

Hydroxydes doubles lamellaires modifiés par des tensioactifs
d'origine naturelle : conception, caractérisation et application
pour l'élimination de pesticides de l'eau

par

Mariana ACOSTA-LOPEZ

THÈSE PAR ARTICLES PRÉSENTÉE À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE
SUPÉRIEURE COMME EXIGENCE PARTIELLE À L'OBTENTION DU
DOCTORAT EN GÉNIE
Ph.D.

MONTREAL, LE 16 FÉVRIER 2026

ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE
UNIVERSITÉ DU QUÉBEC



Mariana ACOSTA-LOPEZ, 2026



Cette licence [Creative Commons](https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/) signifie qu'il est permis de diffuser, d'imprimer ou de sauvegarder sur un autre support une partie ou la totalité de cette œuvre à condition de mentionner l'auteur, que ces utilisations soient faites à des fins non commerciales et que le contenu de l'œuvre n'ait pas été modifié.

PRÉSENTATION DU JURY
CETTE THÈSE A ÉTÉ ÉVALUÉE
PAR UN JURY COMPOSÉ DE :

M. Robert Hausler, directeur de thèse
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. François Garnier, président du jury
Département de génie mécanique à l'École de technologie supérieure

M. Frédéric Monette, membre du jury
Département de génie de la construction à l'École de technologie supérieure

M. Jean-François Blais, examinateur externe
Institut national de la recherche scientifique

ELLE A FAIT L'OBJET D'UNE SOUTENANCE DEVANT JURY ET PUBLIC

LE 29 JANVIER 2026

À L'ÉCOLE DE TECHNOLOGIE SUPÉRIEURE

REMERCIEMENTS

Je souhaite exprimer ma profonde gratitude à toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à la réalisation de cette thèse.

Je remercie tout d'abord mon directeur de recherche, le professeur Hausler, pour sa confiance, son encadrement bienveillant, sa disponibilité et ses précieux conseils tout au long de ce travail. Je tiens également à remercier mes professeurs et mes collègues pour leurs enseignements, leurs discussions enrichissantes et leur soutien scientifique.

Je suis reconnaissante envers mes amis pour leur aide, leurs encouragements et les bons moments qui ont rendu cette aventure plus agréable et humaine.

Je tiens à exprimer toute ma gratitude à ma famille, en particulier à ma mère Miriam et à mon mari Ricardo, pour leur confiance, leur patience et leur soutien constant malgré la distance et les défis. Je souhaite également remercier mes petits compagnons à quatre pattes, Cherry, Hades et Oreo, dont la présence affectueuse m'a apporté réconfort et joie tout au long de cette période exigeante.

Enfin, je remercie le « Consejo Nacional de Humanidades, Ciencias y Tecnologías du Mexique (CONAHCYT) » pour le soutien financier accordé à travers la bourse n° 795373, sans lequel cette recherche n'aurait pas été possible.

Hydroxydes doubles lamellaires modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle : conception, caractérisation et application pour l'élimination de pesticides de l'eau

Mariana ACOSTA-LOPEZ

RÉSUMÉ

La contamination de l'eau par les pesticides organiques constitue un défi environnemental majeur à l'échelle mondiale. En particulier, la présence d'insecticides tels que le carbaryl et l'imidaclopride dans les milieux aquatiques peut engendrer des effets néfastes sur les insectes pollinisateurs, impactant ainsi les écosystèmes, la sécurité alimentaire, la santé humaine et l'économie. Cette situation souligne l'urgence de développer des stratégies de dépollution sûres, efficaces et durables.

Dans ce contexte, cette thèse porte sur le développement de matériaux à base d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle. Les travaux visaient à concevoir des adsorbants performants et respectueux de l'environnement, en établissant un lien entre leurs propriétés structurales, physicochimiques et leur efficacité d'adsorption pour le carbaryl et l'imidaclopride. Bien que l'utilisation de tensioactifs naturels pour la modification des HDL ait déjà été explorée, elle reste encore limitée, en particulier pour des applications d'élimination de polluants émergents de l'eau.

Dans cette recherche, les tensioactifs naturels de qualité alimentaire, le palmitate de sodium (PS), le stéarate de sodium (SS) et les rhamnolipides (RL), ont été utilisés pour améliorer l'adsorption des pesticides sur des HDL de type CaAl et MgAl. Cette composition visait à réduire les risques environnementaux et la toxicité secondaire liés aux matériaux adsorbants.

Les matériaux obtenus sous forme de poudre blanche ont été caractérisés par diffraction des rayons X (XRD), microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM), spectroscopie dispersive en énergie (EDS) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR). Des études d'adsorption ont été menées dans différentes conditions expérimentales, et l'analyse des modèles cinétiques (pseudo-premier et pseudo-second ordre) ainsi que des isothermes (Langmuir, Freundlich, Sips et Temkin) a permis d'élucider les mécanismes d'adsorption impliqués.

Les résultats ont montré que l'incorporation de tensioactifs naturels induit des modifications structurales clés : expansion de l'espacement interlamellaire, apparition de bandes caractéristiques dans les spectres FTIR, et amélioration de l'adsorption par des interactions combinant mécanismes hydrophobes, de surface et d'échange anionique.

Parmi les matériaux testés, le CaAl-PS-HDL a présenté les meilleures performances, atteignant une capacité d'adsorption de 16 mg g⁻¹ pour le carbaryl et 4,53 mg g⁻¹ pour l'imidaclopride, par rapport au 1,83 mg g⁻¹ pour le carbaryl et 0,78 mg g⁻¹ pour l'imidaclopride avec le HDL

inorganique. De plus, les analyses de caractérisation ont permis de proposer un modèle structural décrivant l'orientation probable des anions tensioactifs dans l'espace interlamellaire.

De manière générale, les HDL modifiés par des tensioactifs naturels développés dans le cadre de cette thèse présentent des performances compétitives par rapport aux HDL intercalés avec des tensioactifs synthétiques et nettement supérieures à leurs homologues inorganiques. Par ailleurs, l'efficacité d'adsorption s'est révélée fortement influencée par les caractéristiques moléculaires des pesticides, le pH, la température, la concentration initiale de pesticide et la dose d'adsorbant, avec des performances optimales en conditions légèrement alcalines. De plus, des essais de recyclabilité ont confirmé la possibilité de plusieurs cycles d'utilisation, bien qu'une diminution progressive de l'efficacité ait été observée.

Les résultats montrent que les HDL modifiés par des tensioactifs naturels sont efficaces pour l'adsorption de composés spécifiques et présentent un potentiel pour le traitement des eaux contaminées, la production d'eau potable et le traitement décentralisés dans les communautés rurales ou à ressources limitées.

Mots-clés : hydroxydes doubles lamellaires, adsorption, tensioactifs naturels, pesticides, carbaryl, imidaclopride

Layered double hydroxides modified with natural surfactants: design, characterization, and application for the removal of pesticides from water

Mariana ACOSTA-LOPEZ

ABSTRACT

Water contamination by organic pesticides represents a major global environmental challenge. Insecticides such as carbaryl and imidacloprid in aquatic environments can harm pollinators, thereby impacting ecosystems, food security, human health, and the economy. This situation highlights the need to develop safe, effective, sustainable remediation strategies.

In this context, this thesis focuses on the development of layered double hydroxide (LDH)-based materials modified with naturally derived surfactants. The main objective was to design efficient and environmentally friendly adsorbents by establishing a link between their structural and physicochemical properties and their adsorption performance for carbaryl and imidacloprid. Although the use of natural surfactants for LDH modification has been explored to some extent, it remains limited, particularly for pesticide remediation applications.

In this research, food-grade natural surfactants, sodium palmitate (PS), sodium stearate (SS), and rhamnolipids (RL), were employed to improve the adsorption of pesticides onto CaAl- and MgAl-based LDHs. This composition was selected to minimize secondary toxicity and environmental risks associated with adsorbent materials.

The synthesized materials were characterized using X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy-dispersive spectroscopy (EDS), and Fourier-transform infrared spectroscopy (FTIR). Subsequently, adsorption studies were conducted under various experimental conditions, and the analysis of kinetic models (pseudo-first-order and pseudo-second-order) and isotherm models (Langmuir, Freundlich, Sips, and Temkin) enabled the elucidation of the adsorption mechanisms involved.

The results demonstrated that the incorporation of natural surfactants induced key structural modifications, including expansion of the interlayer spacing, the appearance of characteristic FTIR bands, increased surface hydrophobicity, and enhanced adsorption through mechanisms combining hydrophobic, surface, and anion-exchange interactions.

Among the tested materials, CaAl-PS-LDH exhibited the best performance, achieving an adsorption capacity of 16 mg g^{-1} for carbaryl and 4.53 mg g^{-1} for imidacloprid compared with 1.83 mg g^{-1} for carbaryl and 0.78 mg g^{-1} for imidacloprid with the inorganic LDH. Furthermore, characterization analyses enabled the proposal of a structural model describing the probable orientation of surfactant anions within the interlayer space.

Overall, the natural surfactant-modified LDHs developed in this thesis demonstrated competitive performance compared with LDHs intercalated with synthetic surfactants and significantly outperformed their inorganic counterparts. Moreover, adsorption efficiency was

strongly influenced by pesticide molecular characteristics, pH, temperature, initial pesticide concentration, and adsorbent dosage, with optimal performance observed under slightly alkaline conditions. Reusability tests also confirmed the potential for multiple adsorption–desorption cycles, although a gradual decrease in efficiency was observed.

The findings highlight the effectiveness of natural surfactant-modified LDHs for designing materials tailored to the adsorption of specific compounds. These adsorbents show strong potential for several applications, including contaminated water treatment, drinking water production, and decentralized treatment in rural, remote, or resource-limited communities.

Keywords: layered double hydroxides, adsorption, natural surfactants, pesticides, carbaryl, imidacloprid

TABLE DES MATIÈRES

	Page
INTRODUCTION	1
CHAPITRE 1 PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE	5
CHAPITRE 2 REVUE DE LA LITTÉRATURE	9
2.1 Pesticides.....	9
2.1.1 Impacts environnementaux des pesticides	10
2.1.2 Carbaryl.....	11
2.1.3 Imidaclopride	15
2.2 Traitements des eaux polluées par les pesticides	19
2.2.1 Traitements physico-chimiques	21
2.2.2 Traitements biologiques.....	22
2.2.3 Traitements avancés.....	23
2.2.4 Adsorption.....	24
2.3 Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)	28
2.3.1 Méthodes de synthèse des HLD.....	29
2.3.2 Applications diverses des HDL	31
2.3.3 Applications des HDL dans le traitement de l'eau	32
CHAPITRE 3 MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE	45
3.1 Réactifs chimiques	45
3.2 Synthèse des adsorbants.....	46
3.3 Caractérisation des matériaux	46
3.3.1 Diffraction des rayons X (XRD).....	46
3.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)	47
3.3.3 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM).....	47
3.3.4 Spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS)	47
3.4 Études d'adsorption	48
3.4.1 Études cinétiques	48
3.4.2 Isothermes d'adsorption.....	49
CHAPITRE 4 EFFECT OF SODIUM STEARATE AND SODIUM PALMITATE CONCENTRATION ON THE MODIFICATION OF Ca-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR THE REMOVAL OF CARBARYL AND IMIDACLOPRID FROM AQUEOUS SOLUTIONS	51
4.1 Abstract	51
4.2 Introduction.....	52
4.3 Materials and methods	56
4.3.1 Synthesis of the LDH materials	56
4.3.2 Characterization techniques	57

4.3.3	Pesticide removal from aqueous solution	58
4.4	Results and discussions.....	59
4.4.1	Characterization of the LDH materials	59
4.4.2	Pesticide removal from aqueous solution	64
4.5	Conclusions.....	76
CHAPITRE 5 ADSORPTION OF CARBARYL AND IMIDACLOPRID ON SODIUM PALMITATE-MODIFIED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE.....		
5.1	Abstract.....	77
5.2	Introduction.....	78
5.3	Materials and methods	81
5.3.1	Synthesis of the LDH materials	81
5.3.2	Characterization techniques	82
5.3.3	Pesticide removal from water	83
5.4	Results.....	84
5.4.1	Characterization of LDH materials.....	84
5.4.2	Kinetic study	88
5.4.3	Adsorption Isotherms.....	97
5.5	Discussions	99
5.5.1	Structural and morphological changes in CaAl-LDH after modification with PS.....	99
5.5.2	Adsorption study of carbaryl and imidacloprid on CaAl-PS-LDH	101
5.5.3	Influence of pollutant nature on the adsorption of carbaryl and imidacloprid on CaAl-PS-LDH	105
5.6	Conclusions.....	108
CHAPITRE 6 CARBARYL REMOVAL FROM WATER USING NATURAL SURFACTANT MODIFIED Mg-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES		
6.1	Abstract.....	109
6.2	Graphical abstract	110
6.3	Introduction.....	110
6.4	Materials and methods	113
6.4.1	Materials	113
6.4.2	Synthesis of the LDH materials	114
6.4.3	Characterization techniques	115
6.4.4	Pesticide removal from water	115
6.4.5	Desorption and recyclability	116
6.5	Results.....	117
6.5.1	Characterization of LDH materials.....	117
6.5.2	Kinetic study	120
6.5.3	Recyclability of the biosurfactant-modified LDHs.....	129
6.6	Discussions	130

6.6.1	Structural and morphological changes in MgAl-LDH after modification with surfactants.....	130
6.6.2	Adsorption study of carbaryl on surfactant-modified MgAl-LDHs	131
6.6.3	Effect of initial pollutant dose and pH in the removal of carbaryl by the biosurfactant-modified LDHs	131
6.6.4	Adsorption mechanisms.....	132
6.7	Conclusions.....	136
CHAPITRE 7 DISCUSSION GÉNÉRALE.....		137
7.1	Influence de la nature et de la concentration du tensioactif sur la structure et la capacité d'adsorption de l'adsorbant.....	137
7.2	Étude d'adsorption	138
7.2.1	Cinétique et isothermes d'adsorption.....	138
7.2.2	MgAl-HDL modifiés et recyclabilité.....	139
7.2.3	Facteurs influençant la performance et mécanismes d'adsorption	140
7.3	Retombées et perspectives de recherche.....	142
CONCLUSION GÉNÉRALE.....		145

LISTE DES TABLEAUX

	Page
Tableau 2.1	Propriétés physicochimiques du carbaryl12
Tableau 2.2	Toxicologie du carbaryl chez les organismes aquatiques13
Tableau 2.3	Propriétés physicochimiques de l'imidaclopride16
Tableau 2.4	Capacités d'adsorption des HDL modifiés rapportés dans la littérature....37
Tableau 2.5	HDL modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle rapportés dans la littérature42
Tableau 4.1	Removal capacities of organic pollutants by inorganic LDHs and surfactant-modified LDH-based adsorbents55
Tableau 4.2	Designation of the synthesized LDH materials57
Tableau 4.3	Basal spacing at the (002) diffraction peaks in XRD patterns for the LDH materials.....61
Tableau 4.4	Crystallite size and lattice strain of LDH materials determined by the Scherrer formula61
Tableau 4.5	Kinetic parameters for carbaryl adsorption.....70
Tableau 4.6	Kinetic parameters for imidacloprid adsorption71
Tableau 4.7	Adsorption of carbaryl and imidacloprid by LDH-PS4 and LDH-SS5 compared to other clay and mineral adsorbents.....75
Tableau 5.1	Crystallite size and lattice strain of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH85
Tableau 5.2	Kinetic model parameters for carbaryl adsorption on CaAl-PS-LDH under different conditions92
Tableau 5.3	Kinetic model parameters for imidacloprid adsorption on CaAl-PS-LDH under different conditions96
Tableau 5.4	Adsorption parameters for pesticide adsorption on CaAl-PS-LDH99
Tableau 5.5	Comparison of the adsorption capacities of various clay and mineral adsorbents for the removal of carbaryl and imidacloprid107

Tableau 6.1	Sample designation and surfactant concentrations used in LDH synthesis.....	114
Tableau 6.2	Kinetic model parameters for carbaryl adsorption on the LDH adsorbents	125
Tableau 6.3	Isotherm model parameters.....	127
Tableau 6.4	Thermodynamic parameters for the adsorption of carbaryl on biosurfactant-modified LDHs	128
Tableau 6.5	Comparison of the adsorption capacities of various clay- and mineral-based adsorbents for carbaryl removal.	135

LISTE DES FIGURES

		Page
Figure 2.1	Structure chimique du carbaryl.....	12
Figure 2.2	Structure chimique de l'imidaclopride.....	16
Figure 2.3	Représentation schématique de la structure des HDL	29
Figure 4.1	Chemical structure of a) carbaryl and b) imidacloprid	52
Figure 4.2	XRD pattern of CaAl-LDH, LDH-PS4 and LDH-SS5	60
Figure 4.3	FESEM images show: a) the “sand rose” morphology of CaAl-LDH; b) the flake-like morphology of LDH-SS4; and c), d) the flake-like morphology of LDH-PS4 crystallites at different magnifications	62
Figure 4.4	Energy dispersive spectroscopy analysis (EDS) of sample LDH-PS4 showing the component elements of Al, Ca, O and C. Images a) and b) show the elemental distribution of Al and Ca, respectively	63
Figure 4.5	Carbaryl removal over time by A) LDH materials modified with SP and B) LDH materials modified with SS.....	65
Figure 4.6	Imidacloprid removal by A) LDH materials modified with SP and B) LDH materials modified with SS.....	66
Figure 4.7	Adsorption kinetics of A) carbaryl by sodium palmitate modified CaAl- LDHs; B) carbaryl by sodium stearate modified CaAl-LDHs; C) imidacloprid by sodium palmitate modified CaAl-LDHs and D) imidacloprid by sodium stearate modified CaAl-LDHs	68
Figure 4.8	Pesticide removal efficiency by the LDH materials in 24h. A) Carbaryl; B) Imidacloprid	69
Figure 5.1	XRD pattern of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH	85
Figure 5.2	FESEM images: a) The “sand rose” morphology of CaAl-LDH. b) The flake-like morphology of CaAl-PS-LDH crystallites	86
Figure 5.3	Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis of CaAl-PS-LDH reveals the presence of aluminum (Al), calcium (Ca), oxygen (O), and carbon (C). Images a) and b) illustrate the elemental distributions of Ca and Al, respectively.....	87

Figure 5.4	FT-IR spectra of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH	88
Figure 5.5	Adsorption kinetics of carbaryl by CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH	89
Figure 5.6	Effect of initial concentration of carbaryl	90
Figure 5.7	Effect of adsorbent mass in the adsorption of carbaryl.....	91
Figure 5.8	Adsorption kinetics of imidacloprid by CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH..	93
Figure 5.9	Effect of initial concentration of imidacloprid.....	94
Figure 5.10	Effect of adsorbent mass in the adsorption of imidacloprid	95
Figure 5.11	Adsorption isotherm for carbaryl in CaAl-PS-LDH with experimental data fitted to the Freundlich model	98
Figure 5.12	Adsorption isotherm for imidacloprid in CaAl-PS-LDH with experimental data fitted to the Langmuir model	98
Figure 5.13	Schematic representation of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH	101
Figure 6.1	Graphical abstract of the study	110
Figure 6.2	XRD pattern of a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH	118
Figure 6.3	FT-IR spectra of a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH	119
Figure 6.4	Adsorption kinetics of carbaryl by a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH ; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH.....	120
Figure 6.5	Effect of initial pesticide concentration on the adsorption of carbaryl by the LDH materials.....	122
Figure 6.6	Effect of pH on the removal efficiency of carbaryl by each adsorbent in 24 h	123
Figure 6.7	A) Pseudo-first-order and B) pseudo-second-order kinetic models for the adsorption of carbaryl onto: a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH ; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH.....	124
Figure 6.8	Adsorption isotherms for a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH, and e) MgAl-SDS-LDH.....	126
Figure 6.9	Recyclability of MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH over successive carbaryl adsorption cycles.....	129

LISTE DES ABRÉVIATIONS, SIGLES ET ACRONYMES

CI ₅₀	Concentration inhibitrice 50
CL ₅₀	Concentration létale 50
DDS	Dodécylsulfate
EDS	Spectroscopie dispersive en énergie des rayons X
EFSA	European Food Safety Authority
FDA	U.S. Food and Drug Administration
FESEM	Microscopie électronique à balayage à émission de champ
FT-IR	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
HDL	Hydroxyde double lamellaire
ICDD	International Centre for Diffraction Data
JCPDS	Joint Committee on Powder Diffraction Standards
NCBI	National Centre for Biotechnology Information
ND	Non disponible
OMS	Organisation mondiale de la Santé
pH	Potentiel hydrogène
PS	Palmitate de sodium
RL	Rhamnolipide
SDBS	Dodécylbenzènesulfonate de sodium
SDDS	Dodecanesulfonate de sodium
SDS	Dodécylsulfate de sodium
SF	Surfactine
SHS	Hexane sulfonate de sodium
SNS	Nonanesulfonate de sodium
SOBS	4-octylbenzènesulfonate de sodium
SOS	Octylsulfate de sodium
SS	Stéarate de sodium
STEP	Stations d'épuration des eaux usées

USEPA	United States Environmental Protection Agency
UV	Ultraviolet
UV-vis	Ultraviolet-visible
XRD	Diffraction des rayons X (X-ray diffraction)

LISTE DES SYMBOLES ET UNITÉS DE MESURE

Masse	
ng	Nanogramme
μg	Microgramme
mg	Milligramme
g	Gramme

Volume	
L	Litre
mL	Millilitre

Concentration	
mg L ⁻¹	Milligramme par litre
ng L ⁻¹	Nanogramme par litre
μg L ⁻¹	Microgramme par litre

Masse molaire	
g mol ⁻¹	Gramme par mol

Longueur	
nm	Nanomètre
Å	Angstrom

Éléments et molécules	
Ca	Calcium
Al	Aluminium
Mg	Magnésium
Co	Cobalt
Cu	Cuivre
Fe	Fer
Mn	Manganèse
Ni	Nickel
Pb	Plomb
Zn	Zinc
Pt	Platine
C	Carbone
Cr	Chrome
O	Oxygène
N ₂	Azote
O ₃	Ozone
NaOH	Hydroxyde de sodium
HCl	Acide chlorhydrique
KBr	Bromure de potassium
H ₂ O	Molécule d'eau
NO ₃	Nitrate

Température		Symboles	
°C	Degré Celsius	Ce	Concentration à l'équilibre dans la phase liquide
K	Kelvin	R	Constante des gaz parfaits
		rpm	Tours par minute
		λ	Longueur d'onde
Temps		ΔH	Enthalpie
min	Minutes	ΔG	Énergie libre de Gibbs
h	Heure	ΔS	Entropie
Pression		T	Température
mPa	Millipascal	t	Temps
kPa	Kilopascal	A ⁿ⁻	Anion
		M ⁿ⁺	Cation métallique
Énergie		sin	Sinus
J	Joule	cos	Cosinus
		tan	Tangente
Unités d'adsorption		R ²	Coefficient de détermination
mg g ⁻¹	Milligrammes par gramme	K _F	Constante de Freundlich
		K _L	Constante de Langmuir
Symboles		K _S	Constante de sips
θ	Angle de diffraction	B	Constante de Temkin
°	Degré		
Q _e	Quantité adsorbée à l'équilibre		

INTRODUCTION

Selon l'Organisation mondiale de la Santé (2023), 844 millions de personnes dans le monde n'ont pas accès à un service de base d'eau potable et 159 millions dépendent encore des eaux de surface, tandis que 2 milliards utilisent des sources contaminées, cette situation provoque de graves problèmes de santé dans les pays en développement et plus de 485 000 décès par an (Bejarano-Gonzalez, 2017).

Le secteur agricole, principal utilisateur et pollueur de l'eau, contribue fortement à cette problématique en raison de l'usage croissante de pesticides synthétiques depuis plus de soixante ans; ces composés se déplacent dans l'environnement loin des zones d'application et atteignent les eaux de surface ainsi que les eaux souterraines par divers mécanismes, tels que le ruissellement, l'infiltration, la volatilisation et la lixiviation (Qiao et al., 2012; Rad et al., 2022).

En raison de leurs caractéristiques chimiques, de leur persistance et de leur toxicité, les pesticides sont considérés comme des polluants émergents. Ces substances ne sont généralement pas biodégradables, et leur traitement est limité, ce qui entraîne un important problème d'accumulation. De plus, ils sont souvent présents sous forme de mélanges complexes, constituant une menace pour la santé publique et l'environnement (Gravand & Aghileh, 2024; Poudel et al., 2020).

Parmi ces contaminants, les insecticides carbaryl et imidacloprid, fréquemment détectés dans les eaux de surface et souterraines, affectent des organismes non ciblés, notamment des pollinisateurs essentiels comme les abeilles. Ces impacts peuvent perturber les services de pollinisation, indispensables à la productivité agricole et à la stabilité des écosystèmes naturels, aggravant ainsi les enjeux liés à la sécurité alimentaire mondiale (Gunasekara et al., 2008; Van Dijk et al., 2013; Schock et al., 2012).

Ces composés sont peu éliminés par les procédés conventionnels de traitement de l'eau, ce qui rend indispensable le développement de méthodes efficaces et durables pour les éliminer. Dans ce contexte, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) constituent un groupe de matériaux naturels et synthétiques dont les propriétés en font des adsorbants particulièrement prometteurs. Ils sont représentés par la formule générale : $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[\text{A}^{n-}]_{x/n} \cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Rajmohan Chandrasekaran & Varjani, 2020; Nuramirah et al., 2021; Bukhtiyarova, 2018; Theiss, Ayoko & Frost., 2016).

Cependant, la capacité d'adsorption des pesticides organiques par des HDL, est généralement faible. Pour surmonter cette limitation, ces matériaux peuvent être modifiés par l'incorporation d'anions organiques, dans leur structure, afin d'améliorer leur affinité pour les contaminants non polaires, neutres et peu solubles dans l'eau (Hashim et al., 2016; Johnston et al., 2021).

Ainsi, les tensioactifs d'origine naturelle présentent des propriétés favorables à la modification des HDL, permettant le développement de matériaux adsorbants plus sûrs et compatibles avec l'environnement et la santé humaine. Cependant, les recherches portant sur la modification des HDL à l'aide de tensioactifs naturels demeurent encore limitées; Jusqu'à présent, seulement un nombre limité de tensioactifs naturels, tels que des rhamnolipides, des sels d'acides gras ainsi que d'autres produits d'origine microbienne, ont été incorporés avec succès dans des HDL (Hazra et al., 2023; Eras-Muñoz et al., 2022; Filho et al., 2023).

L'objectif principal de cette recherche est de concevoir des adsorbants efficaces, économiques et éocompatibles, pour l'élimination des pesticides de l'eau. Des HDL de type CaAl et MgAl ont été synthétisés par coprécipitation et fonctionnalisés avec des tensioactifs naturels tels que le palmitate de sodium, le stéarate de sodium et les rhamnolipides. L'intégration des cations Ca–Al ou Mg–Al dans les couches principales, combinée à l'intercalation de ces tensioactifs dans les espaces interlamellaires, vise à d'obtenir des matériaux présentant une faible toxicité et une haute compatibilité environnementale.

Afin de présenter le contenu de ces travaux de recherche, notamment le déroulement, les résultats obtenus, les retombées et les perspectives, les chapitres suivants ont été élaborés.

Le chapitre 1 établit les problèmes et objectifs de la thèse. Le chapitre 2 résume une revue de la littérature portant sur l'impact environnemental, économique et sanitaire de la pollution de l'eau par les pesticides et expose l'état actuel des connaissances concernant les technologies d'adsorption des polluants organiques à l'aide de matériaux de type HDL. Le chapitre 3 détaille également les matériaux et les appareils utilisés tout au long de cette recherche, les techniques de caractérisation des adsorbants, ainsi que la méthodologie expérimentale appliquée à leur synthèse, à leur modification et aux études d'adsorption des pesticides.

Les chapitres 4 à 6 présentent les résultats sous forme de trois articles scientifiques. Le premier article traite de la synthèse des HDL de type Ca-Al modifiés par les tensioactifs naturels palmitate de sodium et stéarate de sodium, en vue de l'adsorption des pesticides carbaryl et imidaclopride. Le deuxième article porte sur l'étude approfondie du HDL le plus efficace pour l'adsorption des pesticides carbaryl et imidaclopride. Le troisième article présente la synthèse des HDL de type Mg-Al modifiés par des rhamnolipides, du palmitate de sodium et du stéarate de sodium. Les matériaux développés ont été évalués en termes de performance d'adsorption du carbaryl, en les comparant à un HDL modifié par un tensioactif synthétique. L'étude examine également leur potentiel de régénération et de réutilisation au cours de plusieurs cycles d'adsorption. Enfin, le chapitre 7 présente une discussion générale, suivi de la conclusion.

Ces travaux ont également donné lieu à la publication de deux articles scientifiques, un article soumis et à la présentation des trois conférences suivantes :

1. **Acosta-Lopez, M., & Hausler, R. (2024).** *Effect of sodium stearate and sodium palmitate concentration on the modification of CaAl-layered double hydroxides for the removal of carbaryl and imidacloprid from aqueous solutions.* Revista Mexicana de Ingeniería Química, 24(1), IA24359. <https://doi.org/10.24275/rmiq/IA24359>

2. **Acosta-Lopez, M., Hausler, R., & Bérubé, É. (2025).** *Remoción de carbaril del agua mediante un hidróxido doble laminar modificado con un tensioactivo de origen natural.* Revista de Ciencias Químicas CENIC.
3. **Acosta-Lopez, M., Hamrani, D., & Hausler, R. (2025).** *Carbaryl removal from water using natural surfactant-modified Mg–Al layered double hydroxides.* Environmental Engineering Research. Article soumis pour publication.
4. **Acosta-Lopez, M., & Hausler, R. (2025).** *Développement d'un adsorbant à base d'un hydroxyde double lamellaire modifié par un biosurfactant pour l'élimination du carbaryl de l'eau.* Communication orale présentée au 92^e Congrès de l'Acfas, Montréal, Québec, Canada.
5. **Acosta-Lopez, M., & Hausler, R. (2025).** *Adsorptive removal of carbaryl from water using sodium palmitate-modified layered double hydroxide.* Communication présentée à la conférence Young Water Professionals Canada 2025 de l'International Water Association, Edmonton, Alberta, Canada.
6. **Acosta-Lopez, M., Hausler, R., & Bérubé, É. (2025).** *Development of a biosurfactant-modified layered double hydroxide for carbaryl adsorption from water.* Communication présentée au 17^e Congrès scientifique international – CNIC 2025, Varadero, Cuba.

CHAPITRE 1

PROBLÉMATIQUE ET OBJECTIFS DE RECHERCHE

Le carbaryl et l'imidaclopride ont été largement utilisés à l'échelle mondiale pendant plusieurs décennies et sont fréquemment détectés dans les eaux de surface et souterraines de différentes régions du monde. Les systèmes de traitement conventionnels sont peu efficaces pour éliminer ce type de contaminants. Ainsi, en plus d'être continuellement rejetés par l'industrie agricole et d'autres activités productives, ces pesticides parviennent aux cours d'eau dans des mélanges complexes avec d'autres polluants émergents, même après avoir traversé les stations de traitement traditionnelles.

Au cours des dernières années, les chercheurs se sont concentrés sur le développement de technologies pour l'atténuation des polluants émergents, ce qui a permis des avancées significatives. Néanmoins, chacune de ces technologies présente des limites d'ordre opérationnel, économique, de durabilité ou de mise à l'échelle industrielle. Parmi elles, l'adsorption se distingue comme une alternative attrayante en raison de la grande variété d'adsorbants pouvant être conçus à partir de différents matériaux et composés, ainsi que de l'avantage de ne pas générer de sous-produits indésirables après le traitement. Cependant, elle fait également face à des défis liés à la durabilité des adsorbants, à la gestion des polluants retenus, aux coûts d'exploitation et à la mise à l'échelle des procédés.

Dans ce contexte, les HDL apparaissent comme des matériaux d'un grand intérêt, grâce à leurs caractéristiques structurales, leur faible coût de production et leur toxicité réduite, ce qui les rend prometteurs en tant qu'adsorbants pour le traitement des eaux. Toutefois, leur capacité à éliminer des polluants organiques, peu polaires et faiblement solubles dans l'eau, comme c'est le cas de la majorité des polluants émergents, y compris les pesticides, demeure limitée. Une stratégie pour surmonter cette contrainte consiste à modifier les HDL par l'incorporation de tensioactifs en tant qu'anions interlamellaires.

Diverses études ont rapporté la modification des HDL avec des tensioactifs synthétiques pour l'élimination de contaminants tels que les métaux lourds, les colorants, les produits pharmaceutiques et certains pesticides. Cependant, l'utilisation de certains cations métalliques et de tensioactifs synthétiques soulève des interrogations quant à la durabilité des matériaux ainsi qu'au risque de contamination ou de toxicité secondaire associé à leur emploi.

Comme alternative, les HDL peuvent être modifiés avec des tensioactifs d'origine naturelle. Ces composés, obtenus à partir de sources telles que les plantes et les microorganismes, se caractérisent par leur grande biocompatibilité, leur faible toxicité et leur haute sécurité environnementale. De plus, ils sont largement utilisés dans les industries pharmaceutique, cosmétique et alimentaire, avec une sécurité validée par diverses agences de réglementation internationales.

Néanmoins, la littérature disponible sur cette approche demeure limitée, ce qui révèle des lacunes de connaissances. Les études existantes portant sur les méthodes de synthèse ainsi que sur la diversité des tensioactifs naturels intercalés dans les HDL demeurent encore limitées. De même, les informations disponibles concernant les applications de ces matériaux restent insuffisantes, notamment en ce qui concerne leur efficacité en tant qu'adsorbants pour l'élimination des polluants émergents de l'eau, tels que les pesticides.

Étant donné la large gamme de tensioactifs naturels issus de différentes sources biologiques qui pourraient être employés pour le développement de nouveaux adsorbants respectueux de l'environnement, une voie de recherche prometteuse s'ouvre. L'association de ces composés avec des cations appropriés permettrait d'optimiser la durabilité et la fonctionnalité des matériaux synthétisés, tout en favorisant une conception structurale spécifique adaptée à l'élimination d'une vaste gamme de polluants d'importance environnementale dans le traitement des eaux.

Ainsi, la présente recherche porte sur le développement d'adsorbants à base de HDL, conçus spécifiquement avec des combinaisons de cations Mg–Al et Ca–Al, cette dernière étant

nettement moins étudiée dans la littérature. Les tensioactifs d'origine naturelle — palmitate de sodium, stéarate de sodium et rhamnolipide — ont été sélectionnés comme anions interlamellaires en raison de leur compatibilité environnementale et leur sécurité pour la consommation humaine, afin de minimiser les risques environnementaux et de toxicité associés aux adsorbants.

Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différents techniques tels que la diffractométrie des rayons X, spectroscopie FT-IR et microscopie électronique à balayage, dans le but de mieux comprendre leur structure, leur composition et leur morphologie. Par la suite, des études d'adsorption ont été menées pour évaluer, pour la première fois, la capacité des matériaux de type HDL à éliminer les pesticides carbaryl et imidaclopride de l'eau, ainsi que pour élucider les mécanismes d'adsorption et les interactions HDL–tensioactif–polluant.

Dans l'ensemble, cette recherche contribue au développement de matériaux HDL dont les compositions sont soigneusement sélectionnées afin de réduire les risques environnementaux, tout en élargissant les connaissances sur l'incorporation de tensioactifs d'origine naturelle dans leur structure. Ces avancées offrent une base de référence pour la conception éventuelle d'adsorbants écocompatibles et efficaces pour l'élimination de polluants organiques.

Ainsi, l'objectif général de cette recherche est de concevoir des adsorbants économiques et écocompatibles de type HDL, pour l'élimination des pesticides carbaryl et imidaclopride de l'eau. Les objectifs spécifiques sont les suivants :

1. Évaluer l'influence du type et de la concentration des tensioactifs d'origine naturelle sur les propriétés structurales des CaAl-HDL modifiés ainsi que sur leur capacité d'adsorption des pesticides carbaryl et imidaclopride.
2. Déterminer les conditions optimales d'exploitation du CaAl-HDL le plus performant pour l'adsorption des pesticides carbaryl et imidaclopride, et réaliser une étude

cinétique approfondie afin de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption impliqués.

3. Évaluer les performances d'adsorption du carbaryl par des MgAl-HDL modifiés et déterminer leur potentiel de réutilisation au cours des cycles d'adsorption successifs.

À partir des objectifs établis, l'hypothèse de cette étude est formulée comme suit : la nature et la concentration des tensioactifs d'origine naturelle influencent de manière significative les propriétés structurales des HDL modifiés et, par conséquent, leur capacité d'adsorption pour les pesticides carbaryl et imidaclopride. Il est également supposé qu'une concentration de tensioactif ainsi que des conditions d'exploitation de l'adsorbant peuvent être déterminées afin d'optimiser sa capacité d'adsorption. Enfin, les HDL modifiés devraient conserver une capacité d'adsorption élevée au cours de cycles successifs, démontrant ainsi leur potentiel de réutilisation et leur durabilité.

CHAPITRE 2

REVUE DE LA LITTÉRATURE

La pollution de l'eau par les contaminants émergents, tels que les pesticides, constitue un enjeu environnemental majeur à l'échelle mondiale. Leur usage intensif en agriculture et leur présence persistante dans les milieux aquatiques produisent des effets nocifs sur les écosystèmes et la santé humaine (Gunasekara et al., 2008; Pérez et al., 2012), soulignant ainsi la nécessité de développer des technologies efficaces pour leur élimination.

Dans ce contexte, les matériaux adsorbants suscitent un intérêt croissant, notamment les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), en raison de leurs propriétés structurales et fonctionnelles uniques. Ces matériaux offrent des perspectives prometteuses pour la dépollution des eaux contaminées par des molécules organiques.

Ce chapitre présente l'état des connaissances actuelles concernant les pesticides et leurs impacts, les technologies utilisées pour leur élimination, ainsi que les caractéristiques et les applications des HDL comme matériaux innovants pour le traitement de l'eau.

2.1 Pesticides

Les pesticides sont des substances, ou des mélanges de substances, conçus pour prévenir, contrôler ou éliminer des organismes considérés comme nuisibles, que ce soit pour la production agricole, les activités industrielles, commerciales, urbaines ou domestiques, y compris les vecteurs de maladies affectant les êtres humains ou les animaux. Parmi ces domaines, l'agriculture constitue le principal secteur utilisateur, consommant environ 85 % de la production mondiale. L'usage intensif de ces produits vise à contrôler chimiquement une

large gamme d'organismes nuisibles et, par conséquent, à augmenter la productivité des cultures (Poudel et al., 2020).

Les pesticides peuvent être classés selon différents critères, tels que le type d'ingrédient actif, la nature des organismes à contrôler, le mode d'action, la composition chimique, la présentation et la formulation, le secteur d'utilisation, la demi-vie (persistance), la toxicité, ainsi que la dose létale (DL50) (Shekhar et al., 2024; Bejarano-Gonzalez, 2017).

2.1.1 Impacts environnementaux des pesticides

Malgré les avantages liés à l'utilisation des pesticides, leur surutilisation à l'échelle mondiale a entraîné de nombreux problèmes affectant à la fois l'environnement et la santé humaine. De plus, après leur application, ces composés peuvent se disperser loin du site initial par divers mécanismes, tels que l'infiltration, la lixiviation, la volatilisation ou le ruissellement, provoquant ainsi des effets secondaires sur de nombreux systèmes biologiques, y compris chez les humains. De nos jours, des résidus de pesticides sont détectés dans l'eau, le sol, les fruits, les légumes et d'autres produits de consommation (Pérez et al., 2012; Schock et al., 2012; Rad et al., 2022).

De manière générale, les pesticides sont considérés comme des polluants environnementaux en raison de leur toxicité, de leur stabilité chimique, de leur persistance et de leur potentiel de bioaccumulation. Ils sont également classés parmi les contaminants émergents, principalement parce que leur présence dans l'environnement est difficile à détecter en l'absence de programmes de surveillance dans la plupart des pays et en raison des concentrations faibles auxquelles ils apparaissent. De plus, peu d'informations existent concernant leur distribution, leurs concentrations, leurs sites de rejet, leurs sources et leurs effets sur l'environnement ainsi que sur la santé humaine (Rad et al., 2022; Gravand & Aghileh, 2024; Qiao et al., 2012).

Par ailleurs, les stations d'épuration des eaux usées conventionnelles ne sont pas conçues pour éliminer les pesticides, en particulier en milieu agricole. Cela représente une préoccupation

majeure pour la communauté scientifique et les organismes de réglementation, étant donné que les pesticides ne sont pas inclus dans les programmes actuels de suivi du traitement de l'eau (Van Scoy & Tjeerdema, 2014).

Ainsi, de nombreux pesticides et leurs produits de transformation atteignent les écosystèmes aquatiques, où ils peuvent être partiellement ou totalement dégradés, rester inchangés, s'accumuler, retourner dans l'atmosphère ou se bioconcentrer dans les organismes. Quels que soient leurs taux de transformation et d'élimination, ces composés sont continuellement introduits dans les milieux aquatiques (Poudel et al., 2020).

Notamment, des préoccupations croissantes ont été soulevées concernant les métabolites, produits de dégradation qui peuvent parfois s'avérer plus toxiques que les molécules d'origine. En effet, certains métabolites de pesticides ont été détectés dans les eaux souterraines à des concentrations supérieures à celles de leurs composés précurseurs (Pérez et al., 2012; Bejarano-Gonzalez, 2017). Par ailleurs, bien que l'utilisation de certains pesticides ait été interdite ces dernières années dans plusieurs pays, des résidus de ces composés sont encore détectés dans les milieux aquatiques en raison de leur forte persistance et de leur capacité d'accumulation (Xu et al., 2013).

2.1.2 Carbaryl

Introduit en 1956, le carbaryl a été le premier carbamate largement commercialisé avec succès. Insecticide à large spectre, il est couramment utilisé sur diverses cultures telles que les pommes de terre, les céréales et les légumineuses. Ce composé appartient au groupe des N-méthyl carbamates et se caractérise par une toxicité notable et une persistance modérée dans l'environnement (Gunasekara et al., 2008). La Figure 2.1 illustre la structure chimique du carbaryl, tandis que le Tableau 2.1 en résume les principales propriétés physico-chimiques.

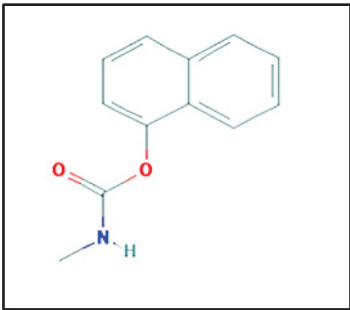


Figure 2.1 Structure chimique du carbaryl
Tiré de National Center for Biotechnology Information (2023)

Tableau 2.1 Propriétés physicochimiques du carbaryl
Tiré de National Center for Biotechnology Information (2023)

Propriétés physicochimiques du carbaryl (C ₁₂ H ₁₁ NO ₂)	
Masse molaire	201,20 g mol ⁻¹
Température de fusion	142 °C
Pression de vapeur à 20 °C	0,041 mPa
Solubilité dans l’eau à 20 °C	120 mg L ⁻¹

Écotoxicité du carbaryl

Le carbaryl se distingue par son utilisation intensive et sa persistance dans l’environnement. Il est largement employé et il est fréquemment détecté dans les eaux de surface et souterraines, principalement en raison des applications agricoles et du ruissellement provenant des zones traitées. Sa présence persistante dans les écosystèmes aquatiques constitue une menace sérieuse pour la santé humaine et l’environnement (Derbalah et al., 2020; Gunasekara et al., 2008).

La toxicité du carbaryl affecte des organismes non ciblés, notamment des pollinisateurs essentiels tels que les abeilles, entraînant une augmentation de la mortalité et des modifications comportementales. Ces impacts peuvent perturber les services de pollinisation, indispensables

à la productivité agricole et à la stabilité des écosystèmes naturels, aggravant ainsi les enjeux liés à la sécurité alimentaire (Schock et al., 2012).

L'Agence de protection de l'environnement des États-Unis (EPA) classe le carbaryl comme un toxique de catégorie II, considéré comme modérément dangereux. Il présente une toxicité élevée pour les invertébrés marins et d'autres espèces aquatiques. Par exemple, la DL_{50} est de 2500 mg kg^{-1} chez le canard colvert, tandis que la CL_{50} varie de $5,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pour différentes espèces de crevettes à $1,7\text{--}26 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pour *Daphnia magna*. Chez les insectes pollinisateurs, la toxicité est particulièrement marquée, avec une CL_{50} de $1 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ pour les abeilles (Eisler, 1985; Lima et al., 2011; Moreno, 2002). Le tableau 2.2 présente un résumé des données relatives à la toxicité du carbaryl pour différentes espèces aquatiques.

