



République Algérienne Démocratique et Populaire



**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la
Recherche Scientifique**

**Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued
Faculté de Technologie**

N° d'ordre:

N° de série:

Mémoire de Fin d'Etude

Présenté en vue de l'obtention du diplôme de :

MASTER ACADEMIQUE

Domaine: Sciences et Technologies

Filière: Génie des Procédés et Pétrochimie

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par:

M^{elle} HAMMOUYA Selma – M^{elle} NECIRA Halima Sadia

Thème

**Synthèse de hydrotalcites de type Mg/Al,
Zn/Al et leur application à l'élimination
d'oxo métallique**

Soutenu le 25/05/2016

Devant le jury composé de:

M. CHAABIA Nacer	MAA	UNIVERSITE D'EL-OUED	président
M. ZEGHOUD Laid	MAA	UNIVERSITE D'EL-OUED	Examineur
M. ROUAHNA Noureddine	MAA	UNIVERSITE D'EL-OUED	Rapporteur

Année Universitaire: 2015/2016

REMERCIEMENTS

En premier lieu, nous remercions Dieu qui nous a procuré ce succès.

*Nous tenons tout particulièrement à remercier notre **Mr. ROUAHNA***

***NOUREDDINE** pour son encadrement.*

*Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs **CHABIA Nacer** et **ZAGHOUE Laid** le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.*

Un grand merci à l'équipe de spécialiste dans les analyses physico-chimique pour leur accueil et leur sympathie qui a aidé à développer un environnement de travail.

*Nous tenons à remercier vivement notre amie **FERHAT Hanane** Pour toute l'assistance et des conseils faits.*

*Nous tenons à remercier vivement **KHAMSSA Mostafa**, **FERHAT Samia** et notre promoteurs **TLIBA Ali**, **Dr. Hamami Hedia**, **BELOUL Karima**, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et aisances qu'il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce projet.*

Nous exprimons également gratitude à tous les professeurs et enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Sans omettre bien sur de remercier profondément tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à réalisation du présent travail. Et enfin, que nos chers parents et familles, et bien avant tout, trouvent ici l'expression de nos remerciements les plus sincères et les plus profonds en reconnaissance de leurs sacrifices, aides, soutien et encouragement afin de nous assurer cette formation d'ingénieur dans les meilleures conditions.

NECIRA & HAMMOUYA



Résumé:

Le phosphore est un élément essentiel largement utilisé dans l'industrie, les détergents, en particulier dans les engrais agriculture. l'utilisation du phosphore en abondance pose de nombreux problèmes. en raison de la concentration accrue dans l'eau affecte négativement la vie aquatique, en particulier les poissons. afin de débarrassé cet contamination,

l'HDLs de type Zn/Al est utilisé comme adsorbant. Différentes technique de caractérisation ont été utilisées a savoir: DRX et IRTF. Pour décrire la cinétique d'adsorption des ions orthophosphate, en testant les paramètres: le temps, la dose, la concentration, le pH et la température. La modélisation des résultats expérimentaux par les modèles Langmuir, Freundlich et DKR (Dubinin -Kaganer- Radushkevich) montrent que le modèle de Langmuir est meilleur avec coefficient de corrélation de l'ordre de 0.945.

Mots clés: HDL, Adsorption, Orthophosphate, isotherme.

Abstract:

The phosphorus is an essential element widely used in the industry, the cleaners, in particular in fertilizers agriculture. The use of the phosphor In abundance raises numerous problems. Because of the concentration increased In the water affect negatively the aquatic life, In particular the fishes. cleared this contamination,

clay of type Zn/Al is used as adsorbent. Different technique of characterization were used such as: DRX and FTIR. To describe the kinetics of adsorption of the Ions orthophosphate, by testing parameters: a time, a dose, a concentration, a pH and a temperature. The modeling of the experimental results by models Langmuir, Freundlich and DKR(Dubinin -Kaganer- Radushkevich) shows that the model of Langmuir is better with coefficient of correlation is 0.945.

Keyword: LDH, adsorption, Orthophosphate, isotherm.

الملخص:

الفسفور هو عنصر مهم يستعمل على نطاق واسع في الصناعة و المنظفات, وبشكل خاص في الأسمدة الزراعية. إن الإفراط في استخدام الفسفور يطرح العديد من المشاكل لأن زيادة تركيزه في المياه يؤثر سلبا على الحياة المائية وخاصة الأسماك. لإيجاد حل لهذا المشكل الكبير حضرنا طين انيوني من صنف Zn/Al كممتز .

من خلال هذا العمل قمنا بتشخيص المادة المحضرة باستعمال الأشعة السينية(DRX) و تحت الحمراء بتحويلات فورييه(IRTF). من خلال دراسة حركية الإدمصاص لأيونات الفوسفات قمنا بدراسة المعايير التالية: الزمن, كمية المادة المازة, التركيز الابتدائي للملوث, درجة حموضة المحلول, درجة الحرارة, النتائج التجريبية للإزوتارم الممثلة بنماذج لونجمير, فروندليش و ديبينين-كاغانر-راديشوكفيتش, أثبتت أن نموذج لونجمير يعطي أفضل تمثيل, مع معامل تصحيح يقدر بـ 0.945.

الكلمات المفتاحية: هيدروكسيدات مزدوجة الرقائق, الإدمصاص, ايونات الفوسفات, إيزوتارم.

Liste d'abréviation:

Abréviation de chapitre I

S	Sigmoïde
L	Langmuir
H	Haute affinité.
C	partition Constante
T	Tétraèdre
O	Octaèdre
CEC	Capacité d'échange cationique
CEA	Capacité d'échange anionique
HDL	hydroxyde double lamellaire

Abréviation de chapitre II

DRX	La diffraction par Rayons X
IRTF	La Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier
BET	Brunauer, Emmett et Teller
P	Pression d'équilibre
P₀	Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure
V	Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P
V_m	Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat
C	la constante BET
S	surface spécifique de l'échantillon (m ² /g)
n	nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche
S_m	surface occupée par une molécule de gaz (m ²)
m	masse de l'échantillon (g)
V_m	volume occupé par une monocouche (cm ³ STP)
X_m	quantité occupée par une monocouche (g)
N	nombre d'Avogadro
M_m	masse moléculaire du gaz (g/mol)
a_m	la surface occupée par N ₂ (0.1627 nm ² /molécule d'azote)
V_M	le volume molaire de N ₂ à TPN (22414cm ³ /mole)

Abréviation de chapitre III

UV-Vis	spectrophotomètre UV-visible
DRK	Dubinin-kaganer-Radushkevick

pH_i	pH initial
pH_e	pH à l'équilibre
Q_{ads}	La quantité adsorbée (mg/g)
C_i	La concentration initiale de la solution d'orthophosphate (mg/L)
C_e	La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)
V	Le volume de la solution (L)
m	La masse de l'adsorbant (g)
λ	Longueur d'onde
k₁	constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (temps ⁻¹).
q_e	quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)
q_t	quantité adsorbée au temps t (mg/g)
K₂	constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/mg.min)
t	temps (min)
T	Température
β	La constante de désorption (g /mg)
Q_m	Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une Monocouche
K_L	La constante de Langmuir
Q	Quantité adsorbée par gramme du solide
K_f	constantes de Freundlich
n	Efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné
β	Constante reliée à l'énergie d'adsorption (mole ² /j ²)
q_m	Capacité de saturation théorique (mole/g)
ε	Potentiel Polanyi (kJ/mol)
E_a	énergie d'activation
T	température en kelvin (K)
R	constante des gaz parfaits (J/mol.K)
d	La distance interreticulaire entre les plans diffractants
L	Longueur d'onde du rayonnement en Å (l =1.5406)
θ	Angle de Bragg
DO	densités optiques
A	Absorbance
ε	coefficient d'extinction molaire
b	longueur du trajet

C	Concentration
I	intensité du faisceau émergeant
I₀	intensité du faisceau incident
ε	coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante
l	épaisseur de la cuve
t	proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre
k₁	est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence T ⁻¹
k₂	la constante cinétique du deuxième ordre (mg/g.min)
α	le taux d'adsorption initiale en(mg/g min)
β	constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)
q_e	Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L)
K_L	constante d'équilibre de Langmuir (L.g ⁻¹)
q_e	Quantité de substance adsorbée à la maximum par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g)
q_m	Isotherme capacité théorique de saturation (mg /g)
β	Dubinin-Radushkevich isothermes constant (mol ² / KJ ²)
ε	Dubinin-Radushkevich isothermes
E	énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat(kJ/mol)
ΔG	Energie libre
ΔH°	Enthalpie libre
ΔS°	Entropie libre

Liste de figure

Chapitre I: Etude bibliographique

Figure: I.1.1	Composés du phosphore	05
Figure: I.1.2	Diagramme d'acidité du phosphore	06
Figure: I.1.3	pH schéma d'un système P-eau. espèces de phosphore dissous	06
Figure: I.1.4	Schéma simplifié des espèces chimiques du phosphore	09
Figure: I.1.5	Cycle du phosphore dans le sol	11
Figure: I.1	Eléments structuraux: les tétraèdres.	13
Figure: I.2	Eléments structuraux: les octaèdres	14
Figure: I.3	Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite.	15
Figure: I.4	Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O	17
Figure: I.5	Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T	18
Figure: I.6	Représentation de la structure du feuillet de chlorite	18
Figure: I.7	Présentation de structure générale des HDLs	23
Figure: I.8	Représentation schématique des applications possibles des composés de type hydrotalcite	29

Chapitre II: synthèse et caractérisation des HDLs

Figure: II.1	diagrammes de diffraction des rayons X des phases HDLs de type Zn-Al.	36
Figure: II.2	diagrammes de diffraction des rayons X des phases HDLs de type Zn-Al.	40
Figure: II.3	spectre d'infrarouge d'hydrotalcite.	42

Chapitre III: étude d'élimination des orthophosphates sur HDLs

Figure: III.1	courbe de cinétique d'adsorption de phosphate sur l'HDL calciné et non calciné	54
Figure: III.2	Courbe de modélisation de la cinétique d'adsorption des ions de phosphates sur les phases Zn/Al	55
Figure: III.3	courbe d'effet de la dose d'adsorbant sur l'adsorption d'orthophosphate	57

Figure: III.4	Courbe d'effet de concentration initial du orthophosphate sur des phases Zn/Al	58
Figure: III.5	Courbe de transformés linéaires du modélisations des isothermes pour les deux phases Zn/Al	59
Figure: III.6	Courbe de paramètres d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L pour les deux phases	61
Figure: III.7	Courbe de l'effet du pH sur l'adsorption du orthophosphate par HDL	62
Figure: III.8	Courbe de détermination du point isoélectrique de la phase Zn-Al- CO_3	63
Figure: III.9	Courbe d'effet de la température sur l'adsorption d'orthophosphate- Zn-Al	64
Figure:III.10	linéarisation de $\ln(k_d) = f(1/T)$ pour des deux phases d'HDL	65

Liste de tableau

Chapitre I: Etude bibliographique		
Tableau: I-1	Origines des apports de phosphore dans les eaux.	7
Tableau: I-2	Ordres de grandeur des flux annuels de phosphore d'origine urbaine, industrielle et agricole	8
Tableau: I-1	Utilisations industrielles du kaolin:	16
Tableau: I-2	classification des argiles naturel	19
Tableau: I-3	Caractéristiques des différentes familles d'argile	21
Tableau: I-4	Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL	24
Tableau: I-5	Propriétés d'échange anionique des HDL.	27
Chapitre II: synthèse et caractérisation des HDLs		
Tableau: II.1	distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn-Al-CO ₃	38
Chapitre III: étude d'élimination des orthophosphate sur HDLs		
Tableau: III-3	les paramètres cinétique d'adsorption des ions phosphates par les deux phases de HDLs (Zn/Al):	56
Tableau: III-8	les différentes paramètres des trois modèles.	60
Tableau: III-9	paramètres d'équilibre R_L	61
Tableau: III-22	Le valeur de paramètre thermodynamique K_d	65
Tableau: III-23	Les valeurs des paramètres thermodynamiques $\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$	65

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Résumé

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale

Chapitre I: Étude bibliographique

I.1. Partie: Généralités sur le polluant	03
I.1.1. Introduction.....	03
I.1.2. Définition de la pollution.....	03
I.1.2.1. Les sources de la pollution.....	03
I.1.2.2. Les trois principales sources de pollution.....	03
a) Les rejets urbains.....	03
b) Les rejets agricoles.....	03
c) Les rejets industriels.....	03
I.1.3. Généralités sur le phosphore.....	04
I.1.3.1. Diagramme d'acidité et pourbaix du phosphore.....	06
I.1.3.2. Origine.....	07
I.1.3.3. Formes du phosphore.....	09
I.1.3.4. Importance du phosphore.....	10
I.1.3.5. Le phosphore en milieu aquatique.....	10
I.1.3.6. Le phosphore dans le sol.....	10
I.1.3.7. Technique d'élimination.....	11
I.2. Partie B: Généralités sur les argiles.....	12
I.2.1. Généralités et définition des argiles	12

I.2.2. Structure des matériaux argiles	12
I.2.2.1. La couche tétraédrique.....	13
I.2.2.2. La couche octaédrique.....	13
I.2.3. Les argiles non gonflent (Kaolin)	14
I.2.3.1. définition et description structurale de Kaolin.....	14
I.2.3.2. Les principaux usages industriels du kaolin.....	15
I.2.4. Les argiles gonflent	16
I.2.4.1. Les argiles gonflent cationiques.....	16
I.2.4.1.1. Classification des argiles cationique	17
A. Minéraux argileux T :O ou 1:1.....	17
B. Minéraux argileux T :O:T ou 2:1.....	17
C. Minéraux argileux T :O:T:O ou 2:1:1.....	18
I.2.4.1.2. Propriétés des argiles cationiques.....	19
A. La capacité d'échange cationique.....	19
B. propriétés de gonflement.....	20
C. La surface spécifique.....	21
I.2.4.2. Les argiles anioniques.....	21
I.2.4.2.1. Description structural.....	21
A. Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}).....	24
B. Anions interlamellaires.....	25
I.2.4.2.2.Méthodes de synthèse usuelles.....	25
A. Méthode de coprécipitation à pH constant.....	25
B. Echange anionique.....	26
C. Reconstruction.....	26
I.2.4.2.3. Propriétés des argiles anionique.....	27
A. Propriétés d'échange anionique.....	27
B. La surface spécifique et porosité de HDL.....	28
I.2.4.2.4. Domaine d'application des HDL.....	28
Références bibliographiques du chapitre I.....	30

Chapitre II: Synthèse et Caractérisations des HDLs

II. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires.....	35
II.1. Préparation d'argile anionique.....	35
II.2. La diffraction des rayons X.....	37
II.2.1. Principe.....	37
II.2.2. Résultats et discussions.....	38
II.3. La spectrométrie infrarouge (IR).....	40
II.3.1. Principe.....	40
II.3.2. Résultat et discussion.....	41
II.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T.....	42
II.4.1. Mesures texturales (Méthode BET).....	42
Références bibliographiques du chapitre II.....	45

Chapitre III: Etude d'élimination des orthophosphate par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDL_s)

III. Etude d'élimination des orthophosphate par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDL_s).....	48
III.1. Protocole et conditions expérimentale.....	48
III.1.1. Préparation des solutions.....	48
III.1.2. Les courbes d'étalonnages.....	48
III.1.3. Spectroscopie UV-visible.....	48
III.1.3.1. la loi de beer-lambert.....	49
III.1.4. Cinétique d'adsorption.....	49
III.1.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	49
a) Modèle réversible du premier ordre	49
b) Modèle réversible du deuxième ordre.....	50
c) Modèle d'Elovich.....	50
III.1.4.2. Effet de la masse.....	51
III.1.4.3. Isothermes d'adsorption.....	51
III.1.4.3.1. Modélisation d' Isotherme de l'adsorption.....	51

a) Modèle de Langmuir.....	51
b) Modèle de Freundlich.....	52
c) Modèle de Dubinin-Kaganer - Radushkevich (DKR).....	52
III.1.4.4. Effet du pH.....	53
III.1.4.5. Effet de la température.....	53
III.2. Résultat et discussion.....	54
III.2.1. Cinétique d'adsorption (temps en contact).....	54
III.2.1. Effet temps en contact.....	54
III.2.1.1 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	55
III.2.2 Effet de masse.....	55
II.2.4: isotherme d'adsorption.....	57
III.2.4.1. Effet de concentration initial.....	57
III.2.4.2. modélisation des isothermes.....	59
III.1.4.4. Effet du pH.....	62
III.1.4.5. Effet de la température.....	63
III.2.5.2. Etudes thermodynamiques.....	64
Références bibliographiques du chapitre III.....	67
Conclusion générale	
Annexe	

Introduction *générale*

Introduction générale

L'eau est la matière première la plus importante sur notre planète, pour les êtres humains, les animaux, les plantes et les microorganismes. Pratiquement tous les phénomènes vitaux de la biosphère sont liés à la disponibilité de l'eau.

La pollution des eaux continentales (rivières, lacs, nappes phréatique) et des sols peut être due à diverses causes. Les sources de ces pollutions sont très diverses. Il peut s'agir de rejets ponctuels des stations d'épuration ou des industries (acides, phénols, cyanures, détergents, hydrocarbures), de rejets diffus de polluants dus à l'agriculture intensive (engrais, biocides, produits phyto-sanitaires), de décharges sauvages, etc. Les pollutions les plus importantes des sols et des eaux sont souvent des conséquences directes et locales des activités agricoles ou industrielles.

Les phosphates sont normalement présents et utiles à faible dose dans l'eau et les sols, leur excès est (avec celui des teneurs en nitrates) une des causes majeures de l'eutrophisation de l'eau, c'est-à-dire la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Les phosphates présents dans les eaux usées proviennent en grande partie de l'activité agricole (engrais pour enrichir les fruits et légumes en source de phosphore), des eaux usées domestiques (lessives et produits détergents phosphatés) et de l'activité industrielle.

La diversité de ces produits et le niveau de concentration atteint dans les dernières années exige des méthodes d'élimination efficaces qui garantissent en bout de chaîne de traitement des concentrations résiduelles satisfaites aux normes de potabilité.

Il existe plusieurs procédés conventionnels pour l'élimination des phosphates à partir des eaux contaminées tel que les traitements biologique et les procédés physico-chimique qui sont basés sur des phénomènes de précipitation de sels de calcium, de fer ou d'aluminium ou sur coagulation floculation du sulfate d'aluminium ou bien par l'adsorption sur l'argile.

Les hydrotalcites appelées aussi HDLs ont fait l'objet de nombreuses recherches pour différentes applications notamment comme des échangeurs d'ions, des adsorbants ou des catalyseurs, en raison de leurs propriétés d'échanges anioniques (capacités d'échanges élevées) dues à leurs propriétés d'intercalation, ces matériaux ont été largement utilisés comme

adsorbants, ils sont très efficaces pour l'adsorption et l'intercalation des anions minérales (SeO_4^{2-}) et des ions organiques(trichlorophénol),

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'adsorption des orthophosphates contenue dans les solutions aqueux par l'hydrotalcite.

Ce mémoire comporte trois chapitres:

Dans le premier chapitre, nous avons donné une étude bibliographique sur le polluant (orthophosphate) et l'adsorbant (l'argile).

Dans le deuxième chapitre, nous avons synthétisée l'hydroxyde double lamellaire par la méthode de coprécipitation, et également les différentes techniques de caractérisation et la discussion de résultats obtenues.

Dans le troisième chapitre, nous avons examiné les propriétés adsorbants de HDLs de type Zn/Al vis-à-vis l'adsorption des orthophosphates et de tester les différents modèles qui représentent les résultats expérimentales.

Chapitre I:
Étude
bibliographique

I.1. Partie A: Généralités sur le polluant:**I.1.1. Introduction:**

Depuis de nombreuses années avec le développement de la technologie et diverses activités pour les humains, il a commencé à montrer certains des indicateurs qui affectent l'équilibre naturel de la planète, qui se reflète l'environnement et de l'eau en particulier.

I.1.2. Définition de La pollution:

La pollution c'est des changements dans l'environnement et la balance des revenus, ce qui conduit à la dégradation et affecte négativement ses composants et la cause principale est due à l'activité de l'homme mais pas toujours.

L'eau est une substance unique, parce qu'elle peut renouveler et nettoyer elle-même naturellement, en permettant à des polluants de se précipiter (par le processus de sédimentation) ou décomposer, ou par la dilution des polluants au point où ils ne sont pas présents dans les concentrations dangereuses. Mais, ce processus naturel prend du temps, et c'est difficile quand des quantités excessives de contaminants dangereux sont ajoutées à l'eau. Les humains sont en train d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau des lesquels nous^[1].

I.1.2.1. Les sources de la pollution:

L'eau dans la nature et a fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les états: solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieux aqueux^[2].

I.1.2.2. Les trois principales sources de pollution:**a) Les rejets urbains:**

Résultant de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines.

b) Les rejets agricoles :

Résultant de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques sur les sols, des activités maraîchères et des élevages.

c) Les rejets industriels:

En Bretagne, la part relative des différents secteurs est évaluée à 50% pour l'agriculture, 35% les rejets urbains et 15% pour l'industrie. Ces proportions varient selon

les types de pollutions, la part d'origine industrielle étant par exemple plus élevée pour certains polluants toxiques^[3].

I.1.3. Généralités sur le phosphore:

La chimie du phosphore est une science très ancienne vu des diverses propriétés de cet élément: c'est l'un des 19 éléments strictement indispensables à la croissance et au développement de tout être vivant. Aucun autre élément de la classification périodique ne semble pouvoir remplacer P dans trois processus spécifiques à la vie: la reproduction, les transferts d'énergie et les mécanismes respiratoires^[4]. Le phosphore est l'élément chimique de numéro atomique 15, de symbole P.

Aucun organisme vivant n'échappe à l'utilisation du phosphore, qui est très répandu et se trouve partout dans la nature, dans les sols et dans les eaux de drainage, soit à l'état de sels minéraux, ou sous forme de combinaisons complexes avec la matière azotée du sol^[5]. Le phosphore est présent chez tous les organismes vivants. Chez les végétaux, il constitue un composant majeur et un élément minéral essentiel, Il joue un rôle important dans le métabolisme énergétique, la synthèse et le métabolisme des glucides^[6].

Le phosphore (P) est un élément chimique non métallique abondant dans la nature. Il est l'onzième constituant de la croûte terrestre^[7] où il se combine à d'autres éléments pour former un grand nombre de minéraux, tels que les phosphates et les fluoro-phosphates d'aluminium, de calcium, de fer ou de manganèse. Il est l'un des cinq éléments nutritifs essentiels (carbone, hydrogène, oxygène, azote et phosphore) à la croissance des végétaux^[8].

Dans sa phase solide, le phosphore élémentaire se présente sous trois formes allotropiques: le phosphore blanc, le phosphore rouge et le phosphore noir. Le phosphore blanc est la forme solide élémentaire la plus dangereuse. Très réactive et extrêmement toxique, l'exposition à cette substance peut causer des brûlures, des nausées, des crampes, de la somnolence et mener à la mort^[9].

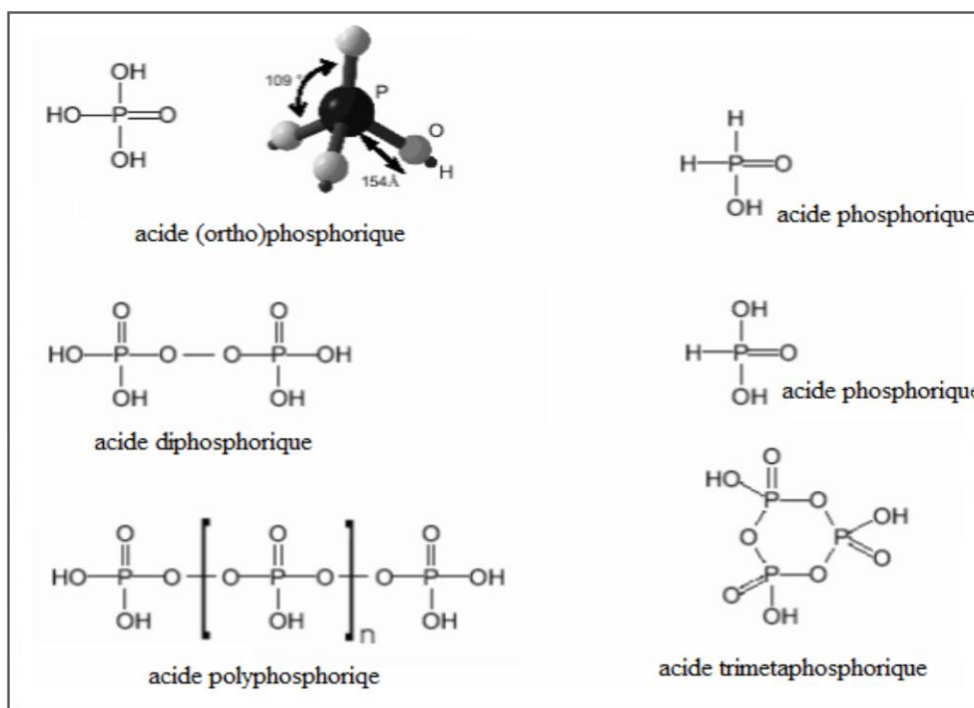


Figure I.1.1: Composés du phosphore^[10].

Le phosphore (P) est le cinquième élément composant la matière vivante. Quelle que soit sa forme, l'atome de P est toujours associé à des atomes d'oxygène pour former le groupement phosphate PO_4^{3-} . La formation d'une liaison anhydride d'acide entre deux groupements phosphate (ex. ATP) riche en énergie (ΔG° de $-7,3 \text{ kcal. mol}^{-1}$) lui confère un rôle central dans le stockage de l'énergie cellulaire. Le groupement phosphate entre aussi dans la composition de nombreuses molécules comme les acides nucléiques (ADN, ARN), les enzymes, les phosphoprotéines et les phospholipides, ce qui lui confère un rôle structural fondamental. Malgré une importance indéniable dans le cycle du vivant, l'approvisionnement en P à partir du milieu reste toutefois une contrainte majeure pour de nombreux organismes vivants du sol, en particulier pour les plantes. Ceci est dû au fait que seuls les ions orthophosphates (H_2PO_4^- et HPO_4^{2-}) notés Pi peuvent être absorbés par les êtres vivants. Ainsi, quelle que soit la richesse en P total d'un sol^[11].

P représente 0,7 % de la croûte terrestre. Il est peu mobile chimiquement, et donc peu bio disponible^[12].

