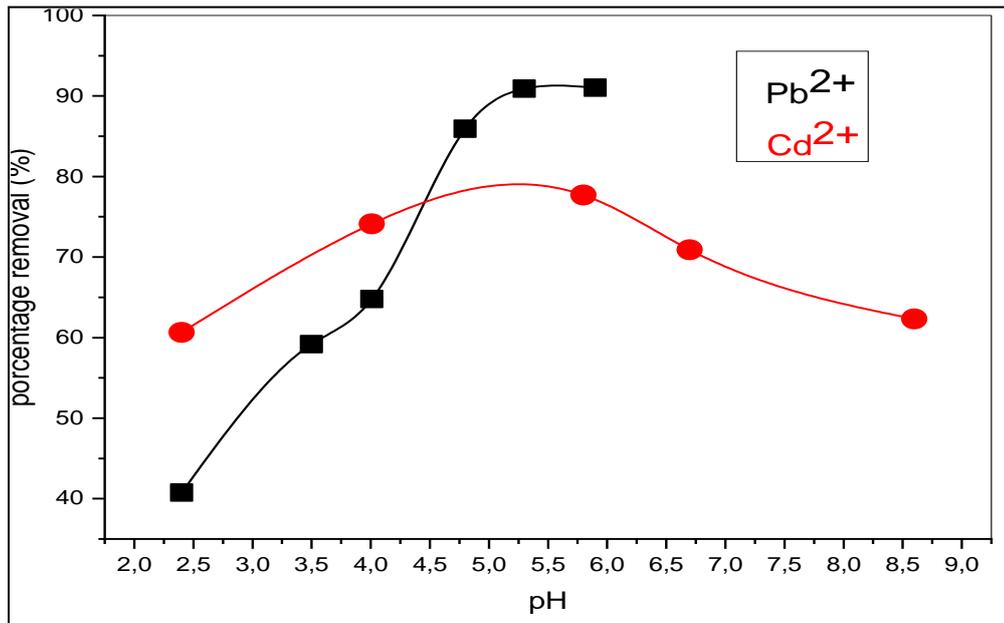


Figure 92 (b) : Distribution des espèces aqueuses de Cadmium (II) en fonction du pH en milieu nitrate



**Figure 93 :** Effet du pH sur l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) par NiFe@ATP-LDH

Le pH de la solution est un paramètre important pour l'interaction efficace des ions Plomb (II) sur le NiFe@ATP-LDH ; par conséquent, cette fonction a été vérifiée en ajustant le pH pour atteindre la bonne performance de l'adsorbat-adsorbant [112]. Le pH est un paramètre qu'influence directement sur la charge des particules de l'adsorbant entourant, et qui liée aux interactions électrostatiques avec les molécules de l'adsorbat [113]. Comme on peut le voir sur la Figure 93, le pH de la solution peut jouer un rôle important dans le processus d'adsorption des ions plomb (II) et cadmium(II). Dans cette étude, les valeurs de pH supérieures à 6 pour le plomb(II) et supérieures à 9 pour le cadmium n'ont pas été considérées en raison de la formation du dépôt d'hydroxyde de plomb (II) et d'hydroxyde de cadmium(II) (figure 92 (a, b)).

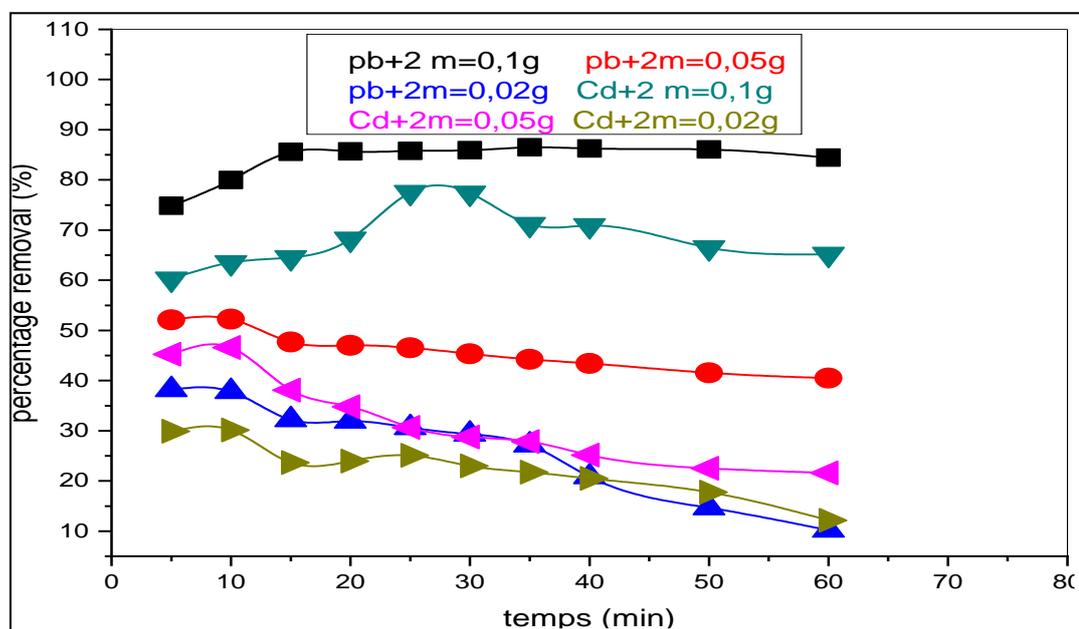
Des études ont montrées que l'adsorption sur les hydrotalcites [114] est favorisée dans un milieu acide, ceci expliquerait que le fait d'être dans un environnement acide la charge positive domine la surface de l'adsorbant.

Les résultats de la figure 93 montre que, le pourcentage d'adsorption des ions plomb (II) et cadmium(II) sur NiFe@ATP-LDH a augmenté lorsque le pH a été augmenté de 2 à 6 et de 2 à 9 pour le Pb(II) et Cd(II) respectivement, atteignant le plateau à un pH plus élevé (pH=6). Cela pourrait s'expliquer par suite ; les groupements fonctionnels de surface des adsorbants seront protonés par un excès d'ions  $H^+$ , donc la surface acquiert une charge positive et se trouve en opposition de charge avec les métaux ce qui favorise la création de forces d'attraction. Cependant, lorsque le pH a été augmenté à 6 et 9 pour le Pb(II) et Cd(II) respectivement, les

sites actifs utilisant les forces d'attraction électrostatique ont été respectivement, les sites actifs utilisant les forces d'attraction électrostatique ont été éliminés. Ainsi, l'absorption des ions de plomb (II) et cadmium (II) a augmenté sur les surfaces de l'adsorbant [115,116]. En conséquence, pH=5.5 et pH=6 ont été désigné comme le pH le plus approprié pour l'absorption du plomb (II) et cadmium (II) respectivement.

### V. 3. 3. Effet dû la quantité des matériaux adsorbants

L'effet du support sur l'extraction de plomb(II) et de cadmium (II) est réalisés en prenant une solution de Pb(II) et Cd(II) de concentration de  $2 \times 10^{-4}$  mol/l de même volume (10 mL) et de différentes quantités de HDL greffé NiFe@ATP-LDH soit (0,02, 0,05 et 0.1 g), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure 94.



**Figure 94:** Etude de l'effet de la quantité du support NiFe@ATP-LDH sur l'extraction du Pb(II) et Cd(II) avec  $C_{Pb(II)} = C_{Cd(II)} = 2 \times 10^{-4}$  mol/L,  $T = 25^\circ\text{C}$

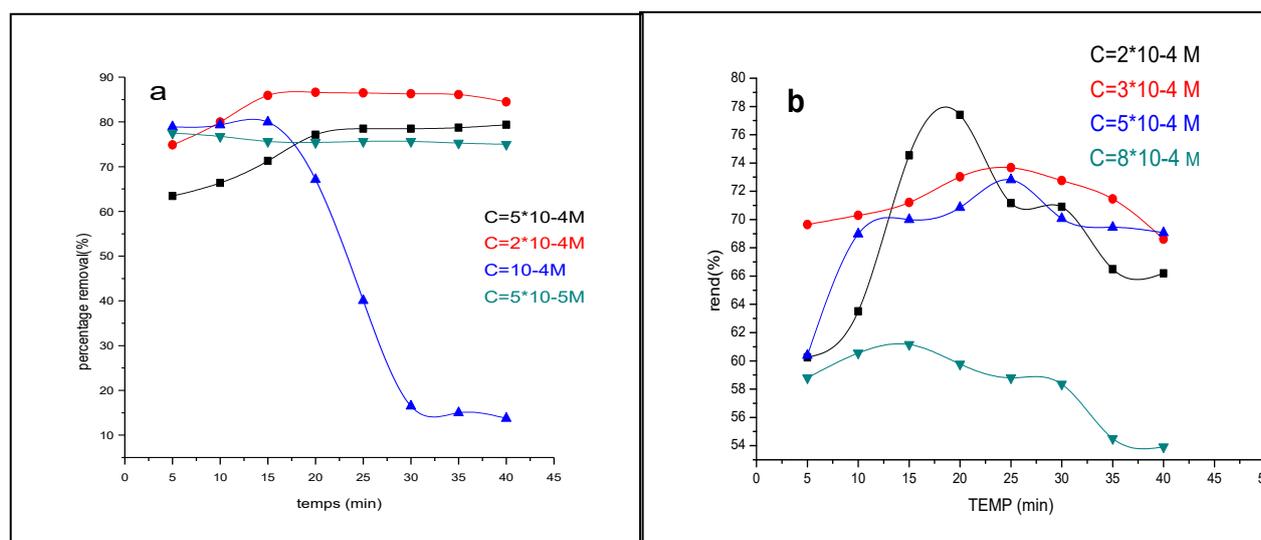
Les résultats de figure 94 représente l'effet de la quantité du NiFe@ATP-LDH sur l'élimination des cations de Cadmium (II), nous montre que plus la masse du NiFe@ATP-LDH augmente plus le rendement d'extraction s'améliore. Ces résultats sont expliqués par la disponibilité des sites de l'adsorbant pour fixer les cations du Cadmium (II). Le meilleur rendement obtenu est de 77.54 % avec 0.1 g de NiFe@ATP-LDH.

D'après les résultats obtenus dans la figure 94 nous remarquons que le rendement d'élimination de plomb (II) augmente avec la masse d'adsorbant NiFe@ATP-LDH. Lorsque la

masse d'adsorbant augmente, le nombre de sites d'adsorption accessibles augmente, un palier est obtenu à une masse de 0,1 g avec un rendement d'adsorption est 85.92 %, on en déduit donc que la masse d'adsorbant NiFe@ATP-LDH optimal est de 0,1g.

### V. 3. 4. Effet de la concentration initiale de plomb (II) et cadmium (II)

L'étude de l'effet de la concentration initiale des ions du Plomb (II) et Cadmium (II) présenté en solution aqueuse fait pour évaluer le domaine de concentration du Pb(II) et Cd(II) qui peut être traitée par cette NiFe@ATP-LDH.



**Figure 95 (a, b) :** Influence de la concentration initiale de Pb (II) et Cd (II) par la NiFe@ATP-LDH, (ratio solide/liquide = 10 g/L, pH = 2.42, T=ambiante)

L'influence de la concentration initiale de Pb (II) sur la capacité d'adsorption de NiFe@ATP-LDH a été étudiée pour des concentrations de  $5 \cdot 10^{-5}$ ,  $5 \cdot 10^{-4}$ ,  $2 \cdot 10^{-4}$  et  $10^{-4}$  mol/L à pH = 5.8. Les résultats sont illustrés dans la figure 95 (a). Elles montrent une augmentation de la quantité de Pb(II) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de 30 min, la capacité d'adsorption enregistre un accroissement de 5.33 à 15.83 mg/g, respectivement pour des concentrations de  $5 \cdot 10^{-5}$  à  $5 \cdot 10^{-4}$  mol/L. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration du plomb augmente, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. En effet, une concentration initiale plus élevée produit une force de diffusion des ions métalliques entre la phase aqueuse et la phase solide plus importante, ce qui a pour résultat une probabilité plus élevée de collision entre les ions de Pb(II) et les sites d'adsorption de la HDL. Le même phénomène a été également signalé par d'autres chercheurs [117].