Tableau 2.2 Toxicologie du carbaryl chez les organismes aquatiques
Adapté de Gunasekara (2008)

Organisme aquatique	Essai	Concentration
Truite arc-en-ciel	96-h CL_{50}	$1,3 \text{ mg L}^{-1}$
Carpe commune	96-h CL_{50}	$7,85 \text{ mg L}^{-1}$
Gastéropode d'eau douce	96-h CL_{50}	$14,2 \text{ mg L}^{-1}$
Juvéniles de truite	96-h CL_{50}	$4,27 - 6,18 \text{ mg L}^{-1}$
Larves de crapaud	CI_{50}	$7,58 \text{ mg L}^{-1}$
Huître de l'est	48-h CL_{50}	$2,7 \text{ mg L}^{-1}$
Mysis	96-h CL_{50}	$5,7 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$
<i>Bosmina longirostris</i>	24-h CL_{50}	$8,6 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$

Le carbaryl peut pénétrer dans l'organisme par la peau, les voies respiratoires ou digestives des mammifères, des oiseaux et des insectes. Son mécanisme de toxicité est lié à l'inhibition de l'acétylcholinestérase, une enzyme essentielle à la dégradation et à l'activité biologique du neurotransmetteur acétylcholine. L'accumulation de ce dernier perturbe le fonctionnement

normal des fibres nerveuses. Par ailleurs, des effets tératogènes, mutagènes et cancérogènes ont été signalés (Gunasekara, 2008). Le carbaryl peut également entraîner des dysfonctionnements du système reproducteur et endocrinien, ainsi qu'influencer la prolifération cellulaire impliquée dans les processus cancéreux. Sa biotransformation repose principalement sur trois mécanismes : l'hydrolyse, l'oxydation et la conjugaison, tandis que son élimination s'effectue majoritairement par voie urinaire (Ramírez & Lacasaña, 2001).

En outre, le carbaryl peut se bioaccumuler dans les organismes, posant un risque non seulement pour les espèces directement exposées, mais aussi pour les prédateurs situés plus haut dans la chaîne alimentaire (Boronat et al., 2007). Du point de vue de la santé humaine, l'exposition au carbaryl est particulièrement préoccupante en raison de ses effets neurotoxiques, génotoxiques, cancérogènes et de ses perturbations endocriniennes (USEPA, 2025). Par conséquent, le développement de méthodes efficaces et durables pour éliminer ce polluant de l'eau est essentiel afin de protéger la santé publique et de préserver l'environnement (Rajmohan et al., 2020).

Présence du carbaryl dans les eaux de surface et souterraines

Le carbaryl, composé modérément soluble dans l'eau, représente une source de préoccupation en raison de ses implications potentielles pour l'environnement ainsi que pour la santé humaine et animale, notamment par l'exposition via l'eau potable. Plusieurs études ont montré que ses concentrations dans les milieux aquatiques varient en fonction de facteurs tels que le ruissellement agricole, les caractéristiques de l'eau et les processus de dégradation (Derbalah et al, 2020; Rajmohan, Chandrasekaran, & Varjani, 2020).

Actuellement, plusieurs pays ont établi des directives fixant des limites acceptables pour la présence de carbaryl dans l'eau potable et récréative. Par exemple, l'Agence de protection de l'environnement des États-Unis a fixé un seuil sanitaire pour l'eau potable de 100 µg/L afin de réduire les risques liés à une exposition prolongée (USEPA, 2025). De plus, l'Union européenne applique une réglementation plus stricte, avec des limites inférieures à 0,1 µg/L en

raison du potentiel dangereux de cette substance pour les écosystèmes aquatiques (Chowdhury et al., 2012; EFSA, 2014).

Au Mexique, Perez et al. (2012) ont rapporté la présence de carbaryl dans des échantillons d'eau prélevés en divers points de la rivière Lerma, dans l'État de Guanajuato. Au Canada, Struger et al. (2016) ont signalé des concentrations atteignant jusqu'à 0,95 µg/L dans les eaux de surface du sud de l'Ontario. Aux États-Unis, des résidus ont été détectés dans des eaux de surface situées à proximité de zones agricoles et urbaines dans 42 États, avec des concentrations maximales de 1737 µg/L en Californie centrale. Du carbaryl a également été identifié dans les eaux souterraines de plusieurs États, bien qu'à des concentrations plus faibles (Gunasekara et al., 2008). De même, au Bangladesh, Chowdhury et al. (2012) ont mesuré des concentrations allant jusqu'à 0,195 µg/L dans des échantillons d'eau de surface.

Les dynamiques environnementales influençant la persistance du carbaryl sont également notables. Sa demi-vie en milieu aquatique varie considérablement : d'environ 0,1 jour à pH élevé jusqu'à près de quatre ans dans des conditions acides (Relyea, 2003). Cette variabilité suggère que, bien qu'une détection immédiate soit possible après application, sa persistance dépend fortement des conditions environnementales, avec des effets potentiels sur la vie aquatique et l'intégrité des écosystèmes. Par ailleurs, certaines études indiquent que le carbaryl peut s'infiltrer rapidement dans les eaux souterraines en raison de son hydrolyse, ce qui complique sa détection et l'évaluation des risques (Boone et al., 2005).

2.1.3 Imidaclopride

L'imidaclopride [1-[(6-chloro-3-pyridyl)méthyl]-N-nitro-2-imidazolidinimine] est un insecticide systémique appartenant à la famille des néonicotinoïdes, une classe de composés neuroactifs dont le mode d'action s'inspire de celui de la nicotine. Il est largement utilisé comme insecticide, antiparasitaire et traitement des semences (NCBI, 2025).

Introduits pour la première fois au milieu des années 1990, les pesticides néonicotinoïdes ont connu une adoption rapide et sont aujourd’hui devenus la classe d’insecticides la plus utilisée dans le monde (Wood & Goulson, 2017). La Figure 2.2 illustre la structure chimique de l’imidaclopride, tandis que le Tableau 2.3 en résume les principales propriétés physico-chimiques.

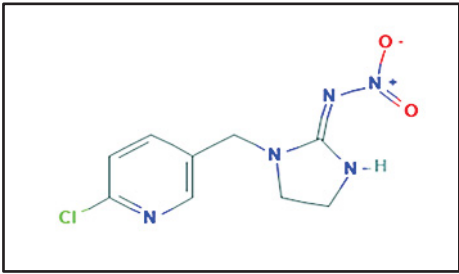


Figure 2.2 Structure chimique de l’imidaclopride
Tiré de NCBI (2025)

Tableau 2.3 Propriétés physicochimiques de l’imidaclopride
Tiré de NCBI (2025)

Propriétés physicochimiques de l’imidaclopride (C ₉ H ₁₀ ClN ₅ O ₂)	
Masse molaire	255,66 g mol ⁻¹
Température de fusion	144 °C
Pression de vapeur à 23,5 °C	4x10 ⁻⁷ mPa
Solubilité dans l’eau à 20 °C	610 mg L ⁻¹

Écotoxicité de l’imidaclopride

À effet résiduel prolongé, l’imidaclopride agit par contact et par ingestion. Son mode d’action repose sur une liaison irréversible aux récepteurs nicotiniques de l’acétylcholine (nAChR) situés dans le système nerveux central des insectes, entraînant une perturbation de la transmission nerveuse et la paralysie de l’organisme cible (Roessink et al., 2013; Chung et al.,

2023). Il est physiologiquement actif contre un large éventail d'insectes, y compris certaines espèces bénéfiques (De Smedt et al., 2015; Van Dijk et al., 2013).

Bien qu'il soit considéré comme faiblement toxique pour les mammifères, l'imidaclopride présente une toxicité élevée pour les abeilles (*Apis mellifera*), en particulier lorsqu'il est appliqué sur le feuillage pendant la floraison (Poudel et al., 2020). En réponse, l'Autorité européenne de sécurité des aliments a instauré en mai 2013 une interdiction partielle de ce composé bien qu'il continue d'être largement utilisé dans le reste du monde (EFSA, 2014; Suzuki et al., 2024; Van Dijk et al., 2013).

Les néonicotinoïdes, solubles dans l'eau, peuvent être absorbés par les plantes et se répartir dans les tissus vasculaires, le feuillage, ainsi que dans le pollen et le nectar, offrant ainsi une protection contre les insectes herbivores. Cependant, seulement environ 5 % de l'ingrédient actif est réellement absorbé par les cultures, tandis que la majeure partie se disperse dans l'environnement (Wood & Goulson, 2017).

Des études sur la toxicité de l'imidaclopride ont mis en évidence divers effets chez plusieurs espèces. Chez les canards colverts, une diminution de l'épaisseur de la coquille des œufs a été observée à partir de 61 mg/kg dans le régime alimentaire, ainsi qu'une réduction de 52 % du gain de poids des femelles à 241 mg/L. Dans les essais portant sur le cycle de vie des poissons, notamment la truite arc-en-ciel, des réductions significatives de la croissance et de la survie ont été constatées dès 1,2 mg/L. Par ailleurs, chez des mammifères tels que les rats, les souris et les lapins, la toxicité se manifeste principalement par des effets neurologiques, respiratoires, comportementaux, développementaux et reproductifs, selon la dose (Ramírez & Lacasaña, 2001 ; Wood & Woulson, 2017). Enfin, chez certains organismes aquatiques, comme le zooplancton et le poisson-zèbre, des altérations touchant la période juvénile ainsi que la fonction neurocomportementale ont également été signalées (Suzuki et al., 2024; Van Dijk et al., 2013).

Présence de l'imidaclopride dans les eaux de surface et souterraines

En raison de sa forte solubilité dans l'eau et de sa longue demi-vie en milieu aquatique, l'imidaclopride peut être transporté par le ruissellement agricole, se déplaçant via les eaux de surface et les nappes phréatiques jusqu'aux rivières et aux lacs. Sa présence a ainsi été signalée à l'échelle mondiale dans les eaux de rivières, les zones humides et les lacs, souvent à des concentrations dépassant les seuils de sécurité pour la vie aquatique (Suzuki et al., 2024; Sun et al., 2016).

Aux États-Unis, l'Agence de protection de l'environnement a fixé une valeur de référence chronique pour la vie aquatique à 1,05 µg/L pour l'imidaclopride (USEPA, 2025). En revanche, selon la réglementation européenne, la concentration maximale autorisée pour chaque pesticide, y compris l'imidaclopride, dans l'eau potable est fixée à 0,1 µg/L (EFSA, 2014; Starner & Goh, 2012).

L'imidaclopride est reconnue comme l'un des pesticides néonicotinoïdes les plus fréquemment détectés dans les eaux de surface, avec des concentrations rapportées allant de 0,001 à 320 µg/L (Starner & Goh, 2012; Sadaria, Supowit & Halden, 2016). Des épisodes de déversements accidentels ont conduit à des concentrations atteignant entre 1,8 et 7,3 mg/L (Chung et al., 2023). Par exemple, en Californie, il a été détecté dans 50 % des échantillons d'eau prélevés sur des sites urbains, avec une concentration médiane d'environ 0,05 µg/L (Roessink et al., 2013). Des concentrations maximales jusqu'à 200 µg/L aux Pays-Bas et environ 25 µg/L aux États-Unis ont également été rapportées, témoignant de la prévalence mondiale de ce pesticide dans les milieux aquatiques (Guo et al., 2020).

Au Canada, l'imidaclopride est le néonicotinoïde dominant dans les eaux de drainage urbain. Cette prédominance s'explique non seulement par son utilisation agricole, mais aussi par sa présence dans divers produits domestiques et traitements vétérinaires pour animaux de compagnie (Wood & Goulson, 2017). Une étude menée dans plusieurs stations d'épuration des eaux usées (STEP) a révélé une présence significative d'imidaclopride, avec des

concentrations dans les effluents traités allant de 0,018 µg/L à 0,146 µg/L, et une moyenne dépassant 0,27 µg/L dans certains sites (Sadaria, Supowit & Halden, 2016).

Ces données sont corroborées par des études sur la toxicité aux insectes aquatiques, qui ont identifié des concentrations élevées dans les cours d'eau, tant en conditions normales qu'après des épisodes pluvieux, soulignant ainsi le risque accru de contamination lors des ruissellements (Wiggins et al., 2018).

Par ailleurs, la dynamique de dégradation de l'imidaclopride est influencée par des facteurs environnementaux tels que le pH, pouvant moduler sa persistance et sa concentration dans les milieux aquatiques. Les variations des demi-vies selon les conditions de pH révèlent une interaction complexe qui peut tantôt favoriser, tantôt atténuer sa présence, selon les caractéristiques chimiques environnantes (Wolfram et al., 2018).

2.2 Traitements des eaux polluées par les pesticides

La présence de polluants émergents dans le milieu aquatique, même à de faibles concentrations, combinée à leur résistance aux procédés conventionnels de traitement de l'eau, pose des défis pour la sélection de technologies appropriées d'un point de vue technique, économique et environnemental.

Les stations de traitement des eaux doivent aujourd'hui optimiser leurs procédés afin de limiter les risques pour la santé humaine et de garantir la durabilité des écosystèmes. Ces défis sont amplifiés par la croissance démographique, la raréfaction des ressources en eau, la dégradation des milieux dus à l'utilisation des terres, ainsi que par les changements climatiques et leurs effets sur l'hydrologie et la qualité de l'eau. Ces problématiques sont mieux comprises grâce aux progrès réalisés en matière de détection et à une meilleure connaissance des impacts environnementaux, toxicologiques et biologiques d'une liste toujours croissante de composés classés comme polluants émergents (Gil et al., 2012).

Les procédés conventionnels de traitement de l'eau, historiquement conçus pour éliminer les matières solides, la matière organique, les nutriments et les microorganismes, incluent notamment : la pré-oxydation, la coagulation-floculation, la sédimentation, la filtration et la désinfection. Toutefois, l'utilisation massive de produits chimiques, de pesticides, de produits pharmaceutiques et de soins personnels a rendu ces procédés insuffisants, car ils ne sont pas conçus pour les éliminer (Teodosiu et al., 2018). Même après des traitements tertiaires, de nombreux polluants émergents persistent et ont été détectés dans les eaux usées traitées (Gil et al., 2012).

L'élimination des polluants à faibles concentrations implique souvent une consommation élevée d'énergie et de réactifs, entraînant des coûts supplémentaires et des impacts environnementaux accrus (Ferrer & Seco, 2015). Ainsi, les technologies de traitement avancées destinées à l'eau potable ou aux eaux usées doivent être évaluées selon plusieurs critères : l'étendue des polluants éliminés, l'efficacité et les mécanismes de traitement, la compatibilité environnementale, la simplicité d'exploitation et de maintenance, la rentabilité économique et l'acceptabilité sociale (Teodosiu et al., 2018).

Les procédés de traitement visant l'élimination des polluants émergents se répartissent en quatre grandes catégories :

- traitements physico-chimiques;
- traitements biologiques;
- procédés avancés;
- procédés combinés.

Chacune de ces méthodes présente des avantages et des limitations spécifiques, et une combinaison de technologies est souvent nécessaire pour gérer efficacement la diversité des polluants organiques présents dans les eaux contaminées. Les progrès continus dans le domaine des matériaux et des technologies, notamment l'utilisation de nanomatériaux et de conceptions

innovantes, sont essentiels pour améliorer l'efficacité et la durabilité des procédés de traitement de l'eau.

2.2.1 Traitements physico-chimiques

Parmi les procédés physico-chimiques utilisés pour l'élimination des contaminants figurent des techniques traditionnelles comme la coagulation-floculation. Cependant, ces méthodes se révèlent généralement inefficaces pour éliminer directement la majorité des pesticides organiques; leur efficacité peut toutefois être améliorée lorsqu'elles sont combinées à d'autres procédés (Gil et al., 2012).

Parmi les approches prometteuses, les procédés membranaires occupent une place importante. Ces technologies permettent d'éliminer efficacement une large gamme de particules organiques, inorganiques et de solides présentes dans les eaux de surface, les eaux usées et même l'eau de mer. Le principe repose sur l'utilisation de membranes semi-perméables capables de séparer l'eau purifiée (perméat) du concentré, qui retient les contaminants (Yu et al., 2024). Les membranes peuvent être fabriquées à partir d'une grande variété de matériaux (polymères, céramiques, métaux, verres ou composites), dont les propriétés physico-chimiques – taille des pores, charge de surface, hydrophobicité – déterminent la capacité de rétention des polluants (Amin, Alazba & Manzoor, 2014).

Bien que les procédés membranaires soient efficaces, ils présentent deux limitations importantes. D'une part, les polluants ne sont pas détruits mais concentrés dans un flux résiduel nécessitant un traitement supplémentaire. D'autre part, l'encrassement des membranes demeure un problème majeur qui réduit leurs performances et augmente les coûts d'entretien. Toutefois, ces technologies offrent des avantages considérables, tels qu'une grande flexibilité d'intégration dans les filières existantes, une conception modulaire, ainsi que des besoins relativement faibles en réactifs chimiques et en énergie (Gil et al., 2012; Amin et al., 2014).

2.2.2 Traitements biologiques

Les procédés biologiques reposent sur l'utilisation de micro-organismes pour traiter les polluants organiques et inorganiques présents dans l'eau. Ces procédés exploitent les capacités métaboliques de communautés complexes composées de bactéries, de protozoaires, de champignons, d'algues et de nématodes, organisées dans des écosystèmes dynamiques au sein des bioréacteurs. Ces organismes peuvent être autotrophes ou hétérotrophes et accomplissent différentes fonctions selon les conditions du système. Les variables clés influençant l'efficacité des traitements biologiques incluent la disponibilité en oxygène, en lumière, en nutriments, la température, le pH et le débit d'alimentation, ainsi que la présence éventuelle de composés inhibiteurs (Ferrer & Seco, 2015).

Les principaux procédés biologiques pour le traitement de l'eau sont :

- boues activées;
- lagunes aérées;
- bioréacteurs à membrane;
- systèmes hybrides adsorption-biooxydation.

Ces procédés montrent une capacité variable pour éliminer les polluants émergents, y compris les pesticides. En général, ils sont efficaces pour une partie des composés, notamment ceux qui sont biodégradables, mais se révèlent limités pour des molécules toxiques ou très persistantes. Pour certains contaminants spécifiques, des prétraitements ou post-traitements sont nécessaires afin d'atteindre des niveaux conformes aux normes environnementales (Fazal et al., 2015; Gil et al., 2012).

De plus, ils sont sensibles aux fluctuations des conditions opératoires, ce qui peut compromettre la stabilité du processus. Leur fonctionnement entraîne également la production de boues, nécessitant un traitement et une élimination adéquats, et peut s'accompagner de problèmes techniques tels que la formation de mousses et la prolifération de filaments. Enfin,

les temps de traitement nécessaires sont souvent élevés, ce qui limite leur compétitivité dans des contextes où des performances rapides et complètes sont requises (Ferrer & Seco, 2015).

2.2.3 Traitements avancés

Les procédés d'oxydation avancée utilisent de puissants oxydants pour décomposer une large gamme de polluants organiques, y compris les pesticides, en produits moins nocifs ou totalement minéralisés. Ces méthodes présentent l'avantage de traiter efficacement les contaminants organiques persistants que les procédés de traitement conventionnels peinent souvent à éliminer. Parmi ces techniques, on retrouve le réactif de Fenton, la photocatalyse, l'ozonation et l'électrochimie (Costa et al., 2021).

L'oxydation est un mécanisme d'élimination prometteur, surtout en cas d'utilisation de chlore ou d'ozone. Cependant, une sélection minutieuse est nécessaire, car la réaction de ces produits chimiques peut former des produits avec des effets divers et/ou inconnus. Par ailleurs, une limitation technique réside dans l'efficacité de la formation des radicaux, qui peut être influencée par des variables de qualité de l'eau telles que le pH, la température et la présence d'ions inorganiques susceptibles d'agir comme capteurs de radicaux (Costa et al., 2021).

L'ozonation se distingue par sa grande efficacité dans l'élimination de certains polluants grâce au fort pouvoir oxydant de l'ozone et à ses propriétés physico-chimiques. Cette technologie est largement utilisée comme désinfectant à large spectre dans les procédés de purification de l'eau, ainsi que comme étape de prétraitement ou de post-traitement des eaux usées industrielles. Elle est notamment appliquée pour l'élimination du cyanure, des colorants, des effluents de cokerie et de raffinerie, des rejets pharmaceutiques et des eaux municipales (Von Sonntag & Von Gunten, 2012; Wei et al., 2017).

La production d'ozone peut être réalisée par excitation de l'oxygène (O_2) au moyen de différents procédés tels que la décharge électrique, le rayonnement UV, l'électrolyse ou encore le contact avec du phosphore, offrant des rendements élevés (Von Sonntag & Von Gunten,

2012). De plus, l'ozonation est considérée comme énergétiquement efficace, car elle présente une faible consommation d'énergie par unité de masse de polluant éliminé (Wei et al., 2017).

Afin d'améliorer la minéralisation des composés organiques persistants, le recours à des procédés d'oxydation avancée combinés est possible, tels que O_3/UV , O_3/H_2O_2 , l'ozonation catalytique (avec OH^- , Fe^{2+} , Co^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+}) ou encore l'ozonation photocatalytique, qui offrent une alternative performante pour la dégradation des polluants récalcitrants (Von Sonntag & Von Gunten, 2012).

Toutefois, l'ozonation présente certaines limites dans la dégradation des pesticides. Son efficacité est réduite par le caractère sélectif de l'ozone, qui réagit préférentiellement avec certains groupes fonctionnels, laissant d'autres composés partiellement oxydés. De plus, la décomposition thermique et la consommation chimique de l'ozone diminuent son pouvoir oxydant au cours du traitement. Enfin, ce procédé peut générer des sous-produits potentiellement toxiques, ce qui soulève des préoccupations environnementales et sanitaires (Costa et al., 2021; Wei et al., 2017).

2.2.4 Adsorption

L'adsorption est aujourd'hui considérée comme l'une des méthodes les plus prometteuses pour le traitement de l'eau, notamment en raison de ses avantages opérationnels et économiques. Cette technique se distingue par sa simplicité de mise en œuvre, son rapport coût-efficacité, sa faible consommation énergétique ainsi que sa grande flexibilité, tant en ce qui concerne la qualité de l'eau traitée que les conditions d'exploitation (Andrade et al., 2018; Bonilla-Petriciolet, Mendoza-Castillo & Reynel-Ávila, 2017; Obayomi et al., 2025).

De plus, l'adsorption ne génère pas de sous-produits indésirables dans l'eau et peut être appliquée à différents types de matrices, telles que les eaux usées, les eaux souterraines et les effluents industriels. En outre, elle présente une adaptabilité élevée, permettant une conception

modulaire et la combinaison avec d'autres procédés pour améliorer les performances globales (Obayomi et al., 2025; Andrade et al., 2018; Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Les principaux facteurs influençant un procédé d'adsorption comprennent les caractéristiques du fluide à traiter, la nature des polluants ciblés, le type d'adsorbant employé, les conditions d'exploitation, la configuration du système, ainsi que les stratégies de régénération et d'élimination des adsorbants usés. Par ailleurs, la régénération et la gestion finale de ces adsorbants représentent des enjeux clés, car elles conditionnent à la fois la viabilité économique du procédé et son impact environnemental (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

De manière générale, la performance des adsorbants tend à diminuer progressivement en raison de l'accumulation des substances adsorbées au fil du temps. Une utilisation répétée peut entraîner une diminution de leur efficacité, causée par l'encrassement, le relargage de matériaux et le blocage des sites actifs. La régénération vise à restaurer leur capacité d'adsorption en éliminant ces substances de la surface à l'aide de traitements thermiques, chimiques, microbiologiques ou sous vide. Toutefois, ces techniques peuvent poser des défis importants tant sur le plan économique qu'opérationnel (Al-Sareji et al., 2023; Obayomi et al., 2025).

En matière d'élimination définitive, l'incinération suivie de l'enfouissement en décharge sanitaire demeure la méthode la plus couramment employée. Cependant, les adsorbants usés renferment souvent des polluants résiduels concentrés, exposant ainsi un risque de relargage dans l'environnement en l'absence de traitement adéquat. Le processus d'élimination peut également engendrer une pollution secondaire si les contaminants ne sont pas efficacement neutralisés. Face à ces enjeux, de nouvelles voies de valorisation ont récemment été explorées, notamment dans des domaines tels que la fabrication du béton (Cansado et al., 2023).

Dans ce contexte, il est essentiel d'évaluer les impacts environnementaux associés à la production, à l'usage et à l'élimination des matériaux adsorbants, en tenant compte de leur consommation énergétique, de l'utilisation de ressources naturelles, des émissions dans

l'environnement, ainsi que de leurs effets potentiels sur les écosystèmes et la santé humaine (Al-Sareji et al., 2023).

Par ailleurs, l'un des plus grands défis actuels dans la conception des procédés d'adsorption comme technologie de traitement des eaux usées réside dans la complexité physico-chimique des systèmes multicomposants réels. Le pH, la température et la présence de divers polluants en mélange influencent de manière significative le comportement de l'adsorbant (Andrade et al., 2018; Bonilla-Petriciolet et al., 2017; El-Sewify & Ma, 2024).

En ce qui concerne les types d'adsorbants, le charbon actif demeure le plus couramment utilisé en raison de sa capacité à éliminer une large gamme de substances en phase aqueuse (Obayomi et al., 2025). D'autres matériaux sont également employés, tels que l'alumine, les argiles, les zéolithes, les matériaux magnétiques, les adsorbants à faible coût issus de déchets agricoles et industriels, ainsi que des nano-adsorbants, des matériaux composites et divers matériaux d'origine biologique (Andrade et al., 2018; Gil et al., 2012).

Les principaux avantages du charbon actif résident dans sa disponibilité commerciale, sa grande surface spécifique, son faible coût, ses excellentes performances adsorptives liées à une bonne chimie de surface, ainsi que dans sa structure poreuse bien développée. Cependant, les coûts élevés dans les applications à grande échelle, la difficulté de régénération et la faible affinité pour plusieurs polluants organiques constituent des limites importantes (Andrade et al., 2018; Obayomi et al., 2025).

En outre, l'alumine, les argiles et les zéolithes offrent une alternative intéressante grâce à leur faible coût et leur abondance. Les argiles et zéolithes, en particulier, sont appréciés pour leurs propriétés d'échange ionique, bien que leur capacité d'adsorption soit généralement inférieure à celle du charbon actif, ce qui nécessite souvent des modifications de surface pour améliorer leurs performances (Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

Les matériaux magnétiques représentent une option innovante, facilitant la séparation après adsorption grâce à leurs propriétés magnétiques. Néanmoins, leur production peut être coûteuse et pose des questions de stabilité (Andrade et al., 2018; El-Sewify & Ma, 2024).

En revanche, les adsorbants à faible coût, issus de déchets agricoles ou industriels, suscitent un intérêt croissant en raison de leur caractère durable et économique. Toutefois, leurs performances varient considérablement et nécessitent souvent des traitements préalables pour augmenter leur efficacité (Andrade et al., 2018; Al-Sareji et al., 2023).

Enfin, les nano-adsorbants et matériaux composites, grâce à leurs propriétés de surface exceptionnelles et leur capacité à être fonctionnalisés, offrent des efficacités remarquables pour des polluants spécifiques, y compris les pesticides et autres contaminants émergents. Cependant, leurs coûts de production, les risques environnementaux liés à leur utilisation et les défis liés à la régénération doivent être pris en compte avant une application à grande échelle (Andrade et al., 2018; El-Sewify & Ma, 2024; Obayomi et al., 2025).

Environ 70 % du coût total d'un procédé d'adsorption est attribué aux adsorbants eux-mêmes (Gama et al., 2022). Par conséquent, des travaux sont essentiels pour le développement, la caractérisation et l'optimisation de nouveaux matériaux. Les adsorbants idéaux devraient allier un faible coût et une facilité de production à une efficacité et une sélectivité élevées, une grande surface spécifique et un volume important de pores accessibles, ainsi qu'une bonne stabilité mécanique. De plus, la possibilité de régénération et de réutilisation sur de nombreux cycles constitue un atout majeur afin d'assurer la viabilité économique du procédé (Gama et al., 2022).

Aujourd'hui, les travaux de recherche sont de plus en plus orientés vers le développement de procédés d'adsorption à plus grande capacité, de taille réduite, plus respectueux de l'environnement et plus efficaces sur le plan énergétique. Ces efforts se concentrent particulièrement sur les polluants prioritaires, tels que les contaminants émergents et autres composés organiques pour lesquels les adsorbants conventionnels se révèlent inefficaces. Dans

cette optique, le développement d'adsorbants spécifiques, synthétisés en fonction des caractéristiques de l'effluent à traiter, apparaît comme une voie prometteuse (Al-Sareji et al., 2023; Bonilla-Petriciolet et al., 2017).

2.3 Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Les HDL, communément appelés argiles anioniques, constituent une classe polyvalente de matériaux naturels et synthétiques. Ils sont formés de couches d'hydroxydes métalliques chargées positivement, séparées par des anions compensateurs de charge et des molécules d'eau, comme illustré dans la Figure 2.3. La formule chimique générale des HDL peut s'exprimer comme suit : $M^{2+}_{1-x}M^{3+}_x(OH)_2^-(A^{n-})_x/n \cdot mH_2O$, où M^{2+} et M^{3+} désignent respectivement des cations métalliques divalents et trivalents (Salomão et al., 2011; Silva et al., 2019).

En plus de leurs caractéristiques structurales, les HDL présentent de nombreux avantages, notamment une faible toxicité, une surface spécifique élevée, une capacité d'échange anionique, une préparation facile, un coût réduit et la possibilité d'ajuster leur structure en fonction des types de métaux, des anions intercalaires et des méthodes de synthèse utilisées (Johnston et al., 2021; Tóth et al., 2014).

Les propriétés physicochimiques des HDL sont largement déterminées par leur composition chimique et leurs caractéristiques structurales. Ils présentent une grande stabilité thermique, conservant leur intégrité structurale même à des températures élevées (Nuramirah et al., 2021).

Une caractéristique distinctive des HDL réside dans l'espacement interlamellaire modulable, qui permet l'intercalation de divers anions et contribue à leur polyvalence tant sur le plan du comportement chimique que des propriétés physiques (Bruna et al., 2006). De plus, leur capacité d'échange anionique leur confère la possibilité d'adsorber une large gamme d'espèces anioniques, ce qui en fait à la fois des adsorbants efficaces pour les polluants et des vecteurs polyvalents pour les molécules thérapeutiques (Kutlu et al., 2022; Silva et al., 2019).

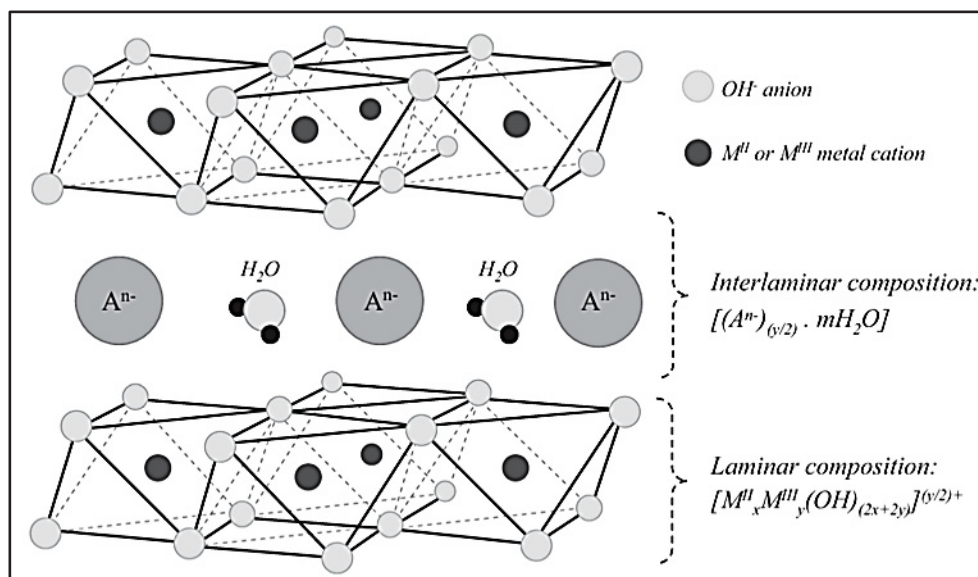


Figure 2.3 Représentation schématique de la structure des HDL
 Tiré de Salomão et al. (2011)

2.3.1 Méthodes de synthèse des HLD

Les méthodes de synthèse utilisées exercent une influence déterminante sur les propriétés finales des HDL. En effet, ces procédés conditionnent à la fois la structure chimique des feuillets principaux et la nature des anions intercalés dans l'espace interlamellaire (Nuramirah et al., 2021). Parmi les approches les plus couramment employées, dont notamment :

- **Coprécipitation.** Il s'agit de la technique la plus largement utilisée, qui consiste en la précipitation simultanée de cations métalliques divalents et trivalents à partir d'une solution contenant les anions choisis, généralement en conditions basiques. Cette méthode permet de contrôler la composition et la stœchiométrie des HDL obtenus. Le processus implique simultanément des phénomènes de nucléation, d'agglomération et de grossissement des particules (Nuramirah et al., 2021; Saha et al., 2018).
- **Synthèse hydrothermale.** Cette méthode consiste à synthétiser les hydroxydes métalliques sous haute pression et à température élevée dans un environnement fermé,

ce qui conduit à des structures plus cristallines. Cette approche améliore la qualité ainsi que l'espacement interlamellaire des HDL obtenus (Xu & Lu, 2005).

- Hydrolyse de l'urée. Cette approche repose sur la libération progressive d'ions carbonate par l'hydrolyse de l'urée, permettant une synthèse contrôlée des HDL dans des conditions douces. Elle peut conduire à la formation de matériaux nanostructurés bien définis (Ibrahimova, 2022; Xu & Lu, 2005).
- Méthodes sol-gel et mécanochimiques. La chimie sol-gel offre des voies d'incorporation de composants organiques, tandis que la synthèse mécanochimique peut être plus respectueuse de l'environnement grâce à une réduction de l'utilisation de solvants (Ibrahimova, 2022; Nuramirah et al., 2021).
- Reconstruction. Cette méthode repose sur la réhydratation d'oxydes métalliques, permettant la reconstitution de la structure lamellaire caractéristique des HDL et offrant ainsi une voie de synthèse à partir de matériaux facilement disponibles (Ibrahimova, 2022).
- Méthodes sonochimiques et électrochimiques. Ces techniques émergentes utilisent respectivement les ondes ultrasonores ou les réactions électrochimiques pour synthétiser les HDL, offrant des voies de production efficaces avec un fort potentiel d'application à grande échelle (Ibrahimova, 2022).

Dans l'ensemble, la méthode de coprécipitation constitue une approche largement étudiée et fiable, offrant simplicité, rentabilité et polyvalence. Elle ne nécessite en général qu'un équipement de laboratoire de base et permet l'incorporation d'une grande variété de cations métalliques et d'anions interlamellaires, rendant possible l'ajustement des propriétés des HDL selon des besoins spécifiques. De plus, elle peut être facilement transposée à une production à grande échelle sans modification majeure du procédé. En revanche, cette méthode peut

engendrer des tailles de particules, des morphologies ou des compositions hétérogènes, conduisant à des structures mal définies et à des incohérences si les conditions de synthèse ne sont pas rigoureusement contrôlées (Ibrahimova, 2022; Nuramirah et al., 2021).

2.3.2 Applications diverses des HDL

Les caractéristiques uniques des HDL leur confèrent une variété de propriétés fonctionnelles exploitables dans divers domaines, notamment la catalyse, la dépollution environnementale et les applications biomédicales. Les avancées récentes dans les applications des HDL ont notamment porté sur leur utilisation comme adsorbants pour les contaminants, démontrant ainsi leur potentiel pour la protection de l'environnement (Nuramirah et al., 2021).

En outre, des travaux de recherche ont porté sur l'utilisation des HDL comme additifs fonctionnels dans les composites polymères, où ils améliorent la résistance mécanique et la stabilité thermique, ouvrant ainsi la voie à des applications dans l'emballage et les revêtements (Nogueira et al., 2019). Par ailleurs, leur rôle comme supports de matériaux électroactifs a permis d'améliorer la conductivité ionique et les performances des systèmes électrochimiques tels que les batteries et les piles à combustible (Wang et al., 2010).

En plus de leurs applications techniques, les HDL ont été étudiés dans l'industrie cosmétique en raison de leur biocompatibilité et de leur capacité à servir de vecteurs pour les ingrédients actifs. Les HDL peuvent encapsuler efficacement des molécules organiques et en faciliter la libération contrôlée, ce qui constitue un avantage pour améliorer l'efficacité des formulations cosmétiques (Kutlu et al., 2022; Silva et al., 2019).

Par ailleurs, les HDL suscitent un intérêt croissant dans le domaine biomédical, notamment comme systèmes d'administration de médicaments. Leur capacité à assurer une libération contrôlée des composés pharmaceutiques permet d'améliorer l'efficacité tout en réduisant les effets secondaires. De plus, leurs propriétés structurales favorisent l'intercalation d'une grande variété d'agents thérapeutiques, élargissant ainsi leur champ d'applications bien au-delà des usages traditionnels (Saha et al., 2018; Silva et al., 2019).

En résumé, les HDL constituent une famille de matériaux prometteuse et polyvalente, aux applications variées dans les domaines environnementaux, industriels et biomédicaux. Leurs caractéristiques structurales et leur capacité de modification fonctionnelle en font des candidats adaptés à un large éventail d'applications innovantes en science et en technologie modernes.

2.3.3 Applications des HDL dans le traitement de l'eau

Les propriétés intrinsèques des HDL, telles que leur capacité d'échange anionique, leur grande stabilité thermique et leurs caractéristiques de surface favorables, les rendent particulièrement adaptés à diverses applications environnementales, en particulier comme adsorbants pour l'élimination des polluants de l'eau (Bruna et al., 2006; Palin et al., 2019).

Les recherches montrent que les HDL peuvent adsorber efficacement une grande variété de contaminants, tels que les métaux lourds, les colorants anioniques, l'arsenic, le phosphate, et d'autres. Cette capacité résulte de leur grande surface spécifique et de leur espacement interlamellaire modulable, favorisant l'incorporation de différentes espèces anioniques (Gama et al., 2022). L'étude de Satoshi Fujii et al. (1992) est la première recensée à décrire l'utilisation des HDL pour l'élimination de métaux, en particulier Pb^{2+} , Cu^{2+} et Zn^{2+} .

L'adsorption dans les HDL peut se produire principalement par deux voies : l'adsorption à la surface externe et l'échange anionique interlamellaire. Ces matériaux présentent une forte enthalpie de liaison au sein des couches, ce qui leur confère une grande stabilité thermodynamique. En revanche, le domaine interlamellaire est moins stable et peut ainsi subir à plusieurs reprises des processus d'intercalation et de désintercalation (Bernardo, Moreira & Ribeiro, 2017; Mittal, 2021).

En outre, différentes méthodologies de synthèse, telles que la coprécipitation, l'hydrothermal et les approches sonochimiques, ont été adaptées pour obtenir des HDL aux propriétés ciblées. Ces techniques permettent d'ajuster les caractéristiques de ces matériaux, notamment leur

morphologie et leur composition chimique, afin d'optimiser leur efficacité dans des tâches spécifiques de dépollution environnementale (Ibrahimova, 2022).

De plus, l'efficacité de l'adsorption est également influencée par les propriétés intrinsèques des HDL et par les conditions environnantes, telles que le pH, la température et les mécanismes d'interaction entre les surfaces des adsorbants et les polluants. La compréhension de ces mécanismes permet de concevoir des matériaux capables de cibler une gamme de polluants environnementaux et d'optimiser leurs capacités adsorptives (Mittal, 2021).

Parmi l'ensemble des interactions et mécanismes impliqués dans l'élimination de divers polluants par les HDL, ceux le plus fréquemment rapportés dans la littérature sont :

- Adsorption physique. Les HDL possèdent une grande surface spécifique, ce qui leur confère une capacité d'adsorption élevée grâce à la présence et à la disponibilité de sites actifs. De plus, la surface spécifique des HDL peut être augmentée par calcination, modification chimique ou dépôt sur des supports présentant des structures tridimensionnelles.
- Échange ionique. Les molécules fortement chargées négativement peuvent facilement remplacer les anions originaux présents dans les HDL. Des cations peuvent également être échangés dans l'espace interlamellaire, lorsqu'ils sont préalablement intercalés à l'aide de certains chélateurs.
- Intercalation. Ce mécanisme, qui débute dès la synthèse (par exemple par coprécipitation), permet la capture de molécules de façon plus rapide et plus complète que l'échange ionique (Gama et al., 2022).

Comme mentionné précédemment, les HDL peuvent être modifiés par d'autres composés ou matériaux afin de former des hybrides ou des matériaux composites, ce qui permet d'améliorer davantage leurs propriétés d'adsorption pour des composés spécifiques (Gama et al., 2022; Jijoe, Yashas & Shivaraju, 2021).

Par exemple, Gao et al. (2020) ont synthétisé un composite de biocharbon avec un hydroxyde double lamellaire Co-Al par la méthode de coprécipitation, démontrant son efficacité pour l'adsorption de l'arsenic. De même, Yang et al. (2020) ont étudié des billes nanocomposites de cellulose/Co-Al-HDL pour l'élimination de l'amoxicilline. Dans une autre étude, Shi et al. (2020) ont rapporté la préparation d'un HDL Mg-Al modifié par l'acide humique, appliqué à l'adsorption du cadmium. En outre, Lai et al. (2020) ont développé des composites à base d'oxyde de graphène et de HDL Mg-Mn, synthétisés par coprécipitation, mettant en évidence leur potentiel pour l'élimination du phosphate.

Par ailleurs, certaines études soulignent que les HDL ne fonctionnent pas uniquement comme adsorbants, mais également comme catalyseurs capables d'activer des processus d'oxydation favorisant la dégradation des polluants. Par exemple, Zhu et al. (2019) ont démontré que les MgCuFe-HDL activent efficacement le peroxymonosulfate, facilitant ainsi la dégradation des polluants organiques par la génération de radicaux réactifs. Cette approche multifonctionnelle pourrait potentiellement pallier les limites de l'adsorption seule.

En raison de leur charge de surface positive, les capacités de sorption des HDL demeurent généralement faibles pour les molécules non polaires et hydrophobes, telles que les polluants émergents (pesticides, produits pharmaceutiques et autres composés d'intérêt environnemental). Afin de surmonter cette limitation, les HDL peuvent être modifiés par des anions organiques, tels que les tensioactifs, ce qui altère leur structure et transforme leurs propriétés de surface d'hydrophiles en hydrophobes. Ainsi, leur affinité pour les polluants organiques s'en trouve améliorée, rendant ces matériaux adaptables au traitement d'une grande variété de contaminants (Hashim et al., 2016; Johnston et al., 2021).

Modification des HDL avec des tensioactifs pour l'adsorption de polluants organiques non polaires

Les HDL peuvent être modifiés afin d'éliminer efficacement les contaminants organiques, neutres et peu solubles dans l'eau, tels que la plupart des polluants émergents. L'intercalation d'anions tensioactifs dans les HDL modifie la nature de la surface interlamellaire, qui passe d'hydrophile à hydrophobe, permettant ainsi l'adsorption de molécules non ioniques ou de faible polarité sur ces matériaux (Hashim et al., 2016; Johnston et al., 2021; Moyo, Nhlapo & Focke, 2008; Zhang et al., 2019).

L'incorporation de tensioactifs, en particulier des anioniques tels que le dodécylsulfate de sodium (SDS), améliore considérablement les propriétés d'adsorption des HDL. Cette modification ajuste leur équilibre hydrophile-hydrophobe, augmente leur surface spécifique ainsi que l'espace entre les lamelles et renforce leurs interactions avec une large gamme de polluants (Gupta et al., 2024). La structure intrinsèque des HDL, caractérisée par des couches d'hydroxyde métallique chargées positivement, permet par ailleurs la liaison électrostatique de tensioactifs anioniques, ce qui peut élargir l'espace interlamellaire et accroître ainsi leur potentiel d'adsorption (Cornejo et al., 2008; Hashim et al., 2016).

Des études ont montré que les HDL modifiés par des tensioactifs sont efficaces pour l'élimination de certains polluants organiques, notamment les colorants, les composés phénoliques, les pesticides, et les produits pharmaceutiques, ce qui présente des implications majeures pour l'amélioration de la qualité de l'eau et la lutte contre la pollution (Bruna et al., 2006; Ruan et al., 2013; Zaghouane-Boudiafa H. et al., 2011). Le Tableau 2.4 résume différents HDL modifiés par des tensioactifs, développés pour l'adsorption de polluants organiques et rapportés dans la littérature.

