



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 : Science et Technologies

Filière : Génie des Procédés

Spécialité: Génie Chimique

Présenté par :

Lassoued Hayat

Thème

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

Soutenu le 29/05/2017

Devant le Jury :

Mr Mesbahi Mouhamed Adel	Président	Université d'El Oued.
Mr Lami Nassima	Examineur	Université d'El Oued.
Mr Rouahna Noureddine	Rapporteur	Université d'El Oued

2016/2017



Remerciements

Je remercie avant tout Dieu ﷻ qui m'a aidé accomplir ce travail

Mes remerciements les plus vifs vont à mon encadreur monsieur Rouahna Nouredine de son encadrement, sa disponibilité et son aide. J'ai beaucoup appris. Merci encore.

Je tiens à remercier le docteur Ouakouak Abdelkader et Maître de conférences Lami Nassima pour leur aide, et soutien.

Je souhaite à présent exprimer ma profonde gratitude aux membres du jury pour m'avoir permis de soutenir et pour l'honneur qu'ils m'ont fait de juger mon travail.

Merci à tous qui nous ont aidé d'avancer pour compléter l'étape pratique de ce travail et particulièrement le Groupe de laboratoire (Karoui Radja, Terea Hafidha, Belloul Karima).

Je remercie mes parents pour leur soutien, leur aide, leur confiance et leur encouragement. Mes sœurs et mes frères et Hada Mounir. Merci pour tous ce que vous avez fait pour moi.

Merci à tous qui m'ont aidé et m'ont permis d'avancer...

Abréviations

CEA: Capacité d'échange anionique.

HDL: Hydroxydes Doubles Lamellaires.

DRX: La diffraction par Rayons X .

IRTF: La Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier.

SAA: Spectromètre d'absorption atomique

R: Rapport molaire.

S: Sigmoide.

L: Langmuir.

H: Haute affinité.

C: partition Constante.

DRK: Dubinin-kaganer-Radushkevick.

pHi: pH initial.

pHe: pH à l'équilibre

Qads: La quantité adsorbée (mg/g).

Ci: La concentration initiale de la solution des ions du cobalt Co^{2+} (mg/L).

Ce: La concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L).

V: Le volume de la solution (L).

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

Q_{max}: Quantité maximale de l'adsorbant adsorbée sur la surface de l'adsorbant à l'équilibre.

K₁: constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-premier ordre* (*temps-1*).

q_e: quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t: quantité adsorbée au temps t (mg/g).

q_s : est la capacité théorique de saturation (mg/g).

K₂: constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-second ordre* ($g/mg.min$).

t: temps (*heures*).

v_i: la vitesse initiale.

α: La vitesse initiale adsorbée ($mg/g.min$).

β: La constante de désorption (g/mg).

k_i: La constante de la *diffusion intra particulaire* ($mg/g.min^{0.5}$).

K_L: La constante de Langmuir.

K_f et 1/n: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

n: intensité d'adsorption (n supérieur à 1 implique que l'adsorption est favorable).

E: énergie libre moyenne par molécule d'adsorbat (kJ/mol)

ε : Potentiel Polanyi (kJ/mol).

T: température en kelvin (K).

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

K: constante de vitesse de la cinétique d'adsorption.

d_{hkl} : La distance interreticulaire entre les plans diffractant.

θ : Angle de Bragg.

λ : Longueur d'onde

DO: densités optiques

Liste des Figures

Fig. I-1: Schéma de l'adsorption physique	9
Fig. I-2: Classes des isothermes d'adsorption	10
Fig. I-3: Représentation schématiques du tétraèdre et d'octaèdre	13
Fig. I-4: Représentation schématiques L'empilement des feuillets.....	13
Fig. I-5: Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite....	14
Fig. I-6: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs.....	17
Fig. I-7: Les différentes applications des HDLs.....	17
Fig. II-1: Représente l'organigramme du protocole de synthèse des différentes phases d'hydrotalcites préparées.....	21
Fig. II-2: Isotherme d'adsorption: modèle de Langmuir.....	28
Fig. II-3: Isotherme d'adsorption: modèle de Freundlich.....	29
Fig. III-1: Diagrammes de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-CO ₃ avant et après calcination.....	31
Fig. III-2: Diagrammes de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-D2EHPA à pH=10 et concentration entre (0.5-3 CEA).....	34
Fig. III-3 : Diagrammes de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-D2EHPA à pH=12 et concentration entre (0.5-3 CEA).....	34
Fig. III-4: L'arrangement du tensioactif dans l'hydrotalcite.....	35
Fig. III-5: Spectres infrarouge de la phase Mg-Al-CO ₃ (a) avant, (b) après calcination.....	37

Fig. III-6: Spectres infrarouge des phases Mg-Al-D2EHP à pH=10 et différents de concentration (0.5-3CEA).....	38
Fig. III-7: Spectres infrarouge des phases Mg-Al-D2EHP à pH=12 et différents de concentration (0.5-3CEA).....	39
Fig. III-8: Effet de la concentration initiale du cobalt sur la quantité adsorbée.....	40
Fig. III-9: Cinétique d'adsorption des cations Co^{2+} sur l'HDL modifiée (1CEA, pH 10)..	41
Fig. III-10: a) Isotherme expérimentale d'adsorption du Cobalt sur l'argile modifiée, b) isotherme de type III.....	42
Fig. III-11: Modélisation de la cinétique d'adsorption des cations de Co^{2+} . a) modèle premier ordre. b) modèle deuxième ordre.....	43
Fig. III-12: Modélisation de la cinétique d'adsorption du cobalt suivant le modèle de la diffusion intra-particulaire.....	44
Fig. III-13: Modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre suivant: (a) le modèle de Langmuir, (b) le modèle de Freundlich, (c) modèle DKR.....	45

Liste des tableaux

Tab. I-1: Classification périodique des éléments.....	4
Tab. I-2: Normes de rejet d'effluent en Algérie.....	5
Tab. I-3: Les propriétés chimiques du cobalt.....	5
Tab. II-1: Certaines propriétés physiques de Bis(2-ethylhexyl)phosphate.....	20
Tab. III-1 : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase Mg-Al-CO ₃ non calcinée.....	32
Tab. III-2 : Paramètres de maille de phase Mg-Al-CO ₃ non calcinée.....	33
Tab. III-3: Distances interlamellaire d_{hkl} de phase Mg-Al-CO ₃ calcinée.....	33
Tab. III-4: Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase Mg ₂ -Al-D2EHPA à pH=10.....	36
Tab. III-5: Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase Mg ₂ -Al-D2EHPA à pH=12.....	36
Tab. III-6: Les paramètres des modes cinétiques d'adsorption des cations de Co ²⁺ sur l'HDL modifiée.....	43
Tab. III-7: Les paramètres des modes cinétiques d'adsorption de cation du Co ²⁺ sur l'HDL modifiée.....	44
Tab. III-8: Constantes des modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir et DKR relatives à l'adsorption du cobalt sur l'HDL modifiée.....	46

Résumé :

Avec les récentes activités industrielles, cause de nombreux problèmes environnementaux. C'est l'une des principales raisons de la pollution, en particulier la pollution de l'eau. Pour éliminer ce type de la pollution, de nombreuses techniques ont été introduites tel que l'adsorption sur les argiles ionique synthétique, qui ont une grande capacité pour l'éliminer des métaux lourds.