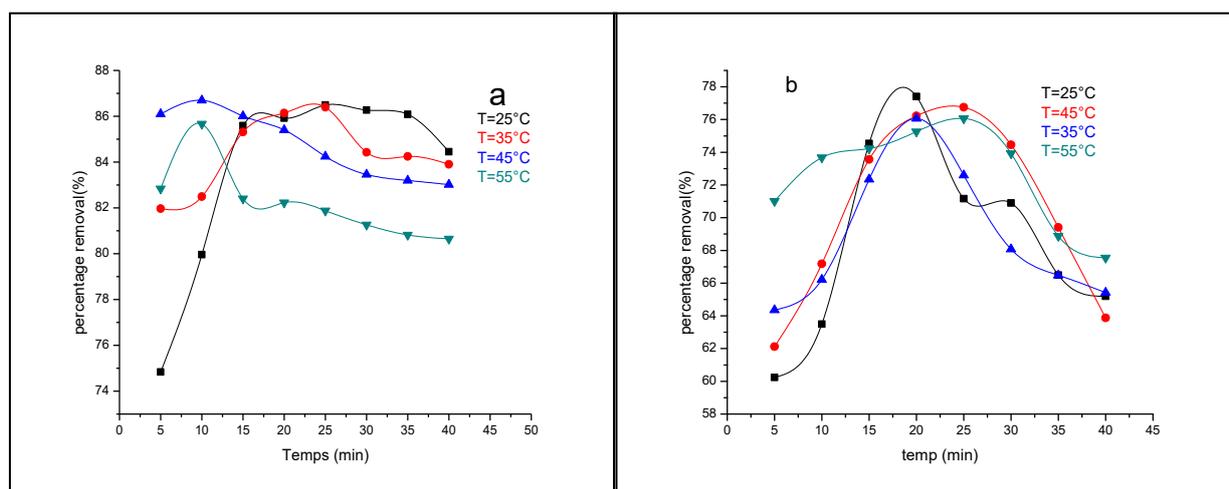
Le figure 95 (b) montre l'influence de la concentration initiale de Cadmium (II) sur la capacité d'adsorption de NiFe@ATP-LDH qui a été étudiée pour des concentrations de  $2 \times 10^{-4}$ ,  $3 \times 10^{-4}$ ,  $5 \times 10^{-4}$  et  $8 \times 10^{-4}$  mole de Cd(II) par litre de solution et à pH = 6.

Les résultats montrent une augmentation de la quantité de Cd(II) adsorbée en fonction de l'augmentation de la concentration initiale. En effet, après un temps d'équilibre de 30 min, la capacité de HDL enregistre un accroissement de 5.12 à 16.20 mg/g, respectivement pour des concentrations de  $2 \times 10^{-4}$  à  $8 \times 10^{-4}$  mol/L. Ce comportement s'explique par le fait que plus la concentration de Cadmium est augmentée, plus le nombre d'ions en solution augmente, impliquant une capacité d'adsorption plus élevée. En effet, une concentration initiale plus élevée produit une force de diffusion des ions métalliques entre la phase aqueuse et la phase solide plus importante, ce qui a pour résultat une probabilité plus élevée de collision entre les ions de Cd(II) et les sites d'adsorption de la HDL greffé. Le même phénomène a été également signalé par d'autres chercheurs [118].

### V.3.5 Effet de la température

L'effet de la température est un autre paramètre majeur à prendre en compte dans les études d'adsorption, puisque le processus est basé sur un transfert de chaleur entre une phase liquide et une autre solide qui peut être exothermique ou endothermique. De ce fait, nous avons travaillé successivement à température 25, 35, 45 et 55°C, à une concentration initiale de Pb (II) et Cd (II) de  $2 \times 10^{-4}$  mol/L et une masse d'adsorbant  $m=0.1$  g.

Les résultats obtenus sont reportés sur les figures 96 (a, b).



**Figure 96** (a et b) présente l'influence de la température sur le taux d'adsorption du (a) Pb(II) et (b) Cd(II) par NiFe@ATP-LDH.

Les résultats obtenus dans la figure 96 (a) ont été prévisibles car l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé et

nous pouvons conclure que l'adsorption des cations du cadmium sur l'hydroxyde double lamellaire greffé par NiFe@ATP-LDH, se fait selon les liaisons de Van Der Waals.

La figure 96 (b) montre que les variations de température sont souvent importantes dans les procédés d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances. Alors, plus la température augmente plus le rendement de l'extraction du Plomb (II) diminue et vice versa, à 25 °C (température ambiante) le rendement atteint un maximum de 86.54 %.

#### V.4. Etude thermodynamique

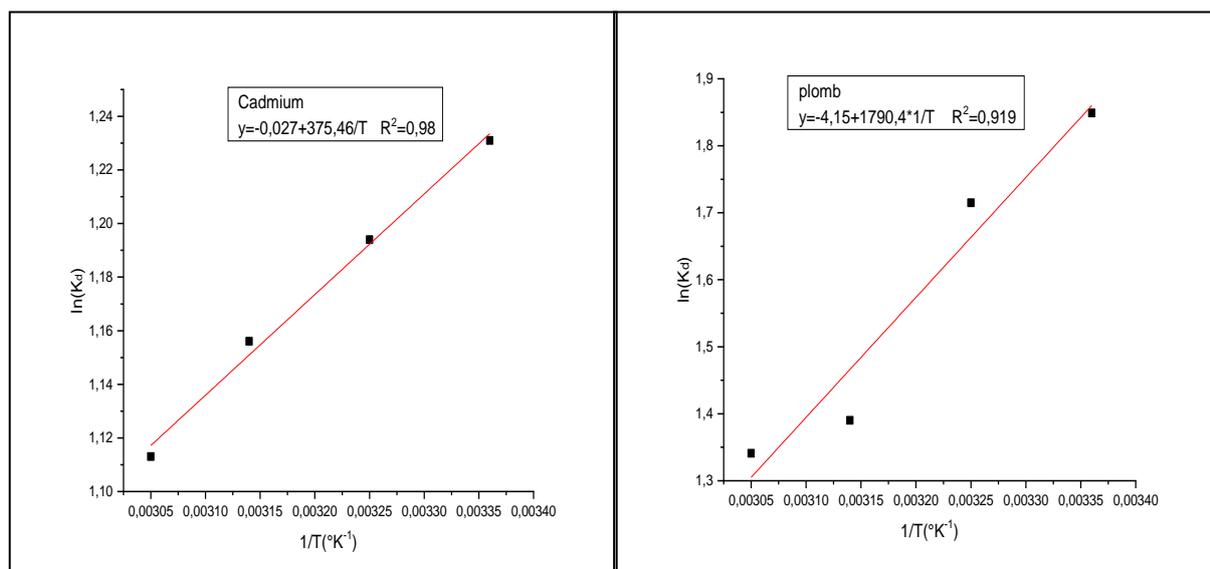
Les études thermodynamiques ont une signification directe pour les applications pratiques des adsorbants. Les études d'état thermodynamique, telles que l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie, sont des indicateurs importants pour estimer les mécanismes de processus d'adsorption. Dans cette étude nous avons utilisé les mêmes équations que le chapitre précédent avec :

$V$  est le volume de la solution de plomb traitée (10 ml).

$m$  est la masse de la HDL modifiée NiFe@ATP-LDH (0,1 g).

Dans notre travail, l'étude thermodynamiques a été réalisée pour quatre valeurs de température (25, 35, 45 et 55°C).

A cet effet, Les paramètres thermodynamiques, tels que la variation de l'enthalpie standard  $\Delta H^0$ , la variation de l'entropie standard  $\Delta S^0$  et la variation d'énergie libre de Gibbs  $\Delta G^0$  de l'adsorption du plomb (II) et Cadmium(II) par HDL modifiée NiFe@ATP-LDH a sont calculés de la même façon que pour le système «Rouge Congo / PPSH, PPSOH, PPSH@PANI». En traçant le logarithme népérien du coefficient de distribution du soluté dans l'adsorbant et dans la solution en fonction de l'inverse de la température  $\{\ln k_d = f(1/T)\}$



**Figure 97** : Evolution du logarithme de la constante thermodynamique (plomb(II), Cadmium(II)) en fonction de l'inverse de la température.

La représentation graphique de  $\ln(K_d)$  en fonction de  $\frac{1}{T}$  est une droite (Figure 97) dont le facteur de corrélation est de 0,91 et 0,98 pour le Plomb et Cadmium respectivement.

Les valeurs numériques de  $\Delta H^0$ ,  $\Delta S^0$  et  $\Delta G^0$  ont été déduites de cette droite, les résultats sont groupés dans le tableau 23.

**Tableau 23** : Grandeurs thermodynamiques de l'adsorption du système

Paramètres Thermodynamiques	$\Delta H^0$ (J.mol <sup>-1</sup> )	$\Delta S^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> .K <sup>-1</sup> )	$\Delta G^0$ (KJ.mol <sup>-1</sup> )			
			298	308	318	328
Température (K)			298	308	318	328
Plomb(II)	-14.885	-0.035	-04.45	-04.10	-03.75	-03.45
Cadmium(II)	- 3.13	-0.000224	-03.07	-3.06	-3.05	-03.04

D'après les paramètres thermodynamiques de l'adsorption du Pb (II) et Cd (II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH regroupés dans le tableau V.3 nous remarquons que :

Les valeurs de la variation de l'enthalpie  $\Delta^0H$  sont négative ce qui montrent que l'adsorption des deux métaux est un processus exothermique, les faibles valeurs de cette chaleur indique qu'il s'agit d'une adsorption de nature physique.

La variation d'entropie ( $\Delta S^0$ ) est une mesure du désordre. Les transformations spontanées vont dans le sens d'une augmentation du désordre. La valeur négative de l'entropie  $\Delta S^0$  de l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH indique que les

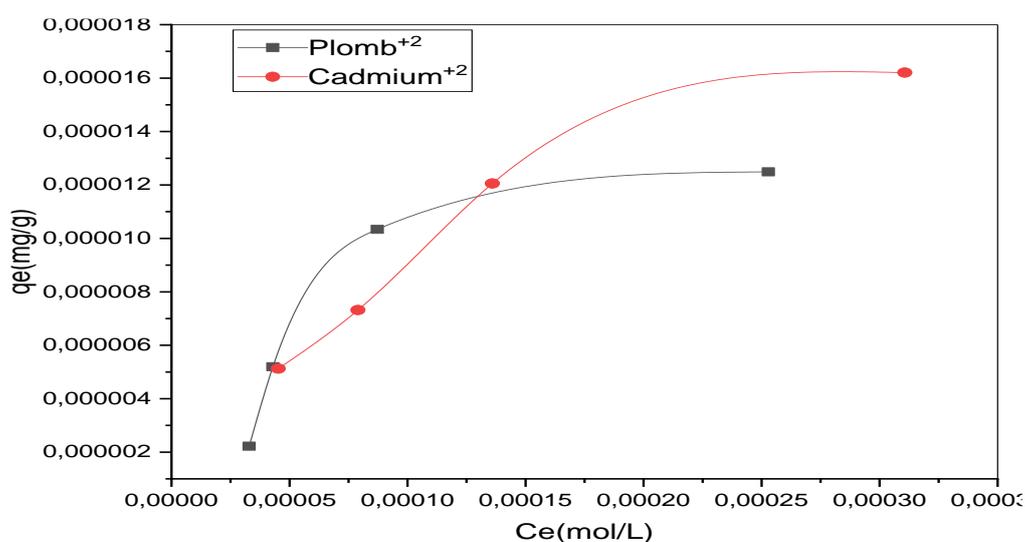
molécules à l'interface liquide-solide sont plus organisées que celles de la phase liquide. De même les valeurs négative de l'enthalpie libre  $\Delta G^\circ$  montrent que le processus d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH est un processus spontané et favorable.