En outre, le type de surfactant interlamellaire ainsi que la composition métallique des HDL jouent un rôle essentiel dans l'efficacité d'adsorption. À titre d'exemple, l'étude de Kong et al. (2018) a mis en évidence que des HDL présentant des compositions spécifiques peuvent

atteindre une adsorption élevée des estrogènes, en raison des interactions favorisées par la structure modifiée par les tensioactifs. De plus, la résistance mécanique ainsi que la stabilité thermique et structurale de ces matériaux modifiés renforcent leur durabilité et leur réutilisation dans les applications environnementales, ce qui constitue un atout essentiel pour le développement de technologies durables de traitement de l'eau (Gupta et al., 2024; Lv et al., 2015).

Par exemple, la production de HDL Zn–Al intercalés avec des tensioactifs a non seulement amélioré la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, mais a également renforcé la stabilité et l'intégrité structurales du matériau adsorbant dans des conditions environnementales variées (Starukh, Rozovik & Oranska, 2016). Cette stabilité est particulièrement importante, car elle permet aux HDL de résister aux contraintes opérationnelles fréquemment rencontrées dans les procédés de traitement de l'eau, notamment les fluctuations de pH et les variations de concentration en contaminants.

Tableau 2.4 Capacités d'adsorption des HDL modifiés rapportés dans la littérature

Polluant	Cations	Tensioactif	Capacité d'adsorption (mg g ⁻¹)		Référence
			HDL	HDL modifié	
Carbétamide	Mg-Al	DDS	0.0	213	Bruna et al., 2006
Metamitron			10.0	97.1	
Naphtalene	Mg-Fe		0.5	2.0	Ruan et al., 2013
Nitrobenzène			2.5	7.0	
Acétophénone			1.5	3.0	
Aniline			1.3	2.1	
2,4,5-Trichlorophenol	Mg-Al	SDBS	25	150	Zaghouan-Boudiaf et al., 2011
1,2,4-Trichlorobenzene		SOBS	0.0	2.2	You et al., 2002
1,1,1- Trichloroéthène			0.0	4.0	
1,2,4-Trichlorobenzene		SOS	0.0	2.0	
1,1,1-Trichloroethane			0.0	2.5	
Bleu de Méthylène	Zn-Al	DS	6.0	113	Starukh et al., 2016
Chlorpyrifos	Mg-Al	DSO	ND	ND	Wang et al, 2005
		DBS			
Phénanthrène		SDS	1.22	3.67	Zhang et al., 2019
			Pyrène	1.6	
Méthyl orange		DDS	97.5	185	El-Abboubi et al., 2021
Rouge acide GR		SHS	ND	97.0	Zhang et al., 2017
		SNS		92.0	
		SDDS		84.0	
Orange dispersé 11		SHS		93.0	
		SNS		97.0	
		SDS		98.0	
Jaune basique 2		SHS		78.0	
		SNS		91.0	
		SDS		92.0	
17b-estradiol					0.14

De plus, des études ont montré que le choix du tensioactif et du protocole de synthèse peut engendrer des agencements structuraux distincts au sein des couches de HDL, influençant directement les performances d'adsorption. Par exemple, l'interaction entre la longueur et le type de chaîne du tensioactif peut modifier l'espacement interlamellaire ainsi que les groupes fonctionnels de surface, conduisant à une optimisation de la cinétique et de la capacité d'adsorption (Bruna et al., 2006; Nhlapo et al., 2007).

Par exemple, Zhang et al. (2017) ont montré que l'intercalation des tensioactifs anioniques SHS, SNS et SDS modifiait les propriétés de surface du MgAl-HDL, les rendant hydrophiles à hydrophobes. De plus, une inversion de charge, passant du positif au négatif, a été observée avec l'augmentation de la longueur des chaînes des tensioactifs, ce qui a renforcé la capacité d'adsorption des polluants organiques.

Par ailleurs, l'ajustement de la concentration en tensioactifs anioniques peut favoriser l'intercalation et améliorer l'accès des polluants aux sites actifs à la surface des HDL. La cinétique d'adsorption peut également varier, reflétant différents comportements selon les interactions spécifiques entre les surfaces des HDL, les anions intercalés et les polluants (Bruna et al., 2006; Starukh et al., 2016).

L'influence des paramètres opérationnels sur les performances des adsorbants HDL est également à considérer. Des facteurs tels que la concentration en tensioactif, le temps de contact lors de l'adsorption et le pH de la solution peuvent affecter de manière significative la dynamique d'adsorption des polluants organiques sur les HDL modifiés (Zaghouane-Boudiaf et al., 2011; Bruna et al., 2006).

La polyvalence des HDL présente un potentiel important pour les applications de traitement de l'eau, car l'efficacité d'adsorption des polluants organiques spécifiques peut être optimisée par un choix précis de la méthode de synthèse, de la composition des HDL, du type de tensioactif et des paramètres opérationnels. Néanmoins, les travaux de recherche ne doivent pas se limiter à l'amélioration de ces matériaux, mais doit également évaluer leurs impacts

environnementaux afin de garantir une durabilité à long terme. Par exemple, la littérature sur le phénomène de lixiviation des tensioactifs à partir des structures de HDL et ses conséquences potentielles pour l'environnement et la santé humaine reste limitée.

Modification des HDL avec des tensioactifs d'origine naturelle

La majorité des travaux de recherche sur l'adsorption de polluants organiques par des HDL modifiés par des tensioactifs se sont principalement concentrés sur les cations Mg-Al, associés à des tensioactifs synthétiques comme des anions interfoliaires. Ces tensioactifs synthétiques, bien que largement utilisés en raison de leur efficacité et de leur disponibilité, sont généralement produits à partir de ressources non renouvelables (Moldes et al., 2021). Malgré leurs performances prometteuses en adsorption, leur intercalation dans la structure des HDL peut engendrer des risques environnementaux secondaires (Bahraminejad et al., 2021; Cornejo et al., 2008; Cowan-Ellsberry et al., 2014).

Dans un contexte où les avancées scientifiques et technologiques mettent de plus en plus l'accent sur la chimie verte et durable, la recherche de solutions plus sûres et plus respectueuses de l'environnement s'impose. Le développement de telles approches durables est indispensable pour s'inscrire dans les principes de la chimie verte et répondre aux enjeux actuels des sciences de l'environnement (Begum, Saha & Mandal, 2023).

Dans cette optique, les tensioactifs naturels ou biosurfactants suscitent un intérêt croissant en tant qu'alternatives biosourcées dans divers domaines industriels et environnementaux en raison de leurs propriétés avantageuses, notamment leur faible toxicité, leur biodégradabilité élevée, leur stabilité chimique et leur compatibilité environnementale (Moldes et al., 2021).

Les biosurfactants sont des composés tensioactifs d'origine naturelle obtenus à partir de plantes, de micro-organismes, de cellules vivantes, de champignons ou de déchets agricoles. Ils allient faible toxicité, forte biodégradabilité et excellente compatibilité environnementale, des qualités qui ont permis leur utilisation directe dans les domaines pharmaceutique,

alimentaire et cosmétique (Eras-Muñoz et al., 2022; Filho et al., 2023; Moldes et al., 2021). Plus récemment, les biosurfactants se sont imposés comme le choix privilégié pour les formulations cosmétiques et de soins personnels (Begum et al., 2023; Li et al., 2016).

Cependant, jusqu'à présent, seul un nombre restreint de tensioactifs naturels a été incorporé avec succès dans des HDL (Hazra et al., 2023). De plus, la littérature disponible demeure très limitée concernant l'utilisation des HDL modifiés par des biosurfactants pour l'élimination des contaminants dans le traitement des eaux et, plus particulièrement, pour la dépollution des pesticides. Quelques travaux pertinents sur ce sujet sont présentés ci-après.

Li et al. (2016) ont synthétisé un HDL de type Mg-Al modifié par un rhamnolipide (RL) pour l'élimination efficace du cuivre (Cu^{2+}) de l'eau, atteignant une capacité d'adsorption allant jusqu'à 140 mg g^{-1} , contre seulement $13,2 \text{ mg g}^{-1}$ pour le HDL non modifié. De même, Kheradmand et ses collaborateurs (2022) ont développé un HDL de type Co-Al modifié par le même biosurfactant pour l'élimination du bleu de méthylène (BM) et de l'orange réactif 16 (OR16), avec des capacités d'adsorption maximales de 54 et 53 mg g^{-1} à 313 K, respectivement.

Par ailleurs, Kameda et al. (2019) ont développé un HDL de type Zn-Al intercalé avec une cyclodextrine modifiée par carboxyméthyle, qui a montré une capacité d'adsorption efficace du Ni^{2+} et du Cu^{2+} . En outre, Hazra et al. (2023) ont réussi à incorporer le RL et la surfactine dans des HDL de type MgAl. Des tests de cytotoxicité et d'hémolyse ont démontré la bonne biocompatibilité de ces matériaux, suggérant leur potentiel pour des applications dans les domaines agricole, biomédical et du traitement de l'eau.

En outre, certains travaux sur la modification des HDL à l'aide de tensioactifs d'origine naturelle se sont orientés vers des applications pharmaceutiques et cosmétiques. Elles portent notamment sur le développement d'écrans solaires, la libération d'arômes et de fragrances, ainsi que sur la libération contrôlée de médicaments ou d'engrais (Hazra et al., 2023; Nagy et al., 2013; Silva et al., 2019).

Les informations disponibles concernant les méthodes d'incorporation de tensioactifs d'origine naturelle dans la structure des HDL demeurent limitées. Certains travaux décrivent des méthodologies nécessitant des prétraitements ou des étapes supplémentaires susceptibles d'augmenter les coûts et le temps, de compromettre la viabilité à long terme du procédé, ou même de présenter des risques environnementaux, des effets sur la santé ou des contaminations secondaires. Par exemple, Li et al. (2016) ont préparé un HDL modifié par un rhamnolipide au moyen d'un procédé de délamination/réassemblage utilisant la formamide comme solvant, bien que le HDL inorganique de départ ait été synthétisé par coprécipitation.

Le Tableau 2.5 présente des exemples de HDL modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle rapportés dans la littérature, ainsi que les méthodes de synthèse utilisées et les applications des matériaux obtenus.

En conclusion, l'utilisation de tensioactifs d'origine naturelle pour la modification des HDL offre des avantages comparables à ceux obtenus avec les tensioactifs synthétiques couramment employés, tout en présentant l'atout supplémentaire d'une meilleure biocompatibilité et d'une sécurité environnementale accrue. Cela contribue à renforcer la durabilité tant des procédés de synthèse que des applications finales de ces matériaux.

Tableau 2.5 HDL modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle rapportés dans la littérature

Cations	Tensioactif d'origine naturelle	Méthode de synthèse-modification	Distance interlamellaire (nm)		Application du matériau	Référence
			HDL inorganique	HDL modifié		
Mg-Al	Rhamnolipide	Délamination/réassemblage	0.90	3.39	Adsorption du Cu^{2+}	Li et al., 2016
Co-Al			0.89	3.44	Adsorption de colorants	Kheradmand et al., 2022
Zn-Al	Cyclodextrine	Coprécipitation	0.88	1.90	Adsorption du Ni^{2+} et du Cu^{2+}	Kameda et al., 2019
Mg-Al	Rhamnolipide	Synthèse sonochimique	0.85	2.26	Étude de biocompatibilité	Hazra et al., 2023
	Surfactin		0.85	1.88		
	Rhamnolipide	Échange ionique	0.89	3.21	Adsorption du naphthalène	Chuang et al., 2010
Zn-Al	Sodium lauréate	Coprécipitation	ND	3.14	Analyse structurale	Lv et al., 2015
Mg-Al	Stéarate de sodium	Coprécipitation / échange ionique	0.87	3.16	Amélioration des polymères	Mahboobeh et al., 2010
	Stéarate	Intercalation médiée par des tensioactifs	0.76	5.0	Étude de la méthode de synthèse	Nhlapo et al., 2007
	Lysolécithine	Coprécipitation	0.77	4.58	Libération d'arômes et de fragrances	Nagy et al., 2013
	Lécithine		0.77	3.39		
	Tensioactif dérivé du cardanol		0.88	3.72	Retardateur de flamme	Wang et al., 2015

Cependant, les travaux de recherche concernant les méthodes de synthèse ainsi que la diversité des tensioactifs naturels intercalés dans les HDL demeurent limitées dans la littérature. De même, les informations disponibles sur leurs diverses applications restent restreintes, notamment en ce qui concerne l'évaluation de leur efficacité en tant qu'adsorbants pour l'élimination des polluants émergents de l'eau, tels que les pesticides. Une large gamme de tensioactifs naturels, issus de différentes origines biologiques, pourrait être exploitée pour le développement de nouveaux adsorbants plus durables et respectueux de l'environnement. L'association de ces tensioactifs avec des cations appropriés permettrait d'accroître la durabilité des procédés, en favorisant la conception structurelle spécifique nécessaire à l'élimination efficace d'un large éventail de polluants d'importance environnementale dans le traitement des eaux.

CHAPITRE 3

MÉTHODOLOGIE GÉNÉRALE

Ce chapitre présente la méthodologie générale utilisée pour la préparation, la caractérisation et l'évaluation des matériaux adsorbants étudiés. La méthodologie spécifique employée dans chaque article est présentée dans les chapitres correspondants.

3.1 Réactifs chimiques

Le carbaryl de qualité analytique pure (naphtalène-1-yl N-méthylcarbamate) et l'imidaclopride ((NE)-N-[1-[(6-chloropyridin-3-yl)méthyl]imidazolidin-2-ylidène]nitramide) ont été fournis par Sigma-Aldrich (Darmstadt, Allemagne). Les sels métalliques utilisés comprennent le chlorure de magnésium hexahydraté ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate de calcium tétrahydraté [$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$], obtenus auprès de Fisher Scientific (Allemagne), ainsi que le chlorure d'aluminium hexahydraté ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) et le nitrate d'aluminium nonahydraté [$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$], fournis par Thermo Scientific (Allemagne), tous présentant une pureté de 99 %.

Les tensioactifs sélectionnés comprennent le palmitate de sodium, 97 % (TCI America, États-Unis), le stéarate de sodium, 97 % (Thermo Scientific, États-Unis), les rhamnolipides issus de *Pseudomonas aeruginosa*, 90 % (AGAE Technologies, États-Unis), ainsi que le dodécylsulfate de sodium (SDS) (Sigma-Aldrich, Darmstadt, Allemagne). Les trois tensioactifs ont été sélectionnés en raison de leur compatibilité environnementale et de leur faible toxicité, ainsi que de leur innocuité pour l'usage humain, puisqu'ils sont couramment utilisés dans les industries alimentaire, pharmaceutique et cosmétique. De plus, ils sont présents dans divers produits et sous-produits d'origine végétale, ce qui confère à leur production un potentiel d'approvisionnement durable.

3.2 Synthèse des adsorbants

Les HDL modifiés par des tensioactifs ont été préparés en ajoutant les sels métalliques correspondants (rapport molaire 2 :1 de Mg/Al ou Ca/Al) à une série de solutions contenant une concentration spécifique de tensioactif. La réaction a été réalisée sous agitation continue, dans une atmosphère d'azote, tandis que le pH de la solution était progressivement ajusté à 9,0 par addition goutte à goutte d'une solution de NaOH 0,5 mol·L⁻¹, jusqu'à la formation d'une suspension gélatineuse blanche. Le mélange obtenu a ensuite été vieilli à 60 °C pendant 18 h, puis centrifugé et lavé cinq fois avec de l'eau déionisée afin de récupérer le précipité. Le produit final a été séché à 80 °C pendant 12 h.

Pour la synthèse des HDL inorganiques, les mêmes rapports molaires Mg/Al ou Ca/Al (2:1) ont été utilisés. Les sels métalliques ont été dissous dans l'eau déionisée sous agitation continue et en atmosphère d'azote, avant de suivre les mêmes étapes que celles décrites pour la préparation des HDL modifiés par tensioactifs.

3.3 Caractérisation des matériaux

3.3.1 Diffraction des rayons X (XRD)

Les matériaux HDL ont été analysés par diffraction des rayons X à l'aide d'un diffractomètre Empyrean DY-2516, équipé d'une source de rayonnement Cu K α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Les échantillons ont été balayés dans la gamme 2θ de 4° à 60°, avec un pas de 0,01°. Les données de diffraction ont été traitées à l'aide du logiciel Panalytical High Score Plus.

L'espacement basal a été calculé à partir du pic correspondant au plan (002) pour les CaAl-HDL et (003) pour les Mg-Al-HDL, selon l'équation de Bragg (Éq. 3.1), où d représente la distance interlamellaire (Å), λ la longueur d'onde du rayonnement Cu K α (1,5418 Å), θ l'angle de diffraction et n l'ordre de diffraction.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.1)$$

La taille de cristallite et la déformation du réseau ont été déterminées à partir de la réflexion (002) ou (003) de chaque échantillon, en appliquant l'équation de Scherrer (Éq. 3.2) et la relation de la déformation (Éq. 3.3).

$$\text{Taille de cristallite} = \frac{K\lambda}{\beta \cos\theta} \quad (3.2)$$

$$\text{Déformation du réseau} = \frac{\beta}{4\tan\theta} \quad (3.3)$$

3.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR)

Les spectres FT-IR ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre Spectrum Two FT-IR (*Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, États-Unis*), dans la gamme de 400 à 4000 cm^{-1} , en utilisant la technique des pastilles de KBr.

3.3.3 Microscopie électronique à balayage à émission de champ (FESEM)

La morphologie des particules des matériaux HDL a été observée au moyen d'un microscope électronique à balayage à émission de champ (*Hitachi SU-8230*). Avant l'analyse, les échantillons ont été recouverts d'une fine couche de platine (Pt) par pulvérisation cathodique, sous atmosphère d'argon, à l'aide d'un appareil Q150T.

3.3.4 Spectroscopie dispersive en énergie des rayons X (EDS)

La composition élémentaire des échantillons a été déterminée par spectroscopie dispersive en énergie (EDS), couplée au Microscopie électronique à balayage à émission de champ.

3.4 Études d'adsorption

Des expériences d'adsorption ont été menées afin d'évaluer leur performance pour l'élimination des pesticides sélectionnés. Les courbes d'étalonnage pour le carbaryl et l'imidaclopride ont été établies à partir de standards de qualité analytique, avec un coefficient de corrélation de $R^2 = 0,9995$ et $R^2 = 0,9840$, respectivement. L'ensemble des expériences d'adsorption a été effectué en triplicata, et les résultats sont présentés comme valeurs moyennes.

3.4.1 Études cinétiques

Les expériences d'adsorption du carbaryl et de l'imidaclopride en solution aqueuse ont été réalisées séparément, selon la méthode d'équilibre en batch.

Les concentrations en pesticides ont été quantifiées au moyen d'un spectrophotomètre UV-Vis Cary 60 (Agilent, Santa Clara, Californie, États-Unis), en mesurant l'absorbance à $\lambda = 280$ nm pour le carbaryl et $\lambda = 270$ nm pour l'imidaclopride. Pour chaque essai, une quantité déterminée d'adsorbant a été dispersée dans 50 mL de solution de pesticide, sous agitation à 100 rpm. Après un temps de contact donné, un échantillon de la suspension était prélevé, centrifugé et la concentration résiduelle en pesticide mesurée.

L'influence du temps de contact, du pH, de la température et de la concentration initiale en pesticide a été étudiée. Le pH initial a été ajusté par l'ajout de quelques gouttes de solution de NaOH ou de HCl. La quantité de pesticide adsorbée a été calculée à partir des concentrations initiales et finales (C_0 et C_t) selon l'équation 3.4:

$$qt = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (3.4)$$

où q_t est la quantité de pesticide adsorbée à l'instant t (mg g^{-1}), V le volume de solution (L), m la masse d'adsorbant (g), C_0 la concentration initiale (mg L^{-1}) et C_t la concentration à l'instant t (mg L^{-1}).

Les modèles cinétiques pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre non linéaires ont été appliqués afin d'évaluer les mécanismes impliqués dans l'adsorption des pesticides. La concordance entre les données expérimentales et les modèles a été vérifiée à l'aide du coefficient de corrélation R^2 .

3.4.2 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été établies pour des concentrations initiales de pesticide comprises entre 5 et 50 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ à température constante. La quantité de pesticide adsorbée à l'équilibre (Q_e) a été tracée en fonction de la concentration résiduelle en solution (C_e). Les données expérimentales ont été ajustées aux modèles d'isothermes de Langmuir (Éq. 3.5), de Freundlich (Éq. 3.6), de Sips (Éq. 3.7) et de Temkin (Éqs. 3.8 et 3.9).

$$Q_e = \frac{q_m k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad (3.5)$$

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3.6)$$

$$Q_e = \frac{q_s k_s C_e^{sp}}{1 + k_s C_e^{sp}} \quad (3.7)$$

$$Q_e = B \ln(A_T C_e) \quad (3.8)$$

$$B = \frac{RT}{b_t} \quad (3.9)$$

Dans ces équations, Q_e (mg g^{-1}) représente la quantité de pesticide adsorbée par gramme d'adsorbant à l'équilibre, et C_e la concentration d'équilibre en solution (mg L^{-1}). Pour le modèle de Langmuir, q_m (mg g^{-1}) est la capacité maximale d'adsorption, et k_L (L mg^{-1}) la constante d'affinité. Dans le modèle de Freundlich, K_F et $1/n$ sont des constantes empiriques liées respectivement à la capacité et à l'intensité d'adsorption. Dans le modèle de Sips, q_s (mg

g^{-1}) correspond à la capacité monomoléculaire, k_s (L mg^{-1}) est la constante de Sips et sp l'exposant de l'isotherme de Sips. Enfin, dans le modèle de Temkin, B est une constante liée à la chaleur d'adsorption (J mol^{-1}), A_T est la constante de liaison à l'équilibre (L g^{-1}), R la constante universelle des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), T la température absolue (K) et b_t la constante de l'isotherme de Temkin.

CHAPITRE 4

EFFECT OF SODIUM STEARATE AND SODIUM PALMITATE CONCENTRATION ON THE MODIFICATION OF Ca-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES FOR THE REMOVAL OF CARBARYL AND IMIDACLOPRID FROM AQUEOUS SOLUTIONS

Mariana Acosta-Lopez¹, Robert Hausler¹

¹ Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement, École de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, H3C 1K3, Québec, Canada.

Article publié dans «*Revista Mexicana de Ingeniería Química*», vol. 24, disponible au <https://doi.org/https://doi.org/10.24275/rmiq/IA24359>

4.1 Abstract

Sodium stearate (SS) and sodium palmitate (PS), natural surfactants suitable for human consumption, were used to modify Ca-Al layered double hydroxides (CaAl-LDH) to evaluate their applications in synthesising an adsorbent material for the removal of carbaryl and imidacloprid from contaminated water. CaAl-LDH materials were produced using the co-precipitation method. Modification of CaAl-LDH was performed with different degrees of SS and PS saturation to determine the effect of surfactant concentration on pesticide removal efficiency from aqueous solution. Materials were characterised by X-ray diffraction (XRD), field emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). CaAl-LDH modified with PS at a concentration of 0.01 mol L⁻¹ had the highest removal efficiency for both pesticides, with improved sorption capabilities three times greater than the inorganic LDH. This novel material exhibits an increase in the basal spacing for the (002) diffraction plane from 8.62 Å in the inorganic LDH to 8.75 Å, along with a well-crystallised phase, a good double-layered structure, and hydrophobic properties. Further adsorption studies are required to achieve a better understanding of this material as an adsorbent of carbaryl and imidacloprid from contaminated waters.

Keywords: CaAl-LDH, sodium palmitate, sodium stearate, carbaryl, imidacloprid.

4.2 Introduction

Pesticides are commonly employed in agriculture to enhance crop productivity and defend against pests; however, their runoff can lead to the contamination of water sources. Exposure to pesticide residues in water can disrupt aquatic ecosystems, harming wildlife, while also resulting in acute and chronic health effects in humans (Lew et al., 2009; Rani et al., 2021). Therefore, research on the development of effective and sustainable methods for the removal of these pollutants from water is of vital importance for safeguarding public health and preserving the environment (Rajmohan, Chandrasekaran & Varjani, 2020; Cadena-Álava, et al., 2024).

Carbaryl and imidacloprid are two insecticides of significant environmental concern due to their widespread use and high toxicity to bees and other essential pollinators. Both compounds have been detected in various water bodies worldwide, with carbaryl concentrations reaching up to 47.7 mg L^{-1} (Pérez et al., 2012) and imidacloprid levels up to $320 \text{ } \mu\text{g L}^{-1}$ (Van Dijk et al., 2013). Carbaryl, a synthetic carbamate, acts as an acetylcholinesterase inhibitor and is a suspected endocrine disruptor, while imidacloprid is a systemic neonicotinoid. These pesticides pose substantial risks to ecosystems and human health, underscoring the need for effective removal strategies to mitigate their environmental impact (USEPA, 2025; De Smedt et al., 2015; Bejarano-Gonzalez, 2017). The chemical structures of both pesticides are presented in Figure 4.1.

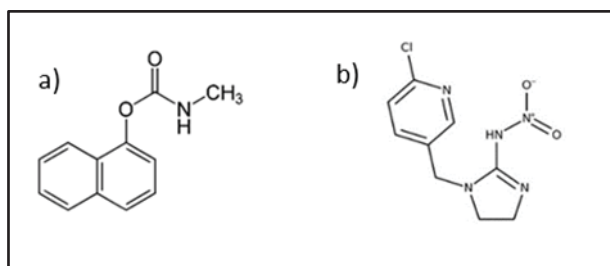


Figure 4.1 Chemical structure of a) carbaryl and b) imidacloprid

In recent years, researchers worldwide have shown growing interest in layered double hydroxides (LDHs) due to their potential environmental applications. LDHs are a large group of natural and synthetic anionic clays that are represented by the general formula: $[M_{1-x}^{2+}M_x^{3+}(\text{OH})_2]^{x+}[A^{n-}]_{x/n}\cdot m\text{H}_2\text{O}$ (Nuramirah et al., 2021; Theiss, Ayoko & Frost, 2016).

These compounds have a particular structure of lamellar hydroxides, usually with two types of metallic cations in the main layers and anions in the interlamellar domain. They consist of octahedral brucite-like layers, which are positively charged by the partial substitution of M^{3+} for M^{2+} . The positive charge is compensated by anions intercalated in the interlayer space to achieve charge neutrality (Bukhtiyarova, 2018; Mahboobeh et al., 2010; Wang et al., 2005).

One of the most significant aspects of LDHs is that some anions are preferably intercalated to the interlayer space over others and can therefore be used for targeted anion removal (Tóth et al., 2014). In addition, these materials have numerous properties that make them suitable sorbent materials, such as low toxicity, high surface area, anion exchange capabilities, simple and low-cost preparation, and adjustable structures through possible variations in metals, interlayer anions, and synthesis techniques (Johnston et al., 2021).

Adsorption in LDHs can occur mainly through two different routes: external surface sorption and interlayer anion exchange. These materials have a strong enthalpy of bond formation within layers, which makes them thermodynamically stable. Conversely, the interlayer domain is less stable, thus it can suffer repeatedly intercalation/deintercalation processes (Bernardo, Moreira & Ribeiro, 2017; Mittal, 2021).

Numerous studies have demonstrated that LDHs can be modified by incorporating anions with specific functional groups into their structure, thereby enhancing their selectivity for the removal of various water pollutants, including emerging contaminants. Emerging contaminants, such as the pesticides carbaryl and imidacloprid, are part of a group of anthropogenic organic compounds that pose significant environmental and health risks (Guerrero-Martínez et al., 2024).

As these pesticides are neutrally charged and poorly water-soluble (Hashim et al., 2016; Johnston et al., 2021), modifying hydrophilic LDHs with organic anions, such as anionic surfactants, can increase their hydrophobicity, thus significantly improving their adsorption capacity for organic, non-ionic, or low-polarity pollutants (Moyo, Nhlapo, & Focke, 2008; Zhang et al., 2019). Table 4.1 summarizes some studies on the removal capacities of several organic pollutants using different LDH-based adsorbents, with surfactants incorporated as interlayer anions.

Most research on the removal of organic pollutants using surfactant-modified LDH materials has focused on Mg-Al as cations and synthetic surfactants as interlayer anions. In the present study, we investigate the use of Ca-Al cations, which have been less extensively studied, along with food-grade surfactants, sodium palmitate, and sodium stearate as interlayer anions. Both surfactants are derived from natural sources and are suitable for human consumption, minimizing the toxicity risks associated with these compounds in potential water treatment applications.

Moreover, sodium palmitate and sodium stearate are safe ingredients with advantageous properties used as surfactants in the manufacture of a wide range of products such as food, cosmetics, and pharmaceuticals. Their safety profiles have been extensively evaluated, ensuring compliance with international standards and regulations; both compounds are recognized as safe for consumption by regulatory agencies such as the U.S. Food and Drug Administration (FDA) and the European Food Safety Authority (EFSA) (Burnett, 2019; Saraswat, 2023).

Tableau 4.1 Removal capacities of organic pollutants by inorganic LDHs and surfactant-modified LDH-based adsorbents

Pollutant	Cations	Interlayer anion	Removal capacity (mg g ⁻¹)		Reference
			Inorganic LDH	Modified LDH	
Carbetamide	Mg-Al	DDS	0.0	213	Bruna et al., 2006
Metamitron			10.0	97.1	
Naphtalene	Mg-Fe		0.5	2.0	Ruan et al., 2013
Nitrobenzene			2.5	7.0	
Acetophenone			1.5	3.0	
Aniline			1.3	2.1	
2,4,5-Trichlorophenol	Mg-Al	SDBS	25.0	150	Zaghouan-Boudiaf et al., 2011
1,2,4-Trichlorobenzene		SOBS	0.0	2.2	You et al., 2002
1,1,1-Trichloroethane			0.0	4.0	
1,2,4-Trichlorobenzene		SOS	0.0	2.0	
1,1,1-Trichloroethane			0.0	2.5	
Methylene blue		Co-Al	RL	ND	54.0
Reactive orange 16	ND			53.0	

Additionally, sodium palmitate and sodium stearate exhibit compatibility with a wide range of compounds and processing conditions as they function effectively across various pH, temperature, and other parameters, making them versatile for diverse

applications (NCBI, 2024b, 2024c). These characteristics make SS and PS interesting surfactants for LDH modification to potentially facilitate their use in treating polluted water while minimizing the risk of toxicity associated with the adsorbent material.

In the present work, modified CaAl-LDH materials were synthesized by the co-precipitation method with anionic surfactants, sodium stearate (SS) and sodium palmitate (PS), at different concentrations as interlayer anions. The LDHs were characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), and energy dispersive spectroscopy (EDS). The inorganic CaAl-LDH and the modified LDHs were compared for the removal of non-ionic pesticides carbaryl and imidacloprid from aqueous solutions.

4.3 Materials and methods

4.3.1 Synthesis of the LDH materials

CaAl-LDH was synthesized by the coprecipitation method according to Saha et al. (2018), by dissolving 32 mmol of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 16 mmol of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ in 250 mL of deionized water with constant stirring under N_2 atmosphere. The pH of the solution was adjusted to 8.5 by dropwise addition of 0.5 mol L^{-1} NaOH solution to obtain a white gelatinous suspension. The gel was allowed to age for 24 hours at room temperature, then it was centrifuged at 3500 rpm for 5 minutes and washed five times with deionized water to separate the precipitate. Finally, the obtained product was dried at 80°C for 12 h.

The modified LDH materials were synthesized by the coprecipitation method under an N_2 atmosphere. 16 mmol of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and 32 mmol of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 250 mL of an aqueous solution containing the surfactants SS or PS, both provided by Sigma-Aldrich, at 5 different concentrations. The following steps were the same as in the CaAl-LDH synthesis procedure. Table 4.2 shows the prepared materials with the sample designations.

Tableau 4.2 Designation of the synthesized LDH materials

Sample name	Intercalated surfactant	Surfactant concentration (mol L ⁻¹)
CaAl-LDH	-	-
LDH-SS1	Sodium stearate	0.0001
LDH-SS2		0.001
LDH-SS3		0.005
LDH-SS4		0.010
LDH-SS5		0.020
LDH-PS1	Sodium palmitate	0.0001
LDH-PS2		0.001
LDH-PS3		0.005
LDH-PS4		0.01
LDH-PS5		0.02

4.3.2 Characterization techniques

The LDH materials were analyzed using X-ray diffraction (XRD) with a diffractometer Empyrean DY-2516 diffractometer equipped with Cu K α irradiation source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). All samples were scanned in the 2θ range 4° - 60° , with a step size of 0.01° . XRD data were analyzed using Panalytical High Score Plus software. The basal spacing was calculated from the peak arising at the (002) plane of each sample according to equation 3.1 (Bragg's equation), where d is the interlayer distance ($\text{\AA}$), λ is the wavelength of the CuK α radiation ($1.5418 \text{ \AA}$), θ is the diffraction angle, and n is the diffraction order. The crystallite size and lattice strain of the LDH materials were determined from the (002) reflection of each sample using the Scherrer equation (Eqs. 3.2 and 3.3).

The particle morphology of the LDH materials was analyzed using a Hitachi SU-8230 field emission scanning electron microscope (FESEM). Additionally, the elemental composition of the samples was determined through energy dispersive spectroscopy (EDS) attached to the FESEM. Prior to analysis, the samples were coated with platinum (Pt) under argon gas using a Q150T sputter coater.

4.3.3 Pesticide removal from aqueous solution

Pure analytical carbaryl (naphthalen-1-yl *N*-methylcarbamate) and imidacloprid ((*NE*)-*N*-[1-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]imidazolidin-2-ylidene]nitramide) were supplied by Sigma-Aldrich. Elimination of carbaryl and imidacloprid from aqueous solutions, both at an initial concentration of 50 mg L⁻¹ were studied separately. Pesticide removal by the modified materials was compared to that of the unmodified inorganic form of the LDH. Pesticide solutions without adsorbents were used as controls to ensure that pesticide concentrations remained constant over time. Pesticide concentrations were quantified using a Cary 60 UV-Vis Spectrophotometer by measuring absorbance at $\lambda=280$ nm for carbaryl and $\lambda=270$ nm for imidacloprid. Calibration curves were first performed showing good linearity ($R^2=0.988$ for carbaryl and $R^2=0.984$ for imidacloprid) from 5 mg L⁻¹ to 80 mg L⁻¹.

Eleven flasks, each containing 50 mL of carbaryl aqueous solution at a concentration of 50 mg L⁻¹ were prepared by adding 0.25 g of each LDH material separately. Reactors were kept under constant magnetic stirring. Aliquots of the mixtures were sampled at different times for 72 h and centrifuged at 3500 rpm for 10 minutes to remove the adsorbent material and the retained pesticide. The supernatant was then analyzed by UV-vis absorbance to measure the pesticide concentration remaining free in solution. The same procedure was repeated to study imidacloprid elimination by the LDH materials. All experimental runs were performed in triplicate for accuracy and reproducibility. Pesticide removal was calculated using equation 3.4.

4.4 Results and discussions

4.4.1 Characterization of the LDH materials

XRD patterns

The powder X-ray diffraction (XRD) pattern of CaAl-LDH, LDH-PS4 and LDH-SS5 are shown in Figure 4.2. The characterization figures focus on the modified LDH samples, LDH-PS4 and LDH-SS5, as they demonstrate better overall performance in pesticide removal, as discussed later in this work.

The basal spacing (d_{002}) of 8.62 Å in the inorganic material corresponds to the (002) diffraction peak of CaAl-LDH (JCPDS 04-012-4448) in the database of the International Center for Diffraction Data (ICDD) with a chemical formula of $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$. This confirms the main phase of CaAl-LDH with NO_3^- interlayer anion and a well-formed crystalline layered structure.

Meanwhile, the 002 peaks of LDH-PS4 and LDH-SS5, modified with PS concentration of 0.01 mol L⁻¹, and SS concentration of 0.02 mol L⁻¹ respectively, have an increase in the basal spacing from 8.62 Å in CaAl-LDH to 8.75 Å in LDH-PS4 and 9.52 Å in LDH-SS5. This indicates an increase in the interlayer spacing of the modified LDHs achieved by a successful surfactant intercalation.

Additionally, sample LDH-PS4 exhibits strong reflections for the 001 and 002 diffraction planes, indexed for layered clays, indicating a well-crystallized phase and a good double-layer structure similar to the inorganic LDH (Saha et al., 2018). Moreover, a new diffraction peak is observed for both modified LDHs, with d-spacing of 15.02 Å in LDH-PS4 and 16.07 Å in LDH-SS5. This suggests an important change in the layered material structure due to the intercalation of organic molecules, which produce various forms of supramolecular arrangements in the LDH interlayer (Zhang et al., 2012). Layered lattices can adapt to the

geometry of the inserted compound by adjustment of the interlayer separation (Szekeres et al., 2005).

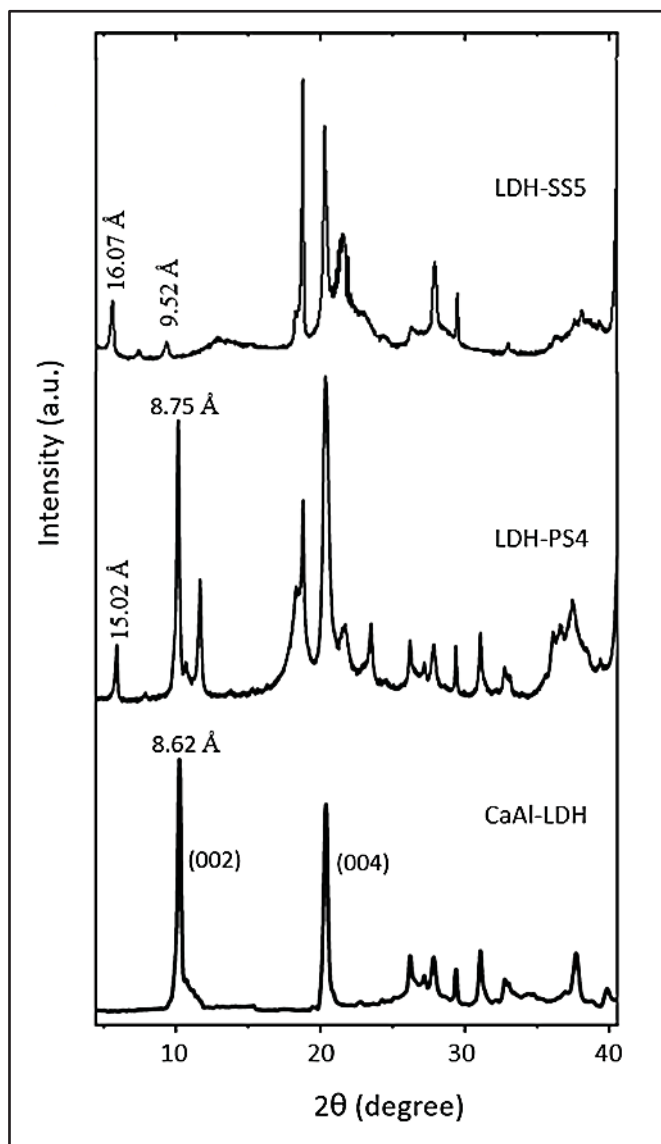


Figure 4.2 XRD pattern of CaAl-LDH, LDH-PS4 and LDH-SS5

Overall, at higher surfactant concentrations of 0.01 mol L^{-1} and 0.02 mol L^{-1} used in the LDH modification, the 002 peak exhibit an increase in basal spacing, and a well-formed double-layered structure. However, at lower concentrations, the intensity of the 002 reflection greatly decreased, suggesting notable structural changes and reduced crystallinity. Table 4.3 presents

the basal spacing at the 002 reflection for LDH materials modified with higher surfactant concentrations.

Tableau 4.3 Basal spacing at the (002) diffraction peaks in XRD patterns for the LDH materials

Sample	Basal spacing (Å)
CaAl-LDH	8.62
LDH-PS4	8.75
LDH-PS5	9.05
LDH-SS4	9.52
LDH-SS5	9.62

Calculated by the Scherrer formula (Eq. 3.2 and 3.3), Table 4.4 shows the crystallite size and lattice strain of CaAl-LDH, LDH-PS4 and LDH-SS5. The inorganic LDH and the LDH modified with PS exhibit similar crystallite sizes. In contrast, the LDH modified with SS shows a slightly increased crystallite size. Additionally, microstrain increases following surfactant modification.

Tableau 4.4 Crystallite size and lattice strain of LDH materials determined by the Scherrer formula

Product	Crystallite size (nm)	Lattice strain (%)
CaAl-LDH	31.21	0.00563
LDH-PS4	30.16	0.01301
LDH-SS5	39.69	0.01230

Morphology

Figure 4.3 exhibits the FESEM images of CaAl-LDH (a), LDH-SS5 (b) and LDH-PS4 (c, d). Figure 4.3a shows the typical “sand rose” arrangement of LDH materials (Adachi-Pagano, Forano & Besse, 2000). After surfactant modification, samples LDH-PS4 and LDH-SS5 are comprised of flake-like crystals, as shown in Figures 4.3b, 4.3c and 4.3d. The crystalline particles have a few nm thicknesses and a lateral distance of the order of μm which is the characteristic feature of layered materials (Nhlapo et al., 2007; Shamitha, Mahendran & Anandhan, 2019). Additionally, LDH-SS5 exhibits a slightly larger particle size than LDH-PS4.

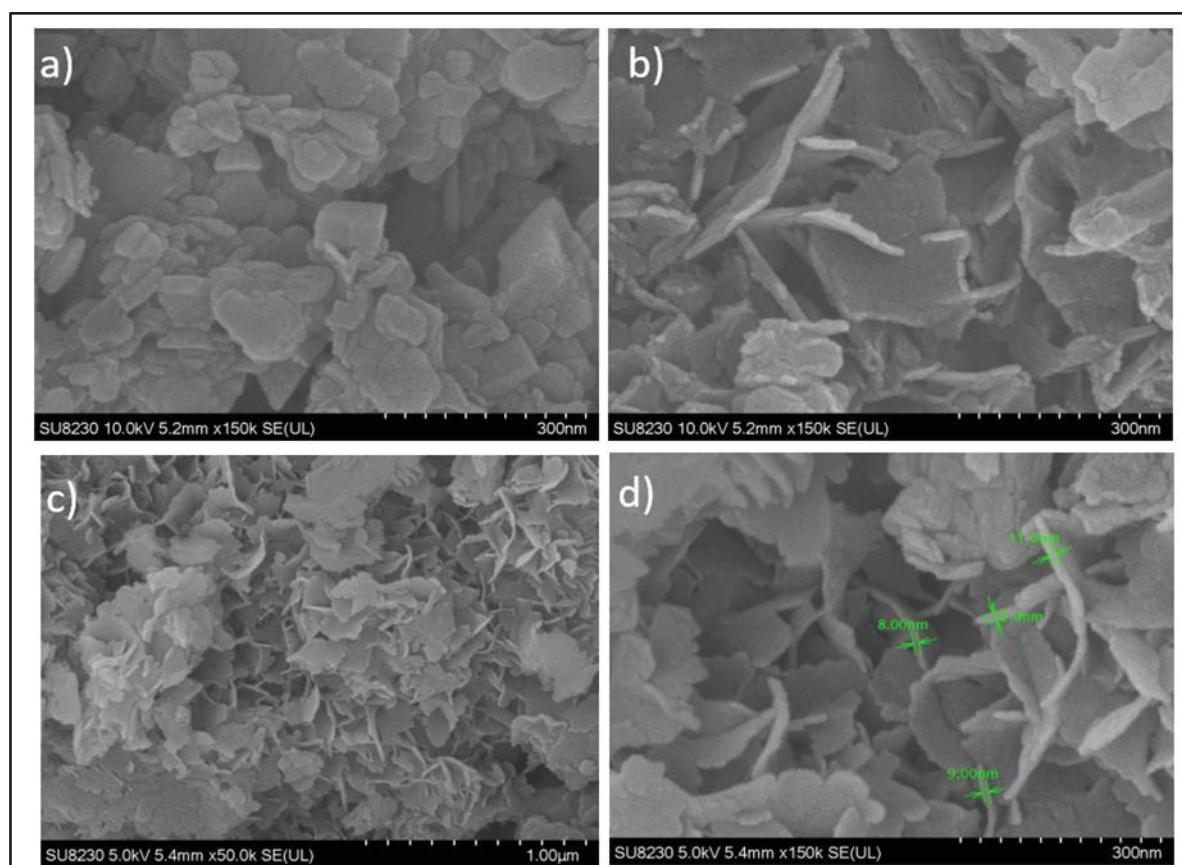


Figure 4.3 FESEM images show: a) the “sand rose” morphology of CaAl-LDH; b) the flake-like morphology of LDH-SS4; and c), d) the flake-like morphology of LDH-PS4 crystallites at different magnifications

Elemental composition

The EDS analysis of LDH-PS4 is shown in Figure 4.4, comprising the component elements of Ca, Al, O, and C. Figures 4.4a and 4.4b respectively show a homogeneous distribution of Al and Ca in the sample, confirming the presence of the modified LDH. In addition, C and O signals occurring in the EDS spectra are due to the insertion of the organic surfactant PS ($C_{16}H_{31}NaO_2$) into the LDH structure. The composition of LDH-SS5, consisting of Ca, Al, O and C was also confirmed by EDS analysis.