Ce travail est basé sur la synthèse des échantillons d'argiles modifiées Mg₂-Al-D2EHPA avec différentes concentrations (0,5-3CEA) à pH = 10, 12. Ces échantillons ont été caractérisés en utilisant différentes techniques (DRX, IRTF).

L'élimination des ions Co²⁺ par HDLs modifiées est étudiée en variant les paramètres tels que: le temps de contact, la concentration initiale. Les résultats expérimentaux montrent que ce type d'argile est un bon adsorbant pour les métaux lourds.

Mots-clés: adsorption, argile ionique, organophile, métaux lourds, Cobalt Co²⁺.

Abstract:

Recent industrial activities are causing many environmental problems. It is one of the main reasons of pollution, especially water pollution. To eliminate this type of the pollution, the many techniques were introduced such as: artificial ionic clay adsorption, which have a great ability to remove heavy metals.

This work is based on the synthesis of the modified clay samples Mg₂-Al-D2EHPA with different concentrations (0.5-3 CEA) at pH = 10, 12. These samples were characterised by using different techniques (DRX, IRTF).

The elimination of the Co²⁺ ions by modified HDLs is studied by varying the parameters such as: the contact time, the initial concentration. Experimental results show that this type of clay is a good adsorbent with high adsorption efficiency.

Keywords: adsorption, organophilic ionic clay, heavy metals, Cobalt Co²⁺.

ملخص :

إن تطور الأنشطة الصناعية في الآونة الأخيرة , أدى إلى ظهور العديد من المشاكل والمخاطر البيئية , حيث أصبحت تشكل مصدرا رئيسيا لشئى أنواع التلوث خاصة تلوث المياه. للقضاء على هذا النوع من التلوث وضعت عدة تقنيات وطرق و من بينها: الإدمصاص بواسطة الطين الأيوني الصناعي , وذلك لقدرته الهائلة على إزالة المعادن الثقيلة العالقة في الماء.

هذا العمل يعتمد على تحضير عينات من الطين الأيوني الأرقانوفيلي من نوع Mg₂-Al-D2EHPA بتركيز مختلفة (0,5-3 CEA) ودرجة حموضة مختلفة pH = 10, 12. تمت متابعة خصائص هذه العينات بمختلف التقنيات (DRX, IRTF). تمت دراسة إزالة أيونات الكوبالت الثنائي بواسطة الطين الأيوني المحسن تحت تأثير عدة عوامل مثل: وقت التماس, تركيز الابتدائي. النتائج التجريبية المتحصل عليها بينت أن هذا النوع من الطين جاذب جيد وذو فعالية إمتصاصية عالية.

الكلمات المفتاحية: الإدمصاص, الطين, الأيونيا الأرقانوفيلي, المعادن الثقيلة, الكوبالت Co²⁺.

TABLE DES MATIERES

Remerciements

Abréviations

Liste des figures

Liste des tableaux

Résumé

Introduction générale..... 1

Chapitre I:

étude bibliographique

I.1. Pollution par métaux lourds	3
I.1.1. Introduction	3
I.1.2. Définition.....	4
I.1.3. Métaux lourds.....	5
I.1.3.1. Le cobalt.....	5
I.1.3.2. Propriétés chimiques.....	5
I.1.3.3. Effet du cobalt sur la santé	6
I.1.3.4. Impact du cobalt sur l'environnement.....	6
I.1.4. Techniques de dépollution des métaux lourds	7
I.1.5. Conclusion	7
I.2. Généralité sur l'adsorption	8
I.2.1. Définition	8
I.2.2. Types d'adsorption	8
I.2.2.1. Adsorption physique ou physiosrption	8
I.2.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption	9
I.2.3. Isothermes d'adsorption	9
I.2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption	9
I.2.4. Cinétique d'adsorption.....	11
I.2.5. Les grands types d'adsorbants	11
I.3. Les argiles et argile modifiée	11
I.3.1. Définition	11
I.3.2. Les argiles cationiques	12

I.3.3. Les argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires HDLs).....	13
I.3.4. Formule chimique et structure des (HDLs)	13
I.3.4.1. Le feuillet (nature de M ^{II} et M ^{III}).....	15
I.3.4.2. Nature des anions interlamellaires	15
I.3.5. Propriétés des HDLs	16
I.3.6. Méthodes de synthèse	17
I.3.7. Domaine applications des HDLs	17
I.3.8. Les argiles organophile (modifiée).....	18
I.3.9. Conclusion.....	18

Références bibliographiques de chapitre I

Chapitre II:

Méthodes expérimentales

II.1. Synthèse des hydrotalcites	19
II.1.1. Préparation de Mg-Al-CO ₃	19
II.1.2. Hydrotalcite calciné (HTc)	19
II.1.3. Préparation de l' organophile Mg-Al-D2EHPA.....	20
II.2. Techniques d'analyses des (HDL)	22
II.2.1. Diffraction des rayons X(DRX)	22
II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	23
II.3. Protocoles et conditions expérimentales d'élimination des ions du cobalt (Co ²⁺) Par hydroxyde double lamellaire modifiées.....	23
II.3.1. Méthodes de dosage par spectroscopie d'absorption atomique(SAA).....	23
II.3.2. Principe.....	23
II.4. Etalonnage des solutions.....	24
II.5. Cinétique d'adsorption (temps de contact)	25
II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	25
II.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre.....	25
II.6.2. Modèle de pseudo-second ordre.....	25
II.6.3. Modèle de la diffusion intraparticulaire.....	26
II.7. Isothermes d'adsorption	26
II.8. Modélisation des isothermes.....	27
II.8.1. Modèle de Langmuir.....	27

II.8.2. Modèle de Freundlich	28
II.8.3. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)	29

Références bibliographiques de chapitre II

Chapitre III:

Partie A: Caractérisations physico-chimiques des (Mg-Al-CO₃)

III.1. Introduction.....	31
III.2. Diffraction des rayons X (DRX).....	31
III.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF).....	36

Partie B: étude d'élimination d'ions du cobalt (Co²⁺) sur HDL modifiée

III.4. Effet de concentration initial du Co ⁺²	40
III.5. Etude cinétique d'adsorption (Temps de contact).	40
III.6. Etude de l'isotherme d'adsorption.....	41
III.7. Modélisation des résultats	42
III.7.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption	42
III.7.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption.....	44

Références bibliographiques de chapitre III

Conclusion générale

Annexe

Introduction générale

La demande croissante en eau douce pour l'utilisation domestique et industrielle, nécessite d'intervenir pour savoir le type de pollution en présence.

