



République Algérienne Démocratique et Populaire

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de

La Recherche Scientifique

Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued

Faculté de la Technologie

Mémoire de Fin d'Etude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Domaine : Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par :

BOUGHAZALA MOHAMMED BRAHIM & ZEGHDI OUSSAMA

Thème

***Synthèse des hydroxydes doubles
lamellaires modifiés : Application à
l'élimination des cations Cu^{+2}***

Soutenu le 30/05/2017

Devant le Jury :

Mr REBIAI Abd elkarim	Président	Université d'El Oued.
Mr BARRANI DJAMEL	Examineur	Université d'El Oued.
Mr ROUAHNA NOUR EDINE	Encadreur	Université d'El Oued.
Mr OUAkouak Abdelkader	Invité	Université d'El Oued.

2016/2017

Remerciements

« الحمد لله رب العالمين ».

On tiens à remercier tout d'abord notre Dieu qui nous a donné la force pour accomplir ce travail.

Et pour ses précieux conseils et suggestions, nous voudrions exprimer nos gratitude à notre encadreur M' **ROUAHNA Nour Eddine**, pour son aide permanent et son encouragement qu'il nos a prodigué et nos remercios t également M **OUAKOUAK Abdel KADER** de son aide et conseils

On remercier vivement messieurs les membres du jury pour l'honneur qu'ils nous ont faitent en acceptant d'examiner ce modeste travail et leurs participations à la soutenance.

Nos remerciements vont également à tous les Enseignants du Département de génie des précédés .

On présent nos grandes remerciements a nos familles qui nous a aidé d'étrent on bon étaps toute marche scientifique.

Que tous nos amis, l'expression de notre profonde gratitude pour leur soutien moral dont ils ont fait preuve à nos égards.

Enfin, que tous ceux, qui de prés ou de loin, ont participé à l'élaboration de ce travail trouvent ici l'expression de nos meilleurs remerciements.

Sommaire

Sommaire

Remerciements

Résumé

Liste d'abréviation

Liste des figures

Liste des Tableaux

Introduction générale.....01

Chapitre I: Étude bibliographique

I. Partie A: Généralités sur le polluant.....03

I.1. Introduction..... 03

I.2. Définition de la pollution 03

I.3. Pollution par les métaux lourds03

I.3.1. Les effets sur l'environnement 03

I.3.1.1. Contamination des sols 04

I.3.1.2 .Contamination de l'air 04

I.3.1.3 .Contamination de l'eau 04

I.3.2. Les effets sur la santé05

I. Partie B: Généralités sur les métaux lourds06

I.1. Introduction06

I.2. Cuivre06

I.2.1. Généralités et sources06

I.2.2.Effets de cuivre sur la santé07

I. Partie C: Les argiles08

I.1. Introduction08

I.2.les argile non gonflent (kaolin)08

I.2.1.Définition et description structurale de Kaolin 08

I.3. Les argiles gonflent09

I.3.1.Les argiles gonflent cationiques09

I.3.2.Lesargiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires HDL)10

I.3.2.1. Formule chimique et structure des (HDL)10

a- Le feuillet : nature de M II et M III	12
b- L'espace inter feuille	13
I.3.2.2. Calcination	13
I.3.2.3. Méthodes de synthèses des (HDL)	14
a- Coprecipitation directe	14
b- L'échange anionique	15
c- La reconstruction	15
I.3.2.4. Propriétés des (HDL)	16
a- Capacité d'échange anionique (CEA)	16
b- Porosité et surface spécifique	17
I.3.3. Les différentes applications des HDLs	17
I.4. Les argiles modifiées (organophile)	17
Références bibliographiques du chapitre I	

Chapitre II: Synthèses des argiles anioniques et Techniques de caractérisations

II.1 Préparation des argiles anioniques	18
II.2. Préparation d 'argile modification	20
II.3. Méthodes de caractérisation	23
II.3.1. Diffraction des rayons X(DRX)	23
II.3.2. Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF)	23
II.4. Protocoles d'élimination du cuivre	24
II.4.1. Spectroscopie d'adsorption atomique	24
II.4.2. Préparation la solution aqueuse	25
II.4.3. Courbe d'étalonnage	25
II.4.4. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	25
II.4.4.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	25
a- Modèle du pseudo-premier ordre	26
b- Modèle du pseudo-second ordre	26
c- Modèle de la diffusion intraparticulaire	27
II.4.5. Isothermes d'adsorption	27
II.4.5.1 Modélisation des isothermes	28
a-Modèle de Langmuir	28

b - Modèle de Freundlich	29
c) Modèle de Dubinin-Kaganer–Radushkevich(DKR)	29

Références bibliographiques du chapitre II

Chapitre III : Etude de l'élimination des cations Cu^{2+}

III.1.Résultats et discussion des caractérisations	31
III.1.1.Diffraction des rayons X(DRX)	31
III.1.2.1. Argile calcinée et non calcinée	31
III.1.2.2. Après L'inter calation	33
III.1.2.3. L'effet de concentration et Ph	35
III.1.2.5. Après l'adsorption de Cu^{2+}	36
III.1.2 .Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF)	38
III.1.2.1. Argile calcinée et non calcinée	39
III.1.2.2. Après L'inter calation	40
III.1.2.3. L'effet de concentration	40
III.1.2.4. L'effet de pH	40
III.1.2.5. Après l'adsorption de Cu^{2+}	41
III.2. Résultats Cinétique d'adsorption (temps en contact)	42
III.2.1.1.Effet de temps de contact	42
III.2.1.2. Modélisation de la cinétique d'adsorption	43
III.3. Résultats de l'étude d'adsorption	45
III.2.2.1. Effet de concentration initial	45
III.2.2.2. Etude des isothermes d'adsorption	45
III.2.2.3. Modélisation des isothermes d'adsorption	47
Références bibliographiques du chapitre III	
Conclusion générale	48
Annexe	

Liste des Figures

Figure I.1 : Spéciation du Cu dans des eaux	07
Figure I.2: Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite	09
Figure I.3 : Epartition des ions dans les feuillets de HDL	10
Figure I.4 : Empilement d'un (HDL)	11
Figure I.5 : Principe de la méthode d'échange anionique	15
Figure I.6 : Principe de la reconstruction (effet de mémoire)	16
Figure II.1: Schéma montrant les étapes de la synthèse de $Mg-Al-CO_3^{-2}$	19
Figure II.2: Synthèse de HD L modifiée par la méthode de reconstruction	20
Figure II.3 : Isotherme d'absorption de D2EHPA parl'argile calcinée	20
Figure II.4 : Schéma montrant les étapes de la synthèse da argile modifie	22
Figure III.1: Les spectres DRX de $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée, calcinée	33
Figure III.2 : Orientation des ions D2EHP dans l'espace interfoliaire de l'argile modifie	35
Figure III.3 : Diagramme de diffraction de rayon X des phases à modifiées pH = 9.3	36
Figure III.4: Diagramme de diffraction de rayon X des phases à modifiées pH = 10	37
Figure III.5: Diagramme de diffraction de rayon X des phases à modifiées pH = 12	37
Figure III.6: Diagramme de diffraction de rayon X après l'adsorption de Cu^{+2}	37
Figure III.7: Spectre d'infrarouge des phases $Mg_2-Al-CO_3$ et Mg-Al-calcine et modifie (2 CEA pH= 10).	39
Figure III.8 : Spectre d'infrarouge de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ et des phases modifiées pH =10	40
Figure III.9 : Spectre d'infrarouge de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ et des phases modifiées pH =12	41
Figure III.10: Spectre d'infrarouge par Mg-Al modifie après l'adsorption de Cu^{+2}	41
Figure III.11: Cinétique d'adsorption des cations Cu^{2+} sur l'HDL modifiée (2CEA pH = 10). Conditions: $C_0=100$ mg/l, pH=5, dose d'argile =1g/l	42
Figure III.12: Modélisation de la cinétique d'adsorption de cation de Cu^{2+} . A) Modèle premier ordre. B) Modèle deuxième ordre	43
Figure III.13: Modélisation de la cinétique d'adsorption suivant le modèle de la diffusion intraparticulaire	44
Figure III.14: Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée	45
Figure III.15: Isotherme d'adsorption des ions Cu^{2+} par HDL modifie (m=50mg, pH=5, V=50ml)	46
Figure III.16: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre suivant: (A) le modèle de Langmuir, (B) le modèle de Freundlich, (C) modèle DKR	47

Figure A.3: Les valeurs de la courbe d'étalonnage

Liste des Tableaux

Tableau I.1: Composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques	12
Tableau II.1: quantité d'adsorption de phosphate différente concentration et pH	24
Tableau III.1: Quantité d'adsorption de phosphate différente concentration et pH	21
Tableau III.1: Distances inter lamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée	31
Tableau III.2: Paramètres de maille de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée	32
Tableau III.3: Distances inter lamellaires d_{hkl} de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ calcinée	33
Tableau III.4: paramètres cristallographiques des HDLs organophiles le ph 9.3 dans diffraction concentration	34
Tableau III.5: Paramètres cristallographiques des HDLs organophiles le ph 10, 12 dans diffraction concentration	34
Tableau III.6: Attribution des bandes de vibrations pour les différentes phases	42
Tableau III.7: Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de cation de Cu^{2+} sur l'HDL modifiée	44
Tableau III.8: Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de cation de Cu^{2+} sur l'HDL modifiée	45
Tableau III.9: Les différents paramètres de modèle Freundlich et modèle Langmuir et modèle de DKR	48
Tableau A.1: Cinétique d'adsorption des cations Cu^{2+} sur l'HDL modifiée (2CEA pH = 10) conditions: $C_0=100$ mg/l, pH=5, dose d'argile = 1g/l	
Tableau A.2: Effet de concentration initial du cation de Cu^{2+} sur (m= 0.02 g, pH=5, V=50ml,)	

Liste d'abréviation

HDL	hydroxyde double lamellaire.
HDLm	hydroxyde double lamellaire modifiée.
CEC	La capacité échange cationique.
CEA	La capacité échange anionique.
D2EHPA	Bis (2-ethylhexyl) phosphate.
L	Langmuir.
DRX	La diffraction par Rayons X.
IRTF	La Spectroscopie Infrarouge à transformer de Fourier.
DRK	Dubinin-kaganer-Radushkevick.
Q_{ads}	La quantité adsorbée (mg/g).
C_i	La concentration initiale (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.
q_e	Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).
t	Temps (heures).
β	La constante de désorption (g /mg).
k_{int}	La constante de la diffusion intra particulaire (mg/g.min ^{0.5}).
q_{ads}	Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg.g ⁻¹).
q_m	Capacité d'adsorption à la saturation (mg.g-1) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide).
K_L	La constante de Langmuir.
n	Efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

β	Constata dépend de l'énergie de l'adsorption E (mg^2/kJ^2).
q_m	Capacité de saturation théorique (mole/g).
ε	Potentiel Polanyi (kJ/mol).
E	Energie d'activation.
$q_{e \text{ exp}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre expérimentaux (mg/g).
$q_{e \text{ cal}}$	Quantité adsorbée à l'équilibre calcule (mg/g).
K_{int}	La constante de la diffusion intra particulaire ($\text{mg}/\text{g} \cdot \text{min}^{0.5}$).
K_1	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (l/min).
K_2	Constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre (g/min. mg).
X	Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg).
L	Longueur d'onde du rayonnement en A° ($\lambda=1.5406$).
d	La distance interreticulaire entre les plans diffractants
θ	Angle de Bragg.

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 est la dégradation d'un écosystème par l'introduction, généralement humaine, de substances ou de radiations altérant de manière plus ou moins importante le fonctionnement de cet écosystème. Par extension, le mot désigne aussi parfois les conséquences de phénomènes géologiques comme une éruption volcanique.

Les activités industrielles ont contribué au développement des pays mais ils ont aussi générés plusieurs types de pollutions. Un grand nombre d'industries utilisent et rejettent des quantités importantes de métaux lourds, ce qui les rend une véritable menace pour l'environnement. Ces polluants ont un fort impact toxicologique sur nos sources hydriques. Parmi ces métaux toxiques, on peut citer : le plomb, le mercure, le chrome, le cadmium et l'arsenic. Les métaux lourds se caractérisent par leur persistance, leur toxicité et leur pouvoir d'accumulation dans le milieu naturel, et par conséquent la présence de ces derniers dans l'environnement peut être nuisible à plusieurs variétés d'espèces vivantes. Pour cela des recherches scientifiques ont été développées afin de minimiser leurs concentrations.

Plusieurs matériaux comme les zéolithes naturelles ou synthétiques, les tufs, le charbon actif et surtout les argiles sont utilisés pour traitement des eaux par adsorption.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc.).

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles modifiées par des molécules minérales ou organiques, désignées par complexes inorgano ou organo-argileux, qui ont été utilisées dans le traitement des effluents.

L'adsorption des métaux lourds a fait l'objet de plusieurs recherches . Dans ce cadre, nous avons essayé d'étudier le phénomène d'adsorption des ions Cu^{2+} par l'hydrotalcite de type Mg-Al modifiée par D2HPA.

Le travail présenté dans ce manuscrit, qui s'inscrit dans la continuité de nos précédents travaux, a pour centre d'intérêt principal la valorisation d'une argile marocaine abondante appartenant à la famille des phyllo silicates la pyrophyllite.

L'objectif de cette étude est de synthétiser l'hydroxyde double lamellaire de type Mg/Al dont le rapport est 2 modifié par D2EHPA et de tester leur efficacité d'éliminer des métaux lourds (Cu^{2+}).

La structure de notre mémoire est organisée comme suit :

Dans le chapitre I, nous présenterons la partie bibliographique sur l'hydroxyde double lamellaire, de leurs méthodes de synthèses et les caractéristiques de D2EHPA.

Le deuxième chapitre II, nous présenterons le protocole de synthèse et les différentes techniques de caractérisations (IFTR, DRX).

Et dans la troisième chapitre III : nous présentons les résultats obtenues, suivit par une application sur l'élimination du Cu^{2+} .

En fin, nous terminerons ce travail par une Conclusion générale.

Chapitre I :

Étude bibliographique

I. Partie A: Généralités sur le polluant :

I.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.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 procès 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 son tenterai d'utiliser plus et encore plus de matériels qui polluent les sources d'eau des lesquels nous [1].

I.3.Pollution par les métaux lourds :

I.3.1.Les effets sur l'environnement:

Les métaux lourds ont des effets néfastes sur tous les compartiments environnement aux

Les écosystèmes sont constitués de deux secteurs étroitement imbriqués qui déterminent leur structure, leur fonctionnement et leur évolution : [2].

- La nature des biotopes terrestres conditionne le comportement, le devenir, la biodisponibilité et donc les effets toxiques des métaux lourds, et influence considérablement la présence et l'activité des populations.
- La biocénose qui réunit l'ensemble des populations vivant au sein d'un même biotope selon un état d'équilibre dynamique faisant intervenir des relations nutritionnelles et énergétiques complexes entre elles et entre le biotope.

L'identification des dangers de métaux lourds s'appuie sur le test écotoxique logiques terrestres et aquatiques qui couvrent des populations de niveaux trophiques différents .Les essais réalisés sur des insectes pollinisateurs (*Apis mellifica*), des oiseaux (*coturnixjaponica* , *colinusvirginiatus*, *Anas platyrhynchos*) ou des mammifères estiment l'inhibition de la

germination, de la croissance des plantes ou de la reproduction des animaux. Ces effets atteignent l'homme à travers la chaîne alimentaire [3].

I.3.1.1. Contamination des sols:

Le sol est un support de nombreuses activités humaines (industrialisation, urbanisation, agriculture).

son rôle clef en matière d'environnement a été reconnu récemment :

Il intervient comme réacteur, récepteur, accumulateur et filtre des pollutions [4]. Le sol, comparativement l'air et à l'eau, est le milieu qui reçoit les plus grandes quantités d'éléments en traces produites par les activités industrielles et constitue un lieu réceptacle des métaux lourds.

Deux principaux types de pollutions anthropiques sont responsables de l'augmentation des flux de métaux :

La pollution atmosphérique (rejets urbains et industriels) et la pollution liée aux activités agricoles . Les conditions physico-chimiques de la majorité des sols cultivés (milieu oxydant, pH élevé, richesse en argile) sont propices à la fixation des métaux lourds dans les parties supérieures du sol liés à la fraction fine. Il y a donc un risque important d'entraînement, par ruissellement, particulièrement en cas d'orage sur un sol nu et pentu. En général, les sols argilo-limoneux fixent les métaux par adsorption ce qui n'est pas le cas pour les sols sablonneux[5]. Le pH joue également un rôle, lors du chaulage, le pH augmente et réduit la mobilité des métaux lourds [6].

I.3.1.2. Contamination de l'air:

Les principales sources de métaux dans l'air sont des sources fixes. De nombreux éléments se trouvent à l'état de traces dans des particules atmosphériques provenant de combustions à haute température, de fusions métallurgiques, des incinérateurs municipaux, des véhicules, etc. les effets biologiques, physiques et chimiques de ces particules sont fonction de la taille des particules, de leur concentration et de leur composition, le paramètre le plus effectif sur l'environnement étant la taille de ces particules. Dans l'air ambiant, on trouve de nombreux éléments, comme le plomb, le cadmium, le zinc, le cuivre, etc., dont la concentration est d'autant plus élevée que les particules sont fines [7].