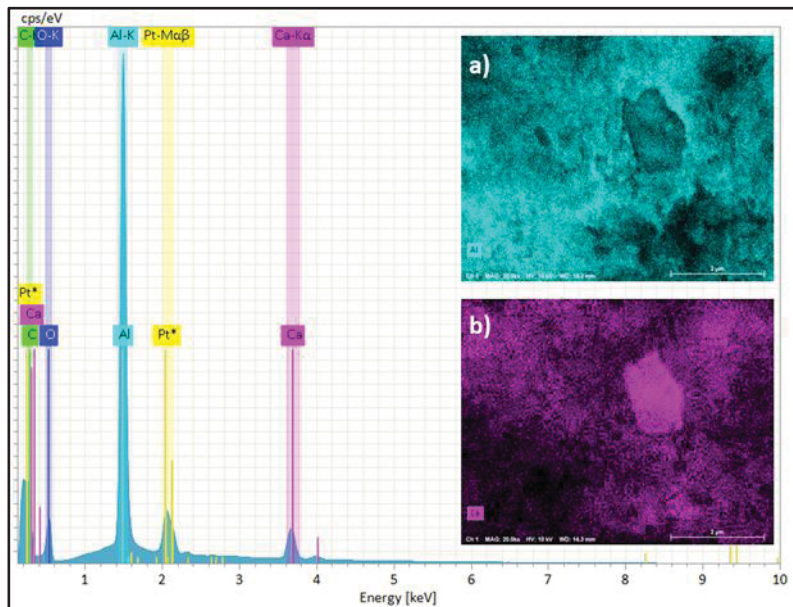


Figure 4.4 Energy dispersive spectroscopy analysis (EDS) of sample LDH-PS4 showing the component elements of Al, Ca, O and C. Images a) and b) show the elemental distribution of Al and Ca, respectively

4.4.2 Pesticide removal from aqueous solution

As shown in Figure 4.5, each one of the synthesized LDH based materials was able to remove a determined amount of carbaryl from water compared to the control. Sample LDH-PS4 had the highest removal efficiency of 67.1% in 24 h (Fig. 4.8), with carbaryl concentration decreasing from 50 mg L⁻¹ to 16.4 mg L⁻¹ in 72 h. On the other hand, sample LDH-SS4 had the lowest removal efficiency of 21.8% in 24 h with carbaryl concentration in solution decreasing from 50 mg L⁻¹ to 31.9 mg L⁻¹ in 72h. Sample CaAl-LDH had a removal efficiency of carbaryl of 22.3% in 24 h, meaning that after modification of this material with PS at a concentration of 0.01 mol L⁻¹, carbaryl removal efficiency was improved by 300%.

Figure 3.6 illustrates that each of the synthesized LDH-based materials removed a certain amount of imidacloprid from water compared to the control, although to a lesser degree than carbaryl. Sample LDH-PS4 had the highest removal efficiency of 23.9% in 24 h and, imidacloprid concentration was decreased from 50 mg L⁻¹ to 24.4 mg L⁻¹ in 72 h. Meanwhile, sample LDH-PS2 had the lowest removal efficiency of only 4.4% in 24 h and imidacloprid concentration decreased from 50 mg L⁻¹ to 47.52 mg L⁻¹ in 72 h. Sample CaAl-LDH had a removal efficiency of imidacloprid of 7.8% in 24 h, meaning that after modification of this material with PS at a concentration of 0.01 mol L⁻¹, imidacloprid removal efficiency was improved by 304%.

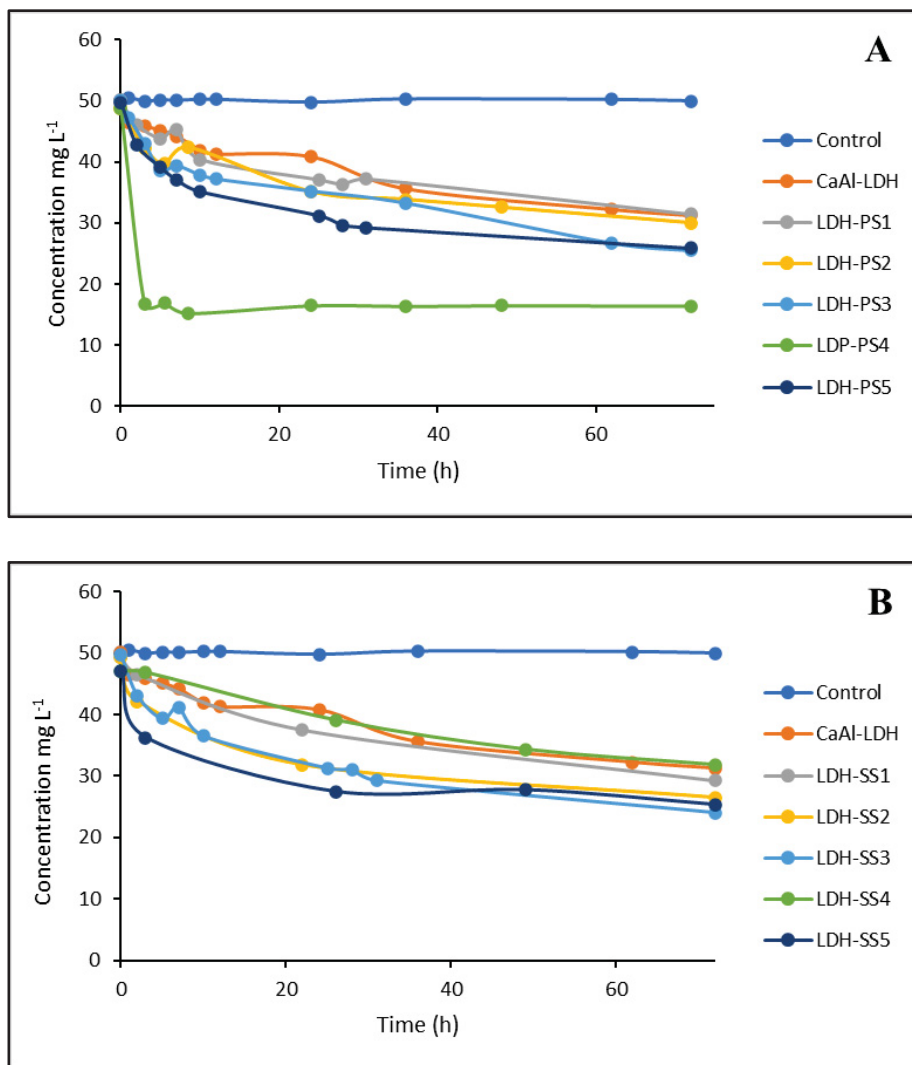


Figure 4.5 Carbaryl removal over time by A) LDH materials modified with SP and B) LDH materials modified with SS

The effect of contact time on the amount of carbaryl and imidacloprid adsorbed by every LDH material was evaluated at an initial pesticide concentration of 50 mg L^{-1} as shown in Figure 4.7. The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were evaluated. The agreement between the experimental data and the model-predicted values was determined by means of the correlation coefficients R^2 . The experimental uptake values ($q_{e,\text{exp}}$) and the kinetic parameters for the adsorption of carbaryl and imidacloprid onto each LDH material are presented in Tables 4.5 and 4.6, respectively.

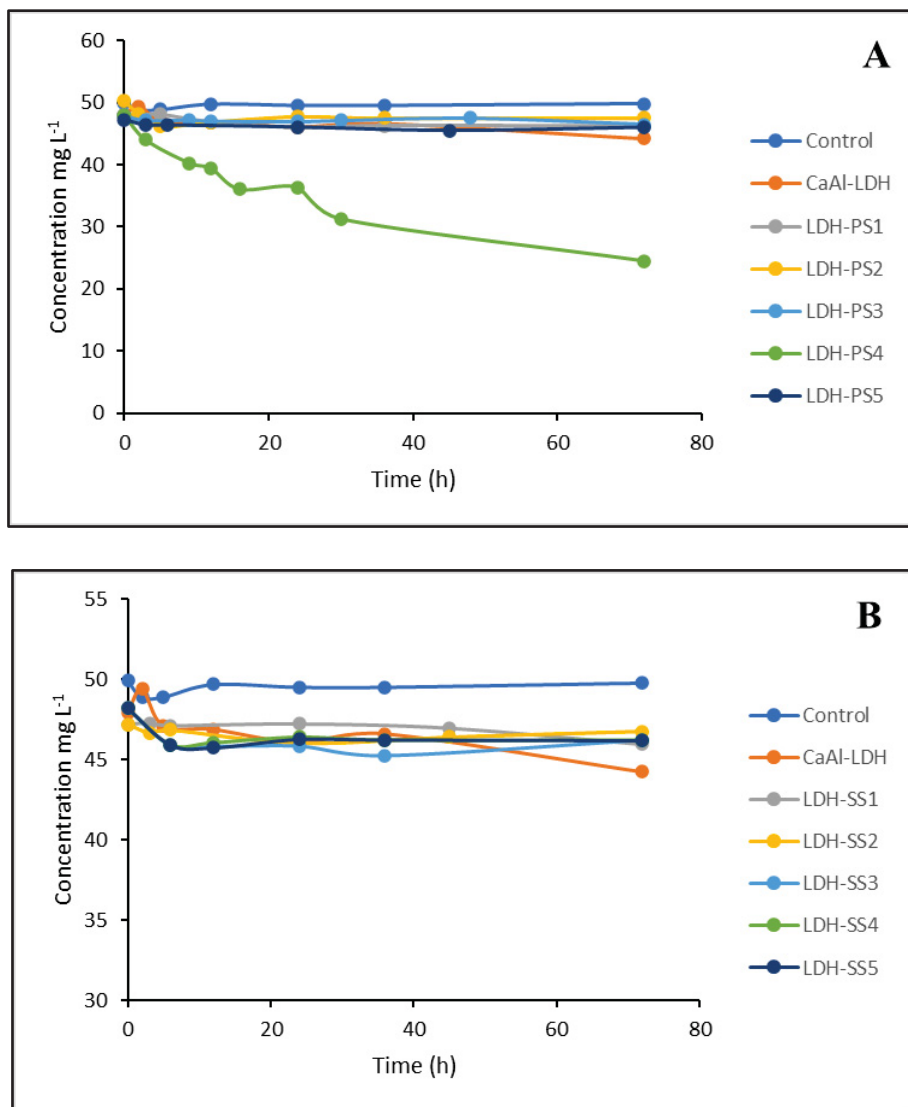


Figure 4.6 Imidacloprid removal by by A) LDH materials modified with SP and B) LDH materials modified with SS

The highest pesticide uptake was achieved by LDH-PS4, with $q_{e,\text{exp}} = 6.72$ mg of carbaryl per gram of adsorbent (Fig. 4.7A). The adsorption of carbaryl by LDH-PS4 occurred quickly; the maximum adsorption of the pollutant was achieved within 2 h after the beginning of the experiments.

The solid-liquid adsorption process comprises three steps: external transfer, intraparticle transfer, and surface adsorption via physical or chemical mechanisms. Pseudo-first-order kinetics, primarily involving the first two steps, assumes a high initial adsorbate concentration relative to available adsorption sites and describes mass transfer or physisorption. In contrast, pseudo-second-order kinetics involves all three steps, incorporating chemisorption and assuming the initial adsorbate concentration is comparable to the available adsorption sites (Benjelloun et al., 2021; Azizian, 2004).

For the adsorption of carbaryl by LDH-PS4, both models provided a good fit to the experimental data (Table 4.5). Additionally, the calculated value q_e closely matched the experimental value $q_{e,exp}$. Moreover, k_1 and k_2 values are higher for this sample due to the fast adsorption rate of carbaryl, which allows it to reach equilibrium quickly.

Regarding the adsorption of imidacloprid, the highest pesticide uptake was also achieved by LDH-PS4, with $q_{e,exp} = 2.73$ mg of imidacloprid per gram of adsorbent (Fig. 4.7C). The R^2 values, indicate that the pseudo-second order model provides a better fit. Similarly, the calculated value q_e , is in good agreement with the experimental $q_{e,exp}$ value (Table 4.6). For instance, Jain et al. (2017) reported that the adsorption kinetics of imidacloprid on organobentonites had a better fit to the pseudo-second-order model as well.

For the LDHs modified with SS, the sample with the best overall removal capacity is LDH-SS5, achieving a $q_{e,exp}$ value of 4.51 mg g^{-1} for carbaryl and 0.75 mg g^{-1} for imidacloprid. Although LDH-SS5 did not exhibit the highest uptake capacity for imidacloprid, it performed better in terms of the quicker time to reach equilibrium, which is crucial since fast sorption rates are preferable for the practical application of organo-LDHs in polluted water treatment at water treatment sites (Zhang et al., 2019).

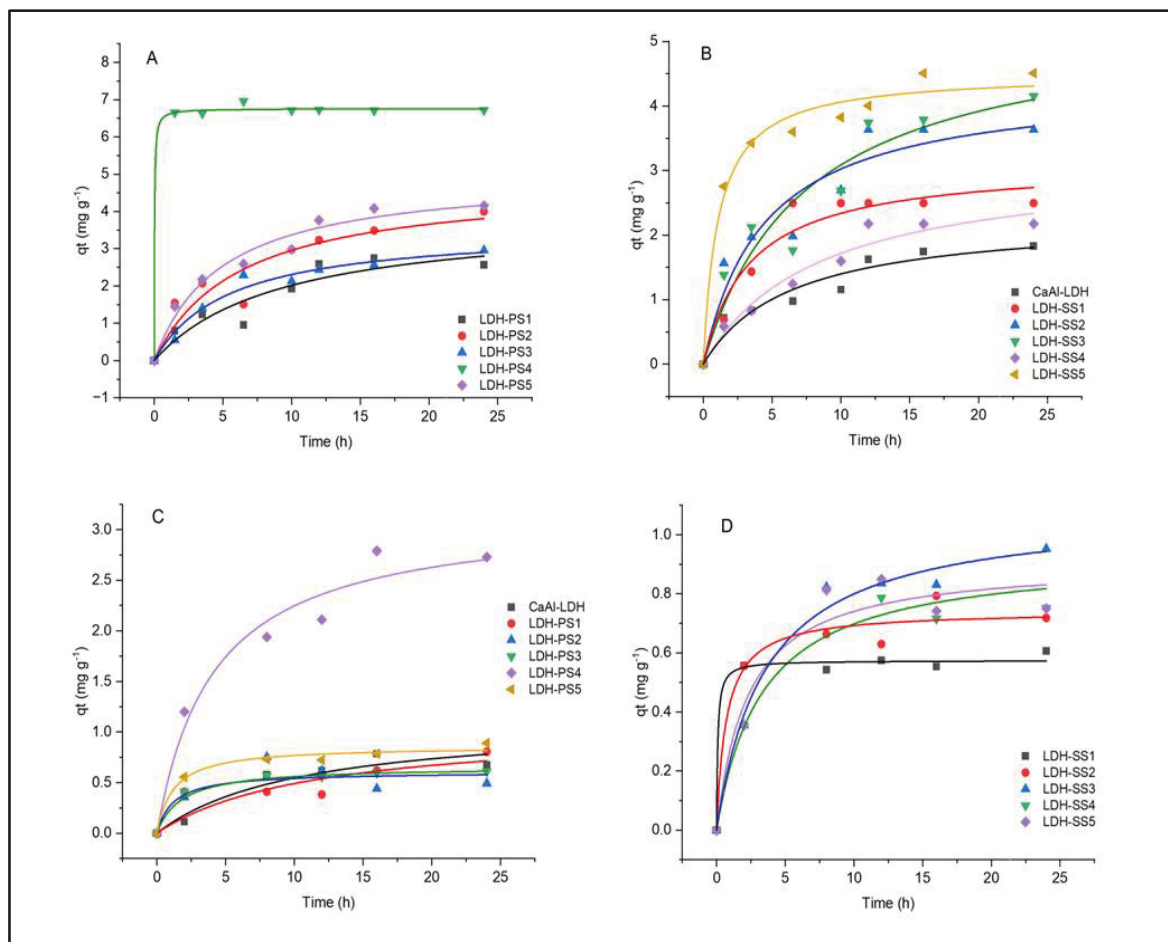


Figure 4.7 Adsorption kinetics of A) carbaryl by sodium palmitate modified CaAl-LDHs; B) carbaryl by sodium stearate modified CaAl-LDHs; C) imidacloprid by sodium palmitate modified CaAl-LDHs and D) imidacloprid by sodium stearate modified CaAl-LDHs

According to the results, the sorption efficiency of carbaryl and imidacloprid by the surfactant-modified LDH materials does not increase linearly with respect to the concentrations of PS and SS utilized in the synthesis process, as depicted in Figure 4.8. Moreover, LDH-PS4 demonstrated the highest removal efficiency for both pesticides, achieving 67.1% for carbaryl and 23.9% for imidacloprid. On the other side, LDH-SS5 exhibited a significant removal efficiency for carbaryl at 45.1%, and a lower efficiency of 7.4% for imidacloprid.

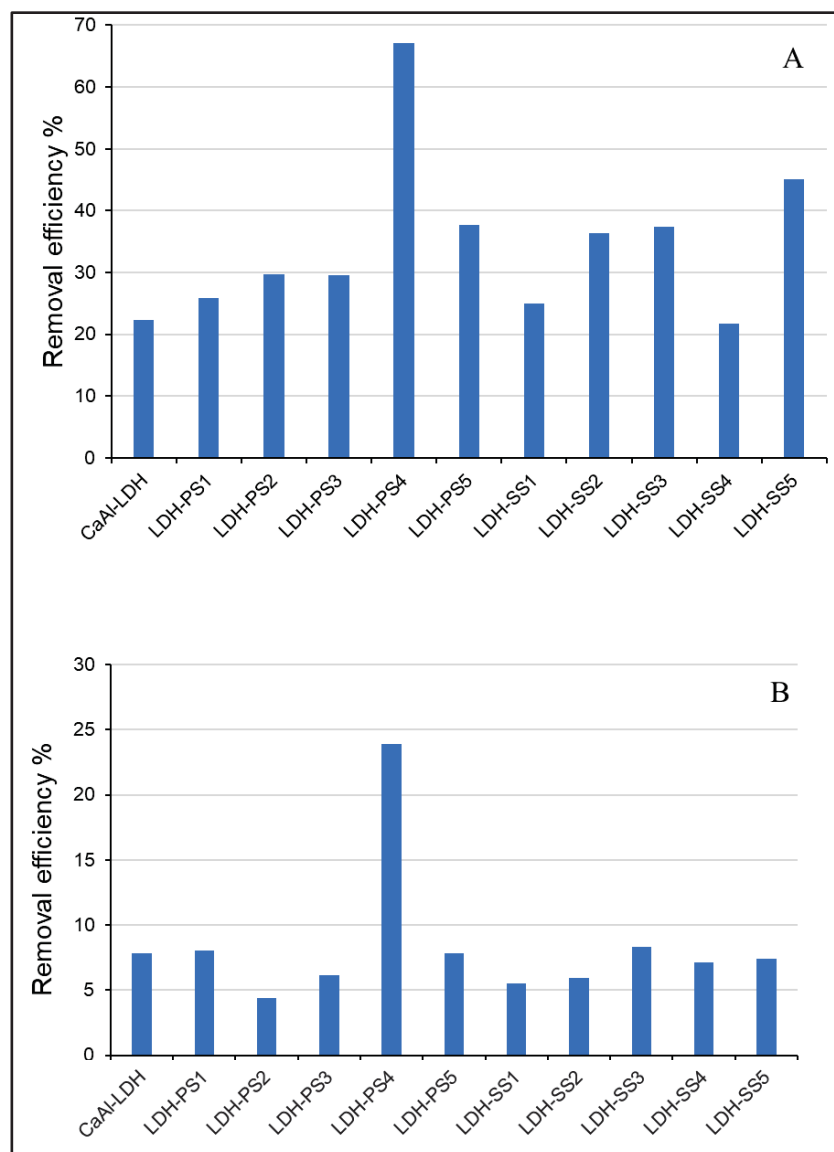


Figure 4.8 Pesticide removal efficiency by the LDH materials in 24h. A) Carbaryl; B) Imidacloprid

Furthermore, LDH-SS4 exhibited the lowest removal efficiency of carbaryl. As shown in Table 4.3, its basal spacing (d_{002}) had the largest increase, from 8.62 Å to 9.62 Å, compared to 8.75 Å in LDH-PS4. Similarly, LDH-SS5 and LDH-PS5, which also exhibited larger basal spacing at the (002) reflection than LDH-PS4, had lower removal efficiencies for both pesticides than LDH-PS4. This suggests that at higher concentration of surfactant used in the synthesis, an excessive interlayer space was produced, creating an inadequate space for the pollutant

molecules to be retained, thus decreasing the sorption capacity of the material. Furthermore, an excessive concentration of surfactant molecules may occupy a disproportionate number of adsorption sites, thereby reducing the material's overall efficiency in removing pollutants.

Tableau 4.5 Kinetic parameters for carbaryl adsorption

		Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
Product	$q_{e,exp}$	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
CaAl-LDH	1.83	2.09	0.096	0.946	2.28	0.068	0.924
LDH-SS1	2.50	2.76	0.169	0.929	3.11	0.095	0.945
LDH-SS2	3.63	3.99	0.125	0.925	4.36	0.051	0.917
LDH-SS3	3.74	4.81	0.090	0.919	5.35	0.025	0.908
LDH-SS4	2.18	2.66	0.092	0.936	3.14	0.038	0.959
LDH-SS5	4.51	4.29	0.287	0.976	4.50	0.202	0.981
LDH-PS1	2.59	2.92	0.119	0.887	3.88	0.027	0.884
LDH-PS2	3.23	3.95	0.140	0.861	4.79	0.033	0.883
LDH-PS3	2.44	2.80	0.188	0.969	3.55	0.051	0.971
LDH-PS4	6.72	6.74	2.880	0.998	6.77	6.127	0.998
LDH-PS5	3.77	4.11	0.183	0.956	5.01	0.041	0.976
q_e (mg g ⁻¹); k_1 (min ⁻¹); k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)							

For instance, Zhang et al. (2019) found that with increasingly high surfactant concentration (sodium dodecyl sulfonate), the laminar structure of a modified MgAl-LDH gradually disappeared. In addition, the surface areas of the material decreased due to the hindrance of the exposed surface of the LDH by the incorporated surfactant. Even though, in this study, the authors determined that the sorption efficiency of phenanthrene and pyrene by the modified LDHs increased almost linearly with the increase of SDS concentration used in the LDH modification. However, they concluded that partitioning dominated the sorption process rather than adsorption.

Tableau 4.6 Kinetic parameters for imidacloprid adsorption

		Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
Product	$q_{e,exp}$	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
CaAL-LDH	0.78	0.80	0.121	0.932	1.12	0.085	0.914
LDH-SS1	0.80	0.57	1.256	0.991	0.57	20.325	0.992
LDH-SS2	0.79	0.70	0.502	0.964	0.74	1.889	0.970
LDH-SS3	0.95	0.94	0.180	0.986	1.19	0.151	0.978
LDH-SS4	0.75	0.79	0.257	0.960	1.08	0.260	0.986
LDH-SS5	0.75	0.81	0.253	0.955	0.90	0.480	0.942
LDH-PS1	0.80	0.94	0.068	0.784	1.06	0.082	0.801
LDH-PS2	0.44	0.57	0.414	0.801	0.61	1.380	0.758
LDH-PS3	0.61	0.59	0.387	0.996	0.66	0.853	0.997
LDH-PS4	2.73	2.67	0.194	0.946	3.16	0.077	0.966
LDH-PS5	0.89	0.78	0.601	0.966	0.86	0.969	0.981
q_e (mg g ⁻¹); k_1 (min ⁻¹); k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)							

Meanwhile, LDHs modified with PS rather than SS demonstrated overall better performance in the adsorption process. LDH-SS5 exhibited a larger crystallite size and greater basal spacing compared to LDH-PS4. This indicates that the nature of the intercalated surfactant plays a crucial role in the adsorption capacity of the material. In this case, the larger molecular size of SS, due to its greater number of carbon atoms in the alkyl chain, results in a more extended molecular structure, which can negatively affect adsorption efficiency.

Balayeva et al. (2019), also obtained a wide basal spacing, increasing from 7.36 Å to 25.21 Å, by intercalating SS at a concentration of 0.3% into CoCr-LDH, due to the solubility of this surfactant in water. On the other hand, Zhang et al. (2012) indicated that the interlayer space in CaAl-LDH increased with the intercalation of sodium dodecyl sulfate, and at higher concentrations of the surfactant the crystalline form of the LDH was reduced and a different layered material was formed.

Conversely, LDH-PS4 has a similar crystallite size to that of CaAl-LDH (table 4.4). Other authors have reported a decrease in the removal of pollutants with the increase of the particle size of LDHs due to a decreased surface area (Kim, et al., 2022), and to a site availability diminution (Rojas, 2016).

Moreover, at lower surfactant concentrations used in the LDHs modification, reduced pesticide removal efficiencies were observed. In the case of LDH-PS2, the uptake of imidacloprid was even lower than that of the unmodified CaAl-LDH. This can be attributed to the lower crystallinity achieved at reduced surfactant concentrations, indicating that crystallinity plays an important role in determining the sorption capacity of the material.

The sorption capacity of LDH materials depends on factors such as the interlayer space, surface area, hydrophobicity, crystalline lattice, and supramolecular structure, among others. These properties are significantly influenced by the chemical nature and concentration of the interlayer anion (Zaghouane-Boudiafa et al, 2011; Chubar et al., 2017).

Clay particles have two different interactions with surfactants; the first one commonly referred to as “adsorption”, which involves the accumulation of the surfactant on the external surfaces of the clay particles; and the second one being “intercalation”, in which the surfactant molecules are reversibly incorporated inside the interlayer space (Moyo, Nhlapo & Focke, 2008; Ruan et al., 2013).

The findings indicate that a PS concentration of 0.01 mol L^{-1} and a SS concentration of 0.02 mol L^{-1} are optimal for the modification of CaAl-LDH, as they facilitate effective intercalation of the surfactant within the interlayer space, and result in enhanced pesticide removal performance. The modification increased the basal spacing and enhanced the hydrophobicity of the material, allowing a better intercalation of non-polar pesticides carbaryl and imidacloprid and improving the sorption of these pollutants.

The above agrees with the two most common mechanisms reported for organic pollutant sorption by LDHs which are external surface adsorption and interlayer anion exchange (Johnston et al., 2021). Anion exchange is a result of the replacement of the interlayer anion with the pollutant molecules present in the aqueous medium. On the other hand, surface adsorption involves the adhesion of the targeted pollutants to the surface of the LDH primarily through electrostatic interactions, which promotes the formation of a molecular or atomic film (Hashim et al., 2016; Zhang et al., 2012). Additionally, hydrophobic interactions take place between the anionic surfactant intercalated in the interlayer space and the pollutants (Zaghouane-Boudiafa et al., 2011).

Moreover, the differences in the removal efficiency of carbaryl and imidacloprid by the modified LDHs is since the adsorption capacity of LDHs also depends on the type and characteristics of the contaminant to be retained (Bruna et al., 2006; Ruan et al., 2013; Zhang et al., 2012).

Carbaryl is a non-ionic organic compound with bipolar characteristics due to its structure consisting of a lipophilic naphthyl moiety and a hydrophilic carbonyl group. This pesticide has a biplanar structure and the thickness of the molecule in the solid-state conformation is 6.54 Å (NCBI, 2023; Sandoz et al., 2000). Being the naphthalene ring the lipophilic part of the molecule, LDH-PS4 and LDH-SS5 have the adequate interlayer space and hydrophobicity to greatly increase carbaryl adsorption compared to the unmodified LDH.

In a similar way, in imidacloprid structure, the imidazolidine nitrogen is partially positively charged and can interact with the anions in LDH-PS4, while the pyridyl part has the function to improve molecular lipophilicity (Kagabu & Matsuno, 1997; NCBI, 2025). The lower removal efficiency of this pesticide in the LDH materials could be attributed to the size and structure of imidacloprid which contains two heterocyclic rings.

Bruna et al. (2006) also reported different removal efficiencies by dodecyl sulfate modified LDH, owing to the differences in the molecular structures of low polarity pesticides carbamate and metolachlor.

Conversely, the rest of the synthesized samples exhibited lower efficiency in removing both pesticides compared to LDH-PS4 and LDH-SS5. This indicates that the surfactant concentrations used in the synthesis process were less adequate. As a result, carbaryl and imidacloprid were less likely to be included within the interlayer space, and the sorption capacity of the materials was less effective.

Furthermore, the adsorption of carbaryl and imidacloprid on LDH materials has not been extensively studied. Therefore, Table 4.7 compares the adsorption capacities of LDH-PS4 and LDH-SS5 for carbaryl and imidacloprid with other clay and mineral-based adsorbents reported in the literature.

The results of this study reveal that both LDH-PS4 and LDH-SS5 are effective for carbaryl removal from water, with LDH-PS4 also demonstrating suitability for imidacloprid removal. Future research will focus on detailed adsorption studies on these materials to achieve a better understanding of the sorption mechanisms and to determine their applications as adsorbents for removing carbaryl and imidacloprid from contaminated waters.

Tableau 4.7 Adsorption of carbaryl and imidacloprid by LDH-PS4 and LDH-SS5 compared to other clay and mineral adsorbents

Adsorbent	Pesticide	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Reference
LDH-PS4	Carbaryl	6.72	This work
LDH-SS5		4.51	
Montmorillonite		3.70	Chen et al. 2009
Kaolinite		1.60	
Goethite		2.10	
Bentonite		0.145	Eldurini et al., 2010
Natural clay		3.25	Ouardi et al., 2013
Smectite		3.00	Arroyo et al., 2004
LDH-PS4	Imidacloprid	2.73	This work
LDH-SS5		0.75	
Montmorillonite composite		2.00	Narayanan et al., 2017
Zeolite Y		9.89	De Smedt <i>et al.</i> , 2015
Bentonite		0.18	Jain <i>et al.</i> , 2017
Organobentonite		0.71	
Micelle-clay complex		11.80	Qurie et al., 2021

4.5 Conclusions

CaAl-LDHs containing SS and PS as interlayer anions were synthesized by the co-precipitation method at different surfactant concentrations. The sorption efficiency of carbaryl and imidacloprid by the surfactant modified LDHs does not increase linearly with the concentration of PS and SS used in the synthesis process.

The morphological and interlayer characteristics of CaAl-LDH were modified using natural food-grade surfactants SS and PS, resulting in the development of novel materials; LDH-PS4 with enhanced capabilities for the adsorption of carbaryl and imidacloprid, and LDH-SS5 presenting a significant capacity for carbaryl removal.

CaAl-LDH modified with PS at a concentration of 0.01 mol L^{-1} (LDH-PS4) had the best removal efficiency of carbaryl and imidacloprid from aqueous solutions. This material has an adequate increased interlayer space, a well-crystallized phase, a good double layered structure, and hydrophobic properties, improving its sorption capabilities about three times for both pesticides.

Nevertheless, detailed adsorption studies on these materials are required to achieve a better understanding of the sorption mechanisms and to determine their applications as adsorbents of non-ionic pesticides from contaminated waters.

CHAPITRE 5

ADSORPTION OF CARBARYL AND IMIDACLOPRID ON SODIUM PALMITATE-MODIFIED LAYERED DOUBLE HYDROXIDE

Mariana Acosta-Lopez¹, Robert Hausler¹

¹ Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement, École de technologie supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, H3C1K3, Québec, Canada.

Article soumis pour publication à « *Applied Chem* », décembre 2025.

Les résultats de cet article ont été également présentés sous forme de communication orale publiée dans la revue « *CENIC Ciencias Químicas* ».

Acosta-Lopez, M., Hausler, R., & Bérubé, É. (2025). Remoción de carbaril del agua mediante un hidróxido doble laminar modificado con un tensioactivo de origen natural. *Revista CENIC Ciencias Químicas*, vol. 56.

5.1 Abstract

Water pollution by insecticides poses significant risks to ecosystems, pollinators, and human health. The development of sustainable solutions to address this environmental challenge is of utmost significance. In this study, a surfactant-modified layered double hydroxide (LDH) was synthesized using the co-precipitation method and evaluated as an adsorbent for removing carbaryl and imidacloprid from water. The material, denoted as CaAl-PS-LDH, consists of Ca and Al in the main layers, with sodium palmitate (PS) as the interlayer anion. This combination of cations and a natural, food-grade surfactant ensures environmental compatibility and reduces toxicity risks. The adsorbent was characterized by X-ray diffraction, field-emission scanning electron microscopy, energy dispersive spectroscopy, and Fourier transform infrared spectroscopy. The novel material showed an increase in basal spacing from 8.62 Å in the inorganic LDH to 15.02 Å in the organo-LDH. A possible orientation of PS anions within the CaAl-PS-LDH structure was proposed. The uptake of carbaryl and imidacloprid by CaAl-PS-LDH was approximately four times higher than that of the inorganic LDH, demonstrating that

PS modification significantly enhances the adsorption capacity. A kinetic study was conducted to evaluate the effects of contact time, initial pesticide concentration, adsorbent dosage, pH, and temperature on adsorption performance. Results suggest physical and chemical adsorption processes, mainly driven by hydrophobic and polar interactions between the pollutants and the adsorbent. The adsorption of carbaryl and imidacloprid onto LDH materials has not been previously studied. Comparisons with other clay and mineral adsorbents indicate that CaAl-PS-LDH is a suitable and safe option for water treatment applications.

5.2 Introduction

Pesticides are widely used in agriculture to improve crop yields; however, they often disperse into the environment through various mechanisms, such as filtration, volatilization, evaporation, and runoff into water sources. Along with their excessive global use, this has led to the contamination of water, soil, and air, resulting in numerous negative impacts on both the environment and human health. Due to their toxicity, stability, persistence, and potential for bioaccumulation, these compounds are classified as emerging pollutants. Moreover, prolonged exposure to pesticide residues in drinking water can lead to both acute and chronic health problems (Hussain & Asi, 2007; Lew et al., 2009; Rad et al., 2022; Rani et al., 2021).

Carbaryl and imidacloprid are hazardous water pollutants with negative environmental and human health effects. Both compounds have been detected globally in numerous water sources. Of special concern is their high toxicity to bees and other essential pollinators (Gunasekara et al., 2008; Van Dijk et al., 2013). Therefore, the development of effective and sustainable methods to remove these pollutants from water is essential for safeguarding public health and preserving the environment (Rajmohan et al., 2020).

Carbaryl is a synthetic, broad-spectrum insecticide in the N-methylcarbamate group, classified by the U.S. Environmental Protection Agency (USEPA) as a Category II toxic with moderate environmental persistence. It acts as an acetylcholinesterase inhibitor and is a suspected endocrine disruptor commonly used on a variety of crops for several decades. Imidacloprid,

on the other hand, is a widely used, persistent neonicotinoid insecticide that acts systemically as a neuro-active agent. It is effective on various crops and is also used for pest control, seed treatment, termite management, and flea control (USEPA, 2025; De Smedt et al., 2015; Bejarano-Gonzalez, 2017).

In this regard, researchers worldwide have shown growing interest in layered double hydroxides (LDHs) due to their potential applications as adsorbents in water treatment. LDHs represent a versatile class of natural and synthetic materials, often known as anionic clays, hydrotalcites, or hydrotalcite-like materials. These compounds are characterized by the formula: $[M_{(1-x)}^{(2+)} M_x^{(3+)}(OH)_2]_x + [An^-]_{x/n} \cdot mH_2O$ (Nuramirah et al., 2021; Theiss et al., 2016).

LDHs have numerous properties that make them suitable for environmental applications. These materials have a unique lamellar structure, where the main octahedral brucite-like layers contain two types of metallic cations. The positive charges in these layers are balanced by intercalated anions in the interlayer space (Bukhtiyarova, 2018; Mahboobeh et al., 2010; Wang et al., 2005).

LDHs can be modified to effectively remove organic, neutrally charged, and poorly water-soluble contaminants such as carbamate and neonicotinoid pesticides. By incorporating organic anions, such as surfactants, LDHs can be transformed from hydrophilic to hydrophobic, significantly enhancing their capacity to adsorb organic, non-ionic, or low-polarity pollutants (Hashim et al., 2016; Johnston et al., 2021; Moyo et al., 2008; Zhang et al., 2019).

For instance, Ruan et al. (2013) demonstrated that DDS modification of LDHs improves the removal efficiency of naphthalene, nitrobenzene, acetophenone, and aniline compared to the inorganic form of the material. Likewise, Zaghouane-Boudiaf et al. (2011) concluded that MgAl-LDH intercalated with dodecyl benzenesulfonate (SDBS) is more effective than MgAl-CO₃-LDH for the adsorption of 2,4,5-trichlorophenol from aqueous solution. Furthermore, pesticides carbetamide and metamitron are better adsorbed on modified hydrotalcite with

dodecyl sulphate (DDS) than on the inorganic LDH (Bruna et al., 2006). Moreover, Kheradmand et al. (2022), determined that methylene blue and reactive orange 16 are efficiently absorbed onto a Rhamnolipid-modified CoAl-LDH.

Most research on the adsorption of emerging pollutants onto surfactant-modified LDHs have primarily focused on Mg-Al cations with synthetic surfactants as interlayer anions. These synthetic surfactants, while commonly used due to their availability and effectiveness, are often artificially produced from non-renewable sources (Moldes et al., 2021). However, as scientific and technological advancements increasingly prioritize green and sustainable chemistry, there is a growing demand for safer, more environmentally friendly alternatives. The development of such sustainable approaches is essential to align with the principles of green chemistry and meet the demands of modern environmental science.

In this context, natural surfactants are attracting significant research interest as bio-based alternatives in several industrial and environmental applications, due to their favorable properties, including low toxicity, biodegradability, chemical stability, and environmental compatibility. Known as biosurfactants, these surface-active compounds are derived from natural sources such as plants, microbes, living cells, marine organisms, fungi, agro-industrial waste, and other types of bio-waste. Specifically, the biocompatibility, low toxicity, and excellent biodegradability of biosurfactants make them suitable for direct use in pharmaceuticals, food, and skincare products. Recently, biosurfactants have become the preferred choice for cosmetic and personal care applications (Begum et al., 2023; Li et al., 2016).

Therefore, this study investigates the synthesis of an LDH structure composed of Ca-Al cations, which has been less extensively explored, along with the use of naturally derived, food-grade surfactant, sodium palmitate, as a modifying agent for the removal of two pesticides from water. This combination of cations and a natural surfactant reduce the toxicity and environmental risks associated with the adsorbent material, making it a safer option for potential water treatment applications.

Sodium palmitate (PS) is a well-established, safe ingredient widely used in the production of food, cosmetics, and pharmaceuticals. Its safety has been rigorously assessed to meet international standards, and it is deemed safe for consumption by regulatory institutions, including the U.S. Food and Drug Administration (FDA) and the European Food Safety Authority (EFSA). Furthermore, PS is highly compatible with a variety of compounds and processing conditions, maintaining stability and functionality across a range of pH levels, temperatures, and other parameters, which makes it versatile for diverse applications (Burnett, 2019; NCBI, 2024b; Saraswat, 2023).

In the present work, an adsorbent material was developed by synthesizing sodium palmitate-modified CaAl-LDH by the co-precipitation method. The material was characterized by X-ray diffraction (XRD), field-emission scanning electron microscopy (FESEM), energy dispersive spectroscopy (EDS), and Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR). The adsorption capabilities of the material were evaluated for the removal of carbaryl and imidacloprid from water. The effects of contact time, initial pesticide concentration, adsorbent dosage, pH, and temperature on adsorption performance were evaluated.

5.3 Materials and methods

5.3.1 Synthesis of the LDH materials

CaAl-LDH was produced using the coprecipitation method as described by Saha et al. (2018). Thirty-two mmol of $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and 16 mmol of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 250 mL of deionized water. The solution was stirred continuously under a nitrogen atmosphere. The pH of the solution was gradually adjusted to 8.5 by adding a 0.5 mol L^{-1} NaOH solution drop by drop, until a white gelatinous suspension was obtained. This mixture was then aged for 24 hours at room temperature. After aging, it was centrifuged and washed five times with deionized water to recover the precipitate. The final product was dried at 80°C for 12 h.

The synthesis of the sodium palmitate-modified LDH also employed the coprecipitation method under a nitrogen atmosphere. Here, 16 mmol of $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ and 32 mmol of

$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ were dissolved in 250 mL of a 0.01 M sodium palmitate aqueous solution. The subsequent steps followed the same procedure as used in the CaAl-LDH synthesis. The material was designated as CaAl-PS-LDH.

5.3.2 Characterization techniques

The LDH materials were studied by X-ray diffraction method (XRD). Powder X-ray diffraction patterns were obtained on an Empyrean DY-2516 diffractometer (Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, United Kingdom) using $\text{Cu K}\alpha$ irradiation source ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). All samples were scanned in the 2θ range 4° - 60° , with a step size of 0.01° . XRD data was analyzed using Panalytical High Score Plus software (Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, United Kingdom).

The basal spacing was calculated from the peak arising at the (002) plane of each sample by means of the Bragg's equation (Eq. 3.1). The crystallite size and lattice strain of the LDH materials were determined from the (002) reflection of each sample using the Scherrer equation (Eqs. 3.2 and 3.3).

Particle morphology of the LDH materials was analyzed on a Hitachi SU-8230 field emission scanning electron microscope (FESEM) (Hitachi High-Technologies Corporation, Tokyo, Japan).

The elemental composition of the samples was determined by energy dispersive spectroscopy (EDS) attached to the FESEM. Samples were coated with platinum under argon gas using a Q150T sputter coater (Quorum Technologies, East Sussex, England).

FT-IR spectra were recorded using a Spectrum Two FT-IR Spectrometer (Perkin Elmer, Waltham, Massachusetts, United States), in the range of 400 – 4000 cm^{-1} with the KBr pellets technique.

5.3.3 Pesticide removal from water

Pure analytical carbaryl (naphthalen-1-yl N-methylcarbamate) and imidacloprid ((NE)-N-[1-[(6-chloropyridin-3-yl)methyl]imidazolidin-2-ylidene]nitramide) were supplied by Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany). The solubility in water of carbaryl and imidacloprid are 110 mg/L at 22 °C and 610 mg/L at 20 °C, respectively.

Kinetic study

Adsorption experiments of carbaryl and imidacloprid from aqueous solutions were performed separately by the batch equilibrium method. Pesticide concentrations were quantified using a Cary 60 UV-Vis spectrophotometer (Agilent, Santa Clara, California, United States) by measuring absorbance at $\lambda=280$ nm for carbaryl and $\lambda=270$ nm for imidacloprid. An amount of adsorbent was dispersed in 50 mL of pesticide solution at a determined concentration and stirred at 100 rpm. After each time of contact, a sample of the solution was removed and centrifuged to determine the pesticide concentration.

The effects of pH, temperature, initial pesticide concentration, and adsorbent dosage were studied. The initial pH was adjusted by adding a few drops of NaOH or HCl solution. The amount of adsorbed pesticide was determined from the initial and final concentrations of carbaryl or imidacloprid in the liquid phases, using equation 3.4. Every adsorption experiment was made by triplicate.

Adsorption isotherms

Adsorption isotherms were performed by the batch equilibration method. Duplicate samples of 50 mL of pesticide solution with varying initial concentrations (5-50 mg L⁻¹) were mixed with a constant amount of CaAl-PS-LDH. The dispersions were shaken at 100 rpm at a constant temperature and constant pH for 120 min. The supernatants were separated by centrifugation to determine the concentration of carbaryl and imidacloprid by UV-vis spectrometry at 280 and 270 nm, respectively.

The quantities of absorbed pesticides were calculated by comparing the contaminants' initial and final concentrations in the solutions. Adsorption isotherms were obtained by plotting the amount of pesticide adsorbed by the adsorbent (Q_e) versus the equilibrium concentration (C_e). Data were fitted to the Freundlich and Langmuir models (Eqs. 3.5 and 3.6).