La pollution phénomène complexe, est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques, des déchets industriels affectant à des degrés divers toutes les zones urbaines, industrielles, les zones rurales et l'environnement aquatique. Elle est relativement complexe. La pollution peut atteindre tous les milieux tels que les fossés, les rivières, les fleuves, les canaux, les marais, les lacs, la mer ainsi que les eaux souterraines. Liée à des causes naturelles ou à des activités humaines, la pollution touche aussi bien le sol, l'eau que l'air. [1]

Les métaux lourds sont, en effet, des espèces hautement toxiques au-delà d'une certaine concentration. Ils possèdent la capacité de se concentrer le long de la chaîne alimentaire et de s'accumuler dans certains organes du corps humain. Il est donc indispensable d'éliminer totalement les ions des métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Il existe plusieurs techniques conventionnelles de traitement des eaux comme : les membranes, la boue activée, la coagulation chimique, l'adsorption sur (charbon actif commercial, zéolites, alumines activées) et les procédés de photo dégradation. [2]

L'adsorption est l'un des techniques les plus répandus dans la dépollution des eaux [3], notamment l'adsorption des polluants sur argiles qui est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les polluants par un matériau solide appelé adsorbant.

Les recherches actuelles sont alors orientées vers des procédés de traitement de faible coût en utilisant des matériaux argileux et d'autres matériaux adsorbants comme les matériaux organophiles qui peuvent être une bonne alternative pour la résorption des métaux lourds et des adjuvants organiques

Parmi les différents adsorbants généralement étudiés les hydroxydes doubles lamellaires (notées *HDLs*) ou encore les argiles anioniques, font l'objet d'un vif intérêt durant ces dernières années pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse en raison de leur surface importante (20 à 120 m²/g) [4]. Les *HDLs* possèdent une grande

capacité d'échange, elle peut atteindre jusqu'à 5 mmol/g [4,5], valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les argiles cationiques.

L'objectif de cette étude est de tester l'efficacité de l'adsorption des ions du cobalt Co^{2+} contenue dans les solutions aqueuses par l'hydrotalcite modifiée par *D2EHPA*.

Ce mémoire comporte trois chapitres:

- ❖ Dans le premier chapitre nous donnons des généralités sur la pollution générée par les métaux lourds notamment; le cobalt; leurs impacts sur l'homme ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux, et représentation généralité sur l'adsorption par les *HDLs*.
- ❖ Le deuxième chapitre, qui décrit la partie expérimentale, est consacré aux méthodes de travail concernant :
 - la synthèse d'argile et argile organophile à différents de pH et concentration .
 - les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour la caractérisation tel que (*DRX, FTIR*) et l'étude d'élimination du ions de cobalt Co^{2+} .
- ❖ Dans le troisième chapitre nous présentons tous les résultats obtenus en deux parties :
 - + **Partie A** : la caractérisation des argiles anioniques et organophile préparé.
 - + **Partie B** : la discussion des résultats de l'élimination du Co^{2+} par différentes matériaux. .

Et enfin, on conclut les résultats trouvés dans la conclusion générale.

Chapitre I: étude bibliographique

I.1. Pollution par métaux lourds

I.1.1. Introduction

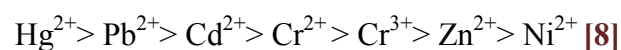
Les métaux lourds sont naturellement présents dans les roches et les sols. La présence des gisements métallifères contribue à la contamination métallique des eaux. Néanmoins, l'essentiel provient des apports d'origines industrielles, qu'il s'agisse des exploitations minières, des activités industrielles anciennes, ou des activités actuelles.

Les éléments métalliques surveillés sont le fer, le chrome, le zinc, le nickel, qui sont utiles au monde vivant en très faibles quantités, et les métaux lourds, dont on ne connaît aucune utilité pour l'homme, et qui ont la propriété de s'accumuler dans la chaîne alimentaire : mercure, cadmium, plomb, arsenic, etc.

Les métaux lourds ont un fort caractère bioaccumulatif et ont la particularité de ne pouvoir être éliminés. Ils changent simplement de forme. Au-delà d'un certain seuil, ils deviennent des toxiques importants pour l'homme [6].

Dès lors que l'on aborde la problématique des métaux, il faut avoir présent à l'esprit que ces éléments se retrouvent dans notre environnement quotidien sous formes chimiques très diverses, pouvant chacune conférer une propriété particulière (solubilité, toxicité). En effet, à côté des formes minérales les plus simples (exemple : Pb^{2+}), les métaux lourds peuvent aussi exister sous forme organique, c'est-à-dire combinés à un atome de carbone (exemple : le plomb tétraéthyl des essences) mais aussi sous forme de complexes : (le salicylate de plomb, provenant de la complexation du plomb avec une substance humique des sols) ou encore sous forme de chélate (exemple plomb-EDTA). Toutes ces formes, même si elles sont présentes en quantité minime, et quelles que soit la transformation qu'elles subissent lors de leur cheminement, doivent être prises en compte lorsque l'on étudie les métaux lourds et ceci confère à ce sujet toute sa complexité [7].

Le classement des métaux lourds par ordre de toxicité est le suivant :



Dans ce chapitre nous exposerons successivement, la signification du terme « métaux lourds », les raisons et l'ampleur de leur présence dans l'environnement et leurs impacts sur

l'homme. Ensuite nous donnerons quelques généralités sur les métaux lourds; notamment le métal cible de notre étude le cobalt et ainsi que quelques procédés d'élimination de ces métaux.


I.1.2. Définition [9,10]

Les métaux lourds sont multiples et dépendent du contexte dans lequel on se situe ainsi que de l'objectif de l'étude à réaliser.

D'un point de vue purement scientifique et technique, les métaux lourds peuvent être définis comme :

- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui du sodium ($Z = 11$).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques.
- Tout métal ayant une densité supérieure à 5 [11,12].

Tableau (I-1): Classification périodique des éléments

Bloc S												Bloc p					
H		 Métaux lourds de densité > 5															He
Li	Be											B	C	N	O	F	He
Na	Mg	Bloc D										Al	Si	P	S	Cl	He
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	He
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Te	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	He
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	AU	Hg	Ti	Pb	Bi	Po	At	He
Fr	Ra	Ac	Bloc f														
Lanthanides			Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
transuraniens			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Cf	Bk	Es	Fm	Md	No	Lr	

La protection de l'environnement exige que les métaux lourds (Hg,Pb,Zn,Cr,Ni,Sn,Mn,Cu...). Existe en solution à des concentrations faibles qui répond ou norme de l'OMS. Le tableau (I-2) : présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau (I-2): Normes de rejet d'effluent en Algérie [13].

Métal	Concentration (mg/L)
Hg	0.01
Pb	0.5
Cd	0.1
Cr ⁶⁺	0.1
Cr ³⁺	2
Zn	2
Ni	2
Cu	1
Co	2

pH : compris entre 5.5 et 8.5

Température : inférieure ou égal à 30 C°

I.1.3. Métaux lourds

I.1.3.1. Le cobalt

Est un élément chimique, de symbole Co et de numéro atomique 27 et de masse atomique 59. Il est utilisé en métallurgie (33%) pour les superalliages (22%) et les alliages durs (11%). Une part importante (22%) dans la fabrication d'accumulateurs, secteur en pleine évolution et une autre (7% pour la fabrication d'aimants). Le cobalt est également utilisé dans des secteurs non métallurgiques comme la catalyse (11%), les pigments (9%), les pneus les colles les savons... La production mondiale de cobalt en 2006 a été de 55 000 tonnes. La chimie du cobalt en solution aqueuse et la formation de complexes est particulièrement riche [14].