I.3.1.3. Contamination de l'eau:

Il est assez difficile de prévoir l'évolution des métaux dans l'environnement, car ils peuvent subir un grand nombre de transformations (oxydation, réduction, complexations, etc.),

et de plus cette évolution dépend fortement du milieu. En effet, la migration des métaux lourds vers la nappe phréatique est fonction de nombreux paramètres qui sont :

- La forme chimique initiale du métal.
- La perméabilité du sol et du sous-sol.
- La porosité du sol.
- Le pH : dans un milieu acide, les métaux risquent de se solubiliser, alors que dans un milieu alcalin, ils peuvent former des hydroxides métalliques.
- L'activité biologique : certains micro-organismes ont la capacité d'intégrer des métaux, alors que d'autres les solubilisent par acidogènes.
- Le potentiel redox du sol .
- La composition minéralogique du sol:(complexations des métaux par les substances humiques).

Les principales sources de contamination de l'eau sont les suivantes : les eaux usées domestiques et industrielles, la production agricole, les polluants atmosphériques, les anciennes décharges, l'utilisation de substances dangereuses pour l'eau, la navigation, etc [8].

I.4.2. Les effets sur la santé:

Pour l'homme, la problématique des métaux lourds est majeure car elle affecte toutes les caractéristiques de la vie. En effet, la cellule est l'unité biologique fondamentale la plus petite or les métaux lourds peuvent entraîner sa dégénérescence. Certains d'entre eux sont cancérigènes, il peut donc y avoir atteinte de l'entité élémentaire de la vie.

Les métaux lourds peuvent entraîner chez l'homme des pathologies touchant à son intégrité physique et mentale. Il n'est alors plus capable de réagir et de s'adapter aux diverses situations.

Les métaux lourds peuvent s'accumuler au sein de l'organisme et donc perturber son organisation interne. Certains d'entre eux ont des effets tératogènes et d'autres peuvent entraîner des troubles de la fécondité. Comme nous le voyons donc, chaque fonction fondamentale et vitale de l'homme est mise en danger par la présence des métaux lourds dans son environnement. [9]

I. Partie B: Généralités sur les métaux lourds :

I.1.Introduction:

Les métaux lourds sont les éléments métalliques naturels dont la masse volumique dépasse 5g/ml. 59 éléments du tableau périodique sont classés métaux lourds. 17 entre eux sont considérés comme très toxiques mais 13 sont classés polluants prioritaires, ce sont: antimoine, arsenic, béryllium, cadmium, chrome, cuivre, plomb, mercure, nickel, sélénium, argent, thallium et zinc.

Les principaux métaux rejetés par l'industrie des traitements de surfaces sont: le nickel, le cobalt, le cuivre, le zinc, le fer et le chrome[10].

I.2.Cuivre :

I.2.1.Généralités et sources:

Le cuivre est un élément chimique de symbole Cu de numéro atomique 29. Sa masse molaire est de 63,546 g. mol⁻¹, il fond vers 1080 °C et il bout vers 2565 °C et sa densité est de 8,9 à 20 °C.

Métal de couleur rougeâtre, il possède une haute conductivité thermique et électrique à température ambiante, Le cuivre est un des rares métaux qui existe à l'état natif. L'occurrence du cuivre natif est cependant assez faible (Hurlbut Jr. et Klein, 1982). Cu est moyennement abondant dans la croûte terrestre pour être un métal lourd (Wedepohl, 1995) ; Il est présent dans la nature sous forme sulfurés comme la covellite (CuS), le chalcocite (Cu₂S), la chalcopyrite (CuFeS₂) et la bornite (Cu₃FS₃) ou oxydé sous forme melchite [CuCO₃(OH)₂], le chrysocolle [CuSiO₃.H₂O] et la chalcantile [CuSO₄.H₂O]. C'est un métal qui est beaucoup cuisine, des chaudières, des échangeurs fabrication de toitures, les canalisations des eaux et de gaz en raison de sa résistance à la corrosion. Il est aussi utilisé dans la fabrication des câbles électriques.

Ces dernières années, la production du cuivre a augmenté d'une manière vertigineuse grâce à ses caractéristiques mécaniques, chimiques et électriques. De ce fait, des quantités de cuivre ont augmenté dans l'environnement en polluant les eaux, le sol et l'air les composés. Solubles du cuivre forment la plus grande menace pour la santé humaine.

On trouve des seuils critiques de concentration en cuivre dans nos aliments, dans les eaux potables et dans l'air que nous respirons.

Les modèles chimiques pour les eaux naturelles montrent que Cu reste à l'état d'ion (2+). Jusqu'à un pH de 6 unités. Pour la plupart des eaux neutres, Cu(CO₃)₂²⁻ et CuCO₃⁰ sont également importants (Millero, 1975), le second est plus important entre pH 7 et 8 (Fig. I.1).

Ensuite, à pH au-dessus de 8 le complexe de dihydroxide de cuivre (2+) prédomine, Le cuivre forme aussi plusieurs complexe Save des ligans organiques (Calendre, 2003).

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé, étant donné que des pièces datant de 8700 avant J.-C. ont été trouvées. En 2004, la production mondiale de cuivre est de 16.015 millions de tonnes. Les principaux producteurs sont le Chili (37.3%), les États-Unis (8%, dont 62 % en Arizona), le Pérou (7.1%) et l'Indonésie (5.7%). En Europe, le principal producteur est la Pologne avec 585 000 t an⁻¹(anonyme, 2007)[10].

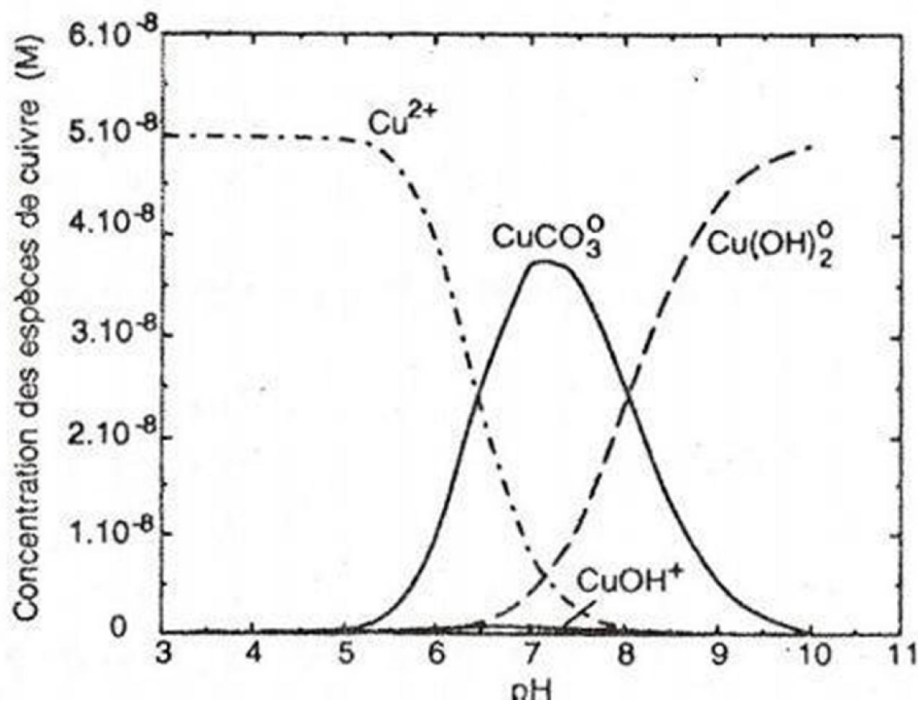


Figure I.1:Spéciation du Cuivre dans des eaux [10].

I.3.Effets de cuivre sur la santé :

- Effet irritant par inhalation, allergie par contact.
- Lésion du foie par voie orale sur période longue [11].

I. Partie C : Les argiles :

I.1. Introduction :

Le nom d'argile vient du grec (Argos) blanc, il sert à désigner un matériau de couleur blanchâtre, utilisé de mémoire d'homme en poterie et dans certaines industries vestimentaires, en raison de ses propriétés adsorbants et de ces qualités plastiques.

Les argiles sont parmi les minéraux les plus communs sur la terre, elles sont utilisées à des fins différentes.

En général, il existe deux grands types d'argiles :

- le Kaolin.
- les argiles gonflantes.

Ces dernières sont appelées ainsi, en raison de leurs contenances en eau structurale, qui varie en fonction de l'état d'hydratation de l'argile [12].

Parmi elles on distingue 2 types :

1. les argiles cationiques.
2. les argiles anioniques.

Les argiles cationiques sont très répandues dans la nature, telles que les phyllo silicates d'octaédriques.

Les argiles anioniques existent rarement en nature. Mais elles sont facilement synthétisées au laboratoire, et représentent les mêmes caractéristiques que les argiles cationiques. Les argiles cationiques ont trouvé beaucoup d'application dans divers domaines. La bibliographie est très riche dans ce domaine [13].

I.2. les argiles non gonflent (kaolin) :

I.2.1. 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[14].

La capacité échange cationique (CEC) des kaolinites est très faible, comprise en général entre 3 et 15 $m_{eq}/100 \text{ g}$, 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 [15].

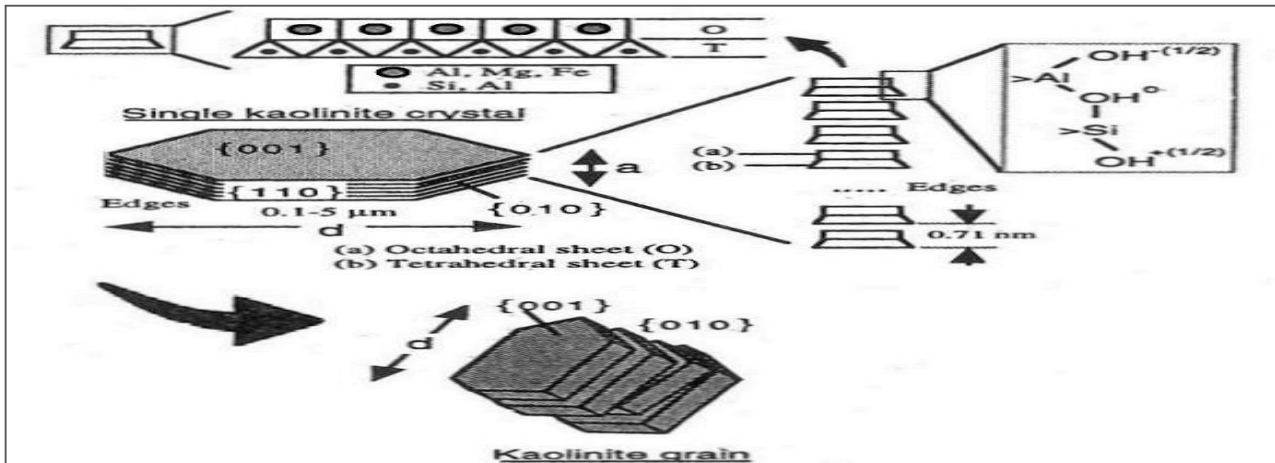


Figure I.2: Structure d'une cristallite de kaolinite et d'un grain de kaolinite.

I.3.les argiles gonflent :

I.3.1.les argiles gonflent cationiques :

Les argiles cationiques sont plus répandues dans la nature. D'un point de vue géologique, l'argile cationique 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:

Les minéraux fibreux qui sont des espèces à pseudo feuillets, par exemples les palygorskites (attapulgite) et les sépiolites.

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 (dioutrioctaédrique). Selon la séquence d'empilement des couches tétra étriques 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) [16 ,17].

I.3.2. argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires HDL) :

I.3.2.1. Formule chimique et structure des (HDL) :

La structure d'un (HDL) est constituée d'un empilement de feuillets de type bruite (M^{II}, M^{III}) (OH)₂ formés d'octaèdres (M^{II}, M^{III}) (OH)₆ à arêtes communes [18].

Ces octaèdres sont formés par un cation au centre et six atomes d'oxygène ou groupement hydroxyles ainsi la couche octaédrique est formée par l'association de plusieurs octaèdres sur un plan.

L'espace qui sépare les deux feuillets s'appelle espace inter lamellaire ou inter foliaire, il contient des anions (figure I.3).

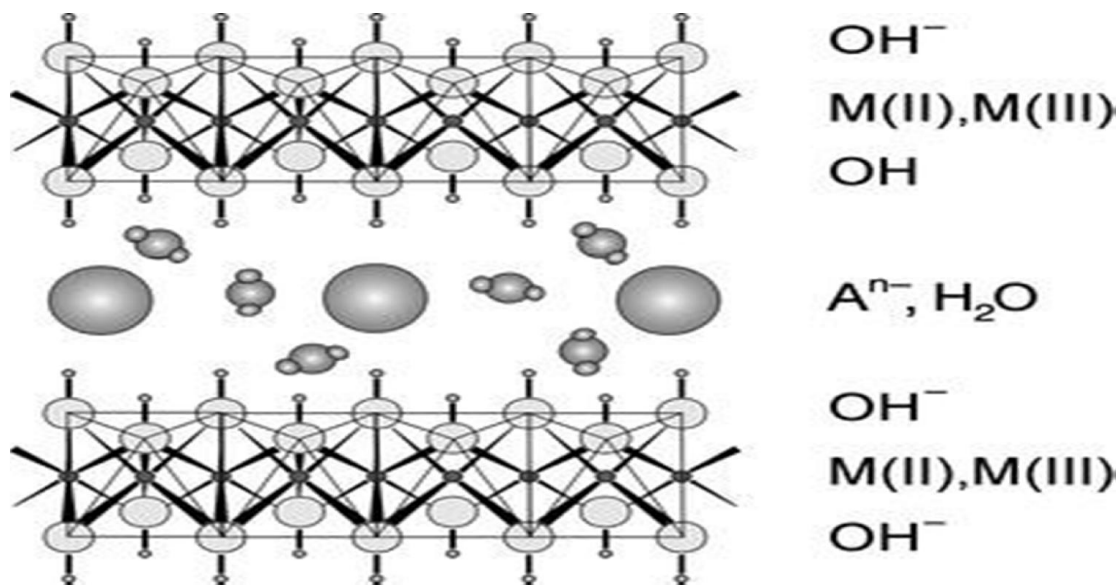
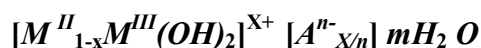


Figure. I.3:répartition des ions dans les feuillets de HDL.

D'une façon générale, les argiles anioniques présentent la formule chimique suivante [19]:



M^{II} et M^{III} : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.

A^{n-} : représente l'anion compensateur intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire,

Les anions compensateurs les plus souvent rencontrés sont: Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} [20,21] et le plus commun c'est l'anion CO_3^{2-} [20, 22,23].

Pour l'hydroxalcalite de type Mg - Al - CO_3^{2-} les anions font une expansion du paramètre C de 4.8 \AA pour la brucite à 7.8 \AA pour les (HDL)[24].

n: la charge d'anion.

m: le nombre de molécule d'eau avec $m=1-\frac{3}{x}$ [25].

x : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est définie comme $x=\frac{M^{II}}{M^{II}+M^{III}}$

la valeur de x est généralement comprise entre $0.14 - 0.5$ [21], pour les HDL de type Mg - Al, la valeur de x varie de $0.20 - 0.34$ [26] .

R :est le rapport molaire des cations $R=\frac{M^{II}}{M^{III}}$ qui varie généralement entre 1 et 5 et pour le HDL de type Mg - Al, ce rapport varie de 1.7 à 4 dont $x = \frac{1}{1+R}$ [27,28].

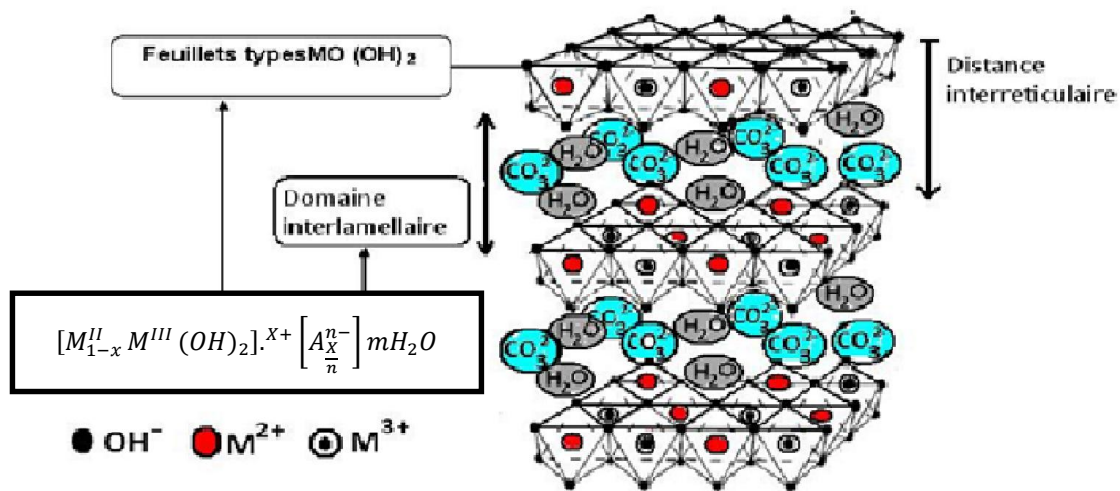


Figure. I.4:Empilement d'un (HDL) [29].