5.4 Results

5.4.1 Characterization of LDH materials

XRD patterns

Figure 5.1 displays the X-ray diffraction (XRD) pattern for CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH. The inorganic form of the LDH exhibits a basal spacing (d_{002}) of 8.62 Å, which corresponds to the (002) diffraction peak of CaAl-LDH (JCPDS 04-012-4448) in the database of the International Center for Diffraction Data (ICDD). The material is described by the chemical formula: $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{NO}_3)(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_2$. This confirms a main phase consistent with CaAl-LDH with NO_3^- as the interlayer anion and a well-formed crystalline layered structure. After modification with sodium palmitate, new diffraction peaks corresponding to basal spacings of 15.02 Å and 8.75 Å were observed in CaAl-PS-LDH, indicating successful intercalation of the surfactant and the expansion of the interlayer spacing.

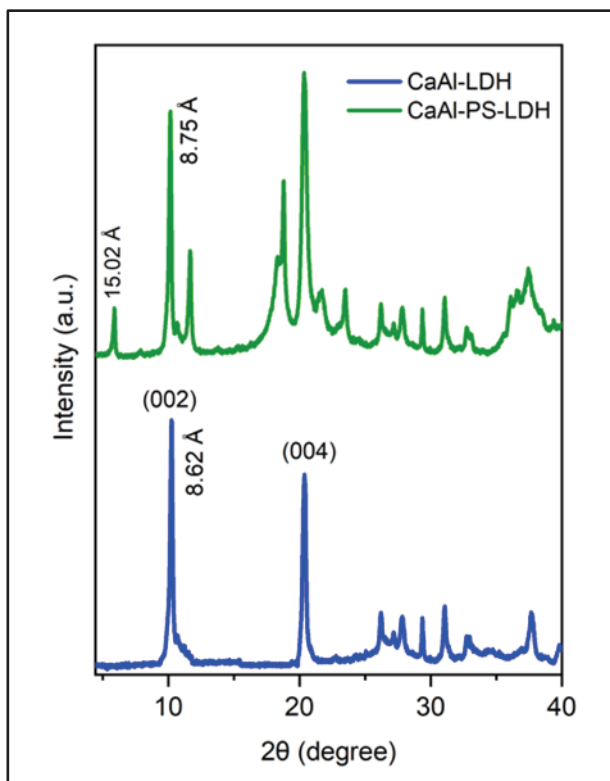


Figure 5.1 XRD pattern of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH

The crystallite size and lattice strain of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH were calculated using the Scherrer formula (Eqs. 3.3 and 3.4). As shown in Table 5.1, both materials exhibited similar crystallite sizes, while the microstrain increased following surfactant modification.

Tableau 5.1 Crystallite size and lattice strain of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH

Product	Crystallite size (nm)	Lattice strain (%)
CaAl-LDH	31.21	0.00563
LDH-PS4	30.16	0.01301

Morphology

Figure 5.2 presents FESEM images of CaAl-LDH (a) and CaAl-PS-LDH (b). In Figure 5.2a, CaAl-LDH displays the typical ‘sand rose’ structure characteristic of LDH materials (Adachi-Pagano et al., 2000). Following surfactant modification, CaAl-PS-LDH (Figure 5.2b) exhibits a flake-like crystalline morphology. These crystals feature a thickness in the nanometer range and lateral dimensions in the micrometer range, which are typical of layered materials (Nhlapo et al., 2007; Shamitha et al., 2019).

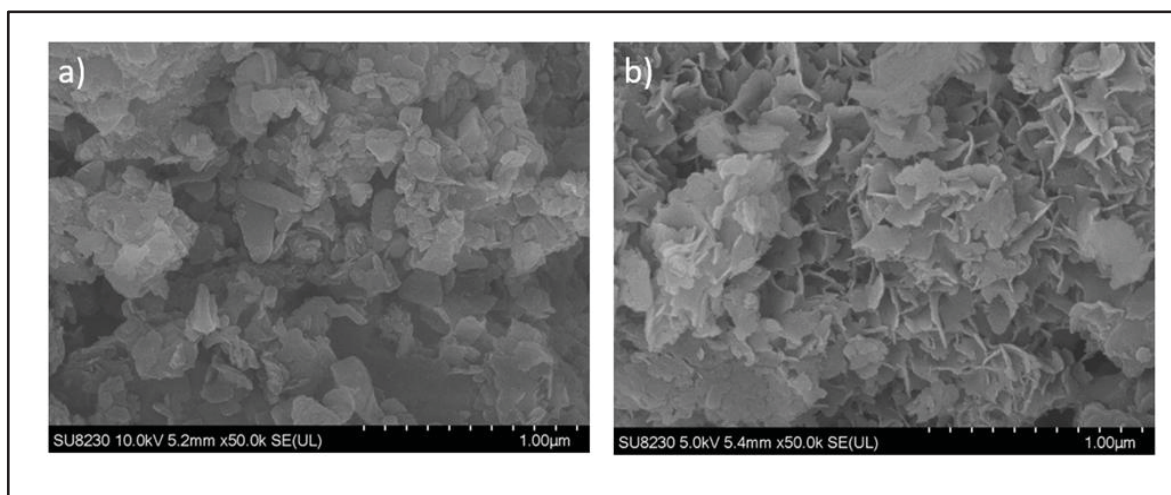


Figure 5.2 FESEM images: a) The “sand rose” morphology of CaAl-LDH. b) The flake-like morphology of CaAl-PS-LDH crystallites

Elemental composition

Figure 5.3 presents the EDS analysis of CaAl-PS-LDH, highlighting the constituent elements Ca, Al, O, and C. Figures 5.3a and 5.3b display a uniform distribution of Al and Ca throughout the sample, confirming the presence of the modified LDH structure. Additionally, the C and O signals in the EDS spectra indicate the successful integration of the organic surfactant PS ($C_{16}H_{31}NaO_2$) into the LDH framework.

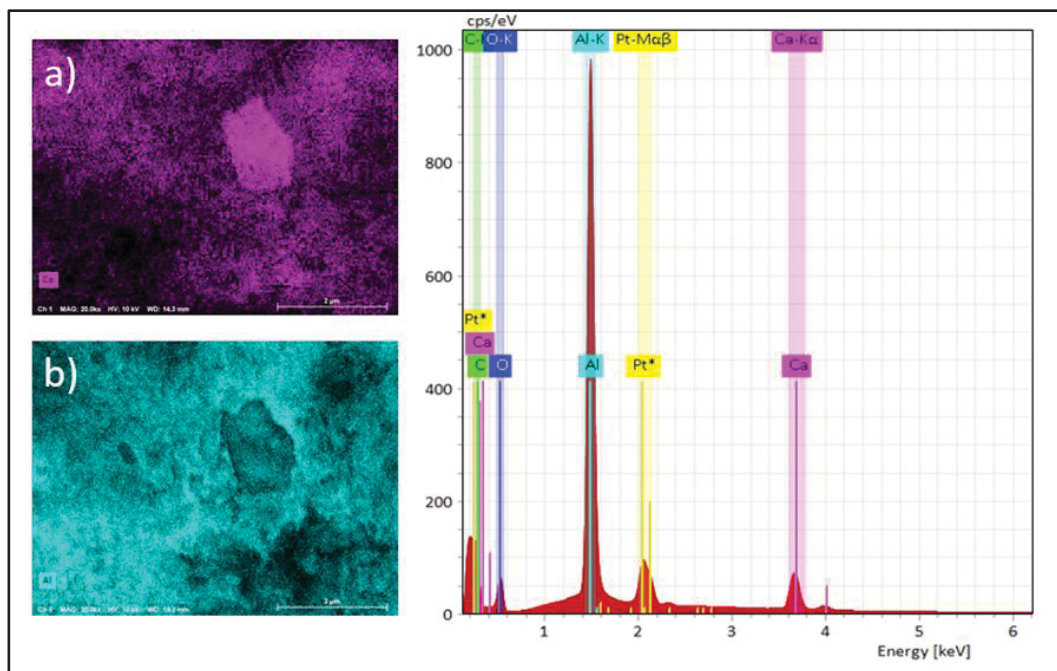


Figure 5.3 Energy dispersive spectroscopy (EDS) analysis of CaAl-PS-LDH reveals the presence of aluminum (Al), calcium (Ca), oxygen (O), and carbon (C). Images a) and b) illustrate the elemental distributions of Ca and Al, respectively

FT-IR analysis

Figure 5.4 shows the FT-IR spectra of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH, highlighting the characteristic vibration bands of LDH materials (Li et al., 2016). In CaAl-LDH the stretching vibration of 1384 cm^{-1} confirms the presence of NO_3^- anions within the interlayer space (Li et al., 2016; Saha et al., 2018).

Both samples exhibit low-intensity bands between 527 cm^{-1} and 781 cm^{-1} , likely attributed to the stretching vibrations of M–O bonds in the LDH layers. Additionally, vibration bands observed in the range of 3400 cm^{-1} to 3600 cm^{-1} correspond to O–H groups in the hydroxide layers of both materials (Saha et al., 2018).

CaAl-PS-LDH features strong peaks at 2850 cm^{-1} and 2918 cm^{-1} , characteristic of C–H stretching vibrations, which are attributed to the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups of the long-chain

palmitate anions (Mahboobeh et al., 2010). Furthermore, bands within the range of 1397 cm^{-1} to 1577 cm^{-1} correspond to the stretching vibrations of $-\text{COO}^-$ and $-\text{COOH}$ groups, indicating the presence of carboxyl functionalities of the modifying surfactant within the interlayer space (Nhlapo et al., 2007).

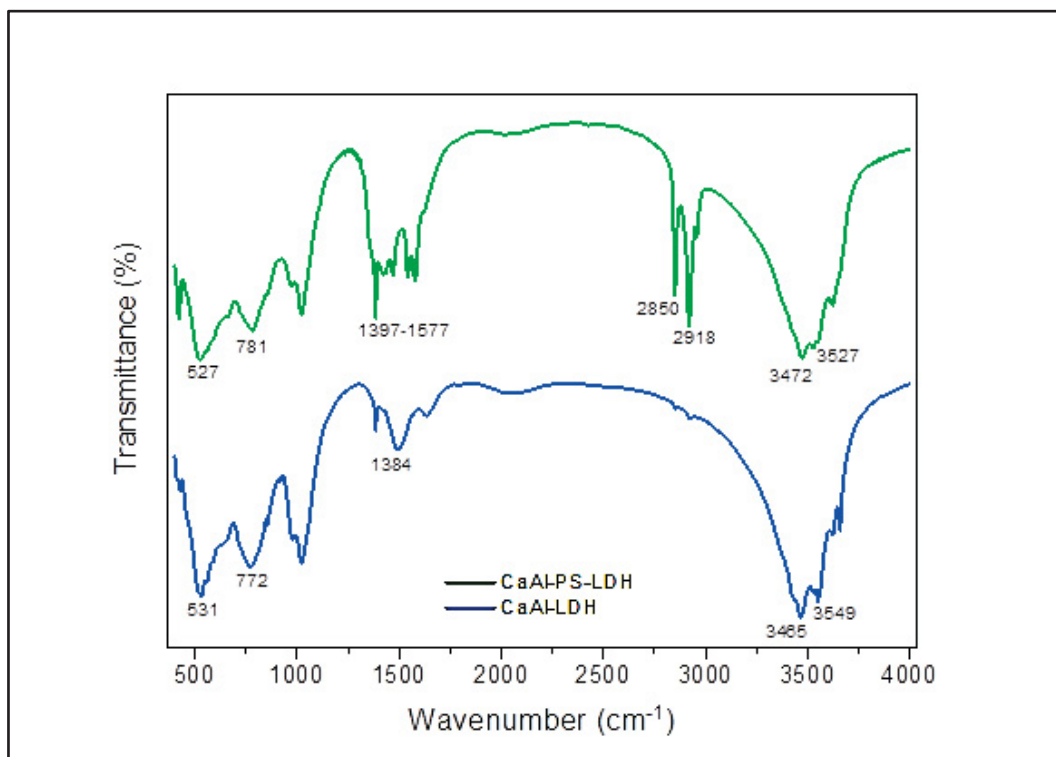


Figure 5.4 FT-IR spectra of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH

5.4.2 Kinetic study

The adsorption rates of carbaryl by the inorganic LDH and CaAl-PS-LDH were compared by measuring the amounts of pesticide absorbed from a solution with an initial carbaryl concentration of 50 mg L^{-1} at various time intervals.

As shown in figure 5.5, the carbaryl uptake by the modified LDH is greater than that of the inorganic form of the material being 6.96 mg g^{-1} for CaAl-PS-LDH and 1.83 mg g^{-1} for CaAl-LDH; equilibrium was reached at 1.5 h and 12 h, respectively.

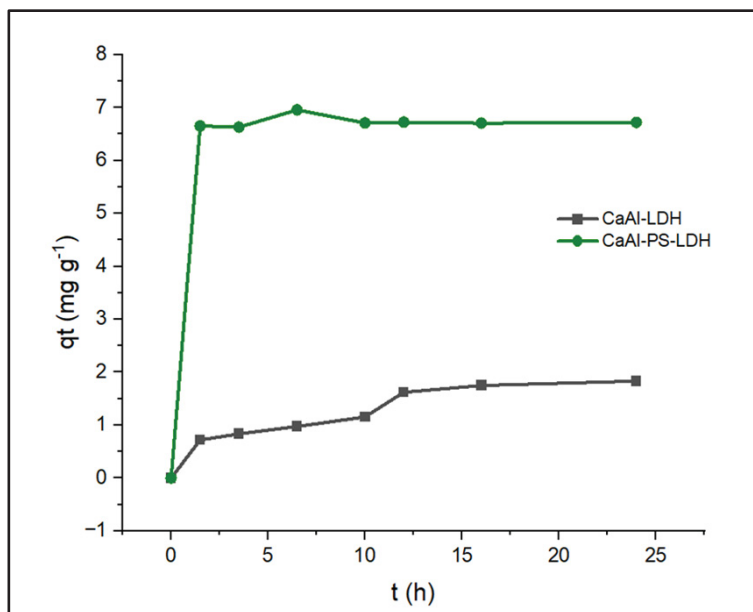


Figure 5.5 Adsorption kinetics of carbaryl by CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH

The effects of pH, temperature, initial pesticide concentration, and adsorbent dosage on the adsorption of carbaryl onto CaAl-PS-LDH were studied. Figure 5.6 illustrates the effect of contact time on the amount of carbaryl absorbed onto CaAl-PS-LDH at various initial pesticide concentrations, ranging from 5 to 50 mg L⁻¹ and an adsorbent mass of 0.25 g. Adsorption occurred rapidly from the beginning of the experiments, with the amount of carbaryl adsorbed increasing over time, reaching equilibrium within 20 to 30 min for all initial concentrations. Moreover, the adsorption capacity at equilibrium increased from 0.56 to 7.44 mg g⁻¹ as the initial carbaryl concentration increased, indicating that the initial concentration plays a significant role in the adsorption of carbaryl onto CaAl-PS-LDH.

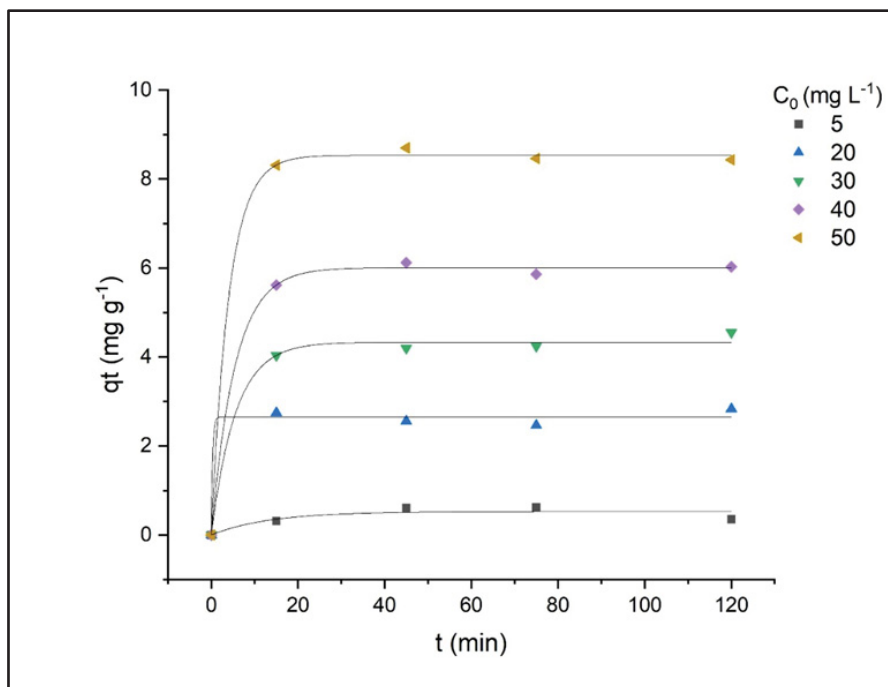


Figure 5.6 Effect of initial concentration of carbaryl
(Adsorbent mass of 0.25 g).

Figure 5.7 illustrates the effect of adsorbent dosage, ranging from 0.1 to 0.5 g, on the adsorption of carbaryl from a solution with an initial concentration of 50 mg L⁻¹. Adsorption increased with agitation time and reached equilibrium faster for solutions with a higher adsorbent mass. Maximum carbaryl adsorption was achieved within 20–30 min at higher adsorbent dosages and 60–80 min at lower dosages. The highest adsorption capacity observed for CaAl-PS-LDH was 16.0 mg g⁻¹ of carbaryl with 0.1 g of adsorbent.

To study the mechanisms involved in the adsorption of carbaryl onto CaAl-PS-LDH, the pseudo-first-order and the pseudo-second-order kinetic models were evaluated. The agreement between experimental data and the model-predicted values was determined by means of the correlation coefficient R^2 .

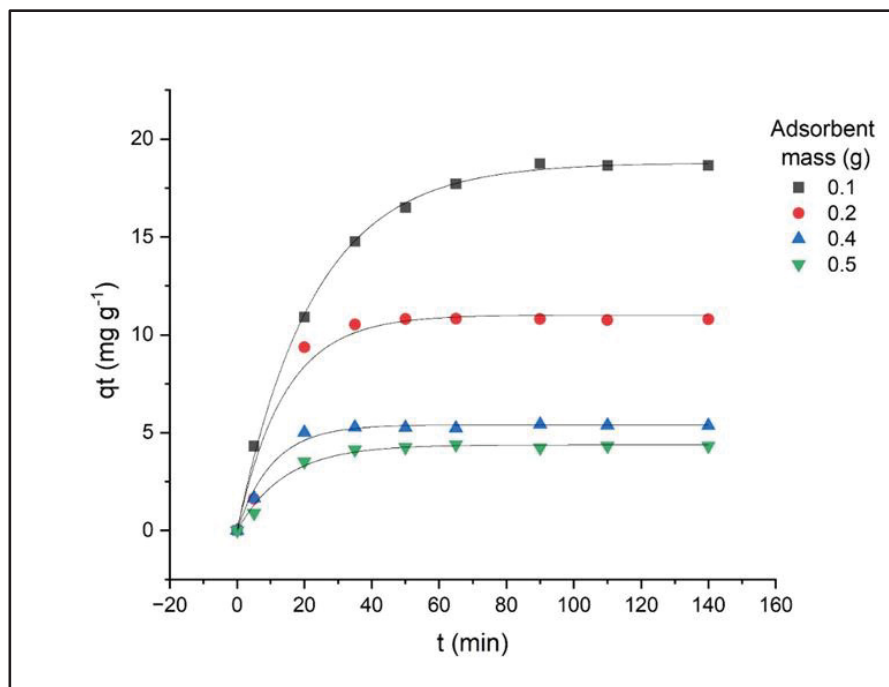


Figure 5.7 Effect of adsorbent mass in the adsorption of carbaryl
(Initial pesticide concentration of 50 mg L⁻¹)

Table 5.2 summarizes the experimental conditions and the kinetic parameters for all the test runs. Both models provided a reasonably good fit to the experimental data; the calculated q_e values aligned well with the experimental $q_{e,exp}$ values. However, a comparison of the correlation coefficients shows that the pseudo-second-order model offers the best overall fit. As shown in Table 5.2, the q_e values and the rate of carbaryl adsorption onto CaAl-PS-LDH remain similar across the evaluated temperature range (288.2-313.2 K), with 313.2K being slightly more effective for carbaryl removal.

The effect of pH on the adsorption of carbaryl onto CaAl-PS-LDH was investigated at pH values of 4.0, 6.0, 7.0, 8.0, and 8.5. Table 5.2 shows that carbaryl uptake ($q_{e,exp}$) increased as the pH increased from 7.0 to 8.0 and then to 8.5. Additionally, uptake also increased as the pH decreased from 6.0 to 4.0, but at a slower rate.

Tableau 5.2 Kinetic model parameters for carbaryl adsorption on CaAl-PS-LDH under different conditions

Adsorption conditions					Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
C ₀	m	pH	T	q _{e,exp}	q _e	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²
5	0.25	6.8	297.2	0.56	0.53	0.074	0.804	0.56	0.258	0.760
10	0.25	6.8	297.2	1.26	4.87	0.002	0.655	7.34	0.002	0.841
20	0.25	6.8	297.2	2.79	2.65	3.295	0.985	2.65	0.001	0.985
30	0.25	6.8	297.2	4.28	4.33	0.178	0.994	4.45	0.134	0.996
40	0.25	6.8	297.2	5.83	6.00	0.182	0.998	6.09	0.138	0.998
50	0.25	6.8	297.2	7.44	8.53	0.245	0.999	8.56	0.325	0.998
50	0.10	6.8	297.2	15.99	18.80	0.044	0.998	22.10	0.002	0.994
50	0.20	6.8	297.2	9.25	11.00	0.071	0.972	12.50	0.007	0.937
50	0.40	6.8	297.2	4.70	5.40	0.095	0.988	5.97	0.021	0.960
50	0.50	6.8	297.2	3.79	4.37	0.070	0.988	4.96	0.018	0.961
25	0.10	4.0	297.2	5.47	5.25	0.951	0.987	5.96	0.011	0.986
25	0.10	6.0	297.2	4.66	4.68	0.038	0.981	5.49	0.008	0.989
25	0.10	8.0	297.2	9.19	8.81	0.140	0.987	9.19	0.037	0.995
25	0.10	8.5	297.2	9.50	8.77	0.138	0.982	9.18	0.034	0.991
25	0.10	6.8	288.2	4.77	4.89	0.034	0.992	5.95	0.006	0.981
25	0.10	6.8	297.2	4.63	4.53	0.022	0.974	5.88	0.003	0.978
25	0.10	6.8	308.2	5.19	5.23	0.044	0.988	6.12	0.008	0.975
25	0.10	6.8	313.2	4.50	4.85	0.053	0.966	5.52	0.012	0.931

C₀(mg L⁻¹); m (g); T (K); q_e (mg g⁻¹); k₁ (min⁻¹); k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)

Similarly, the adsorption rates of imidacloprid by the inorganic LDH and CaAl-PS-LDH were compared by measuring the amounts of pesticide absorbed from a solution with an initial imidacloprid concentration of 50 mg L^{-1} at various time intervals. As shown in Figure 5.8, the imidacloprid uptake by the modified LDH is higher than that of the inorganic form of the material, being 2.7 mg g^{-1} for CaAl-PS-LDH and 0.7 mg g^{-1} for CaAl-LDH.

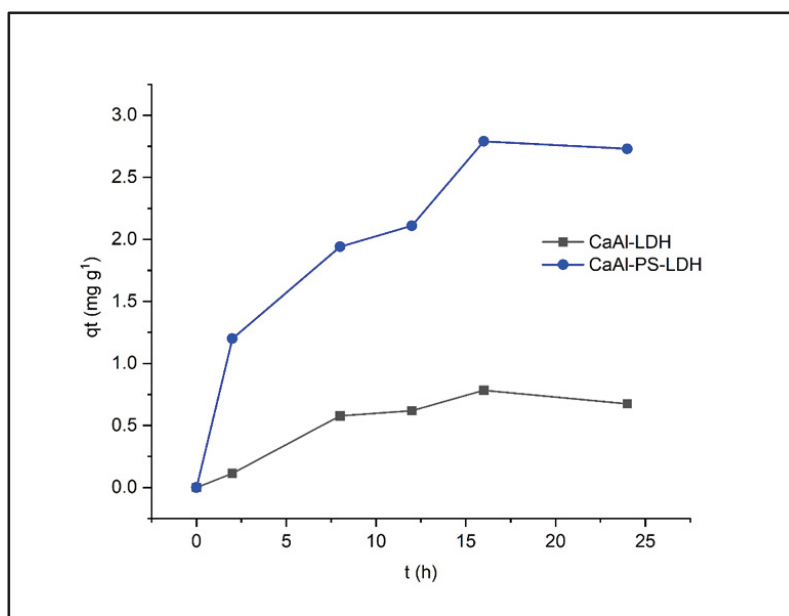


Figure 5.8 Adsorption kinetics of imidacloprid by CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH

The influence of pH, temperature, initial pesticide concentration, and adsorbent dosage on the adsorption behavior of imidacloprid onto CaAl-PS-LDH was investigated. Figure 5.9 presents the effect of contact time on imidacloprid adsorption onto CaAl-PS-LDH at various initial concentrations, ranging from 5 to 50 mg L^{-1} , with an adsorbent dosage of 0.25 g . The adsorption capacity at equilibrium did not exhibit a proportional increase with increasing initial concentrations. The highest uptake capacity observed was 1.65 mg g^{-1} at an initial concentration of 40 mg L^{-1} . Equilibrium was achieved rapidly for initial concentrations of 40 mg L^{-1} and below.

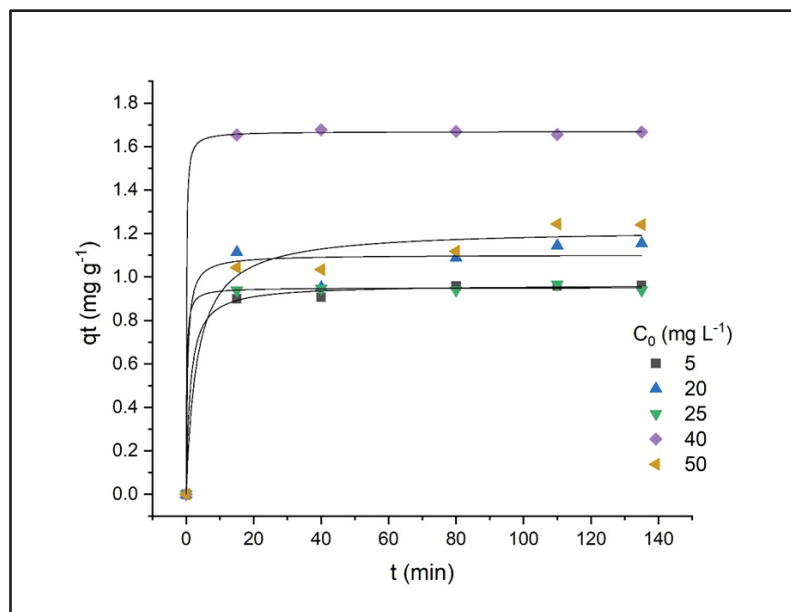


Figure 5.9 Effect of initial concentration of imidacloprid
(Adsorbent mass of 0.25 g)

Figure 5.10 illustrates the effect of adsorbent mass, ranging from 0.05 to 0.4 g, on the adsorption of imidacloprid from a solution with an initial concentration of 30 mg L⁻¹. Adsorption increased with agitation time and reached equilibrium within 20 min for solutions with an adsorbent mass of 0.1 to 0.4 g, and within 40 min for solutions with an adsorbent mass of 0.05 g. The highest adsorption capacity of imidacloprid onto CaAl-PS-LDH was 4.5 mg g⁻¹, achieved with 0.05 g of adsorbent.

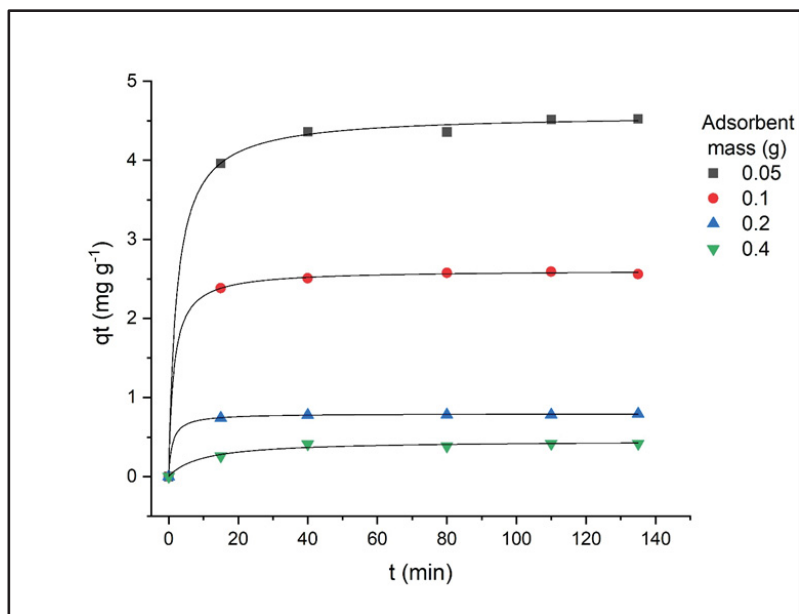


Figure 5.10 Effect of adsorbent mass in the adsorption of imidacloprid
(Initial pesticide concentration of 30 mg L⁻¹)

The pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were evaluated for the adsorption of imidacloprid onto CaAl-PS-LDH. The experimental conditions and kinetic parameters for all the test runs are presented in Table 5.3. The calculated q_e values align well with the experimental $q_{e,exp}$ values, and both models provide a good fit to the experimental data.

The adsorption of imidacloprid onto CaAl-PS-LDH is considerably lower at the lowest evaluated temperature (288.2 K) but remains stable across the range of 297.2 to 313.2 K (Table 5.3). On the other hand, imidacloprid uptake slightly increases with pH within the range of 5.0 to 10.0, as shown in Table 5.3.

Figure 5.3 Kinetic model parameters for imidacloprid adsorption on CaAl-PS-LDH under different conditions

Adsorption conditions					Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
C ₀	m	pH	T	q _{e,exp}	q _e	k ₁	R ²	q _e	k ₂	R ²
5	0.25	7.5	297.2	0.82	0.95	0.199	0.997	0.96	0.856	0.998
10	0.25	7.5	297.2	0.78	0.86	1.668	0.968	0.86	4.202	0.966
20	0.25	7.5	297.2	1.04	1.09	12.2	0.973	1.10	2.200	0.974
25	0.25	7.5	297.2	0.97	0.95	0.311	0.999	0.95	6.026	0.999
40	0.25	7.5	297.2	1.65	1.67	0.316	0.999	1.66	5.338	0.999
50	0.25	7.5	297.2	1.24	1.16	0.147	0.972	1.21	0.256	0.982
30	0.05	7.5	297.2	4.53	4.45	0.147	0.998	4.57	0.094	0.999
30	0.10	7.5	297.2	2.60	2.56	0.177	0.999	2.60	0.268	0.999
30	0.20	7.5	297.2	0.79	0.79	0.195	0.999	0.79	1.209	0.999
30	0.40	7.5	297.2	0.42	0.41	0.070	0.989	0.45	0.235	0.980
25	0.10	5.0	297.2	0.71	0.79	0.037	0.974	0.95	0.046	0.986
25	0.10	7.0	297.2	0.87	0.88	0.134	0.965	0.93	0.275	0.977
25	0.10	8.0	297.2	0.77	0.87	0.302	0.999	0.87	5.409	0.999
25	0.10	10	297.2	1.26	1.32	0.198	0.996	1.34	0.588	0.997
25	0.10	7.5	288.2	0.77	0.73	0.267	0.982	0.74	1.266	0.985
25	0.10	7.5	297.2	1.18	1.08	0.148	0.933	1.12	0.379	0.934
25	0.10	7.5	308.2	1.27	1.23	0.142	0.995	1.27	0.290	0.998
25	0.10	7.5	313.2	1.17	1.12	0.227	0.996	1.14	1.087	0.997

C₀(mg L⁻¹); m (g); T (K); q_e (mg g⁻¹); k₁ (min⁻¹); k₂ (g mg⁻¹ min⁻¹)

5.4.3 Adsorption Isotherms

Adsorption isotherms of carbaryl and imidacloprid onto CaAl-PS-LDH are shown in Figures 5.11 and 5.12, respectively. The experimental data were fitted to the Langmuir and the Freundlich isotherm models, with the corresponding parameters presented in Table 5.4.

The adsorption isotherm of carbaryl was best described by the Freundlich model. The coefficient of determination $R^2=0.998$ demonstrates an excellent fit of this model to the experimental data. The n value of 1.38 indicates a nonlinear adsorption process, where the rate of adsorption increases as concentration increases, suggesting a heterogeneous surface. This behavior aligns with the characteristics of a Type II isotherm, which typically represents multilayer adsorption on surfaces with varying adsorption affinities. The overall trend indicates a favorable adsorption process.

The adsorption isotherm of imidacloprid onto CaAl-PS-LDH was better fitted to the Langmuir model, yielding a maximum adsorption capacity $q_{\max}$ of 1.33 mg/g and a Langmuir constant K_L of 0.22 g/mg, with a good fit to the experimental data with $R^2 = 0.976$. The results indicate that the adsorption follows a Type I isotherm, suggesting monolayer coverage on a homogeneous adsorbent surface; adsorption continues to increase proportionally with concentration until surface saturation. The adsorption process is favorable, with a moderate affinity between adsorbate and adsorbent.

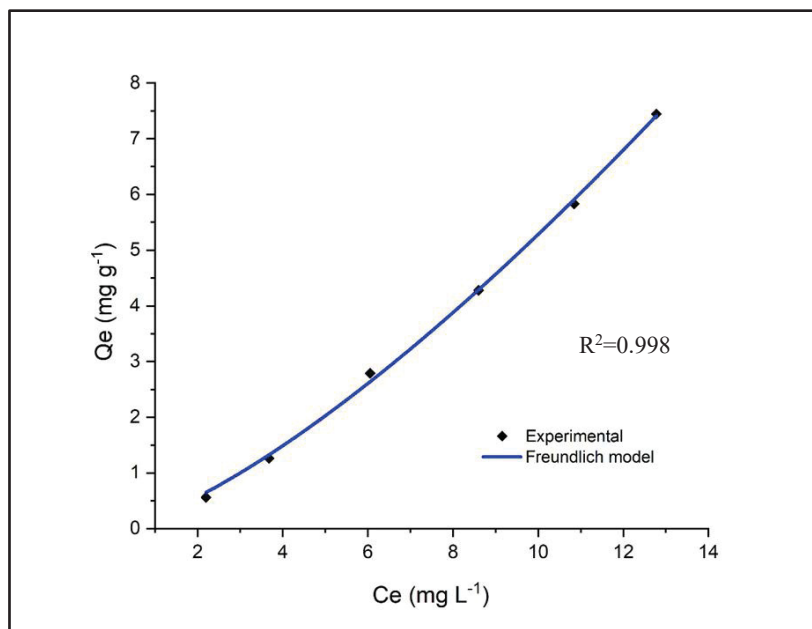


Figure 5.11 Adsorption isotherm for carbaryl in CaAl-PS-LDH with experimental data fitted to the Freundlich model

(Constant temperature of 297.2 K)

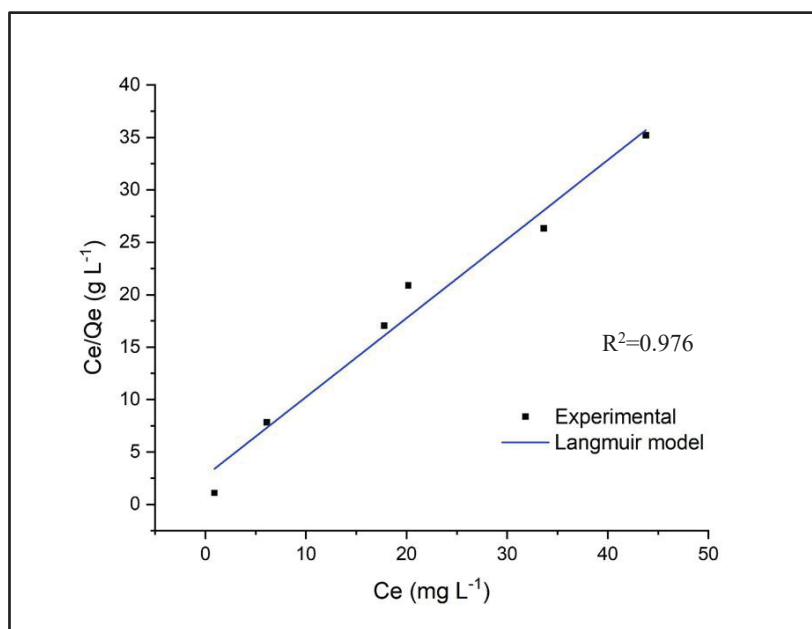


Figure 5.12 Adsorption isotherm for imidacloprid in CaAl-PS-LDH with experimental data fitted to the Langmuir model

(Constant temperature of 297.2 K)

Tableau 5.4 Adsorption parameters for pesticide adsorption on CaAl-PS-LDH

Carbaryl						Imidacloprid					
Freundlich			Langmuir			Freundlich			Langmuir		
K_f	n	R^2	q_{max}	K_L	R^2	K_f	n	R^2	q_{max}	K_L	R^2
0.22	1.38	0.998	3.58	0.064	0.983	0.71	7.2	0.718	1.33	0.28	0.976

5.5 Discussions

5.5.1 Structural and morphological changes in CaAl-LDH after modification with PS

The adsorption capacity of LDH materials depends on numerous factors, including the interlayer spacing, surface area, crystalline lattice, and supramolecular structure, among others. The chemical nature and concentration of the interlayer anion have a significant impact on these properties (Chubar et al., 2017; Zaghouane-Boudiafa et al., 2011).

As depicted in Figure 5.1, the diffraction pattern for CaAl-PS-LDH exhibits notable differences when compared to that of the inorganic LDH. A new set of diffraction reflections for the modified LDH was observed, including peaks corresponding to basal spacings of 15.02 Å and 8.75 Å. This indicates a considerable structural modification of the layered material due to the intercalation of PS into the interlayer. These modifications arise because layered lattices adjust their interlayer spacing to accommodate the geometry of the inserted molecules, potentially leading to various supramolecular arrangements within the LDH interlayers (Szekeres et al., 2005; Zhang et al., 2012).

Furthermore, both CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH samples display strong reflections characteristic of layered clays, indicating a well-crystallized phase and a well-defined double-layer structure (Saha et al., 2018). Crystallinity and the characteristic morphology of LDH

materials were also visually confirmed by FESEM micrographs. Moreover, the inclusion of PS within the CaAl-PS-LDH structure was also confirmed by EDS and FT-IR analyses.

Conversely, the crystallite size of the LDH remained nearly unchanged after modification, which may contribute to its effectiveness in pesticide removal. This aligns with reports indicating that larger particle sizes in LDHs tend to reduce pollutant removal efficiency, likely due to a decrease in surface area and a reduction in the number of available active sites (Kim et al., 2022; Rojas, 2016).

The inorganic LDH exhibited the characteristic diffraction peaks of CaAl-LDH, with a basal spacing (d_{002}) of 8.62 Å. Given that the brucite-like layer of LDHs has a thickness of 4.8 Å, CaAl-LDH displayed an interlayer spacing of 3.82 Å, which agrees with the ionic diameter of the nitrate anion (Li et al., 2016; Raki et al., 2004). Moreover, the XRD pattern of CaAl-PS-LDH showed a distinct peak corresponding to a basal spacing of 15.02 Å, indicating that the modified LDH had an interlayer spacing of 10.22 Å. Based on the PS molecule length of approximately 19.04 Å (NCBI, 2024a, 2024b), a possible orientation of PS anions within the LDH structure is proposed in Figure 5.13.

The high surface charge density of LDHs typically causes surfactant molecules to align perpendicularly to the layers, although their inclination can be influenced by the synthesis and drying methods employed (Cornejo et al., 2008). The PS anions can form a tilted arrangement within the LDH interlayer space, in which carboxylate groups interact with the LDH surface.

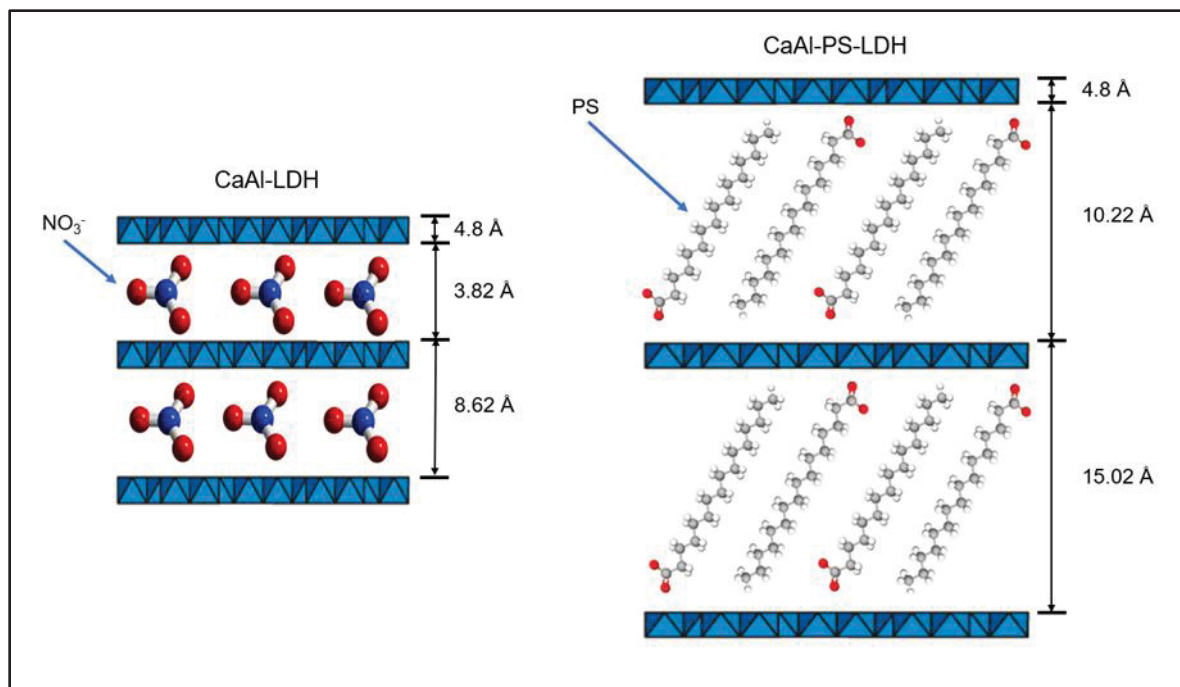


Figure 5.13 Schematic representation of CaAl-LDH and CaAl-PS-LDH

5.5.2 Adsorption study of carbaryl and imidacloprid on CaAl-PS-LDH

The adsorption rates of carbaryl by the inorganic and the modified LDH were compared. Carbaryl uptake by CaAl-PS-LDH was approximately four times higher than that of CaAl-LDH and achieved equilibrium much faster (Figure 5.5). Similarly, imidacloprid uptake by CaAl-PS-LDH was about four times greater than by CaAl-LDH, although in this case, equilibrium was reached at a comparable time for both LDH samples (Figure 5.8).

The findings demonstrate that the intercalated organic phase (PS) significantly enhanced the LDH's affinity for the organic compounds carbaryl and imidacloprid. Similarly, weak adsorption on inorganic LDHs has been noted for other organic pollutants (You et al., 2002; Bruna et al., 2006).

The kinetic study on the adsorption of carbaryl and imidacloprid onto CaAl-PS-LDH was conducted, and the effects of initial pesticide concentration, adsorbent dosage, pH, and temperature were evaluated.

In the solid-liquid adsorption process, three stages are involved: external mass transfer, intraparticle transfer, and surface adsorption through either physical or chemical interactions. The pseudo-first-order kinetic model mainly addresses the first two stages and assumes that the adsorbate concentration highly exceeds the availability of adsorption sites. This model describes mass transfer or physisorption. On the other hand, the pseudo-second-order model incorporates all three stages, emphasizing chemisorption, and assumes the adsorbate concentration is more comparable to the number of adsorption sites available (Azizian, 2004; Benjelloun et al., 2021).

As depicted in Tables 5.2 and 5.3, both models demonstrated a good fit to the experimental data, with the calculated q_e values closely aligning with the experimental $q_{e,exp}$ values for the adsorption of carbaryl and imidacloprid onto CaAl-PS-LDH. However, the pseudo-second-order model provided the best overall fit for describing the adsorption of both pesticides onto CaAl-PS-LDH.