I.1.3.2. Propriétés chimiques

Les propriétés chimiques du cobalt sont données dans le tableau (I-3) [14] ci-dessous :

Tableau (I-3): Les propriétés chimiques du cobalt.

Numéro atomique	27
Masse atomique	58.9332 g.mol ⁻¹
Masse volumique	8.9 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	1495°C
Température d'ébullition	2900°C

1.1.3.3. Effet du cobalt sur la santé [14]

Etant donné que le cobalt est très présent dans l'environnement, l'homme peut y être exposé en respirant l'air, en buvant l'eau ou en mangeant des aliments qui contiennent du cobalt. Des contacts de la peau avec un sol ou de l'eau contenant du cobalt peuvent aussi augmenter l'exposition.

Le cobalt présente certains bienfaits pour l'homme, c'est un des composants de la vitamine B12(C₇₂H₁₀₀CoN₁₈O₁₇P), qui est essentielle. Le cobalt est utilisé pour traiter l'anémie chez les femmes enceintes car il stimule la production de globules rouges.

Cependant, des concentrations trop importantes de cobalt peuvent être nocives. Lorsqu'on respire des concentrations trop importantes de cobalt dans l'air, on peut avoir des problèmes pulmonaires tels que l'asthme ou la pneumonie. Ce type de problème se produit essentiellement chez les personnes travaillant avec du cobalt.

Quand les plantes poussent sur un sol contaminé, elles accumulent de très petites particules de cobalt, surtout dans les parties de la plante que nous consommons comme les fruits et les grains. Les sols près des exploitations minières et des installations de fonte peuvent contenir des quantités importantes de cobalt. Par conséquent, la consommation de plantes ayant poussé sur ce sol par l'homme peut avoir quelques effets. Les effets résultants d'une consommation de concentrations élevées de cobalt sont:

- Vomissements et nausées.
- Problèmes de vision.
- Problème de cœur.
- Détérioration de la thyroïde.

Les effets sur la santé peuvent aussi être provoqués par les radiations des isotopes radioactifs du cobalt. Cela peut entraîner la stérilité, la chute de cheveux, des vomissements, des saignements, des diarrhées, le coma et même la mort. Ces radiations sont parfois utilisées chez les patients souffrant d'un cancer pour détruire la tumeur. Ces patients souffrent aussi de chute de cheveux, de diarrhées et de vomissements.

1.1.3.4. Impact du cobalt sur l'environnement [14]

Le cobalt est un élément présent naturellement dans l'environnement: dans l'air, l'eau, la terre, les roches, les plantes et les animaux. Les poussières soufflées par le vent peuvent se retrouver dans l'air et l'eau et se déposer sur le sol. Le ruissellement des eaux de pluies à travers la terre et les roches contenant du cobalt peut apporter de cobalt dans les eaux des surfaces.

Le cobalt n'est pas détruit une fois qu'il a pénétré dans l'environnement. Il peut réagir avec d'autres particules ou s'adsorber sur les particules du sol ou sur les sédiments dans l'eau où la plupart du cobalt finit.

Les plantes qui poussent sur des sols contenant très peu de cobalt peuvent avoir une déficience en Cobalt. Quand des animaux vivent sur ces terres, ils souffrent de manque de cobalt qui leur est essentiel.

D'autre part, les sols près de l'exploitation minière et des installations de fonte peuvent contenir de grandes quantités de cobalt et, la consommation des plantes par les animaux peut avoir des effets sur leur santé. Le cobalt s'accumule dans les plantes et dans le corps des animaux qui les mangent mais, les fruits, légumes, poissons et autres animaux que nous mangeons, ne contiennent généralement pas de quantités importantes de cobalt.

1.1.4. Techniques de dépollution des métaux lourds

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (métaux lourds, substances organiques, composés minéraux). Les différentes techniques de traitement peuvent être classées en trois grandes familles [15]:

- ❖ Les techniques visant à ***former une phase concentrée*** en polluant. Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, l'osmose inverse, ou la filtration.
- ❖ Les techniques reposant sur ***l'extraction du polluant de la phase liquide*** : électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.
- ❖ Les techniques entraînant la ***minéralisation des composés organiques*** par incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

1.1.5. Conclusion

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme. Il a été nécessaire de réglementer les teneurs en métaux lourds des eaux destinées à la consommation, mais aussi des rejets industriels. La problématique des métaux lourds repose sur le fait qu'ils sont très utiles, voire indispensables à l'homme. En effet, de par leurs propriétés, ils entrent dans la composition d'une grande variété de produits. Il semble donc assez difficile de s'en passer et de les substituer.

1.2. Généralité sur l'adsorption

1.2.1. Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique interfacial et réversible provoquant l'accumulation des molécules de soluté dans l'interface solide-liquide ou solide-gaz [16].

Qualitativement, l'adsorption est définie comme le passage d'espèces chimiques d'une phase liquide ou gazeuse vers une surface solide. Elle implique dans tous le cas l'existence d'attractions plus ou moins fortes des solutés par les surfaces, avec des énergies mises en jeu, très variables selon la nature de ces interactions.

Quantitativement, l'adsorption est caractérisée par une concentration de surface [17]. Cette technique permet de mesurer une disparition des molécules de la phase liquide, mais elle ne permet pas d'identifier les phénomènes mis en jeu. L'adsorption est certainement impliquée, mais on ne peut pas écarter les autres phénomènes de rétention [16]. L'adsorption est un procédé de traitement, bien adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement [18].

1.2.2. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption: adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

1.2.2.1. Adsorption physique ou physisorption

L'adsorption physique est un phénomène réversible qui résulte de l'attraction entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules du soluté de la phase fluide, ces forces attractives sont de nature physique, comprenant les forces dites de Van Der Walls ne détruisant pas l'individualité des molécules et lorsqu'elles opèrent, correspondent à des énergies faibles qui sont de l'ordre de quelques KJ par mole.

Ce phénomène consiste essentiellement dans la condensation de molécules sur la surface du solide et il est favorisé en conséquence par un abaissement de la température [16].

Ce type d'adsorption se caractérise par [19]:

- ✓ La rapidité dans l'établissement de l'équilibre, entre la phase adsorbée (liquide) et la phase solide, qui dépendent de la température du milieu et de la concentration de l'adsorbat.
- ✓ La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température.
- ✓ Une chaleur d'adsorption faible de l'ordre de 40KJ/mole.

- ✓ Une réversibilité relativement facile.