### V.5. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont très importantes pour interpréter les interactions adsorbat/adsorbant, car elles décrivent la relation entre les phases liquide et solide à l'équilibre. Plusieurs modèles des équations ont été conçues pour étudier la distribution des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant, notamment celles de Langmuir, Freundlich et Temkin [119]. Dans cette étude nous avons utilisé les mêmes équations que le chapitre précédent

Les isothermes d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH ont été montrées sur la Figure 98 Selon la classification proposée par Giles et al [120,121], ces isothermes d'adsorption sont de type L (Sous-groupe 2), ce type L pourrait être analysé par deux parties distinctes. Dans la première étape, la capacité d'adsorption augmente rapidement avec une légère augmentation de l'ion métallique à faible niveau de concentration. Dans la deuxième phase, la capacité d'adsorption augmente légèrement avec l'augmentation des concentrations. La performance dans la première phase peut être principalement expliquée par les sites actifs insaturés [122].

Ces isothermes d'adsorption sont de type L indiquant une grande affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et correspondant à la formation d'une monocouche de métal. Elles sont observées aussi bien en physisorption qu'en chimisorption quand l'adsorbant possède une grande affinité pour les molécules adsorbées [123].



**Figure 98 :** Isothermes d'adsorption de Pb(II) et Cd(II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH  
pH= 5.8 et pH=6 respectivement, T =298 K, m = 0,1 g.

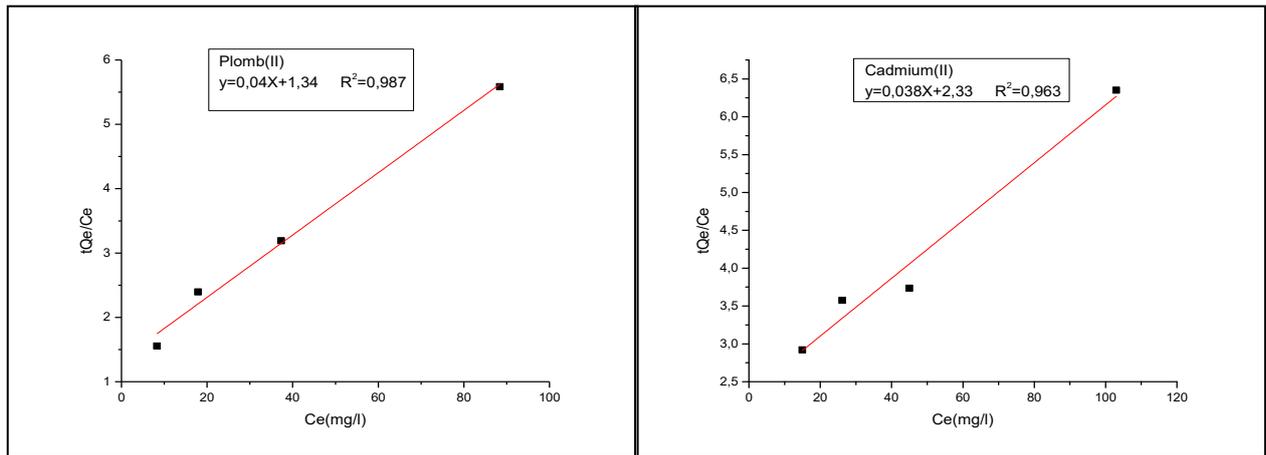


Figure 99: Isotherme linéaire de Langmuir du Pb (II) et Cd (II).

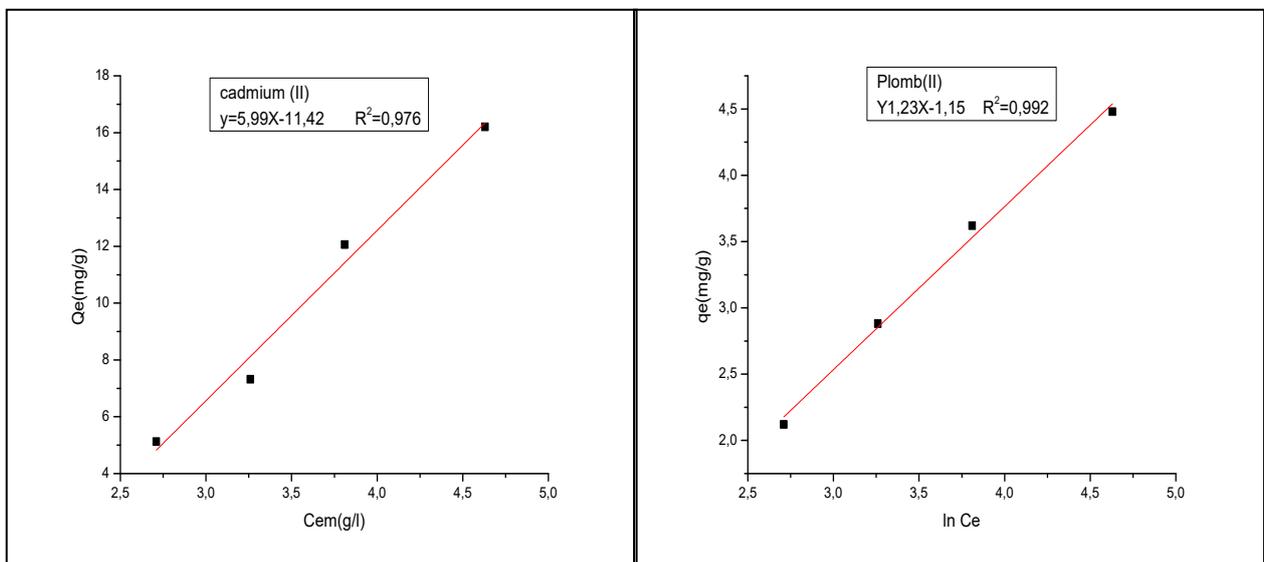


Figure 100: Isotherme de Freundlich pour l'extraction du Pb (II) et Cd (II)

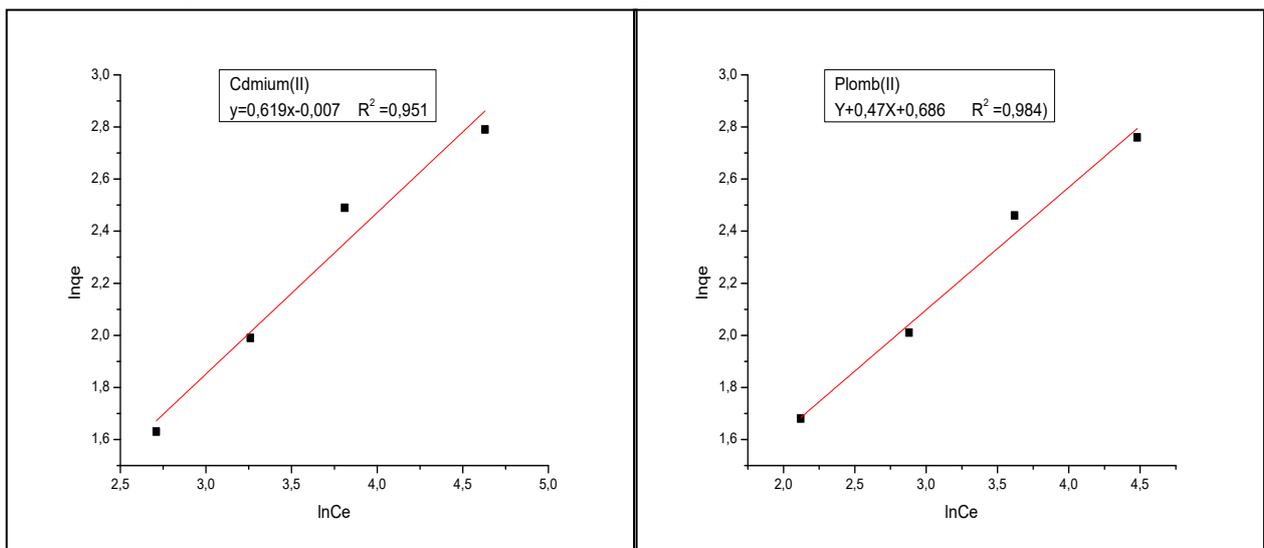


Figure 101: Isotherme de Temkin pour l'extraction du Pb (II) et Cd(II)

Les valeurs des paramètres de Langmuir, Freundlich et Temkin avec les coefficients de corrélation non-linéaires ( $R^2$ ) sont énumérées dans le tableau 24.

**Tableau 24:** Constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin et leurs coefficients de corrélation pour l'élimination du Pb (II) et Cd (II) sur NiFe@ATP-LDH à pH:5.8 et pH= 6 respectivement et T=298K.

	Constante	Plomb(II)	Cadmium(II)
<b>Langmuir</b>	$Q_m$ (mg)	20.66	26.24
	$K_L$ (L.mg <sup>-1</sup> )	0.036	0.016
	$R_L$	0.101	0.190
	$R^2$	0.987	0.963
<b>Frاندlich</b>	$K_F$ (mg <sup>1-1/n</sup> L <sup>1/n</sup> g <sup>-1</sup> )	1.986	0.992
	$N$	2.12	1.36
	$R^2$	0.984	0.951
<b>Timken</b>	B	1.23	5.99
	A	0.392	0.149
	$B_T$	2014.28	413.61
	$R^2$	0.99	0.976

Les paramètres isothermes (listés dans tableau 24) indiquent que les adsorptions de Pb(II) et Cd(II) par le HDL NiFe@ATP-LDH étaient mieux adaptées par le modèle de Langmuir, suggérant l'adsorption monocouche.

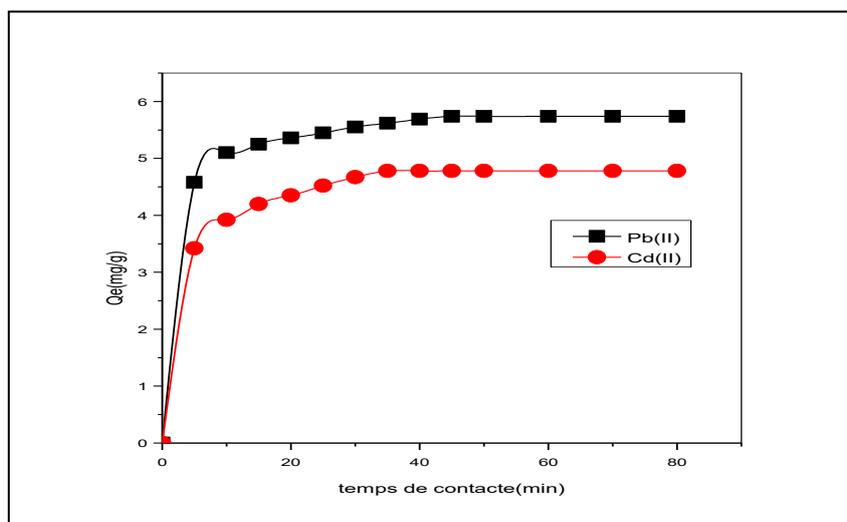
Les quantités adsorbées maximales obtenues par le modèle de Langmuir respectivement du Pb(II) et Cd(II) : 20.6 mg.g<sup>-1</sup> et 26.24 mg.g<sup>-1</sup> Ces résultats montre une bonne affinité entre l'adsorbat (plomb, Cadmium) et l'adsorbant (NiFe@ATP-LDH) ; ainsi que les valeurs des facteurs de séparation de Langmuir appartiennent au domaine de validité (entre 0 et 1). Ceci renforce la validité du modèle de Langmuir qui repose sur l'absence d'interactions entre les entités adsorbées sur des sites de même nature.