The results suggest a potential chemical interaction between carbaryl and imidacloprid and the modified LDH material (Kim et al., 2022; Zhang et al., 2019). Therefore, the functional groups of the pesticides may interact predominantly with the adsorbent surfaces, primarily determining the adsorption process. Consequently, the adsorption of these pesticides onto CaAl-PS-LDH appears to involve physical and chemical interactions (Li et al., 2016).

This is consistent with the two primary mechanisms commonly associated with the sorption of organic pollutants onto LDHs: external surface adsorption and interlayer anion exchange (Johnston et al., 2021). Interlayer anion exchange occurs when the anions present in the interlayer space of the LDH are replaced by pollutant molecules from the aqueous phase, allowing the pollutants to be accommodated within the interlayer structure. Conversely,

surface adsorption involves the adherence of pollutants to the external surfaces of the LDH, primarily through electrostatic interactions, facilitating the formation of a molecular or atomic film on the adsorbent surface (Hashim et al., 2016).

Additionally, hydrophobic interactions between the intercalated anionic surfactant within the interlayer space and the pollutant molecules further enhance the sorption process, contributing to the material's adsorption capacity (Zhang et al., 2012). These synergistic mechanisms underline the versatility of LDHs as efficient adsorbents for organic contaminants.

Effect of initial pesticide concentration

Figure 5.6 illustrates that the adsorption of carbaryl onto CaAl-PS-LDH increased with higher initial pesticide concentrations. This can be attributed to the enhanced probability of contact between the adsorbent and adsorbate as the concentration rises. Moreover, increasing the initial pesticide concentration amplifies the mass transfer driving force, which accelerates the rate at which carbaryl molecules move from the bulk solution to the particle surface. This facilitates overcoming mass transfer resistance, thereby resulting in a higher adsorption rate (Hameed, 2007).

By comparison, the adsorption of imidacloprid onto CaAl-PS-LDH did not increase proportionally with higher initial pesticide concentrations, as depicted in Figure 5.9. This can be explained by the fact that as the initial adsorbate concentration increases, the driving force for adsorption also increases, initially enhancing the adsorption rate due to the greater availability of adsorbate molecules interacting with the adsorbent surface. However, this relationship is not linear and can result in diminishing returns as the concentration continues to rise. Furthermore, the highest uptake capacity was not observed at the highest initial imidacloprid concentration, likely due to the saturation of adsorption sites at higher pesticide concentrations (Zhang et al., 2023).

Effect of adsorbent dosage

Figures 5.7 and 5.10 show that the uptake of carbaryl and imidacloprid decreased with the increasing dosage of CaAl-PS-LDH. This is likely because, at lower LDH dosages, the adsorbent particles are more dispersed, facilitating better contact with the adsorbate and enhancing the rate of adsorption. Conversely, as the adsorbent concentration increases, agglomeration may occur, leading to the blockage of preferred adsorption sites and a reduction in adsorption efficiency (Enenebeaku et al., 2017). At lower dosages, there is also a higher probability of pesticide molecules interacting with the available adsorbent surface area and active sites, maximizing adsorption potential.

Effect of pH

pH is an important variable that affects adsorption at the water-adsorbent interface and, as shown in Tables 5.2 and 5.3, it has a significant impact on the adsorption of both carbaryl and imidacloprid onto CaAl-PS-LDH. The highest adsorption of carbaryl was observed at higher pH levels of 8.0 and 8.5, followed by pH 4.0, while the lowest adsorption occurred at pH 6.0 and 6.8. For imidacloprid, no significant differences in adsorption by CaAl-PS-LDH were observed within the pH range of 5.0 to 8.0; however, uptake increased significantly at pH 10.0.

The dissociation constant (pK_a) of carbaryl is 10.4; therefore, at pH 4.0, the pesticide is predominantly in its non-ionized form. The increase in adsorption at this pH, compared to pH 6.0 and 6.8, suggests a preference for hydrophobic interactions with the adsorbent. This results from a change in the adsorbent surface properties from hydrophilic to hydrophobic, as the long tails of organic surfactant molecules create a hydrophobic phase within the interlayer of organo-LDHs (Zaghouane-Boudiafa et al., 2011). On the other hand, at the higher pH values, 8.0 and 8.5, carbaryl exhibits a higher degree of ionization, indicating the presence of polar interactions with the adsorbent and the pesticide intercalation into the layers (Rathee et al., 2020). Overall, the higher pH values create the most favorable conditions for carbaryl adsorption onto CaAl-PS-LDH.

Moreover, the dissociation constant (pKa) of imidacloprid is 11.12, and it exists almost entirely in the cation form at pH values of 5.0 to 9.0 (NCBI, 2025). At pH 10.0 imidacloprid is predominantly in its non-ionized form, which can enhance its adsorption onto the hydrophobic surfaces of CaAl-PS-LDH.

Effect of temperature

As shown in Table 5.2, temperature did not significantly affect carbaryl adsorption on CaAl-PS-LDH within the temperature range of 288.2 K to 313.2 K. For imidacloprid, adsorption was significantly lower at the lowest temperature studied (288.2 K); however, within the range of 297.2 K to 313.2 K, temperature had no significant effect on the adsorption of this pesticide onto CaAl-PS-LDH.

5.5.3 Influence of pollutant nature on the adsorption of carbaryl and imidacloprid on CaAl-PS-LDH

Based on the adsorption behavior of carbaryl and imidacloprid onto CaAl-PS-LDH, clear differences emerge in their interactions with the adsorbent surface. These differences in removal efficiency are because the adsorption capacity of LDHs also depends on the type and characteristics of the contaminant being retained (Bruna et al., 2006; Ruan et al., 2013; Zhang et al., 2012).

The maximum adsorption capacity for imidacloprid was 4.53 mg g^{-1} , which contrasts with the higher uptake of carbaryl of 16 mg g^{-1} . This suggests that CaAl-PS-LDH has a greater affinity for carbaryl, allowing more of this pesticide to occupy the available adsorption sites. Furthermore, the results reflect weaker binding interactions for imidacloprid due to the differences in the polarity of the organic contaminants, dissociation constants, molecular structures, and interaction mechanisms with the adsorbent surface.

The molecular structure of carbaryl is biplanar with a thickness in the solid-state conformation of $6.54 \text{ \AA}$. It consists of a lipophilic naphthalene ring and a hydrophilic carbonyl group, which

gives this non-ionic organic pesticide bipolar characteristics (NCBI, 2023; Sandoz et al., 2000). Meanwhile, the structure of imidacloprid, with a molecular length of approximately 10.3 Å, consists of a lipophilic pyridyl moiety and a partially positively charged imidazoline nitrogen (Kagabu & Matsuno, 1997; NCBI, 2025).

Therefore, CaAl-PS-LDH possesses adequate interlayer spacing and hydrophobicity, which significantly enhances carbaryl adsorption compared to the unmodified LDH. Similarly, the imidazoline nitrogen in imidacloprid can interact with the surfactant anions in CaAl-PS-LDH. However, the lower removal efficiency of this pesticide by the LDH materials could be attributed to the dimensions and structure of imidacloprid, which contains two heterocyclic rings.

Bruna et al. (2006) also reported varying adsorption efficiencies of the low-polarity pesticides carbetamide and metamitron on dodecyl sulfate-modified LDH, attributing these differences to the distinct molecular structures of both pesticides. Moreover, the adsorption of carbaryl and imidacloprid onto LDH materials remains underexplored. Table 5.5 provides a comparative analysis of the adsorption capacities of CaAl-PS-LDH for these pesticides against other clay- and mineral-based adsorbents reported in literature.

The results of this research reveal that CaAl-PS-LDH is an effective adsorbent for the removal of carbaryl and imidacloprid from water, as the modification of the LDH with PS significantly improved its adsorption capacity for both pesticides. This study illustrates the advantages of using natural surfactants as LDH modifiers in the development of environmentally friendly adsorbents for water pollutant removal. Future research will focus on evaluating the regeneration potential of the adsorbent and its effectiveness in removing other types of organic pollutants.

Tableau 5.5 Comparison of the adsorption capacities of various clay and mineral adsorbents for the removal of carbaryl and imidacloprid

Adsorbent	Pesticide	Adsorption capacity (mg g ⁻¹)	Reference
CaAl-PS-LDH	Carbaryl	16.0	This work
Montmorillonite		3.7	Chen et al., 2009
Kaolinite		1.6	
Goethite		2.1	
Bentonite		0.145	Eldurini et al., 2010
Natural clay		3.25	Ouardi et al., 2013
Smectite		3.0	Arroyo et al., 2004
Indian soil		0.6	Singh et al., 2011
CaAl-PS-LDH	Imidacloprid	4.53	This work
Montmorillonite composite		2.0	Narayanan et al., 2017
Zeolite Y		9.89	De Smedt et al., 2015
Bentonite		0.18	Jain et al., 2017
Organobentonite		0.71	
Micelle-clay complex		11.8	Qurie et al., 2021
Alkylamine-modified montmorillonite		84.7	Nuruzzaman et al., 2022

5.6 Conclusions

A novel adsorbent was developed by synthesizing a sodium palmitate-modified CaAl-LDH by the co-precipitation method. The composition of Ca and Al cations in the main layers of the LDH, along with the natural surfactant PS as the interlayer anion, was studied to reduce the toxicity and environmental risks associated with the adsorbent material.

CaAl-PS-LDH was characterized using XRD, FESEM, EDS, and FT-IR, confirming the intercalation of PS and allowing the proposal of a possible interlayer arrangement. Moreover, the adsorption of carbaryl and imidacloprid onto an LDH material was investigated for the first time in this study. The uptake capacities of CaAl-PS-LDH were evaluated for removing both insecticides from water.

The findings demonstrate that sodium palmitate is an effective biosurfactant for modifying CaAl-LDH, as it successfully intercalates into the interlayer space, significantly enhancing the material's ability to remove carbaryl and imidacloprid from water compared to its unmodified inorganic form.

This modification increases the basal spacing and hydrophobicity of the LDH, thereby enhancing the adsorption of both organic pesticides through physical and chemical processes, primarily driven by hydrophobic and polar interactions. Consequently, the material's removal capacity for these pollutants improves significantly, with uptake approximately four times higher than that of the inorganic LDH.

This research highlights the advantages of biosurfactant-based modifications in tailoring LDH materials for environmental applications. CaAl-PS-LDH demonstrates suitability as an adsorbent for removing carbaryl and imidacloprid from water. Furthermore, future work will explore the regeneration potential of the adsorbent, its performance in removing other organic pollutants, and its effectiveness in complex water matrices to enhance its applicability in real-world scenarios.

CHAPITRE 6

CARBARYL REMOVAL FROM WATER USING NATURAL SURFACTANT MODIFIED Mg-Al LAYERED DOUBLE HYDROXIDES

Acosta-Lopez M., Hamrani D. & Hausler R.

Station Expérimentale des Procédés Pilotes en Environnement, École de technologie
supérieure, 1100 Notre-Dame Ouest, Montréal, H3C 1K3, Québec, Canada.

Article soumis pour publication à « *Environmental Engineering Research* », juin 2025

Author contributions: *A.-L.M. conducted experiments and wrote the manuscript. H.D. conducted experiments. H.R. reviewed the manuscript and supervised the research.*

6.1 Abstract

Pesticide contamination in water sources poses significant risks to ecosystems, pollinators, and human health, emphasizing the urgent need for safe and sustainable remediation strategies. In this study, biosurfactant-modified layered double hydroxides (LDHs) were developed and evaluated for the removal of carbaryl from water. Although the use of biosurfactants in LDH modification has been explored to some extent, it remains limited, particularly for pesticide removal applications. Here, naturally derived, food-grade biosurfactants, sodium palmitate (PS), sodium stearate (SS), and rhamnolipids (RL), were employed to minimize toxicity and environmental risks associated with the adsorbent materials. Mg–Al LDHs were synthesized and modified to obtain MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH, which were characterized by X-ray diffraction (XRD) and Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR). Adsorption experiments under varying conditions of contact time, initial concentration, temperature, and pH demonstrated that biosurfactant modification significantly enhanced carbaryl uptake compared to both unmodified MgAl-LDH and MgAl-SDS-LDH (modified with the synthetic surfactant sodium dodecyl sulfate). Kinetic studies revealed that the process

was mainly driven by surface interactions and physical adsorption. Among the tested materials, MgAl-SS-LDH achieved the highest adsorption capacity of 15.0 mg g^{-1} . Moreover, successive adsorption-desorption cycles demonstrated the recyclability potential of the modified LDH adsorbents. These findings highlight the potential of integrating natural surfactants into LDH structures as an environmentally compatible and effective strategy for removing organic pollutants from water.

Keywords: adsorption, biosurfactants, carbaryl, layered double hydroxides, pesticides, water treatment.

6.2 Graphical abstract

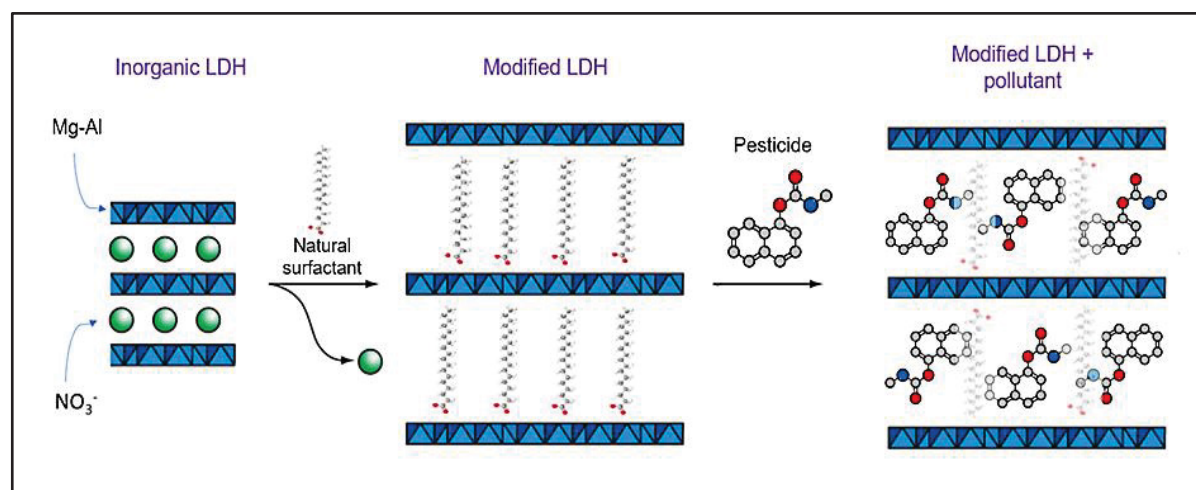


Figure 6.1 Graphical abstract of the study

6.3 Introduction

Pesticides are extensively applied in agriculture to enhance crop productivity; however, they frequently enter the environment through processes such as leaching, volatilization, evaporation, and surface runoff (Gil et al., 2012; Pérez et al., 2012). Combined with their widespread global use, these pathways contribute to the contamination of water bodies, posing significant risks to ecosystems and human health. Owing to their toxic nature, chemical stability, persistence in the environment, and tendency to bioaccumulate, pesticides are

recognized as emerging pollutants. Furthermore, long-term exposure to pesticide residues in drinking water has been associated with a range of acute and chronic health effects (Qiao et al., 2012; Poudel et al., 2020; Gravand & Aghileh, 2024).

Among these contaminants, carbaryl stands out due to its extensive use and environmental persistence. Carbaryl is a widely used carbamate insecticide, frequently detected in surface and groundwater, primarily due to agricultural applications and runoff from treated areas (Gunasekara et al., 2008; Derbalah et al., 2020). Its persistent presence in aquatic ecosystems poses serious risks to both environmental and human health. Carbaryl's toxicity affects non-target organisms, including vital pollinators such as bees, leading to increased mortality and behavioral changes in these insects. These impacts can disrupt pollination services which are essential for agricultural productivity and for the stability of ecosystems, thereby exacerbating food security challenges (Schock et al., 2012).

Additionally, carbaryl can bioaccumulate in organisms, posing risks not only to directly exposed species but also to predators higher in the food chain (Boronat et al., 2007). From a human health perspective, exposure to carbaryl is particularly concerning, as it inhibits acetylcholinesterase, a critical enzyme for nervous system function, and has been linked to endocrine disruption and genotoxic effects (USEPA, 2025). Therefore, the development of effective and sustainable methods to remove this pollutant from water is essential (Rajmohan et al., 2020).

Layered double hydroxides (LDHs) have attracted considerable attention as adsorbents for water treatment due to their tunable structure, high anion-exchange capacity, relatively low toxicity, and cost-effective synthesis (Silva et al., 2019; Theiss et al., 2016; Bukhtiyarova et al., 2018; Chen et al., 2013). However, their adsorption capacity for non-ionic or hydrophobic contaminants such as carbaryl is generally poor. To overcome this limitation, LDHs are often modified with organic anions, such as surfactants, which alter their structure and shift their surface properties from hydrophilic to hydrophobic, improving their affinity for organic pollutants (Hashim et al., 2016; Johnston et al., 2021).

Despite promising results, most studies have focused on synthetic surfactants, which are derived from non-renewable resources and may introduce secondary environmental risks (Cornejo et al., 2008; Bahraminejad et al., 2021; Cowan-Ellsberry et al., 2014). In contrast, biosurfactants, naturally derived surfactants obtained from plants, microorganisms, or agricultural waste, offer low toxicity, high biodegradability, and excellent environmental compatibility (Eras-Muñoz et al., 2022; Filho et al., 2023; Moldes et al., 2021).

Although biosurfactants have been investigated for LDH modification, their use remains limited, with scarce attention to pesticide removal (Hazra et al., 2023; Li et al., 2016; Kheradmand et al., 2022). For example, Li et al. (2016) synthesized an MgAl-LDH modified with rhamnolipid (RL) for the removal of Cu (II) from water under varying conditions, achieving an adsorption capacity of up to 478.25 mg g^{-1} at 298 K with an adsorbent dosage of 0.8 g L^{-1} . Similarly, Kheradmand and coworkers (2022) developed a CoAl-LDH modified with rhamnolipid (RL) for the removal of methylene blue (MB) and reactive orange 16 (RO16). The material achieved maximum adsorption capacities of 54.0 and $53.0 \text{ mg} \cdot \text{g}^{-1}$ at 313 K for MB and RO16, respectively. Adsorption of MB was favored under basic conditions, while RO16 adsorption was enhanced in acidic conditions. Furthermore, Kameda et al. (2019) developed a ZnAl-LDH intercalated with carboxymethyl-modified cyclodextrin, achieving Ni^{2+} and Cu^{2+} uptakes of 0.69 and 0.85 mmol g^{-1} , compared to 0.26 and 0.46 mmol g^{-1} for the unmodified LDH.

Additionally, Hazra et al. (2023) incorporated RL and surfactin (SF) into MgAl-LDHs to assess the biocompatibility and environmental safety of hybrid multifunctional LDH materials containing intercalated biomolecules. Cytotoxicity and haemolytic tests confirmed their good biocompatibility, highlighting their potential for agricultural, biomedical, and water treatment applications.

In previous work (Acosta-Lopez & Hausler, 2024), we examined how biosurfactant concentration influences the synthesis of CaAl-LDHs modified with sodium palmitate (PS) and sodium stearate (SS) for removing carbaryl and imidacloprid from water. That study

identified the optimal concentration of each surfactant to enhance adsorption, confirming that both surfactant type and dosage significantly affect LDH structure and pollutant removal performance.

The present study introduces the use of MgAl-LDH, which differs in composition and structural properties from CaAl-LDH, and the incorporation of RL, along with SS and PS, biosurfactants rarely explored in LDH modification for pesticide adsorption. Additionally, the performance of these biosurfactant-modified LDHs for carbaryl removal is compared with both the unmodified LDH and a synthetic surfactant (SDS) modified LDH under identical conditions. This approach, combining Mg and Al cations in the LDH layers with biosurfactant intercalation, not only enhances adsorption efficiency but also minimizes toxicity and environmental risks, aligning with green chemistry principles.

6.4 Materials and methods

6.4.1 Materials

Pure analytical-grade carbaryl (naphthalen-1-yl *N*-methylcarbamate) and surfactant sodium dodecyl sulfate (SDS) were supplied by Sigma-Aldrich (Darmstadt, Germany). Metal salts magnesium chloride hexahydrate, 99% ($\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), and aluminium chloride hexahydrate, 99% ($\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) were supplied by Fisher Scientific, Germany, and Thermo Scientific, Germany, respectively. Surfactants were supplied as follows: sodium palmitate, 97% (TCI America, USA); sodium stearate, 97% (Thermo Scientific, USA) and rhamnolipids from *Pseudomonas aeruginosa*, 90% (AGAE Technologies, USA). All chemicals were used without further purification.

6.4.2 Synthesis of the LDH materials

All LDH materials were synthesized by the coprecipitation method, following a procedure similar to that described by Wang et al. (2005) and Chen et al. (2013). Surfactant-modified LDHs were prepared by adding Mg and Al salts (Mg/Al molar ratio of 2:1) to a series of solutions with surfactant concentrations presented in Table 6.1. The reaction was conducted under continuous stirring in a nitrogen atmosphere. The pH of the solution was gradually adjusted to 9.0 by dropwise addition of 0.5 mol L⁻¹ NaOH until a white gelatinous suspension was formed. The resulting mixture was aged at 60 °C for 18 h, then centrifuged and washed five times with deionized water to recover the precipitate. The final product was dried at 80 °C for 12 h.

The inorganic LDH was synthesized using the same Mg/Al molar ratio of 2:1 by dissolving the metal salts in deionized water under continuous stirring in a nitrogen atmosphere. The subsequent steps followed the same procedure used for the preparation of the surfactant-modified LDHs.

Tableau 6.1 Sample designation and surfactant concentrations used in LDH synthesis

Sample designation	Intercalated surfactant	Surfactant concentration
MgAl-LDH	-	-
MgAl-PS-LDH	Sodium palmitate (PS)	0.01 mol L ⁻¹
MgAl-SS-LDH	Sodium stearate (SS)	0.02 mol L ⁻¹
MgAl-RL-LDH	Rhamnolipid (RL)	1000 mg L ⁻¹
MgAl-SDS-LDH	Sodium dodecyl sulfate (SDS)	0.2 mol L ⁻¹

6.4.3 Characterization techniques

The structural properties of the LDH materials were investigated using X-ray diffraction method (XRD) following standard procedures (Li et al., 2016; Bruna et al., 2006). Powder X-ray diffraction patterns were collected with an Empyrean DY-2516 diffractometer (Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, UK), employing Cu K α irradiation source (λ = 1.5418 Å). Scans were performed over a 2θ range 4° to 60°, with a step size of 0.01°. Data analysis was carried out using High Score Plus software (Malvern Panalytical Ltd, Worcestershire, UK). The basal spacing of the samples was determined from the diffraction peak corresponding to the (003) reflection, using Bragg's Law (Eq. 3.1).

Fourier-transform infrared (FT-IR) spectroscopy was performed with a Spectrum Two spectrometer (PerkinElmer, Waltham, MA, USA), over the spectral range of 400–4000 cm⁻¹, using the KBr pellet method according to standard procedures (Li et al., 2016; Kheradmand et al., 2022).

6.4.4 Pesticide removal from water

Calibration curves for carbaryl were prepared using analytical-grade standards, achieving a correlation coefficient (R^2) of 0.9995. Analytical instruments were calibrated before measurements to verify accuracy. Method blanks were analyzed to confirm the absence of contamination or interference. All adsorption experiments were performed in triplicate, and results are reported as mean values.

Kinetic study

Adsorption experiments of carbaryl from aqueous solutions were performed separately by the batch equilibrium method. The batch adsorption method and kinetic models applied were adapted from previous studies on pesticide adsorption using modified LDHs (Bruna et al., 2006; Zaghouane-Boudiaf et al., 2011). Pesticide concentrations were quantified using a Cary

60 UV-Vis spectrophotometer (Agilent, Santa Clara, California United States) by measuring absorbance at $\lambda=280$ nm.

An amount of adsorbent was dispersed in 50 mL of pesticide solution at a determined concentration and stirred at 100 rpm. After each time of contact, a sample of the solution was removed and centrifuged to determine the pesticide concentration. The effects of contact time, pH, temperature and initial pesticide concentration were studied. The initial pH was adjusted by adding a few drops of NaOH or HCl solution.

The amount of adsorbed pesticide was determined from the initial and final concentrations of carbaryl or imidacloprid in the liquid phases, using equation 3.4. Non-linear pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were applied to evaluate the mechanisms involved in the adsorption of carbaryl. The agreement between experimental data and model predictions was assessed using the correlation coefficient R^2 .

Adsorption isotherms

Adsorption isotherms were obtained using initial carbaryl concentrations ranging from 10 to 50 mg L⁻¹. The isotherms were constructed by plotting the amount of pesticide adsorbed per unit mass of adsorbent (Q_e) against the equilibrium concentration in solution (C_e). The experimental data were fitted to the Langmuir (Eq. 3.5), Freundlich (Eq. 3.6), Sips (Eq. 3.7), and Temkin (Eqs. 2.8 and 2.9) isotherm models.

6.4.5 Desorption and recyclability

Desorption and recyclability experiments were carried out following a procedure similar to that reported by Bruna et al. (2006). For the desorption process, carbaryl-loaded adsorbents, previously obtained from the adsorption experiments, were treated with distilled water under continuous stirring for 4 h at room temperature. The resulting suspensions were then centrifuged to separate the supernatant, and the carbaryl concentration in the liquid phase was quantified using UV-Vis spectroscop. Recyclability was assessed by performing multiple

successive adsorption–desorption cycles under the same conditions described for the initial adsorption experiments. This allowed for evaluating the adsorbents' reusability and performance stability across repeated use.

6.5 Results

6.5.1 Characterization of LDH materials

XRD patterns

The XRD patterns for the synthesized LDH materials are presented in Figure 6.2. MgAl-LDH exhibits a basal spacing (d_{003}) of 7.57 Å, which corresponds to the (003) diffraction peak of MgAl-LDH (JCPDS 00-035-0964) in the database of the International Center for Diffraction Data (ICDD). The material is described by the chemical formula: $\text{Mg}_4\text{Al}_2(\text{OH})_{14} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. The diffraction pattern of the inorganic LDH is characteristic of a well-crystallized hydrotalcite-like phase, confirming the formation of a layered double hydroxide structure (Zaghouane-Boudiaf et al., 2011).

After modification with surfactants, new diffraction peaks were observed, corresponding to basal spacings of 9.37 Å for MgAl-PS-LDH, 9.09 Å for MgAl-SS-LDH, 9.52 Å for MgAl-RL-LDH, and 8.28 Å for MgAl-SDS-LDH (Figure 6.2). These values indicate an expansion of the interlayer spacing, likely due to a horizontal arrangement of surfactant molecules intercalated within the LDH structures.

FT-IR analysis

The FT-IR spectra of the synthesized materials are presented in Figure 6.3, displaying the characteristic absorption bands of LDHs (Li et al., 2016). All samples exhibit low-intensity bands in the range of $600\text{--}786\text{ cm}^{-1}$, which are attributed to the stretching vibrations of metal–oxygen (M–O) bonds within the LDH layers. Additionally, broad bands observed between

3400 and 3600 cm^{-1} correspond to the O–H stretching vibrations of hydroxyl groups in the brucite-like layers of the LDHs (Saha et al., 2018).

Additionally, MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH exhibit strong absorption peaks at 2850 cm^{-1} and 2950 cm^{-1} , which are characteristic of C–H stretching vibrations. These bands are attributed to the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups present in the long-chain organic surfactant anions (Mahboobeh et al., 2010).

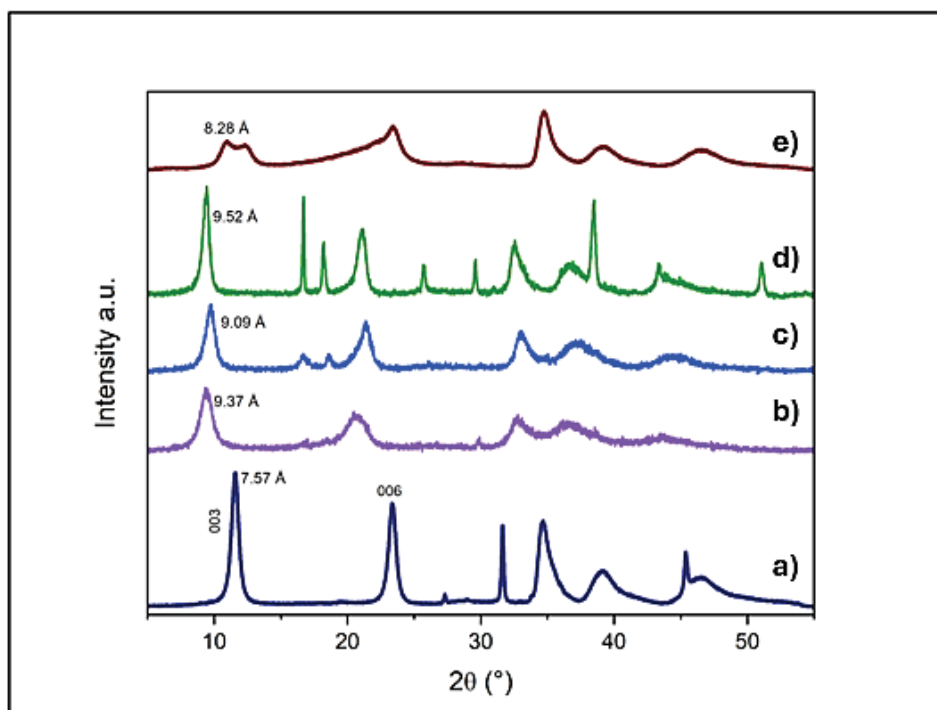


Figure 6.2 XRD pattern of a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH

Furthermore, MgAl-RL-LDH exhibits a strong absorption peak at 1363.47 cm^{-1} , corresponding to the stretching vibrations of $-\text{COOH}$ groups. This band indicates the presence of carboxyl functionalities from the modifying rhamnolipids within the interlayer space (Nhlapo et al., 2007).

Moreover, MgAl-SDS-LDH exhibits stretching vibrations at 2853.74 cm^{-1} and 2918.23 cm^{-1} corresponding to the $-\text{CH}_2$ and $-\text{CH}_3$ groups of the long-chain SDS anions as well as a strong peak at 1352.11 cm^{-1} that could be attributed to the $\text{S}=\text{O}$ groups in the surfactant molecules (Parambath et al., 2015).

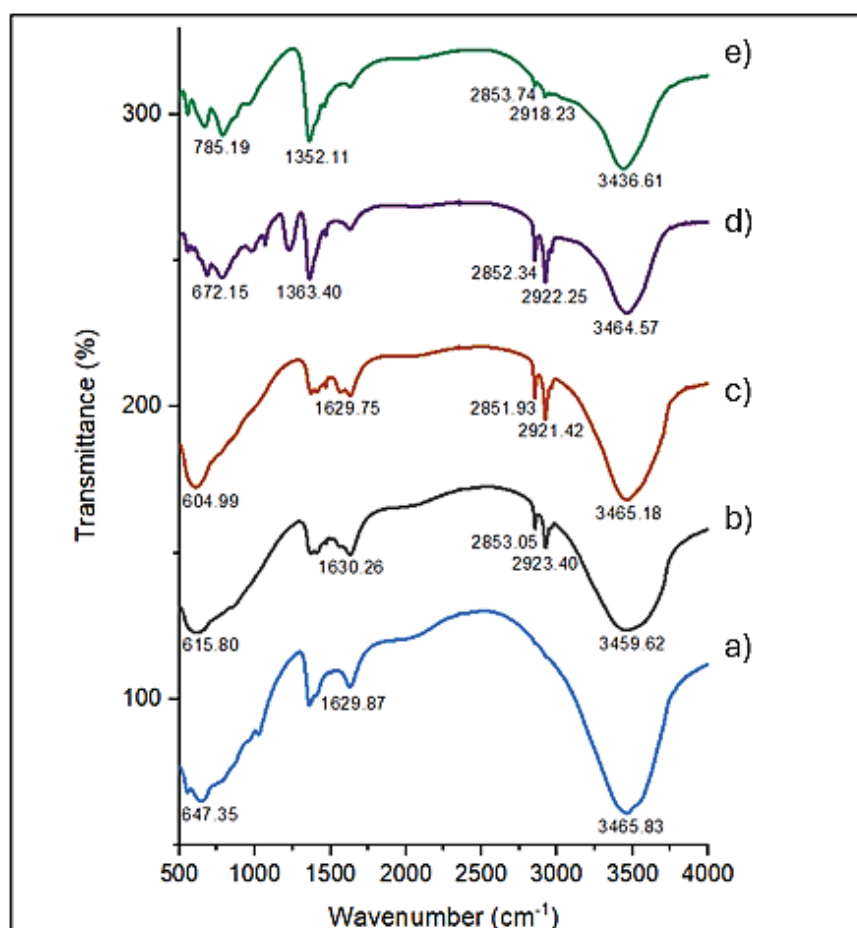


Figure 6.3 FT-IR spectra of a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH

6.5.2 Kinetic study

Effect of contact time

The adsorption rates of carbaryl by both the inorganic and modified LDHs were compared by measuring the amount of pesticide removed from solutions with an initial carbaryl concentration of 50 mg L^{-1} at various time intervals. As shown in Figure 6.4, the carbaryl removal by the modified LDHs was higher than that of the inorganic form, with adsorption capacities of 4.22 mg g^{-1} for MgAl-LDH, 12.2 mg g^{-1} for MgAl-PS-LDH, 15.0 mg g^{-1} for MgAl-SS-LDH, 11.0 mg g^{-1} for MgAl-RL-LDH, and 6.3 mg g^{-1} for MgAl-SDS-LDH. Equilibrium was reached at 180 min for MgAl-LDH and MgAl-PS-LDH, 160 min for MgAl-RL-LDH and MgAl-SDS-LDH, and 240 min for MgAl-SS-LDH.

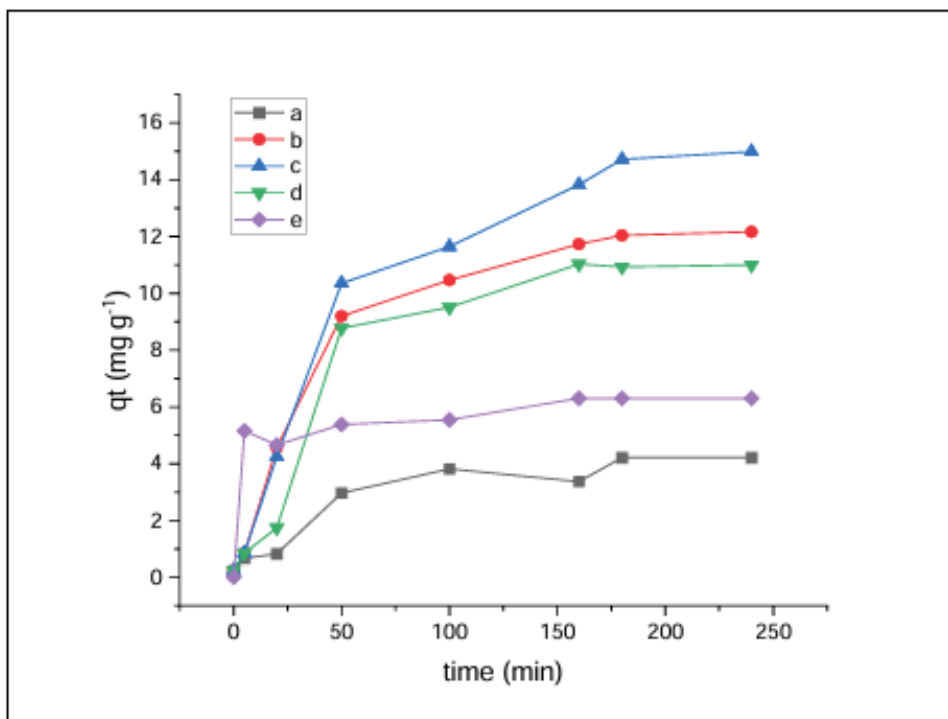


Figure 6.4 Adsorption kinetics of carbaryl by a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH ; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH

(Initial pesticide concentration of 50 mg L^{-1} , adsorbent mass of 0.25 g)

Effect of initial pesticide concentration

Figure 6.5 presents the influence of contact time on the amount of carbaryl adsorbed onto each LDH material at different initial concentrations, ranging from 10 mg L^{-1} to 50 mg L^{-1} , using an adsorbent dose of 0.10 g , at $\text{pH } 8.0$. Adsorption proceeded rapidly at the beginning of the experiments, with the amount of carbaryl adsorbed increasing over time for all samples. For MgAl-LDH, MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH, equilibrium was reached at approximately 100 min for lower initial carbaryl concentrations. At higher concentrations, equilibrium was achieved between 120 and 200 min.

In contrast, MgAl-SDS-LDH reached equilibrium more quickly, within 20 min for initial carbaryl concentrations between 10 and 40 mg L^{-1} . However, at 50 mg L^{-1} , equilibrium was attained after 100 min. Moreover, the highest adsorption capacities were observed at an initial carbaryl concentration of 50 mg L^{-1} for MgAl-PS-LDH and MgAl-SS-LDH, and 40 mg L^{-1} for MgAl-LDH, MgAl-RL-LDH, and MgAl-SDS-LDH. These results indicate that the initial pesticide concentration significantly influences the adsorption performance of the LDH materials.

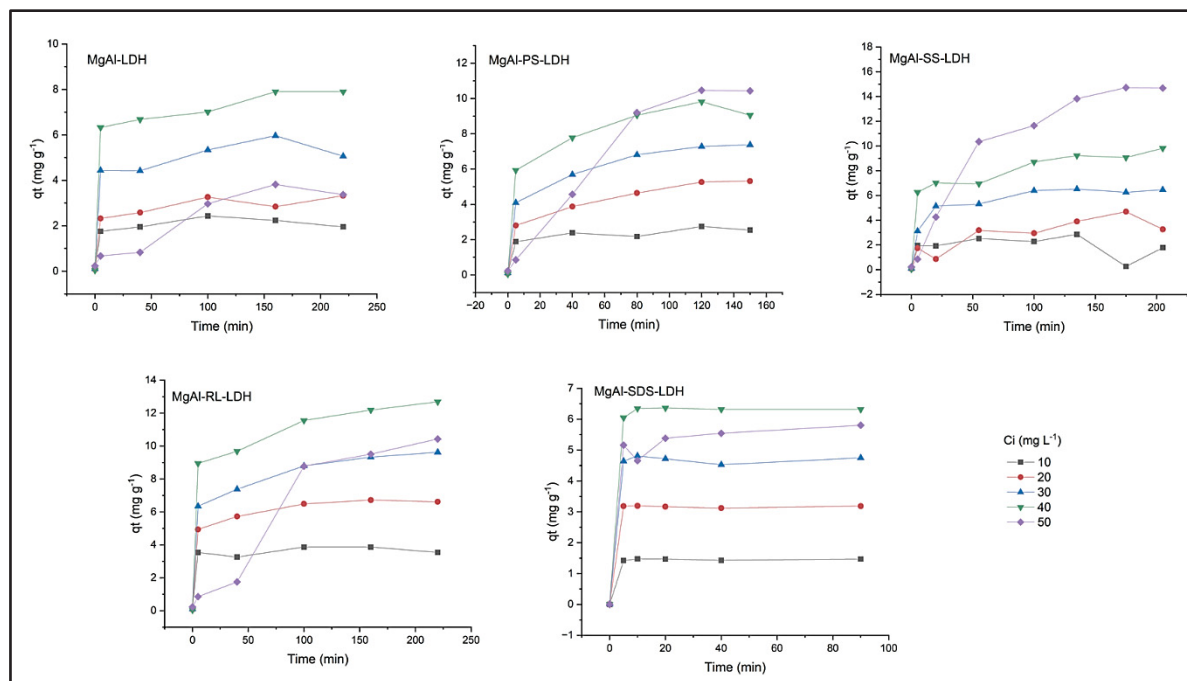


Figure 6.5 Effect of initial pesticide concentration on the adsorption of carbaryl by the LDH materials
(Adsorbent mass of 0.10 g)

Effect of pH

The effect of pH on the adsorption of carbaryl onto the LDH materials was examined at pH values of 4.0, 7.0, and 8.0. Figure 5.6 illustrates the removal efficiency of carbaryl by each LDH material at different pH levels in 24 h. The highest removal efficiency was observed at pH 8.0 for all samples, with values of 16.9% for MgAl-LDH, 64.8% for MgAl-PS-LDH, 68.4% for MgAl-SS-LDH, 63.6% for MgAl-RL-LDH, and 58.5% for MgAl-SDS-LDH. These results demonstrate that surfactant modification enhances the adsorption performance of MgAl-LDHs, particularly under slightly alkaline conditions.

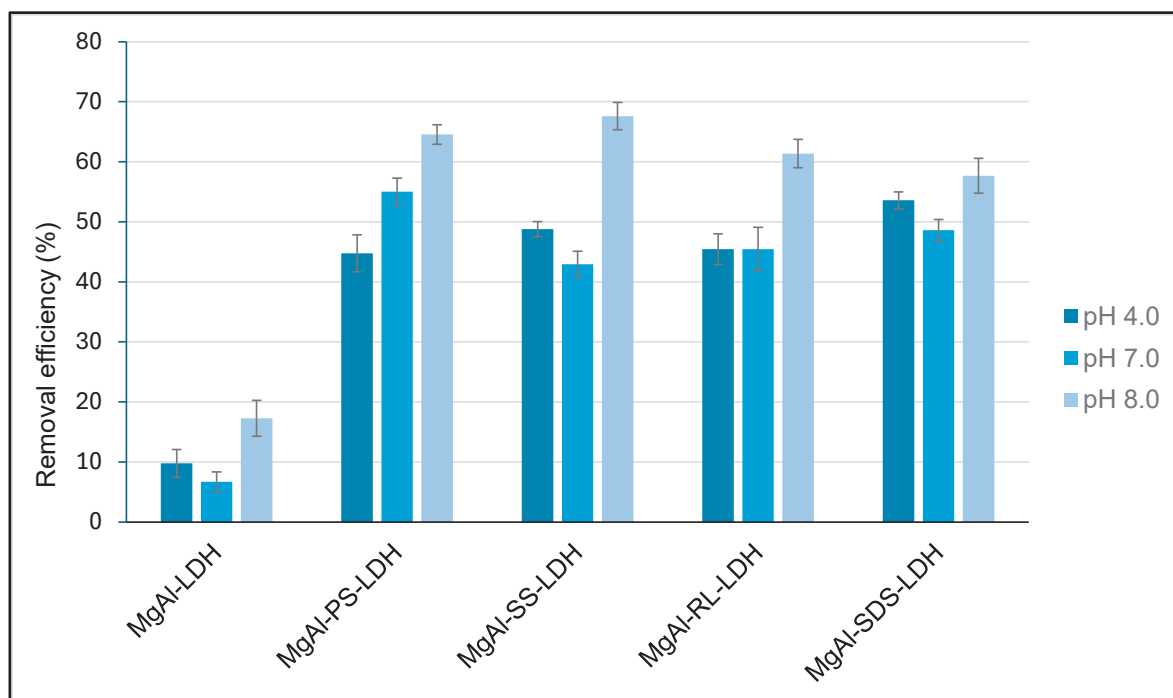


Figure 6.6 Effect of pH on the removal efficiency of carbaryl by each adsorbent in 24 h (Initial pesticide concentration of 50 mg L^{-1} , adsorbent mass of 0.25 g)

Kinetic models

To investigate the adsorption mechanisms of carbaryl onto the LDH adsorbents, the non-linear pseudo-first-order and pseudo-second-order kinetic models were evaluated (Figure 6.7). The agreement between the experimental data and the model predictions was assessed using the correlation coefficient (R^2).

Table 6.2 presents the kinetic parameters obtained for each adsorbent. Both kinetic models provided a good fit to the experimental data. However, comparison of the correlation coefficients indicates that the pseudo-first-order model best describes the adsorption behavior of MgAl-LDH, MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH, while the pseudo-second-order model provides a better fit for MgAl-SDS-LDH.

Similarly, the q_e values predicted by the pseudo-first-order model showed closer agreement with the experimental $q_{e,exp}$ values for MgAl-LDH, MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH. In contrast, for MgAl-SDS-LDH, the pseudo-second-order model yielded q_e values more consistent with the experimental results.