Le phosphore est présent dans les eaux usées sous des formes très diverses, une partie importante des poly-phosphates s'hydrolysant rapidement en orthophosphates. Sion excepte certains composés comme les pesticides organophosphorés, les diverses formes du phosphore apparaissent comme très peu toxiques. La limite de 0,03 mg/L, donnée encore une fois par le

ministère de l'Environnement du Québec (2001) pour la protection de la vie aquatique, correspond à des considérations relatives aux effets indirects (eutrophisation)^[13].

I.1.3.1. Diagramme d'acidité et pourbaix du phosphore:

L'acide phosphorique H_3PO_4 est un triacide: dans l'eau, il est susceptible de libérer trois protons H^+ selon les trois équations^[14,15]:

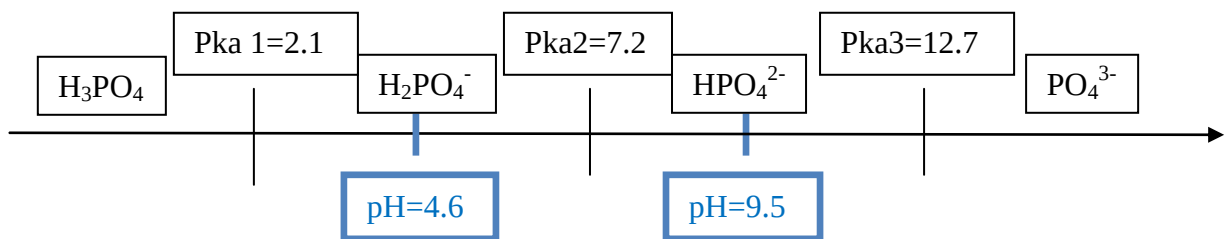
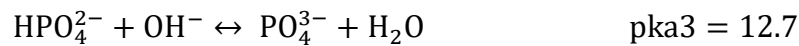
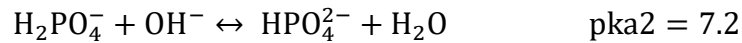
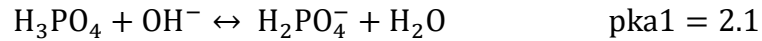


Figure I.1.2: Diagramme d'acidité du phosphore.

Nous appliquons l'équation de Nernst pour dessiner le diagramme pourbaix^[16] (annexe A):

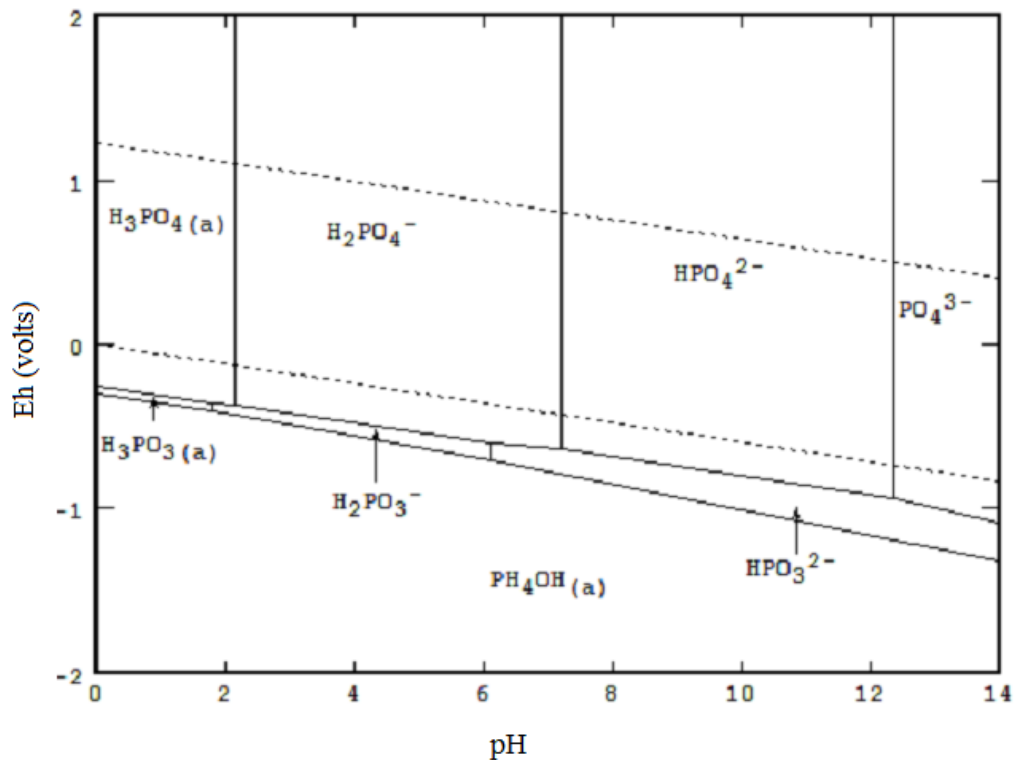


Figure I.1.3: diagramme de pourbaix Eh -pH d'un système P-eau. espèces de phosphore dissous, $[\text{P}] = 0,001 \text{ M}$ ^[17].

I.1.3.2. Origine:

Le phosphore est présent dans les sols. Il reste et s'accumule dans l'écosystème terrestre, selon un cycle qualifié de sédimentaire. Cette relative stabilité s'est modifiée sous l'action de l'homme qui a commencé à exploiter des gisements de phosphore pour satisfaire les besoins industriels et agricoles. l'agriculture consomme à elle seule 97 % de la production mondiale de phosphore: 80 % pour les engrais, 5 % pour l'alimentation du bétail et 12 % pour la fabrication de détergents^[18].

Cette mise en jeu de très grandes quantités de phosphore dans la biosphère et dans les sols, et donc vers les eaux, crée des déséquilibres entre les différentes régions du monde par le biais des échanges commerciaux: certaines zones sont en excédent alors que d'autres sont déficitaires. Par ailleurs, la mise en culture des sols accélère les transferts par érosion et ruissellement vers les milieux aquatiques. Le cycle du phosphore anthropisé consiste donc en un transfert de masse, régi par des processus hydrologiques, depuis des gisements sédimentaires.

Continentaux vers le sol, puis les sédiments marins. Les sources anthropiques de phosphore sont partagées entre le secteur urbain, industrielle et agricole tableau (I.1.1). La part liée à chaque activité est très dépendante des références utilisées^[19].

Tableau I.1.1: Origines des apports de phosphore dans les eaux.

Sources : (1) Barroin ,1992 – CORPEN, 1998 (2) Pellerin, 2003 (3) Instituts Techniques

		Années 85/90(1)	Années 2000(2)	Années 2002- 2003(3)
Origine	Rejets de P(t)	137000	71000	55700
	Urbaine	50%	30%	39%
	Industrielle	25%	20%	27%
	Agricole	25%	60%(44%élevage)	34%(29%élevage)

Evaluaient à 71000 tonnes les quantités de phosphore rejetées dans le réseau hydrographique français, dont 60 % d'origine agricole (44 % liés à l'élevage), soit une quantité bien inférieure à ce qui était évalué dans les années 1985-90.

Il est vrai qu'entre temps, l'équipement des stations de traitement des eaux en procédés de dé phosphatation, l'utilisation de détergents de moins en moins riches en phosphore ont contribué à diminuer la part du phosphore urbain et industriel au profit du phosphore d'origine agricole. Pour 2003, l'évaluation des Instituts Techniques est encore inférieure, du fait d'une diminution des engrais minéraux, constatée depuis plusieurs années, en rapport

avec le changement des pratiques agricoles tableau (I.1.2). Mais tous ces auteurs, reprennent l'estimation Pour qui les déjections animales correspondaient à 310000 tonnes de phosphore, dont 11 % d'origine avicole^[20].

Tableau I.1.2: Ordres de grandeur des flux annuels de phosphore d'origine urbaine, industrielle et agricole - (a) CORPEN,1998 (b) Barroin, 1992 (c) IFEN, 2002 (d) Instituts Techniques, 2003.

Flux annuel	Source: pellerin(2003)				Source: industriels techniques			
	Tonnes de p	% rejets(t)	Rejets (t)	Part dans les rejets (%)	Tonnes de p	% rejet	Rejets (t)	Part dans les rejets (%)
Urbain annuel raccordé (2.5g/j/eq.hab)	34000 ^c	60	20000	29	35040 ^d	60 ^c	21024	39
Urbain domestique autonome (2.5g/j/eq.hab)	8000 ^c	10	800	29	8760 ^d	10 ^c	876	39
Industriel	25000a	60	15000	21	25000a	60	15000	27
Agricole engrais minéraux	385000 (2001-2002)	1 ^b	3850	49	315 000 (UNIF A 2003-2004)	1 ^b	3150	33
Agricole élevage	310000	10 ^b	31000		310000	5 ^d	15500	
Boues station d'épuration	12550	1	123	0	17520	1	123	0
Total	774250		70773		693000		55673	

Compte tenu de l'évolution des cheptels, des progrès réalisés en matière alimentaire, il est probable que cette quantité ait encore diminué. Cependant, les rejets de phosphore d'origine agricole restent encore mal connus.

I.1.3.3. Formes du phosphore:

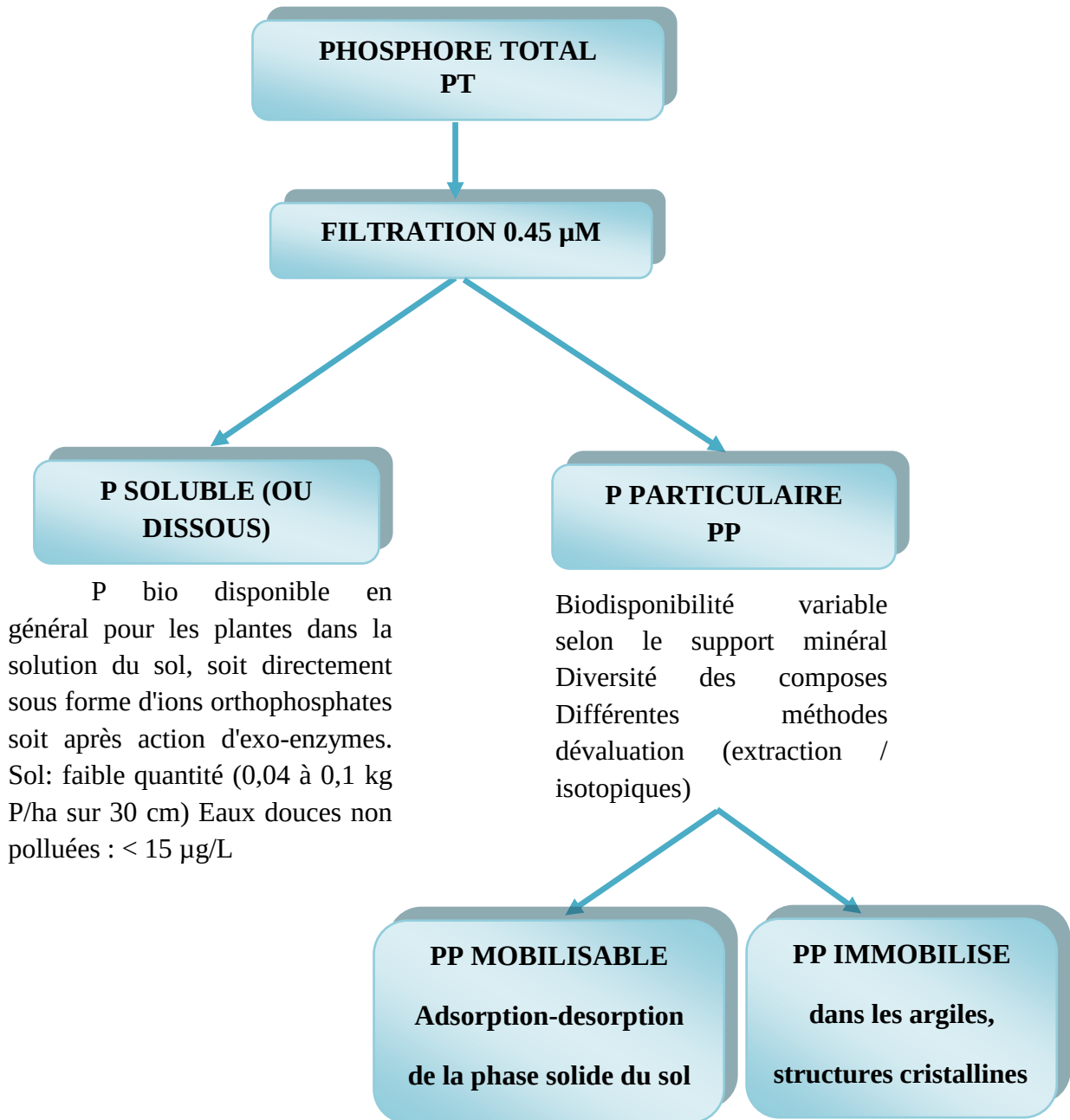


Figure I.1.4: Schéma simplifié des espèces chimiques du phosphore^[21].

Le phosphore dissous (ou soluble) est présent dans l'eau et la solution du sol sous forme minérale ou organique:

- Formes minérales: ions orthophosphates (PO_4^{3-}) libres ou associés à de la matière organique ou non sous forme de colloïdes, les différents anions de l'acide phosphorique H_2PO_4^- et HPO_4^{2-} et les polyphosphates.
- Formes organiques: trioses phosphates, acides nucléiques, phospholipides, acides phosphoriques de sucre et leurs formes dégradées^[22].

I.1.3.4. Importance du phosphore:

Le phosphore est un élément fondamental parmi les trois éléments majeurs (N, P, K) apportés par les engrais et le plus anciennement connu. Le phosphore participe à tous les stades de développement des végétaux en sa qualité de support énergétique^[23].

I.1.3.5. Le phosphore en milieu aquatique:

Le phosphore est l'élément le plus important à considérer pour évaluer la qualité de l'eau d'un lac. Un accroissement de la concentration de phosphore est accompagné par une augmentation de la biomasse végétale et de la turbidité de l'eau, laquelle peut réduire la transparence, ainsi que d'autres changements biologiques souvent indésirables^[24], tels que des changements dans les espèces présentes^[25].

Plusieurs formes de phosphore sont présentes dans l'eau. On les classifie en deux principales catégories: le phosphore total dissous (PTD) et le phosphore particulaire (PP). Le PTD regroupe le phosphore inorganique dissous (ou phosphore réactif soluble; PRS) et de phosphore organique dissous (ou phosphore non réactif soluble; SUP). Le phosphore inorganique dissous est en majorité composé d'orthophosphate, la forme de phosphore directement disponible pour les algues. Toutefois, le phosphore total dissous est la forme la plus simple à échantillonner pour avoir une indication de cette forme davantage assimilable par les algues. L'ensemble de toutes ces formes est désigné comme le phosphore total (PT)^[26].

I.1.3.6. Le phosphore dans le sol:

L'étude de la dynamique du phosphore dans les systèmes sol plante met en lumière les points suivants:

- le prélèvement du phosphore par les racines des plantes n'a lieu que sous forme d'ions orthophosphates.
- la concentration en phosphore de la solution du sol est seulement de l'ordre de 0.2 mg de phosphore par litre.

La plus grande partie du phosphore extrait du sol par les racines doit être libéré par différents compartiments de réserve du sol^[27].

Les différentes formes du phosphore sont contrôlées par les propriétés intrinsèques du sol tels que: le pH, les ions solubles échangeables (Fe^{2+} , Al^{3+} , Ca^{2+} , Mg^{2+}) et la nature et la surface des particules du sol.

Le phosphore du sol se trouve sous différents pools, les principaux sont : le phosphore organique et le phosphore inorganique^[28].

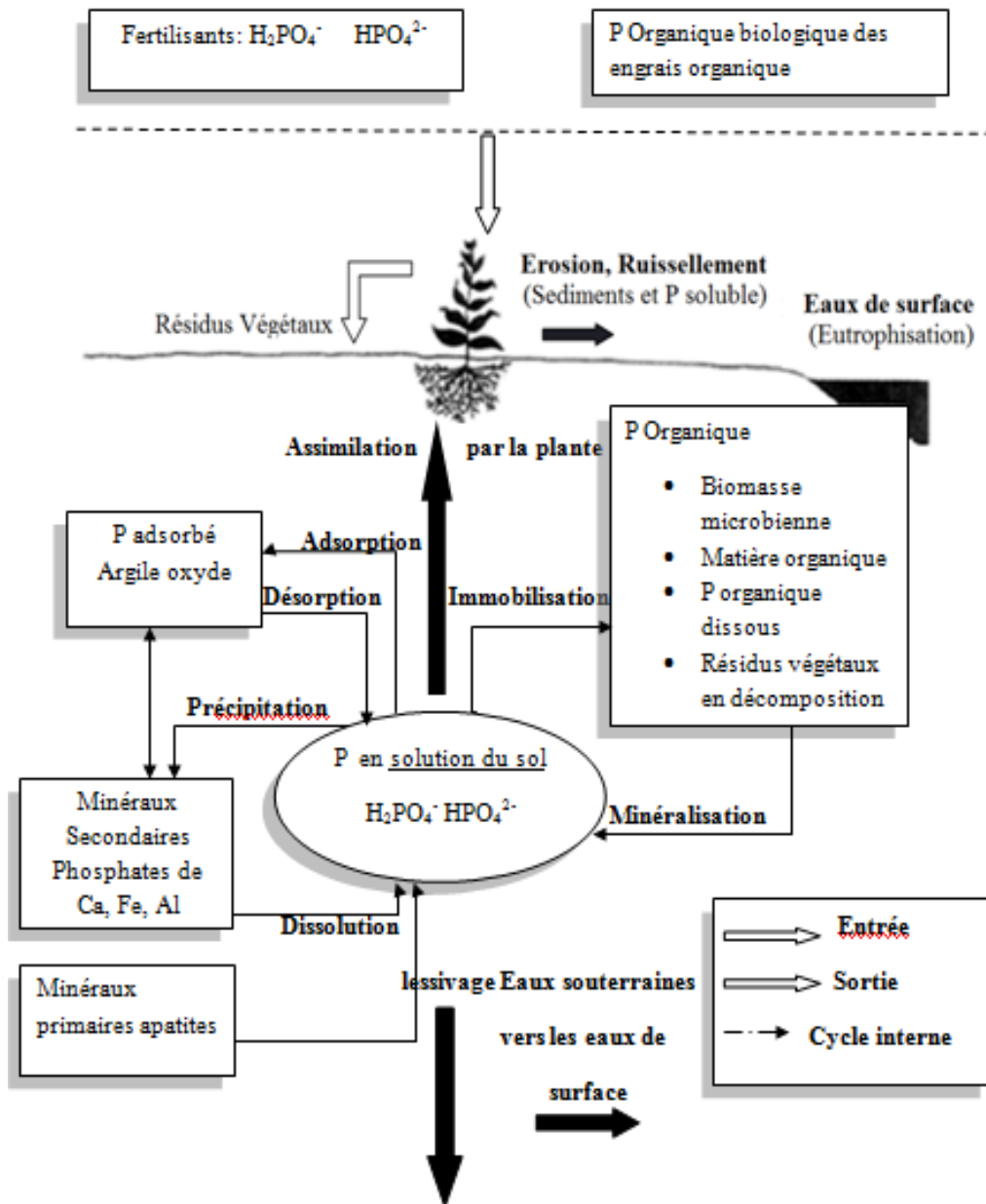


Figure I.1.4: Cycle du phosphore dans le sol^[29].

I.1.3.7. Technique d'élimination:

L'étude de l'élimination de phosphore par adsorption a porté sur de nombreux supports, cependant, les applications sont souvent limitées^[30].

On distingue cinq grands types d'adsorbants: Les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silice et les argiles. Grâce à leur structure cristalline en feuillets, les argiles et les zéolites sont de bons adsorbants naturels. Le charbon actif est un excellent adsorbant: sa capacité d'adsorption des molécules organiques et des gaz est remarquable, d'où son utilisation dans des domaines très variables^[31].

Dans cette étude, nous allons chercher une de ces méthodes afin de réduire le pourcentage de phosphore dans l'eau et réduire la modestie aquatique nuisible et en utilisant la méthode d'adsorption et l'adsorbant dans cette étude est une argile synthétique.

I.2. Partie B: Généralités sur les argiles:

I.2.1. Généralités et définition des argiles:

Le terme " Argile" dérive selon les grecs des "Argos" qui signifie matière blanche. En terme minéralogique ce sont des particules, elles s'agglomèrent pour donner des agrégats polycristallins susceptibles de donner un pâte avec l'eau^[32].

L'argile brute contient généralement des particules élémentaires dont le diamètre des grains est inférieur à 2 micromètre qui représente les individus cristallins (phase minérale pure) appelés minéraux argileux responsable de ses propriétés tel que le gonflement, la plasticité et les propriétés d'adsorption^[33]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique^[34], L'argile brute est constituée généralement d'un composant minéral de base (kaolinite, montmorillonite, etc...) et de certaines impuretés. Les impuretés sont constituées de :

- Oxydes et hydroxydes de silicium: (le quartz et la cristobalite).
- Minéraux ferifères: l'hématite Fe_2O_3 , la magnétite Fe_3O_4 .
- Carbonates: la calcite CaCO_3 , la dolomite $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$.
- Oxydes et hydroxydes d'aluminium: La gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$.
- Matières organiques^[35].

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes: les argiles non gonflantes et les argiles gonflantes:

- les argiles non gonflantes: le Kaolin
- les argiles gonflantes:
 - i) Argiles cationiques, les plus répandues dans la nature.
 - ii) Argiles anioniques, plus rares dans la nature, mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser^[36].

I.2.2. Structure des matériaux argiles:

Les minéraux argileux font partie de la famille des phyllosilicates. Ils se présentent sous forme de particules de petites dimensions. Leur structure est composée de deux unités:

- La couche tétraédrique.
- La couche octaédrique.

Les différents groupes de minéraux argileux se différencient par l'arrangement de ces deux couches. L'organisation structurale (Caillère et al., 1982) des phyllosilicates se base sur une charpente d'ions O^{2-} et OH^- . Ces anions occupent les sommets d'assemblages octaédriques (d'ions O^{2-} et OH^-). Dans les cavités de ces unités structurales élémentaires viennent se loger des cations de taille variable (Si^{+4} , Al^{+3} , Fe^{+3} , Fe^{+2} , Mg^{+2}) en position tétraédrique ou octaédrique. Ces éléments s'organisent planairement pour constituer des couches octaédriques et tétraédriques dont le nombre détermine l'épaisseur du feuillet. L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle espace interfoliaire^[37].

I.2.2.1. La couche tétraédrique:

L'élément essentiel de couche tétraédrique est la silice (Si^{4+}) entouré de quatre anions O^{2-} dans la figure (I.2.1), qui constituent les sommets du tétraèdre. Chaque tétraèdre partage trois atomes d'oxygène avec les tétraèdres adjacents. Ces atomes d'oxygène partagés sont arrangés en réseau hexagonal qui forme la base de la couche. Le bilan des charges positives et négatives présentes dans cette structure n'est pas neutre.

$$4 + 3 \times (-2)/2 + (-2) = -1.$$

L'électroneutralité de la couche est obtenue par la liaison avec une couche chargée positivement, par la présence d'ions compensateurs à la surface de la couche, ou par ajout d'un proton H^+ sur certains O^{2-} . L'épaisseur de cette couche tétraédrique est de 4,63 Å.

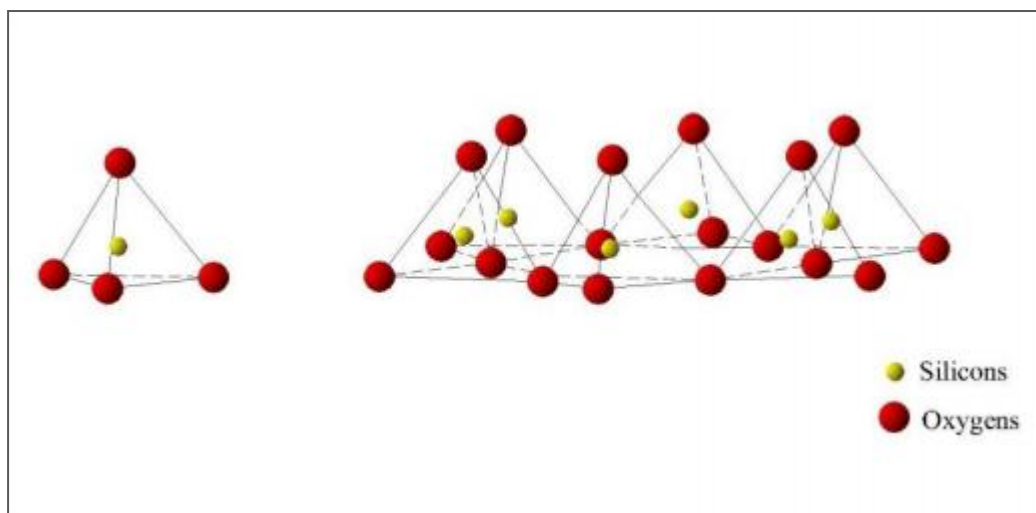


Figure I.2.1: Eléments structuraux: les tétraèdres.

I.2.2.2. La couche octaédrique:

La couche octaédrique dans la figure (I.2.2) est formée de cations Al^{3+} ou Mg^{2+} entourés de six groupements hydroxyle OH^- . Ces octaèdres sont reliés entre eux par des anions

communs, et forment une couche plane. Le bilan des charges présentes dans le feuillet est de (+3) pour le cation Al^{3+} et (-1) pour le groupement hydroxyle, mais chaque OH^- est partagé avec trois cations, ce qui donne: $+3 + 6 \times (-1)/3 = +1$. Pour atteindre l'électroneutralité, seulement deux sites octaédriques sur trois sont occupés par un cation Al^{3+} ; on parle alors de couche di-octaédrique de gibbsite. Dans le cas du cation Mg^{2+} , lorsque tous les sites sont occupés, la couche est neutre; c'est la structure tri-octaédrique de brucite. La couche octaédrique a une épaisseur de $5,05 \text{ \AA}$ ^[38].