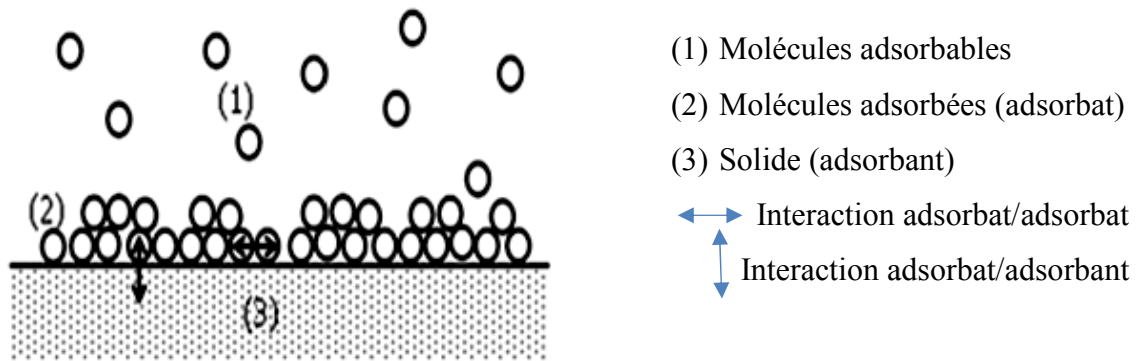


Figure (I-1): Schéma de l'adsorption physique [20]

1.2.2.2. Adsorption chimique ou chimisorption

Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant composant la surface du solide et les molécules de soluté. Ces forces attractives de nature chimique provoquent un transfert ou mise en commun d'électrons et en conséquence, destruction de l'individualité des molécules et formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée. [16]

Ce type d'adsorption se caractérise par [19] :

- ✓ Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée (liquide) et le milieu adsorbant (solide).
- ✓ Une chaleur d'adsorption comparable aux chaleurs de réactions chimiques (de 50/200KJ/mole).
- ✓ Irréversible.

1.2.3. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

1.2.3.1. Classification des isothermes d'adsorption [21]

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoïde), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure (I-2) présente cette classification.

❖ *Les isothermes de type S*

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par ces composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative.

❖ *Les isothermes de type L*

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

❖ *Les isothermes de type H*

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ce cas est distingué des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

❖ *Les isothermes de type C*

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

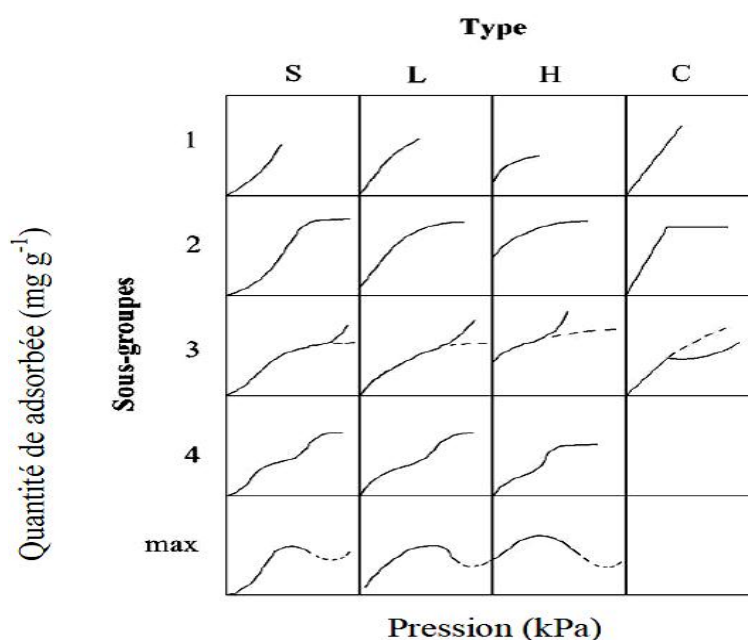


Figure (I-2): Classes des isothermes d'adsorption.

1.2.4. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre d'un adsorbant dans une opération industrielle. L'équilibre d'adsorption d'un mélange est atteint plus ou moins vite selon la vitesse d'adsorption. Ce sont les étapes de transfert de masse externe et du transfert interne qui imposent la vitesse globale d'adsorption. En effet, il est admis que l'adsorption d'un composé sur un solide poreux a lieu selon un processus comportant 03 étapes:

- Le transfert de masse externe, impliquant le transfert et la diffusion de l'adsorbât au travers du film liquide vers la surface de l'adsorbant .
- Le transfert de masse interne, impliquant la diffusion de l'adsorbât dans les pores de l'adsorbant, de la surface extérieure vers les sites actifs .
- L'adsorption proprement dite.

Généralement l'étape de transfert interne qui limite la vitesse d'adsorption dans le cas d'un solide poreux. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption. [22]

1.2.5. Les grands types d'adsorbants [23]

On distingue cinq grands types d'adsorbants « physiques » :

- Les charbons actifs.
- Les zéolithes.
- Les alumines.
- Les gels de silice
- Les argiles activées.

1.3. Les argiles et argile modifiée

1.3.1. Définition

La première définition scientifique de l'argile date de 1546 [24]. Ensuite se sont succédées des définitions, qui avaient toutes en commun des critères de plasticité, de taille de particules et présentaient les argiles comme des matériaux réfractaires [25]. L'Association Internationale Pour l'étude des Argiles a essayé d'harmoniser les différents termes employés à travers le monde [26]. En général, le terme *argile* se réfère à des composés naturels, qui sont sous forme de minéraux en grains de faible taille (de l'ordre du μm), des poudres essentiellement, possédant des propriétés plastiques quand ils contiennent suffisamment

d'eau, ou au contraire devenant durs lorsqu'ils sont séchés. Les argiles, qui se présentent sous forme de feuillets de silicates, sont souvent assimilées aux composés phyllosilicates.

Toutefois une définition plus minéralogique et consistant à considérer les argiles comme une sous-famille des phyllosilicates existe également: dans cette définition, certains composés que nous considérons comme des argiles (comme le talc par exemple) ne sont pas forcément considérées par tous les minéralogistes comme des argiles.

La connaissance des propriétés physiques et chimiques des argiles a permis le développement de nouvelles applications ou l'optimisation de celles déjà existantes. Ainsi, Ces dernières années, l'argile a fait son entrée dans le domaine de l'environnement.

Ceci s'est traduit par l'intérêt de nombreux laboratoires de différents horizons à concentrer leurs recherches sur l'utilisation de ces matériaux dans le domaine de traitement des effluents. [27]

Elles peuvent être divisées en deux grands groupes : le Kaolin et les argiles gonflantes. Ces dernières sont subdivisées en : [28]

1.3.2. Les argiles cationiques

La plus répandues dans la nature, est une matière première, composée d'un mélange de minéraux argileux et d'impuretés cristallines sous forme de débris rocheux de composition infiniment diverse. La définition couramment adoptée est que les argiles sont des minéraux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire se présentant sous forme de lamelles par suite de l'empilement de feuillets élémentaires. Chaque feuillet résulte de l'arrangement d'un certain nombre de plans anioniques (O , OH), qui fait apparaître des cavités, soit de type tétraédrique, soit de type octaédrique. Chaque tétraèdre est formé par un atome de silicium au centre, lié à quatre atomes d'oxygène occupant les sommets. D'un autre côté l'octaèdre est formé par un cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} ou Mg^{2+}) au centre et six atomes d'oxygène ou groupements hydroxyles dispersés aux sommets de l'édifice (Figure I-3). L'espace entre deux feuillets parallèles s'appelle l'espace interfoliaire (Figure I-4): [29]

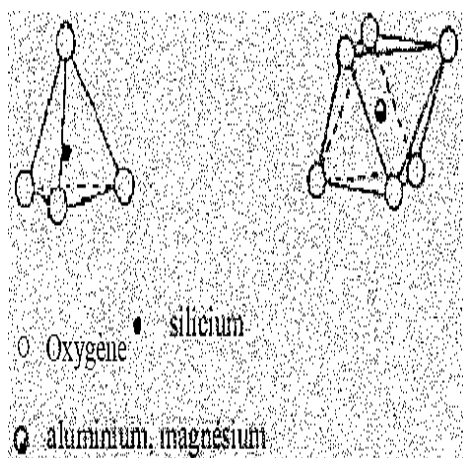


Figure (I-3): Représentation schématiques du tétraèdre et d'octaèdre.