Dans les hydroxydes doubles lamellaires, une fraction du métal divalent est substituée par un métal trivalent, générant ainsi une charge positive. Cet excès de charge est neutralisé par la formation d'une structure lamellaire dans laquelle les couches positives ordonnées sont séparées les unes des autres par une couche désordonnée constituée d'anions et de molécules d'eau. La structure résultante possède donc des couches positives et négatives qui s'alternent (figure I.3). L'électro neutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables (A^{n-}) accompagnés par des molécules d'eau ($m H_2O$) [23].

La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène

s'établissant entre les molécules d'eau, les anions inter lamellaires et les groupements hydroxyles des feuillettes. Elles sont généralement plus fortes que les forces de cohésion entre feuillettes [28].

a- Le feuillet : nature de M^{II} et M^{III} :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillettes des HDL. Les feuillettes les plus couramment synthétisées sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle [30]. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés [31,32].

Métaux divalents : Zn^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Fe^{+2} , Ca^{+2} , ...

Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , ...

La composition chimique des feuillettes, leurs paramètres cristallographiques et leurs symétries [20].

Tableau I.1: Composition, paramètres cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques [19].

<i>Symétrie</i>	<i>c (nm)</i>	<i>a (nm)</i>	<i>Composition chimique</i>	<i>Mineral</i>
3R	2.281	0.3054	$Mg_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Hydrotalcite
2H	1.56	0.310	$Mg_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Manasseite
3R	2.341	0.3109	$Mg_6 Fe_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Pyroaurite
2H	1.561	0.3113	$Mg_6 Fe_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Sjogrenite
3R	2.34	0.310	$Mg_6 Cr_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Stichtite
2H	1.56	0.310	$Mg_6 Cr_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Barbertonite
3R	2.259	0.3025	$Ni_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Takovite
3R	2.305	0.3081	$Ni_6 Fe_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Reevesite
3R	2.292	0.3046	$Mg_6 Al_2(OH)_{16} CO_3 \cdot 4H_2O$	Meixnerite
3R	3.75	0.312	$Mg_{10} Fe_2(OH)_{24} CO_3 \cdot 2H_2O$	Coalingite

b- L'espace inter feuille :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [33,34].

L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [35]:

- nions impels: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^{2-} ,[35]
- halo complexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{-2}$
- cyano complexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- oxo complexes: $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- ligands macro cycliques: metal oporphyrines, metal ophtalocyanines...
- oxo métallates: chromate, vanadate, molybdate...
- hétéro polyoxo metalates: $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylateet
- polyacrylate, sulfona teacrylate et polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuillet ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [35].

I.3.2.2.Calcination :

La calcination des phases (*HDL*) conduit à leurs déshydratations puis à leurs dés hydroxylation qui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent généralement sous forme de l'oxyde du métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures justes supérieures aux dés hydroxylation des (*LDH*). On obtient alors un mélange divisé

d'oxydes des métaux divalent et trivalent; il a été dans certains cas mis en évidence l'existence d'une phase de type spinelle mal organisée plus riche en métal divalent que celle cristallisant à température élevée. La grande variété de mélanges d'oxydes qu'il est possible d'obtenir ainsi présente un potentiel d'applications intéressant (reconstruction, catalyse, céramiques,...) [36].

I.3.2.3.Méthodes de synthèses des (HDL) :

Il existe plusieurs méthodes de synthèse : la coprecipitation à pH constant ou variable, l'échange anionique, qui sont les plus utilisés et la reconstruction de la structure calcinée qui est moins courante [24].

a- Coprecipitation directe :

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un HDL. La synthèse des HDL par coprecipitation a été rapportée par Feithnecht (1941) [37] et Gastuche et al (1967) [38].

Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates [20].

Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [30,23].

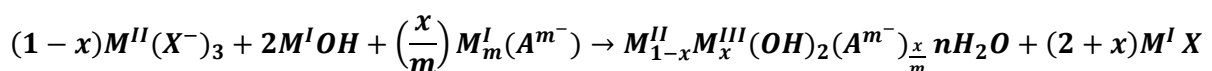
Ainsi que d'autres conditions interviennent à la synthèse par coprecipitation, qui sont la vitesse de l'addition, le pH de la suspension formé, la vitesse d'agitation et la température du mélange. [39,40].

L'avantage particulier de la méthode de coprecipitation est qu'elle tient compte du contrôle précis de la densité de charge (le rapport $\frac{M^{II}}{M^{III}}$) au sein des feuilletts d'hydroxyde.

Afin d'assurer la précipitation simultanée des cations de la matrice, il est nécessaire d'exécuter la synthèse à un pH auquel les hydroxydes de M^{II} et M^{III} précipitent . Pour rassurer cela, il est nécessaire de contrôler le pH et le rapport $\frac{M^{II}}{M^{III}}$ dans la solution initiale.

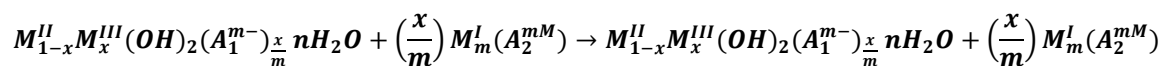
Sans contrôle de pH , formation des phases d'impuretés $M^{II} (OH)_2$ et ou $M^{III} (OH)_3$ et par conséquent un HDL probablement avec un rapport $\frac{M^{II}}{M^{III}}$ indésirable [41].

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :



b - L'échange anionique :

On utilise ici une des principales propriétés des HDL (figure I.3). La réaction d'échange est une réaction topo tactique, c'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillettes est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillettes sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un *HDL* précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO_2 de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement [42] selon la réaction suivante :



Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [36].

Cette affinité diminue en effet dans la série :

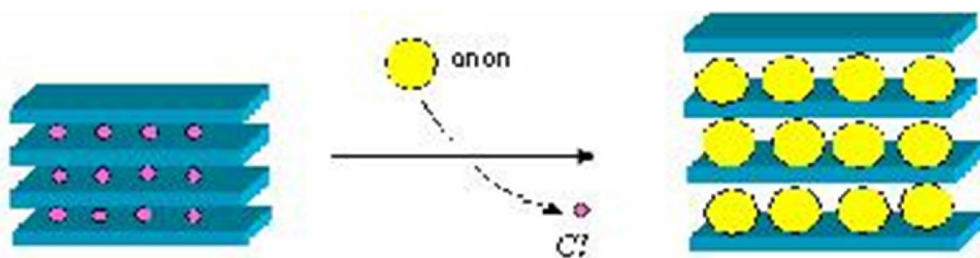


Figure I.5:Principe de la méthode d'échange anionique [36].

c - Reconstruction :

Les *HDL* 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 de mémoire » des *HDL*.

Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂, se recombinent pour former une nouvelle phase HDL (figure I.4) [33].

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par :

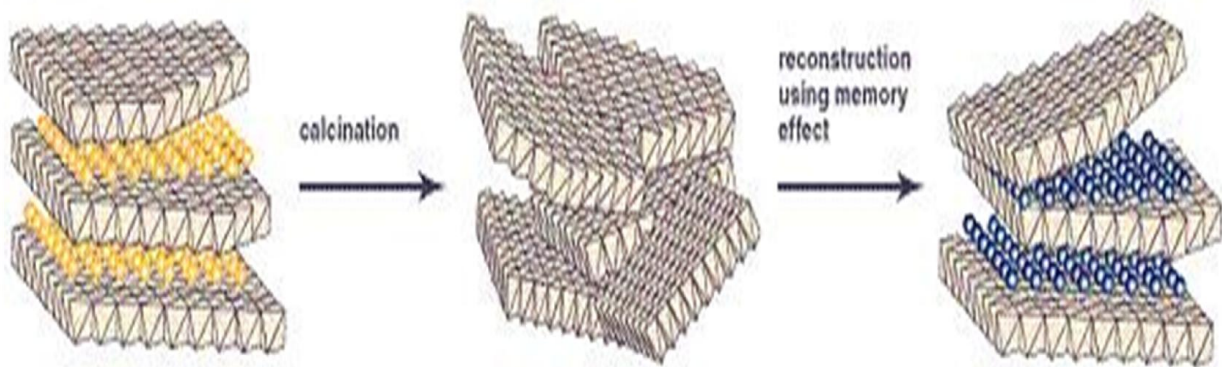
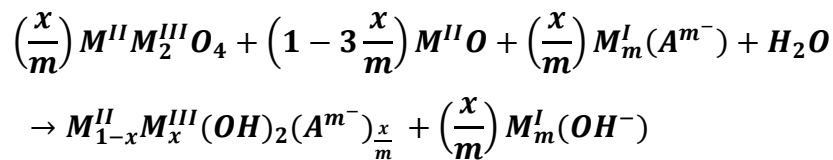


Figure .I.6: Principe de la reconstruction (effet de mémoire)[33].

I.3.2.4. Propriétés des HDL :

Pour définir un HDL de façon la plus complète possible, il faut connaître plusieurs propriétés essentielles :

a - Capacité d'échange anionique (CEA) :

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles [41] exprimée en (m_{eq} / 100g) Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique »(CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 m mol / g[36]. Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire x [19].

b- Porosité et surface spécifique :

La porosité et la surface spécifique des (HDL) sont des paramètres très importants, les (HDL) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre 50 – 80 m²/ g pour les (HDL) non calcinés, alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinés [36].

I.3.3. Les différentes applications des HDL s :

Depuis quelques années les matériaux lamellaires ont fait l'objet de nombreuses recherches et d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échanges anioniques, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leur utilisation en catalyse hétérogène (Ziegler Natta, complexe), absorbants, catalyseurs (hydrogénation, polymérisation, formation de CH₄), à l'échelle industrielle (tamis moléculaires, échangeurs d'ions), et leurs applications [36].

I.4. Les argiles modifiées (organophile) :

Certains auteurs se sont intéressés particulièrement aux HDLs organophiles. Par un processus d'échange anionique ils insèrent dans les espaces interfoliaires de l'HDL un tensioactif anionique, le plus souvent le dodécylsulfonate de sodium (SDS) ou le dodécyl benzène sulfonâtes de sodium (SDBS). Cette modification, comme pour les argiles cationiques, change la surface de L'HDL de surface hydrophile et organophobe en une surface hydrophobe et organophile. Cette modification réduit sensiblement la surface spécifique des HDLs, mais améliore de beaucoup l'adsorption de certains colorants et des chlorophénols (You et al., 2002(b); Wang et al., 2005 ; Bouraada et al., 2008 ; Bouraada et al., 2009 ; Shen et al, 2010; Chuang et al, 2010). [43]

Nous avons étudié synthétisé un organophile de type Mg-Al-D₂EHPA par la méthode de ré construction.

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. I.united states environmental protection agency and environment Canada, 2007.state of the great lakes 2007 highlights.

[2] **G, L NOURI, O HAMDAOUI, M CHIHA.** Kinetics and equilibrium study for sorption of cadmium (II) ions from aqueous phase by eucalyptus bark. Journal of Hazardous materials, Volume 152, Page 148-158, Issue 1, 21 March 2008.

[3] **J.BERTHELIN.PAUL-HENRI BOURRELIER.** Contamination des sols par les éléments en traces : les risques et leur gestion. Académie des sciences. Rappel n°42. Technique et documentation, 1998.

[4] **ROBERT N, JUSTE C.** Enjeux environnementaux et industriels- Dynamiques des éléments traces dans l'écosystème sol. In : spéciation des métaux dans le sol, les cahiers du club Crin, Paris, (1999) p 15-37.

[5] **A. KABATA-PENDIAS, H. PENDIAS.** Trace elements in soils and plants. London (UK) CRC (1992) Press, 2nd Ed.

[6] **G. CHAPMAN.** Toxicological considerations of heavy metals in the aquatic environment, In toxic materials in the aquatic environment. Oregon State University, WRI, Corvallis, OR, 1978.

[7] **D.J.MITCHELL, S.R.WILD ET K.C JONES.** Arrested municipal solid waste incinerator fly ash as a source of heavy metals to the UK environnement (1992).

[8] **L. FISHBEIN.** Sources, transports and alterations of metal compounds: an overview. I. arsenic, beryllium, cadmium, chromium and nickel (1981).

[9] **Recherche google.** La pollution par les métaux lourds. <http://crdp.ac-amiens.fr/enviro/air/air-maj3-p3-1.htm>. 5 mai 2006.

[10] **L .GALSOMIES,** Retombées atmosphériques des métaux en France : estimation par dosage dans les mousses ; ADEME édition (1999).

[11] **AMIROCHEL,** 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 P 22 ;(2011).

[12] **S. ADOUCHES,** Utilisation des biomatériaux dans le traitement des eaux ; Thèse de doctorat ; Université mouloud mammeri de Tizi-Ouzou P 09-10 ; 2013.

- [13] **S. Caillere, S. Henin, M. Rautreau**, Minéralogie des argiles, tome 1 Masson. Paris (1982).
- [14] **M. Koneshloo**, Caractérisation, estimation et valorisation de gisements d'argiles kaoliniques du bassin des charentes- école nationale supérieure des mines de paris, 2007, p15-20.
- [15] **L. Comparon**, Etude expérimentale des propriétés électriques et diélectriques des matériaux argileux consolidés- thèse doctorat- institut de physique du globe de paris brgm- 2005- p25.
- [16] **K. Charradi**, 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.
- [17] **R. Mostarih**, Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: étude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique- thèse doctorat- université blaise pascal- 2006- P 12 .13.23, ahydrotalcite-like. (1999).
- [18] **E. L. Crepaldi, J. B. Valim**, Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. Quimica Nova. 21(1998) 300-311.
- [19] **A. Vaccari**, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Catal. Today 41 (1998) 53–71.
- [20] **C. Vaysse**, Thèse de doctorat, « Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxo métallates (Mo, W) ou acrylate intercalés ». Université Bordeaux I, (2001).
- [21] **M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly**, Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. Inorg. Chem. 29 (1990) 5201-5207.
- [22] **F. Sels, E. D. DeMvos, A. P. Jacobs**, Hydrotalcite -like anionic clays in organic reactions .Catalysis. Reviews. 43 (2001).
- [23] **S. Miyata, A. Okada**, Synthesis of hydrotalcite like compounds and their physico-chemicals properties the systems $Mg^{+2} - Al^{3+} - SO_4^{-2}$ and $Mg^{+2} - Al^{3+} - CrO_4^{-2}$. Clays . Clay Miner 25 P14-18(1977) .
- [24] **V. Rives and M. A. Ulibarri**, Coord. Chem. Rev., 181 (1999) 61.
- [25] **H. Y. Zhu**, Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. War with townsend. Individual Inquiry (2001).
- [26] **W. T. Reichle**, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). Solid State Ionics 22 (1986) 135–141.
- [27] **F. Cavani, F. Trifiro, A. Vaccari**, Hydrotalcite-type anionic clays: Preparation, properties and applications. Catal. Today 11 (1991) 173–301.

- [28] **H. T. Zhao, G. F. Vance**, Selectivity and molecular serving effects of organic compounds on the intercalation of β -cyclodextrin and layered double hydroxide. *Clays Clay*.
- [29] **H. Tamura, J. Chiba, M. Ito, S. Takeda, S. Kikkawa, Y. Mawatari, M. Tabata, J. of coll and Inter. sci.**, 300 (2006) 648-654 .
- [30] **Y. You, H. Zhao, G.F. Vance**, Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide. *Applied Clay Science* 21 (2002) 217– 226.
- [31] **T. Chafia**, Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , Mémoire de magister , UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF universiteferhatabbas – setif, 2010, P14-16.
- [32] **A.M. Fogg, A. Freij, & G.M. Parkinson**, Chemical structure and properties of plasmopolymerized maleic anhydride films'. *Chem. Mater.* 14 (2002) 232.
- [33] **S. A. Solin, D. R. Hines, G. T. Seidler and M. M. J. Treacy, J. Phys. Chem. Solids**, 57 (1996) 1043.
- [34] **M. Khaldi, M. Badreddine, A. Legrouri, M. Chaouch, A. Barroug, A. De Roy and J. P Besse.**, *Mat. Res. Bull.* 33 (1998) 1835.
- [35] **M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly**, Ion-exchange reactions of layered double hydroxides. *Inorg. Chem.* 29 (1990) 5201-5207.
- [36] **T. Kameda, Yochioka, T., Uchida**, New treatment methods for waste water containing chloride ion using magnesium-aluminium oxide. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* 75 (2002) 595.
- [37] **W. Feitknecht.** *Helv. Chim. Acta.* 25 (1942) 555.
- [38] **G. Brown, & M.C. Gastuch**, Mixed Magnesium- Aluminium hydroxyl des. I structure and structural chemistry of synthetic hydroxyl carbonates and related minerals and compounds. *Clays Minerals.* 7 (1967) 193.
- [39] **S. Newman, W. Jones, Synthesis**, characterization and application of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry.* 22 (2001) 105-115.
- [40] **E. L. Crepaldi, J. B. Valim**, Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica Nova.* 21 (1998) 300-311.
- [41] **Q. TAO, Y. Zhanga, X. Zhanga, P. Yuan, Hongping He**, Synthesis and characterization of layered double hydroxides with a high aspect ratio. *Journal of Solid State Chemistry* 179 (2006) 708–715.