Dans l'équation de Temkin, le b est lié à l'énergie de liaison maximale ; la valeur  $b_T$  inférieure à 40 kJ/mol indique un processus d'adsorption physique. Lorsque le  $b_T$  est supérieur à 40 kJ/mol, il dirige un processus d'adsorption chimique [124]. Selon les valeurs b du tableau 24, on peut constater que l'adsorption de Pb(II) et Cd(II) par le NiFe@ATP-LDH était principalement un processus d'adsorption physique à 298 K. La variation de l'énergie

d'adsorption  $b_T$  était positive pour l'adsorbant a étudiés, ce qui implique que l'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par le HDL NiFe@ATP-LDH est une réaction exothermique.

### V.6. Cinétique d'adsorption

Les tests d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par adsorption sur le NiFe@ATP-LDH, sont réalisés en fonction de temps de contact dans une gamme de 0 à 60 min. Les résultats de la figure 102 montrent que la vitesse d'adsorption pour les deux adsorbats est rapide en début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps de contact pour atteindre la saturation du support au bout de 30 min pour les deux métaux.



**Figure 102 :** Cinétiques d'adsorption du Pb(II) et Cd(II) par adsorption sur le NiFe@ATP-LDH. ( $C_0 = 2 \times 10^{-2}$  M;  $T = 25$  °C)

La modélisation cinétique de rétention du Pb(II) et Cd(II) par adsorption sur le HDL NiFe@ATP-LDH, a été réalisée selon les trois modèles suivantes : pseudo premier ordre ; pseudo second ordre et diffusion intra particulaire

La forme linéaire du modèle cinétique de diffusion intra particulaire:

$$q = K_d t^{1/2} + C \quad (3)$$

$K_d$  (mg/g min<sup>1/2</sup>) est la constante de la diffusion intra particulaire.

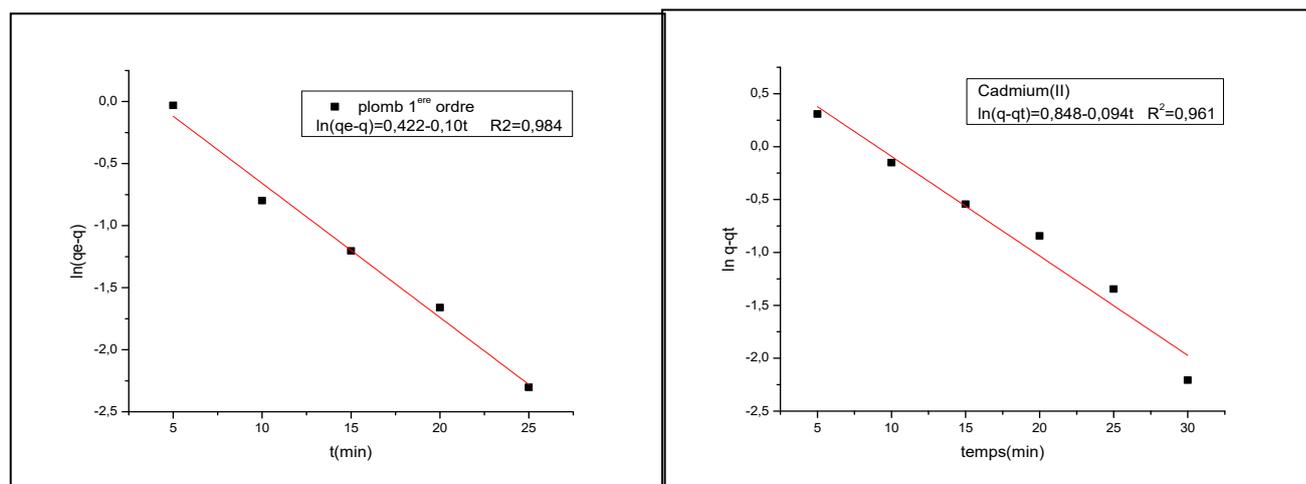


Figure 103: Pseudo premier ordre (Plomb(II), Cadmium(II)).

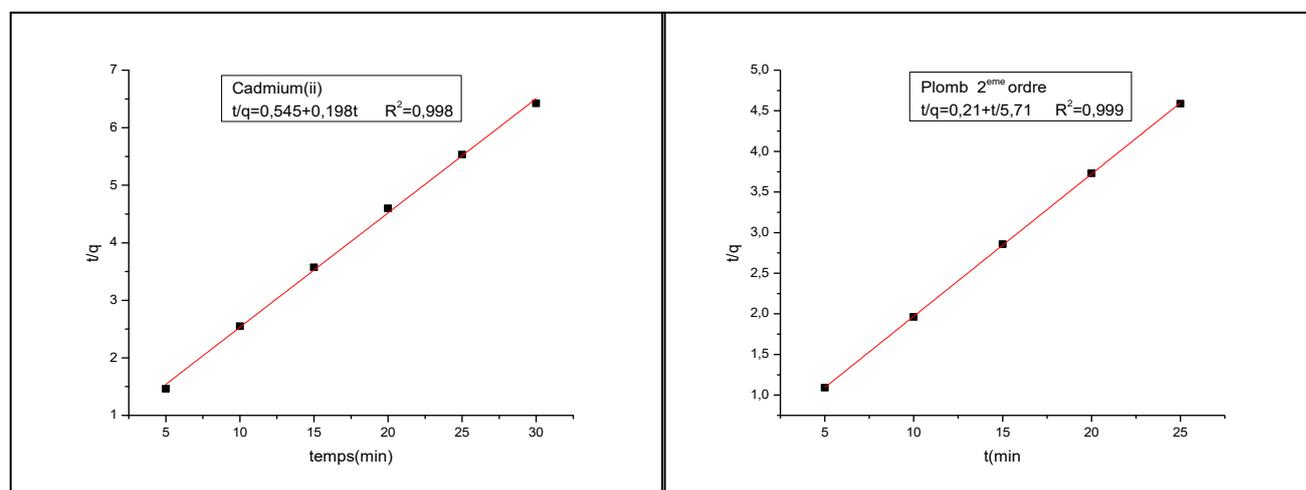


Figure 104: Pseudo second ordre (Plomb(II), Cadmium(II)).

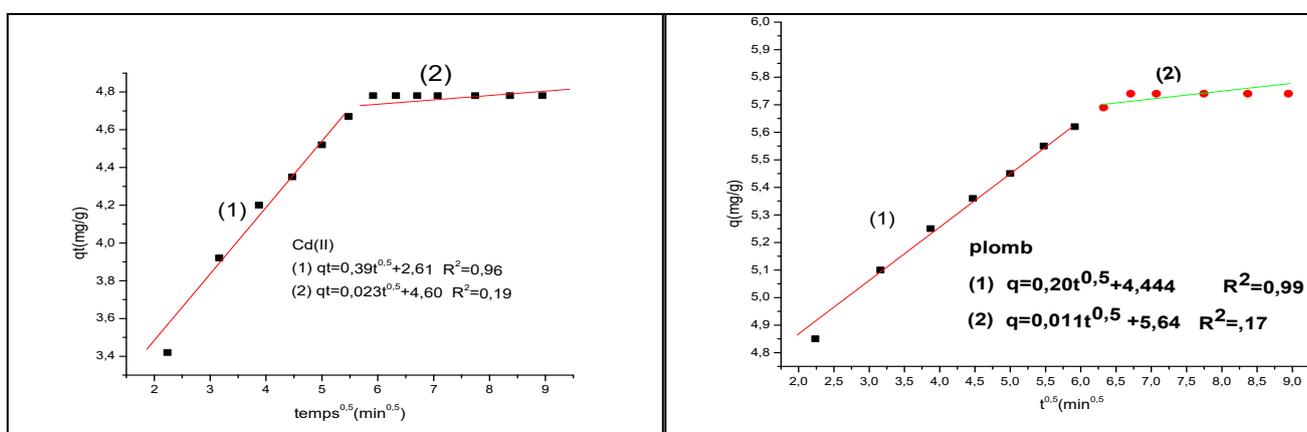


Figure 105: Diffusion intra-particulaire (Plomb(II), Cadmium(II)).

Les paramètres d'ajustement de ces modèles basés sur les données expérimentales sont listés dans le tableau 25.

**Tableau 25** : Constantes de vitesse de sorption du PFO et du PSO et valeur  $q_e$  pour l'élimination du Pb(II) et de Cd(II) par les échantillons d'adsorbant à 298K, et  $C_0$ :  $2 \times 10^{-4} \text{ mole.L}^{-1}$ .

Adsorbats		Plomb(II)	Cadmium(II)
$q_{eq,Exp}(\text{mg.g}^{-1})$		5.55	4.78
Pseudo first order (PFO)		$k_1 \text{ min}^{-1}$	0.10
		$q_{e,Cal} (\text{mg.g}^{-1})$	1.526
		$R^2$	0.984
Pseudo second order (PSO)		$k_{2,ad} (\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0.146
		$q_{e,Cal} (\text{mg.g}^{-1})$	5.71
		$R^2$	0.999
Diffusion intra-particulaire	Etape-1	Ki	0.20
		C	4.444
		$R^2$	0.999
	Etape-2	Ki	0.011
		C	5.64
		$R^2$	0.17

A partir de ces résultats on constate que, D'après le  $R^2$  et le  $q_{e,cal}$ , l'adsorption de Pb(II) et de Cd(II) par le HDL NiFe@ATP-LDH. Correspond bien au modèle de pseudo second ordre, ce qui suggère que le processus d'adsorption pourrait être une étape limitant la vitesse du processus d'adsorption chimique. Ceci est dû à l'adsorption chimique de Pb(II) et de Cd(II), à la grande surface spécifique du HDL NiFe@ATP-LDH et à la résistance insuffisante à la diffusion interne de l'interface. Des résultats similaires ont également été rapportés pour l'adsorption de Pb(II) et de Cd(II) par d'autres adsorbants, tels que les polymères de  $\beta$ -cyclodextrine [125], la montmorillonite saturée en CS (Chitosan Saturée) [126] et le bio adsorbant magnétique modifié par la L-arginine [127].