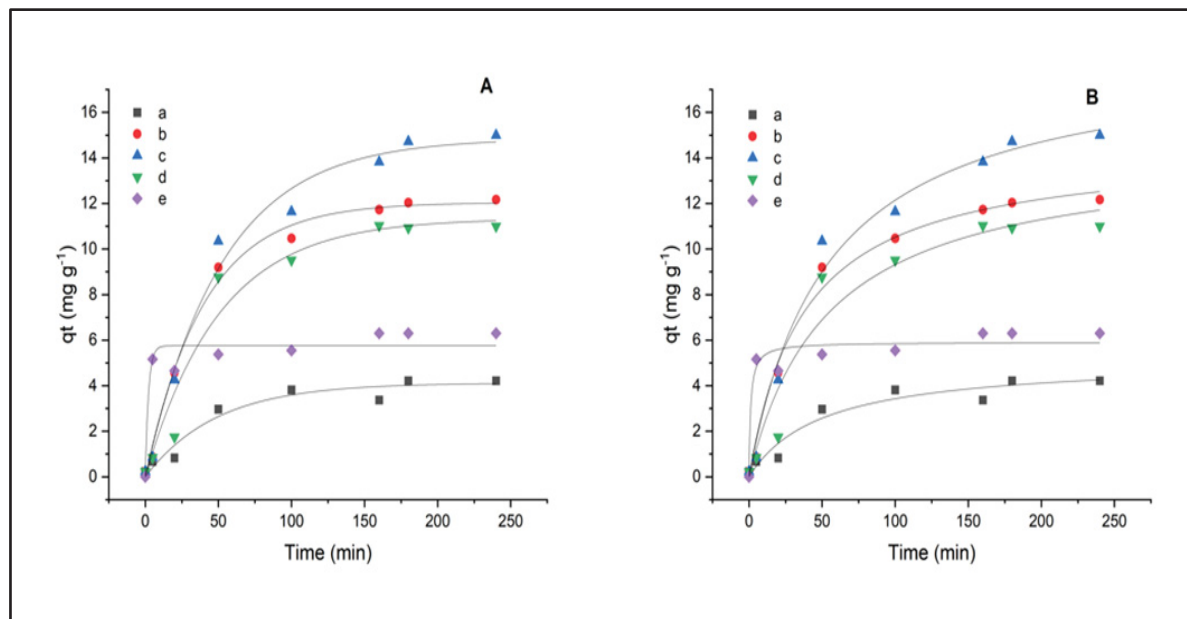


Figure 6.7 A) Pseudo-first-order and B) pseudo-second-order kinetic models for the adsorption of carbaryl onto: a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH ; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH and e) MgAl-SDS-LDH

(Initial pesticide concentration of 50 mg L^{-1} , adsorbent mass of 0.25 g)

Tableau 6.2 Kinetic model parameters for carbaryl adsorption on the LDH adsorbents

		Pseudo-first-order			Pseudo-second-order		
Adsorbent	$q_{e,exp}$	q_e	k_1	R^2	q_e	k_2	R^2
MgAl-LDH	4.22	4.115	0.0206	0.949	5.14	0.0039	0.942
MgAl-PS-LDH	12.17	12.04	0.0249	0.993	14.48	0.0018	0.988
MgAl-SS-LDH	14.9	14.85	0.0191	0.987	18.6	0.0010	0.986
MgAl-RL-LDH	11.0	11.335	0.0198	0.959	14.3	0.0013	0.947
MgAl-SDS-LDH	6.30	5.7494	0.453	0.925	5.91	0.149	0.941
q_e (mg g ⁻¹); $q_{e,exp}$ (mg g ⁻¹); k_1 (min ⁻¹); k_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)							

Adsorption Isotherms

Adsorption isotherms of carbaryl onto the LDH materials are shown in Figure 6.8. The experimental data were fitted to the Langmuir, Freundlich, Sips and Temkin isotherm models, with the corresponding parameters presented in Table 6.3. The adsorption behavior of carbaryl onto the modified LDH materials was best described by the Temkin, Sips, or the Freundlich isotherm models, depending on the type of surfactant used.

For MgAl-PS-LDH, the Freundlich, Sips, and Temkin models showed good agreement with the experimental data, with coefficients of determination (R^2) of 0.939, 0.938, and 0.940, respectively. The adsorption capacity (q_s) obtained from the Sips model was 42.2 mg g⁻¹. Additionally, the Freundlich constant $1/n$ value of 0.942 indicates a favorable adsorption process.

Similarly, MgAl-RL-LDH followed the Sips and Temkin models with an even higher R^2 of 0.972 for both models and q_s of 50.2 mg g⁻¹; the sp value of 1.35 indicates a moderately favorable adsorption process, slight heterogeneity of adsorption sites, and potential cooperative

interactions among adsorbed molecules. The adsorption data for MgAl-SS-LDH were best described by the Temkin model, with an R^2 value of 0.969.

In contrast, MgAl-SDS-LDH followed the Freundlich model with R^2 of 0.969 with a $1/n$ value of 1.19, indicating low adsorption intensity and limited affinity between the adsorbent and carbaryl under the tested conditions, suggesting less favorable adsorption behavior. Additionally, the Temkin isotherm parameters obtained for MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH indicate a good fit to the experimental data, supporting the predominance of physical interactions between the adsorbents and the adsorbate. The B values (5.3, 5.74, and 5.70 J mol^{-1}) represent the heat of adsorption and fall within the range typically associated with physisorption (Dada et al., 2012; Shikuku & Mishra, 2021).

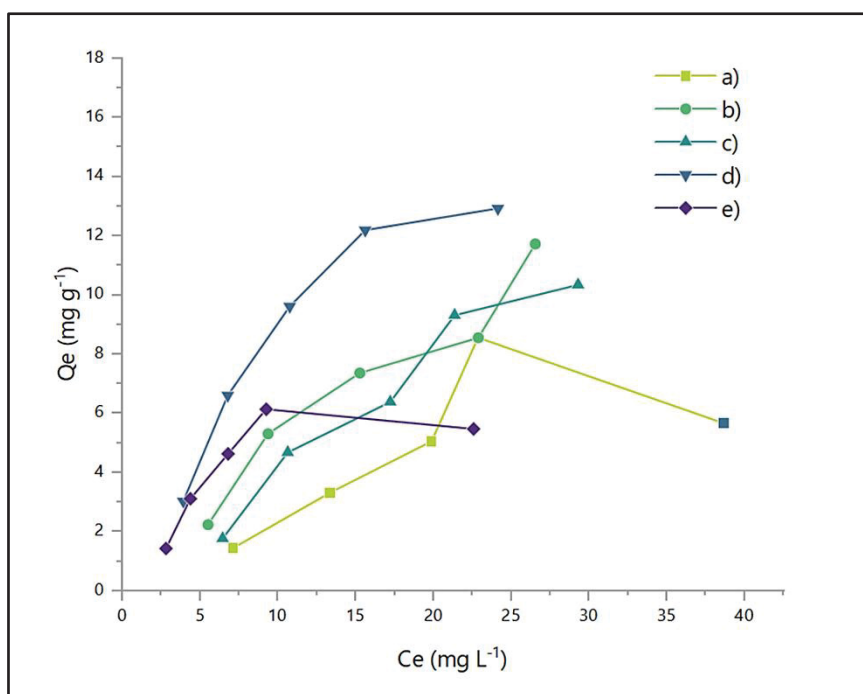


Figure 6.8 Adsorption isotherms for a) MgAl-LDH; b) MgAl-PS-LDH; c) MgAl-SS-LDH; d) MgAl-RL-LDH, and e) MgAl-SDS-LDH

(Initial pesticide concentration of 50 mg L^{-1} , adsorbent mass of 0.1 g, constant temperature of 297.2 K)

Tableau 6.3 Isotherm model parameters

Adsorbent	Freundlich			Langmuir			Sips				Temkin		
	K _f	1/n	R ²	q _m	K _L	R ²	q _s	K _s	sp	R ²	A _T	B	R ²
MgAl-LDH	0.294	0.920	0.747	0.31	3.16	0.245	0.06	0.0007	2.90	0.704	0.25	3.21	0.582
MgAl-PS-LDH	0.524	0.941	0.938	72.5	0.006	0.121	42.2	0.014	1.03	0.939	0.276	5.30	0.940
MgAl-SS-LDH	0.015	2.14	0.936	12.5	0.017	0.419	12.7	0.0002	3.04	0.455	0.208	5.74	0.969
MgAl-RL-LDH	1.238	0.799	0.908	29.6	0.037	0.670	50.2	0.047	1.35	0.972	0.468	5.70	0.972
MgAl-SDS-LDH	0.465	1.19	0.969	7.57	0.150	0.811	50.3	0.076	1.80	0.927	1.12	2.02	0.709
K _f (L g ⁻¹); q _m (mg g ⁻¹); K _L (L mg ⁻¹); q _s (mg g ⁻¹); K _s (mg L ⁻¹); A _T (L g ⁻¹); B (J mol ⁻¹)													

Thermodynamic study

The influence of temperature (288.2, 293.2, and 308.2 K) on the adsorption of carbaryl onto MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH was investigated. The corresponding thermodynamic parameters of enthalpy (ΔH°), entropy (ΔS°), and Gibbs free energy (ΔG°), presented in Table 6.4, were calculated according to the following equation:

$$\ln K_D = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (6.1)$$

$$K_D = \frac{Q_e}{C_e} \quad (6.2)$$

Where R is the ideal gas constant, T is the absolute temperature (K), and K_D is the distribution coefficient. By plotting $\ln K_D$ against 1/T, a straight line is obtained, where the slope corresponds to $\Delta H^\circ/R$ and the intercept to $\Delta S^\circ/R$. The Gibbs free energy change (ΔG°) at each tested temperature was then calculated using the following equation:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (6.3)$$

The positive ΔH° values indicate that the adsorption process is endothermic, with adsorption capacity increasing as temperature rises, and suggest that the interactions between adsorbent and adsorbate are predominantly physical in nature. Interactions are generally considered physical when ΔH ranges from 2.1 to 20.9 kJ mol⁻¹, whereas values between 80 and 200 KJ mol⁻¹ indicate chemisorption (Das, Dash & Parida, 2018).

The positive ΔS° values reflect an increase in randomness at the solid–solution interface. Moreover, the low positive ΔG° values, which decrease with increasing temperature, indicate that the adsorption is slightly non-spontaneous under the investigated conditions. This behaviour is consistent with the endothermic nature of the process, which is increasingly favoured at higher temperatures. Overall, these results point to a process primarily governed by physical interactions, with adsorption enhanced at increasing temperatures.

Tableau 6.4 Thermodynamic parameters for the adsorption of carbaryl on biosurfactant-modified LDHs

Adsorbent	Temperature (K)	ΔG° (KJ mol ⁻¹)	ΔH° (KJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)
MgAl-PS-LDH	288.2	4.03	42.6	133.7
	298.2	3.36		
	208.2	1.35		
MgAl-SS-LDH	288.2	2.88	39.4	126.9
	298.2	2.25		
	208.2	0.35		
MgAl-RL-LDH	288.2	3.98	38.3	119.0
	298.2	3.39		
	208.2	1.60		

6.5.3 Recyclability of the biosurfactant-modified LDHs

Adsorption–desorption cycles were conducted to assess the recyclability of the biosurfactant-modified LDHs. Desorption was performed using water, which enabled partial removal of the adsorbed pollutant. As shown in Figure 6.9, the materials, particularly MgAl-RL-LDH, demonstrated potential for reuse. However, a gradual decline in adsorption efficiency was observed over successive cycles. This decrease may be attributed to the incomplete desorption of carbaryl, the progressive saturation of active sites, or possible leaching or degradation of the intercalated biosurfactants, which could reduce the affinity of the material for the target pollutant.

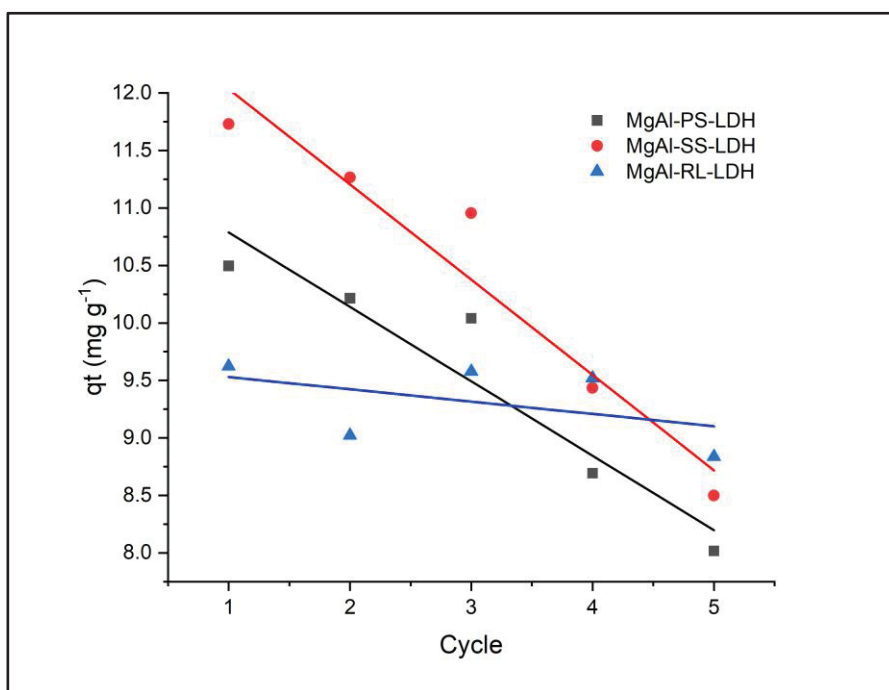


Figure 6.9 Recyclability of MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH over successive carbaryl adsorption cycles

(Initial pesticide concentration of 50 mg L^{-1} , adsorbent mass of 0.25 g)

6.6 Discussions

6.6.1 Structural and morphological changes in MgAl-LDH after modification with surfactants

The successful modification of the LDH materials with surfactants was confirmed by both XRD and FT-IR analyses. Although the intercalation of organic anions led to slight changes in basal spacing, likely due to a horizontal arrangement of the anions within the interlayer space, significant alterations in the physicochemical properties of the materials were still observed. Similar findings have been reported in previous studies, indicating that even moderate shifts in interlayer distance can result in meaningful changes in material behavior (David et al., 2022; Kuzmann et al., 2015).

Among the tested biosurfactants, RL produced the greatest interlayer expansion, enhancing accessibility of the interlayer region to carbaryl molecules. This structural modification facilitates the diffusion of the adsorbate into the LDH galleries, thereby contributing to improved adsorption capacities. However, MgAl-PS-LDH and MgAl-SS-LDH exhibited higher adsorption capacities than MgAl-RL-LDH. This underscores that, beyond interlayer spacing variations, surfactant modification can substantially influence the surface chemistry, hydrophobicity, and interaction mechanisms of LDHs (David et al., 2022). Moreover, notable variations in the basal spacing of LDH materials have been reported even when using the same surfactant. These differences are mainly attributed to variations in synthesis conditions, treatment procedures, and temperature, which influence the arrangement and orientation of surfactant anions within the interlayer space (Demel et al., 2014).

Furthermore, FTIR spectra confirmed the successful intercalation of the biosurfactants, showing characteristic absorption bands corresponding to the alkyl chains and functional groups of PS, SS, and RL, alongside the vibrations of the LDH lattice. The introduction of hydrophobic moieties within the interlayer space likely enhanced the interaction between the adsorbent surface and the target pollutant through increased hydrophobic interactions.

The functional groups present in organic surfactants can introduce new active sites, alter the hydrophobicity of the materials, and enhance their affinity for specific molecules. Even when organic anions are arranged parallel to the LDH layers, they can still influence the internal structure by modifying diffusion pathways and the accessibility of interlayer regions. As a result, LDHs modified with organic anions exhibit improved adsorption capacities. In particular, the intercalated surfactant increases the material's hydrophobicity, thereby enhancing the adsorption of low-polarity pesticides such as carbaryl (Zaghouane-Boudiafa et al., 2011; Chubar et al., 2017).

6.6.2 Adsorption study of carbaryl on surfactant-modified MgAl-LDHs

The adsorption rates of carbaryl by the inorganic LDH, the biosurfactant-modified LDHs, and the synthetic surfactant-modified LDH were compared. Carbaryl uptake by MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH was higher than that of MgAl-SDS-LDH and the inorganic MgAl-LDH (Figure 6.4).

The findings demonstrate that the intercalated biosurfactants PS, SS, and RL significantly enhanced the affinity of MgAl-LDHs for carbaryl compared to both the unmodified inorganic LDH and the LDH modified with the synthetic surfactant SDS. These results suggest that surfactants of natural origin can offer several advantages over synthetic organic compounds for LDH modification, including improved adsorption capacities for pollutant removal, greater environmental compatibility, and lower toxicity, making them promising candidates for water treatment and environmental applications.

6.6.3 Effect of initial pollutant dose and pH in the removal of carbaryl by the biosurfactant-modified LDHs

Figure 6.5 illustrates that the adsorption capacity of biosurfactant-modified LDHs for carbaryl increases with rising initial pesticide concentrations. This trend can be attributed to the higher probability of interactions between adsorbate and adsorbent surfaces as the solute concentration increases. Furthermore, increasing initial concentrations enhances the mass

transfer driving force, thereby facilitating the diffusion of carbaryl molecules from the bulk solution to the adsorbent surface. This contributes to overcoming external mass transfer limitations, ultimately leading to improved adsorption performance (Hameed et al., 2007). Similarly, pH influences the adsorption process, as illustrated in Figure 6.6. pH plays a crucial role in adsorption processes at the water–adsorbent interface, significantly affecting the interaction between carbaryl and biosurfactant-modified LDHs.

The highest adsorption capacity was observed at pH 8.0. Carbaryl has a dissociation constant (pKa) of 10.4 and therefore remains predominantly non-ionized at the evaluated pH values; accordingly, electrostatic interactions are unlikely to be the main driving force under these conditions. The observed maximum uptake at pH 8.0 is better explained by a combination of hydrophobic and specific polar interactions. The aromatic naphthyl moiety of carbaryl favours hydrophobic interactions with the organo-modified LDH interlayer environment, while the carbamate functional group can act as a hydrogen-bond acceptor, enabling H-bonding with surface hydroxyls or organic head groups (Bromley et al., 2023). Moreover, modification of the LDH with long-chain biosurfactants increases interlayer hydrophobicity and provides sites that facilitate intercalation of neutral organic molecules. Finally, pH also alters the surface charge and protonation state of surface OH groups and of the modifier, which indirectly modulates both hydrophobicity and hydrogen-bonding capability (Zaghouane-Boudiaf et al., 2011; Rathee et al., 2020).

6.6.4 Adsorption mechanisms

MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH adsorption kinetics for the removal of carbaryl were better fitted by the pseudo-first-order model, suggesting that the process is predominantly described by surface adsorption and physical interactions rather than chemisorption. This implies that a reversible equilibrium was established between the adsorbate in the liquid phase and the adsorbent surface. The pseudo-first-order model is commonly associated with physisorption processes and assumes that the rate of change of

solute uptake with time is directly proportional to the difference in equilibrium concentration (López-Luna et al., 2019).

Regarding the equilibrium adsorption data, the MgAl-PS-LDH isotherm was best described by the Freundlich, Sips, and Temkin models. While MgAl-SS-LDH isotherm was best described by the Temkin model, MgAl-RL-LDH followed the Sips and Temkin models. The Freundlich isotherm model assumes heterogeneity of the surface with a non-uniform energy of adsorption distribution (Bakka et al., 2016). In contrast, the Sips isotherm model combines the characteristics of both the Langmuir and the Freundlich equations to describe adsorption on heterogeneous surfaces. It addresses the limitation of the Freundlich model at increasing adsorbate concentrations by incorporating a saturation effect. At low concentrations, the Sips model behaves similarly to the Freundlich isotherm, while at higher concentrations, it approaches Langmuir-type monolayer adsorption (Mittal, 2021).

Meanwhile, the Temkin isotherm model assumes that the heat of adsorption of molecules in the adsorbed layer decreases linearly with increasing surface coverage, because of adsorbent–adsorbate interactions. It further postulates a uniform distribution of binding energies up to a maximum value (Temkin, 1941). Notably, the adsorption behaviors of different pollutants onto LDHs have also been described by the Sips, the Freundlich, and the Temkin isotherm models (Bruna et al., 2006; Chebli et al., 2016; Lu et al., 2023; Marques et al., 2020; Sepehr et al., 2017).

Moreover, the adsorption behavior of carbaryl on biosurfactant-modified LDHs is strongly influenced by the physicochemical characteristics of the pollutant itself. The molecular structure of carbaryl is biplanar, with a thickness of approximately 6.54 Å in its solid-state conformation. It comprises a lipophilic naphthalene ring and a hydrophilic carbonyl group, conferring this non-ionic organic pesticide with bipolar characteristics (NCBI, 2023; Sandoz et al., 2000). These structural features play an important role in its interaction with adsorbent surfaces. In this context, MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH exhibit

distinctive physicochemical properties that significantly enhance their adsorption performance toward carbaryl compared to the unmodified LDH.

Overall, the findings of this study suggest that the adsorption mechanism of carbaryl onto the biosurfactant-modified LDHs is mainly described by physisorption and hydrophobic interactions between the adsorbate and adsorbents, as supported by the kinetic and isotherm modeling as well as the pH-dependent and thermodynamic analyses.

Despite its environmental relevance, the adsorption of carbaryl onto LDH-based materials has not been extensively explored. To provide a broader perspective, Table 6.5 compares the adsorption capacities for carbaryl of the LDH materials synthesized in the present study with those of other clay- and mineral-based adsorbents reported in literature.

The results of this study reveal that MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH are effective adsorbents for the removal of carbaryl from water. The modification of LDHs with biosurfactants significantly enhanced their adsorption capacity for this carbamate pesticide. This work provides new insights into the integration of biosurfactants in LDH-based adsorbents for pesticide removal, contributing to the development of safer and more sustainable water treatment technologies. The use of biosurfactant-modified LDHs as an environmentally friendly alternative to synthetic surfactants aligns with green chemistry principles and minimizes potential toxicity risks.

Furthermore, evaluating three biosurfactants (PS, SS, and RL) under identical conditions enhances the understanding of their role in modifying LDH structure and improving adsorption performance compared to the synthetic surfactant SDS. Additionally, this work demonstrates the feasibility of using these materials for carbaryl removal, achieving adsorption capacities comparable to or exceeding those reported for other clays and mineral adsorbents.

However, the study has limitations. The experiments were performed under controlled laboratory conditions, which may not fully represent the complexity of real water matrices.

Moreover, only batch adsorption tests were conducted; therefore, additional studies under dynamic flow conditions are necessary to confirm practical applicability. A detailed evaluation of biosurfactant leaching and long-term stability is also required to fully assess the environmental safety of these materials. Future work will address these aspects and expand the analysis to include other pollutants and real wastewater samples to validate the broader applicability of this approach. In addition, a more detailed characterization of the adsorbents has to be performed.

Tableau 6.5 Comparison of the adsorption capacities of various clay- and mineral-based adsorbents for carbaryl removal.

Adsorbent	Carbaryl adsorption capacity	Reference
MgAl-LDH	4.22 mg g ⁻¹	This work
MgAl-PS-LDH	12.2 mg g ⁻¹	
MgAl-SS-LDH	15.0 mg g ⁻¹	
MgAl-RL-LDH	11.0 mg g ⁻¹	
MgAl-SDS-LDH	6.30 mg g ⁻¹	
CaAl-PS-LDH	6.72 mg g ⁻¹	Acosta-Lopez & Hausler 2024
CaAl-SS-LDH	4.51 mg g ⁻¹	
CaAl-LDH	1.83 mg g ⁻¹	
SDS-alumina	16.1 mL g ⁻¹	Arnnok & Burakham, 2014
CTAB-silica	3.7 mL g ⁻¹	
CTAB-zeolite	38.3 mL g ⁻¹	
Kaolinite	1.6 mg g ⁻¹	Chen et al., 2009
Goethite	2.1 mg g ⁻¹	
Bentonite	0.145 mg g ⁻¹	Eldurini et al., 2010
Natural clay	3.25 mg g ⁻¹	Ouardi et al., 2013
Smectite	3.0 mg g ⁻¹	Arroyo et al., 2004
Indian soil	0.6 mg g ⁻¹	Singh et al., 2011

6.7 Conclusions

This study developed novel biosurfactant-modified layered double hydroxides, MgAl-PS-LDH, MgAl-SS-LDH, and MgAl-RL-LDH for the removal of carbaryl from water. Incorporating natural surfactants (PS, SS, and RL) into MgAl-LDH structures provides an environmentally friendly alternative to conventional synthetic surfactant-modified LDHs, reducing potential toxicity and adhering to green chemistry principles.

XRD and FT-IR analyses confirmed the successful intercalation of biosurfactants, while adsorption experiments demonstrated significant improvements in carbaryl removal compared to the unmodified MgAl-LDH and SDS-modified LDH. Among the studied materials, MgAl-SS-LDH achieved the highest adsorption capacity, highlighting the influence of surfactant nature on performance. The adsorption studies indicate that physisorption and hydrophobic interactions dominate the removal mechanism. Moreover, recyclability tests confirmed the potential for multiple reuse cycles, although adsorption efficiency declined gradually, emphasizing the need for further optimization to enhance stability.

Overall, this work highlights the relevance of natural surfactants as modifiers for LDHs and their potential in the development of sustainable water treatment technologies. This line of research also emphasizes the importance of understanding the role of organic anions not only in shaping the structural characteristics of LDHs but also in modulating their physicochemical properties, which are critical for expanding their functionality in diverse applications. Future research will explore synthesis optimization, environmental safety, and application to complex water matrices with a broader range of contaminants.

CHAPITRE 7

DISCUSSION GÉNÉRALE

Au cours des travaux réalisées, la synthèse de différents matériaux a été explorée, ainsi que les modifications structurales et leurs répercussions sur la capacité d'adsorption, provoquées par la variation du type de cations, du type d'anions et de la concentration de ces derniers. Les cations Mg–Al et Ca–Al ont été employés, ces derniers étant considérablement moins étudiés dans la littérature, ainsi que des tensioactifs d'origine naturelle [palmitate de sodium (PS), stearate de sodium (SS) et rhamnolipides (RL)]. De plus, des essais d'adsorption ont été effectués afin d'évaluer l'élimination du carbaryl et/ou de l'imidaclopride.

7.1 Influence de la nature et de la concentration du tensioactif sur la structure et la capacité d'adsorption de l'adsorbant

Dans le cadre du premier article (Chapitre 4), l'influence de la nature et de la concentration des anions PS et SS sur la structure et la capacité d'adsorption des CaAl-HDL modifiés a été étudiée. Cette étude a permis de déterminer que le matériau présentant la meilleure efficacité pour l'élimination du carbaryl et de l'imidaclopride était modifié avec PS à une concentration de 0,01 mol L⁻¹.

L'adsorbant ainsi obtenu présentait un espacement interlamellaire de 15,02 Å, comparé à 8,62 Å pour le matériau inorganique non modifié. Cette modification structurale, combinée à l'augmentation de l'hydrophobicité induite par les groupes fonctionnels du tensioactif, a permis d'atteindre des capacités d'adsorption de 16,0 mg g⁻¹ pour le carbaryl et de 4,53 mg g⁻¹ pour l'imidaclopride. Ces résultats ont également permis de définir les conditions optimales de synthèse ainsi que les concentrations optimales de PS et SS pour les études ultérieures.

7.2 Étude d'adsorption

7.2.1 Cinétique et isothermes d'adsorption

Le deuxième article (Chapitre 5) a présenté une étude cinétique détaillée de l'adsorption du carbaryl et de l'imidaclopride par le matériau présentant la meilleure efficacité d'adsorption de pesticides, identifié dans l'article précédent : CaAl-PS-LDH. Des cinétiques d'adsorption ont été réalisées sous différentes conditions de température, de pH, de concentration initiale de pesticide et de dose d'adsorbant.

Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été testés, ainsi que les isothermes de Langmuir et de Freundlich. Les résultats ont montré que la modification du HDL augmente l'espacement basal et l'hydrophobicité, améliorant ainsi l'adsorption des contaminants par des processus physiques et chimiques, principalement régis par des interactions hydrophobes et polaires. Par conséquent, la capacité d'élimination du pesticide par le matériau s'améliore de manière significative, étant quatre fois supérieur à celui du LDH inorganique. Ces informations, combinées aux analyses de caractérisation du matériau, ont permis de proposer un arrangement structural du CaAl-PS-LDH (Figure 5.13), décrivant l'orientation des anions PS dans l'espace interlamellaire du HDL. Cette configuration explique l'augmentation de l'espacement basal et permet une comparaison avec la structure du matériau inorganique non modifié.

L'influence de la nature du contaminant sur la capacité d'adsorption du matériau a également été étudiée. La capacité d'adsorption maximale de l'imidaclopride a été estimée à $4,53 \text{ mg g}^{-1}$, contrastant avec l'adsorption plus élevée du carbaryl (16 mg g^{-1}). Ces résultats suggèrent que le CaAl-PS-LDH présente une plus grande affinité pour le carbaryl, permettant à ce pesticide d'occuper davantage de sites d'adsorption disponibles. Les interactions avec l'imidaclopride sont plus faibles, en raison des différences de polarité entre les contaminants organiques, des constantes de dissociation, des structures moléculaires et des mécanismes d'interaction avec la surface de l'adsorbant.

7.2.2 MgAl-HDL modifiés et recyclabilité

Enfin, le troisième article (Chapitre 6) a abordé l'étude du MgAl-HDL modifié par plusieurs tensioactifs simultanément, nommé MgAl-HDLms, synthétisé pour la première fois. Ce matériau, contenant le SS, le PS et les RL comme anions interlaminaires, a été évalué pour l'adsorption du carbaryl. Par ailleurs, des HDL modifiés par chaque tensioactif individuellement ont été synthétisés afin de réaliser des comparaisons tant sur le plan structurel que sur la performance d'adsorption.

L'article 3 a également présenté les résultats des études de caractérisation, de cinétique, d'adsorption, de thermodynamique et de recyclabilité des matériaux modifiés par chaque tensioactif individuellement. De plus, la performance d'adsorption des matériaux a été comparée à celle d'un MgAl-HDL modifié par le tensioactif synthétique SDS. Cette comparaison a montré que la modification avec des tensioactifs d'origine naturelle ne compromet pas l'efficacité des HDL modifiés, et que des performances similaires ou supérieures peuvent être obtenues. Cela met en évidence les avantages de l'utilisation de composés naturels, au-delà du respect des principes de la chimie verte et de leur compatibilité environnementale.

L'étude cinétique a permis de déterminer que le processus est principalement régi par l'adsorption de surface et des interactions physiques, plutôt que par la chimisorption, ce qui implique l'établissement d'un équilibre réversible entre l'adsorbat en phase liquide et la surface de l'adsorbant. Les modèles isothermes de Freundlich, Langmuir, Sips et Temkin ont été évalués, permettant d'identifier les principaux mécanismes d'adsorption, incluant des interactions physiques, chimiques et hydrophobes. L'étude thermodynamique a indiqué que le processus d'adsorption est endothermique, la capacité d'adsorption augmentant avec la température. Ce résultat confirme que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbat sont principalement de nature physique.

Enfin, les essais de recyclabilité ont confirmé le potentiel de réutilisation sur plusieurs cycles, bien que l'efficacité d'adsorption diminue progressivement, soulignant la nécessité d'optimisations supplémentaires pour améliorer la stabilité. À la suite de cette étude, l'exploration de la modification des HDL par plusieurs tensioactifs simultanément a été proposée, dans le but de concevoir un matériau en mesure d'adsorber différents types de molécules organiques, en vue d'une application dans le traitement des eaux contaminées par des mélanges complexes de polluants.

Des travaux futurs pourront explorer les paramètres optimaux de synthèse des HDL, la conception des adsorbants pour l'élimination d'autres polluants spécifiques, ainsi que l'application de ces matériaux dans des conditions réelles, telles que le traitement simultané de polluants multiples.

Les travaux réalisés dans le cadre de la présente thèse ouvrent la voie à de futures recherches sur les HDL multistructurés pour l'inclusion simultanée de plusieurs composés organiques, en vue d'applications dans le traitement des eaux contaminées par des mélanges complexes de polluants ou dans le transport de composés organiques tels que des médicaments, des produits cosmétiques ou des engrais, pour diverses applications.

7.2.3 Facteurs influençant la performance et mécanismes d'adsorption

De manière générale, les matériaux présentant la meilleure efficacité d'adsorption sont le CaAl-PS-LDH et le MgAl-SS-LDH. Ces matériaux ont été conçus en utilisant les concentrations de tensioactifs et les conditions de synthèse optimales déterminées au cours des travaux réalisées dans le cadre de cette recherche.

Le CaAl-SS-LDH a présenté l'espacement basal le plus élevé, mais pas la capacité d'adsorption la plus importante. Ces résultats sont cohérents avec la littérature, qui indique que la performance d'adsorption des HDL dépend de plusieurs facteurs, tels que l'écartement interlamellaire, la surface spécifique, l'hydrophobicité, le réseau cristallin et la structure

supramoléculaire. Ces propriétés sont fortement influencées par la nature chimique et la concentration de l'anion intercalé (Zaghouane-Boudiaf et al., 2011 ; Chubar et al., 2017).

Par ailleurs, les conditions d'adsorption telles que le pH, la température, la concentration initiale du contaminant et la dose d'adsorbant ont également influencé l'efficacité de l'élimination des pesticides. En général, l'adsorption augmente avec la concentration initiale du pesticide, ce qui peut être attribué à la probabilité accrue de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat et à l'augmentation de la force motrice pour le transfert de masse, favorisant le passage des molécules du polluant de la solution vers la surface de l'adsorbant (Hameed et al., 2007).

De plus, la capacité d'adsorption des HDL dépend également du type et des caractéristiques du contaminant. Les résultats montrent des interactions plus faibles pour l'imidaclopride en raison de différences de polarité, de constantes de dissociation, de structures moléculaires et de mécanismes d'interaction avec la surface de l'adsorbant. La structure moléculaire du carbaryl est biplanaire, avec une épaisseur de 6,54 Å à l'état solide. Elle comprend un noyau naphthalène lipophile et un groupe carbonyle hydrophile, conférant à ce pesticide organique non ionique des caractéristiques bipolaires (NCBI, 2023 ; Sandoz et al., 2000).

En revanche, la structure de l'imidaclopride, d'une longueur moléculaire d'environ 10,3 Å, comprend un groupement pyridyle lipophile et un azote de type imidazoline partiellement chargé positivement. L'azote de l'imidazoline peut interagir avec les anions tensioactifs intercalés dans l'adsorbant. Toutefois, l'efficacité moindre pour ce pesticide peut être attribuée à sa structure, comprenant deux cycles hétérocycliques (Kagabu & Matsuno, 1997 ; NCBI, 2025).

Le pH constitue également un facteur clé influençant l'adsorption à l'interface eau-adsorbant. Pour le carbaryl, dont la constante de dissociation (pKa) est de 10,4, le pesticide est principalement non ionisé à pH acide, favorisant les interactions hydrophobes avec l'adsorbant. À des pH plus élevés, le carbaryl présente un degré d'ionisation plus important, favorisant les

interactions polaires et l'intercalation dans les couches du LDH (Rathee et al., 2020). Globalement, les pH légèrement alcalins fournissent les conditions les plus favorables pour l'adsorption du carbaryl. Pour l'imidaclopride, dont le pKa est de 11,1, le composé est presque entièrement cationique entre pH 5,0 et 9,0 (NCBI, 2025). À pH alcalin, il est principalement non ionisé, ce qui favorise son adsorption sur les surfaces hydrophobes des LDH.

Dans ce contexte, le CaAl-PS-LDH et le MgAl-SS-LDH présentent les meilleures caractéristiques physico-chimiques et structurales pour améliorer l'efficacité de leurs homologues inorganiques. Les deux principaux mécanismes généralement associés à la sorption des polluants organiques sur les HDL sont l'adsorption sur la surface externe et l'échange d'anions interlamellaires (Johnston et al., 2021). L'échange d'anions interlamellaires se produit lorsque les anions présents dans l'espace interlamellaire du HDL sont remplacés par des molécules de polluants provenant de la phase aqueuse, permettant ainsi l'incorporation de ces polluants au sein de la structure interlamellaire.

À l'inverse, l'adsorption sur la surface implique l'adhésion des polluants aux surfaces externes du HDL, principalement par des interactions électrostatiques, favorisant la formation d'une couche moléculaire à la surface de l'adsorbant (Hashim et al., 2016). De plus, les interactions hydrophobes entre les tensioactifs anioniques intercalés dans l'espace interlamellaire et les molécules de polluants renforcent le processus de sorption, contribuant à la capacité d'adsorption des matériaux (Zhang et al., 2012). Ces mécanismes synergiques soulignent la polyvalence des HDL en tant qu'adsorbants efficaces pour les contaminants organiques.

7.3 Retombées et perspectives de recherche

En comparant les résultats obtenus avec ceux rapportés dans la littérature, les HDL modifiés par des tensioactifs naturels présentent une performance d'adsorption compétitive par rapport aux matériaux intercalés avec des tensioactifs synthétiques. L'avantage principal de cette approche réside dans son caractère durable : les tensioactifs naturels utilisés sont biodégradables, moins toxiques et peuvent être obtenus à partir de sources renouvelables,

réduisant ainsi les risques d'impacts secondaires sur l'environnement. Les présents travaux de recherche apportent donc des preuves robustes que l'utilisation de biosurfactants ne compromet pas l'efficacité du matériau, tout en alignant la technologie avec les principes de la chimie verte. Les résultats obtenus démontrent que les HDL modifiés par des tensioactifs naturels possèdent un potentiel considérable pour des applications environnementales, offrant une solution durable et efficace pour le traitement des eaux contaminées par des polluants organiques.

Des travaux futurs pourraient porter sur l'efficacité des matériaux synthétisés pour l'adsorption d'autres types de contaminants, ainsi que sur l'influence de la matière organique et de conditions réelles de traitement des eaux. La réalisation d'essais de toxicité afin de vérifier expérimentalement la sécurité environnementale et sanitaire des adsorbants dans le cadre d'applications à grande échelle serait également pertinente, tout en optimisant leur stabilité à long terme. De plus, l'optimisation des méthodes de synthèse des HDL multistructurés et l'évaluation de l'adsorption des mélanges complexes de contaminants pourraient aussi être envisagées.

Par ailleurs, il serait pertinent de réaliser une analyse du cycle de vie afin d'évaluer l'impact environnemental des adsorbants, depuis l'extraction des matières premières jusqu'à leur élimination. Étant donné que les HDL se présentent sous forme de poudre blanche, des recherches supplémentaires sont nécessaires pour déterminer la forme d'utilisation la plus appropriée, facilitant l'application dans les procédés d'adsorption, la récupération et l'élimination, tout en maintenant une performance élevée de rétention des polluants ciblés. En outre, il conviendrait d'évaluer l'utilisation de ces matériaux dans des procédés dynamiques de traitement des eaux, tels que des colonnes, en complément des procédés stationnaires déjà testés dans le cadre de cette étude.

En général, ce travail ouvre la voie au développement d'adsorbants à faible coût, respectueux de l'environnement et efficaces pour l'élimination des pesticides et d'autres contaminants émergents. Les applications potentielles incluent notamment :

- la conception de matériaux adaptés à l'adsorption de composés spécifiques;
- l'élimination de polluants persistants ou difficilement biodégradables;
- la production d'eau potable ou la décontamination des eaux de ruissellement;
- l'adaptation des adsorbants aux besoins locaux en matière de traitement de l'eau;
- le traitement de l'eau dans les communautés rurales, éloignées ou à faibles ressources;
- l'élimination de sous-produits générés par d'autres procédés de traitement;
- les applications dans des systèmes décentralisés de traitement de l'eau;
- au-delà du domaine de l'eau, des perspectives en biomédecine et en pharmaceutique, notamment pour le transport de composés thérapeutiques.

De cette manière, la conception et le développement des HDL ne visent pas à remplacer d'autres adsorbants largement utilisés, comme le charbon actif, ni les technologies conventionnelles de traitement de l'eau. Au contraire, ces matériaux s'intègrent comme une approche complémentaire dans le traitement d'eaux contaminées par des mélanges de composés de plus en plus complexes. Ainsi, les HDL pourraient être utilisés pour éliminer des contaminants particulièrement résistants, ainsi que pour réduire les sous-produits ou résidus générés par d'autres technologies de traitement de l'eau.

CONCLUSION GÉNÉRALE

La présence croissante de pesticides dans les ressources hydriques constitue un enjeu environnemental et sanitaire majeur, en raison de leur persistance, de leur toxicité et de leur faible biodégradabilité. Les stations de traitement conventionnelles ne permettent pas toujours leur élimination complète, et les adsorbants couramment utilisés présentent certaines limites liées au coût, à leur performance, à leur sélectivité et autres. Par ailleurs, bien que les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) aient démontré un potentiel pour l'adsorption de composés organiques, leur modification par des tensioactifs synthétiques soulève des préoccupations environnementales. Dans ce contexte, le développement de matériaux à base de HDL modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle apparaît comme une approche prometteuse.

L'objectif général de cette thèse a été de développer et d'évaluer des HDL modifiés par des tensioactifs d'origine naturelle, en tant que matériaux adsorbants durables pour l'élimination de pesticides carbaryl et imidaclopride dans l'eau.

Au cours des études réalisées, la synthèse de différents matériaux a été explorée, ainsi que les modifications structurales et leurs répercussions sur la capacité d'adsorption, provoquées par la variation du type de cations, du type d'anions et de la concentration de ces derniers. Les cations Mg-Al et Ca-Al ont été employés, ces derniers étant considérablement moins étudiés dans la littérature, ainsi que des tensioactifs d'origine naturelle (PS, SS et RL). De plus, des études d'adsorption ont été effectuées afin d'évaluer l'élimination du carbaryl et/ou de l'imidaclopride. Les combinaisons utilisées de cations Ca-Al et Mg-Al, associées à des tensioactifs d'origine naturelle, minimisent les risques environnementaux et de toxicité secondaire associés aux matériaux adsorbants.

La présente recherche contribue à l'avancement du développement de matériaux à base de HDL modifiés par des tensioactifs naturels pour l'adsorption de pesticides dans l'eau. Les travaux réalisés ont démontré que l'incorporation de biosurfactants dans la structure des HDL

améliorait significativement leur capacité d'adsorption tout en constituant une stratégie durable et respectueuse de l'environnement.

Les résultats ont confirmé que la modification des HDL par des tensioactifs naturels augmente l'espacement basal et l'hydrophobicité des matériaux, favorisant ainsi des processus d'adsorption impliquant à la fois des interactions hydrophobes et polaires. En particulier, le matériau CaAl-PS-LDH a présenté des performances remarquables, avec une capacité de rétention du carbaryl de 16 mg g^{-1} , soit plus de huit fois supérieure à celle des HDL inorganiques.

La caractérisation des matériaux a confirmé l'incorporation réussie des tensioactifs naturels dans l'espace interlamellaire des HDL, entraînant des modifications structurales clés, telles que l'expansion de la distance basale de $8,62 \text{ \AA}$ à $15,02 \text{ \AA}$ dans le CaAl-PS-LDH, l'apparition de bandes caractéristiques dans les spectres FTIR, ainsi qu'une augmentation de l'hydrophobicité de la surface. Ces changements dépendent du type de tensioactif utilisé ainsi que de sa concentration lors de la synthèse.

De plus, les études cinétiques et isothermiques ont permis de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption, établissant que les processus de surface, l'échange anionique et les interactions avec les tensioactifs intercalés contribuent de manière synergique à l'efficacité des matériaux.

La comparaison des résultats avec ceux de la littérature a montré que les HDL modifiés par des tensioactifs naturels présentent des performances compétitives par rapport à ceux intercalés avec des tensioactifs synthétiques, avec l'avantage supplémentaire d'utiliser des anions organiques biodégradables, renouvelables et moins toxiques. Ces résultats soulignent le potentiel de cette approche pour le développement de technologies de traitement de l'eau à la fois efficaces et respectueuses de l'environnement.

Dans l'ensemble, les résultats permettent d'établir un cadre de référence reliant les propriétés structurales des HDL modifiés à leur efficacité dans l'adsorption des contaminants. Enfin, les travaux réalisés offrent des perspectives pour le développement d'adsorbants avancés, durables et à faible coût pour des applications variées

À l'avenir, il sera pertinent d'étendre cette stratégie à l'étude de mélanges complexes de contaminants, d'évaluer les performances en conditions réelles, d'optimiser les méthodes de synthèse et d'examiner l'intégration de ces matériaux dans des systèmes de traitement dynamiques à plus grande échelle. Les perspectives incluent également l'exploration d'autres biosurfactants d'intérêt et l'évaluation environnementale globale des matériaux développés.