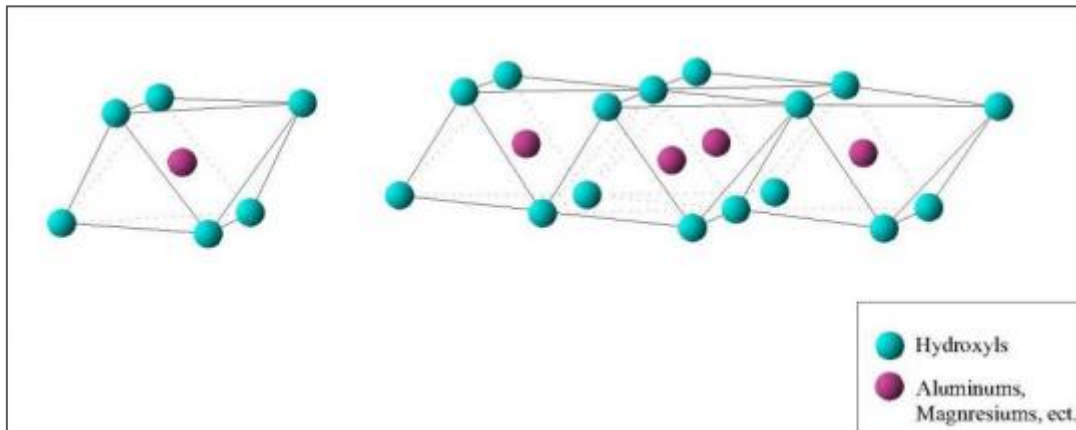


Figure I.2.2: Eléments structuraux: les octaèdres ^[39].

I.2.3. Les argiles non gonflent (Kaolin):

I.2.3.1. définition et description structurale de Kaolin:

le terme kaolinite est dérivé du terme kaolin qui est une corruption du mot chinois "kauling" qui signifie haute crête. Ce type d'argile, a été exploité à l'origine dans un terrain granitique altéré à proximité d'un village appelé Kauling.

Les kaolins sont des roches composées en grande partie des minéraux du groupe du kaolin, qui sont la Kaolinite, l'Halloysite, la Dickite et la Nacrite ($d = 7 \text{ \AA}$). Le minéral le plus commun des kaolins est la kaolinite^[40].

La capacité échange cationique (CEC) des kaolinites est très faible, comprise en général entre 3 et 15 meq/100 g, et l'existence de substitutions isomorphes au sein du minéral est discutée. La faible électronégativité responsable de la CEC provient probablement à la fois de quelques substitutions isomorphes et des charges électriques localisées aux bords des cristaux. En effet, aux faibles valeurs de pH, les bords des particules sont chargés, et aux valeurs de pH élevées, lorsque les bords des particules possèdent des charges locales négatives, la CEC augmente^[41].

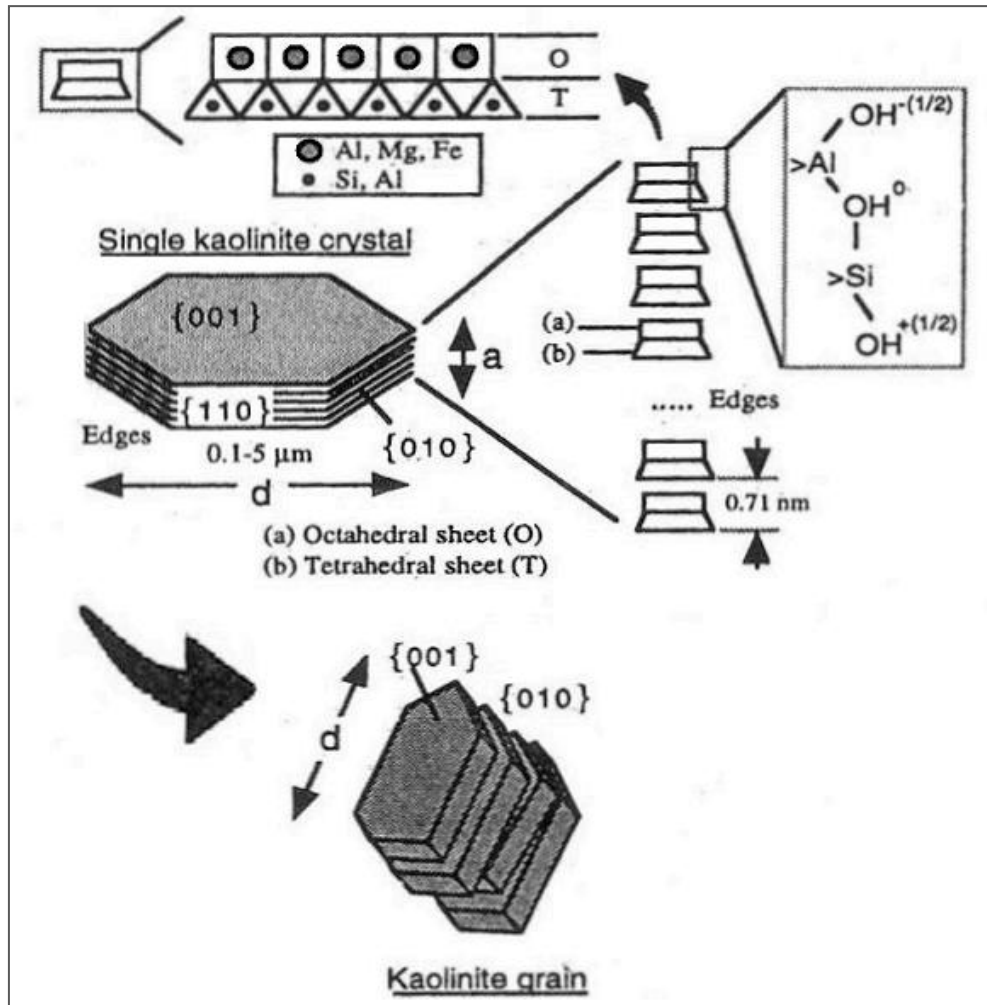


Figure I.2.3: Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite.

I.2.3.1. Les principaux usages industriels du kaolin:

Dans les diverses utilisations du kaolin, chaque utilisateur se concentre sur certaines propriétés. Les propriétés souhaitées et les niveaux d'exigence varient d'une industrie à une autre; le comportement rhéologique est très important pour l'industrie de céramique, mais cela n'est pas le cas pour la fabrication des réfractaires. Le quartz n'est pas bienvenu dans le kaolin destiné à l'industrie du papier, tandis que sa présence empêche la déformation de la céramique pendant la cuisson.

Une bonne connaissance de la relation entre les propriétés, et les rôles des composants du kaolin industriel est indispensable pour la commercialisation du produit. La prise de décision appelle une méthode avancée de gestion de risque de décision comme les outils de logique de flou Parce qu'il est chimiquement inerte avec une gamme de pH de 4 à 9, que sa couleur est blanche ou proche, qu'il a un bon pouvoir couvrant qu'il est doux et non-abrasif, que ses particules sont très fines, il est plastique avec l'eau, réfractaire, et de couleur blanche

ou proche après cuisson, qu'il a une faible conductivité thermique et électrique, qu'il est hydrophile et se disperse aisément dans l'eau, que son coût est faible, le kaolin a de très nombreux usages. Quelques utilisations du kaolin sont présentées dans le Tableau (I.2.1)^[42].

Tableau I.2.1: Utilisations industrielles du kaolin:

Rôle	Utilisation
Couchage	couchage de papier, peinture, encre
Charge	charge minérale de papier, caoutchouc, plastiques, polymères, adhésifs, textiles, linoléum
matière première	catalyseur, fibre de verre, ciment, l'industrie du bâtiment, céramiques, plâtre, filtre, émaux, fonderies, production des composés chimiques d'aluminium, production de zéolite
Diluant, adsorbant ou transporteur	polissage, vecteur de médicament, engrais, insecticide, détergents, produits pharmaceutiques, produits de beauté, tannerie des cuirs

I.2.4. Les argiles gonflent:

I.2.4.1. Les argiles gonflent cationiques:

Les argiles cationiques sont plus répandues dans la nature. D'un point de vue géologique, l'argile cationiques se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines. Comme matériaux, les argiles sont utilisées dans différents domaines industriels: dans la fabrication des matériaux de construction, dans l'industrie pharmaceutique et cosmétique.

La classification des argiles et leur nomenclature dépendent de leur composition chimiques et de l'ordre structural. La classification adoptée par le comité de nomenclature de l'Association Internationale pour l'Etude des Argiles (AIPEA) varie avec les données structurales. Ce sont des matériaux lamellaires constitués par l'empilement de feuillets. Un feuillet est formé par l'association de couches tétraédriques (T) à base de tétraèdres SiO_4 et de couches octaédriques (AlO_6) (O). Suivant le mode d'agencement des tétraèdres et des octaèdres on distingue 2 grandes familles de minéraux:

- 1) Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.
- 2) Les minéraux phylliteux à structures lamellaires. Ces derniers sont les plus répandus et les plus étudiés. Leur classification est basée sur le mode d'association des couches structurales et le degré d'occupation des sites de la couche octaédrique (di ou tri octaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétraédriques et octaédriques on distingue des minéraux de type 1/1 (T-O), 2/1 (T-O-T) et 2/1/1(T-O-T-O)^[43,44].

I.2.4.1.1. Classification des argiles cationique:

A. Minéraux argileux T:O ou 1:1:

Les feuillets élémentaires sont constitués d'un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique, permis par une substitution d'atomes d'oxygène de la couche tétraédrique par des ions OH⁻ de la couche octaédrique. L'épaisseur du feuillet T/O est d'environ 7 Å. Lorsque deux feuillets sont superposés, les atomes O⁻ présents sur la surface supérieure (couche de silice) et les atomes H⁺ de la surface inférieure (couche d'alumine) développent entre eux une forte liaison hydrogène O...H. La structure cristallographique des minéraux argileux T/O, la kaolinite est l'élément le plus commun de cette famille est présentée par la figure (I.2.4)^[45,46].

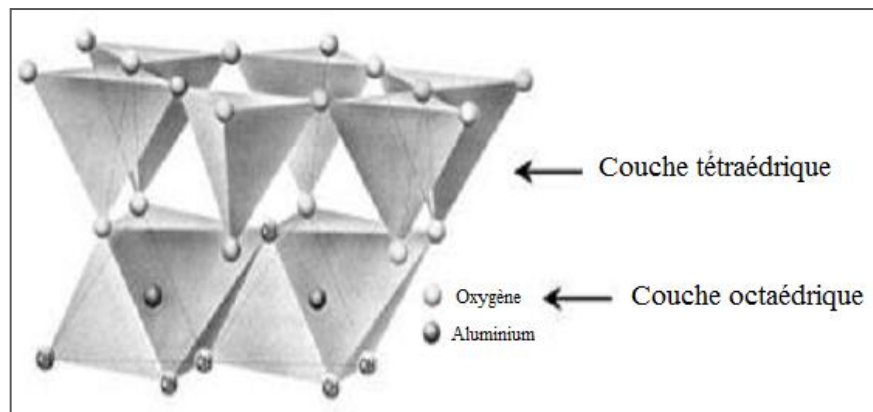


Figure I.2.4: Représentation cristallographique des minéraux argileux T:O (exemple de la kaolinite)^[45].

B. Minéraux argileux T:O:T ou 2:1:

C'est une famille où chaque feuillet est constitué par une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. C'est l'une des plus importantes par le nombre de variétés et par la fréquence de sa présence dans les sols. Les éléments les plus communs de cette

famille, sont les micas plus ou moins altérés (illites) et la glauconite. L'illite se présente sous forme de feuillets de 10 Å à trois couches.

Ses caractéristiques minéralogiques sont proches de celles des micas d'où l'existence d'intermédiaires illite- mica blanc. La glauconite correspond à des feuillets de 10 dont les plaquettes empilées peuvent donner des petits grains vert jaunâtre ou vert bleu ^[46].

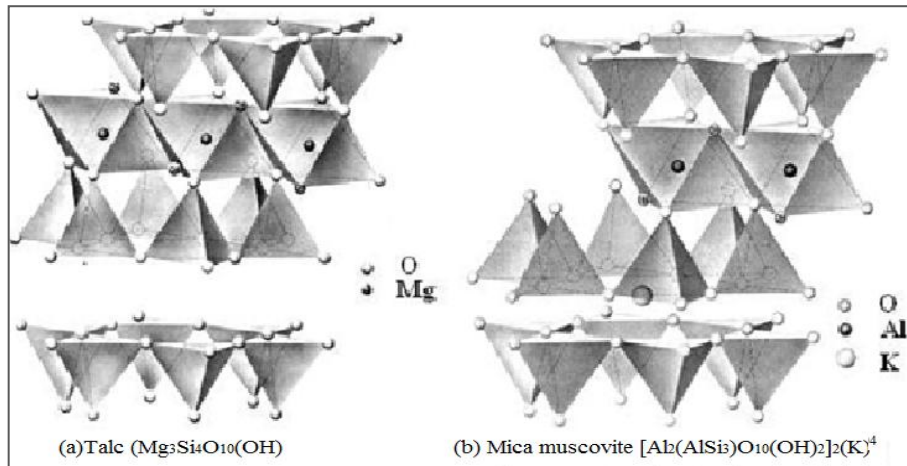


Figure I.2.5: Représentation de la structure du feuillet d'argile T/O/T^[45].

C. Minéraux argileux T:O:T:O ou 2:1:1:

Ces minéraux sont issus de la combinaison de deux couches octaédriques avec deux couches tétraédriques. La charge du feuillet est compensé par une couche interfoliaire d'octaèdre contenant des atomes d'aluminium et/ou de magnésium^[33]. L'équidistance caractéristique est alors d'environ 14Å°, à ce type correspond le groupe de la chlorite^[47].

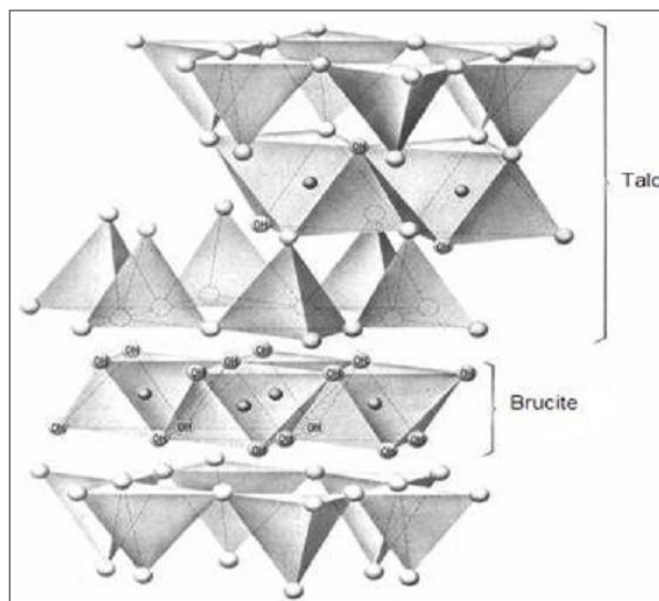


Figure I.2.6: Représentation de la structure du feuillet de chlorite^[45].

Tableau I.2.2: classification des argiles naturelles^[48]:

Type	Groupe	Sous-groupe	Espèces	Formules
1:1	Kaolinite	Kaolinites	Dichite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Nacrite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			Kaolinite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
			métahalloysitehalloysite	$\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4\cdot\text{H}_2\text{O}$
2:1	Talc	Serpentine	Antigorite	$\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$
		Pyrophyllite	Pyrophyllite	$\text{Al}_2\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Talc	Talc	$\text{Mg}_3\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Smectites	Smectites dioctaédriques	Montmorillonite	$(\text{Al}_{1,67}\text{Mg}_{0,33})\text{Si}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Smectites trioctaédriques	Saponite	$\text{Mg}_3(\text{Si}_{3,67}\text{Al}_{0,33})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Vermiculites	Vermiculite dioctaédriques	Vermiculite dioctaédriques	$(\text{Al},\text{Fe}\dots)_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Vermiculite trioctaédriques	Vermiculite	$(\text{Mg},\text{Fe}\dots)_2(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
	Micas	Micas Dioctaédrique	Muscovite	$\text{KAl}_2(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
		Micas trioctaédrique	Phlogopite	$\text{KMg}_3(\text{Si}_3\text{Al})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$
2:1:1	chlorite	Chlorite dioctaédrique	Sudoite	$(\text{Al}_4\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$
		Chlorite dioctaédrique	espèces différentes	$(\text{Mg},\text{Fe}\dots)_6(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$

I.2.4.1.2. Propriétés des argiles cationiques:

A. La capacité d'échange cationique:

Les argiles ont la propriété de fixer de façon réversible (échangeable) des cations contenus dans les solutions environnantes. La capacité d'échange cationique (CEC) correspond au nombre de charges négatives susceptible de fixer des cations de cette manière.

Elle s'exprime en centi-moles par Kg ce qui est traduit dans le système des unités internationales par des milliéquivalents pour 100g de produit (meq/100g). L'échange de cations n'est possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes (zone inter foliaires) des cristaux^[47].

Ces cations sont localisés sur les surfaces externes des particules ainsi qu'entre les feuillets unitaires. Ils peuvent être échangés par d'autres cations présents dans le système. Dans les tétraèdres, elles correspondent au remplacement de Si^{4+} par Al^{3+} et/ou Fe^{3+} . Dans les octaèdres, Al^{3+} est remplacé par Fe^{2+} , Mg^{2+} , Mn^{2+} et Fe^{2+} ou Mg^{2+} par Li^+ . Cette substitution entraîne un déficit de charge au niveau du feuillet.

L'échange de cations n'est pas possible que s'ils sont retenus par des liaisons faibles sur les surfaces externes ou internes. Cette capacité d'échange cationique dépendant du pH de la solution, elle est en général mesurée à pH neutre^[49].

B. propriétés de gonflement:

Le phénomène de condensation capillaire contribue à l'hydratation du matériau en remplissant les pores en fonction de leur taille et de leur géométrie. il est une conséquence de la structure du matériau mais il n'a pas un rôle actif dans le gonflement^[50]. La propriété de gonfler en présence d'eau varie d'une famille argileuse à une autre. Les minéraux argileux (TO) n'ont pas normalement de charges présentes sur la surface. La couche tétraédrique est totalement occupée par Si^{4+} et la couche octaédrique, quant à elle, est totalement occupée par Al^{3+} ou Mg^{2+} . S'il y a une substitution au sein d'une couche, il y aura toujours une compensation par la substitution dans d'autres couches. Ainsi, la neutralité est toujours maintenue. Cette propriété particulière rend les argiles (TO) stable et leur structure, notamment la distance entre les feuillets, n'est pas affectée par la présence d'eau. Elles n'ont aucune capacité à gonfler.

Dans le cas des minéraux argileux (TOT), il existe deux groupes présentant des propriétés de gonflement, le groupe des vermiculites et celui des smectites. Leurs propriétés de gonflement sont principalement gouvernées par les paramètres suivants:

- A.** La nature des cations compensateurs: plus les cations compensateurs sont petits et peu chargés, plus le gonflement est important. Le gonflement croît dans l'ordre des cations suivant : $\text{K}^+ < \text{Fe}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Na}^+ < \text{Li}^{2+}$;
- B.** La localisation des substitutions isomorphiques au sein des feuillets: l'énergie de cohésion interfeuillets (qui dépend des cations interfoliaires, de l'origine de la charge du feuillet et du mode d'empilement des feuillets). les feuillets à substitution octaédrique, comme les smectites par exemple, ont une charge nettement inférieure

par rapport à la substitution tétraédrique, grâce à l'effet d'écran de la couche tétraédrique. Ceci réduit les interactions entre les feuillets, donc l'eau peut facilement s'immiscer dans l'espace de ces derniers. Les charges d'origine tétraédrique comme les vermiculites sont plus fortes en surface car la substitution se localise près de la surface. Les interactions entre les feuillets sont donc plus fortes et gênent la pénétration des molécules d'eau. La propriété de gonflement est liée directement à la capacité d'échange cationique (CEC). Une valeur de CEC trop importante se traduit par une forte force d'attraction électrostatique qui limite le gonflement. C'est pour cette raison que les smectites, ayant une CEC modérée, sont les argiles possédant les meilleures propriétés de gonflement^[51,52].

C. La surface spécifique:

La surface spécifique d'une poudre d'argile est la surface développée par l'ensemble des grains. La surface spécifique d'un matériau argileux constitue un indicateur de sa susceptibilité au phénomène de retrait-gonflement, et par conséquent il s'agit d'un paramètre important pour le choix des voies de valorisation. On la mesure le plus souvent en fixant un gaz (azote) à basse température en monocouche sur la surface de chaque grain. C'est la méthode d'adsorption de Brunauer, Emmett et Teller (méthode BET)^[37].

Les caractéristiques de ces argiles sont résumées dans le tableau I.2.3 suivant :

Tableau I.2.3: Caractéristiques des différentes familles d'argile^[53]:

Nom	Type	diamètre d'une particule (µm)	Surface spécifique (m ² /g)	C.E.C en meq/ 100g
Kaolinite	1:1	0.1 – 4	10 – 30	3 – 15
Illite	2:1	0.1 – 1	100 – 175	25 – 40
Smectite (montmorillonite)	2:1	0.1	700 – 840	80 – 100
Vermiculite	2:1	0.1	760	100 – 150
Chlorite	2:1:1	0.1	20	5 – 15

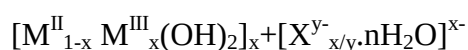
I.2.4.2. Les argiles anioniques:

I.2.4.2.1. Description structural:

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom de doubles hydroxydes lamellaires HDLs, sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples

à préparer au laboratoire^[54], on y trouve les hydrotalcites ayant une composition chimique : $\text{Zn}_6\text{Al}_2(\text{OH})_6\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. L'hydrotalcite est constituée d'une couche de brucite chargée positivement. La neutralité des feuillets brucitiques est assurée par un anion placée dans l'espace interlamellaire, comme les carbonates^[52].

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite $\text{Zn}(\text{OH})_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $\text{M}(\text{OH})_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $\text{M}(\text{OH})_2$. Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents; les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $x = \text{M}^{\text{III}} / (\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contrebalancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la figure (I.2.7), où la formule générale du produit est^[44]:



$$x = y(\text{M}^{3+}) / y(\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+})$$

- M^{II} et M^{III} représentent les cations du feuillet.
- X^{y-} est l'anion intercalé de valence y, situé dans l'espace interfoliaire (Cl^- , CO_3^{2-} , NO_3^{2-} et les anions organiques), l'affinité des anions se fait selon l'ordre suivant: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^-$ représente l'anion interfoliaire de valence y.
- x est le taux de métal trivalent.
- n nombre de molécules d'eau.

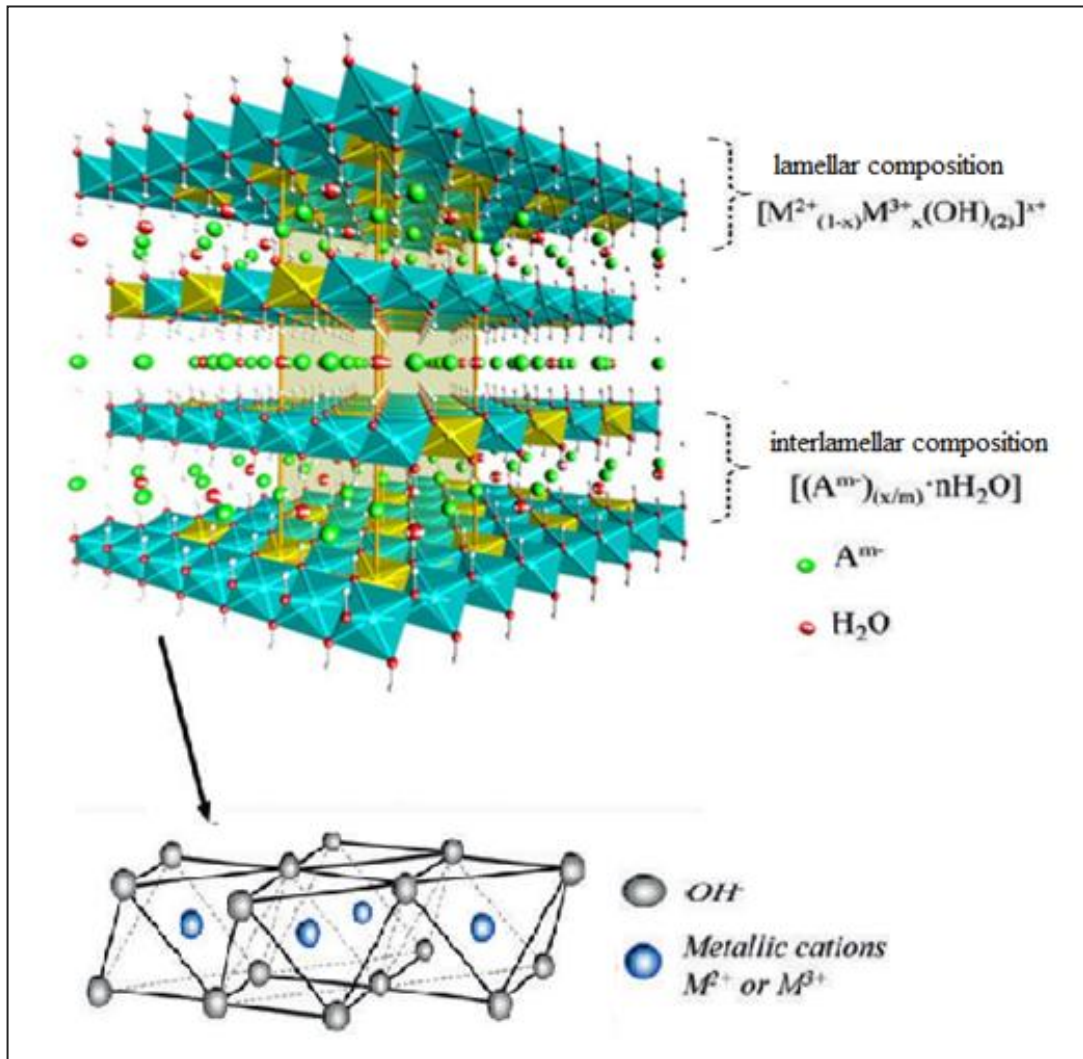


Figure I.2.7: Présentation générale des HDLs^[55].

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur de x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x comprises entre 0,20 et 0,35. En effet, avec des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases). La présence de l'ion trivalent Al et l'ion divalent Mg, pour des valeurs élevées ou faibles de x , entraîne respectivement la formation de phases $Al(OH)_3$ et $Zn(OH)_2$ ^[56].

Tableau I.2.4: Différentes combinaisons cationiques possibles au sein des phases HDL (cases bleues : phases présentes à l'état naturel, cases vert : phases synthétiques obtenues par coprécipitation et cases violet : phases synthétiques obtenues par d'autres voies de synthèse)^[57]:

	Mg ²⁺	Fe ²⁺	Co ²⁺	Ni ²⁺	Cu ²⁺	Zn ²⁺	Ca ²⁺	Mn ²⁺	Li ²⁺
Al ³⁺	Hydrotalcite	Carboxite		Takovite	Woodwardite	Zinccag-Naite	Hydrocalumite	Charmarite	
Fe ³⁺	Pyroarite	Fougerite		Reevesite					
Co ³⁺				Comblainite					
Ni ³⁺				Jamborite					
Cr ³⁺	Woodallite								
Mn ³⁺	Desautelsite								
Ga ³⁺									
In ³⁺									
Ti ³⁺									

A. Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}):

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs.

Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés^[58]:

- métaux divalents: Zn²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Co²⁺, Fe²⁺, Ca²⁺ ...
- métaux trivalents: Cr³⁺, Fe³⁺, Co³⁺, Mn³⁺, V³⁺, Ga³⁺ ...

B. Anions interlamellaires:

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de CO_3^{2-} est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de CO_2 provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse des matériaux hydrotalcites. Ci-dessous est reportée une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL^[59]:

- Des anions inorganiques: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , ClO_4^- , NO_3^- , ClO_3^- , IO_3^- , OH^- , CO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, WO_4^{2-} , CrO_4^{2-} , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$...
- Des hétéropolyacides: $(\text{PMO}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- Des acides organiques: adipique, oxalique, succinique, malonique ...
- Des composés lamellaires: le minéral chlorite $(\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6)^+$. $[\text{Mg}_3(\text{OH})_2/\text{Si}_3\text{AlO}_{10}]$.

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire.

I.2.4.2.2. Méthodes de synthèse usuelles:**A. Méthode de coprécipitation à pH constant:**

C'est la méthode sans doute la plus usuellement utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche et al. (1967) et Miyata (1975). Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalent et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la coprécipitation des sels métalliques. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des

traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation: mûrissement à diverses températures, sous reflux, ou en conditions hydrothermales.

Les cations métalliques dans la phase HDL obtenue viennent évidemment de la solution des sels métalliques, mais l'origine des anions interlamellaires doit être discutée. Si ces anions sont les contre anions des sels métalliques ils viennent de la même solution. Si la préparation est exécutée à très haut pH, l'anion interlamellaire peut être l'hydroxyle qui vient de la solution alcaline. Quand la solution alcaline est une solution de carbonate de potassium, l'anion intercalé est le carbonate à cause de la haute sélectivité des HDL pour les carbonates.

De plus, quand la préparation est exécutée à pH relativement hauts, on doit travailler sous une atmosphère inerte pour éviter la contamination par des carbonates. L'anion à intercaler peut également être initialement présent à concentration suffisante dans le réacteur^[44].

B. Echange anionique:

La liaison entre les anions et les feuillets étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément^[60].

C. Reconstruction:

Les HDLs ont la propriété de pouvoir " se régénérer " après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. On parle alors, de façon abusive, de " l'effet mémoire " des LDHs. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

Pour la phase ZnAl-CO₃, préconise une calcination lente de 1°C/min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate, qui conduirait après la reconstruction, à une phase faiblement cristallisée^[58].

I.2.4.2.3. Propriétés des argiles anionique:

A. Propriétés d'échange anionique:

Les propriétés d'échange anionique des HDL sont liées à la structure bidimensionnelle des HDL et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. Dans la formule $(M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2A_{x/q}.nH_2O)$, la quantité d'anions par unité est déterminée par le taux de substitution, x , du métal divalent par le métal trivalent. La capacité d'échange anionique, c.e.a., dépend de la valeur de x et peut être définie dans le cas d'un anion monovalent par l'équation suivante:

$$C.E.A = \frac{x \cdot 10^5}{F.W} (meq/100g)$$

Où F.W. est la masse moléculaire et est calculé $F.W. = (MM^{II} + 46) + (MM^{III} + MX - MM^{II}) x$. Ce paramètre est calculé en prenant en compte une occupation totale des sites cristallographiques interlamellaires restants (2/3) par les molécules d'eau, soit 0.66 $H_2O/Métal$. Comme la capacité d'échange anionique résulte du rapport molaire ($M^{II}/M^{III} = R$), elle est invariable lorsque R est fixé comme pour $[Li-Al_2]$, $[Zn_2-Cr]$ et $[Cu_2-Cr]$, mais fortement ajustable pour des systèmes $[M^{II}-M^{III}]$ avec des R modulables tels que $[MgR-Al]$ ou $[ZnR-Al]$. Le Tableau I.2.5 donne les capacités d'échange anionique calculées, la densité de charge électrique par unité de surface de feuillets et la surface de feuillet libre de certaines matrices par unité de charge.

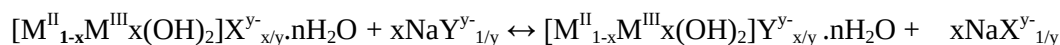
Tableau I.2.5: Propriétés d'échange anionique des HDL.

$[M^{II}-M^{III}]$	X	Masse par unité formulaire	CEA (cmol/kg)	a (nm)	Densité de charge (charge/nm ²)	Surface libre (nm ² /charge)
[Mg-Al-Cl]	0.20	77.92	256.7	0.3060	2.47	0.405
	0.25	79.83	313.2	0.3054	3.09	0.323
	0.33	82.88	398.2	0.3042	4.24	0.236
[Zn-Al-Cl]	0.20	110.80	180.5	0.309	2.49	0.401
	0.25	110.65	225.9	0.308	3.13	0.319
	0.33	110.41	298.9	0.307	4.16	0.240
[Mg-Al-CO ₃]	0.33	81.08	407.0	0.3042	4.24	0.236
[Mg-Al-NO ₃]	0.33	91.64	360.1	0.3042	4.24	0.236
[Li-Al-Cl]	0.33	78.12	422.4	0.3070	4.16	0.240

Les résultats montrent que les capacités **c.e.a** sont comprises entre 200 et 400 meq/100g. En comparaison avec les argiles cationiques (80 meq/100g) pour une bentonite

sodique), les HDL présentent des capacités d'échange anionique beaucoup plus importantes et montrent donc une plus grande facilité à intercaler des ions.

Ces propriétés d'échange ont été utilisées pour la préparation de nouvelles phases HDL contenant différents types d'anions. La réaction d'échange anionique peut être décrite de la façon suivante^[61]:



B. La surface spécifique et porosité de HDL:

La connaissance approfondie des propriétés de surface, de la porosité, et de la morphologie d'un solide est importante afin de pouvoir comprendre et moduler ses propriétés.

La surface spécifique des hydroxydes doubles lamellaires, comme cela a été également montré pour la morphologie, dépend fortement des conditions de synthèse utilisées. Ainsi des phases synthétiques de type hydrotalcite présentent des surfaces spécifiques comprises entre 20 et 85 m².g⁻¹ selon les paramètres de synthèse employés. L'utilisation d'un traitement hydrothermal afin d'améliorer la cristallinité des phases induit une diminution importante de la surface spécifique (12-14 m².g⁻¹). Quelles que soit les valeurs mesurées, les isothermes d'adsorption sont du type II ou IV dans la classification de l'IUPAC. Aucune microporosité n'étant mesurée, les échantillons présentent essentiellement de la mésoporosité interparticulaire (pores compris entre 2 et 50 nm), souvent traduite par la présence d'une boucle d'hystérésis liée à la condensation capillaire ayant lieu aux plus hautes pressions^[62].

I.2.4.2.4. Domaine d'application des HDL:

Les LDHs, tels quels ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles, la figure (I.2.8). donne un schéma synoptique des différents domaines d'application des HDLs :

- catalyse hétérogène et catalyse homogène sur support : catalyse acide, catalyse basique.
- catalyse enzymatique.
- techniques d'échange et de séparation, notamment des isomères optiques.
- conception de membranes éventuellement sélectives pour filtration et perméation.
- piégeage et restitution contrôlée pour des applications liées à l'agriculture, la pharmacie et l'environnement.

- conception de matériaux et dépôts électro-actifs, d'électrodes et de dispositifs électroniques.^[63]

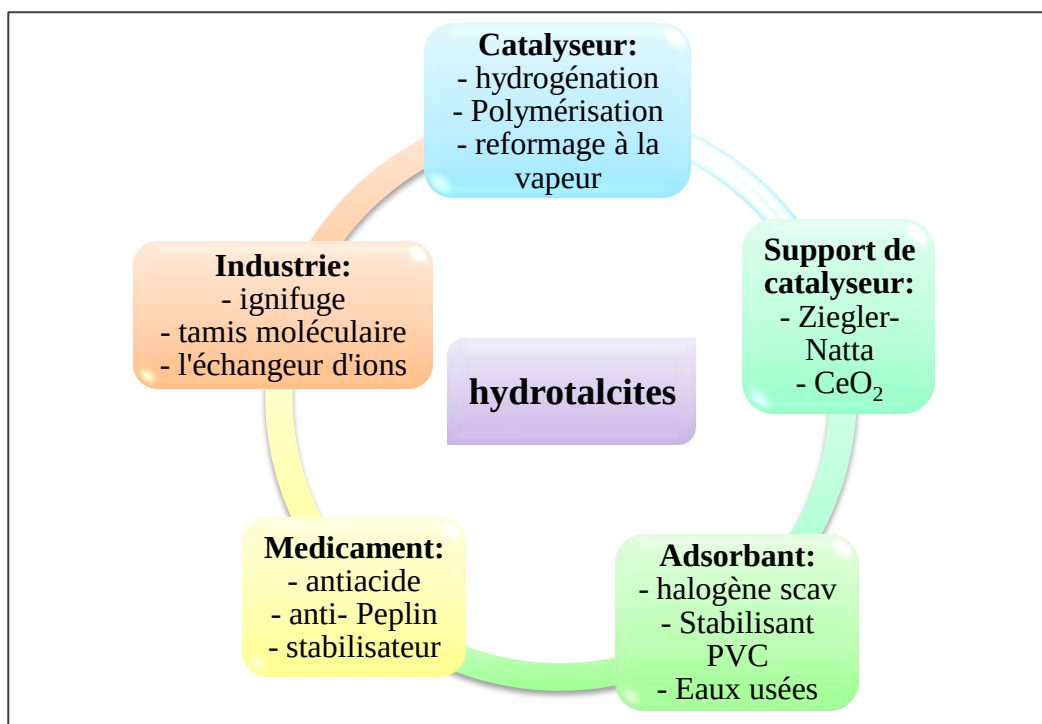


Figure I.2.8: Représentation schématique des applications possibles des composés de type hydrotalcite ^[64].

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] www.terraily.com/reports/Canada_will_not_buy_pollution_rights_999.htm Pollution de l'eau terra daily. October **2006**. http://binational.net/solec/english/sogl2007highlights_en.pdf Canada will not buy pollution rights. United states environmental protection agency and environment Canada, **2007**. state of the great lakes **2007** highlights.
- [2] **Khalfaoui, A.** Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane- thèse doctorat- université Mentouri de Constantine- **2012**- p04.
- [3] La pollution de l'eau d'origine industrielle – panorama, Bretagne **2007 / 2008**, p 10.
- [4] **J.c. Fardeau, C. Morel-** Maghrébine sur les phosphates et les composés du phosphore- école Franco- Monastir (Tunisie)- mars **2002**- p11.
- [5] **Boukema, H.** Synthèse et caractérisation structurale de phosphates métalliques à charpente organique- Thème de magister- **2011**- p 11.
- [6] **Scheiner, J. D.** Spéciation du carbone, de l'azote et du phosphore de différentes boues de stations d'épuration au cours de leurs incubations contrôlées dans deux types de sol, thèse doctorat- **2005**- p 24
- [7] **Bachelier, g. et Belin, O.** 1997. "phosphore" . site internet consulté en ligne en **2005** à l'adresse: http://www.acversailles.fr/etabliss/herblay/briques/fr/fr_p2.htm.- p 01
- [8] **Beaudin, I.** Revue de littérature la mobilité du phosphore version finale réalisé par: pour le comité ad hoc groupe mobilité phosphore, p 01
- [9] **Lenntech** "phosphore_ p-propriétés chimique – impact du phosphore sur la santé – impact du phosphore sur l'environnement. " site internet consulté en ligne- **2005** à l'adresse: <http://www.lenntech.com/fran%20ais/data-perio/p.htm>.,p01.
- [10] **Vanden B.H-** Devenir du phosphore apporté sur les sols et risques de contamination des eaux de surface. Cas des boues de stations d'épuration- Thèse de doctorat- Université Rennes 1, France- **1999**- P 13.
- [11] **Plassard, Robin A, Le Cadre, E, Marsden C, Trap J, Herrmann L, Waithaisong K, Lesueur D, Blancharte E, Chapuis-Lardy L, Hinsinger P-** Améliorer la biodisponibilité du phosphore: comment valoriser les compétences des plantes et les mécanismes biologiques du sol? Innovations Agronomiques 43- **2015**- p 115, 116,138.
- [12] **Thoumelin, G.** Les échanges eau – sédiments : devenir et mobilité du phosphore guy, laboratoire géosystèmes, Equipe chimie analytique et marine université lille1, p 03
- [13] **Galvez, R. cloutier, Ize, S. sylvain Arsenault-** La détérioration des plans d'eau: manifestations et moyens de lutte contre l'eutrophisation- université Laval- **2002**- p22.

- [14] **Prigent, S.** Optimisation du traitement de l'azote et du phosphore des eaux usées domestiques adapte aux ltrres plantes de roseaux- Thèse de doctorat- **2013**- p57
- [15] **Bourdreux, S.** Les acides dans les boissons. aspects qualitatifs et quantitatifs agrégation de physique université Blaise Pascal- clermont-ferrand- **2003**- p12.
- [16] **Huang, H.H.** The eh-ph diagram and its advances, academic editors: suresh bhargava, mark pownceby and rahul ram metallurgical and materials engineering, montana tech, butte, mt 59701, usa, hhuang@mtech.edu- **2016**, p02
- [17] **George K. schweitzer-lester l. pesterfield**, The aqueous chemistry of the elements, oxford university press- **2009**- P205.
- [18] **Castillon P-** Le phosphore: sources, flux et rôles pour la production végétale et l'eutrophisation - inra prod. Anim- **2005**, 18(3), p 153-1587- p10.
- [19] **Gueguen l-** Le phosphore des déjections animales: situation actuelle et perspectives de réduction- contribution écrite pour le corpen- **1996**- p10.
- [20] **Aubert, C.** Le phosphore: élément essentiel à la vie mais avec un impact sur l'environnement lié aux activités humaines tema n° 1 - janvier/février/mars **2007** itavi – zoopôle beaucemaine 41, rue beaucemaine- 22440 ploufragan contact: aubert@itavi.asso.fr
- [21] **Corpen-** programme d'action pour la maitrise des rejets de phosphore provenant des activités agricoles- **1998**- P 33.
- [22] **Lemercier, B.** La pollution par les matières phosphorées en Bretagne sources, transfert et moyens de lutte étude bibliographique novembre- **2003**- p09.10.
- [23] **Boukhalfa, N.** Effet de la fertilisation phosphatée sur le comportement d'une variété de blé tendre (triticum aestivum l.var.anza) conduite en conditions sahariennes– mémoire de magister- université de Ouargla- **2004**.
- [24] **Sondergaard et Al, Sondergaard, M. P. Jensen, et E. Jeppensen** « role of sediment and internai loading of phosphorus in shallow lakes» hydrobiologia, vol. 506-509, **2003**- p.135.145.
- [25] **Dodds, w. k** « Eutrophication and tropic state in rivers and streams» limnology and oceanography, vol. 51, no. l- 2006- p. 671-680.
- [26] **Mcmeekin, K.** université du Québec à Montréal le bilan de phosphore du lac bromont: vers l'identification des activités humaines causant les blooms de cyanobactéries.
- [27] principaux éléments fertilisants parlons fertilisation unifa édition- **2005**, p4.
- [28] **Maalem, S.** "Etude de l'impact des interaction entre le phosphore et le chlorure du sodium sur trois espèceer8s végétales halophyte du genre a triplex (a. halimus a. canescens a. nimmularia)" - Thèse doctorat- université Badji Mokhtar-Annaba- **2001**- p16.

- [29] **Demers, I.** Formes et disponibilité du phosphore de composts utilisés comme amendements de sols agricoles, grade de maître es sciences- Université Laval Québec- **2008**- P13.
- [30] **Lenoble, V.** Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable: oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants- Thèse de doctorat- l'université de limoges- **2003**- p27.
- [31] **Ala, A.** Etude de l'élimination de l'éthyle violet par adsorption sur la kaolinite et le charbon actif et par des méthodes photochimiques en milieu aqueux- mémoire de magister- université Mentouri-Constantine- **2009**- p24.
- [32] **Bekkouche Benziane, Z.**– Récupération de métaux lourds par l'argile de Maghnia modifiée : cas du cuivre et du plomb– mémoire de magister- université d'Oran- **2006**- p 07.
- [33] **Choufa, N.** Epuration des eaux usées: l' élimination des micropolluants dans les eaux usées par un matériau argileux- mémoire de magister- université Mohammed Chérif Messaadia souk Ahras- **2013**- p 03.05.
- [34] **Derafa, G.** Synthèse et caractérisation de montmorillonite modifiée : application à l'adsorption des colorants cationiques- mémoire de magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 1, **2014**- p 10.
- [35] **Kir, O. et Lechelah, A, F.** Caractérisation des eaux usées urbaines de la ville d'el oued et élimination de leur pollution a l'aide de matériaux a base d'argile- mémoire master académique- université kasdi Merbah Ouargla, **2013**- p 05.
- [36] **Gomri, F.** Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. élimination des chlorophénols- mémoire de magister- université Ferhat Abbas- Sétif (Algérie)- **2010**- p 07.
- [37] **El Ouahabi, M.** Valorisation industrielle et artisanale des argiles du Maroc- thèse de doctorat- université de liège- **2013**- p 06,07.
- [38] **Comparon, L.** Etude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés- thèse de doctorat- institut de physique du globe de paris brgm- **2005**- p 17.18.
- [39] **Errais, E.** Réactivité de surface d'argiles naturelles étude de l'adsorption de colorants anioniques- thèse de doctorat- université de Strasbourg- **2011**- p38.
- [40] **Koneshloo, M.** Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes- école nationale supérieure des mines de paris, **2007**- p 15. 20.

- [41] **Comparon, L.** Etude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés- thèse doctorat- institut de physique du globe de paris brgm- 2005- p 25.
- [42] **Bundy 1993 et Murray 1999-** Compact high-redshift galaxies are the cores of the most massive present-day spheroids.
- [43] **Charradi, K.** Contribution des argiles ferrifères à l'élaboration de biocapteurs ampérométriques: Etude de l'interaction de l'hémoglobine avec des argiles et des hydroxydes doubles lamellaires- thèse doctorat- l'université 7 novembre de Carthage et de l'université de Grenoble- 2010- p 05 . 10.
- [44] **Mostarih, R.** Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique- thèse doctorat- université Blaise Pascal- 2006- p12 . 13 .23.
- [45] **Bouzidi, F.** Elaboration et caractérisation de formulations à base de polypropylène et de silicates lamellaires- mémoire magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 2011- p 06.
- [46] **Lameche, L.** Synthèse de nanoparticules de PbO₂: corrélation entre la taille des grains et l'activité électrochimique- thèse doctorat- université Ferhat Abbas- Sétif- 2013- p 06 .07
- [47] **Amirouche, L.** Etude du pouvoir de sorption du cuivre (ii), du zinc (ii) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes- mémoire de magister- université Mouloud Mammeri de Tizi-ouzou- 2011- p 12 .05.
- [48] **Ibn Ghazala, M.** synthèse des complexes organo et inorgano-pyrophyllite et leur application dans le traitement des eaux chargées en métaux lourds- thèse de doctorat- université Mohammed Vagdal- rabat- 2009- p13.
- [49] **Bouarouri, K.** Synthèse et caractérisation de composés mixtes organo-inorganiques nanostructures. application dans le domaine des nano composites- mémoire de magister- université Ferhat Abbas- Sétif- p 03.
- [50] **Decarreau, A.** matériaux argileux : structure, propriétés et applications.
- [51] **Guezout, Z.** développement de nouvelles formulations polyoléfines/silicates stratifiés: spécificité des interactions à l'interface et leurs influences sur les propriétés des matériaux- mémoire magister- université Ferhat Abbas- Sétif- 2011- p 12.13.
- [52] **Jozja, N.** étude de matériaux argileux albanais. caractérisation « multi-échelle » d'une bentonite magnésienne. impact de l'interaction avec le nitrate de plomb sur la perméabilité- thèse de doctorat- université d'Orléans- 2003- p 22.

- [53] **Truche, C.** Caractérisation et quantification des minéraux argileux dans les sols expansifs par spectroscopie infrarouge aux échelles du laboratoire et du terrain- thèse doctorat- université de Toulouse- **2010** – p 59.
- [54] **Boudaoud, N. Derriche, Z. Tayed, A. Miloudi, H.** Synthèse et caractérisation d'un nouveau matériaux (HDL)- <http://www.csc.dz/ic-wndt-mi12/index.php> - université d'Oran, **2012**- p 136.
- [55] **Touati, S.** Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bionanocomposites a base d'alginate- thèse de doctorat- université d'Oran (Algérie) et d'université blaise pascal Clermont Ferrand France- **2014**- p 19.
- [56] **Aider, N.** Etude des matériaux microporeux appliqués à la réaction de Knoevenagel- thèse de doctorat- université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, **2015**- p15.
- [57] **Pierre, V.** composition, structure et comportement électrochimique d'hydroxydes doubles lamellaires au cobalt: vers des applications en tant que matériaux d'électrodes- thèse doctorat université blaise pascal- clermont-ferrand- **2014**- p17.
- [58] **Vaysse, C.** titre de doctorat (caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylate intercalés) - l'université bordeaux I – 2001 – p 19 . 21 .26.
- [59] **Dussault, L.** Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. application à la synthèse de nanofilaments de carbone- thèse doctorat- l'université de Pau et des pays de l'Adour- **2005**- p 16.
- [60] **Segni, R.** caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^{+} [Xn_1/n. XH_2O]^{-}$ avec $M = Al, Fe$ et Sc et $X = SO_4, CrO_4, V_2O_7$ et SiO_3 - thèse de doctorat- université blaise pascal- **2005**- p 22.23.
- [61] **Vial, S.** immobilisation d'enzymes dans des hydroxydes doubles lamellaires. réalisation de biocapteurs pour la détection de polluants organiques- thèse de doctorat- université blaise pascal- **2005**- p 45.46.
- [62] **Géraud, E.** élaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses- thèse doctorat- université blaise pascal- **2006**- p 97 – 98.
- [63] **Vaccari a.,** catal. Today- **1998**- 41, 53, 22.
- [64] **Cavani, F. Trifirò, F. Vaccari, A.** Catalysis today, ii 173-301 Elsevier science publishers b.v. Amsterdam - hydrotalcite-type anionic clays: preparation, properties and applications. **1991**- p 175.

Chapitre II:
synthèse et
Caractérisations
physico-chimiques

II. Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires:

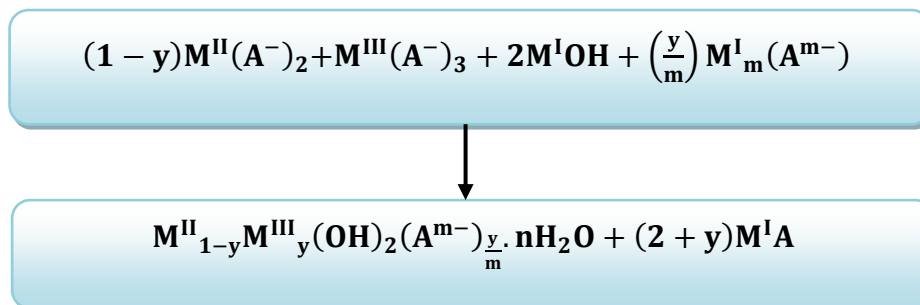
II.1. Préparation d'argile anionique:

Plusieurs méthodes de synthèse existent pour élaborer des hydroxydes doubles lamellaires. La coprécipitation apparaît la technique la mieux adaptée et la plus simple pour la préparation des HDL avec très peu des contraintes expérimentales. Pour notre travail, ce mode de synthèse a été choisi à pH constant en adoptant la voie hydrotalcite. Dans cette méthode de synthèse, tous les cations précipitent simultanément. L'état de cristallinité, la nature et la pureté du matériau élaboré dépendent du contrôle de plusieurs facteurs comme le pH, la nature de l'anion, le rapport M^{II}/M^{III} , le lavage, le séchage...etc.

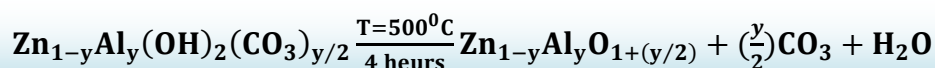
La synthèse de l'hydrotalcite a été réalisée par la méthode de coprécipitation d'une solution de sels de Zn^{2+} et Al^{3+} par une solution basique selon protocole de synthèse rapporté par (Y.YOU et al). 200 ml d'une solution des $Zn(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ et de $Al(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ le totale des métaux (1M) est ajouté à 200 ml d'une solution basique contenant NaOH (2M) et Na_2CO_3 (1M). L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante et pH=10. A fin de faciliter la cristallisation du précipité, la solution a été maintenue à une température de 65°C, durant 18 heures. Par la suite, le précipité obtenu a été lavé 17 fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium. Le surnageant est testé au nitrate d'argent. Après purification, l'échantillon a été séché à 80°C/24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. Leur rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ égale à 2.

Le matériau $[Zn-Al-CO_3]$ a été calciné dans un four à programmation de température avec une montée de température de 1°C/min de la température ambiante à 500 °C. Le solide obtenu est noté $[Zn-Al-500]^{[1,2]}$.