L'adsorption des deux cations est rapide, le temps d'équilibre se situe vers 30minutes, Pour la diffusion intra-particulaire, la courbe représentant  $q$  en fonction de  $t^{0.5}$  est divisée en deux étapes linéaires, transfert de masse externe suivie d'une diffusion intra-particulaire

### V.7. Régénération de l'adsorbant HDL

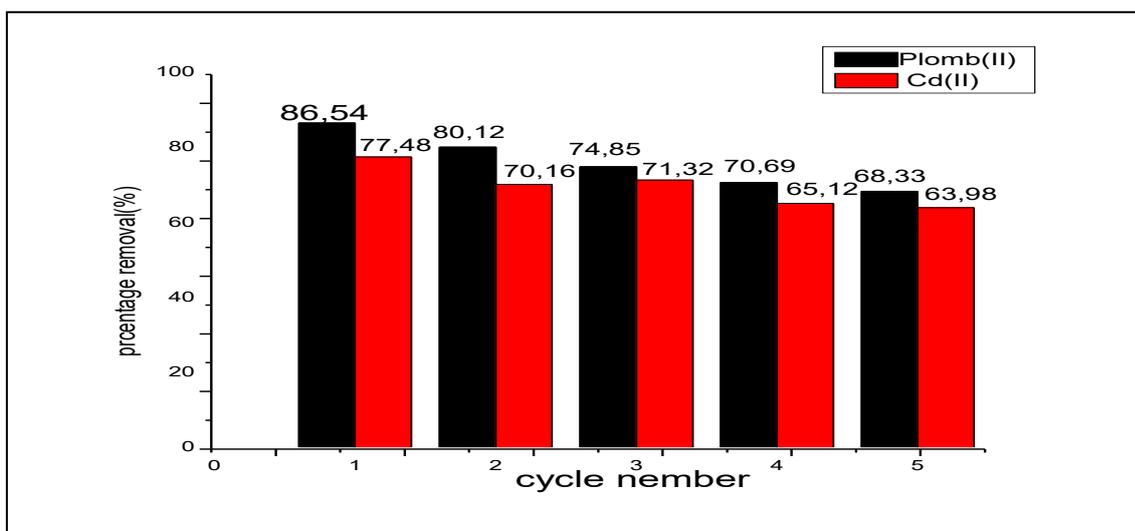
Pour rendre le processus d'adsorption rentable et peu coûteux, il est très important que l'adsorbant possède des propriétés significatives telles qu'une capacité d'adsorption élevée et la capacité d'être régénéré et donc être réutilisé plusieurs fois dans le processus d'adsorption. Les adsorbants ayant ces caractéristiques sont considérés comme rentables et applicables à l'échelle industrielle.

L'étude de la régénération de l'adsorbant a été réalisée avec les mêmes conditions que la cinétique d'adsorption du Pb(II) et de Cd(II) dans les conditions suivantes :

- Concentration initiale des métaux :  $C = 2 \times 10^{-4}$  mg/L
- Masse des HDL :  $m = 0.1$  g
- Volume de la solution :  $V = 10$  mL et  $\text{pH} = 5.8$  et  $\text{pH} = 6$  pour Pb (II) et de Cd (II) respectivement.

Une fois que les cations ont été adsorbés, NiFe@ATP-LDH a été lavé avec NaOH (0.1 M) puis avec l'eau distillée plusieurs fois; séché à l'air puis réutilisé pour une nouvelle adsorption.

Cinq tests consécutifs d'adsorption/désorption ont été réalisés pour évaluer la possibilité de réutilisation des échantillons d'adsorbant. Les taux d'élimination obtenus sont montrés dans la figure 106. Après cinq expériences, le HDL NiFe@ATP-LDH a toujours montré un bon taux de régénération et le taux d'élimination a été maintenu au-dessus de 68.33% et 63.98% pour le Pb(II) et de Cd(II) par le HDL NiFe @Taurine-LDH respectivement.



**Figure 106:** cycle d'adsorption-désorption des adsorbants sur Pb(II) et de Cd(II) par le HDL NiFe@ATP-LDH (dose d'adsorbant : 0,1g ;  $C : 2 \times 10^{-4}$ g /l ; T : 298K.)

**V.8. Conclusion**

Dans ce chapitre, les résultats obtenus ont montré que l'HDL préparée et greffée par l'acide taurinylphosphonique NiFe@ATP-LDH a présenté une bonne capacité d'adsorption pour l'élimination des cations métalliques en solution aqueuse. Les principales conclusions sont résumées ci-après : La rétention des ions métalliques sur la phase NiFe@ATP-LDH est rapide. La quantité maximale adsorbée était de 5.71 mg/g, 5.05 mg/g respectivement pour le Plomb (II) et Cadmium (II).

Les données cinétiques révèlent que le processus d'adsorption est parfaitement décrit par le modèle de pseudo-second ordre. De même, ces données montrent l'existence d'une diffusion intra-particulaire dans le processus de sorption.

L'adsorption de tous les cations étudiés est influencée par la valeur de pH, par la dose de L'HDL introduite et par la concentration initiale du métal.

La modélisation des isothermes expérimentales a montré l'applicabilité des modèles testés. Le meilleur isotherme qui représente les données expérimentales de l'adsorption est le modèle de Langmuir pour les trois cations métalliques étudiés.

Les tests d'adsorption –désorption (régénération) montre que notre matériau hybride NiFe@ATP-LDH peut être utilisé plus de 5 fois d'adsorption.

**Références bibliographiques**

- [1] C. Quijada, Thèse de Doctorat, Reactividad electroquímica en medio ácido de SO<sub>2</sub> sobre electrodos de carbon y metales nobles (Pt, Au,Pd)-Estudio por voltametría cíclica y espectroscopia FT-IRRAS in situ, Université d'Alicante 1997.
- [2] R.O. Lezna, N.R. de Tacconi, Centeno S.A and Arvia. A.J. Langmir 1991; 7: 1241.
- [3] J. Verstraete. Approche multi-technique et multi-échelle d'étude de propriétés structurales des matériaux hétérogènes: application à un granulats siliceux naturel, thèse de doctorat, université de Haute-Alsace, 2005.
- [4] A. Zahhaf, Thèse de doctorat, Etude d'adsorption et d'électroadsorption des métaux toxiques dans les eaux de surface sur différents adsorbants. Université de Sidi Bel Abbès 2012.
- [5] CRITT Centre régionale d'innovation et de traitement, analyse chimique, X ray Photoelectron Spectrometry, 2013.
- [6] S. Guggenheim, R.T. Martin, Definition of clay and clay mineral: joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. Clays and clay minerals, 1995; 43(2) : 255-256
- [7] M. Ghayaza, Réactivité argiles-polluants métalliques: simulation des barrières argileuses des sites de stockage des déchets, Thèse de doctorat, Orléans, 2012.
- [8] E. Errais, Réactivité de surface d'argiles naturelles: Etude de l'adsorption de colorants anioniques, Thèse de Doctorat, Strasbourg, 2011.
- [9] F. Belaib. Thèse de Doctorat, Etude expérimentale de l'effet de l'enrobage de supports solides par des polymères conducteurs sur leur capacité de rétention des cations métalliques en solution aqueuse par adsorption. Application à la silice et à certains matériaux naturels, Université Mentouri de Constantine, Algérie, 2006.
- [10] G. L. McNaughton, C. L. Mortimer. In IUPAC, Physical Chemistry Series 2, 1975; 1-44.
- [11] F. Rouessac, A. Rouessac. Analyse chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, ISBN 210-048425-7, 6<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, 2004.
- [12] N. Yahiaoui, Mémoire de magister, Etude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Université Mouloud Mammerim Tizi Ouzou, 2012.
- [13] A. Benaissa, thèse doctorat, Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif, Université Mentouri de Constantine, 2011.

- [14] F. Roussac, A. Roussac, *Analyses chimique, méthode et technique instrumentales modernes*, Edition Masson, 1994.
- [15] B. M. Groy, *techniques de l'ingénieur, spectroscopie d'absorption dans l'Ultraviolet et le visible* 1978.
- [16] Y. Sun, Q. Yue, B. Gao, L. Huang, X. Xu & Q. Li, Comparative study on characterization and adsorption properties of activated carbons with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> and H<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub> activation employing *Cyperus alternifolius* as precursor. *Chemical Engineering Journal*, 2012; 181: 790-797.
- [17] C. Belhajjia, A. Abid, A. Msaad, Z. Labaali, A. Zouhri. Synthesis, characterization and adsorption of Malachite green dye using novel material produced from *Opuntia ficus indica*. *Materials Today: Proceedings*, 2021; 37: 4001-4006.
- [18] D. Bamba, B. Dongui, A. Trokourey, G.E. Zoro, G. P. Athéba, D. Robert & J. V. Wéber, Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron. *J. soc. Ouest-Afr. chim*, 2009; 28: 41-52.
- [19] O. Mahi, K. Khaldi, M. S. Belardja, A. Belmokhtar, A. Benyoucef. Development of a New Hybrid Adsorbent from *Opuntia Ficus Indica* NaOH Activated with PANI Reinforced and Its Potential Use in Orange G Dye Removal. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2021; 31: 2095-2104.
- [20] S. Benykhlef, A. Bekhoukh, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *Colloid Polym Sci* 2016; 294: 1877.
- [21] F. Z. Kouidri, R. Berenguer, A. Benyoucef, E. Morallon, *J Mol Struct* 2019 ; 121: 1188.
- [22] F. Mannai, H. Elhleli, M. Ammar, R. Passas, E. Elaloui, Y. Moussaoui. Green process for fibrous networks extraction from *Opuntia* (Cactaceae): Morphological design, thermal and mechanical studies, *Industrial Crops and Products*, 2018; 126: 347-356.
- [23] J.P. Pouget, M.E. Józefowicz, A.J. Epstein, X. Tang, A.G. MacDiarmid. X-ray structure of polyaniline, *Macromolecules* 1991; 24: 779-789.
- [24] N. Díez, G.A. Ferrero, M. Sevilla, A.B. Fuertes. A sustainable approach to hierarchically porous carbons from tannic acid and their utilization in supercapacitive energy storage systems, *J. Mater. Chem. A*, 2019; 7: 14280-14290.
- [25] A. Belalia, A. Zehhaf, A. Benyoucef. Preparation of Hybrid Material Based of PANI with SiO<sub>2</sub> and Its Adsorption of Phenol from Aqueous Solution. *Polymer Science, Series B*, 2018; 60: 816-824.

- [26] T. Ahamad, M. Naushad, Y. Alzharani, S.M. Alshehri. Photocatalytic degradation of bisphenol-A with g-C<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/MoS<sub>2</sub>-PANI nanocomposite: Kinetics, main active species, intermediates and pathways. *Journal of Molecular Liquids*, 2020; 311: 113-339.
- [27] A. Zehhaf, Benyoucef, A., Quijada, C., Taleb, S., Morallon, E. Algerian natural montmorillonites for arsenic (III) removal in aqueous solution. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 2015; 12: 595.
- [28] F. J. G, Mateos, Moulefera, I., Rosas, J.M., Benyoucef, A., Mirasol, J.R., Cordero, T. Alcohol Dehydrogenation on Kraft Lignin-Derived Chars with Surface Basicity. *Catalysts*, 2017; 7: 308.
- [29] K. S. W. Sing, D. H. Everett, R.A.W. Haul, L. Moscou, R. Pierotti, J. Rouquerol and T. Siemienwska, Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity. *Pure Applied Chemistry*, 1985; 57(6): 3-619.
- [30] S. J, Gregg, K.S.W. Sing, Adsorption, Surface Area and Porosity, 2<sup>ème</sup> ed ; Academic Press: London, UK, 1982 : 3-12.
- [31] S.P. Gupta, H.H. Nishad, S.D. Chakane, S.W. Gosavi, D.J. Late, P.S. Walke. Phase transformation in tungsten oxide nanoplates as a function of post-annealing temperature and its electrochemical influence on energy storage. *Nanoscale Advances*, 2020; 2: 4689-4701.
- [32] F. Chouli, I. Radja, E. Morallon, A. Benyoucef, *Polym Compos* 2017; 38: 254.
- [33] A. Imgharn, H. Ighnih, A. Hsini, Y. Naciri, M. Laabd, H. Kabli, M. Elamine, R. Lakhmiri, B. Souhail, A. Albourine. Synthesis and characterization of polyaniline-based biocomposites and their application for effective removal of Orange G dye using adsorption in dynamic regime. *Chemical Physics Letters*, 2021; 778: 138-811.
- [34] V. Kuzmenko, N. Wang, M. Haque, O. Nabok, M. Flygare, K. Svensson, P. Gatenholm, J. Liua, P. Enoksson. Cellulose-derived carbon nanofibers/graphene composite electrodes for powerful compact supercapacitors. *RSC Advances*, 2017; 7: 45968
- [35] C. Jiao, Z. Zhang, J. Tao, D. Zhang, Y. Chen, H. Lin. Synthesis of a poly(amidoxime hydroxamic acid) cellulose derivative and its application in heavy metal ion removal. *RSC Advances*, 2017; 7: 27787.
- [36] S. Miyata. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties: the systems MgZ<sup>+</sup>-Al<sup>3+</sup>-NO<sub>3</sub>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>, Mg<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-ClO<sub>4</sub><sup>-</sup>, Ni<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup> et Zn<sup>2+</sup>-Al<sup>3+</sup>-Cl<sup>-</sup>. *Clays Clay Miner*, 1975; 23: 369-375.