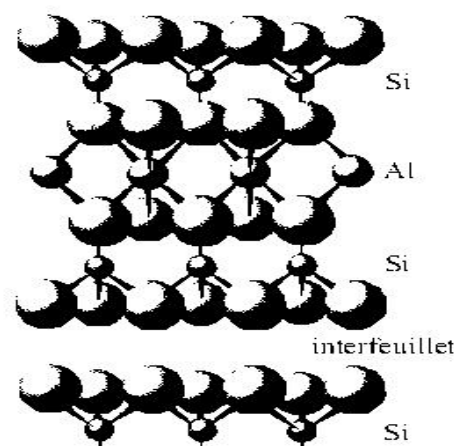


Figure (I-4): Représentation schématiques L'empilement des feuillets. [30]

1.3.3. Les argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires HDLs)

Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (*HDLs*), plus rares dans la nature mais relativement simples et peu coûteuses à synthétiser, font l'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications [31]. Ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement Synthétisable en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau. [32]

Dans cette partie nous allons présenter la structure, les principales propriétés physicochimiques des (*HDLs*) ainsi que les différentes méthodes de synthèse. [33]

1.3.4. Formule chimique et structure des (HDLs)

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles.

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex: Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaires, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure I.5). [34]

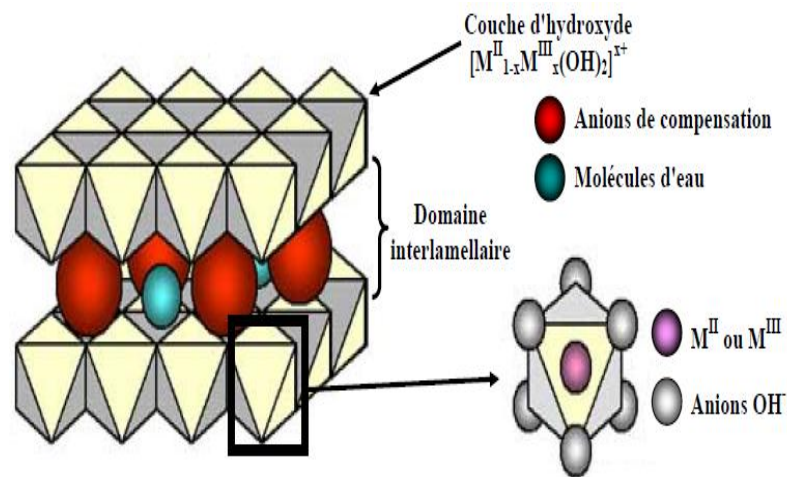
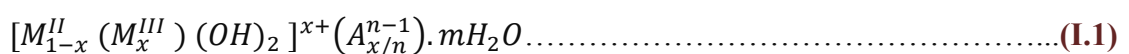


Figure (I-5): Représentation schématique de la structure de matériaux de type hydrotalcite [34].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaires après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène. [35]

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la cellule unité a et c dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre c est considéré comme étant trois fois l'épaisseur (c') d'une couche type brucite et d'un inter couche. HDL de type hydrotalcite définis par la formule suivante:



* M^{II} un métal divalent tel Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}

* M^{III} un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...

*Aⁿ⁻ étant l'anion de compensation (CO₃²⁻, Cl⁻, NO₃⁻, ...).

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

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases) [36,37]. Lorsque l'ion trivalent est Al³⁺ et l'ion divalent est Mg²⁺, des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases Al(OH)₃ et inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de domaines Mg(OH)₂.

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

L'intérêt certain pour du HDL principale par réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet, et par conséquent, de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau. Ainsi, de nombreuses études portent sur les possibles couples de cations pouvant être incorporés dans la structure et sur leurs proportions. Certains groupes se sont également intéressés à la synthèse des *HDLs* ternaires voire même quaternaires. Ainsi, les possibilités sont nombreuses. [38]

Les cations des métaux divalents et trivalents des *HDLs* appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments :

- ❖ Cations divalent : Mg, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn...
- ❖ Cations trivalent : Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga... [39]

1.3.4.2. Nature des anions interlamellaires

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet. 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 interlamellaires est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonatent ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis.[31]

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:

- ❖ Anions simples: CO_3^{2-} , OH , F , Cl , Br^- , I , NO_3^- , ClO_4^- , SO_4^{2-} , CrO_4^-
- ❖ Halocomplexes: $(NiCl_4)^-$, $(CoCl_4)^-$, $(IrCl_6)^{2-}$
- ❖ Cyanocomplexes: $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $[Co(CN)_6]^{4-}$, $[Mo(CN)_8]^{4-}$...
- ❖ Oxocomplexes: $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$, $[MoO_2(O_2)C_4H_2O_6]^{4-}$...
- ❖ Ligands macrocycliques: métalloporphyrines, métallophthalocyanines...
- ❖ Oxométallates: chromate, vanadate, molybdate...
- ❖ Hétéropolyoxometalates: $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$...
- ❖ Anions organiques ou polymères: acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate acrylate 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 \AA , 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 [31].

I.3.5. Propriétés des HDLs

❖ Capacité d'échange anionique (CEA)

On caractérise alors chaque HDL par sa (capacité d'échange anionique(CEA)Total, définie comme étant le nombre total d'anions échangeable monovalent(Equivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle s'exprime généralement, en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g). les HDLs possèdent une grande capacité d'échange, elle est généralement entre 2 et 5 mmol/g [40], elle varie en fonction de la valeur de x et peut atteindre jusqu'à 5mmol/g d'argile anioniques (valeur à peu près 4 fois supérieure à celle rencontrée pour les Argiles cationiques, pour la montmorillonite =1.2 mmol/g). [41]

❖ La surface spécifique et porosité d'HDL

La porosité et la surface spécifique des (HDL) sont des paramètres très importants, les (HDLs) possèdent une surface spécifique très importante qui varie entre $50 - 80 \text{ m}^2 / \text{g}$ pour les (HDLs) non calcinés, alors qu'elles dépassent $200 \text{ m}^2 / \text{g}$ pour les phases calcinées. [42]