[42] **A. De Roy, C. Forano, K. El Malki, et, J. P. Besse.** Anionic Clays : Trends in pillaring chemistry ; ocelli M.L. and Robson, H. E Synthesis of micro porous Material', 1. ed., New York, Van Nostrand Reinhold.2 (1992) 108-169.

[43] **H. ZAGHOUANE, BOUDIAF,** préparation et caractérisation de matériaux base d'argile algérienne. Application l'adsorption de polluants organiques, docteur, université Ferhat Abbas de Sétif (Algérie), 2011, P 33.

Chapitre II:
Synthèses des argiles
anioniques et Techniques
de caractérisations

II.1. Préparation des argiles anioniques :

Les LDH_s peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la coprécipitation de deux sels de Mg²⁺ et Al³⁺ et d'une solution basique de NaOH et de Na₂CO₃ selon la méthode décrite dans la littérature [1, 2].

Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés est réalisée à pH constant égale à 10. Généralement cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés. C'est pour cette raison qu'on a recours à la synthèse aux pH variables.

A 200 ml d'une solution de Mg(Cl)₂·6H₂O de concentration 0.666 M et de Al(Cl)₃·6H₂O de concentration 0.333 M est ajoutée une solution de NaOH de concentration 2M et de Na₂CO₃ de concentration 2M dissous dans 200 ml d'eau distillée. Pour les faibles pH on prend la solution de NaOH de concentration 1M.

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6h à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu à 10 pendant toute la procédure [3].

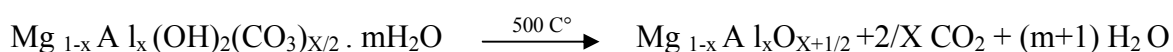
Le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) est mis dans un bain marie à 65°C sous agitation pendant 18 h pour avoir une meilleure cristallisation.

Enfin le précipité obtenu a été lavage plusieurs fois pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium (test négatif au chlorure). Après purification, l'échantillon a été séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

A chaque pH la préparation de l'hydrotalcite est la même. La réaction qui a lieu pendant la formation de notre HDL est :



La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 5h pour améliorer les propriétés structurales et les propriétés d'échanges anioniques selon l'équation suivante : [4]



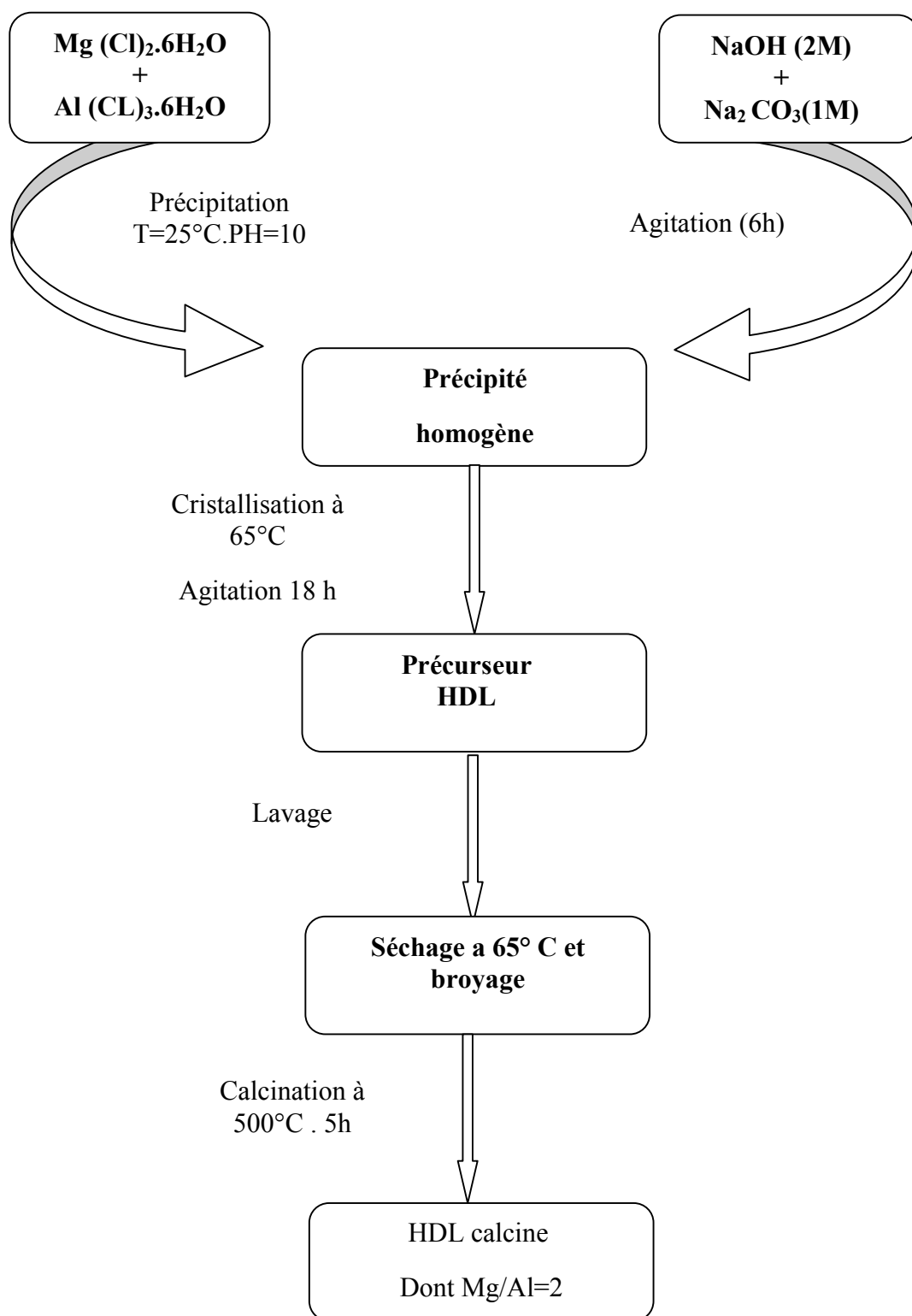


Figure II.1:Schéma montrant les étapes de la synthèse de $Mg-Al-CO_3^{-2}$.

II.2.Préparation des argiles modifiées:

Les LDHs calciné est ajouté à une solution de tensioactif (D₂EHPA) dont le rapport solide/solution (1g/50ml) la concentration de tension actif aller de (0.5 – 3CEA) pour les valeurs des pH = 9.3, 10 et 12.le pH est ajusté par une solution de lavé NH₄OH (0.1M) ,les mélange est agite pendant 18h en milieu azoté , En suite le lavé plusieurs fois et en fin séché à température de 65°C.le surnagent est analysé pour déterminer la quantité Intercalée.

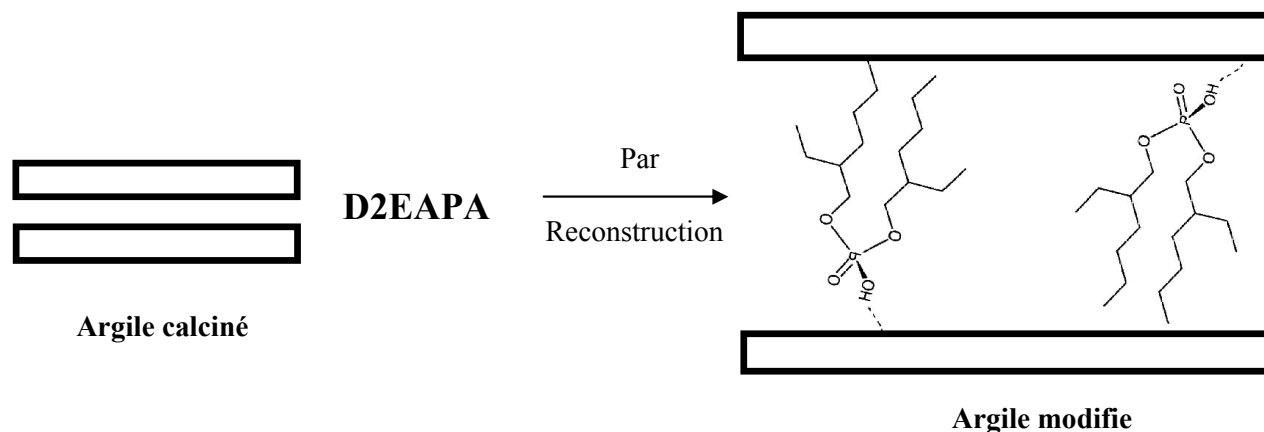


Figure II.2: Synthèse de HDL modifiée par la méthode de reconstruction

Les résultats des différents pH ont été présentés sur la courbe:

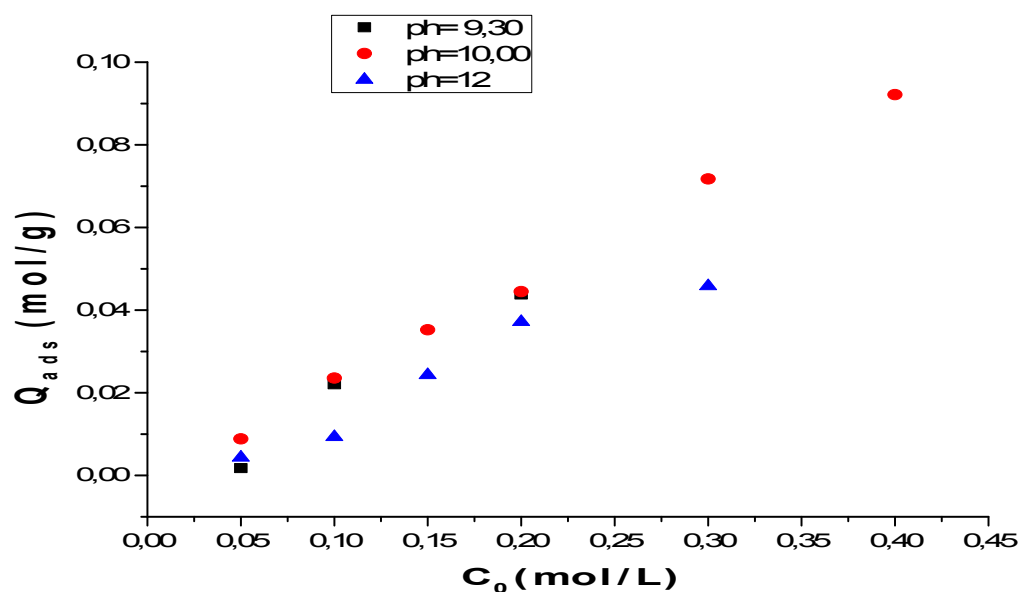


Figure II.3: Isotherme d'absorption de D2HPA par L'argile calcinée.

D'après la courbe, à constate que la meilleure intercalation se fait à concentration de $C_0=0.2 \text{ mol/l}$ à $\text{ph}=10$.

$$Q_{\text{ads}} = \frac{(C_0 - C_e) V}{m} \dots\dots\dots \text{II. 1}$$

Q_{ads}: La quantité adsorbée (mole/g).

C₀: La concentration initiale de la solution du phosphate (mol/l).

C_e: La concentration résiduelle à l'équilibre (mol/l).

V: Le volume de la solution (L).

m: La masse de l'adsorbant (g).

Dans le tableau ci-dessous, nous consignons les valeurs de Q_{ads} et C_e des différentes isothermes.

Tableau II.1: Quantité d'adsorption de phosphate différente concentration et pH.

Concentrations		0.5	1	1.5	2	3	4
pH		CEA	CEA	CEA	CEA	CEA	CEA
	$C_0(\text{mol/L})$	0.05	0.1	0.15	0.2	0.3	0.4
pH= 9.30	$C_e(\text{mol/L})$	0.0429	0.0118	-	0.0248	-	-
	$Q_{\text{ads}}(\text{mol/g})$	0,0017	0.0220	-	0,0437	-	-
pH=10	$C_e(\text{mol/L})$	0.0145	0.0057	0.0090	0.0220	0.0129	0.0314
	$Q_{\text{ads}}(\text{mol/g})$	0.0088	0.0235	0.0352	0.0444	0.0717	0.0921
pH=12	$C_e(\text{mol/L})$	0.0325	0.0627	0.0527	0.0512	0.0512	-
	$Q_{\text{ads}}(\text{mol/g})$	0.0043	0.0093	0.0243	0.0371	0,0458	-

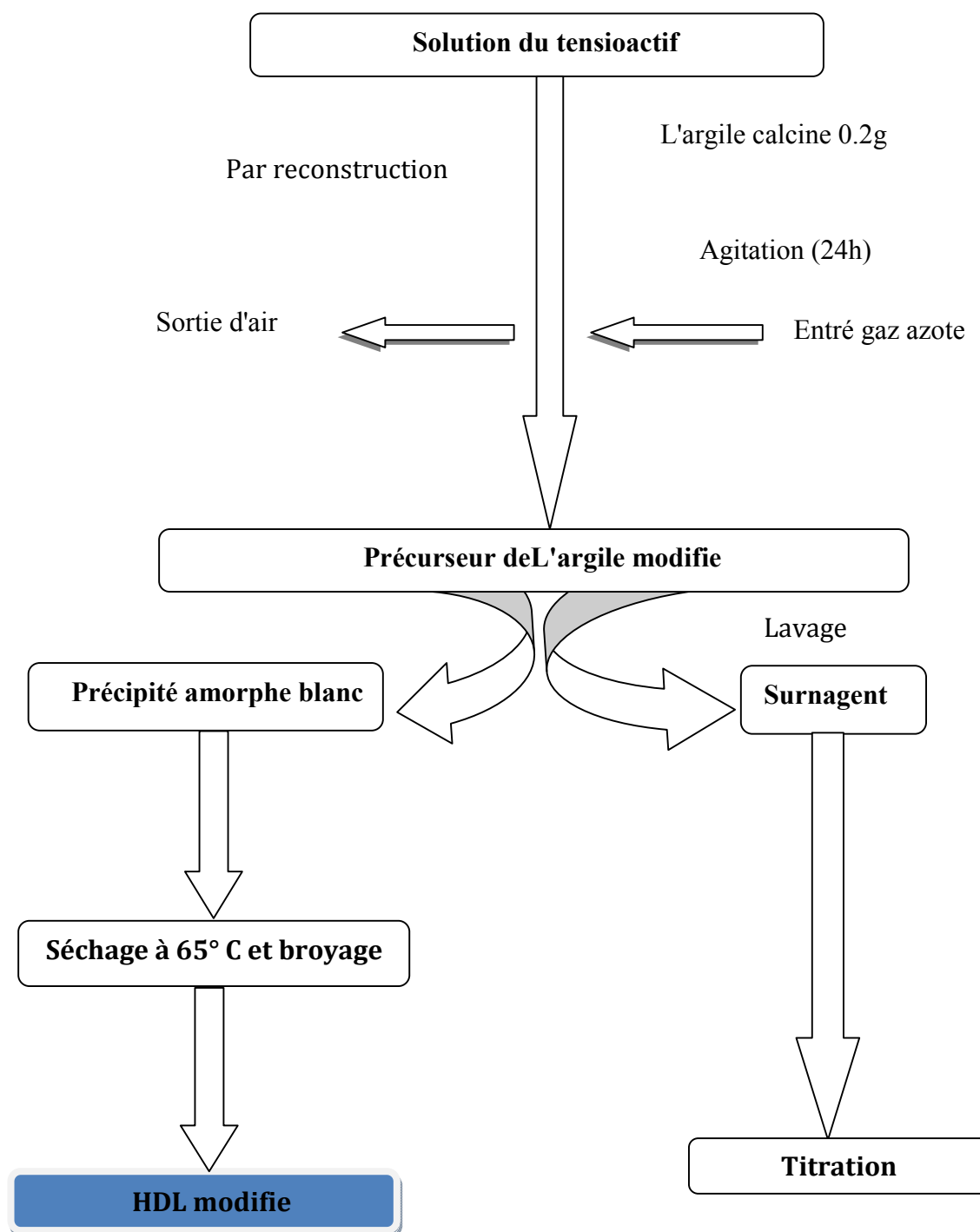


Figure II.4: Schéma montrant les étapes de la synthèse d'argile modifiée.

II.3.Méthodes de caractérisation:

Afin de connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, divers techniques ont été combinées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace inter lamellaire.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractérisées nos échantillons sont : la diffraction par Rayons X (DRX), la Spectroscopie Infra Rouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.3.1.La diffraction des rayons X:

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un Diffractomètre PANalytical X'Pert High Score qui opère à 40 kV et 30 mA avec une radiation $\text{CuK}\alpha$. Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta \dots\dots\dots \text{II.2}$$

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

d : La distance interarticulaire 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 65° .

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X. [5,6]

II.3.2.Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTF) :

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 [7].

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 avec bromure de potassium (KBr) sous forme de pastille [8].

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 réfléchie 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. [9]

II.4. Protocoles d'élimination des cuivres :

Dans cette partie, nous allons présenter l'élimination des cations Cu^{2+} présents dans l'eau par les argiles modifiées Mg-Al-D2EHP. Dans cet manuscrite on a examiné les paramètres :

Le temps de contact. L'effet de la concentration initiale.