- [37] Z. Shi, Y. Wang, S. Sun, C. Zhang, & H. Wang, Removal of methylene blue from aqueous solution using Mg-Fe, Zn-Fe, Mn-Fe layered double hydroxide. *Water Science and Technology* 2020; 81(12): 2522–2532.
- [38] R.R. Shan, L.G. Yan, Y.M. Yang, K. Yang, S.J. Yu, H.Q. Yu, B.C. Zhu, B. Du, Highly efficient removal of three red dyes by adsorption onto Mg-Al-layered double hydroxide, *J. Ind. Eng. Chem*, 2015; 21: 561-568.
- [39] I. Djamilia, Z. Hanane, & D. Villemeine, Spectrophotometric study of Solvent extraction of Pb (II) and Cd (II) by aminooctyldiphosphonic acid. *F1000Research*, 2021; 10(1140), 1140
- [40] Zhu, J.Y., Fan, H., Sun, J.C., Ai, S.Y, Anion-exchange precipitation synthesis of alpha-Ag<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>/Zn-Cr layered double hydroxides composite with enhanced visible-lightdriven photocatalytic activity. *Sep. Purif. Technol.* 2013; 120: 134–140.
- [41] R. Rojas Delgado, C. D, Influence of M<sup>II</sup>/M<sup>III</sup> ratio in surface-charging behavior of Zn-Al layered double hydroxides ; *Applied Clay Science* , 2008: 27–37.
- [42] J. Zhoua, b. S. Yangb, J. Yua, Z. Shua, Novel hollow microspheres of hierarchical zinc–aluminum layered double hydroxides and their enhanced adsorption capacity for phosphate in water *Journal of Hazardous Materials*; 2011: 1114– 1121.
- [43] N. Das, R. Das, Insertion of chromium (III) ascorbate complex into layered double hydroxide through reduction of intercalated chromate by ascorbic acid. *Appl. Clay Sci.* 2008; 42: 90–94.
- [44] H.-Y., Zeng, Xu, S., Liao, M.-C., Zhang, Z.-Q, and Zhao, C. Activation of reconstructed Mg/Al hydrotalcites in the transesterification of microalgae oil. *Appl. Clay Sci*, 2014: 91–92, 16–24.
- [45] R. Bhattacharyya, S.K. Ray. Adsorption of industrial dyes by semi-IPN hydrogels of acrylic copolymers and sodium alginate, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 2015; 22: 92-102.
- [46] M.O. Ansari, R. Kumar, S.A. Ansari, S.P. Ansari, M.A. Barakat, A. Alshahrie, M.H. Cho. Anion selective pTSA doped polyaniline@graphene oxide-multiwalled carbon nanotube composite for Cr (VI) and Congo red adsorption. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2017; 496: 407-415.
- [47] M .Mekhloufi, A.Zehhaf, A.Benyoucef, C.Quijada, E.Morallon, Removal of 8 quinolinecarboxylic acid pesticide from aqueous solution by adsorption on activated montmorillonites. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2013; 185: 10365.

- [48] S. Boumchita. Elimination d'un colorant cationique dans une solution aqueuse par un déchet alimentaire: Epluchure de pomme de terre. *J. Mater. Environ. Sci*, 2016; 7 (1): 73-84.
- [49] S. Lagergren S. About the theory of so-called adsorption of soluble substances, *Vetenskapsakad Handbook*, 1898; 24, 1-39.
- [50] H.Y. Shan. Citation review of Lagergren kinetic rate equation on adsorption reactions. *Scientometrics*, 2004; 59: 171-177.
- [51] A.R. Kul, H. Koyunchu, Heavy metal removal from municipal solid waste fly ash by chlorination and thermal treatment. *J. Hazard. Mater*, 2010; 179: 332.
- [52] S. Azizian. Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2004; 276: 47-52.
- [53] M. Wawrzkievicz, Z. Hubicki, Removal of Tartrazine from aqueous solutions by strongly basic polystyrene anion exchange resins. *J. Hazard. Mater*, 2009; 164: 502.
- [54] M. K. Habibi, S.M. Rafiaei, A. Alhaji, M. Zare. Synthesis of ZnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>: 1 wt% Ce<sup>3+</sup>/Carbon fibers composite and investigation of its adsorption characteristic to remove Congo red dye from aqueous solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, 2022; 890: 161901.
- [55] M. B. Ahmed, J.L. Zhou, H.H. Ngo, M.A. Jahir, K. Sornalingam. Sorptive removal of phenolic endocrine disruptors by functionalized biochar: Competitive interaction mechanism, removal efficacy and application in wastewater. *Chemical Engineering*
- [56] J. C.M. López, A.P. Paz, S. Gottardi, L. Solianyik, J. Li, L. Monjas, A.K.H. Hirsch, D.J. Mowbray, M. Stöhr. Unveiling adatoms in on-surface reactions: Combining scanning probe microscopy with van't Hoff plots. *Journal of Physical Chemistry C*, 2021; 125: 9847-9854.
- [57] S.Y. Taya, V.L. Wonga, S.S. Limb, I.L.R. Teo. Adsorption equilibrium, kinetics and thermodynamics studies of anionic methyl orange dye adsorption using chitosan calcium chloride gel beads. *Chemical Engineering Communications*, 2021; 208: 708-726.
- [58] A. M. M. Islam, J.I. Hwang, S.E. Lee, J.E. Kim. Comparative study of carbon black and activated carbon adsorbents for removal of carbofuran from aqueous solution. *Journal Desalination and Water Treatment*, 2016; 57: 21512-21523.
- [59] M. Shabandokht, E. Binaeian, H.A. Tayebi. Adsorption of food dye Acid red 18 onto polyaniline-modified rice husk composite: isotherm and kinetic analysis. *Desalination and Water Treatment*, 2016; 57: 27638-27650.
- [60] I. Toumi, H. Djelad, F. Chouli, A. Benyoucef. Synthesis of PANI@ZnO Hybrid Material and Evaluations in Adsorption of Congo Red and Methylene Blue Dyes: Structural

- Characterization and Adsorption Performance. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, doi.org/10.1007/s10904-021-02084-0.
- [61] M.E.G. López, C.M.L. Anzaldo, A.A.P. Fonseca, C. Gómez, J.R.R. Ortíz. Congo red adsorption with cellulose-graphene nanoplatelets beads by differential column batch reactor. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2021; 9: 105029.
- [62] V.S. Mane, P.V. Vijay Babu. Kinetic and equilibrium studies on the removal of Congo red from aqueous solution using Eucalyptus wood (*Eucalyptus globulus*) saw dust. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2013; 44: 81-88.
- [63] M.C.S. Reddy, L. Sivaramakrishna, A.V. Reddy. The use of an agricultural waste material, Jujuba seeds for the removal of anionic dye (Congo red) from aqueous medium. *Journal of Hazardous Materials*, 2012; 203–204: 118-127.
- [64] A. Tor, Y. Cengeloglu, Removal of congo red from aqueous solution by adsorption onto acid activated red mud. *Journal of Hazardous Materials*, 2006; 138: 409–415
- [65] M. A. Zulfikar, H. Setiyanto, L. Rusnadi, Solakhudin, Rubber seeds (*Hevea brasiliensis*): an adsorbent for adsorption of congo red from aqueous solution. *Desalination and Water Treatment*, 2015; 56: 2976-2987.
- [66] P. K. Senthil, S. Ramalingam, C. Senthamarai, M. Niranjanaa, P. Vijayalakshmi, S. Sivanesan. Adsorption of dye from aqueous solution by cashew nut shell: Studies on equilibrium isotherm, kinetics and thermodynamics of interactions. *Desalination*, 2010; 261: 52-60.
- [67] S. L. Chan, Y.P. Tan, A.H. Abdullah, T.S. Ong. Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies of a new potential biosorbent for the removal of Basic Blue 3 and Congo Red dyes: Pineapple (*Ananas comosus*) plant stem. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 2016; 61: 306-315.
- [68] S. Dawood, T.K. Sen. Removal of anionic dye Congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. *Water Research*, 2012; 46: 1933-1946
- [69] S. Mandal, J. Calderon, S.B. Marpu, M.A. Omary, S.Q. Shi. Mesoporous activated carbon as a green adsorbent for the removal of heavy metals and Congo red: Characterization, adsorption kinetics, and isotherm studies. *Journal of Contaminant Hydrology*, 2021; 243: 103869.
- [70] G. Yang, L. Wu, Q. Xian, F. Shen, J. Wu, Y. Zhang. Removal of Congo red and methylene blue from aqueous solutions by vermicompost-derived biochars. *Plos One*, 2016; 11: 0154562.

- [71] X. Zheng, H. Zheng, Z. Xiong, R. Zhao, Y. Liu, C. Zhao, C. Zheng. Novel anionic polyacrylamide-modify-chitosan magnetic composite nanoparticles with excellent adsorption capacity for cationic dyes and pH-independent adsorption capability for metal ions. *Chemical Engineering Journal*, 2020; 392: 123706.
- [72] N. Masoudian, M. Rajabi, M. Ghaedi. Titanium oxide nanoparticles loaded onto activated carbon prepared from bio-waste watermelon rind for the efficient ultrasonic-assisted adsorption of congo red and phenol red dyes from wastewaters. *Polyhedron*, 2019; 173: 114105.
- [73] M. Abbasa, M. Trari. Kinetic, equilibrium and thermodynamic study on the removal of congo red from aqueous solutions by adsorption onto apricot stone [J]. *Process Safety and Environmental Protection*. 2015; 98: 424-436
- [74] Y. Yao, B. Gao, J. Fang, M. Zhang, H. Chen, Y. Zhou, A.E. Creamer, Y. Sun, L. Yang. Characterization and environmental applications of clay–biochar composites. *Chemical Engineering Journal*, 2014; 242: 136-143.
- [75] K. Litefti, M.S. Freire, M. Stitou, J.G. Álvarez. Adsorption of an anionic dye (congo red) from aqueous solutions by pine bark. *Scientific Reports*, 2019; 9: 16530.
- [76] C. Namasivayam, D.Kavitha. Removal of Congo Red from water by adsorption onto activated carbon prepared from coir pith, an agricultural solid waste. *Dyes and Pigments*, 2002; 54: 47-58.
- [77] L. Wang, A. Wang. Adsorption characteristics of Congo red onto the chitosan/montmorillonite nanocomposite. *Journal of Hazardous Materials*. 2007; 147: 979-985.
- [78] M. Arslan. Use of 1, 6-diaminohexane-functionalized glycidylmethacrylate-g- poly (ethylene terephthalate) fiber for removal of acidic dye from aqueous solution. *Fibers and Polymers*, 2010; 11: 177-184.
- [79] K. Karami, S.M. Beram, P.Bayat, F. Siadatnasab, A. Ramezanpour. A novel nanohybrid based on metal-organic framework MIL101Cr/PANI/Ag for the adsorption of cationic methylene blue dye from aqueous solution. *Journal of Molecular Structure*, 2022; 1247: 131352.
- [80] S. Pete, R.A. Kattil, L. Thomas. Polyaniline-multiwalled carbon nanotubes (PANI-MWCNTs) composite revisited: An efficient and reusable material for methyl orange dye removal. *Diamond and Related Materials*, 2021; 117: 108455.