La réaction chimique qui se produit, représentée par:



Puis, l'échantillon a été calciné avec vitesse de chauffe à 500 °C pendant 4 heures selon la réaction:



L'objectif et le rôle principale de calcination est l'augmentation des propriétés d'échange d'ion, L'air spécifique et du volume poreux:

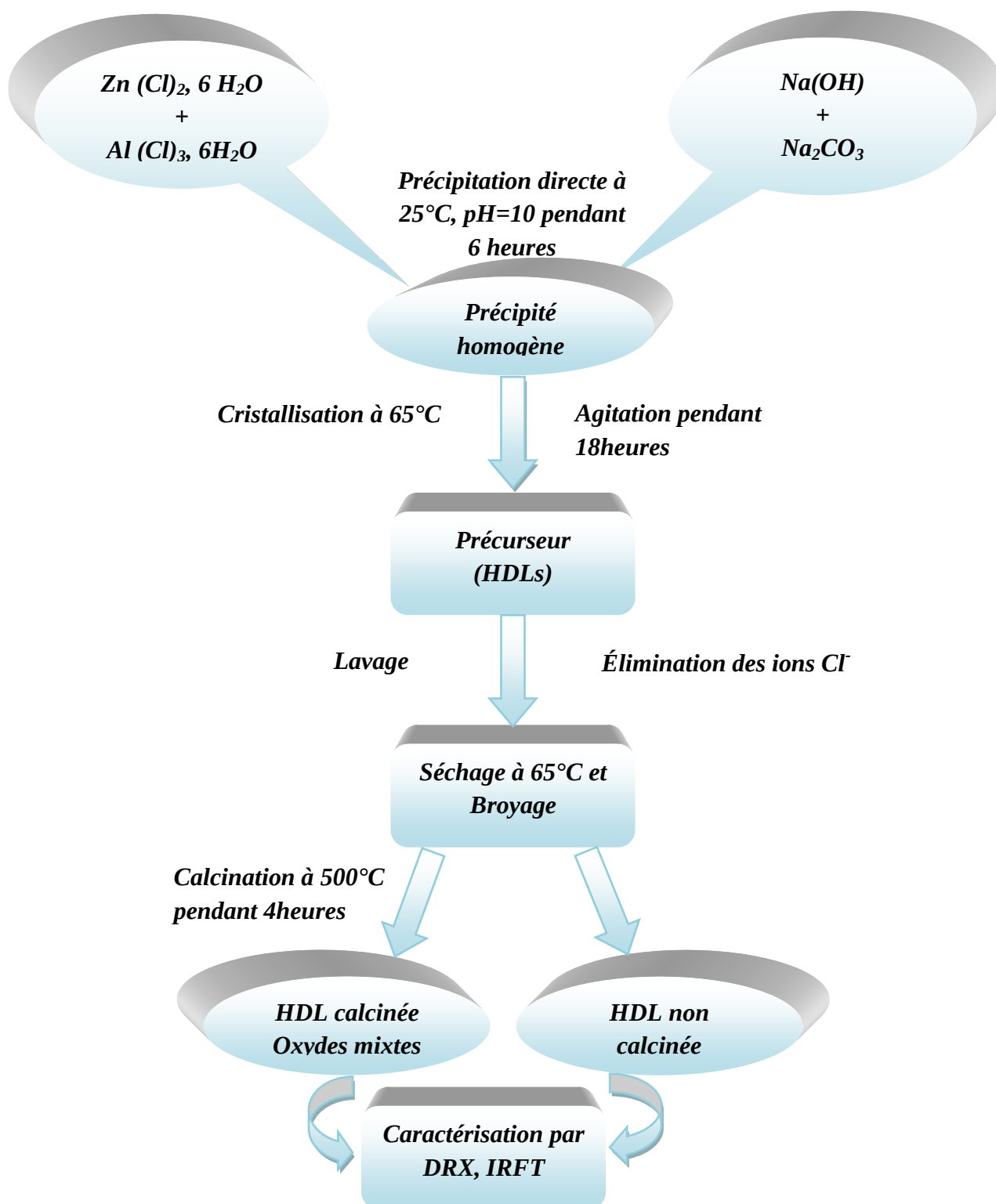


Figure II-1 : Schéma montrant les étapes de la synthèse de la phase HDL.

II.2. La diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X est une technique d'étude, sans contact, utilisée couramment pour identifier les espèces minérales d'une matrice solide. Elle permet entre autres de discriminer des espèces minérales de même composition chimique mais de structures cristallines différentes, telles que l'aragonite et la calcite. Toutefois, si l'échantillon analysé contient une phase amorphe (ou vitreuse) importante, l'analyse DRX ne permettra d'avoir qu'une caractérisation partielle de la matrice solide^[3].

La diffraction des rayons X est une méthode universellement utilisée pour identifier la nature et la structure des produits cristallisés. Cette méthode ne s'applique qu'à des milieux cristallins (roches, cristaux, minéraux, pigments, argiles...) présentant les caractéristiques de l'état cristallin, c'est-à-dire un arrangement des atomes constitutifs de façon périodique, ordonné et dans des plans réticulaires tridimensionnels^[4].

II.2.1. Principe:

Le matériau est bombardé par un faisceau de rayons X mono-chromatiques et parallèles de longueur d'onde connue, produit grâce à une anticathode de cuivre (Energie du rayonnement: 8047 ev, Longueur d'onde (K α 1): 1.5405 Å). Le rayonnement émis est défini par un système de fentes situés avant et après l'échantillon. Ces rayons peuvent être^[5].

A partir de la position des pics de Bragg, la distance de répétition entre les plans de diffraction est obtenue en appliquant la loi de Bragg^[6]:

$$2d_{\text{Bragg}} \sin \theta = n\lambda \dots\dots\dots \text{(II-1)}$$

Avec:

λ : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1.5406$).

d : La distance inter réticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractant. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80°.

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en 2θ est un spectre de diffraction des rayons X^[7].

II.2.2. Résultats et discussions:

Tableau II.1: distances interlamellaire d_{hkl} des phases Zn-Al-CO₃.

HKL	2θ (°)	D _{hkl} (Å)	D _{hkl} (Å), bib[8-9]
003	12.27	7.20	7.60
006	23.87	3.72	3.80
012	35.07	2.55	2.58
015	39.82	2.26	2.31
018	47.47	1.91	1.97
110	60.83	1.52	1.55

Comme l'hydrotalcite cristalliser dans une maille hexagonale^[10,11]. l'indexation de la maille a été faite à partir de la relation (II-2) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale; cette valeur concordante suggère que les anions carbonate sont dans un plan parallèle au feuillet. La distance interlamellaire correspondant à la raie (110) qui présente la moitié de la distance metal-metal au sein du feuillet est souvent exploitée afin de calculer les différents paramètres de la maille ($a = 2 d_{110}$; $c = 1/3(3d_{003} + 6d_{006} + 9d_{009})$)^[12].

Ces derniers pour la matrice HDLs Zn,Al(CO₃) d'où (Zn/Al=2), ($a = 3,05\text{Å}$, $c = 22,29\text{Å}$), en accord avec les résultats rapportés en littérature:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left[\frac{4}{3} * (h^2 + k^2 + l^2) \left(\frac{l^2}{\left(\frac{a^2}{c^2} \right)} \right) \right]^{1/2}} \dots\dots\dots \text{(II-2)}$$

D'après ce résultat, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon^[13,14].

D'une manière générale, le spectre RX de la phase synthétisée est mieux résolu, ceci est dû à une meilleure cristallinité de l'échantillon.

D'autre part, nous observons que le spectre de la phase non calciné, montre des raies symétriques selon les plans hkl suivantes: (003), (006), (110), et des raies asymétriques selon les plans réticulaires: (012), (015), et (018) correspond à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celle données en littérature^[15,16,17].

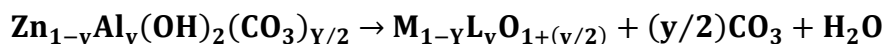
Nous constatons aussi sur le diffractogrammes que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance inter réticulaire est très forte. aucune autre phase n'a été détecté

sur le spectre étudié. Ceci montre que l'espace interlamellaire est occupé seulement par les ions carbonate qui occupent des sites bien définis, conférant un ordre dans l'espace interfolier^[18,19].

La distance interfoliaire (d_{003}) obtenues pour la phase Zn-Al-CO₃ est de l'ordre de 7,20Å, en accord avec celle trouvée dans la bibliographie et qui est de l'ordre de 7,61Å. Cette distance interfoliaire est déterminé généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de la taille de l'anion interfeuillet^[20,21].

L'épaisseur de feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalent et trivalent avoisine la valeur de 4,78 Å, la taille de l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire (en sous trayant de la distance interfeuillet l'épaisseur de la brucite) est proche de 2,42 Å^[22].

La figure (II.2) présente le spectre de diffraction de rayon X d'échantillon calciné à 500°C pendant 4 heures détruire la structure cristallin de type brucite par dés hydroxylation et décarbonisation^[23]. Après traitement thermique, le spectre d'échantillon montre la même allure correspondant aux oxydes ZnO, aucun oxyde de Al³⁺ seul n'est détecté, par contre un oxyde mixte est observé dont la formule pourrait être $M_{1-x}L_xO_{1+(x/2)}$ Avec $L = Al^{3+}$ et $M = Zn^{2+}$ selon la réaction suivante^[24,25]:



Cet oxyde formée, après calcination, est faiblement cristallisé, qui traduisent sur le diagramme DRX un élargissement des raies en bande comme le suggère la littérature.

En outre, grâce à leurs propriétés d'intercalation et de reconstruction, les LDHs, et tout particulièrement les hydrotalcite (HTs) jouent aussi un rôle très important pour re-adsorber l'eau et les anions (CO₃²⁻, OH⁻, H₂PO₄⁻ et HPO₄²⁻...) et revenir à l'état de départ par l'effet de mémoire^[26].

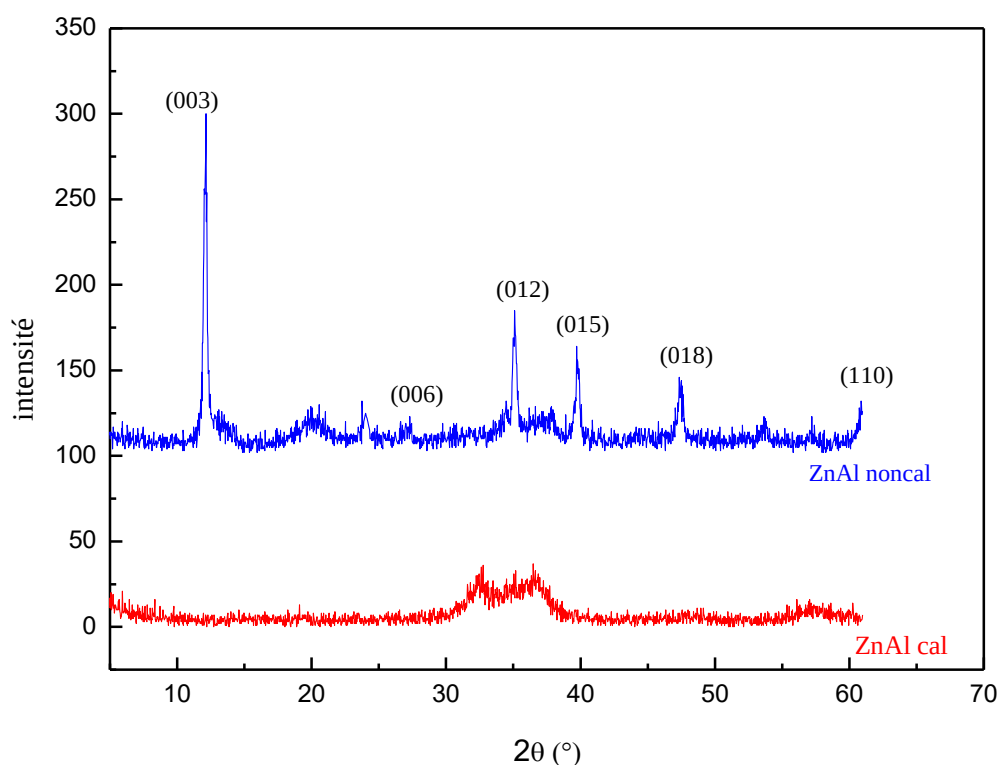


Figure II.2: diagrammes de diffraction des rayon X des phases HDLs de type Zn-Al.

II.3. La spectrométrie infrarouge (IR):

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique largement utilisée pour la caractérisation et l'identification de la plupart des molécules existantes, ainsi un outil polyvalent permettant l'analyse qualitative et quantitative de nombreuses espèces moléculaires^[27].

Dans cette étude, les analyses Infrarouges ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) de marque IR Affinity-1 shimadzu piloté par un micro-ordinateur; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 400 cm^{-1} . L'étude se fait sur un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille^[28].

II.3.1. Principe:

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchiée ou transmise. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse. Par conséquent, un matériau de composition chimique et de structure donnée

va générer un ensemble de bandes d'absorption caractéristiques de la nature des liaisons chimiques, de leur proportion et de leur orientation^[29].

II.3.2. Résultat et discussion:

Les spectres d'IPTF de la phase Zn/Al non calciné, calciné et après l'adsorption sont représenté sur la figure (II.3) l'interprétation se fait selon:

1. Domaines (2900 -3670):

Le spectre de la phase Zn-Al-CO₃ présent une large et intense bande autour de 3434cm⁻¹ qui précise groupement (OH).

2. Domaines (1700 -1300):

Dans ce domaine on constate une pic autour de 1626cm⁻¹ qui correspond mode de vibration des molécules d'eau présentent dans l'espace interfoliaire. La présence des ions carbonate(CO₃ de l'espace interfoliaire est confirmé par l'absorption au longueur d'onde 1342cm⁻¹.

3. Domaines (1100 -400):

Cette domaine caractérise de charpente métallique (feuille), on observe des pic dans 623 et 430 cm⁻¹qui correspondent le mode de vibration M-O.

Après calcination, la large bande restante dans le domaine 3000-3700 cm⁻¹ attribuée aux vibration des groupement (OH⁻) en environ 3435cm⁻¹, car les groupement hydroxyde sont les ions carbonate.

D'autre part, presque toutes les bandes de faible fréquence disparaissent alors que des nouvelles bandes ont été observées aux environ de 815 et 475 cm⁻¹ caractéristique de la formation de spinelle (ZnAl₂O₄)^[30].

Après l'adsorption, Le pic situé à 1039 cm⁻¹ a été attribuée à la vibration P-O. Le nouveau pic est apparu après phosphate adsorption sur LDH calciné^[31].

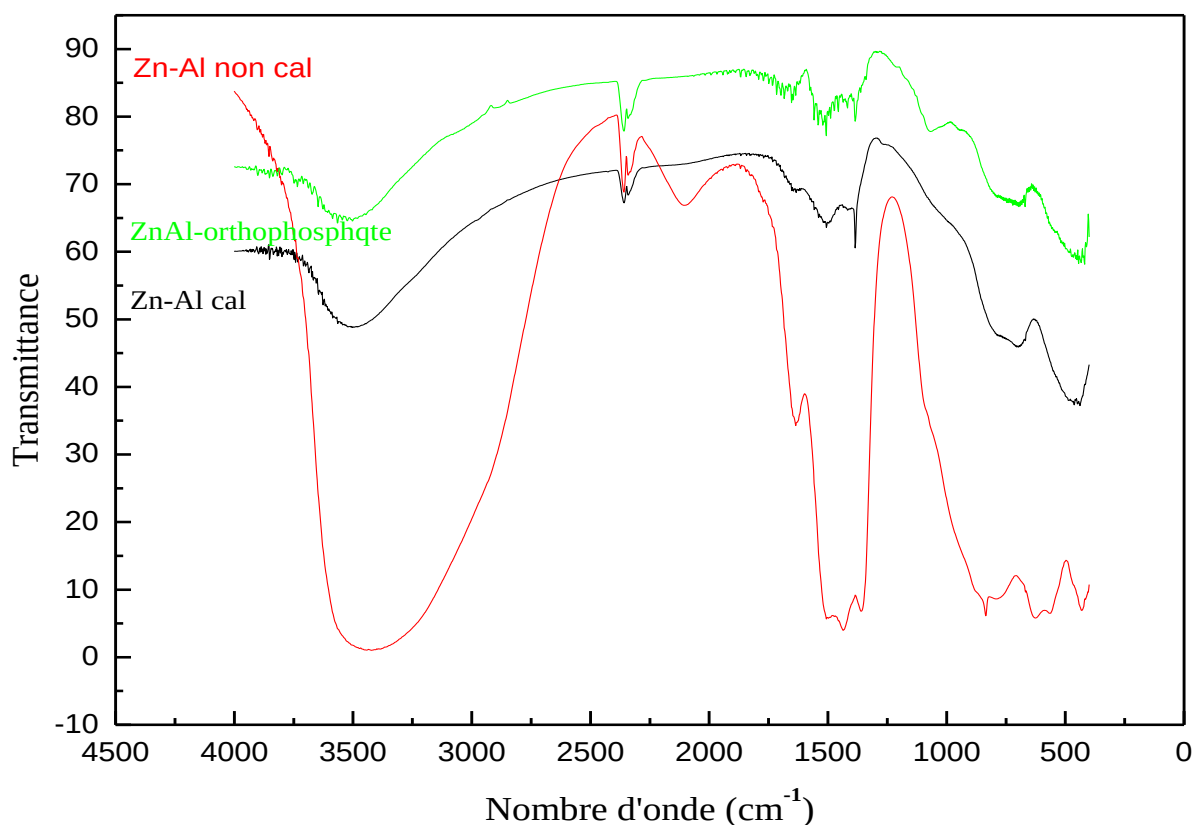


Figure II.3: spectre d'infrarouge d'hydrotalcite.

II.4. Détermination de la surface spécifique par la méthode B.E.T:

II.4.1. Mesures texturales (Méthode BET):

La surface spécifique des argiles est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195 °C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Micromeritics ASAP 2000, par construction de l'isotherme en 4 points^[32].

Brunauer, Emmet et Teller ont proposé une théorie de l'adsorption physique en 1938. Ils ont ainsi montré qu'il existe une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, et la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz ainsi que la nature du solide lui-même. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante^[33].

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \left[\frac{C-1}{V_m C} \right] \times \frac{P}{P_0} \dots \dots \dots (II.2)$$

P: Pression d'équilibre.

P₀: Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température de la mesure.

V: Volume de vapeur adsorbée par gramme de solide à la pression P.

V_m: Volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche mono moléculaire d'adsorbat.

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

$$C = \exp \left[\frac{E_1 - E_L}{RT} \right] \dots \dots \dots (II.3)$$

La surface SBET et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = f \left(\frac{P}{P_0} \right) \dots \dots \dots (II.4)$$

A partir de la pente « p » et l'ordonnée à l'origine « θ » de la droite BET on peut alors calculer C et V_M par les relations^[34]:

$$C = \frac{\theta + P}{\theta} ; V_M = \frac{1}{\theta + P} \dots \dots \dots (II.5)$$

La surface spécifique de l'échantillon est donnée par l'équation suivante:

$$S = n \cdot S_m / m \dots \dots \dots (II.6)$$

Où:

S: surface spécifique de l'échantillon (m²/g).

n: nombre de molécule de gaz adsorbées en monocouche.

S_m: surface occupée par une molécule de gaz (m²).

m: masse de l'échantillon (g).

$$S = [(N \cdot V_m / 22214) S_m] .$$

$$S(m^2/g) = \frac{X_m \cdot N \cdot S_m}{M_m \cdot m} \quad \text{ou} \quad S_{BET} = \frac{V_m \cdot N_A \cdot a_m}{V_M \cdot m} \dots \dots \dots (II.6)$$

Où:

V_m: volume occupé par une monocouche (cm³ STP).

X_m: quantité occupée par une monocouche (g).

N: nombre d'Avogadro.

M_m: masse moléculaire du gaz (g/mol).

a_m: la surface occupée par N₂ (0.1627 nm²/molécule d'azote).

V_M: le volume molaire de N₂ à TPN (22414cm³/mole).

Les valeurs de surface d'une molécule de gaz (**S_m**) sont connues, même si elles sont parfois remises en cause. Pour une température égale à 77 K, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 Å², celle du Krypton est de 20,2 Å² et celle de l'argon de 16,6 Å²[35].

Références bibliographiques du chapitre II

- [1] **DJEDID, K. REZAK, N. BETTAHAR, N. ET BAHMANI, A.** (Utilisation de matériaux macroporeux dans le traitement des eaux polluées)- Université Africaine Ahmed Draïa, Rue du 11 Décembre 1960, Adrar, Algérie- Revue des Energies Renouvelables ICESD'11 Adrar, **2011**, 249 – 260 – P 251.
- [2] **YOU. Y.W., ZHAO. H.T, & VANCE, G F** Surfactant –exchanged adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. Colloids Surf. A. 205. **2002**, P 163.
- [3] **CAZALET, L.** Caractérisation physico-chimique d'un sédiment marin traité aux liants hydrauliques, Évaluation de la mobilité potentielle des polluants inorganiques. le grade de docteur École doctorale: Chimie, Procédés, Environnement de Lyon. devant la Commission d'examen, **2012**, p79.
- [4] **Simon, H. et DELEPORTE ENS, E.** Introduction à la Diffraction par Rayon X Cachan **2014**, p1.
- [5] **HALOUANE Mourad** Production du gaz de synthèse via le reformage sec du méthane en présence de catalyseurs supportés mémoire magister, **2011**, p 41.
- [6] **STEINER Emilie** Relaxométrie du proton pour l'étude de fluides à l'intérieur de milieux poreux" présentée pour l'obtention du titre de Docteur de l'Université Henri Poincaré-Nancy I en Chimie et Physico-Chimie Moléculaires, **2011**,p26
- [7] **Svetlana, V, I.** Formation de nanoparticules d'or supportées: De la préparation a la réactivité catalytique, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, **2004**.
- [8] **BENSELKA, N. HADJ, A. BENTOUAMIB, A. DERRICHEA, c, Z. BETTAHARA, N. L. C.** de Ménorval Synthesis and characterization of Mg–Fe layer double hydroxides and its application on adsorption of Orange G from aqueous solutionm Chemical Engineering Journal 169, **2011**, 231–238
- [9] **DBENDAIKHA, M.** Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: Les analogues de bleu de Prusse, université med khider de biskra mémoire de magister, **2013**, p16.
- [10] **YOU. Y. W., ZHAO. H.T., & VANCE, G F**, Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate: Préparation and adsorption characteristic, J.Mater .Chem.12, **2002**, p.907-912.
- [11] **YOU. Y.W., ZHAO. H.T., & VANCE, G F. & ZHAO. H.T** Selenium adsorption on Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxides .Appl. Clay Sci, 20, **2001**, p.13-25.
- [12] **Samer, H, H, A. AL-QUBAISI, M. Mohd, Z. H. MAZNAH, I. Zulkarnain, Z. and NAZRUL, H. M.** Comparative study of Mg/Al- and Zn/Al-layered double hydroxide-

perindopril erbumine nanocomposites for inhibition of angiotensin-converting enzyme, *Int J Nanomedicine* PMID: PMC3418079. **2012**; 7: 4251–4262.

[13] **MILLANGE, F., WALTON, R.I., & OHARE, D.** Time-resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite-like compounds. *J. Mater. Chem.*10, 1713-1720 **2000**.

[14] **RIVES V., & ULIBARRI, M.A.** Layered double hydroxide (LDH) intercalated with métal coordination compounds and exametalates. *Coordination Chemistry Reviews*, 181, 61-120, **1999**.

[15] **PRINITTO, F. GHIOTTI, G. GRAFFIN, P. & TICHIT, D.** Synthesis and characterisation of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides with co-precipitation samples. *Miroporous and Mesoporous Materials*. 39, **2000**,p 229-247.

[16] **DUPIN, J.P. MARTINEZ. H. GUIMON. G. DUMITRIU, E. & FECHETE, L.** Intercalation compounds of Mg-Al layered doubles hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical characterization. *Appl. Clay Sci.*27, **2004**, p.95-106.

[17] **REICHLE, W.T. KANG, S.Y. & EVERHARDT , D.S.** The nature of the thrmlal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. *J. Catal.*101. **1986**, p.352-359.

[18] **CLEARFIELD, A. KIEKE, M. KWAN, J. COLON, J. L. WANGM R. C.** Intercalation of dodecyl sulfate into layered double hydroxides, *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry*, Volume 11, [Issue 4](#), **1991**, p 361-378

[19] **ROUQUERD, F.et Al.** Texture des matériaux pulvérilants ou poreux, *Techniques de l'Ingenieur, traité analyse et caractérisation* **2003**

[20] **MIYATA, S.,** Anionic-exchange properties of hydrotalcite-like compound. *Clays Clay Miner*, 31, **1983**, p.305-311.

[21] **KUMA, K. PALPAWSKY, B.GEDILIN. & ARRHENIUS. G,** Mixed-valence hydroxides as bioorganic host minerals, 9th International conference on origines of Life, Praga, **1989**, p.573.

[22] **CAVANI, F., TRIFIRO,F. ,& VACCARI, A.** hydrotalcite-type anionic clay, preparationnn. Properties and application. *Catal, Today*. 11, **1991**, p. 173-301.

[23] **You, Y. W. Zhao, H.T. & Vance, G F** Surfactant –exhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Colloids Surf. A.*205. **2002**, p.161-172.

[24] **LOZARDIS, N.K. & ASOUHIDOU, D.D.** Kinetics of sorption removal of chromium (VI) from aqueous solutions by calcined Mg-Al-CO₃ hydrotalcite. *Water research*, 37, **2003**, p.2875-2882.

- [25] CHATELET, L. BOTTERO, J. Y, YVON. J. & BOUCHELACHEM, A. A. Competition between monovalent and trivalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite ; anion exchange and adsorption sites. *Colloids Surf. A* 111, **1996**, p.167,175.
- [26] INACIO, J. Adsorption par les argiles anioniques [Mg-Al] et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques intervenant dans l'environnement. Thèse de L'université Blaise Pascal. DU, 1345, **2002**.
- [27] BENDAIKHA, M. Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: Les analogues de bleu de prusse université med khider de biskra mémoire de magister. **2013**. p16.
- [28] BIOPHY, R. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, ZAC Saint Charles 131, avenue de l'Étoile 13710 Fuveau. **18-05-2016**.
- [29] KEIRSSE, J. spectroscopie infrarouge déportée: mise au point d'un biocapteur pour l'imagerie métabolique et la sécurité microbiologique, thèse doctorat, université de rennes 1, **2003**, p19.
- [30] RODRIGUES L.A., M.L.C.P. da Silva, An investigation of phosphate adsorption from aqueous solution onto hydrous niobium oxide prepared by coprecipitation method, *Colloids Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 334, **2009**, 191–196.
- [31] Kun Yang Liang-guo Yan, Yan-ming Yang Shu-jun Yu , Ran-ran Shan , Hai-qin Yu, Bao-cun Zhu, Bin Du, Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms, *Separation and Purification Technology* 124, **2014**, 36–42.
- [32] D.i. NISTOR, N.D. MIRON, I. Siminiceanu-preparation des argiles pontées d'origine roumaine avec des polycations d'aluminium et de fer-scientific study & research, vol. vii (3), **2006**, issn 1582-540.
- [33] RIDA, k. (synthèse, caractérisation et propriétés catalytiques des oxydes $La_{1-x}M_xO_3$ ($m = sr$ et ce)) these de doctorat, université Mentouri de Constantine, **2008**, p 48.
- [34] ZAIBET, W. (études cinétiques et thermodynamiques de l'intercalation des agents pharmaceutiques par les hydroxydes doubles lamellaires.), mémoire magister université Ferhat Abbas- Sétif ufas (Algérie), **2009**, p 28 , 29.
- [35] REFFAS, A. (étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café), these doctorat, université Mentouri Constantine, **2010**, p28.