Avant l'étude de ces paramètres, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage en utilisant la spectroscopie d'absorption atomique.

II.4.1. Spectrométrie d'absorption atomique:

L'absorption atomique est un processus qui se produit lorsqu'un atome appartenant à l'état fondamental passe à l'état excité par l'absorption d'une énergie, sous la forme d'un rayonnement électromagnétique, qui correspond à une longueur d'onde spécifique. Le spectre d'absorption atomique d'un élément est constitué d'une série de raies de résonance, toutes originaires de l'état électronique fondamentale et finissent dans différents états excités. En général, la raie de la transition entre l'état fondamental et le premier état excité définit la plus forte capacité d'absorption, et c'est la raie habituellement utilisée. Les transitions entre l'état fondamental et l'état excité se produisent uniquement lorsque le

rayonnement incident, provenant d'une source lumineuse, est exactement égale à la fréquence d'une transition spécifique. Une partie de l'énergie de la radiation incidente I_0 est absorbée. Le rayonnement émis est donné par I .

$$I=I_0 e^{-(\epsilon l)} \dots\dots\dots II.3$$

Où ϵ est le coefficient d'absorption de l'élément à analyser et l est la longueur du trajet horizontal du rayonnement à travers la chambre d'absorption. [10].

II.4.2.Préparation de la solution aqueuse :

La solution mère du sulfate de cuivre, de concentration massique de 1000 mg/l en Cu^{2+} , est préparée en faisant dissoudre dans un litre d'eau distillée massique de sulfate de cuivre ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$, $M = 249.6$ g/mole).

II.4.3.Courbe d'étalonnage:

À partir de la solution mère, on prépare différentes solutions couvrant la gamme des concentrations de 2 à 100 mg/L du cation cuivre, avec des valeurs de pH initial de (5).

Des ions Cu^{2+} ont été réalisés sur appareil d'absorption atomique à l'université de Amarthligie. Les concentrations sont variées entre (0 mg à 40 mg) les résultats sont présentés dans la Figure (A.11) annexe.

II.4.4.Cinétique d'adsorption (temps de contact):

Les études concernant la cinétique d'adsorption ont été menées à température ambiante. Les solutions de cuivre de concentration de 100 mg/l ont été préparées avec des valeurs de pH initial de 5. Les mesures sont effectuées à différents temps de contact de 2 min à 400 min. Chaque échantillon est filtré avant d'être analysé.

II.4.4.1.Modélisation de la cinétique d'adsorption:

La modélisation de la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} a été faite en utilisant des équations cinétiques du pseudo-premier ordre (modèle Langergren) et du pseudo second ordre.

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 quantité q_t adsorbée à cet instant et que l'adsorption est réversible. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La loi de vitesse s'écrit:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots \text{II.4}$$

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 (II.4) donne [11] :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \dots \dots \dots \text{II.5}$$

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. Ils ter présenté par la formule suivante:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \dots \dots \dots \text{II.6}$$

Avec :

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

$$V = K_2 \cdot q_e^2 \dots \dots \dots \text{II.7}$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \dots \dots \dots \text{II.8}$$

La représentation $\frac{t}{q_t} = f(t)$ où $\frac{t}{q_e}$ est la p ente e $t \frac{1}{k_2 q_e^2}$ 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 [12,13].

c) Modèle de la diffusion intraparticulaire :

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de la masse externe ou la diffusion intraparticulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intraparticulaire lors de l'adsorption. L'équation la plus utilisée est celle donnée par [14]:

$$q^t = K_{int}t^{1/2} + C_i \dots \dots \dots \text{II.9}$$

Où :

K_{int} : est la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg /g/ min^{1/2}).

C_i : est l'ordonnée à l'origine (mg/g).

Il représente l'effet de l'épaisseur de la couche limite [15]. L'effet de cette couche est proportionnel à l'augmentation de l'intersection C_i , ce qui indique un rôle important de la diffusion externe [16].

Lorsque la diffusion intraparticulaire est la seule étape de limitation de la vitesse de l'ensemble du processus d'adsorption, alors la courbe q_t en fonction de $t^{1/2}$ passe par l'origine [17]. En outre, si les données montrent une multi-linéarité alors une combinaison de diffusion influence sur le processus d'adsorption [16].

II.4.5. 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 en gramme [18].

À partir de la solution mère, on prépare 50ml des solutions couvrant la gamme des concentrations de 2 à 100 mg/L du cation Cu^{2+} , $pH_{initial}=5$. Chaque échantillon est filtré avant d'être analysé.

4.2.2.1. Modélisation des isothermes 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'énergie égal.
- l'adsorption se produit en mono couche.
- 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 chimie sorption des gaz a pour expression dans le cas de l'adsorption en solution. [19,20]

$$q_e = \frac{K_L \cdot q_m C_e}{1 + K_L C_e} \dots \dots \dots \text{II. 9}$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots \text{II. 10}$$

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:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots \text{II.11}$$

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:

$$q_e = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{II.12}$$

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

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \dots \dots \dots \text{II.13}$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente 1/n et d'ordonnée à l'origine log (Concentration initiale en soluté), donne la capacité ultime d'adsorption dans le domaine de concentration étudié[21,22].

c - Modèle de DRK (Dubinin- kaganer- Radushkevick) :

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 montré 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:

$$q_e = q_m e^{(-\beta \epsilon)} \dots \dots \dots \text{II.14}$$

Dont la forme linéaire s'écrit:

$$\ln(q_e) = \ln(q_m) - \beta \varepsilon^2 \dots \dots \dots \text{II.15}$$

q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre.

q_m : la quantité adsorbée pour former une monocouche.

β : constante dépend de l'énergie de l'adsorption E (mol^2/KJ^2).

ε : potentiel de Polanyi et égale à :

$$\varepsilon = RT \cdot \ln \left[1 + \left(\frac{1}{C_e} \right) \right] \dots \dots \text{II.16}$$

L'approche a été généralement appliquée pour distinguer l'adsorption physique et chimique d'ions métalliques avec son énergie libre moyenne E par molécule d'adsorbant (pour enlever une molécule à partir de son emplacement dans l'espace de sorption à l'infini) peut être calculée par la relation [23, 24,25].

$$E = \frac{1}{\sqrt{2\beta}} \dots \dots \dots \text{II.17}$$

Référence bibliographie chapitre: II

- [1] **Y. You, H. Zhao, G. F. Vance**, Hybrid organic–inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecyl benzene sulfonate: Preparation and adsorption characteristics, *J. Mater. Chem* 12 (2002) 907-912.
- [2] **K. Goha, T. Lima, Z. Dong**, Application of layered double hydroxides for removal of oxyanions: A review, *Water Research* (2007) 1-23 .
- [3] **A. Seron, F. Delorme**, Synthesis of layered double hydroxides (LDHs) with varying pH: A valuable contribution to the study of Mg/Al LDH formation mechanism, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* (2007).
- [4] **L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evans, Xue Duana**, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743 .
- [5] **J. Lynch** ; analyse physico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation; 2^{ème} édition (2001) 124-300
- [6] **S. Ivanova**, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation à la réactivité catalytique, thèse de doctorat, université de Louis Pasteur, (2004).
- [7] **M. BENDAÏKHA**. Synthèse et caractérisation de nouveaux complexes de métaux de transition: Les analogues de bleu de prusse université de Biskra mémoire de magister. 2013. p16.
- [8] **R. BIOPHY**. La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier, ZAC Saint Charles, 131 avenue de l'Étoile 13710 Fuveau. 18-05-2016.
- [9] **J. KEIRSSE**. 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.
- [10] **P. Patnaik**. *Dean's Analytical Chemistry Handbook* (McGraw-Hill Hand books). Second edition. 1114 p. 2004. ISBN: 0071410600.

[11] **N.GHERBI**. (Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels), thèse du doctorat, Université de Constantine, 2008, P 83.

[12] **KUN YANG, LIANG-GUO YAN, YAN-MING YANG, SHU-JUN YU, RAN-RANSHAN, 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.

[13] **U.P.GNONSORO**, et AL. / Int. J. Biol. Chem. Sci. 9(5): 2701-2711, 2015.

[14] **Weber W.J. et Morris J.C.** (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, No 89, p. 31–60.

[15] **B.K.Nandi, A. Goswami, M.K. Purkait**, (2009). Adsorption characteristics of brilliant green dye on kaolin. Journal of Hazardous Materials, No. 2161, pp.387–395.

[16] **D.Gusain , V.Srivastava , Y.C.Sharma**, (2014). Kinetic and thermodynamic studies on the removal of Cu(II) ions from aqueous solutions by adsorption on modified sand. Journal of Industrial and Engineering Chemistry, No. 20, p.841–847.

[17] **L.Deng , Shi Z.** (2015). Synthesis and characterization of a novel Mg–Al hydrothermal loaded kaolin clay and its adsorption properties for phosphate in aqueous solution. Journal of Alloys and Compounds, N° 637, pp.188–196.

[18] **R.HUCHON**, Activité photo catalytique 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.

[19] **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.

[20] **O.BAGHRICHE**, 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.

[21] **O.BOURAS**, (propriétés adsorbantes d'argiles ponctuelles organophiles: synthèse et caractérisation) Thèse de doctorat -université de Limoges – 2003- p 64.

[22] **M.MORTULA**, 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.

[23] **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>.

[24] **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.SãoPaulo*,32(1):**2007**,P33-42.

[25] **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.Volume3,Issue1(Nov.–Dec.**2012**),P38-45.

Chapitre III :
Etude de l'élimination
des cations de Cu^{+2}

III.1. Résultats et discussion des caractérisations :

III.1.1. Diffraction des rayons X (DRX) :

III.1.1.1. Argile calcinée et non calcinée :

La figure (III.1) représente le diffractogramme RX de phase Mg-Al-CO₃ non calcinée dont le rapport Mg/Al égal a 2.

Le spectre DRX de phase non calcinée présente une structure lamellaire bien ordonnée, avec un degré de cristallinité élevé.

Nous avons consigné dans le tableau (III-1) les différents paramètres de diffraction des rayons X d'échantillon Mg-Al-CO₃.

Les distances inter lamellaire d_{hkl} calculées à partir la loi de Bragg et enfin, ces distances inter lamellaires d_{hkl} comparées à celle mentionnés en littérature.

Tableau III.1 : Distances inter lamellaires d_{hkl} de la phase Mg₂-Al-CO₃ non calcinée

HKL	2 θ (°)	d_{HKL} (Å°), calculées	d_{hkl} (Å°)[1,2] Bibliographiques
003	11.59	7.63	7.5-7.94
006	23.34	3.74	3.9-3.97
009	34.75	2.58	2.56-2.6
015	39.00	2.31	2.29-2.3
118	46.50	1.95	1.9-1.95
110	60.77	1.52	1.53-1.54
113	62.05	1.49	1.50-1.51

Comme l'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale, l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (II.1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale.

$$d_{HKL} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3} \cdot (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{c^2} \right]}} \dots \text{II.1}$$

Les paramètres de la maille c et a ont été calculés à partir des formules suivantes :

$$a = 2d_{110} \dots \text{III.2}$$

$$c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009} \dots \text{III.3}$$

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau III.2

Tableau III.2. Paramètres de maille de la phase Mg₂-Al-CO₃ non calcinée

	d₁₁₀	d₀₀₃	d₀₀₆	d₀₀₉	a=2d₁₁₀	c=d₀₀₃+2d₀₀₆+3d₀₀₉
Al/Mg =2	1.52	7.63	3.74	2.57	3.04	22.85

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon et celles rapportées par les autres auteurs. [3,4]

D'une manière générale, le spectre DRX 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 calcinée, montre des raies symétriques selon les plans hkl suivants (003), (006), (110), (113) et des raies asymétriques selon les plans réticulaires (012), (015) et (018) correspondent à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature [5,6,7].

Nous constatons aussi sur le diffractogramme que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance interfoliaire est très forte. [8,9,10].

La distance interfoliaire (d₀₀₃) obtenue pour la phase Mg-Al-CO₃ est de l'ordre de 7.63 Å. Cette distance interfoliaire est déterminée généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de la taille de l'anion interfeuillet [11,12].

L'épaisseur de feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalents et trivalents avoisine la valeur de 3.78 Å [13], la taille de l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire (en soustrayant de la distance interfeuillet l'épaisseur de la couche brucite) est proche de 2.58 Å.

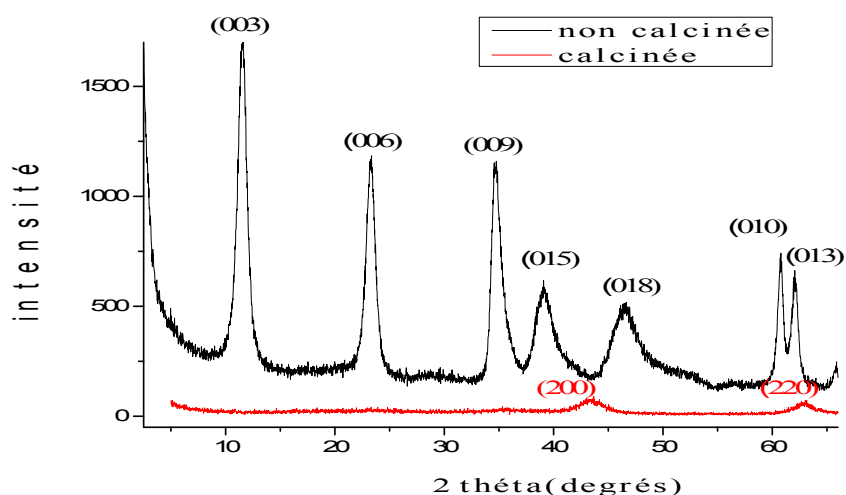


Figure III.1: Les spectres DRX de Mg₂- Al-CO₃ non calcinée, calcinée

Tableau III.3: Distances inter lamellaires d_{hkl} de la phase Mg₂-Al-CO₃ calcinée

	d_{200}	d_{200}
2θ (°)	43.6	63.17
d_{hkl} (Å) calculées	2.07	1.47

Sur le spectre de l'HDL calcinée le pic d_{001} disparaît totalement. Ceci montre qu'après le traitement thermique de l'HDL à 500 °C, les anions CO_3^{2-} ont quitté l'espace inter foliaire ainsi que les molécules d'eau sans causer l'effondrement total de la structure cristalline puisque on voit apparaître les autres pics cités plus haut [14], et apparaît dans le spectre (détection de l'oxyde de Mg) et d'une forme de type Mg Al-O [15, 16].

III.1.2.2. Après L'intercalation :

Après l'intercalation du SDBS, l'HDL reprend sa structure (effet mémoire). Comme le SDBS a une structure différente des anions CO_3^{2-} , la distance basale est plus importante, elle est de 30 Å. L'insertion du SDBS sera confirmée plus loin par l'analyse infrarouge. L'insertion du tensioactif va modifier la surface de l'HDL en la rendant organophile et hydrophobe. Ces propriétés vont lui permettre d'améliorer considérablement sa capacité d'adsorption envers les composés organiques et inorganiques [14].

Les différents résultats de DRX sont résumés dans le tableau III.4, III.5 :

Tableau III.4: Paramètres cristallographiques des HDLs organophiles le ph 9.3 dans diffraction concentration.

		pH =9.3			
		d ₀₀₃	d _{003'}	d ₀₀₆	d ₀₀₉
0.5 CEA	2θ(°)	11.35	-	8.12	14.60
	d _{HKL} (Å°)	7.82	-	10.90	6.11
1 CEA	2θ(°)	3.60	-	7.83	14.99
	d _{HKL} (Å°)	24.53	-	11.91	5.95
2 CEA	2θ(°)	3.55	6.10	7.49	14.92
	d _{HKL} (Å°)	24.88	14.49	11.81	5.98

Tableau III.5: Paramètres cristallographiques des HDLs organophiles le ph 10, 12 dans diffraction concentration

		pH = 10				pH = 12			
		d ₀₀₃	d _{(003)'}	d ₀₀₆	d ₀₀₉	d ₀₀₃	d _{(003)'}	d ₀₀₆	d ₀₀₉
0.5 CEA	2θ(°)	11.42	-	23.1 7	34.8 4	3.45	-	7.71	14.70
	d _{HKL} (Å°)	7.78	-	3.91	2.96	25.60	-	11.48	6.07
1 CEA	2θ(°)	3.36	-	7.73	14.7 8	3.06	-	7.71	14.68
	d _{HKL} (Å°)	26.28	-	11.4 5	6.03	29.62	-	11.48	6.07
2 CEA	2θ(°)	3.63	6.18	7.73	14.7 0	3.43	-	7.48	14.03
	d _{HKL} (Å°)	24.33	14.31	11.4 5	6.07	25.75	-	11.83	6.35
3 CEA	2θ(°)	3.65	6.20	7.59	15.1 2	3.48	-	7.61	14.82
	d _{HKL} (Å°)	25.33	14.26	11.6 6	5.90	25.38	-	11.63	6.03

III.1.2.3.L'effet de concentration et pH :

On constate que Le spectre DRX de la phase 0.5 CEA Mg-Al-D2EHP est presque similaire à celle de la phase non calciné ce qui montre que l'intercalation d'ions organophile est presque nul, aussi on constate la présence des ions carbonate dans l'espace interfoliaire.