- [81] AG. Yavuz, ED. Atalay, A. Uygun, et al. A comparison study of adsorption of Cr(VI) from aqueous solutions onto alkyl-substituted polyaniline/ chitosan composites. *Desalination* 2011; 279: 325–331.
- [82] E.N. Zare, M.M Lakouraj, A. Ramezani. Efficient sorption of Pb (II) from an aqueous solution using a poly (aniline-co-3-aminobenzoic acid)-based magnetic core–shell nanocomposite. *New J. Chem.* 2016; 40: 2521–2529.
- [83] A. Mahapatra, B. Mishra, G. Hota, *Ceramics International*, 2013; 39: 5443-5451.
- [84] A. E. Parvin, AK Mohammad, RN Hamid, WI Wan Aini. Equilibrium and kinetic study of novel methyltrimethoxysilane magnetic titanium dioxide nanocomposite for methylene blue adsorption from aqueous media. *Applied Organometallic Chemistry* 2018; doi.org/10.1002/aoc.4331
- [85] D.Ghosh, K.G. Bhattacharyya - Adsorption of metylene bleu on kaolinite. *Applied Clay Science*, 2002; 20: 295-300.
- [86] G. Eshaq, A. Rabie, A. Bakr, A. Mady, A. ElMetwally, *Desalination and Water Treatment*, 2016; 57 : 20377-20387.
- [87] M. S .Chiou, HY. Li. Adsorption behavior of reactive dye in aqueous solution on chemical cross-linked chitosan beads. *Chemosphere* 2003; 50: 1095–1105.
- [88] Li YH, Di Z, Ding J, et al. Adsorption thermodynamic, kinetic and desorption studies of Pb<sup>2+</sup> on carbon nanotubes. *Water Res.* 2005; 39: 605–609.
- [89] S. Netpradit, P. Thiravetyan, S. Towprayoon. Adsorption of three azo reactive dyes by metal hydroxide sludge: effect of temperature, pH, and electrolytes. *J. Colloid Interface Sci.* 2004; 270: 255–261.
- [90] O. Hamdaoui. Batch study of liquid-phase adsorption of methylene blue using cedar sawdust and crushed brick. *Journal of Hazardous Materials* 2006;135:264-273.
- [91] R. Ahmad, R. Kumar. « Adsorptive of congo red dye from aqueous solution using bael shell carbon ». *Appl. Surf. Sci.* 257, 2010, P 1628-1633.
- [92] Z. Y. Zhang, I. M. O’Hara, G.A. Kent, W. O. S. Doherty. « Comparative study on adsorption of two cationic dyes by milled sugarcane bagasse ». *Ind. Crops Prod.* 42, 2013; 42: 41-49.
- [93] A. Bennani Karim, B. Mounir, M. Hachkar, M. Bakasse et A. Yaacoubi, Élimination du colorant basique « Bleu de Méthylène » en solution aqueuse par l’argile de Safi, *Revue des Sciences de l’Eau*, 2010; 23(4): 375-388.

- [94] K. D. Belaid et S. Kacha. « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois ». *Revue des sciences de l'eau* 2011; 24(2): 131-144.
- [95] R. Elmoubarki, F.Z. Mahjoubi, H. Tounsadi, et al. « Adsorption of textile dyes on raw and decanted Moroccan clays: Kinetics, equilibrium and thermodynamics ». *Water Resources and Industry* 2015; 9: 16–29.
- [96] N. Wang, J.Chen, J Wang, J.Feng, W. Yan«Removal of methylene blue by Polyaniline/TiO<sub>2</sub>hydrate: Adsorptionkinetic, isotherm and mechanism studies» *Powder Technology*, 2019; 347: 93–102
- [97] N Emad. El Qada, J Stephen. Allen, M Gavin. Walker« Adsorption of Methylene Blue onto activated carbon produced from steam activated bituminous coal: A study of equilibrium adsorption isotherm » *Chemical Engineering Journal*, 2006; 124: 103–110.
- [98] Y. Miyah, M. Idrissi, F. Zerrouq «Etude etModélisation de la Cinétique d'Adsorption du Bleu de Méthylène sur les Adsorbants Argileux (Pyrophyllite, Calcite)» *J. Mater. Environ. Sci.* 2015; 6 (3): 699-712.
- [99] K. M. Kifuni, A .K. Mayeko, P. N.Vesituluta, «Adsorption d'un colorant basique, Bleu de Méthylène, en solution aqueuse, sur un bioadsorbant issu de déchets agricoles de *Cucumeropsis mannii* Naudin» *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 2018; 12(1): 558-575.
- [100] N. Fayoud, S. Alami Younssi, S. Tahiri, A. Albizane«Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois»*J. Mater. Environ. Sci.* 2015; 6 (11): 3295-3306
- [101] M. Ghaedi, Sh. Heidarpour, S. N. Kokhdan,A.Daneshfar, B. Brazesh «Comparison of silver and palladium nanoparticles loaded on activated carbon for efficient removal of Methylene blue: Kinetic and isotherm study of removal process» *Powder Technology*2012; 228: 18–25
- [102] M. Dogan, H. Abak, M. Alkan, Adsorption of methylene blue onto hazelnut shell: Kinetics, mechanism and activation parameters. *Journal of hazardous materials*, 2009; 164: 172-181.
- [103] Y. S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems. *Journal of hazardous materials*, 2006; 136: 681-689.
- [104] D. Karadag, Modeling the Mechanism, Equilibrium and Kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto Surfactant-Modified Clinoptilolite: The application of Non-Linear Regression Analysis. *Dyesand Pigments*, 2007 ; 74 : 659-664.

- [105] N. Seghairi, L. Mimeche, M. Debabeche et A. Hamzaoui. Elimination du cuivre présent dans les eaux usées industrielles sur un filtre plante de Tamarix. *Courrier du Savoir*, 2013 ; 15 : 53-57.
- [106] A.D. Surendhar, S.Sakthivel, S.Yasar Arafat et K. Kumaraguru. Adsorption of chromium using low cost adsorbent and kinetic modelling. *Journal of chemical and pharmaceutical sciences*, 2014; 4.
- [107] M.E. Romero-Gonzalez, C.J. Williams & P.H.E. Gardiner. Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste. *Environ. Sci. Technol.*, 2001 ; 35 : 3025– 3030.
- [108] R.H. Crist, R.J. Martin, D.R. Crist. Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids. *Environ. Sci. Technol*, 1999; 33: 2252– 2256.
- [109] O. Makoto. "The spectrophotometric determination of cadmium with xylenol orange" 1963; 37 (4).
- [110] H.L. Fan, S.F. Zhou, W.Z. Jiao, G.S. Qi, Y.Z. Liu, Removal of heavy metal ions by magnetic chitosan nanoparticles prepared continuously via high-gravity reactive precipitation method, *Carbohydrate Polymers*, 2017 ; 174 : 1192-1200.
- [111] R. Fu, X. Zhang, Z. Xu, X. Guo, D. Bi, W. Zhang, Fast and highly efficient removal of chromium (VI) using humus-supported nanoscale zero-valent iron: Influencing factors, kinetics and mechanism, *Separation and Purification Technology*, 2017 ; 174 : 362-371.
- [112] O.Rahmanian, S. Amini, M. Dinari Preparation of zinc/iron layered double hydroxide intercalated by citrate anion for capturing Lead (II) from aqueous solution. *Journal of Molecular Liquids*, 2018.
- [113] H. Demey, B. Lapo, M. Ruiz, A. Fortuny, M. Marchand, A. Sastre, Neodymium recovery by chitosan/Iron(III) hydroxide [ChiFer(III)] sorbent material: batch and column systems, *Polymers (Basel)*. 2018; 10 (2): 204.
- [114] M.A. Ulibarri, I. Pavlovic, C. Barriga, M.C. Hermosín, J. Cornejo, Adsorption of anionic species on hydrotalcite-like compounds: effect of interlayer anion and crystallinity, *Appl. Clay Sci*, 2001; 18 : 17-27.
- [115] H. Chen, J. Luo, X. Wang, X. Liang, Y. Zhao, C. Yang, M.I. Baikenov, X. Su, Synthesis of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/carbon composites from wastewater as superior adsorbents for Pb(II) and Cd(II) removal, *Microporous and Mesoporous Materials*, 2018 ; 255 : 69-75.
- [116] E. Sharifpour, H.Z. Khafri, M. Ghaedi, A. Asfaram, R. Jannesar, Isotherms and kinetic study of ultrasound-assisted adsorption of malachite green and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous

- samples by copper sulfide nanorods loaded on activated carbon: Experimental design optimization, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2018 ; 40 : 373-382.
- [117] M.C. Ncibi, B. Mahjoub et M. Seffen. Etude de la biosorption du chrome par une biomasse méditerranéenne. *Revue des Sciences de l'Eau*, 2008 ; 21(4) : 441-449.
- [118] H. Uzun, Y. Bayhan, Y. Kaya, A. Cakici et O.F. Algur. Biosorption of chromium (VI) from aqueous solution by cone biomass of *Pinus sylvestris*. *Bioresource Technology*, 2002; 85(2): 155-158.
- [119] K. Attar, D. Bouazza, H. Miloudi, A. Tayeb, A. Boos, A.M. Sastre, H. Demey Cadmium Removal by a Low-Cost Magadiite-Based Material: Characterization And Sorption Applications *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 2018.
- [120] C. H. Giles, T. H. MacEwan, S. N. Nakhwa, D. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids. *J. Chem. Soc*, 1960; 3: 3973-3993.
- [121] F. Leroux, J.P. Besse, Polymer interleaved layered double hydroxide: a newemerging class of nanocomposites, *Chem. Mater*, 2001; 13: 3507-3515.
- [122] Y. Xie, X. Yuan, Z. Wu, G. Zeng, L. Jiang, X. Peng, H. Li, Adsorption behavior and mechanism of Mg/Fe layered double hydroxide with Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>-carbon spheres on the removal of Pb(II) and Cu(II), *Journal of Colloid and Interface Science* 2018.
- [123] M. Kadari, M. Kaid, M. Ben Ali, & D. Villemin. Selective study of elimination of Cd (II) and Pb (II) from aqueous solution by novel hybrid material. *Journal of the Chinese Advanced Materials Society*, 2017; 5(3): 149-157.
- [124] R Duan; C.B. Fedler, X.n .Jiao, Adsorption of pyridine from aqueous solutions onto polyaluminium chloride and anionic polyacrylamide water treatment residuals. *Water. Sci. Technol.* 2021; 83: 1753- 1763.
- [125] J. He, Y. Li, C. Wang, K. Zhang, D. Lin, L. Kong, J. Liu, Rapid adsorption of Pb, Cu and Cd from aqueous solutions by  $\beta$ -cyclodextrin polymers, *Appl. Surf. Sci.* 2017; 426: 29-39.
- [126] C. Hu, P. Zhu, M. Cai, H. Hu, Q. Fu, Comparative adsorption of Pb<sup>2+</sup>, Cu<sup>2+</sup> and Cd<sup>2+</sup> on chitosan saturated montmorillonite: Kinetic, thermodynamic and equilibrium studies, *Appl. Clay Sci*, 2017; 143: 320-326.
- [127] S. Guo, P. Jiao, Z. Dan, N. Duan, J. Zhang, G. Chen, W. Gao, Synthesis of magnetic bioadsorbent for adsorption of Zn<sup>2+</sup>, Cd<sup>2+</sup> and Pb<sup>2+</sup> ions from aqueous solution, *Chem. Eng. Res. Des*, 2017; 126: 127-231.