Enfin, les résultats de cette thèse ouvrent des perspectives prometteuses pour le développement d'adsorbants durables, efficaces et à faible impact environnemental, tant dans le domaine du traitement des eaux contaminées que dans d'autres applications émergentes, notamment en biomédecine et en pharmaceutique.

BIBLIOGRAPHIE

- Acosta-Lopez, M. & Hausler, R. (2024). Effect of sodium stearate and sodium palmitate concentration on the modification of CaAl-layered double hydroxides for the removal of carbaryl and imidacloprid from aqueous solutions. . *Rev. Mex. Ing. Quim.* , 24(1). <https://doi.org/https://doi.org/10.24275/rmiq/IA24359>
- Adachi-Pagano, M., Forano, C., & Besse, J.-P. (2000). Delamination of layered double hydroxides by use of surfactants. *Chemical Communications*(1), 91-92. <https://doi.org/doi:10.1039/a908251d>
- Al-Sareji, O. J., Meiczinger, M., Al-Juboori, R. A., Grmasha, R. A., Andredaki, M., Somogyi, V., Idowu, I. A., Stenger-Kovács, C., Jakab, M., Lengyel, E., & Hashim, K. S.. (2023). Efficient removal of pharmaceutical contaminants from water and wastewater using immobilized laccase on activated carbon derived from pomegranate peels. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-023-38821-3>
- Amin, M. T., Alazba, A. A., & Manzoor, U. (2014). A Review of Removal of Pollutants from Water/Wastewater Using Different Types of Nanomaterials. *Advances in Materials Science and Engineering*, 1-24. <https://doi.org/https://doi.org/10.1155/2014/825910>
- Andrade, J. R. d., Oliveira, M. F. d., Silva, M. G. C. d., & Vieira, M. G. A. . (2018). Adsorption of pharmaceuticals from water and wastewater using nonconventional low-cost materials: a review. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 57(9), 3101-3127. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.iecr.7b05137>
- Arnnok, P. & Burakham., R. . (2014). Retention of Carbamate Pesticides by Different Surfactant-Modified Sorbents: Comparative Study. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 25. <https://doi.org/10.5935/0103-5053.20140167>
- Arroyo, J. L., Li, H., Teppen, B., Johnston, C.T., & Boyd, S. (2004). Hydrolysis of Carbaryl by Carbonate Impurities in Reference Clay SWy-2. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 52, 8066–8073. <https://doi.org/10.1021/jf048971b>
- Azizian, S. (2004). Kinetic models of sorption: a theoretical analysis. *Journal of Colloid and Interface Science*, 276, 47-52. <https://doi.org/doi:10.1016/j.jcis.2004.03.048>
- Bahraminejad, H., Manshad, A. K., & Keshavarz, A. . (2021). Characterization, micellization behavior, and performance of a novel surfactant derived from gundelia tournefortii plant during chemical enhanced oil recovery. *Energy & Fuels*, 35(2), 1259-1272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c03272>

- Bakka, A., Rachid, M., Nabil, S., Laknifli, A., Abdeljalil, B., Bakiz, B., EL Haddad, M., Ait Taleb, M., Roudani, A., & Abdellah, F. (2016). The treated eggshells as a new biosorbent for elimination of carbaryl pesticide from aqueous solutions: Kinetics, thermodynamics and isotherms. *Sci. Stud. Res. Chem. Chem. Eng.*, 17, 271-284.
- Balayeva O., A. A., Muradov M., Alosmanov R., Eyvazova G., Mammadyarova S. (2019). Cobalt chromium-layered double hydroxide, α - and β - $\text{Co}(\text{OH})_2$ and amorphous $\text{Cr}(\text{OH})_3$: synthesis, modification and characterization. *Heliyon*, 5. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e02725>
- Begum, W., Saha, B. and Mandal, U. (2023). A comprehensive review on production of biosurfactants by biodegradation of waste carbohydrate feedstocks: an approach towards sustainable development. *RSC Advances*, 13, 25599–25615. <https://doi.org/10.1039/d3ra05051c>
- Bejarano-Gonzalez, F. (2017). *Los Plaguicidas Altamente Peligrosos en México (RAPAM, Ed. 1st ed.)*. Red de Acción sobre Plaguicidas y Alternativas en México, A.C.
- Benjelloun, M., Miyah, Y., Evrendilek, G., Zerrouq, F. & Lairini, S. (2021). Recent Advances in Adsorption Kinetic Models: Their Application to Dye Types. *Arabian Journal of Chemistry*, 14, 103-130.
- Bernardo M., M. F., Ribeiro C. (2017). Synthesis and characterization of eco-friendly Ca-Al-LDH loaded with phosphate for agricultural applications. *Applied Clay Science*, 137, 143-150. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.clay.2016.12.022>
- Bonilla-Petriciolet, A., Mendoza-Castillo, D., Reynel-Ávila, H. . (2017). *Adsorption Processes for Water Treatment and Purification*. Springer. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-58136-1>
- Boone, M. D., Bridges, C. M., Fairchild, J. F., Little, E. E. (2005). Multiple sublethal chemicals negatively affect tadpoles of the green frog, *Rana clamitans*. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 24(5), 1267-1272. <https://doi.org/https://doi.org/10.1897/04-319r.1>
- Boronat, S., Casado, S., Navas, J., Piña, B. (2007). Modulation of aryl hydrocarbon receptor transactivation by carbaryl, a nonconventional ligand. *Febs Journal*, 274(13), 3327-3339. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1742-4658.2007.05867.x>
- Bromley, L., Videla, P., Cartagena-Brigantty, J., Batista, V., & Velarde, L. . (2023). Binding and Orientation of Carbamate Pesticides on Silica Surfaces. *J. Phys. Chem.*, 127(17), 8399-8410. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.3c02312>
- Bruna, F., Pavlovic, I., Barriga, C., Cornejo, J., Ulibarri M. (2006). Adsorption of pesticides Carbetamide and Metamitron on organohydrotalcite. *Applied Clay Science*, 33, 116-124. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2006.04.004>

- Bukhtiyarova, M. V. (2018). A review on effect of synthesis conditions on the formation of layered double hydroxides. *Journal of Solid-State Chemistry*. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jssc.2018.10.018>
- Burnett, C. L. (2019). Safety Assessment of Fatty Acids & Fatty Acid Salts as Used in Cosmetics (Cosmetic Ingredient Review, Issue. www.cir-safety.org
- Cadena-Álava, A. P., Cevallos-Cedeño, R. E., & García-Muentes, S. A. . (2024). Evaluation of the coagulant property of Carica papaya seeds in surface water treatment. *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 23(3). <https://doi.org/https://doi.org/10.24275/rmiq/IA24301>
- Cansado, I. P. D. P., Mourão, P. A. M., & Castanheiro, J. E. D. S. F.. . (2023). Performance of Regenerated Activated Carbons on Pesticides Removal from the Aqueous Phase. *Processes*, 11(8). <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/pr11082496>
- Chebli, D., Bouguettoucha, A., Reffas, A., Tiar, C., Boutahala, M., Gulyas, H. & Amrane, A. (2016). Removal of the anionic dye Biebrich scarlet from water by adsorption to calcined and non-calcined Mg–Al layered double hydroxides. . *Desal. Water Treat.*, 57, 22061–22073. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/19443994.2015.1128365>
- Chen, C., Hou, Y., Li, B., & Yi, W. . (2013). Sodium dodecyl benzene sulfonate modified layered double hydroxides as a photocatalyst under simulated solar radiation for removal of malachite green. *Asian Journal of Chemistry*, 25(6), 3167-3171. <https://doi.org/https://doi.org/10.14233/ajchem.2013.13568>
- Chen, H., He, X., Rong, X., Chen, W., cAl, p., Liang, W., li, S. & Huang, Q. (2009). Adsorption and biodegradation of carbaryl on montmorillonite, kaolinite and goethite. *Applied Clay Science*, 46, 102–108. <https://doi.org/doi:10.1016/j.clay.2009.07.006>
- Chowdhury, A. Z., Jahan, S. A., Islam, M. N., Moniruzzaman, M., Alam, M. K., Zaman, M. A., Karim, N., & Gan, S. H.. (2012). Occurrence of Organophosphorus and Carbamate Pesticide Residues in Surface Water Samples from the Rangpur District of Bangladesh. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 89(1), 202-207. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00128-012-0641-8>
- Chuang, Y., Liu, C., Tzou, Y., Chang, J., Chiang, P., Wang, M. . (2010). Comparison and characterization of chemical surfactants and bio-surfactants intercalated with layered double hydroxides (LDHs) for removing naphthalene from contaminated aqueous solutions. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 366(1-3), 170-177. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.06.009>.

- Chubar, N., Gilmour, R., Gerda, V., Mičušík, M., Omastova, M., Heister, K., Man, P., Fraissard, J. & Zaitsevg, V. (2017). Layered double hydroxides as the next generation inorganic anion exchangers: Synthetic methods versus applicability. *Advances in Colloid and Interface Science*, 254, 62-80. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cis.2017.04.013>
- Chung, K., Chen, L., Tseng, H., & Wu, C. (2023). Neonicotinoid imidacloprid affects the social behavior of adult zebrafish by damaging telencephalon neurons through oxidation stress, inflammation, and apoptosis. *Life*, 13(6), 1418. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/life13061418>
- Cornejo, J., Celis, R., Pavlovic, I. & Ulibarri, M. (2008). Interaction of pesticides with clays and layered double hydroxides: a review. *Clay Minerals*, 43, 155-175. <https://doi.org/10.1180/claymin.2008.043.2.01>
- Costa, L. R. d. C., Nunes, K. G. P., & Féris, L. A. . (2021). Ultrasound as an advanced oxidative process: a review on treating pharmaceutical compounds. *Chemical Engineering & Technology*, 44(10), 1744-1758. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/ceat.202100090>
- Cowan-Ellsberry, C., Belanger, S. E., Dorn, P. B., Dyer, S. D., McAvoy, D. C., Sanderson, H., ... & Stanton, K. (2014). Environmental safety of the use of major surfactant classes in north america. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 44(17), 1893-1993. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/10739149.2013.803777>
- Dada, A., Olalekan, A., Olatunya, A., Dada O. (2012). Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk. *J. Appl. Chem.*, 3(1), 38-45.
- Das, S., Dash, S., Parida, K. (2018). Kinetics, Isotherm, and Thermodynamic Study for Ultrafast Adsorption of Azo Dye by an Efficient Sorbent: Ternary Mg/(Al + Fe) Layered Double Hydroxides. *ACS Omega*, 3(3), 2532-2545. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01807>
- David, E., Anyama, C. A., Ayi, A. A., Louis, H., Oseghale, C. O. (2022). Intercalation of metal–aluminum layered double hydroxides with anionic surfactants: Experimental and density functional theory studies. *AIP Adv.*, 12(4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1063/5.0081639>
- De Smedt, C., Ferrer, F., Leus, K., & Spanoghe, P. (2015). Removal of Pesticides from Aqueous Solutions by Adsorption on Zeolites as Solid Adsorbents. *Adsorption Science & Technology*, 33(5), 457-485. <https://doi.org/10.1260/0263-6174.33.5.457>

- Demel, J., Hynek, J., Kovář, P., Dai, Y., Taviot-Guého, C., Demel, O., ... & Lang, K. (2014). Insight into the structure of layered zinc hydroxide salts intercalated with dodecyl sulfate anions. *J. Phys. Chem.*, 118(46). <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/jp508499g>
- Derbalah, A., Chidya, R., Kaonga, C., Iwamoto, Y., Takeda, K., Sakugawa, H. . (2020). Carbaryl residue concentrations, degradation, and major sinks in the seto inland sea, japan. *Environmental Science and Pollution Research*, 27(13), 14668-14678. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-020-08010-0>
- Eisler, R. (1985). Carbofuran Hazards to Fish, Wildlife, and Invertebrates: A Synoptic Review. U. S. F. W. S. B. Rep.
- El-Abboubi, M., Taoufik, N., Mahjoubi, F., Ouassama, A., Kzaiber, F., Barka, N. (2021). Sorption of methyl orange dye by dodecyl-sulfate intercalated Mg-Al layered double hydroxides. *Mater. Today Proc.*, 37, 3894-3897. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.08.602>
- El-Sewify, I. M., Ma, S. . (2024). Recent development of metal–organic frameworks for water purification. *Langmuir*, 40(10), 5060-5076. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.3c03818>
- Eldurini, N. M. K., Abdulkader, S.S. & Abuhamaid, A.M.Z. (2010). Adsorption of Carbaryl and Benomyl from Water by Jordanian Bentonite. *Al-mustansiryah Journal of Science*, 21(2), 79-88.
- Enenebeaku, C., Okorocha, N., Enenebeaku, U., & Onyeachu, I. (2017). Adsorption of methylene blue dye onto bush cane bark powder. *International Letters of Chemistry Physics and Astronomy*, 76, 12-26. <https://doi.org/https://doi.org/10.56431/p-q37sww>
- Eras-Muñoz, E., Farré, A., Sánchez, A., Font, X., & Gea, T. (2022). Microbial biosurfactants: a review of recent environmental applications. *Bioengineered*, 13(5), 12365-12391. <https://doi.org/https://doi.org/10.1080/21655979.2022.2074621>
- European Food Safety Authority. (2014). *Generic guidance for estimating persistence and degradation kinetics from environmental fate studies in pesticides in EU registration*. https://food.ec.europa.eu/system/files/2016-10/pesticides_ppp_app-proc_guide_fate_efsa_degt50.pdf
- Fazal, S., Zhang, B., Zhong, Z., Gao, L., & Lu, X. (2015). Membrane separation technology on pharmaceutical wastewater by using mbr (membrane bioreactor). *Journal of Environmental Protection*, 6(4), 299-307. <https://doi.org/https://doi.org/10.4236/jep.2015.64030>

- Ferrer, P., Seco, A. . (2015). Tratamiento biológico de aguas residuales. Alfaomega - Universidad Politécnica de Valencia.
- Filho, A. A. P. S., Converti, A., Silva, R. d. C. F. S. & Sarubbo, L. A. . (2023). Biosurfactants as multifunctional remediation agents of environmental pollutants generated by the petroleum industry. *Energies*, 16(3), 1209. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/en16031209>
- Fujii, S., Sugie, Y., Kobune, M., Touno, A., Touji, J. . (1992). Uptakes of Cu²⁺, Pb²⁺ and Zn²⁺ on Synthetic Hydrotalcite in Aqueous Solution. *J. Jpn. Chem. Soc.*, 1504-1507. <https://doi.org/https://doi.org/10.1246/nikkashi.1992.1504>
- Gama, B., Selvasembian, R., Giannakoudakis, D., Triantafyllidis, K., McKay, G., Meili, L. . (2022). Layered Double Hydroxides as Rising-Star Adsorbents for Water Purification: A Brief Discussion. *Molecules*, 27(15). <https://doi.org/10.3390/molecules27154900>
- Gao, X., Peng, Y., Guo, L., Wang, Q., Guan, C.Y., Yang, F., Chen, Q. . (2020). Arsenic adsorption on layered double hydroxides biochars and their amended red and calcareous soils. *J Environ Manage.*, 271. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.111045>
- Gil, M., Soto, A., Usma, J., Gutiérrez, O. . (2012). Emerging contaminants in waters: effects and possible treatments. *Producción + limpia*, 7 (2), 52-73.
- Gravand, F., & Aghileh, S. . (2024). Investigating on the Residue of Organophosphate Pesticides in the Rice, Soil and Water and Associated Health Risks for Human: A Case Study in Rasht, Iran. *Intech Open*. <https://doi.org/10.5772/intechopen.114106>
- Guerrero-Martínez, Y. A., Romo-Gómez, C., Camacho-López, C., Acevedo-Sandoval, O. A., González-Ramírez, C. A., & Montiel-Palma, S. (2024). HCO₃⁻ production from 17 β -estradiol oxidation by photo-Fenton as a strategy to avoid the generation of greenhouse gases. *Rev. Mex. Ing. Quim.*, 23(2). <https://doi.org/https://doi.org/10.24275/rmiq/IA24118>
- Gunasekara, A. S., Rubin, A., Goh, K., Spurlock, F., & Tjeerdema, R. . (2008). Environmental fate and toxicology of carbaryl. *Reviews of Environmental Contamination and Toxicology*, 196, 95-121.
- Guo, L., Dai, Z., Jing-jing, G., Yang, W., Ge, F., & Dai, Y. . (2020). Oligotrophic bacterium *hymenobacter latericoloratus* cgmcc 16346 degrades the neonicotinoid imidacloprid in surface water. *AMB Express*, 10(1). <https://doi.org/https://doi.org/10.1186/s13568-019-0942-y>

- Gupta, D., Singh, C., Koranne, A., Singh, S., Azad, U. P., Singh, A. K., ... & Singh, S. K. (2024). Layered double hydroxide: an economical and dynamic choice for water remediation with multiple functionality. *Chemistry Select*, 9(39). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/slct.202303300>
- Hameed, B. H. (2007). Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 307(1-3), 45-52. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.05.002>
- Hashim N., S. S., Hussein M., Isa I., Kamari A., Mohamed A., Ali N., Bakar S. & Mamat M. (2016). Layered hydroxide anion exchanger and their applications related to pesticides: a brief review. *Materials Research Innovations*. <https://doi.org/10.1080/14328917.2016.1192717>
- Hazra, C., Tonde, S., Dhanvijay, B., Kundu, D., Satdive, A., Tayde, S., Toksha, B., Naik, J. & Chatterjee, A. (2023). Biosurfactant assisted in situ green and clean preparation route for layered double hydroxides and their green metrics-based sustainability assessment. *Chemical Engineering Journal*, 451. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.cej.2022.138996>
- Hussain, A. A., M-R. (2007). *Pesticides as water pollutants in Groundwater for Sustainable Development* (1st ed.). CRC Press.
- Ibrahimova, K. A. (2022). The synthesis methods and applications of layered double hydroxides - a brief review. *NNC RK Bulletin*, 4, 16-29. <https://doi.org/https://doi.org/10.52676/1729-7885-2022-4-17-29>
- Jain, S. K., Shakil, N.A., Dutta, A., Kumar, J. & Saini, M.K. (2017). Sorption kinetics and isotherm modelling of imidacloprid on bentonite and organobentonites. *Journal of Environmental Science and Health, Part B Pesticides, Food Contaminants, and Agricultural Wastes*, 52(5), 326–337. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1080/03601234.2017.1281653>
- Jijoe, P. S., Yashas, S. R., Shivaraju, H. P. (2021). Fundamentals, synthesis, characterization and environmental applications of layered double hydroxides: a review. *Environmental Chemistry Letters*, 19(3), 2643-2661. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s10311-021-01200-3>
- Johnston A., L. E., Williams O., Gomes R. . (2021). Understanding Layered Double Hydroxide properties as sorbent materials for removing organic pollutants from environmental waters. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 9(4). <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jece.2021.105197>

- Kagabu, S., Matsuno, H. (1997). Chloronicotinyl Insecticides. 8. Crystal and Molecular Structures of Imidacloprid and Analogous Compounds. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 45(1), 276-281. <https://doi.org/doi:10.1021/jf960075f>
- Kameda, T., Takaizumi, M., Kumagai, S., Saito, Y., Yoshioka, T. (2019). Uptake of Ni²⁺ and Cu²⁺ by Zn–Al layered double hydroxide intercalated with carboxymethyl-modified cyclodextrin: Equilibrium and kinetic studies. *Materials Chemistry and Physics*, 233, 288-295. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2019.05.076>.
- Kheradmand, A., Negarestani, M., Kazemi, S., Shayesteh, H., Javanshir, S., & Ghiasin, H. . (2022). Adsorption behavior of rhamnolipid modified magnetic Co/Al layered double hydroxide for the removal of cationic and anionic dyes. *Scientific Reports*, 12, 14623. <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-022-19056-0>
- Kim Y., S. Y., Bae S., Kim T-H., Hwang Y. (2022). Particle size and interlayer anion effect on chromate adsorption by MgAl-layered double hydroxide. *Applied Clay Science*, 225. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.clay.2022.106552>
- Kong, Y., Huang, Y., Meng, C., & Zhang, Z. . (2018). Sodium dodecylsulfate-layered double hydroxide and its use in the adsorption of 17 β -estradiol in wastewater. *RSC Advances*, 8(55), 31440-31454. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ra05726e>
- Kutlu, E., Emen, F., Demirdöğen, R. E. (2022). Applications of Double Layered Hydroxides in Cosmetics. *Mehmet Akif Ersoy Üniversitesi Fen Bilimleri Enstitüsü Dergisi*, 13(1), 417-422. <https://doi.org/https://doi.org/10.29048/makufebd.1151182>
- Kuzmann, E., Garg, V. K., Oliveira, A. C., Singh, L. H., Pati, S. S., Guimarães, E. M., ... & Pálinkó, I. . (2015). Mössbauer, XRD and TEM study on the intercalation and the release of drugs in/from layered double hydroxides. *Croat. Chem. Acta.*, 88(4). <https://doi.org/https://doi.org/10.5562/cca2683>
- Lai, Y. T., Huang, Y.S., Chen, C.H. (2020). Green treatment of phosphate from wastewater using a porous bio-templated graphene oxide/MgMn-layered double hydroxide composite. *iScience*, 23. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.isci.2020.101065>
- Lew, S., Lew, M., Szarek, J. & Mieszczyński, T. (2009). EFFECT OF PESTICIDES ON SOIL AND AQUATIC ENVIRONMENTAL MICROORGANISMS – A SHORT REVIEW. *Fresenius Environmental Bulletin*, 18(8), 1390-1395.
- Li, Y., Bi, H-Y., Li, H. & Jin, Y-S. (2016). Adsorption of Cu(II) on Rhamnolipid-Layered Double Hydroxide Nanocomposite. *Clay and Clay Minerals*, 64(5), 560–570,. <https://doi.org/DOI:10.1346/CCMN.2016.064034>

- Lima, M., Soares, M., Amadeu, M.V.M., Loureiro, S. . (2011). Combined effects of soil moisture and carbaryl to earthworms and plants: Simulation of flood and drought scenarios. *Environ Pollut*, 159(7), 1844– 1851.
- López-Luna, J., Ramírez-Montes, L. E., Martinez-Vargas, S., Martínez, A. I., Mijangos-Ricardez, O. F., González-Cháve, M. D. C. A., Carrillo-González, R., Solís-Domínguez, F. A., Cuevas-Díaz, M. D. C., & Vázquez-Hipólito, V. (2019). Linear and nonlinear kinetic and isotherm adsorption models for arsenic removal by manganese ferrite nanoparticles. *SN Appl. Sci.*, 1(8). <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s42452-019-0977-3>
- Lu, L., Bi, J., Shahab, A., Zhang, H., Rad, S., Wu, Z. (2023). Optimizing Mg-Fe layered double hydroxides and efficient removal of methyl orange: Screening, performance and mechanism. *Environ. Technol. Innov.*, 34. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.eti.2024.103629>
- Lv, F., Meng, Z., Li, P., Zhang, Y., Lv, G., Zhang, Q., ... & Zhang, Z. (2015). Contribution of sodium dodecyl sulphate and sodium lauric acid in the one-pot synthesis of intercalated znal-layered double hydroxides. *Bulletin of Materials Science*, 38(4), 1079-1085. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12034-015-0956-2>
- Mahboobeh E., Y. W., Hussein Z., Ahmad M., Ibrahim N. (2010). Flexibility Improvement of Poly(lactic acid) by Stearate-Modified Layered Double Hydroxide. *Journal of Applied Polymer Science*, 118, 1077–1083. <https://doi.org/10.1002/app.32461>
- Marques, B., Dalmagro, K., Moreira, K., Oliveira, M., Jahn, S., de Lima Burgo, T. & Dotto, G. (2020). Ca–Al, Ni–Al and Zn–Al LDH powders as efficient materials to treat synthetic effluents containing o-nitrophenol. *J. Alloy. Compd.*, 838. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.155628>
- Mittal, J. (2021). Recent progress in the synthesis of Layered Double Hydroxides and their application for the adsorptive removal of dyes: A review. *Journal of Environmental Management*, 295. <https://doi.org/doi.org/10.1016/j.jenvman.2021.113017>
- Moldes, A., Rodríguez-López, L., Rincón-Fontán, M., López-Prieto, A., Vecino, X., and Cruz, J. (2021). Synthetic and Bio-Derived Surfactants Versus Microbial Biosurfactants in the Cosmetic Industry: An Overview [Review]. *Int. J. Mol. Sci.*, 22, 2371. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ijms22052371>
- Moreno, M. (2002). Desarrollo de un inmunoensayo multianalito basado en anticuerpos monoclonales para la determinación de plaguicidas N-metilcarbamatos en frutas y hortalizas. Universidad Politécnica de Valencia. Valencia, Spain.

- Moyo L., N. N. F. W. (2008). A critical assessment of the methods for intercalating anionic surfactants in layered double hydroxides. *J Mater Sci*, 43, 6144-6158. <https://doi.org/10.1007/s10853-008-2935-0>
- Nagy, K., Bíró, G., Berkesi, O., Benczédi, D., Ouali, L., Dékány, I. (2013). Intercalation of lecithins for preparation of layered nanohybrid materials and adsorption of limonene. *Appl Clay Sci*, 72, 155-162. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2012.11.008>
- Narayanan, N., Gupta, S., Gajbhiye, V.T., Manjaiah, K.M. (2017). Optimization of isotherm models for pesticide sorption on biopolymer-nanoclay composite by error analysis. *Chemosphere*, 173, 502-511. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.01.084>
- NCBI. (2023). PubChem Compound Summary for CID 6129, Carbaryl. National Center for Biotechnology Information. Repéré à <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Carbaryl>
- NCBI. (2024a). PubChem Compound Summary for CID 985, Palmitic Acid. Repéré à <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Palmitic-Acid>.
- NCBI. (2024b). PubChem Compound Summary for CID 2724691, Sodium Stearate. Repéré à <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-Stearate>.
- NCBI. (2024c). PubChem Compound Summary for CID 2735111, Sodium palmitate. Repéré à <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Sodium-palmitate>
- NCBI. (2025). PubChem Compound Summary for CID 86287518, Imidacloprid. National Center for Biotechnology Information. Repéré à <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Imidacloprid>.
- Nhlapo, N., Motumi, T., Landman, E., Verryn, S. M. C., & Focke, W. W. (2007). Surfactant-assisted fatty acid intercalation of layered double hydroxides. *Journal of Materials Science*, 43(3), 1033-1043. <https://doi.org/10.1007/s10853-007-2251-0>
- Nogueira, T., Wypych, F., Mei, L., Lona, L. . (2019). Effect of layered hydroxide salts, produced by two different methods, on the mechanical and thermal properties of poly(methyl methacrylate). *Polymer Engineering & Science*, 59(5), 1065-1074. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/pen.25081>
- Nuramirah AJ., F. L., Sheikh AI., Sheikh MG., Nur ND., Asiah A., Nazrizawati AT.,. (2021). Synthesis of calcium-aluminium layered double hydroxide nanohybrid material: A review. *AIP Conference Proceedings* 2368, 020007.

- Nuruzzaman, M., Liu, Y., Ren, J., Rahman, M. M., Zhang, H., Hasan Johir, M. A., Shon, H. K., & Naidu, R. (2022). Capability of Organically Modified Montmorillonite Nanoclay as a Carrier for Imidacloprid Delivery. *ACS Agricultural Science & Technology*, 2(1), 57-68. <https://doi.org/10.1021/acsagscitech.1c00125>
- Obayomi, K. S., Xie, Z., Gray, S. R., & Zhang, J.. (2025). Assessing the Performance of Different Treatment Methods in Removing Tetracycline from Wastewater: Efficiency and Cost Evaluation. *Materials*, 18(9), 21-34. <https://doi.org/https://doi.org/10.3390/ma18092134>
- Ouardi, M., Alahiane, S., Qourzal, S., Abaamrane, A., Assabbane, A. & Douch, J. (2013). Removal of Carbaryl Pesticide from Aqueous Solution by Adsorption on Local Clay in Agadir. *American Journal of Analytical Chemistry*, 4, 72-79. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.4236/ajac.2013.47A010>
- Palin, L., Milanesio, M., van Beek, W., Conterosito, E. (2019). Understanding the Ion Exchange Process in LDH Nanomaterials by Fast In Situ XRPD and PCA-Assisted Kinetic Analysis. *Journal of Nanomaterials*, 9. <https://doi.org/10.1155/2019/4612493>
- Parambath, V., Zhao-Karger, Z., Diemant, T., Chakravadhanula, V., Schwarzburger, N., Cambaz, M., Behm, R., Kübel, C., Fichtner, M. (2015). Performance study of magnesium–sulfur battery using a graphene based sulfur composite cathode electrode and a non-nucleophilic Mg electrolyte. *Nanoscale*, 8, 3296 - 3306. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c5nr04383b>
- Pérez, H., Aguilar, A., González, L., Bernal, M., González, C., Santos, A., Zavala, J., Durán, A. . (2012). *Agricultura y contaminación del agua* (1 ed.). Instituto de Investigaciones Económicas - UNAM.
- Poudel, S., Poudel, B., Acharya, B., & Poudel, P. . (2020). Pesticide use and its impacts on human health and environment. *Environment & Ecosystem Science*, 4(1), 47-51. <https://doi.org/https://doi.org/10.26480/ees.01.2020.47.51>
- Qiao, F., Huang, J., Zhang, L. & Rozelle, S. (2012). Pesticide use and farmers' health in China's rice production. *China Agricultural Economic Review.*, 4(4), 468-484. <https://doi.org/https://doi.org/10.1108/17561371211284821>
- Qurie, M., Alkhatib, M., Bufo, S.A., Scrano, L., Khamis, M., Ayyad, I. & Karaman, R. (2021). Removal of imidacloprid from polluted water using adsorption and membrane separation technologies. *Desalination and Water Treatment*, 242, 178-186. <https://doi.org/10.5004/dwt.2021.27852>
- Rad, S. M., Ray, A. K., & Barghi, S. (2022). Water Pollution and Agriculture Pesticide. *Clean Technologies*, 4(4), 1088-1102. <https://doi.org/10.3390/cleantechnol4040066>

- Rajmohan, K. S., Chandrasekaran, R. & Varjani, S. . (2020). A Review on Occurrence of Pesticides in Environment and Current Technologies for Their Remediation and Management. *Indian J Microbiol*, 60, 125–138. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12088-019-00841-x>
- Raki, L., Beaudoin, L. & Mitchell, L. (2004). Layered double hydroxide-like materials: nanocomposites for use in concrete. *Cement and Concrete Research*, 34, 1717-1724. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2004.05.012>
- Ramírez, J. & Lacasaña, M. . (2001). Plaguicidas: clasificación, uso, toxicología y medición de la exposición. (Vol. 4). *Arch Prev Riesgos Labor*.
- Rani, L., Thapa, K., Kanojia, N., Sharma, N., Singh, S., Grewal, A., Srivastav, A., Kaushal, J. (2021). An extensive review on the consequences of chemical pesticides on human health and environment. *Journal of Cleaner Production*., 283. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.124657>
- Rathee, G., Singh, N., Chandra, R. . (2020). Simultaneous Elimination of Dyes and Antibiotic with a Hydrothermally Generated NiAlTi Layered Double Hydroxide Adsorbent. *ACS Omega*, 5, 2368-2377. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acsomega.9b03785>
- Relyea, R. A. (2003). Predator cues and pesticides: a double dose of danger for amphibians. *Ecological Applications*, 13(6), 1515-1521. <https://doi.org/https://doi.org/10.1890/02-5298>
- Roessink, I., Merga, L. B., Zweers, H., & Brink, P. (2013). The neonicotinoid imidacloprid shows high chronic toxicity to mayfly nymphs. *Environmental Toxicology and Chemistry*, 32(5), 1096-1100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/etc.2201>
- Rojas, R. (2016). Effect of particle size on copper removal by layered double hydroxides. *Chemical Engineering Journal*, 303, 331–337. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.cej.2016.06.007>
- Ruan, X., Huang, S., Chen, H., & Qian, G. (2013). Sorption of aqueous organic contaminants onto dodecyl sulfate intercalated magnesium iron layered double hydroxide. *Applied Clay Science*(72), 96-103. <https://doi.org/doi:10.1016/j.clay.2013.01.001>
- Sadaria, A. M., Supowit, S. D., & Halden, R. U. . (2016). Mass balance assessment for six neonicotinoid insecticides during conventional wastewater and wetland treatment: nationwide reconnaissance in united states wastewater. *Environment & Amp; Technology*, 50(2), 6199-6206. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.est.6b01032>

- Saha, S., Ray, S., Ghosh, S., & Chakraborty, J. (2018). pH-dependent facile synthesis of CaAl-layered double hydroxides and its effect on the growth inhibition of cancer cells. *Journal of the American Ceramic Society*, 101(9), 3924-3935. <https://doi.org/10.1111/jace.15555>
- Salomão, R., Milena, L., Wakamatsu, M., Pandolfelli, V. (2011). Hydrotalcite synthesis via co-precipitation reactions using MgO and Al(OH)₃ precursors. *Ceramics International*, 37(8), 3063-3070. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2011.05.034>.
- Sandoz C., L. P., Narbonne J.-F., & Carpy A. (2000). Molecular Characteristics of Carbaryl, a CYP1A1 Gene Inducer. *Archives of Biochemistry and Biophysics*, 373(1), 275-280. <https://doi.org/10.1006/abbi.1999.1515>
- Saraswat, R. C. (2023). *Chemistry: Inorganic, Organic, Physical*. Ram Prasad Publications.
- Schock, E., Ford, W., Midgley, K., Fader, J., Giavasis, M., & McWhorter, M. (2012). The effects of carbaryl on the development of zebrafish (*Danio rerio*) embryos. *Zebrafish*, 9(4), 169-178. <https://doi.org/10.1089/zeb.2012.0747>
- Sepehr, M. N., Al-Musawi, T. J., Ghahramani, E., Kazemian, H. & Zarrabi, M. (2017). Adsorption performance of magnesium/aluminum layered double hydroxide nanoparticles for metronidazole from aqueous solution. *Arab. J. Chem.*, 10, 611-623. <https://doi.org/10.1016/j.arabjc.2016.07.003>
- Shamitha, C., Mahendran, A., & Anandhan, S. . (2019). Effect of polarization switching on piezoelectric and dielectric performance of electrospun nanofabrics of poly(vinylidene fluoride)/Ca–Al LDH nanocomposite. *Journal of Applied Polymer Science*. <https://doi.org/10.1002/app.48697>
- Shekhar, C., Khosya, R., Thakur, K., Mahajan, D., Kumar, R., Kumar, S., Sharma A. (2024). A systematic review of pesticide exposure, associated risks, and long-term human health impacts. *Toxicology Reports*, 13. <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2024.101840>
- Shi, M., Zhao, Z., Song, Y. . (2020). A novel heat-treated humic acid/MgAl-layered double hydroxide composite for efficient removal of cadmium: fabrication, performance and mechanisms. *Appl Clay Sci*, 187. <https://doi.org/10.1016/j.clay.2020.105482>
- Shikuku, V., Mishra, T. (2021). Adsorption isotherm modeling for methylene blue removal onto magnetic kaolinite clay: a comparison of two-parameter isotherms. *Appl. Water Sci.*, 11(6). <https://doi.org/10.1007/s13201-021-01440-2>

- Silva, T. A. D., Silva, T. A. D., Nascimento, T. G. D., Yatsuzuka, R. E., Grillo, L. A. M., & Dornelas, C. B.. (2019). Recent advances in layered double hydroxides applied to photoprotection. *Einstein*, 17(1).
https://doi.org/https://doi.org/10.31744/einstein_journal/2019rw4456
- Singh, R., Singh, S., Srivastava, G. (2011). Adsorption Thermodynamics of Carbaryl onto Four Texturally Different Indian Soils. *Adsorption Science & Technology*., 29(3), 277-288.
<https://doi.org/10.1260/0263-6174.29.3.277>
- Starner, K., & Goh, K. S.. (2012). Detections of the Neonicotinoid Insecticide Imidacloprid in Surface Waters of Three Agricultural Regions of California, USA, 2010–2011. *Bulletin of Environmental Contamination and Toxicology*, 88(3), 316-321.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s00128-011-0515-5>
- Starukh, G., Rozovik, O., & Oranska, O. (2016). Organo/Zn-Al LDH Nanocomposites for Cationic Dye Removal from Aqueous Media. *Nanoscale Research Letters*, 11(1).
<https://doi.org/https://doi.org/10.1186/s11671-016-1402-0>
- Struger, J., Grabuski, J., Cagampan, S., Sverko, Marvin, C. (2016). Occurrence and Distribution of Carbamate Pesticides and Metalaxyl in Southern Ontario Surface Waters 2007–2010. *Bull Environ Contam Toxicol*, 96, 423-431.
<https://doi.org/10.1007/s00128-015-1719-x>
- Sun, Q., Xiao, X., Kim, Y., Kim, D., Yoon, K. S., Clark, J. M., ... & Park, Y. (2016). Imidacloprid promotes high fat diet-induced adiposity and insulin resistance in male c57bl/6j mice. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 64(49), 9293-9306.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.jafc.6b04322>
- Suzuki, H., Makino, W., Takahashi, S., Urabe, J. (2024). Assessment of toxic effects of imidacloprid on freshwater zooplankton: An experimental test for 27 species. *Science of the Total Environment*, 927.
<https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2024.172378>.
- Szekeres M., S. A., Stepan K., Haraszti T., Dekany i. (2005). Layer-by-layer self-assembly preparation of layered double hydroxide/polyelectrolyte nanofilms monitored by surface plasmon resonance spectroscopy. *Colloid and Polymer Science*, 286, 937-945.
<https://doi.org/DOI:10.1007/s00396-004-1250-9>
- Temkin, M. (1941). Adsorption Equilibrium and the Kinetics of Processes on Nonhomogeneous Surfaces and in the Interaction between Adsorbed Molecules. *Zh. Fiz. Chim.*, 15, 296-332.

- Teodosiu, C., Gilca, A., Barjoveanu, G., Fiore, S. (2018). Emerging pollutants removal through advanced drinking water treatment: A review on processes and environmental performances assessment. *Journal of Cleaner Production*, 197(1), 1210-1221. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.06.247>.
- Theiss F., A. G., Frost R. (2016). Synthesis of Layered Double Hydroxides Containing Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ca^{2+} and Al^{3+} Layer Cations by Co-precipitation Methods - a Review. *Applied Surface Science*. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2016.04.150>
- Tóth V., S. M., Pallagi A., Kukovecz A., Kónya Z., Sipos P., Pálincó I. (2014). Synthesis and properties of CaAl-layered double hydroxides of hydrocalumite-type. *Chemical Papers*, 68(5), 633-637. <https://doi.org/10.2478/s11696-013-0500-z>
- United States Environmental Protection Agency (2025). USEPA Pesticides. Repéré à <https://www.epa.gov/pesticides>
- Van Dijk, T. C., Van Staalduinen, M.A., Van der Sluijs, J.P. . (2013). Macro-Invertebrate Decline in Surface Water Polluted with Imidacloprid. *PLoS ONE*, 8(5). <https://doi.org/doi:10.1371/journal.pone.0062374>
- Van Scoy, A. R., Tjeerdema, R.S. . (2014). Environmental fate and toxicology of chlorothalonil. *Rev. Environ. Contam. Toxicol.*, 232, 89-105. https://doi.org/10.1007/978-3-319-06746-9_4
- Von Sonntag, C., Von Gunten, U. (2012). *Chemistry of Ozone in Water and Wastewater Treatment: From Basic Principles to Applications*. IWA Publishing.
- Wang B., Z. H., Evans D., Duan X. (2005). Surface modification of layered double hydroxides and incorporation of hydrophobic organic compounds. *Materials Chemistry and Physics*, 92, 190-196. <https://doi.org/doi:10.1016/j.matchemphys.2005.01.013>
- Wang, X., Kalali, E. N., Wang, D. (2015). Renewable cardanol-based surfactant modified layered double hydroxide as a flame retardant for epoxy resin. *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, 3(12), 3281-3290. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.5b00871>
- Wang, Y., Liu, L., Zhang, D., Xu, S., & Li, M. (2010). A New Strategy for Immobilization of Electroactive Species on the Surface of Solid Electrode. *Electrocatalysis*, 1(4), 230-234. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s12678-010-0030-1>
- Wei, C., Zhang, F., Hu, Y., Feng C., Wu, H. (2017). Ozonation in water treatment: the generation, basic properties of ozone and its practical application. *Reviews in Chemical Engineering*, 33(1). <https://doi.org/10.1515/revce-2016-0008>.

- Wiggins, G. J., Benton, E., Grant, J. F., Kerr, M., & Lambdin, P. (2018). Short-term detection of imidacloprid in streams after applications in forests. *Journal of Environmental Quality*, 47(7), 571-578. <https://doi.org/https://doi.org/10.2134/jeq2017.11.0446>
- Wolfram, J., Stehle, S., Bub, S., Petschick, L. L., & Schulz, R. . (2018). Meta-analysis of insecticides in united states surface waters: status and future implications. *Environment & Technology*, 52(24), 14452-14460. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/acs.est.8b04651>
- Wood, T. J., & Goulson, D.. (2017). The environmental risks of neonicotinoid pesticides: a review of the evidence post 2013. *Environmental Science and Pollution Research*, 24(21), 17285–17325. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/s11356-017-9240-x>
- World Health Organization. (2023). Drinking-Water. Retrieved July 11th, 2025 En ligne. <https://www.who.int/news-room/fact-sheets/detail/drinking-water>
- Xu, M., Wang, Z., Duan, X., Pan, B. . (2013). Effects of pollution on macroinvertebrates and water quality bio-assessment. *Hidrobiología*. <https://doi.org/10.1007/s10750-013-1504-y>
- Xu, Z. P., Lu, G. (2005). Hydrothermal synthesis of layered double hydroxides (ldhs) from mixed mgo and al₂o₃: ldh formation mechanism. *Chemistry of materials*, 17(5), 1055-1062. <https://doi.org/https://doi.org/10.1021/cm048085g>
- Yang, C., Wang, L., Yu, Y. (2020). Highly efficient removal of amoxicillin from water by Mg-Al layered double hydroxide/cellulose nanocomposite beads synthesized through in-situ coprecipitation method. *Int J Biol Macromol*, 149, 93-100. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.01.096>
- You, Y., Zhao, H., & Vance, G. F. (2002). Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects.*, 205(1), 161-172. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)01137-2](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)01137-2)
- Yu, J., Li, L., Liu, Y., Wen, J., Liu, S., Li, J., ... & Liu, B. . (2024). Solar-driven evaporator with “starburst turbine” design featuring directional salt crystallization, antibacterial, and catalytic multifunctionality for efficient water purification. *Advance Science*, 11(43). <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/advs.202406696>
- Zaghouane-Boudiafa H., B. M., Tiara C., Araba L., Garin B. (2011). Treatment of 2,4,5-trichlorophenol by MgAl-SDBS organo-layered double hydroxides: Kinetic and equilibrium studies. *Chemical Engineering Journal*(173), 36-41. <https://doi.org/doi:10.1016/j.cej.2011.07.032>

- Zhang, B., Dong, Z., Sun, D., Wu, T., Li, Y. . (2017). Enhanced adsorption capacity of dyes by surfactant-modified layered double hydroxides from aqueous solution. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 49, 208-218. <https://doi.org/http://dx.doi.org/10.1016/j.jiec.2017.01.029>
- Zhang, M., Liu, Y., Yin, Z., Feng, D., & Lv, H.. (2023). Preparation and adsorption properties of magnetic chitosan/sludge biochar composites for removal of Cu²⁺ ions. *Scientific Reports*, 13(1). <https://doi.org/https://doi.org/10.1038/s41598-023-46815-4>
- Zhang M., Z. C., Li J., Xu L., Wei F., Hou D., Ok Y. S. . (2019). Organo-layered double hydroxides for the removal of polycyclic aromatic hydrocarbons from soil washing effluents containing high concentrations of surfactants. *Journal of Hazardous Materials*, 373, 678-686. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.03.126>
- Zhang, P., Qian, G., Xu, Z. P., Shi, H., Ruan, X., Yang, J., & Frost, R. L. (2012). Effective adsorption of sodium dodecylsulfate (SDS) by hydrocalumite (CaAl-LDH-Cl) induced by self-dissolution and re-precipitation mechanism. *Journal of Colloid and Interface Science*, 367(1), 264-271. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2011.10.036>
- Zhu, J., Zhu, Z., Zhang, H., Lu, H., Qiu, Y. (2019). Efficient degradation of organic pollutants by peroxymonosulfate activated with MgCuFe-layered double hydroxide. *RSC Advances*, 9(4), 2284–2291. <https://doi.org/https://doi.org/10.1039/c8ra09841g>