Lorsque la concentration augmente, nous observons que l'intercalation des ions D2EHPA apparait dans la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-D2EHP 1CEA}$. L'intercalation est confirmée par l'augmentation de l'espace interfoliaire de 7.63 \AA à 26.27 \AA . Cette dernière on peut la calculer théoriquement par l'application de l'équation suivante: [17]

$$d_L(\text{A}^\circ) = 14.2 + 2.54 n_c \sin \alpha \dots\dots\dots \text{III.6}$$

Ou :

n_c : Le nombre des atomes de carbone de la chaine d'alkyle.

D'après cette équation, la valeur calculée est de l'ordre de 26.70 \AA proche à la valeur observée qui est de l'ordre de 26.27 \AA . Cette égalité est expliquée par l'absence des molécules d'eaux dans l'espace interfoliaire.

D'après la valeur de l'espace inter lamellaire [18], l'arrangement du tensioactif dans l'hydrotalcite est bi moléculaire qui peut être illustre sur la figure (II.2), en indiquant que l'orientation est perpendiculaire incliné.

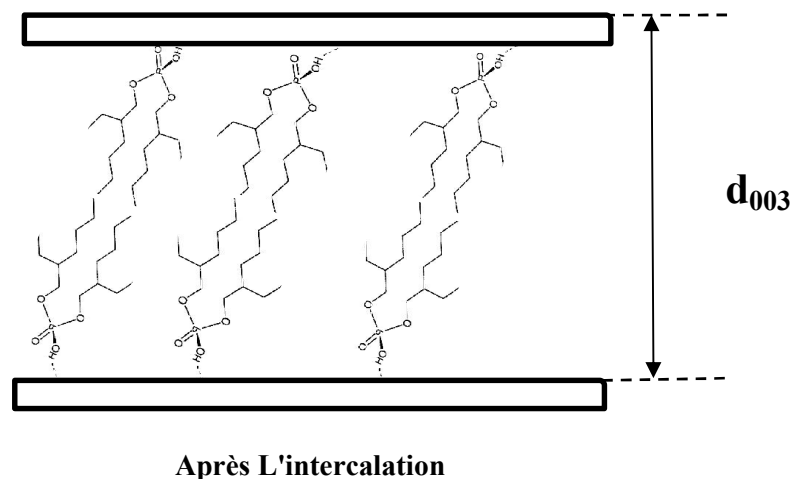


Figure III.2:Orientation des ions D2EHP dans l'espace interfoliaire de l'argile modifiée

Si la concentration de l'organophile augmente au-delà 1CEA, on observe deux séries de réflexion ($2\theta=6.18^\circ$, 3.63°), l'une correspondant à l'intercalation de D2EHPA dans la phase HDL en bi moléculaire. la deuxième phase est bien cristallisée qui a une distance interfoliaire de l'ordre de 14.25Å , cette nouvelle phase correspondant à la formation de la précipité de Mg-D2EHPA comme la montre la littérature [19].

Les conditions de synthèse influent considérablement sur l'intercalation de D2EHPA, surtout le paramètre de pH, pour cela nous testons ce paramètre à des pH (10, 9.3 et 12). Les résultats DRX montrent l'apparition des deux phases à pH= 9.30 et 10 lorsque la concentration augmente au-delà du 2CEA. Par contre, on observe une seule phase correspondant à l'intercalation de l'organophile à pH=12.

III.1.2.5. Après l'adsorption de Cu^{2+} :

Après l'adsorption des ions Cu^{2+} , l'allure générale du spectre DRX ne change pas car ce qui montre que la phase Hydrotalcite est stable, le seul changement est le déplacement des pics 003, 006, 009, 015, 110, 113 vers le long de 2θ supérieur, ces résultats sont expliqués par l'échange des ions Mg^{+2} par celui de Cu^{+2} .

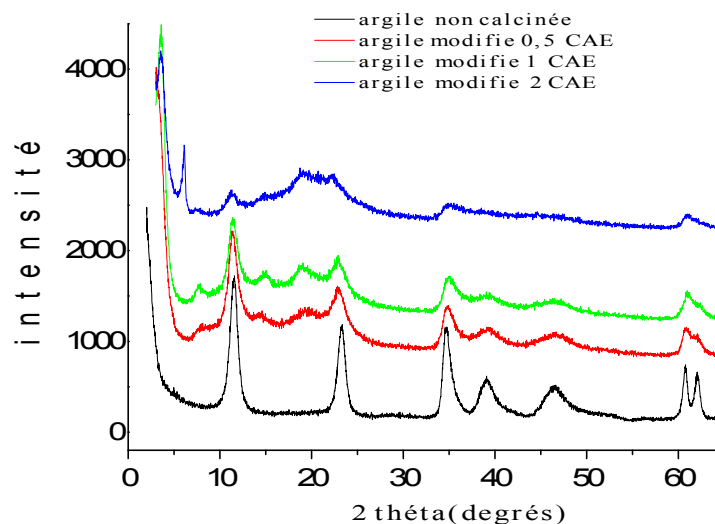


Figure III.3: Diagramme de diffraction de rayon X des phases à modifier pH =9.3

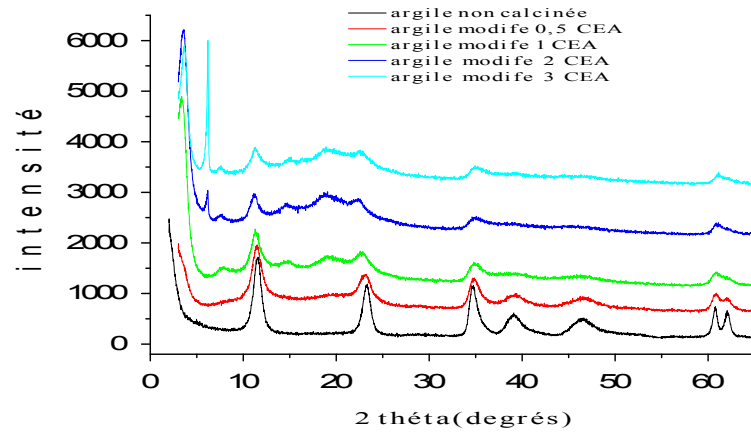


Figure III.4: Diagramme de diffraction de rayon X des phases à modifiées pH =10

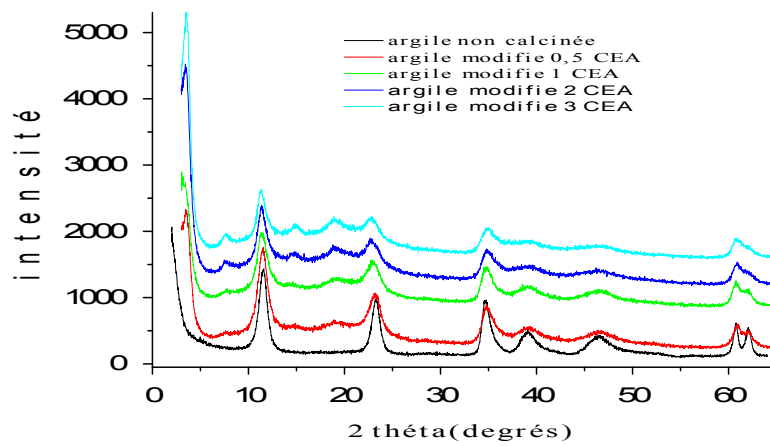


Figure III.5: Diagramme de diffraction de rayon X des phases à modifiées pH =12

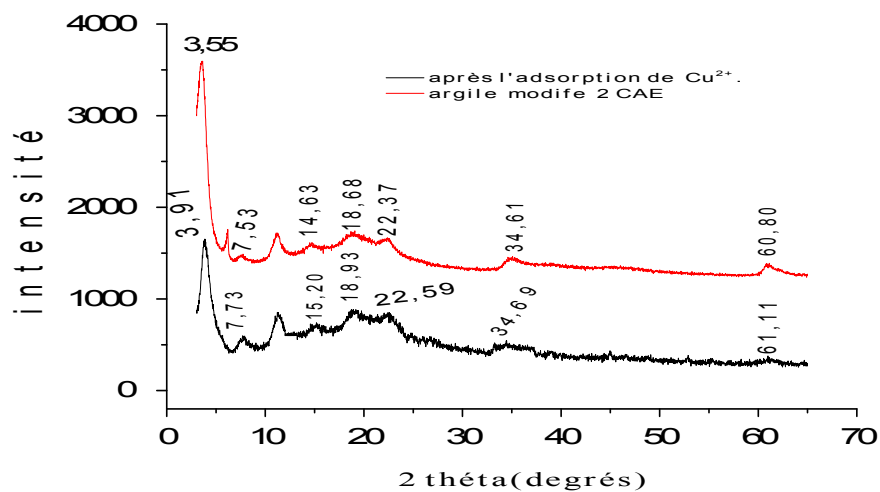


Figure III.6: Diagramme de diffraction de rayon X après l'adsorption de Cu⁺²

III.1.2.Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier (IRTF):

La figure (III.5, III.6, III.7, III.8) représente les spectres IR de phase Mg-Al-CO₃, calcination, modifier et après l'adsorption de Cu²⁺.ces spectre sont été étudiés dans le domaine du nombre d'onde de 400- 4000 cm⁻¹ à température ambiante.

III.1.2.1.Argile calcinée et non calcinée:

L'allure générale des spectres infrarouges des phases phase Mg-Al-CO₃ avant, après calcination, montrent des bandes caractéristiques d'HDL avec des anions carbonates intercalés dans l'espace inter lamellaire, similaires à celles décrites en littérature [20,21,22]

L'interprétation des spectres se fait comme suit :

Domaine de 3000-4000 cm⁻¹

a- Avant calcination

Le spectre de la phase Mg-Al-CO₃ non calcinée (Figure III.5) montre une bande large d'absorption autour de 3447 cm⁻¹, attribuée aux vibrations de valence des groupements OH⁻ (ν(OH), stretching) existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace inter feuillet. [23]

b- Après calcination

L'intensité de la bande correspondant au groupement (OH⁻) est diminuée considérablement. Cette diminution est due au dés hydroxylation de la phase par calcination [20].

Domaine de 1000-3000 cm⁻¹

a- Avant calcination

Dans ce domaine, nous observons deux pics principaux à (1635, 1360) cm⁻¹.ces pics correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eaux et aux modes de vibration des anions carbonate intercalés dans l'espace inter lamellaire.[23, 11]

b- Après calcination

Nous remarquons un pic à 1635 cm⁻¹ correspondons à l'existence des molécules d'eaux dans l'espace interfeuillet même après calcination. Une réduction bien nette des pics caractérisant l'existence des anions carbonate observés à 1369, cm⁻¹ pour la phase calcinée,

montrant la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonations des HDLs.

✚ Domaine de $1000\text{-}400\text{ cm}^{-1}$

a- Avant calcination

Une pic à 789 cm^{-1} est due aux mode de vibrations symétriques des anions carbonates existant dans l'espace inter foliaire .

Une pic à 665 cm^{-1} , correspond aux vibrations de valences de $\text{Mg}/\text{Al}-\text{O}$ et aux vibrations de déformations d' $\text{O}-\text{Mg}/\text{Al}-\text{O}$, dans les couches des LDHs . [24].

b- Après calcination

Nous remarquons disparaissant le pic 789 cm^{-1}

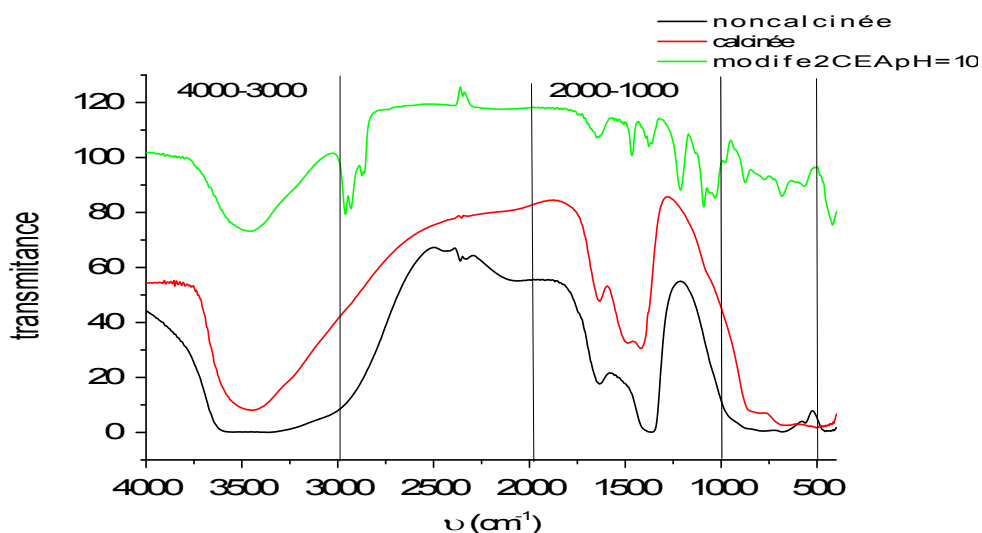


Figure III.7: Spectre d'infrarouge des phases $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ et Mg-Al-calcine et modifiée (2 CEA $\text{pH}= 10$).

III.1.2.2. Après L'intercalation :

✚ Domaine de $3000\text{-}2000\text{ cm}^{-1}$

Nous remarquons dans ce domaine deux raies adjacentes, une raie à 2930 cm^{-1} et une autre à 2869 cm^{-1} respectivement, ces deux raies caractérisent les vibrations ($\nu(\text{C-H})$, stretching) de C-H symétrique et asymétrique de la liaison C-H de la chaîne linéaire du D2EHP Aintercalée [25].

Un épaulement attribué à 2867 cm^{-1} correspondant aux interactions des molécules d'eau avec les anions carbonate par des liaisons hydrogène [25].

✚ Domaine de $2000\text{-}1000 \text{ cm}^{-1}$

L'intercalation des anions D2EHP- dans l'espace interfoliaire est confirmée par l'apparition des nouveaux pics à ($1465, 1211$ et 1091 cm^{-1}) caractérisent les vibrations $\nu(\text{P-O})$, $\nu(\text{P=O})$ et $\nu(\text{P-OC})$ respectivement de la chaîne du phosphate [25,26].

III.1.2.3. L'effet de concentration :

Les spectres de l'IR des phases Mg-Al modifiées (figure III.6, III.7) dont la concentration varie de (0.5-3) CEA. On constate que l'intensité des pics qui caractérisent l'intercalation de D2EHPA augmente au fur et à mesure que la concentration augmente.

III.1.2.4. L'effet de pH :

Pour étudier l'effet de pH de synthèse, on fait la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires à différents pH (10, 12) à des concentrations citées précédemment. On constate que les spectres IR ont la même allure (figure III.6, III.7). Ceci montre que les phases synthétisées sont bien des hydrotalcites. Ces résultats sont confirmés par DRX.

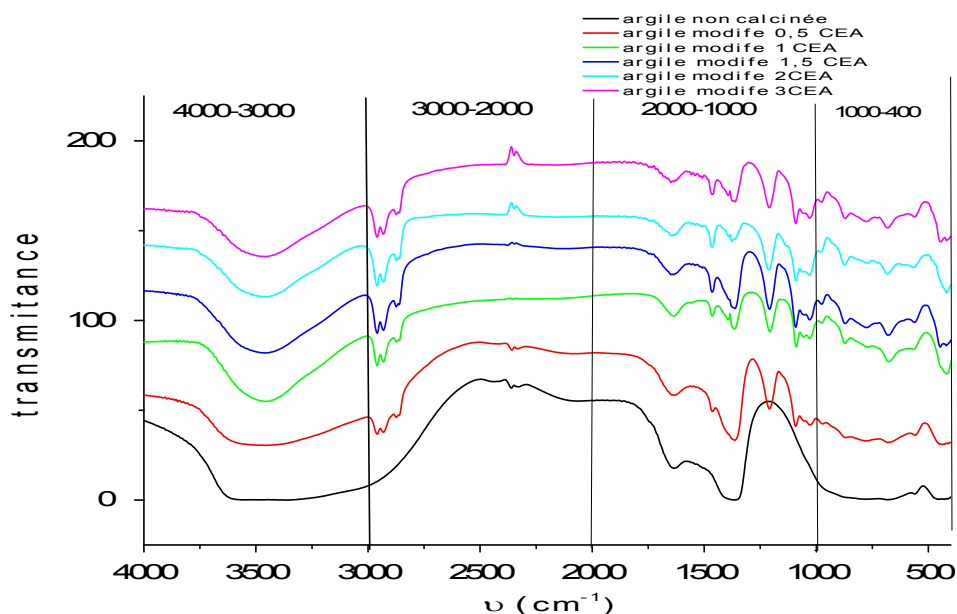


Figure III.8: Spectre d'infrarouge de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ et des phases modifiées pH = 10

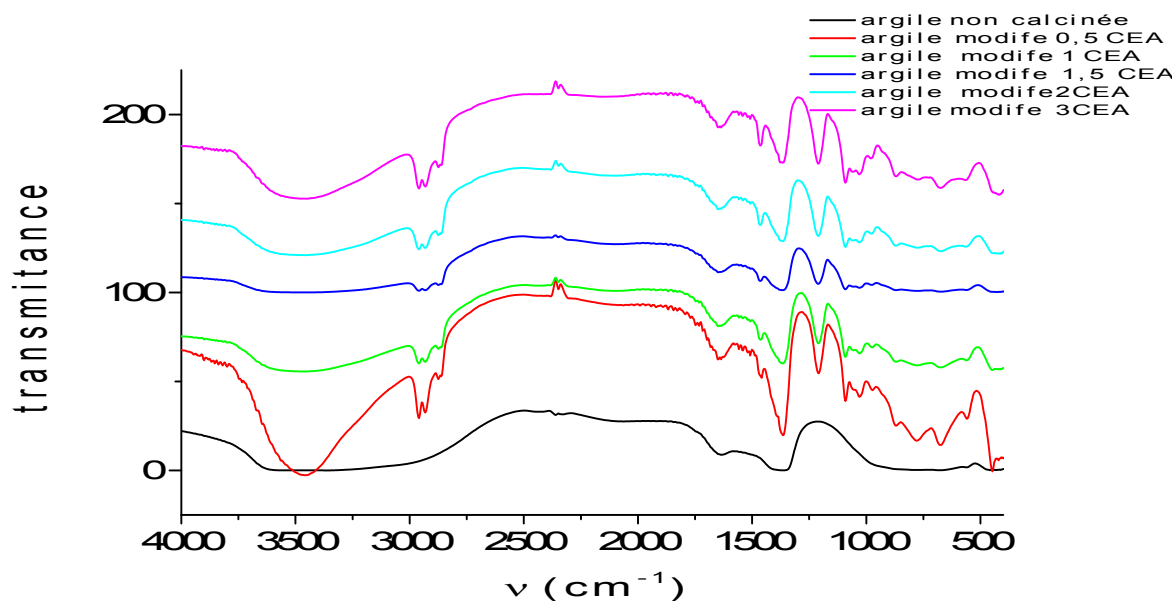


Figure III.9: Spectre d'infrarouge de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ et des phases modifiées $\text{pH} = 12$

III.1.2.5. Après l'adsorption des ions Cu^{2+} :

L'adsorption des ions Cu^{2+} n'influe pas sur La structure de l'argile modifiée comme la montre la (Figure III. 10).