Chapitre III:

*Etude de l'élimination
d'orthophosphate sur
les HDL (cal+non cal)*

III. Etude d'élimination des orthophosphate par adsorption sur les hydroxyde doubles lamellaires (HDL_S):

III.1. Protocole et conditions expérimentale:

Dans cette partie, nous allons présenter les études d'adsorption des anions orthophosphate sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL_S) calciné et non calciné de type (Zn/Al). Pour suivre l'élimination des micropolluants orthophosphate sur les différents matériaux préparés, les paramètres suivants ont été examinés:

- Le temps de contact.
- L'effet de la masse.
- L'effet de la concentration initiale de polluant.
- L'effet du pH.
- L'effet de la température.

Avant l'étude de ces paramètres, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage de la densité optique en fonction de la concentration.

III.1.1. Préparation des solutions:

Les solutions mères de d'orthophosphate (1.26 g/l) ont été préparées par dissolution respective de leur sel dans l'eau distillée. Les solutions filles devant servir à l'analyse, ont été obtenues par des dilutions successives jusqu'aux concentrations désirées.

III.1.2. Les courbes d'étalonnages:

Les courbes d'étalonnages qui sont représentées par la suite dans la partie (annexe A) ont été obtenues en mesurant par spectrophotométrie UV-visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses d'orthophosphate. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 1 à 30 mg/l selon la loi de Beer-Lambert.

III.1.3. Spectroscopie UV-visible:

Le (UV-Vis) spectrophotomètre UV-visible est un instrument couramment utilisé en laboratoire, ce qui analyse les composés dans l'ultraviolet (UV) et (VIS) régions du spectre électromagnétique visible. La spectroscopie ultraviolet-visible examine les transitions électroniques. Elle permet de déterminer la longueur d'onde et l'absorbance maximum de composés. A partir de l'information d'absorbance et en utilisant une relation connue en tant que loi de BEER $A = \epsilon bc$

$$A = \epsilon bc \dots \dots \dots (III-1)$$

où **A**: absorbance, **ϵ** : coefficient d'extinction molaire, **b**: longueur du trajet, et **C**: concentration, on est en mesure de déterminer soit la concentration d'un échantillon si le coefficient d'extinction molaire est connue, ou la capacité d'absorption molaire, coefficients d'extinction molaire sont spécifiques à des composés particuliers, tous les concentration en orthophosphate résidus en tous les études ont été déterminer par spectrométrie d'absorption UV visible à une d'onde $\lambda=800$ nm.

III.1.3.1. la loi de BEER-LAMBERT:

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER-LAMBERT^[1]:

$$I = I_0 e^{(-\epsilon.C.l)} \dots \dots \dots (III-2)$$

I: intensité du faisceau émergent.

I_0 : intensité du faisceau incident.

C: concentration de la substance à analyser.

ϵ : coefficient d'extinction moléculaire de la substance absorbante.

l: épaisseur de la cuve.

III.1.4. Cinétique d'adsorption:

Les études concernant la cinétique d'adsorption ont été menées à température ambiante (291 ± 1 K). Les solutions de phosphate de concentration de 20 mg/l en orthophosphate ont été préparées avec des valeurs de pH initial de 6.20 et 7. Les mesures sont effectuées à différents temps de contact de 2 min à 300 min. Chaque échantillon est filtré avant d'être analysé.

III.1.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption:

La modélisation de la cinétique d'adsorption des ions de phosphate a été faite en utilisant des équations cinétiques du pseudo-premier ordre (modèle Langergren) et du pseudo-second ordre et Modèle d'Elovich.

a) Modèle réversible de pseudo premier ordre:

Il a été supposé que dans ce modèle que la vitesse de sorption à instant **t** est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbé à l'équilibre, **q_e** , et la quantité **q_t** adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible dans. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \dots\dots\dots(III-3)$$

k_1 : est un paramètre de vitesse qui a la dimension de l'inverse d'une fréquence (T). Dans cette relation, q_e peut être exprimée soit par une isotherme linéaire soit une isotherme de Freundlich. L'intégration de l'équation (III.2) donne^[2]:

$$\text{Log}(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \dots\dots\dots (III-4)$$

b) Modèle réversible de pseudo-seconde ordre :

Le modèle du pseudo-deuxième ordre suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électron par exemple entre molécule d'adsorbât et l'adsorbant solide. Il est représenté par la formule suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \dots\dots\dots(III-5)$$

Avec k_2 (mg/g.min) la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption. Si le taux de sorption initiale est:

$$V = K_2 * q_e^2 \dots\dots\dots(III-6)$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots\dots\dots(III-7)$$

La représentation $\frac{t}{q} = f(t)$ où $\frac{1}{q_e}$ est la pente et $\frac{1}{K_2 q_e^2}$ est l'ordonnée à l'origine, permet de déterminer les paramètres cinétiques de ce modèle, notamment la constante cinétique k_2 et la capacité d'adsorption à l'équilibre q_e . Cette représentation serait une droite si ce modèle décrit bien la réaction d'adsorption^[3,4].

c) Modèle d'Elovich:

Ce modèle est représenté par l'équation suivante:

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \times \beta) + \frac{1}{\beta} \ln(t + t_0) \dots\dots\dots(III-8)$$

où: α : le taux d'adsorption initiale en (mg/g min), $t_0 = 1/(\alpha \times \beta)$ en min.

β : constante liée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption en (g/mg)^[5].

Sa forme linéaire est donnée par la relation:

$$Q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha\beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \dots \dots \dots (III-9)$$

III.1.4.2. Effet de la masse:

L'effet de la masse de l'adsorbant sur l'adsorption des ions des phosphates par les argiles synthétisés calciné et non calciné a été étudié en variant la dose de l'adsorbant de 0.1 à 1.5 g/l. Le volume de la solution, la concentration initiale et le pH sont de 100 mL, 20 mg/L et pH de solution respectivement^[6].

III.1.4.3. Isothermes d'adsorption:

Une isotherme d'adsorption représente la variation de la quantité Q_e adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre C_e du composé adsorbé, à une température donnée $Q_e = f(C_e)$. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise principalement dans le cas d'adsorption en phase aqueuse le mg d'adsorbat par masse de solide ou masse d'adsorbat par masse de solide^[7].

III.1.4.3.1. Modélisation de l'isotherme d'adsorption:

a) Modèle de Langmuir:

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques.

Elle repose sur les hypothèses suivantes:

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

L'équation de Langmuir, dérivée de la cinétique où des arguments d'équilibre sont communément appliqués à la chimisorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution^[8,9]:

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m \cdot C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots (III-10)$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots (III-11)$$

Avec :

q_e : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g⁻¹).

C_e : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg.L⁻¹);

K_L : constante d'équilibre de Langmuir (L.g⁻¹);

q_m : Quantité de substance adsorbée à la maximum par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg.g⁻¹).

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimé en termes d'un facteur de séparation constante adimensionnelle R_L qui est donnée par:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots (III-12)$$

b) Modèle de Freundlich:

Il s'agit d'une équation qui est souvent employée dans la représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre le soluté et la surface du solide Zn/Al. Elle se présente sous la forme:

$$q_e = K_f \cdot \frac{1}{n} C_e \dots \dots \dots (III-13)$$

La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots (III-14)$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine $\log K_f$. (concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption dans le domaine de concentration étudié^[10,11].

c) Modèle de Dubinin-Kaganer - Radushkevich (DKR):

Langmuir et Freundlich isothermes sont insuffisantes pour expliquer la physique et caractéristiques chimiques d'adsorption. D-K-R isothermes est couramment utilisé pour

décrire les isothermes de sorption des systèmes de soluté simples. L'isotherme D-K-R, en plus d'être analogue isotherme de Langmuir, est plus générale que Langmuir Isotherme qu'elle rejette la surface homogène ou potentielle d'adsorption constante.

Dubinin -Kaganer- Radushkevich isotherme est généralement appliqué pour exprimer le mécanisme d'adsorption avec une distribution d'énergie gaussienne sur une surface hétérogène. Le modèle a souvent monté avec succès des activités de haute soluté et la gamme intermédiaire des données de concentrations bien. L'isotherme D-K-R est exprimé sous la forme suivante:

$$q_e = (q_m) \exp(-\beta \epsilon^2) \dots\dots\dots (III-15)$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\ln q_e = \ln (q_m) - (\beta \epsilon^2) \dots\dots\dots (III-16)$$

Où q_e = quantité d'adsorbat dans l'adsorbant à l'équilibre (mg /g); q_m = la capacité théorique de saturation (mg/g); β = constante liée à l'énergie d'adsorption (mol^2/KJ^2) et ϵ est le potentiel de Polanyi donné par :

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e}\right) \dots\dots\dots (III-17)$$

L'approche a été généralement appliquée pour distinguer la physique et l'adsorption chimique d'ions métalliques avec son énergie libre moyenne E par molécule d'adsorbat (pour enlever une molécule à partir de son emplacement dans l'espace de sorption à l'infini) peut être calculée par la relation ^[12,13,14].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots\dots\dots (III.18)$$

III.1.4.4. Effet du pH:

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Concernant les conditions opératoires adoptées, nous avons utilisé des solutions de 20 mg/l en phosphate et 0.5g d'HDL. Nous avons ensuite ajusté les pH dans la gamme de pH = 2 à pH = 12 à l'aide de l'acide HCl ou de la base NaOH. Ces solutions ont été ensuite agitées pendant 3 heures, puis filtrées^[15].

III.1.4.5. Effet de la température:

Cet effet a été étudié sur des suspensions des phases Zn/Al calciné et non calciné respectivement. La dose d'adsorbant a été fixée à 0,5 mg/l et la concentration de la solution de

phosphate était 20 mg /l. L'étude a été faite à de différentes températures (15, 25, 35, 45 et 55 °C) pendant le temps d'agitation. Les surnageant ont été séparés par filtration^[16].

III.2. Résultat et discussion:

III.2.1. Cinétique d'adsorption (temps en contact):

III.2.1.1: Effet de temps de contact:

L'équilibre entre l'adsorbat en phase liquide et l'adsorbat fixé sur le solide (HDL), l'étude de l'adsorption d'un composé sur un adsorbant nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Les données de l'adsorption sont montrées dans les tableaux (III-1)-(III.2) (annexe D), ces données sont présentées dans les figures (II.1):

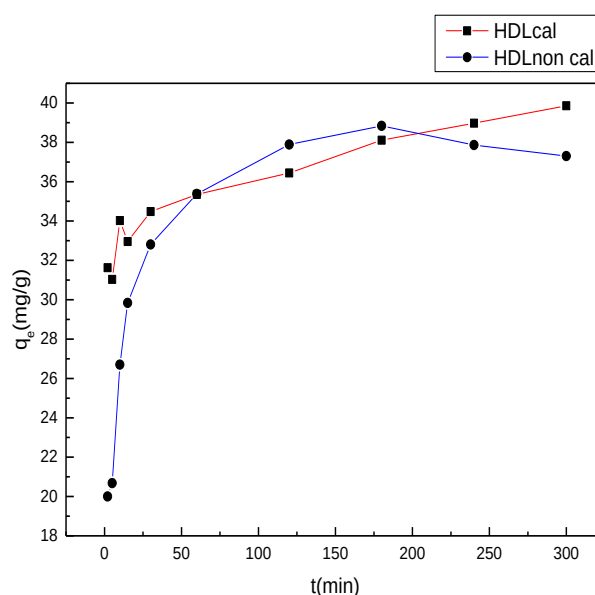


Figure III.1: Cinétique d'adsorption de phosphate sur l'HDL calciné et non calciné.

Conditions: $C_0=20$ mg/l, pH=6.62, $T=291\pm 1$ K, dose d'argile = 0.5g/l.

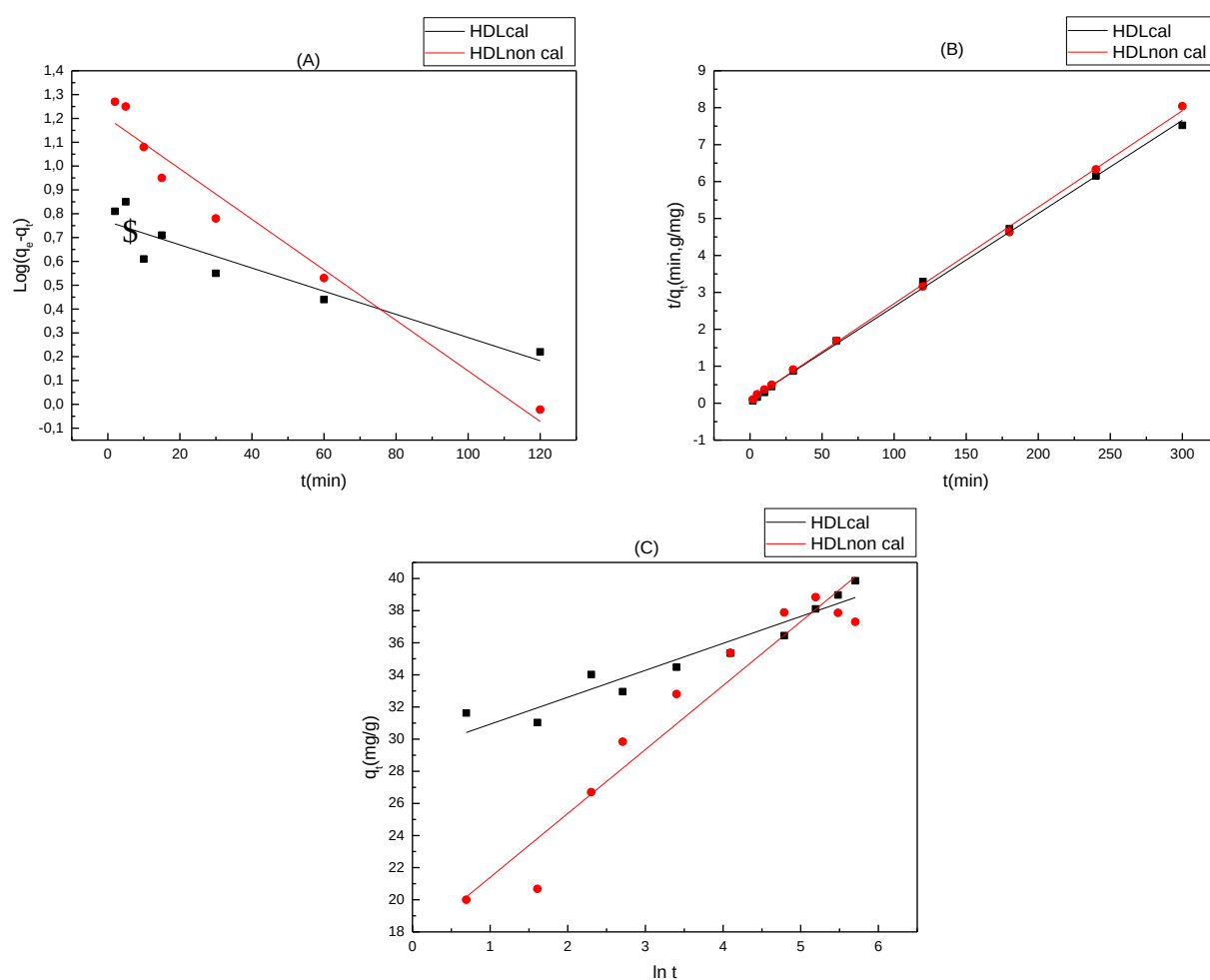
Les courbes des données cinétiques présentent presque à la même pour les deux phases étudiée (Zn/Al calcinée et non calcinée). Nous pouvons distinguer deux étapes au cours de l'adsorption des orthophosphates. Au cours de la première étape une augmentation rapide de la quantité adsorbée durant les premières minutes de contact. En revanche, la deuxième étape est caractérisé par un ralentissement de l'efficacité d'adsorption jusqu'à une valeur maximale correspond au temps d'équilibre (180 minutes). La quantité maximale adsorbée était de 38.1mg/g et 37 mg/g dans le cas de HDL cal. et non cal. respectivement.

III.2.1.2: Modélisation de la cinétique d'adsorption:

Pour bien décrire le processus d'adsorption d'orthophosphate sur les deux phases, les différents modèles suivants ont été appliqués:

- Le modèle de pseudo-premier ordre.
- Le modèle de pseudo-deuxième ordre.
- Le modèle d'élovich.

Les résultats des différents modèles sont montrés sur les figures (III-2). Les résultats des paramètres cinétiques d'adsorptions du orthophosphate par [Zn-Al] non cal. et calcinés [Zn-Al]cal. sont représentés sur le Tableau (III-3):



Figure(III-2): modélisation de la cinétique d'adsorption des ions phosphates sur les phases Zn/Al (a) Zn/Al calciné, (b) Zn/Al non calciné.

(A)Modèle premier ordre (B) Modèle deuxième ordre (C) Modèle d'Elovich

Nous avons obtenu les meilleurs corrélations avec le modèle du pseudo second ordre, la valeur de coefficient de corrélation R^2 est de l'ordre de 0.99. En outre, les valeurs des quantités adsorbées calculées par le modèle pseudo second ordre sont très proches de celles trouvées expérimentalement.

Tableau III.3: les paramètres cinétique d'adsorption des ions phosphates par les deux phases de HDLs (Zn/Al):

Modèles	Paramètres	HDL (Zn/Al) calciné	HDL (Zn/Al) non calciné
Modèle de pseudo première ordre	$K_1(\text{min}^{-1})$	0.0092	0.023
	$q_e(\text{mg/g})$	0.171	0.063
	R^2	0.883	0.967
Modèle de pseudo second ordre	$K_2(\text{min}^{-1})$	0.00052	0.00804
	$q_e(\text{mg/g})$	40	38.46
	$V(\text{mg/g.min})$	0.75	12.12
	R^2	0.998	0.999
Modèle d'Elovich	$\beta(\text{mg/g})$	1.677	3.979
	$\alpha(\text{mg/g.min})$	22.406	19.97
	R^2	0.918	0.932

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique à été choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable. Les coefficients de corrélation (R^2) varient dans l'ordre, pour HDL calciné: pseudo second ordre > modèle d'élovich > pseudo premier ordre. Pour HDL non calciné: pseudo second ordre > pseudo premier ordre > modèle d'élovich.

III.2.2 Effet de masse:

L'effet de masse d'HDL a été étudié pour différentes valeurs allant de 0.1 à 1.5g/l, à température ambiante, au pH de la solution d'orthophosphate et concentration $C_i=20\text{mg/l}$. On a travaillé en bicher de 100ml.

La figure (III-3) représente la quantité adsorbée, exprimée en% les différents résultats obtenues sont mentionnée dans le tableau(III-4)-(III-5) (annexe D), sont tracées sous la forme^[16].

$$R = \frac{(C_0 - C_e)}{C_0} \times 100 \dots \dots \dots \text{(III-19)}$$

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \dots \dots \dots \text{(III-20)}$$

A des doses inférieures à 0.5 g/l, il y aurait une diminution de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la masse de l'adsorbant, et qu'il y a une augmentation de l'efficacité d'adsorption avec l'accroissement de la dose de l'HT introduite jusqu'à une valeur de dose = 0.5g/l, ce qui correspond à une stabilisation du rendement d'adsorption.

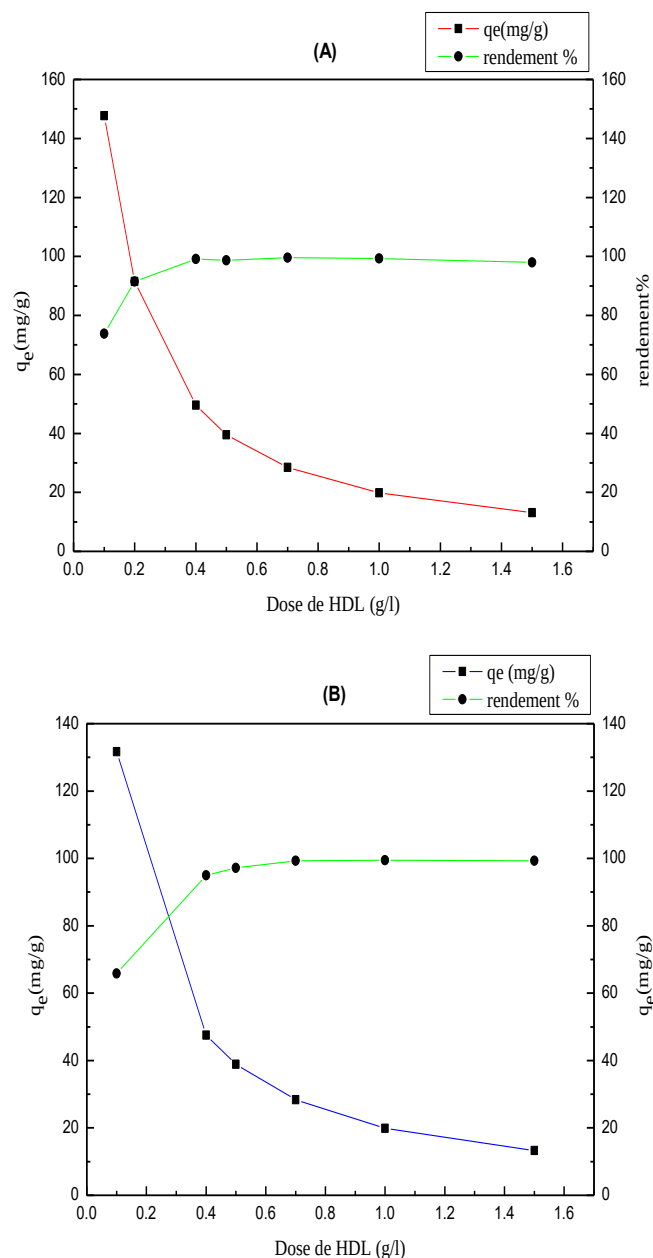


Figure III-3: Effet de la dose d'adsorbant sur Orthophosphate par adsorption
(A) la phase Zn/Al calciné, (B) la phase Zn/Al non calciné

II.2.4: isotherme d'adsorption:

II.2.4.1: Effet de concentration initial:

l'adsorption du ions d'orthophosphate est considérablement influencée par sa concentration initiale dans les solutions aqueuses. Pour cette raison, on a fait varier la concentration initiale dans la plage de 5 à 90 mg/l en maintenant la dose de l'adsorbant à 50mg/l, la température à 20 °C et le pH à 6.60.

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. Il est donc

indispensable dans notre étude de les déterminer pour les deux échantillons utilisés. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de $Q_e = f(C_e)$;

Q_e : étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant;

C_e : la concentration à l'équilibre.

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption. Une telle isotherme est une courbe qui représente la relation entre la quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant q_e ou X/m et la concentration de soluté en solution C_e . La quantité de soluté adsorbé est calculée à l'aide de l'équation, les résultats expérimentaux présentent dans les tableaux (III-6)-(III-7) (annexes D).

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \dots\dots\dots(III-23)$$

Où : C_0 : concentration initiale de soluté (mg/L).

C_e : concentration de soluté à l'équilibre (mg/L).

q_e : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

X : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$.

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume de la solution (L).

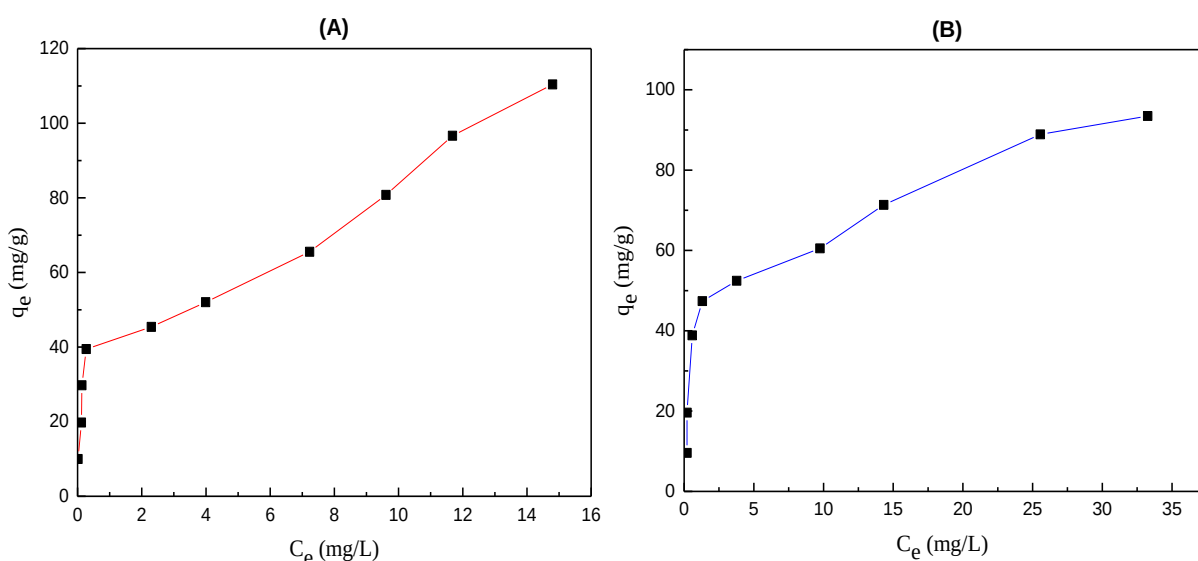


Figure III.4: effet de concentration initial du orthophosphate sur des phases Zn/Al

($m=50\text{mg}$, $\text{pH}=6.60$, $V=100\text{ml}$, $T=298\text{K}$)

(A) la phase Zn/Al calciné, (B) la phase Zn/Al non calciné.

La figure (III.4) représente l'effet de concentration initial des anions phosphate sur LDHs, l'allure de cette courbe montre une isotherme de type L (annexe B) selon la classification de Gilles et al. De plus, les résultats montrent que le LDH possède une bonne

affinité pour les ions phosphate, dont les capacités d'adsorptions expérimentales à saturation sont de 80.78 mg/g et 71.35mg/g pour LDH cal. et non cal. respectivement.

On constate que le taux d'élimination du orthophosphate diminue de 99,73 à 82,32 % quand la concentration initiale augmente de 5 à 90 mg•L⁻¹.