1.3.6. Méthodes de synthèse

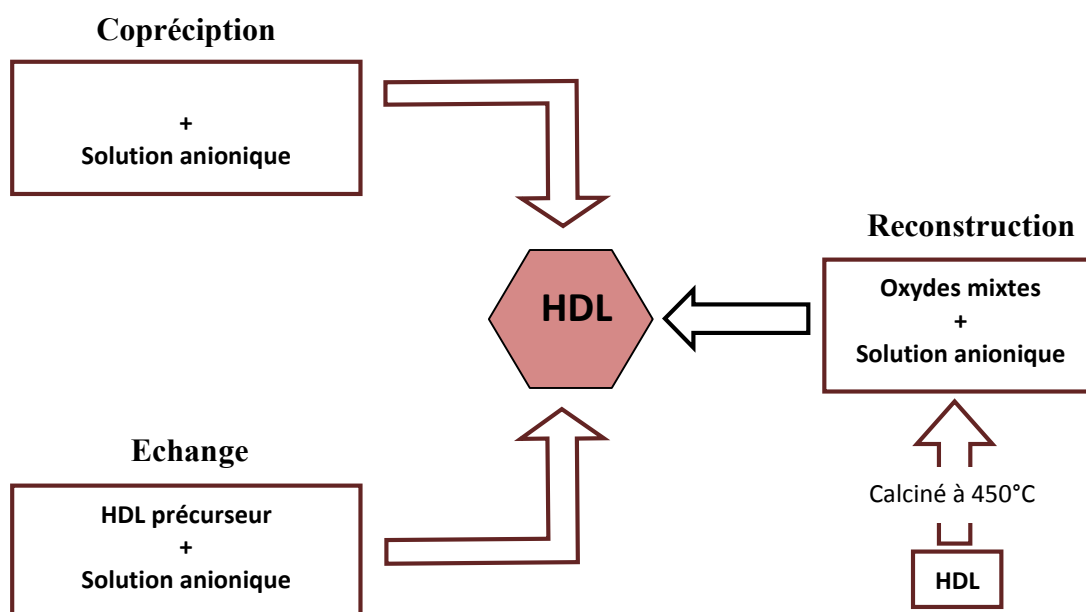


Figure (I-6): Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs

1.3.7. Domaine applications des HDLs

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 CH_4), à l'échelle industrielle (tamis moléculaires, échangeurs d'ions), et leurs applications pharmaceutiques (antiacide, antipeptine). [37]

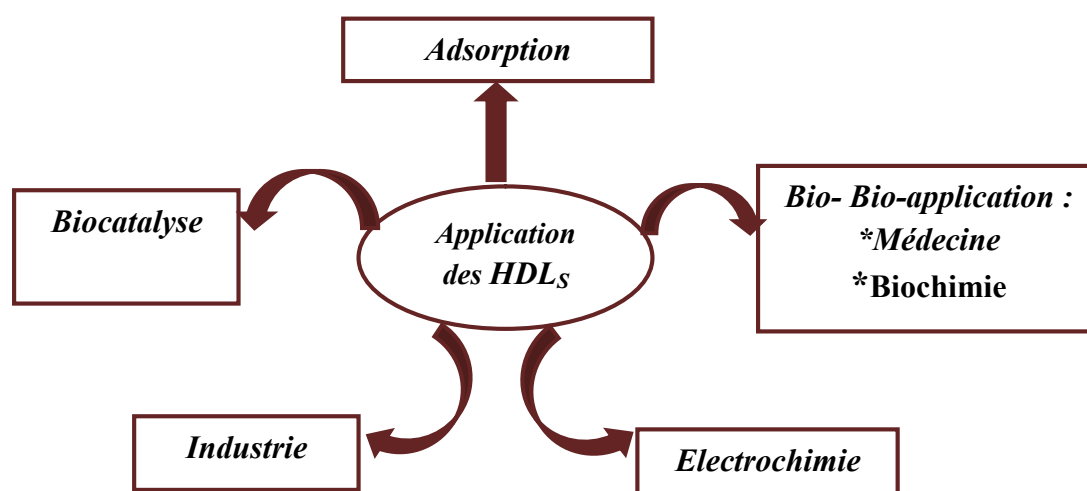


Figure (I-7): Les différentes applications des HDLs

1.3.8. Les argiles organophiles (modifiées) [43]

La préservation de notre planète, de notre environnement, de l'eau que nous consommons, de l'air que nous respirons est primordiale. C'est dans cet axe là que beaucoup de chercheurs essayent de trouver les moyens les moins chers et les plus performants pour essayer de sauver les deux éléments vitaux à tout être vivant : l'eau et l'air. C'est ainsi qu'ont été utilisées les minéraux argileux dans le domaine de traitements des eaux polluées par des polluants organiques ou inorganiques hydrosolubles, en catalyse pour lutter contre les gaz toxiques ou à effet de serre qui sont dégagés par les cheminées industrielles. Les minéraux argileux sont utilisés naturels ou modifiés.

Plusieurs voies peuvent être utilisées pour modifier les argiles et les minéraux argileux. On peut citer l'adsorption, l'échange d'ions avec des cations organiques ou inorganiques, la liaison des anions organiques et inorganiques (principalement sur les bords), le greffage de composés organiques, le pontage avec différents cations oxométalliques, la polymérisation, la calcination etc.... Toute modification se fait selon l'utilisation et le besoin de l'argile.

1.3.9. Conclusion

Beaucoup de travaux scientifiques concernant la dépollution des eaux ont été focalisés sur l'utilisation des adsorbants tels que le charbon actifs peu de travaux ont vu l'utilisation des argiles mais des études récentes s'inscrivent dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux en vue de leurs utilisations comme adsorbant des polluants organiques.

Le présent travail a pour centre d'intérêt la préparation d'une argile pour son utilisation dans la dépollution des eaux contaminées par les matières organiques et inorganiques. Dans ce contexte, nous avons synthétisé une argile (argile anionique) à base de sels métalliques appelée hydrotalcite avec un rapport molaire destinées essentiellement à la purification des eaux polluées par les métaux lourds comme le cobalt (Co^{2+}).

Dans le chapitre suivant nous présenterons la méthode de préparation l'argile anionique et des argiles modifiées, et les techniques de caractérisations correspondantes.

Références bibliographiques

- [1] **CLUNIE W. F., HENDRICKS D. W.**, 1995. Refuse pollution of seas and oceans. *Wat. Sci. Technol.*, 32, 13-23.
- [2] **Henze, M**, 2001, *Wastewater treatment-Biological and chemical processes*, ed, Springer.
- [3] **R. ABDELBAKI**, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine, 2010.
- [4] **S. Miyata**, Anionic-exchange properties of hydrotalcite-like compound. *Clays Clay Miner.* 31 (1983) 305-311.
- [5] **N. Calace, E. Nardi, B.M. Petronio, M. Pietroletti**, Adsorption of phenols by papermill sludges. *Environ Pollut* 118 (2002)315-319.
- [6] **Décision n° 2455/2001/CE** du parlement européen et du conseil du 20 novembre 2001, établissement de la liste des substances prioritaires dans le domaine de l'eau (JO CEL.331 DU 15.12.2001).
- [7] **M. Dibenedetto et al**, Méthode spectrométrique et de caractérisation , École Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne, Dossier SAM. Métaux lourds. (1997) 5.
- [8] **G. Sposito**, Trace metals in contaminated water, *Environmental Science and Technology.* 15 (4) (1981) 396-403.
- [9] **M.Popescu, J. Blanchard, J. Carré**, Analyse et traitement physicochimique des rejets atmosphériques industriels. Émission, fumées, odeurs et poussières, Édition Lavoisier Technique et Documentation. (1998).
- [10] **C. Bliefert, R. Perraud**, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sols, Déchets, Traduction et adaptation de l'allemand. 1^{re} Edition de boeck. (2004) 369-388.
- [11] **M. Gérard Miquel et al**, Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé, Rapport d'information N° 261 (2000-2001), fait au nom de l'Office parlementaire d'évaluation des choix scient. Tech, déposé le 5 avril (2001).
- [12] **E. Fourest**, Etude des mécanismes de biosorption des métaux lourds par des Biomasses fongiques industrielles en vue d'un procédé d'épuration des effluents aqueux contaminés, Thèse de Doctorat de l'université Joseph Fourier-Grenoble, France (1993).
- [13] **Organisation Mondiale de la Santé**. Directives de qualités pour l'eau de Boisson. Genève, 1985. 1. 54-61.