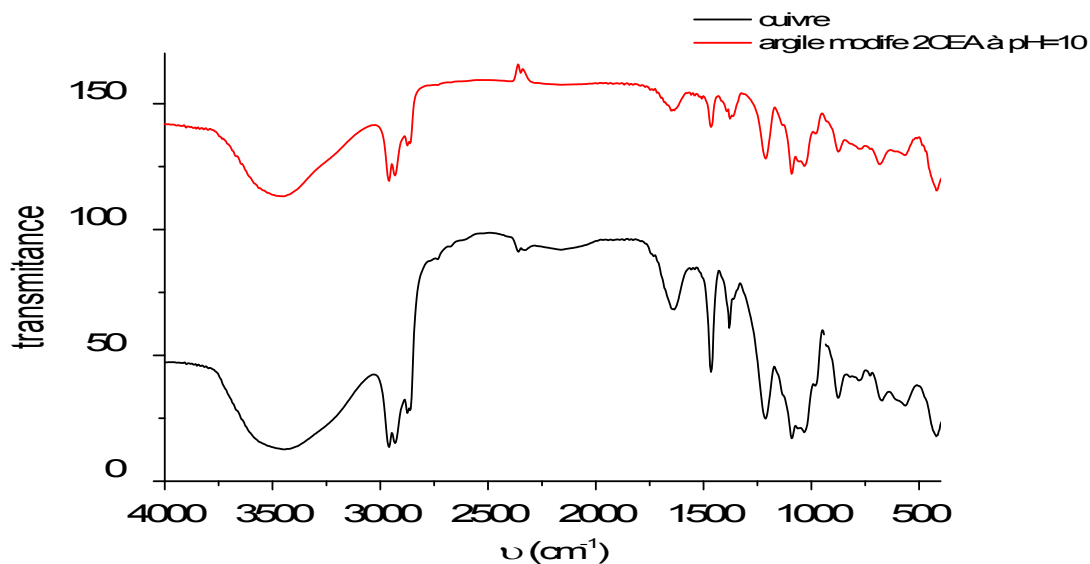


Figure III.10: Spectre d'infrarouge par Mg-Al modifiée après l'adsorption de Cu^{+2} .

Les différents résultats d'IR sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau III.6: Attribution des bandes de vibrations pour les différentes phases.

Domaine	Vibrations	Avant calcination	Après calcination	après L'intercalation
2000 - 4000cm ⁻¹	v (OH ⁻¹) v (CH2)	3447cm ⁻¹ -	3447 cm ⁻¹ -	2866-2931-2958cm ⁻¹
1000 - 2000cm ⁻¹	v (H2O) v (CO ₃ ⁻²) v (P-O) v (P=O) v (P-OC)	1635 cm ⁻¹ 1360 cm-1 - - -	1635cm ⁻¹ 1369cm ⁻¹ - - -	1635cm ⁻¹ 1369cm ⁻¹ 1465cm ⁻¹ 1211cm ⁻¹ 1091-1029cm ⁻¹
400 - 1000 cm ⁻¹	v (CO ₃ ⁻²) v (O-Mg/O-Al)	789cm ⁻¹ 665cm ⁻¹	- 665	678-867cm ⁻¹ -

III.2.Résultats Cinétique d'adsorption (temps en contact):

III.2.1.1.Effet de temps de contact:

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

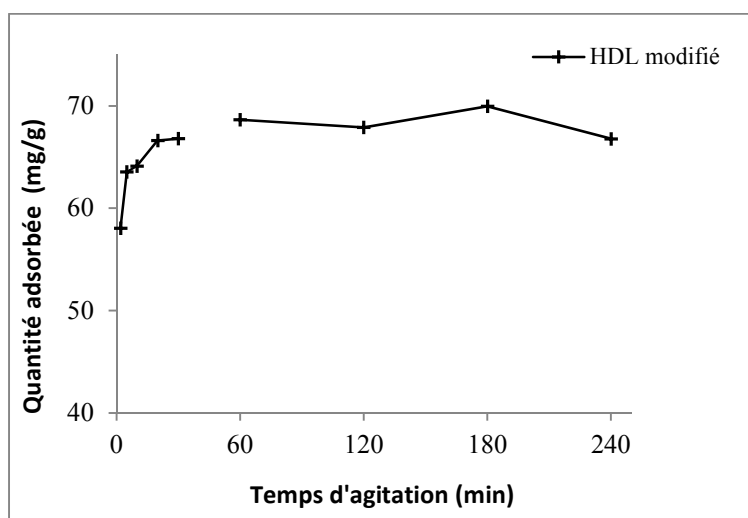


Figure III.11: Cinétique d'adsorption des cations Cu²⁺ sur l'HDL modifiée (2CEA pH = 10).

Conditions: C₀=100 mg/l, pH=5, dose d'argile = 1g/l.

Les résultats de l'étude cinétique montrent deux étapes au cours de la rétention des ions Cu²⁺ sur l'argile (figure III.11). Au cours de la première étape nous avons marqué 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 (60 minutes). La quantité maximale adsorbée était de 68,88 mg/g.

Les résultats de la cinétique ont montré une bonne efficacité de l'HDL pour l'élimination des cations du métal (tableau III.3).

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

Pour bien décrire le processus d'adsorption des cations Cu²⁺ sur l'argile étudiée, les données cinétiques d'adsorption de cuivre ont été analysées sur la base de trois modèles cinétiques très utilisés dans la littérature : le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intra particulaire.

L'application du modèle de pseudo premier ordre a montré une grande différence entre la capacité d'adsorption à l'équilibre théorique et expérimental avec un coefficient de corrélation faible (figure III.12).

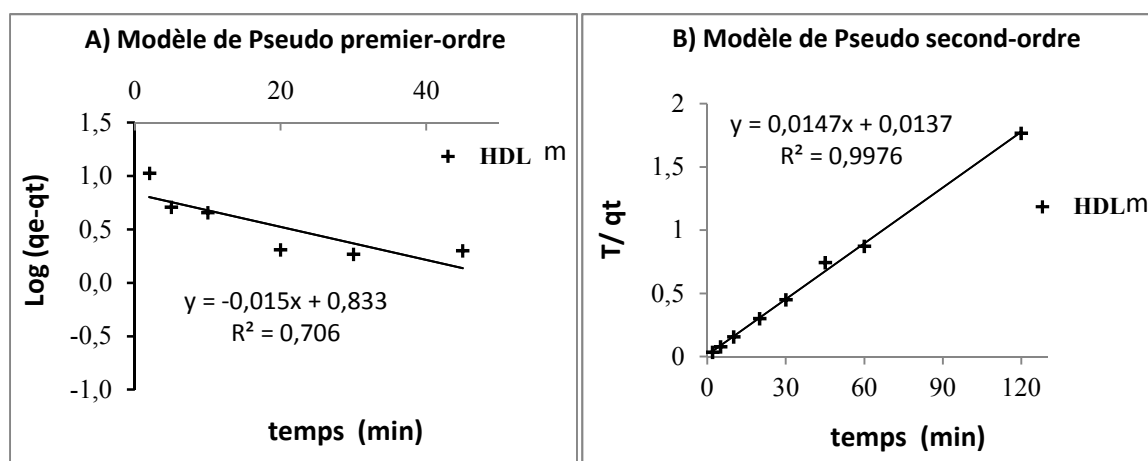


Figure III.12: modélisation de la cinétique d'adsorption de cation de Cu²⁺
A) Modèle premier ordre. B) Modèle deuxième ordre.

En utilisant le modèle de pseudo seconde ordre, les quantités expérimentales sont très proches des quantités calculées, ceci peut confirmer également par les valeurs élevées de R². Ce modèle cinétique est le meilleur modèle qui peut décrire l'adsorption des cations Cu²⁺ sur l'argile.

Les résultats des paramètres cinétiques d'adsorptions du cation de Cu²⁺ sont récapitulés dans le tableau III.7.

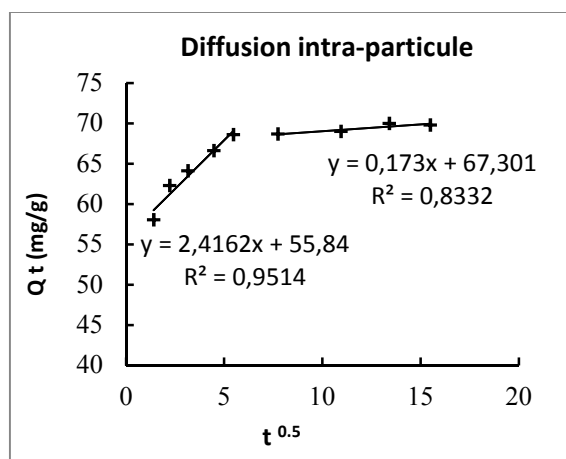
Tableau III.7: Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de cation de Cu²⁺ sur l'HDL modifiée.

Adsorbant	Model cinétique Pseudo second-ordre			Model cinétique Pseudo premier-ordre			Q _{exp} (mg/g)
	R ²	K ₂ (g/min. mg)	q _e cal (mg/g)	R ²	q _e cal (mg/g)	K ₁ (l/min)	
HDL modifiée	0,997	0,0158	68,027	0,706	6,808	0,0345	68,88

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique a été choisi selon le facteur de corrélation, plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable.

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par l'étape de transfert de la masse externe ou la diffusion intra particulaire ou tous les deux. Pour étudier l'existence de la diffusion intra particulaire lors de l'adsorption du cuivre nous avons appliqué le modèle de Weber et Morris [27].

La modélisation des points expérimentaux par ce modèle a montré que la ligne droite ne passe pas par l'origine, ce qui montre que la diffusion dans les pores n'est pas le seul mécanisme limitant la cinétique de sorption. Nous avons observé qu'il y a une double linéarité au cours de la cinétique, ce qui indique que l'adsorption se déroule en deux étapes (diffusion externe et diffusion intra particulaire) [28].

**Figure III.13:** modélisation de la cinétique d'adsorption suivant le modèle de la diffusion intra particulaire.

Les paramètres calculés en utilisant le modèle de Weber et Morris sont regroupés dans le tableau III.8.

La valeur de la constante de la vitesse k_{int} indiquent que la diffusion des ions Cu²⁺ dans la première étape est plus rapide que celle de la deuxième étape.

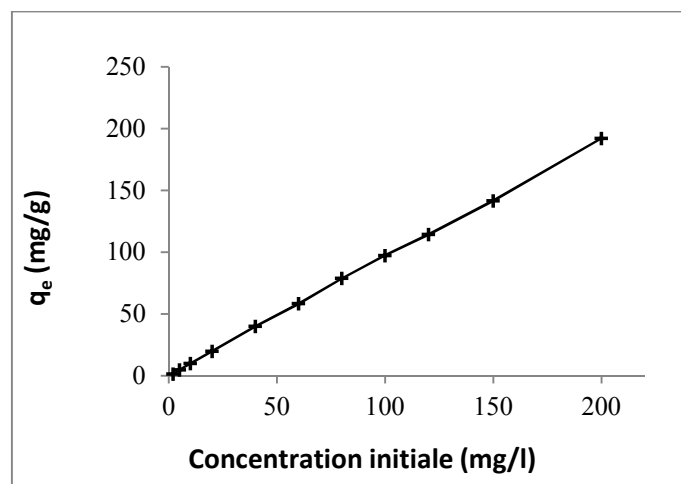
Tableau III.8: Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de cation de Cu²⁺ sur l'HDL modifiée.

Diffusion intra-particule		R ²	C _i (mg/g)	K _{int} (mg /g/min ^{1/2})
HDL modifiée	1 ^{ère} étape	0.951	55,840	2,416
	2 ^{ème} étape	0.833	67,301	0,173

III.3.Résultats de l'étude d'équilibre :

III.2.2.1.Effet de concentration initial :

La concentration des cations de cuivre a été variée de 2 à 200 mg/l, en fixant la dose de l'argile à 1g/l. Les résultats que nous avons obtenus (figure III.14) montrent que l'augmentation de la concentration initiale a entraîné un accroissement de la quantité des cations adsorbés par unité de masse q_e (mg/g).

**Figure III.14:** Effet de la concentration initiale sur la quantité adsorbée.

III.2.2.2.Etude de l'isotherme d'adsorption:

L'adsorption des cations Cu⁺² 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 2 à 150 mg/l en maintenant la dose de l'adsorbant à 1 g/l, et le pH = 5.

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption et dans la conception de nouveaux adsorbants. L'isotherme d'adsorption peut être obtenue par la représentation graphique de la courbe $q_e = f(C_e)$ à une température constante.

q_e : étant la quantité du substrat adsorbée en mg par g d'adsorbant.

C_e : la concentration à l'équilibre.

L'isotherme expérimentale 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 . q_e est donnée par l'expression suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)V}{m} = \frac{X}{m} \dots \dots \dots \text{II.7}$$

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).

L'isotherme d'adsorption du cuivre Cu²⁺ sur l'argile étudiée est représentée sur la figure III.5. Cet isotherme correspond à l'isotherme de type II selon la classification de Brunauer [29].

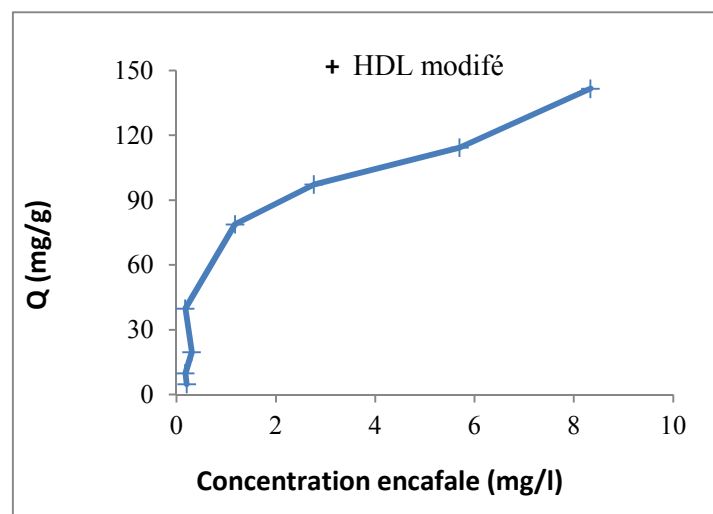


Figure III.15: Isotherme d'adsorption des ions Cu²⁺ par HDL modifié
($m=50\text{mg}$, $\text{pH}=5$, $V=50\text{ml}$,)

Les isothermes de type II sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pore avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire [29].

III.2.2.3. Modélisation de l'isotherme d'adsorption :

Afin de mieux comprendre le processus de rétention des cations Cu^{+2} sur l'argile étudiée, trois modèles mathématiques ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'isotherme obtenue, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich et le modèle de DKR.

Les résultats de l'ajustement linéaire des données expérimentales suivant les modèles étudiés sont présentés dans la figure III-16.