III.2.4.2: modélisation des isothermes:

Afin d'évaluer le processus d'élimination du ions de phosphate, plusieurs modèles mathématique peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales des isothermes, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich et modèle de DKR(Dubin-Radushkevich - Kaganer), les résultat expérimentaux présentent dans la figure (III-5):

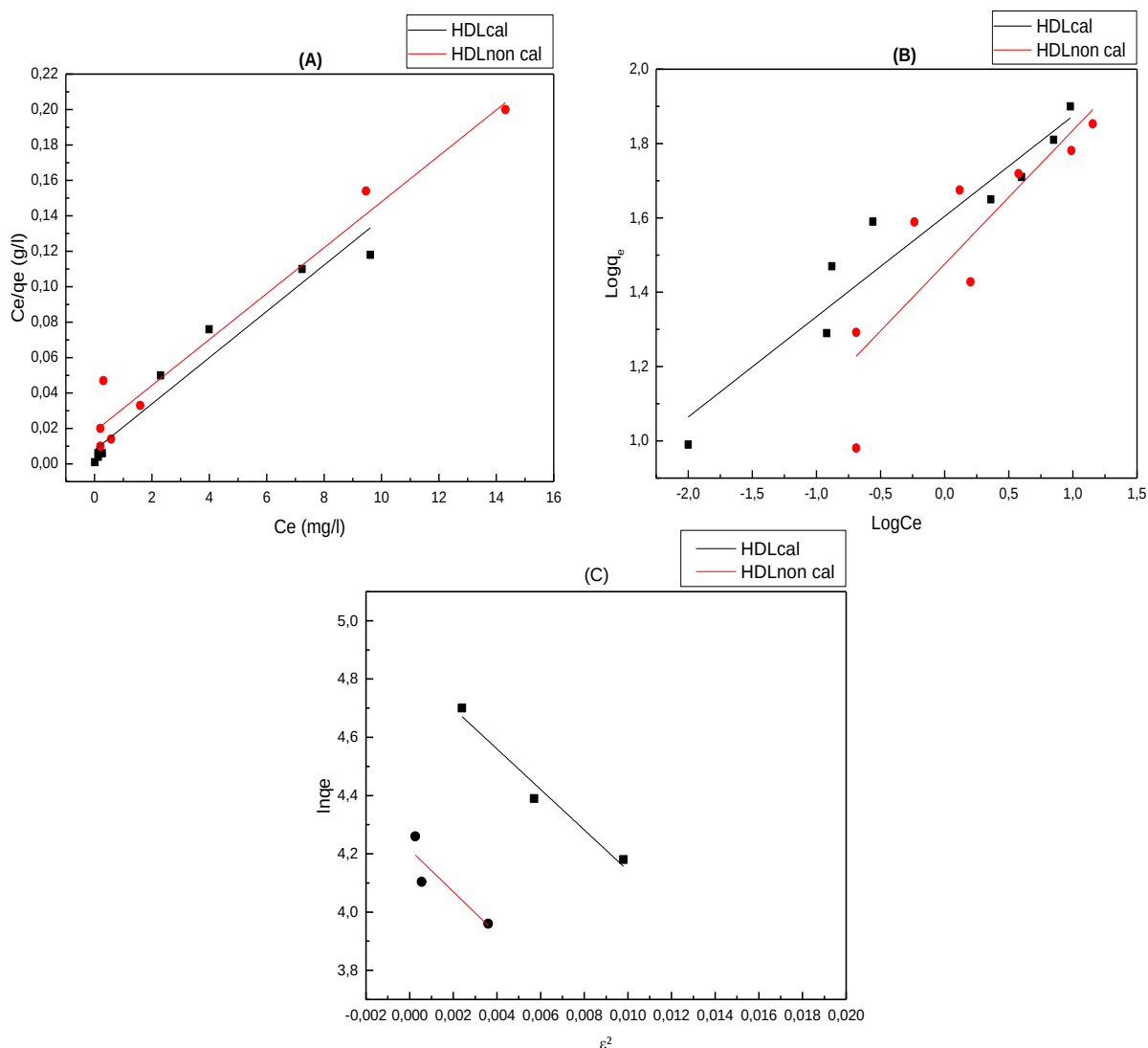


Figure III-5: transformés linéaires du modélisations des isothermes pour les deux phases Zn/Al: (A) le modèle de Langmuir (B) le modèle de Freundlich (C) le modèle de DKR

Dans le tableau (III-8) nous consignons les différentes paramètres des trois modèles.

Tableau III.8: les différentes paramètres des trois modèles.

	Paramètre	HDL (Zn/Al) calciné	HDL (Zn/Al) non calciné
Modèles	$q_{mexp}(mg/g)$	148.17	93.49
Freundlich équation	$K_f(mg/l)$	0.0248	0.03349
	N	0.0037	0.0027
	R^2	0.750	0.750
Langmuir équation	$q_m(mg/g)$	83.33	76.92
	$K_l(l/mg)$	1.500	0.866
	R^2	0.945	0.983
	R_L	0.032	0.054
DKR	$q_m(mg/g)$	126.21	67.64
	$E(KJ/g)$	0.083	0.084
	$\beta (mg^2/KJ^2)$	72.36	69.51
	R^2	0.94	0.59

D'après le tableau (III-8) nous constatons que le modèle de langmuir est le meilleur qui représente les résultats expérimentales, ceci se traduit par les grandes valeurs de coefficients de corrélation (0.945, 0.983) pour les deux phases calciné et non calciné respectivement. D'autre par l'isotherme de Langmuir montre que l'adsorption des ions phosphates sur les deux adsorbants est de type L qui caractérise une adsorption de type **monocouche**.

Les valeur d'énergie d'adsorption calculés en utilisant le modèle DKR, sont inférieure à $8kJ/mol^{[17]}$ ($E_1=0.083kJ/mol$, $E_2=0.084kJ/mol$) pour HT calciné et non calciné respectivement, ce qui indique que les forces d'attraction électrostatiques sont les plus dominante.

En outre le phénomène d'adsorption peut être exprimé par un paramètre d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L , qui caractérise l'isotherme Langmuir

$$R_L = \frac{1}{1+KC_0} \dots \dots \dots (III-24)$$

C_0 : concentration initiale.

Selon la valeur de R_L on peut dire que:

- ✓ L'isotherme est irréversible($R_L=0$).
- ✓ L'isotherme est favorable($0<R_L<1$).

- ✓ L'isotherme est linéaire ($R_L=1$).
- ✓ L'isotherme est défavorable ($R_L>1$).

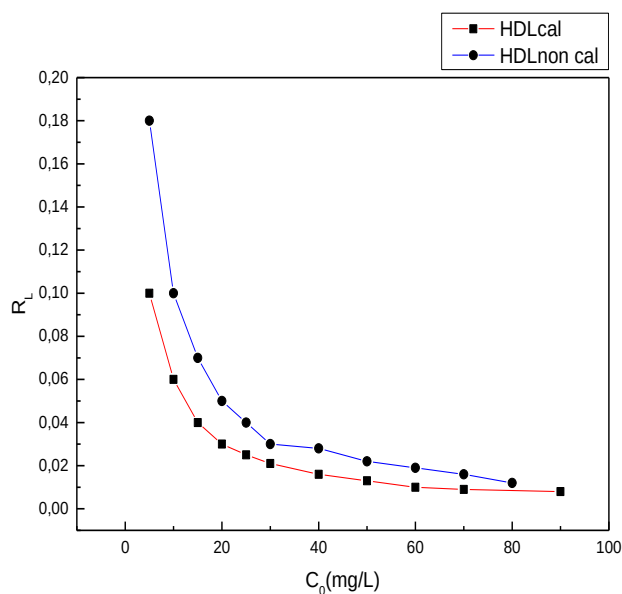


Figure III.6: paramètres d'équilibre (facteur de séparation adimensionnel) R_L pour les deux phases

Tableau III.9: paramètres d'équilibre R_L

C_0	$R_{LHDL\ cal}$	$R_{LHDL\ ncal}$
5	0.1	0.18
10	0.06	0.10
15	0.04	0.07
20	0.032	0.05
25	0.025	0.04
30	0.021	0.03
40	0.016	0.028
50	0.013	0.022
60	0.010	0.019
70	0.009	0.016
80	-	0.012
90	0.008	-

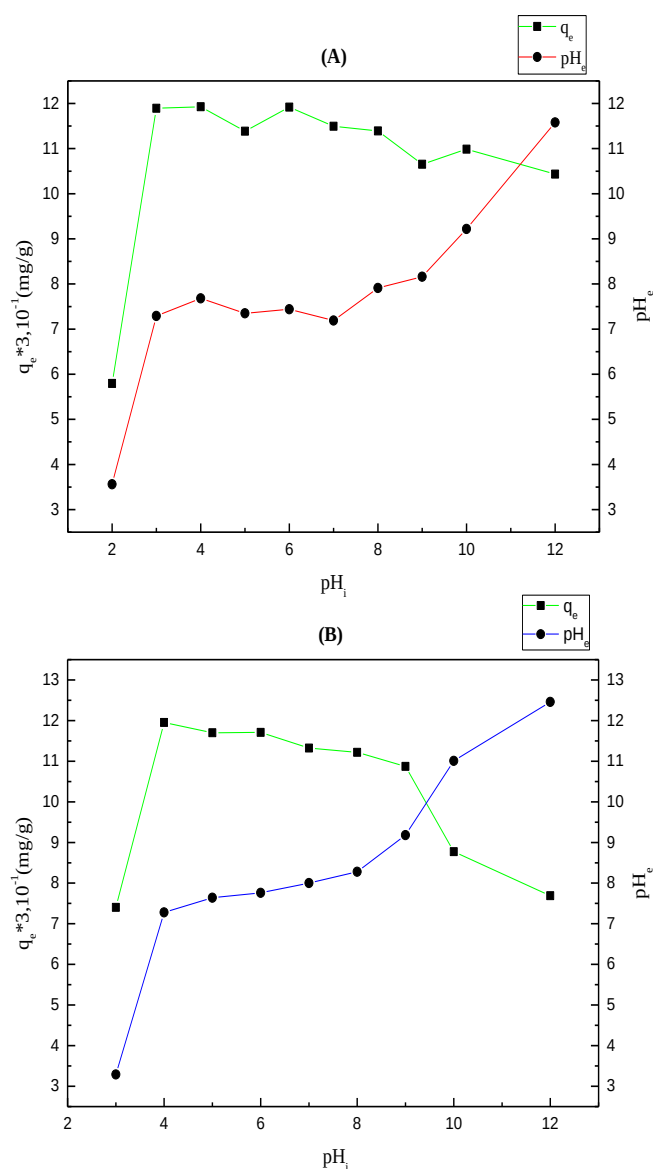
D'après les résultats obtenues nous voyons que les valeurs adimensionnelles R_L sont inférieures à 1, ceci montre que l'adsorption est favorable.

III.2.3. Effet de pH:

L'effet du pH initial sur l'adsorption des ions PO_4^{3-} en Zn / Al -HDL a été réalisée (100 ml, 50 mg) à différentes valeurs de pH (2.0 - 12.0). Une masse de 50 mg de Zn / Al - HDL a été mis dans chaque solution des ions de phosphate à 291 ± 1 K, après 3 h d'agitation, les échantillons ont été filtré. La concentration d'équilibre est calculé le résidu des concentrations dans les filtrats ont été déterminées.

les résultats expérimentaux pour l'HDL cal et non cal sont exprimer dans les tableau (III- 10)-(III-11) (annexe D).

Les figures (III-7) représentent l'évolution du quantité en fonction du pH_i de HDL cal et non cal.



Figures III.7: graphes de l'effet du pH sur l'adsorption du orthophosphate par HDL ($m=50\text{mg}$, $V=100\text{ml}$, $C_i=20\text{mg/l}$, $T=25^\circ\text{C}$) (A) la phase Zn/Al calciné, (B) la phase Zn/Al non calciné.

Après la figure précédente nous remarquons que la quantité adsorbée demeure constante dans le domaine large du pH(3 – 9).

A. le domaine $\text{pH}_i < 3$:

Dans le domaine $\text{pH} < 3$, le pH_e augmente avec l'augmentation de pH_i , cette augmentation est due à la dissolution de l'HDL avec libération des ions OH^- , due à la consommation des protons par les HDL lors de la reconstruction en feuillets. Donc, notre échantillon se comporte comme un échangeur anionique.

B. le domaine $3 < \text{pH}_i < 9$:

Dans ce domaine, le pH_e demeure constant, ceci suggère que (HDL) a un pouvoir tampon. D'après la figure (III.8) nous pouvons estimer que le point isoélectrique de cette hydrotalcite est égal à 8.2.

C. le domaine $\text{pH}_i > 9$

Dans le domaine $\text{pH}_i > 9$, nous observons que le $\text{pH}_e < \text{pH}_i$, cette diminution de pH_e peut être expliquée par un excès des charges négatives qui sont dues probablement à la libération des protons, notre (HDL) devient un échangeur cationique.

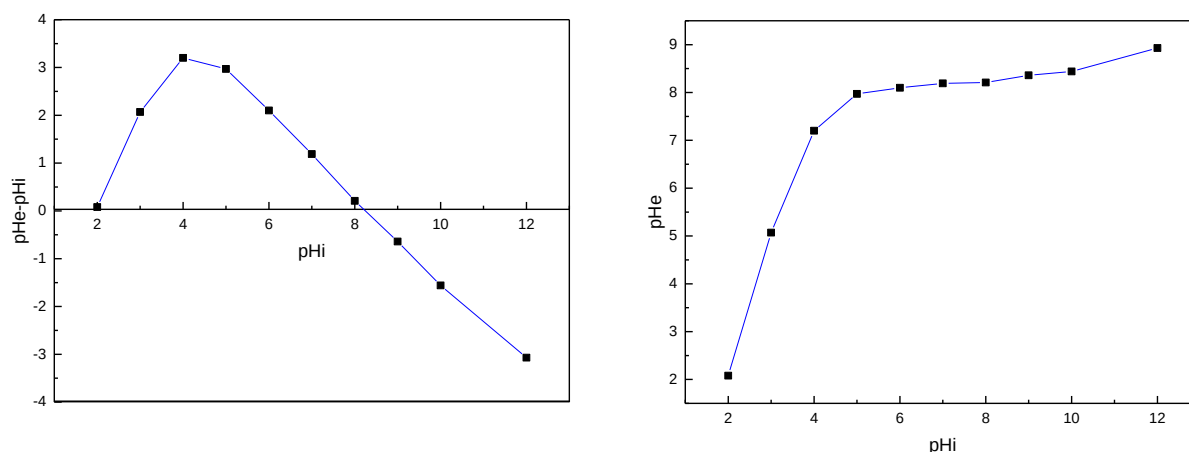


Figure III.8: détermination du point isoélectrique de la phase Zn-Al-CO₃

III.2.5: Effet de température:

La figure (III-8) représente l'influence de la température sur l'adsorption d'orthophosphate. Le résultat expérimental obtenu prouve que ce paramètre affecte positivement ce processus par une forte contribution énergétique, permettant de vaincre ainsi

les forces de répulsion localisées au niveau des interfaces des milieux liquides et solides. Les résultats présentent dans les tableaux entre (III-12) et (III-21).

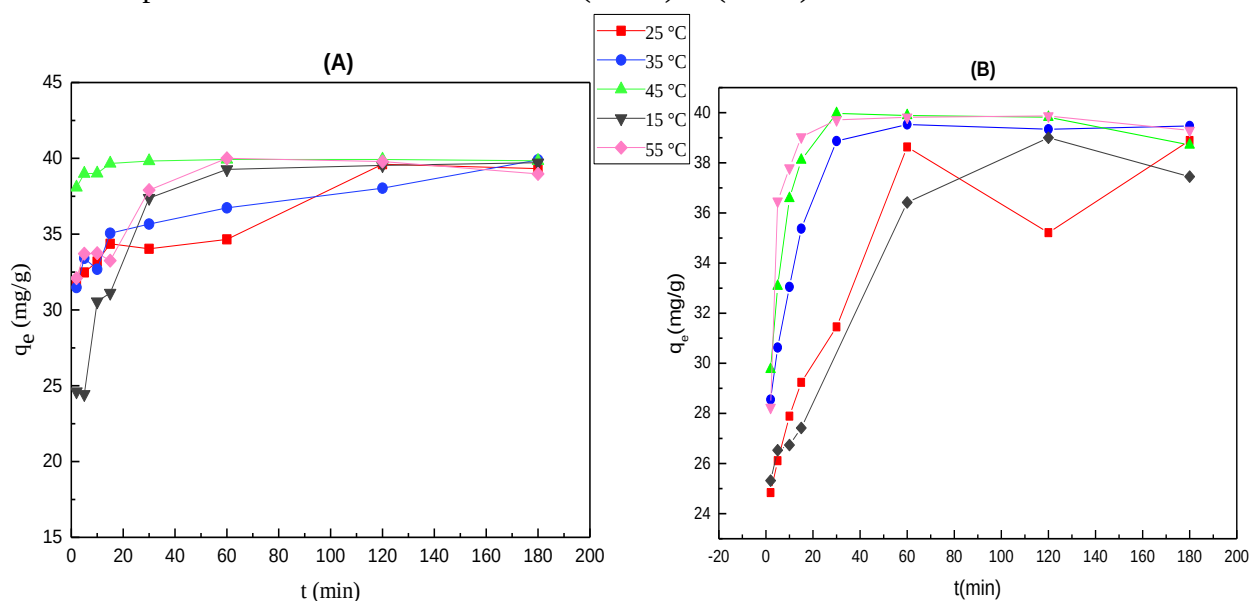


Figure III.9: effet de la température sur l'adsorption d'orthophosphate- Zn-Al(cal. et non cal.)

(A) La phase Zn-Alcal (B) La phase Zn-Alnon cal

D'après les courbes, de part et d'autre du temps d'équilibre, la capacité d'adsorption montre différentes tendances en fonction de la température. Au-dessous du temps d'équilibre, une augmentation du temps mène à une augmentation dans la quantité adsorbée, après le temps d'équilibre, la quantité reste presque constante. Aussi, la quantité adsorbée à basse température 298K est plus élevée que la quantité adsorbée dans les hautes températures. Cette Différence peut être due de l'augmentation de la solubilité du orthophosphates dans le solvant. Donc nous concluons que le processus d'adsorption est endothermique.

III.2.5.2. Etudes thermodynamiques:

Les études d'adsorption ont été réalisées à différentes températures: 15°C- 55 ° C. Le absorption d'énergie libre standard a été calculée à partir de^[18]:

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln K_d \dots \dots \dots (III.25)$$

Où, K_d : la constante de U (VI) de distribution des ions entre les phases liquides et solides est donnée comme suit:

$$K_d = q_e / C_e \left(\text{L/g} \right) \dots \dots \dots (III.26)$$

R est la constante des gaz (8,314 J / K.mol) et T est la température . L'enthalpie standard (ΔH°) et de l'entropie standard (ΔS°), des modifications liées à l'adsorption de l'U (VI) des ions sur la surface de l'argile ont été calculées à partir l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = - \Delta H_0/RT + \Delta S_0/R \dots \dots \dots (III.26)$$

Les valeurs de l'enthalpie et l'entropie ont été obtenues à partir du tracé linéaire de la variation de $\ln(K_d)$ en fonction de $1/T$ (Figure 15), $\Delta H^\circ/R$ et $\Delta S^\circ/R$ sont respectivement la pente et l'ordonnée à l'origine.

Les valeurs des paramètres thermodynamiques d'adsorption de polluant est regroupée dans le tableau(III.22).

Tableau III-22: Le valeur de paramètre thermodynamique K_d :

T(K)	288	298	308
$K_d(\text{HDL}_{\text{cal}})$	248.06	569.42	798
$K_d(\text{HDL}_{\text{noncal}})$	29.25	70.70	151

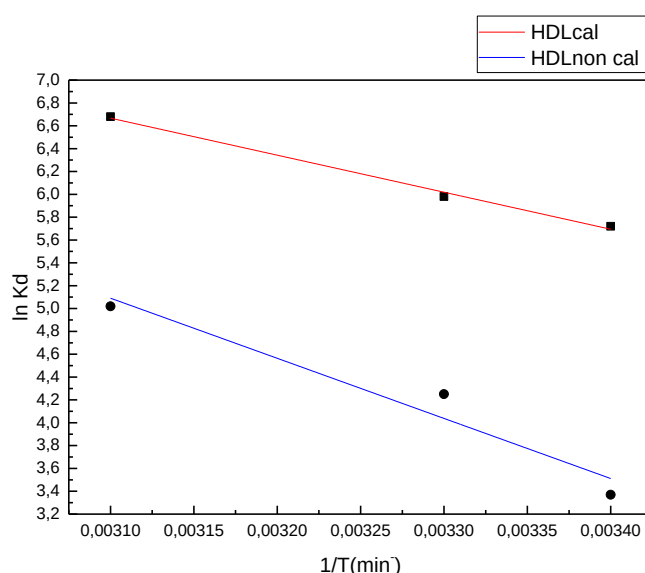


Figure III-10: linéarisation de $\ln(k_d) = f(1/T)$ pour des deux phases d'HDL

Tableau III-23: Les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔG° , ΔH° et ΔS° :

T	HDL cal			HDL non cal		
	288	298	308	288	298	308
ΔG° kJ/mol	-8.06	-10.52	-12.82	-13.18	-15.70	-17.90
ΔH° kJ/mol	24.13			33.06		
ΔS° kJ/mol	0.129			0.141		

Ils montrent que les réactions d'adsorption d'orthophosphate sur la HDLs est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et endothermiques ($\Delta H^\circ > 0$). Aussi, une interférence aléatoire à l'interface solide-liquide a été montrée par les faibles valeurs positives des variations de l'entropie ΔS° (0,129 $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour le hydrotalcite calciné et 0,141 $\text{kJ.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$ pour l'hydritalcite non calciné). La diminution des valeurs de l'énergie libre d'adsorption (ΔG°) avec la température indique que l'adsorption des polluants traités est favorisée par l'agitation thermique dans la gamme des températures étudiées.

Références bibliographiques du chapitre III

- [01] **ZARROUKI, M.** (Etude de l'adsorption dans un système liquide-solide :Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif), thèse doctorat, école nationale supérieure des mines de saint-etienne, **1990**, p16-17.
- [02] **GHERBI, N.** (Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels), thèse du doctorat, Université de Constantine , **2008**, P 83.
- [03] **KUN YANG, LIANG-GUO YAN, YAN-MING YANG, SHU-JUN YU, RAN-RAN SHAN, HAI-QIN YU, BAO-CUN ZHU**, Bin Du, (Adsorptive removal of phosphate by Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides: Kinetics, isotherms and mechanisms), journal homepage, University of Jinan, **2014**, P 39.
- [04] **GNONSORO, U. P. et AL.** / Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(5): 2701-2711, **2015**.
- [05] **MASSAI, H. L. NLONDOK A. C. TCHEKA, B. B. Loura, DENISA NISTOR Ileana and KETCHA .J. M**, Kinetic and Batch Equilibrium Adsorption of Nickel (II) and Copper (II) Ions from Aqueous Solution On to Activated Carbon Prepared from Balanites aegyptiaca Shells, American Chemical Science Journal 6(1): 38-50, 2015, Article no.ACSj.035 ISSN: 2249-0205, **2015**,p 42.
- [06] **El-Khamssa, G.** Enèvement de colorants à partir de solutions aqueuses par des matériaux sorbants non conventionnels et à faible coût)- thèse du doctorat université bordj badji Mokhtar-Annaba, Année **2013**, P 44.
- [07] **HUCHON, R.** Activité photocatalytique de catalyseurs déposés sur différents supports (medias) application à la conception d'un photoreacteur pilote- these doctorat l'université Claude Bernard, LYON 1, **2006**, P24.
- [08] **J. AVOM, J. KETCHA MBADCAM** , M.R.L. Matip, P. Germain - African Journal of Science and Technology (AJST) (Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale), AJST, Vol. 2 No. 2: December, **2001**
- [09] **BAGHRICHE, O.** Contribution de méthodes destructives (Photolyse et P.O.A's) et non destructives à l'élimination de deux colorants (Bleu de méthylène et rouge Congo) en solution aqueuse- mémoire de magister, université Mentouri Constantine, **2005**, P 18.
- [10] **BOURAS, O.** (propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles: synthèse et caractérisation) These de doctorat -université de limoges – **2003**- p 64
- [11] **MORTULA, M.** Meaghan Gibbons, and Graham A. Gagnon, Phosphorus adsorption by naturally-occurring materials and industrial by-products, J. Environ. Eng. Sci. 6: 10.1139/S06-042, NRC Canada, **2007**:P 157–164

- [12] **NIMIBOFA, A.** Seimokumo Samuel Angaye¹, Donbebe Wankasi^{1, 2}, Ezekiel Dixon Dikio^{1,2} Synthesis, Characterization and Application of Mg/Al Layered Double Hydroxide for the Degradation of Congo Red in Aqueous Solution Open Journal of Physical Chemistry, **2015**, 5, 56-70 Published Online August 2015 in SciRes.
<http://www.scirp.org/journal/ojpc> <http://dx.doi.org/10.4236/ojpc.2015.53007>
- [13] **IGWE, J.C. ABIA, A.A.** Adsorption isotherm studies of Cd (II), Pb (II) and Zn (II) ions bioremediation from aqueous solution using unmodified and EDTA-modified maize cob, Ecl. Quím., São Paulo, 32(1):**2007**, P33-42
- [14] **DADA, A.O1*, OLALEKAN, A.P2, OLATUNYA, A.M3., DADA, O4,** Langmuir, Freundlich, Temkin and Dubinin–Radushkevich, Isotherms Studies of Equilibrium Sorption of Zn²⁺ Unto Phosphoric Acid Modified Rice Husk, IOSR Journal of Applied Chemistry (IOSR-JAC), ISSN: 2278-5736. Volume 3, Issue 1(Nov. – Dec. **2012**), PP 38-45
- [15] **BOUCHEMAL, F. ACHOUR, S.** ESSAIS D'ADSORPTION DE LA TYROSINE SUR CHARBON ACTIF EN GRAINS ET EN POUDRE, BP 145, RP, 07000, Biskra, Algérie, Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre **2007**, pp. 81-89
- [16] **BENSELKA, N. HADJ, A. et AL.** Chemical Engineering Journal 169 (**2011**) 231–238 – P 232.
- [17] **OZCAN, A. Safa,** Bilge Erdem, Adnan Ozcan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions.
- [18] **JAYCOCK, M.J. PARfITT, G.D.** Chemistry of Interfaces, Ellis Horwood. Ltd., Onichester, **1981**.

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de ce travail est de tester le mode de synthèse et l'application des argiles anioniques de type HDL à l'adsorption du orthophosphate, ce dernier est largement utilisé pour l'élimination des micropolluants.

En premier lieu, nous avons synthétisé l'argile anionique de type ZnAl-CO_3 par la méthode de coprécipitation de sel minéraux. Dans le but d'améliorer les propriétés texturale, l'hydrotalcite a été traitée thermiquement à température de 500°C .