### CONCLUSION GENERALE

Le premier objectif de ce travail auquel est consacré cette thèse est la synthèse des différents adsorbants tel que les charbons actifs sous deux forme selon le type de l'activation soit par un acide PPSH soit par une base PPSOH , le nanocomposé PPSH@PANI obtenu par la polymérisation du polyaniline avec la charbon actif PPSH en milieu acide (acide phosphorique) en utilisant le persulfate d'ammonium comme oxydant et la synthèse d'un HDL greffé par l'acide taurinylphosphonique NiFe@ATP-LDH, ainsi que leurs caractérisations par diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS), les morphologies électroniques à balayage (MEB), Analyse thermogravimétrique (TGA), Analyse de surface et de porosité (BET)

Le deuxième objectif est de faire une étude d'adsorption du rouge congo et du bleu de méthylène sur PPSH, PPSOH et PPSH@PANI. Pour apprécier l'efficacité de chaque matériau, nous avons déterminé la cinétique d'élimination de ces polluants en déterminant les conditions optimales (pH, temps de contact, la concentration initiale du colorant, la température de solution).

L'élimination du rouge congo et bleu de méthylène sur les PPSH, PPSOH et PPSH@PANI a permis de tirer les constatations suivantes :

- ✚ Les rendements d'adsorption maximaux du RC sont de 51, 50, 91 % et pour le BM sont 88, 97, 91% pour PPSH, PPSOH, PANI@PPSH respectivement.
- ✚ Les capacités d'élimination du rouge congo et bleu de méthylène à température ambiante montrent leur adéquation avec le modèle de Freundlich avec des bons coefficients de régression R.
- ✚ L'étude cinétique d'adsorption a montré que le modèle second ordre (PSO) est le modèle le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption pour les deux colorants.
- ✚ L'étude thermodynamique indique que le processus de sorption du Rouge Congo et Bleu de Méthylène est spontané et exothermique ( $\Delta G^\circ < 0$ ,  $\Delta H^\circ < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont inférieures à 40 KJ/mol pour les deux colorants donc il s'agit bien d'une physisorption.
- ✚ Les valeurs positives de l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) montrent une augmentation du désordre au niveau de l'interface solide-liquide pour les deux colorants étudiés.

Le troisième objectif est de consacrer une étude d'adsorption du Plomb (II) et Cadmium(II) sur NiFe@ATP-LDH. Pour apprécier l'efficacité de ce matériau, nous avons déterminé la cinétique d'élimination de ce polluant en déterminant les conditions optimales (pH, temps de contact).

L'élimination du Plomb(II) et Cadmium(II) sur NiFe@ATP-LDH a permis de tirer les constatations suivantes :

- ✚ Le rendement d'adsorption maximal est de 86% pour Pb(II) à 30 min d'agitation, et de 77 % pour le Cd(II) à 20min.
- ✚ Les capacités d'élimination du Plomb (II) et Cadmium (II) à température ambiante montrent leur adéquation avec le modèle de Langmuir avec des bons coefficients de régression  $R^2$ .
- ✚ L'étude cinétique d'adsorption a montré que le modèle 2<sup>ème</sup> ordre (PSO) est le modèle le plus approprié pour représenter les données expérimentales d'adsorption pour les deux cations.
- ✚ L'étude thermodynamique indique que le processus d'adsorption du Plomb (II) et Cadmium (II) est spontané et exothermique ( $\Delta G^\circ < 0$ ,  $\Delta H^\circ < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H^\circ$  sont négative pour les deux cations donc il s'agit bien d'une physisorption.
- ✚ La valeur négative de l'entropie  $\Delta S^\circ$  de l'adsorption du Pb (II) et Cd (II) sur HDL modifiée NiFe@ATP-LDH indique que les molécules à l'interface liquide-solide sont plus organisées que celles de la phase liquide.

### Perspectives

Au vu des résultats obtenus, nous projetons à :

- Préparer d'autres HDLs
- Préparer d'autres matériaux hybrides
- Préparer des matériaux composites HDL-Charbon
- Etudier la sélectivité de ces matériaux vis-à-vis de certains effluents
- Etudier l'efficacité antibactérienne et antimicrobienne de ces matériaux

## Résumé

Les travaux réalisés dans le cadre de cet axe de recherche concernent l'étude de l'adsorption de deux colorants : Rouge Congo, bleu de méthylène sur un charbon actif d'origine végétale et un nanocomposé charbon actif / polyaniline nécessite la synthèse préalable des charbons actifs sous deux formes selon le type d'activation (PPSH et PPSOH) et le nanocomposé charbon actif / polyaniline PPSH@PANI par une polymérisation chimique oxydante en milieu acide (acide phosphorique) en utilisant du persulfate d'ammonium comme oxydant d'un part. D'autre part l'étude de l'adsorption de deux métaux lourds : Plomb(II) et Cadmium(II) sur un HDL greffé par une acide phosphonique NiFe@ATP-LDH.

Les adsorbants développés ont été caractérisés en utilisant diverses techniques analytiques telles que la diffraction des rayons X (DRX), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR), Spectroscopie photo électronique à rayons X (XPS), les morphologies électroniques à balayage (MEB), Analyse thermogravimétrique (TGA), Analyse de surface et de porosité (BET).

L'adsorption a été dans des conditions expérimentales bien déterminées. Les rendements d'adsorption maximaux du RC sont de 51, 50, 91 %, le BM sont 88, 97, 91% pour PPSH, PPSOH, PANI@PPSH respectivement et pour Pb(II) est 86% à 30 min d'agitation, le Cd(II) est 77 % à 20min pour NiFe@ATP-LDH.

Les polluants s'adsorbent selon le modèle de Langmuir pour l'HDL greffé et selon le modèle Freundlich pour les trois adsorbants PPSH, PPSOH et PPSH@PANI.

Les modèles cinétiques du pseudo premier ordre, pseudo-second ordre et la diffusion intra-particulaire ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues. La modélisation de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle pseudo-second ordre décrit parfaitement les résultats expérimentaux pour les quatre polluants. La diffusion intra-particulaire est impliquée dans le mécanisme d'adsorption et s'effectue en deux étapes pour les quatre polluants étudiés.

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) relatifs au système adsorbant/adsorbât étudié indiquent que le processus d'adsorption est exothermique ( $\Delta H^\circ < 0$ , spontané  $\Delta G^\circ < 0$ ) pour les colorants et les métaux lourds.

**Mots clés :** Adsorption ; charbon actif ; charbon/polyaniline ; métaux lourds ; hydroxyde double lamellaire ; PPSH@PANI; NiFe@ATP-LDH.

## ملخص

تتعلق الاعمال المنجزة في إطار محور البحث هذا بدراسة امتزاز صبغتين: أحمر الكونغو، وأزرق الميثيلين على الكربون المنشط من أصل نباتي، والمركب النانوي للكاربون / بوليأنيلين المنشط يتطلب التوليف المسبق للكاربون شكلين يعتمدان على نوع التنشيط (PPSH و PPSOH) والمركب النانوي للكاربون / بوليأنيلين المنشط (PPSH @ PANI) عن طريق أكسدة البلمرة الكيميائية في وسط حمضي (حمض الفوسفوريك) باستخدام كبريتات الأمونيوم كمؤكسد. من ناحية أخرى، تم دراسة امتزاز معدنين ثقيلين: الرصاص (II) والكاديوم (II) على صفائح هيدروكسيد مطعمة بـ NiFe@ATP-LDH.

تميز المواد الممتصة المطورة باستخدام تقنيات تحليلية مختلفة مثل حيود الأشعة السينية (XRD)، والتحليل فورييه للطيف للأشعة تحت الحمراء (FTIR)، والتحليل الطيفي للأشعة السينية (XPS)، ومسح التشكلات الإلكترونية (SEM)، والتحليل الحراري الوزني (TGA)، والسطح وتحليل المسامية (BET). كان الامتزاز في ظل ظروف تجريبية محددة جيدًا. تبلغ كفاءات الامتصاص القصوى لـ RC هي 51، 50، 91، 97، 88، 91، 97، 91% لـ PPSH، PPSOH، PANI@PPSH على التوالي و Pb (II) هي 86% عند 30 دقيقة من التحريك، Cd (II) هو 77% عند 20 دقيقة لـ NiFe@ATP-LDH. يتم امتصاص الملوثات وفقًا لنموذج Langmuir الخاص بـ HDL المطعمة وفقًا لنموذج Freundlich للممتصات الثلاثة PPSH و PPSOH و PPSH @ PANI. تم استخدام النماذج الحركية من الدرجة الأولى والثانية داخل الجسيمات لتحليل البيانات الحركية التي تم الحصول عليها. أظهرت نمذجة حركية الامتزاز أن نموذج الدرجة الثانية الزائف يصف بشكل مثالي النتائج التجريبية للملوثات الأربعة. ويشترك الانتشار داخل الجسيمات في آلية الامتزاز ويتم على مرحلتين للملوثات الأربعة التي تمت دراستها. تشير المعلومات الديناميكية الحرارية ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) المتعلقة بالنظام المادة/المادة الممتزة، إلى أن عملية الامتزاز ناشرة للحرارة ( $\Delta H^\circ < 0$ ) وتلقائية ( $\Delta G^\circ < 0$ ) بالنسبة للملوثات الأربعة (المولونين والمعدنين الثقيلين).

الكلمات الرئيسية: امتزاز؛ فحم نباتي؛ فحم / بوليأنيلين؛ معادن ثقيلة؛ هيدروكسيد مزدوج رقائق؛ NiFe@ATP-LDH؛ PPSH@PANI؛

## Abstract

The work carried out in this research axis concerns the study of the adsorption of two dyes: Congo red, methylene blue on an activated carbon of vegetable origin and an activated carbon / polyaniline nanocomposite requires the prior synthesis of the carbons active in two forms depending on the activation type (PPSH and PPSOH) and the activated carbon/polyaniline nanocomposite (PPSH@PANI) by oxidizing chemical polymerization in an acid medium (phosphoric acid) using ammonium persulfate as the oxidant of a go. On the other hand, the study of the adsorption of two heavy metals: Lead (II) and Cadmium (II) on a lamellar bouble hydroxide grafted with a phosphonic acid NiFe@ATP-LDH.

The developed adsorbents were characterized using various analytical techniques such as X-ray diffraction (XRD), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), scanning electron morphologies (SEM), Thermo gravimetric analysis (TGA), Surface and porosity analysis (BET).

The adsorption was under well-defined experimental conditions. The maximum adsorption efficiencies of RC are 51, 50, 91%, BM are 88, 97, 91% for PPSH, PPSOH, PANI@PPSH respectively and for Pb(II) is 86 at 30 min of stirring, the Cd(II) is 77% at 20 min for NiFe@ATP-LDH. The pollutants are adsorbed according to the Langmuir model for the grafted LDH and according to the Freundlich model for the three adsorbents PPSH, PPSOH and PPSH@PANI.

Pseudo-first-order, pseudo-second-order, and intra-particle diffusion kinetic models were used to analyze the kinetic data obtained. Modeling of the adsorption kinetics showed that the pseudo-second-order model perfectly describes the experimental results for the four pollutants. Intra-particle diffusion is involved in the adsorption mechanism and takes place in two stages for the four pollutants studied. The thermodynamic parameters ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ) related to the studied adsorbent/adsorbate system indicate that the adsorption process is exothermic ( $\Delta H^\circ < 0$ ), spontaneous ( $\Delta G^\circ < 0$ ) for dyes and heavy metals.

**Keywords:** Adsorption; activated carbon; activated carbon/polyaniline; heavy metals; double lamellar hydroxide; PPSH@PANI; NiFe@ATP-LDH.