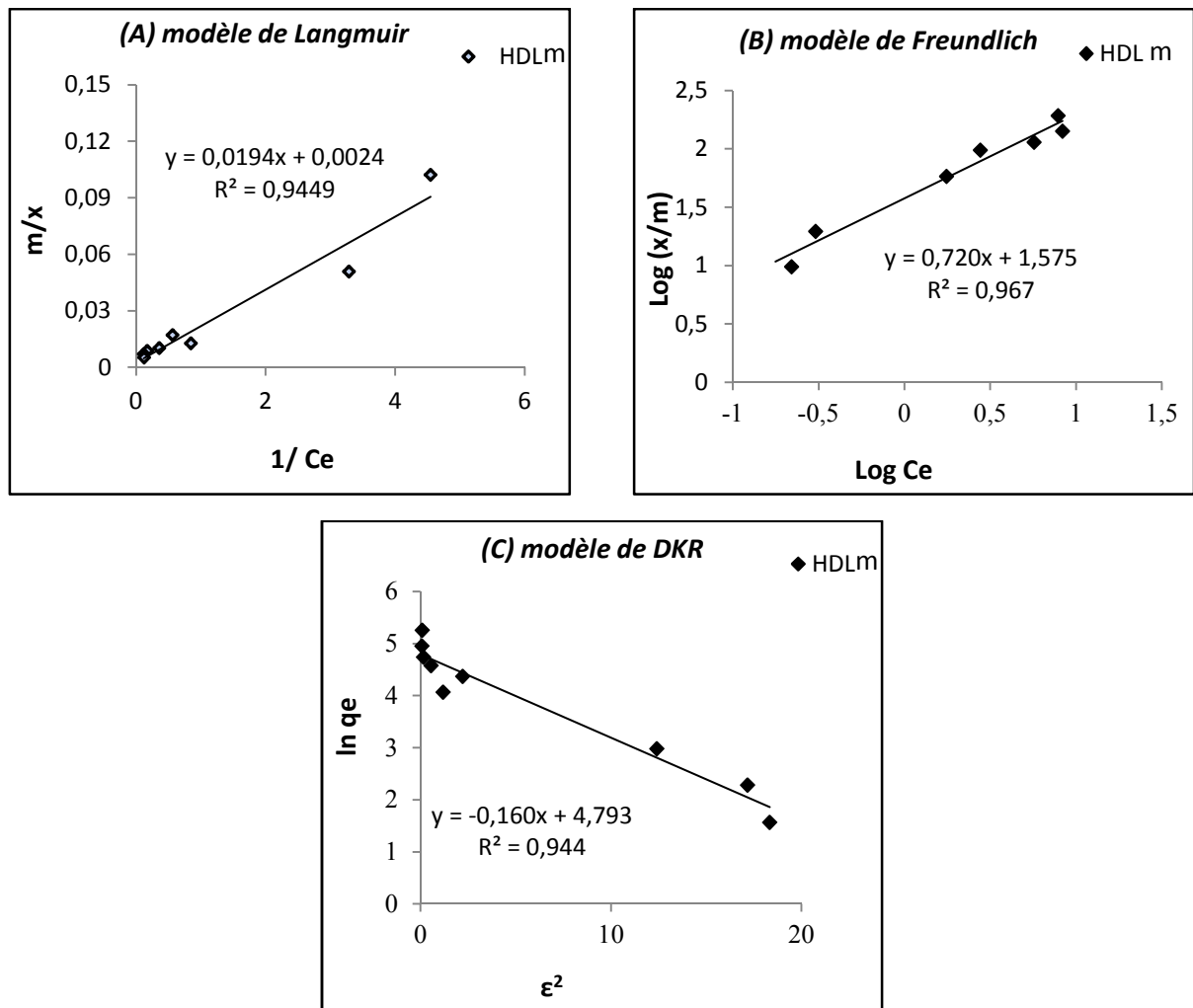


Figure III.16: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre suivant: (A) le modèle de Langmuir, (B) le modèle de Freundlich, (C) modèle DKR.

Nous consignons les différents paramètres des trois modèles Dans le tableau III.8

Tableau III.9: Les différents paramètres de modèle Freundlich et modèle Langmuir et modèle de DKR.

Adsorbent	HDL modifie	
Freundlich	n	1.389
	k	37.583
	R ²	0.967
Langmuir	q _m (mg/g)	416.66
	B (l/mg)	0.1263
	R _L	0.073
	R ²	0.9449
Modèle de DKR	q _s (mg/g)	120.66
	E(KJ/g)	1.78
	β (mg ² /KJ ²)	0.16
	R ²	0.944

D'après le tableau (III-8), nous constatons que le modèle de Freundlich est le meilleur modèle qui présente les points expérimentaux. Ceci se traduit par une grande valeur de coefficient de corrélation qui est de l'ordre de 0.967 .

En utilisant le modèle DKR, La valeur d'énergie d'adsorption HDL est inférieure à 8kj/g(E=1,78 KJ/g), ce qui indique que les forces d'attraction électrostatiques sont les plus dominante (force de type de vende rwalls).

Reference bibliographie chapitre : III

- [1] **Y.W.You, H.T.Zhao, G. F. Vance**, Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Appl. Clay Sci.* 21 (2002) 217–226.
- [2] **Y.W. You, H.T. Zhao, G. F. Vance**, Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays. *Env. Tech.* 22 (2001) 1447-1457.
- [3] **YOU.Y.W., Zhao . H.T., &Vance, G. F& Zhao .H.T** Selenium adsorption of Mg- Al and Zn - Al layered double hydroxide , *Appl. Clay Sci.* 20,(2001), p: 13- 25.
- [4] **Kloprogge, J T.,&Frosi , R.L.** Infrared emission spectroscopy study of the thermal transformation of Mg - ,Ni, and Co- hydrotacite catalysts. *Appl. Catal. A* 185,(1990),p: 61-71
- [5] **YOU.Y.W., Zhao. H.T., Vance, G.F.** Surfactant –enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxide, *Coll.Surf.A* 205, (2002), p: 161- 172.
- [6] **Kang, M.J., Chum, R.S., Rhee, S.W. &Do, Y.** Comparison of portions and behavior of I and TcO₄-on Mg/Al layered double hydroxide *Radiochim. Acta.* 85,(1999), p: 75-63.
- [7] **Prinitom F., Ghiotti, G., Graffin, P .,&Tichit,D.,** Synthesis and characterization of sol - gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxide with co-precipitation samples, *Micro porous and Mesoporous Materials.* 39,(2000), p: 229- 247.
- [8] **Dupin, J- P., Martinez. H.. Guimon. G., Dumitriu, E.,&Fechete, L.,** Intercalation compounds of Mg - Al layered double hydroxide with dichlophenac: Different methods of preparation and physico- chemical characterization, *Appl. Clay Sci.* 27,(2004), p: 95- 106.
- [9] **Reichle, W.T., Kang, S.Y.,& Everhardt , D.S.** The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, *J. Catal.* 101,(1986), p:352-359.
- [10] **Brindley ,G.W. &Kikawa, S.** *Am. Miner.* 64, (1979), p: 836.
- [11]: **Clearfield ,A., Keike. M.N., Colon, J., & Wang, R.C.** Intercalation of dodecyl sulphate layered double hydroxide, *J. Inclusion Phenom. Mol. Recognit. Chem.* 11,(1988), p: 361- 378.

- [12] **Miyata, S.**, Anionic-exchange properties of hydrotalcite-like compound, *Clays Clay Miner*, 31, (1983), p: 305- 311.
- [13] **Kuma, K., palpawsky , B. Gedilin., & Arrhenius, G**, Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals ; 9th International conference on origins of life, Praga, (1989), p: 573.
- [14] **Z.H,BOUDIAF**, préparation et caractérisation de matériaux à base d'argile algérienne. Application à l'adsorption de polluants organiques, thèse de doctorat, université Ferhat Abbas de Sétif (Algérie), 2011, P 107.
- [15] **M. Sathishkumar, A.R. Binupriya, D. Kavitha, R. Selvakumar, R. Jayabalan, J.G. Choi, S.E. Yun**, Adsorption potential of maize cob carbon for 2,4-dichlorophenol removal from aqueous solutions: Equilibrium, kinetics and thermodynamics modelling, *Chemical Eng. J*147 (2009) 265-271.
- [16] **B.H.Hameed**, Equilibrium and Kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, *Coll and Surf A: Physicochem. Eng. Aspect* 307 (2007) 45-52.
- [17] **Martina Meyn, Klaus Beneke, and Gerhard Lagaly** . Anion-Exchange Reactions of Hydroxy Double Salts. Institut für Anorganische Chemie , Universität Kiel, Olshausentrasse 40, 2300 Kiel, Germany Received June 25, 1992.
- [18] **B. chaouch Lynda**, Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires de type Ni-Al : Adsorption des micropolluants organochlorés, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [19] **Nathalie Gerds, Vimal Katiyar, Christian Bender Koch , Jens Risbo, David placket , Hans Christian B.Hansen** . Synthesis and characterization of laurate-intercalated Mg-Al layered double hydroxide prepared by coprecipitation . *Journal Elsevier* 2012.
- [20] **M. M. Rao, B. R. Reddy, M. Jayalakshmi, V. S. Jaya, B. Sridhar**, Hydrothermal synthesis of Mg-Al hydrotalcites by urea hydrolysis. *J. Mater Research Bulletin* 40 (2005) 347–359.
- [21] **W. Yang, Y. Kim, T. P. K. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis**, A study by in situ techniques of the thermal evolution of the structure of a Mg-Al-CO₃ layered double hydroxide. *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 2945-2935.

- [22] **J. Theo Kloprogge, R.L. Frost**, J. Solid State Chem. 146 (1999) 506.
- [23] **J.C. Dupin, H. Martinez, G. Guimon, E. Dumitriu, L. Fechete**, Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac : Different methods of preparation and physico-chemical characterization. Appl. Clay Sci.27 (2004) 95-106.
- [24] **Chafia T.**, Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles , Mémoire de magister , UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF université ferhatabbas – setif, 2010, P32.
- [25] **H.ZOHRA, L . SIHAM** , Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eaux, mémoire de master ,Université d'El Oued, 2014, P 27 -28 .
- [26] **Nassila Sabba. Omar Arous et Djamel Eddine Akretche** ,Extraction du plomb (II) par des membranes polymères à inclusion en utilisant l'Aliquat 336 comme transporteur , l'article,Volume 26, numéro 2, 2013
- [27] **Weber W.J. et Morris J.C.**, (1963). Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng, No 89, pp. 31–60.
- [28] **Ouakouak AK. , al. / Larhyss** ,adsorption des ions Cu +2 sur un charbon actif en poudre et une bentonite sodique, Journal, 27 (2016), 39-61.
- [29] **Sun L.M. et Meunier F.**, (2003). 'Adsorption. Aspects théoriques'. Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés, J 2730–1, pp.1-16.

Conclusion générale

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif la recherche et l'application des organophiles anioniques dans l'élimination des micropolluants, en particulier les métaux lourds.

Nous avons synthétisé l'hydrotalcite de type Mg-Al - CO₃ par la méthode de coprécipitation dont le rapport égal à 2. L'organophile est obtenu par l'intercalation de D2EHPA à pH=10 par la méthode de reconstruction.

Afin de déduire les meilleures conditions opératoire, nous avons étudiés l'effet des paramètres: concentration initial et le pH de la solution.

Les résultats montrent que les meilleures conditions sont pH=10 à concentration de 1CEA.

Les échantillons obtenus (avant, après calcination et après modification ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques (IRTF, DRX).

1/ Par IR, la phase Mg-Al-D2HPA, est caractérisée par l'apparition des bandes caractéristiques 1465,1211,1091, 1029cm⁻¹ du tensioactif prouvant le processus d'intercalation.

2/ Par DRX, il apparaît que nous avons réussi à préparer dès l'hydrotalcite organophiles avec des distances inter lamellaires de l'ordre de 26.28 Å°, montrant que l'intercalation est biomoléculaire.

Nous avons utilisé Mg₂ - Al- D2HPA à pH= 10 et 2 CAE pour élimination des cations de Cu²⁺ par d'adsorption (isotherme, Cinétique).

Perspectifs:

Afin de mieux comprendre le mécanisme d'intercalation, ce travail doit être suivi par une étude sur l'effet du rapport Mg/Al, l'effet du solvant.

Enfin, de tester l'organophile à l'élimination des polluants organiques.

Annexes

Annexes

Tableau. A 1 : Cinétique d'adsorption des cationsCu²⁺ sur l'HDL modifiée (2CEA pH = 10).Conditions: C₀=100 mg/l, pH=5,

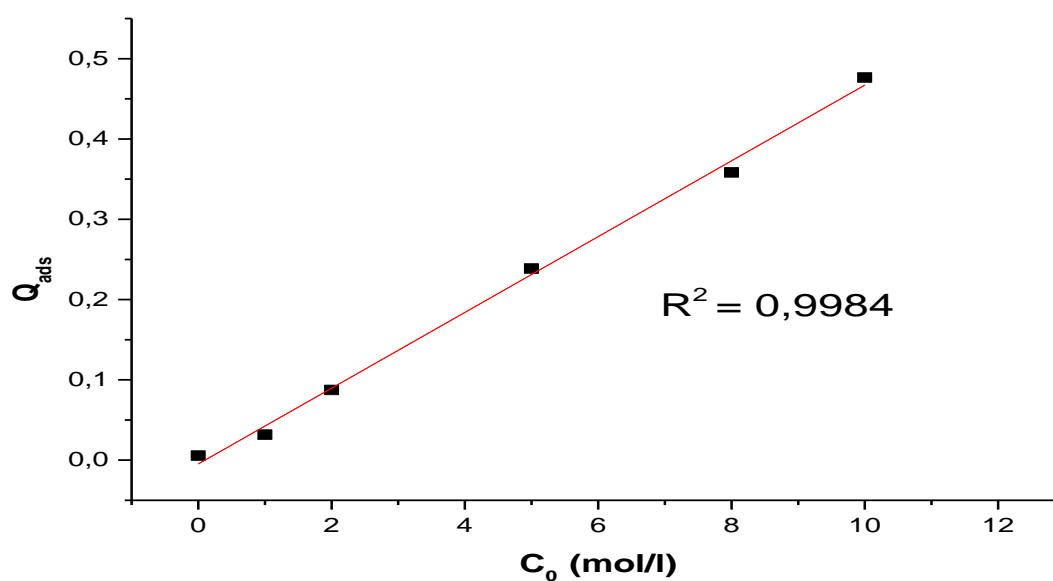
dose d'argile = 1 g/l.

Q _{ads}	T (min)
10.61	2
5.10	5
4.63	10
2.04	20
1.85	30
0.0	60
0.76	120
-1.32	180
1.86	240

Tableau .A 2: effet de concentration initial ducation de Cu²⁺ sur

(m= 0.02 g, pH=5, V=50ml,)

Q _{ads}	C _e	C ₀
1,436	0,564	2
4,7947	0,2053	5
9,8244	0,1756	10
19,696	0,304	20
39,8232	0,1768	40
58,239	1,761	60
78,822	1,178	80
97,231	2,769	100
114,303	5,697	120
141,661	8,339	150
192,121	7,879	200

Figure A.1 : Les valeurs de la courbe d'étalonnage

الملخص :

المعادن الثقيلة و بشكل خاص النحاس هي عناصر مهمة تستعمل على نطاق واسع في صناعات التكنولوجيا الحديثة . ان الافراط في استخدام المعادن الثقيلة يطرح العديد من المشاكل في الطبيعة بزيادة تركيزها في المياه مما يؤثر سلبا على الكائنات الحية . لإيجاد حل لهذه المشكلة الكبيرة حضرنا مجموعة عينات من طين أنيوني معدل (Mg₂-AL-D2HPA) تحت شروط تجريبية محددة من خلال هذا العمل قمنا بتشخيص العينات المحضرة باستعمال الاشعة السينية (DRX) والاشعة تحت الحمراء (IRTF). اثبتت الدراسة التجريبية نجاعة الطين المستعمل في ازالة ايونات النحاس من المحاليل المائية المدروسة . الدراسة الحركية لادمصاص أيونات النحاس اثبتت سرعة الية التفاعل وفق نموذج . دراسة التوازن اثبتت ان الكمية الممتصة تزداد بزيادة التركيز الاولي وان نموذج فرنديش يمثل جيدا النقاط التجريبية .

الكلمات المفتاحية : النحاس , الاشعة السينية (DRX) , المحاليل المائية , لادمصاص , طين أنيوني

Résumé :

Les métaux lourds en particulier de cuivre sont des éléments importants largement utilisés dans les industries de la technologie moderne. An utilisation excessive de métaux lourds pose de nombreux problèmes dans la nature pour augmenter sa concentration dans l'eau .Ce qui affecte négativement les organismes vivants. Pour trouver solution à ce grand problème que nous avons participé à un groupe d'échantillons d'argile anionique modifiée (Mg₂-Al- D2HPA) dans de conditions expérimentâtes particulières. Grâce à ce travail, nous avons le diagnostic d'échantillons préparés en utilisant les rayons X (DRX) et infrarouge (IR) .L 'étude pilote a prouvé l'efficacité de l'argile utilisée dans l'élimination des ions de cuivre à parti de solution aqueuses étudiée.Etude de la balance est avérée que la quantité absorbée augmente avec la concentration initiale et que le modèle Freundlich représente un bon point .

Mots-clés : cuivre, Adsorption, rayons X (DRX), argile anionique, solution aqueuses