Ces matériaux ont été caractérisés par : Diffraction des Rayons X (DRX) et spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

Les résultats de caractérisation obtenus en diffraction des rayons X ont montré que la synthèse chimique de l'hydrotalcite ZnAl-CO_3 a été bien menée du fait que toutes les raies caractérisant les HDLs sont observées sur le spectre. Après la calcination, on obtient un spectre pauvre en raies, ce qui veut dire que l'HDL a perdu son réseau cristallin, avec un espace Interfoliaire de $7.20\text{\AA}$.

Les spectres IR ont aussi montré que les matériaux que nous avons synthétisés sont bien des hydrotalcites. En effet les bandes intenses à $3670\text{--}2900\text{ cm}^{-1}$ et la bande à $623\text{--}430\text{ cm}^{-1}$ caractérisent les minéraux argileux de la famille de hydroxyde double lamellaire. La cinétique d'adsorption a été étudiée en fonction du pH, de la concentration initiale, de la masse et de la température. Cette étude a révélée que quelque soit l'influence du paramètre étudié, l'adsorption d'orthophosphate sur Zn/Al calciné et non calciné est un processus de pseudo-second-ordre avec un coefficient de corrélation de 0.998, 0.999 respectivement.

Le temps d'équilibre est atteint très rapidement, dès les premières minutes de contact adsorbant-adsorbat pour les deux phases.

L'augmentation de la température dans le processus d'adsorption HDL-polluant (quelque soit la phase), augmente la quantité adsorbée, ce qui traduit un processus endothermique.

Quelque soit la phase utilisé comme adsorbant, le phénomène d'adsorption est toujours spontané avec un ΔG° toujours négatif,

Les capacités d'adsorption q_m et les constantes d'adsorption, ont été déterminées dans des conditions opératoires identiques pour tous les adsorbants. Il en ressort que les isothermes

d'adsorption des ions de phosphate sur les surfaces des matériaux sont bien représentées par le modèle de Langmuir.

Enfin les capacités maximum d'adsorption trouvées par le modèle de Langmuir sont 83.33-76.92 mg/g pour les phases calciné et non calciné respectivement.

Il serait intéressant de faire des études d'adsorption plus poussées en ce qui concerne l'optimisation des paramètres qui conduisent à la création de réacteurs semi pilote au laboratoire.

Il serait intéressant aussi d'étudier par exemple l'adsorption de mélange de polluants inorganiques pour se rapprocher un peu plus des conditions réelles, et même ajouter des ions oxo-métalliques comme nitrates, sulfates...etc

Annexes

ANNEXE A:

Equations pour tracé le diagramme pourbaix :

$$\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_4)/\text{P}_4 \quad E = -0.5 - 0.059 \log[\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2)]$$

$$\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{P}_4 \quad E = -0.39 - 0.118 \log[\text{H}_2\text{PO}_2^-]$$

$$\text{H}_3\text{PO}_4/\text{H}_2(\text{HPO}_3) \quad E = -0.13 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{HPO}_3^{2-} \quad E = -0.32 - 0.030\text{pH}$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}(\text{HPO}_3^-) \quad E = -0.12 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{H}_2(\text{HPO}_3)/\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2) \quad E = -0.50 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{H}_2(\text{HPO}_3)/\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2) \quad E = -0.50 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{H}(\text{HPO}_3^-)/\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2) \quad E = -0.45 - 0.089\text{pH}$$

$$\text{H}(\text{HPO}_3^-)/\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2) \quad E = -0.45 - 0.089\text{pH}$$

$$\text{H}(\text{HPO}_3^-)/\text{H}_2\text{PO}_2^- \quad E = -0.51 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{HPO}_3^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_2^- \quad E = -0.31 - 0.089\text{pH}$$

$$\text{HPO}_4^{2-}/\text{HPO}_3^{2-} \quad E = -0.11 - 0.059\text{pH}$$

$$\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-} \quad E = -0.31 - 0.089\text{pH}$$

$$\text{PO}_4^{3-}/\text{HPO}_3^{2-} \quad \text{pH} = 12.4$$

$$\text{HPO}_4^{2-}/\text{H}_2\text{PO}_4^- \quad \text{pH} = 7.2$$

$$\text{H}_2\text{PO}_4^-/\text{H}_3\text{PO}_4 \quad \text{pH} = 2.1$$

$$\text{HPO}_3^{2-}/\text{H}(\text{HPO}_3^-) \quad \text{pH} = 6.7$$

$$\text{H}(\text{HPO}_3^-) / \text{H}_2(\text{HPO}_3) \quad \text{pH} = 1.8$$

$$\text{H}_2\text{PO}_2^-/\text{H}(\text{H}_2\text{PO}_2) \quad \text{pH} = 1.9$$

ANNEXE B:

Méthode par spectrométrie d'absorption moléculaire:

Principe:

En milieu acide et en présence de molybdate d'ammonium, les orthophosphates donnent un complexe phosphomolybdique qui, réduit par l'acide ascorbique, développe une coloration bleue susceptible d'un dosage spectrométrique. Certaines formes organiques pouvant être hydrolysées au cours de l'établissement de la coloration et donner des orthophosphates, le développement de la coloration est accélérée par l'utilisation d'un catalyseur, le tartrate double d'antimoine et de potassium.

Réactifs:

– Solution d'acide sulfurique 5 N :

acide sulfurique ($d = 1,84$)	70 mL
---------------------------------	--------------

eau déionisée	q.s.p. 500 mL
---------------	----------------------

– Solution de tartrate double d'antimoine et de potassium :

tartrate double d'antimoine et de potassium	0,3 g
---	--------------

eau déionisée	q.s.p. 100 mL
---------------	----------------------

– Solution de molybdate d'ammonium :

molybdate d'ammonium, 4 H ₂ O	4 g
--	------------

eau déionisée	q.s.p. 100 mL
---------------	----------------------

– Solution d'acide ascorbique :

acide ascorbique	2 g
------------------	------------

eau déionisée	q.s.p. 100 mL
---------------	----------------------

– Réactif combiné :

solution d'acide sulfurique	50 mL
-----------------------------	--------------

solution de tartrate double d'antimoine et de potassium	5 mL
---	-------------

solution de molybdate d'ammonium	15 mL
----------------------------------	--------------

eau déionisée	q.s.p. 100 mL
---------------	----------------------

Conserver le réactif au réfrigérateur à 4 °C.

Introduire dans chaque fiole 1 mL de solution d'acide ascorbique, agiter, puis ajouter 4 mL de réactif, mélanger soigneusement, compléter éventuellement le volume à 25 mL. Attendre 30 minutes la stabilisation de la coloration et effectuer les mesures au spectromètre à la longueur d'onde de 800 nm en cuve de 1 cm. Construire la courbe d'étalonnage.

ANNEXE C:

Classification des isothermes d'adsorption:

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoidale), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure suivante illustre la forme de chaque type d'isothermes.

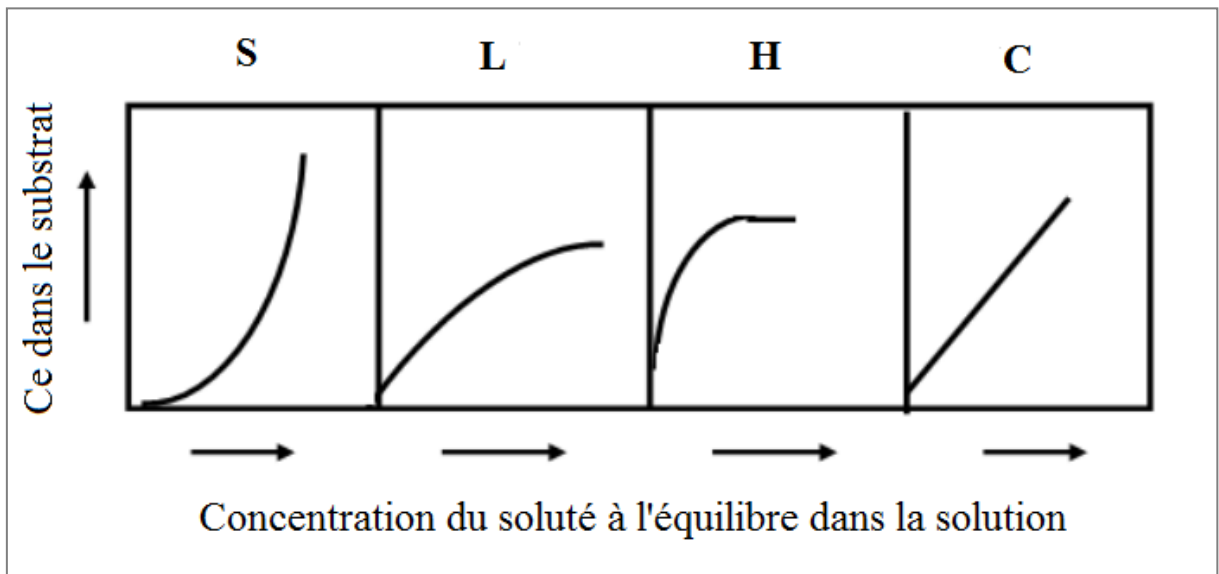


Figure III.: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.

Classe S:

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres. Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant.

Classe L:

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition

d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

Classe H:

L'isotherme de type-H décrit une interaction forte entre adsorbat et adsorbant et représente un cas extrême du type-L, où la pente est très élevée. Ce cas a été distingué pour représenter les nombreuses situation où le composé a une si grande affinité pour la phase solide que la pente à l'origine semble être infinie, même si une pente réellement infinie est thermodynamiquement impossible.

Classe C:

L'isotherme de type C (partition constante) décrit une affinité relative constante des adsorbats pour l'adsorbant. La courbe est une droite passant par l'origine (figure III.). Cela signifie que le rapport entre la concentration de composé retenu sur la phase solide et subsistant en solution est constant, quelle que soit la concentration. Ce rapport est appelé "coefficient de distribution" ou "coefficient de partage": K_d ou K_p (Lkg^{-1}). L'isotherme "C" est souvent utilisée comme une approximation de la réalité (par exemple pour des gammes de concentration étroites ou pour des concentration basses, comme celles généralement observées lors de pollutions des eaux naturelles et des sols). Mais la simplicité de cette isotherme ne saurait être une justification à elle seule de son utilisation, sans quoi cela peut conduire à des conclusions erronées. Par exemple, si la phase solide possède une quantité limitée de sites d'adsorption, l'isotherme ne peut pas être linéaire puisqu'elle possède obligatoirement un plateau lié à la saturation du solide.

ANNEXE D:

Etalonnage d'etude cinétique pour HDLcal:

Con (mg/l)	Absorbance
1	0.125
2	0.263
6	0.554
8	0.684
10	0.89
14	1.115
16	1.299
20	1.662
25	1.887
30	2.163

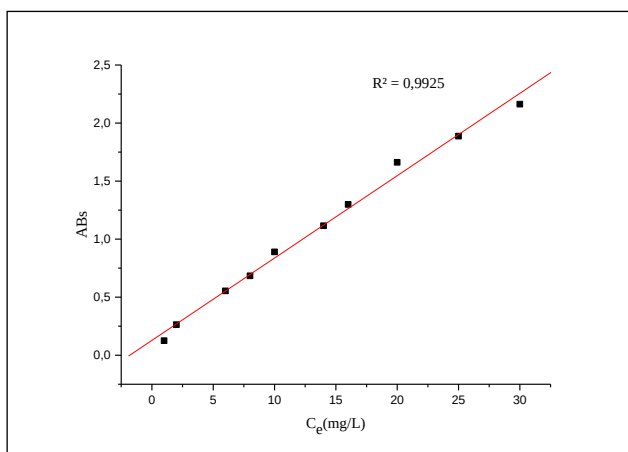


Figure III.: la courbe d'étalonnage d'etude cinétique pour HDLcal

Etalonnage d'effet de masse pour HDLcal:

Con (mg/l)	Absorbance
1	0.125
2	0.263
6	0.554
8	0.684
10	0.89
14	1.115
16	1.299
20	1.662
25	1.887
30	2.163

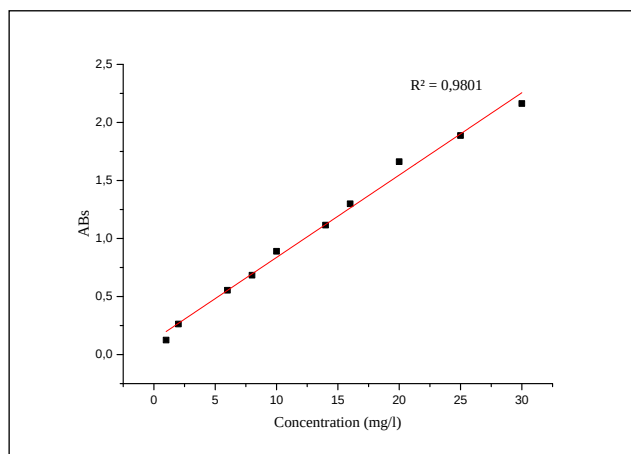


Figure III.: la courbe d'étalonnage d'effet de masse pour HDLcal

Etalonnage d'effet de la concentration initiale des phosphates pour HDLcal:

Con (mg/l)	Absorbance
0.2	0.023
1	0.134
2	0.272
6	0.486
8	0.645
10	0.789
14	1.081
16	1.223
20	1.491
25	1.757

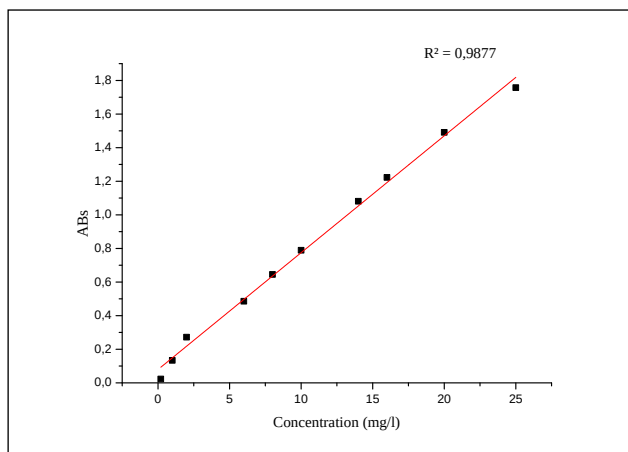


Figure III.: la courbe d'étalonnage d'effet de la concentration initiale des phosphates pour HDLcal

Etalonnage d'etude cinétique pour HDLnon cal:

Con (mg/l)	Absorbance
1	0.008
2	0.094
4	0.372
6	0.568
8	0.706
10	0.873
14	1.135
16	1.205
20	1.377
25	1.887
30	2.163

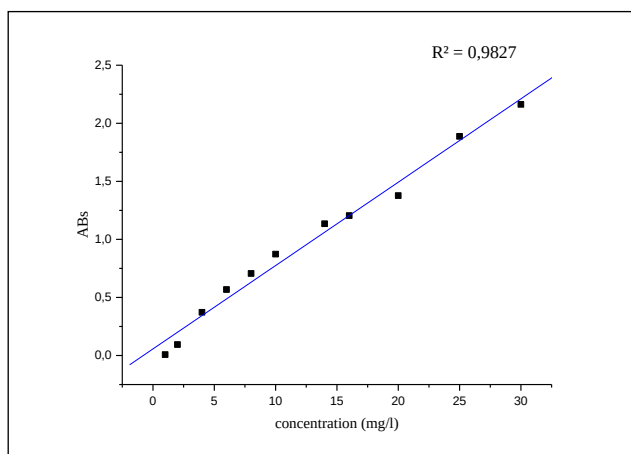


Figure III.: la courbe d'étalonnage d'etude

Cinétique pour HDLnon cal

Tableau III.1: cinétique d'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-cal. la dose= 0.5 mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $pH_i = 6,62$, $T = 18,68^\circ\text{C}$.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	7.6	0.448	4.18	79.09	31.63
5	7.61	0.469	4.48	77.58	31.03
10	7.5	0.365	2.99	85.06	34.02
15	7.49	0.402	3.52	82.40	32.96
30	7.44	0.349	2.76	86.21	34.48
60	7.45	0.319	2.33	88.37	35.35
120	7.59	0.281	1.78	91.10	36.44
180	7.58	0.223	0.95	95.27	38.11
240	7.4	0.193	0.51	97.43	38.97
300	7.57	0.162	0.07	99.66	39.86

ANNEXES

Tableau III.2: cinétique d'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–non cal. la dose= 0.5 mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $pH_i = 6,63$, $T = 18,68^\circ\text{C}$.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	7.56	0.74	10.00	50.00	20.00
5	7.8	0.715	9.66	51.69	20.68
10	7.92	0.492	6.65	66.76	26.70
15	7.99	0.376	5.08	74.59	29.84
30	8.08	0.266	3.59	82.03	32.81
60	8.24	0.171	2.31	88.45	35.38
120	8.49	0.078	1.05	94.73	37.89
180	7.79	0.043	0.58	97.09	38.84
240	7.81	0.079	1.07	94.66	37.86
300	8.55	0.1	1.35	93.24	37.30

Tableau III.4: Effet de la dose sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–cal. $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $pH_i = 5.91$, $T = 18,68^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Masse (g)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qe (mg/g)
0.1	7.09	0.405	5.23	73.84	147.67
0.2	7.58	0.132	1.71	91.47	91.47
0.4	4.78	0.014	0.18	99.10	49.55
0.5	7.58	0.02	0.26	98.71	39.48
0.7	7.5	0.006	0.08	99.61	28.46
1	8.48	0.011	0.14	99.29	19.86
1.5	9.46	0.031	0.40	98.00	13.07

ANNEXES

Tableau III.5: Effet de la dose sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–noncal.
 $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{pHi} = 6.63$, $T = 18,68^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

masse (g)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qe (mg/g)
0.1	7.54	0.519	6.83	65.86	131.71
0.4	7.81	0.076	1.00	95.00	47.50
0.5	7.79	0.043	0.57	97.17	38.87
0.7	7.94	0.011	0.14	99.28	28.36
1	8.06	0.008	0.11	99.47	19.89
1.5	8.12	0.01	0.13	99.34	13.25

Tableau III.6: Effet de la concentration initiale des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–cal. la dose= 0.5 mg/l , initial $\text{pH} = 5.91$, $T = 18,68^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

concentration mg/l	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qe (mg/g)
5	8.24	0.001	0.01	99.73	9.97
10	8.09	0.009	0.12	98.79	19.76
15	8.03	0.01	0.13	99.10	29.73
20	7.41	0.02	0.27	98.66	39.46
25	6.25	0.171	2.30	90.81	45.40
30	7.5	0.297	3.99	86.69	52.02
40	7.54	0.538	7.23	81.92	65.54
50	8.06	0.715	9.61	80.78	80.78
60	8.29	0.869	11.68	80.53	96.64
70	8.05	1.101	14.80	78.86	110.40
90	8.03	1.184	15.91	82.32	148.17

ANNEXES

Tableau III.7: Effet de la concentration initiale des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-non cal. la dose= 0.5mg/l, pHi= 6.99, T=18°C, temps d'agitation 3 heures.

conc (mg/l)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qe (mg/g)
5	7.54	0.015	0.20	95.95	9.59
10	7.81	0.015	0.20	97.97	19.59
15	7.79	0.118	1.59	89.37	26.81
20	7.94	0.043	0.58	97.09	38.84
25	8.06	0.097	1.31	94.76	47.38
30	8.12	0.279	3.77	87.43	52.46
40	8.17	0.721	9.74	75.64	60.51
50	7.92	1.06	14.32	71.35	71.35
60	7.9	1.794	24.24	59.59	71.51
70	7.95	1.891	25.55	63.49	88.89
80	7.88	2.461	33.26	58.43	93.49

Tableau III.10: Effet de la pH initiale des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-cal. la dose= 0.5mg/l, C_{phosphate} = 20 mg/l, T=18,68°C, temps d'agitation 3 heures.

Phi	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qe (mg/g)
2	3.56	0.765	10.33783784	48.31	19.32
3	7.29	0.013	0.175675676	99.12	39.65
4	7.68	0.009	0.121621622	99.39	39.76
5	7.35	0.076	1.027027027	94.86	37.95
6	7.44	0.01	0.135135135	99.32	39.73
7	7.19	0.062	0.837837838	95.81	38.32
8	7.91	0.075	1.013513514	94.93	37.97
9	8.16	0.166	2.243243243	88.78	35.51
10	9.22	0.125	1.689189189	91.55	36.62
12	11.58	0.193	2.608108108	86.96	34.78

ANNEXES

Tableau III.11: Effet de la PH initiale des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–non cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $T=18,68^{\circ}\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

PH i	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qe (mg/g)
2	2.44	0.006	0.37	98.16	39.26
3	3.29	0.582	7.66	61.71	24.68
4	7.28	0.006	0.08	99.61	39.84
5	7.64	0.038	0.50	97.50	39.00
6	7.76	0.037	0.49	97.57	39.03
7	8	0.086	1.13	94.34	37.74
8	8.28	0.099	1.30	93.49	37.39
9	9.15	0.143	1.88	90.59	36.24
10	11.01	0.409	5.38	73.09	29.24
12	12.46	0.546	7.18	64.08	25.63

Tableau III.12: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{PH}=7.04$, $T=25^{\circ}\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	7.83	0.313	4.06	79.68	31.87
5	7.95	0.394	5.12	74.42	29.77
10	7.69	0.515	6.69	66.56	26.62
15	7.82	0.441	5.73	71.36	28.55
30	7.94	0.367	4.77	76.17	30.47
60	8.1	0.073	0.95	95.26	38.10
120	7.56	0.006	0.08	99.61	39.84
180	8.64	0.008	0.10	99.48	39.79

ANNEXES

Tableau III.13: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, PH=7.04, T=35°C, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	8.09	0.328	4.26	78.70	31.48
5	8.13	0.254	3.30	83.51	33.40
10	8.66	0.282	3.66	81.69	32.68
15	8.6	0.19	2.47	87.66	35.06
30	8.87	0.167	2.17	89.16	35.66
60	8.66	0.126	1.64	91.82	36.73
120	9.29	0.076	0.99	95.06	38.03
180	8.15	0.004	0.05	99.74	39.90

Tableau III.14: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, PH=7.04, T=45°C, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	9.08	0.074	0.96	95.19	38.08
5	8.74	0.039	0.51	97.47	38.99
10	8.9	0.038	0.49	97.53	39.01
15	8.92	0.013	0.17	99.16	39.66
30	8.55	0.007	0.09	99.55	39.82
60	0.85	0.003	0.04	99.81	39.92
120	8.75	0.003	0.04	99.81	39.92
180	8.95	0.006	0.08	99.61	39.84

ANNEXES

Tableau III.15: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, PH=7.04, T=55°C, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pH final	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	9.43	0.304	3.95	80.26	32.10
5	9.08	0.242	3.14	84.29	33.71
10	9.27	0.241	3.13	84.35	33.74
15	9.24	0.26	3.38	83.12	33.25
30	9.4	0.081	1.05	94.74	37.90
60	8.56	0.0308	0.40	98.00	39.20
120	9.5	0.008	0.10	99.48	39.79
180	9.57	0.01	0.13	99.35	39.74

Tableau III.16: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, PH=7.04, T=15°C, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	9.43	0.37	4.81	75.97	30.39
5	9.08	0.364	4.73	76.36	30.55
10	9.27	0.212	2.75	86.23	34.49
15	9.24	0.169	2.19	89.03	35.61
30	9.4	0.14	1.82	90.91	36.36
60	8.56	0.056	0.73	96.36	38.55
120	9.5	0.135	1.75	91.23	36.49
180	9.57	0.012	0.16	99.22	39.69

ANNEXES

Tableau III.17: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–non cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{PHi} = 7.04$, $T = 25^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	7.97	0.576	7.58	62.11	24.84
5	8.05	0.528	6.95	65.26	26.11
10	8.09	0.46	6.05	69.74	27.89
15	8.12	0.409	5.38	73.09	29.24
30	8.28	0.325	4.28	78.62	31.45
60	8.2	0.052	0.68	96.58	38.63
120	8.3	0.182	2.39	88.03	35.21
180	8.35	0.042	0.55	97.24	38.89

Tableau III.18: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–non cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{PHi} = 7.04$, $T = 35^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	7.67	0.435	5.72	71.38	28.55
5	7.81	0.356	4.68	76.58	30.63
10	7.88	0.264	3.47	82.63	33.05
15	7.83	0.176	2.32	88.42	35.37
30	7.77	0.043	0.57	97.17	38.87
60	8.03	0.018	0.24	98.82	39.53
120	8.15	0.025	0.33	98.36	39.34
180	8.35	0.02	0.26	98.68	39.47

ANNEXES

Tableau III.19: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–non cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{PHi} = 6.78$, $T = 45^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	8.02	0.389	5.12	74.41	29.76
5	8.06	0.263	3.46	82.70	33.08
10	8.18	0.13	1.71	91.45	36.58
15	8.27	0.072	0.95	95.26	38.11
30	8.14	0.001	0.01	99.93	39.97
60	8	0.004	0.05	99.74	39.89
120	8.12	0.007	0.09	99.54	39.82
180	8.03	0.049	0.64	96.78	38.71

Tableau III.20: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl–non cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{PHi} = 6.78$, $T = 55^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pH final	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	7.81	0.447	5.88	70.59	28.24
5	7.9	0.134	1.76	91.18	36.47
10	7.93	0.084	1.11	94.47	37.79
15	8.51	0.037	0.49	97.57	39.03
30	8.47	0.011	0.14	99.28	39.71
60	8.28	0.007	0.09	99.54	39.82
120	8.12	0.005	0.07	99.67	39.87
180	8.16	0.027	0.36	98.22	39.29

ANNEXES

Tableau III.21: Effet de température initial des phosphates sur l'adsorption d'orthophosphate sur ZnAl-non cal. la dose= 0.5mg/l, $C_{\text{phosphate}} = 20 \text{ mg/l}$, $\text{PHi} = 6.78$, $T = 15^\circ\text{C}$, temps d'agitation 3 heures.

Temps (min)	pHe	Absorbance	Ce (mg/l)	Removal %	quantity qt (mg/g)
2	8.01	0.558	7.34	63.29	25.32
5	8.21	0.512	6.74	66.32	26.53
10	8.06	0.504	6.63	66.84	26.74
15	7.96	0.478	6.29	68.55	27.42
30	7.98	0.528	6.95	65.26	26.11
60	8.18	0.136	1.79	91.05	36.42
120	8.25	0.038	0.50	97.50	39.00
180	8.3	0.097	1.28	93.62	37.45