- [14] <http://www.lenntech.fr/francais/data-perio/co.htm> (mars 2016)
- [15] **Rocher V. (2008).** « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétiques » Thèse de doctorat de l'université de Pierre et Marie Curie Paris-France.
- [16] **Arris S. (2008)** « Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sous produits de céréale » Thèse de doctorat de l'université de Constantine- Algérie.
- [17] **Gherbi N.(2008).**« Etude expérimentale et identification des processus de rétention des cations métalliques par matériaux naturels » Thèse de doctorat de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [18] **Bouziane N.(2007).**« Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre » Thèse de magister de l'université Mentouri de Constantine-Algérie.
- [19] **Benguella B.(2009).**« Valorisation des argiles Algériennes application a l'adsorption des colorants textiles en solution » Thèse de doctorat de l'université de Tlemcen-Algérie.
- [20] **I.ZKINALY, J.DEKANY.** Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.
- [21] **P. LAFRANCE, M. MAZET,** Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.
- [22] **F. THOMAS,** propriétés structurales, texturales et superficielles des alumines, Rapport intermédiaire, octobre 1984.
- [23] **J.P. BELLE, C. JERSALE,** Elimination des fluorures par adsorption sur alumina active, TC. A.S.M, p 87-93, 1984.
- [24] **Zollinger.** Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments. VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [25] **L'industrie au Regard de l'environnement.** Site électronique <http://www.nord-pas-decalais.drire.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [26] **EPA,** Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998
- [27] **WILLMOTT S. ALAN BUNDY, JOHN LEVINE et JULIAN RICHARDSON** Adversarial Planning in Complex Domains cite seer X beta, 1998. pp158-169..
- [28] **N. Barka,** L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr -Agadir, (2008).
- [29] **S. Cailleres, S. Henin, M. Rautureau,** "Minéralogie des argiles : classification et nomenclature" Tom 1, 189, Edition Masson et INRA, Paris.1982.

- [30] **F.GOMRI**, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, thèse de magister, université FA Sétif, (2010).
- [31] **G. Agricola.**, De Natura Fossilium, (1546) .
- [32] **S. Guggenheim, R.T.Martin**, Clays.clay.Miner, 43 (1995) 255.
- [33] **S. W.Bailey**, Clays.clay.Miner, 28 (1980) 73.
- [34] **L. FATMA**, Contribution à la décoloration des eaux résiduaires textiles par des argiles naturelles, Mémoire de Magister, Université ES-SENIA D'ORAN, le 10 juin 2008.
- [35] **A. Vaccari**, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays, Catalysis Today 41 (1998) 53-71.
- [36] **F. GOMRI**, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles. Elimination des chlorophénols, thèse de magister, université FA Sétif, (2010).
- [37] **CH. TIAR**, Etude de l'élimination du 2, 4,5-trichlorophénol sur les hydroxydes doubles lamellaires organophiles, thèse de magister, Université Ferhat Abbas Sétif (Algérie 2010).
- [38] **B. GREGOIRE**, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Thèse de doctorat, l'Université de Lorraine, 25 Octobre 2012.
- [39] **LAURENT DUSSAULT**, Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone, thèse de Doctorat, L'Université de PAU ET DES PAYS DE L'ADOUR le 13 décembre 2005.
- [40] **A. de Roy, C. Forano, K. El Malki, J. P. Besse, M. L. Ocelli, H. E. Robson** editions, Expanded Clays and Other Microporous Solids, Vol.2, Reinhold, New York, (1992).
- [41] **R. Allmann**, *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [42] **M.C. Gastuche, G.Brown and M.Mortland**, Clay Minerals, 7 (1967) 177.
- [43] **M.Boutahala**, Préparation et caractérisation de matériaux base. d'argile algérienne. application a l'adsorption de polluants organiques .thèse docteur en sciences .Université Ferhat abbas setif 2011.

Chapitre II: Méthodes expérimentales

La synthèse de l'hydrotalcite dont le rapport molaire $Mg/Al=2$ a été réalisée à partir des sels métalliques à base de chlorures. Ces oxydes mixtes ont été caractérisés par différentes techniques (*DRX, IRTF*).

Dans ce chapitre nous présentons : les différentes étapes de synthèse, les techniques de caractérisation des argiles étudiées, ainsi que l'étude de l'adsorption des ions du *cobalt* en fonction de divers paramètres.

II.1. Synthèse des hydrotalcites

II.1.1. Préparation de Mg-Al-CO₃

La synthèse de l'hydrotalcite (*HT*) a été réalisée par la méthode de coprécipitation d'une solution de sels de Mg^{+2} et d' Al^{+3} et d'une solution basique de *NaOH* et de Na_2CO_3 selon la méthode de Reichle [1].

A 200 ml d'une solution de $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ de concentration 0.666 M et de $Al(Cl)_3 \cdot 9H_2O$ de concentration 0.333 M est ajoutée à 200 ml d'une solution de *NaOH* (2 M) et de Na_2CO_3 (1 M).

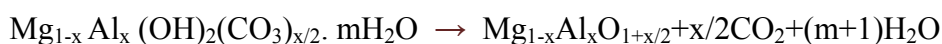
L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le pH du mélange est maintenu à 10 pendant toute la procédure. Pour faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) a été chauffé à $65 \pm 1^\circ C$ dans un bain marie durant 18 heures. Ensuite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée. Le surnageant est testé au nitrate d'argent jusqu'à disparition complète du précipité blanc de chlorure d'argent, séché à $65^\circ C$ pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

La réaction de formation de Mg-Al-CO₃ est la suivante [2] :



II.1.2. Hydrotalcite calciné (HTc)

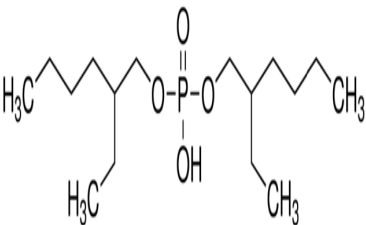
Afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échanges anioniques de l'hydrotalcite préparée, ce dernier a été calciné à $500^\circ C$ avec la même vitesse de chauffe pendant 4 heures. La réaction d'oxydation proposée par Reichle est la suivante [3] :



II.1.3. Préparation de l'organophile Mg-Al-D2EHPA

L'organophilisation de l'*HDL* calcinée (Mg-Al-C) se fait en utilisant la méthode de reconstruction de l'*HDL* ou effet mémoire. L'hydrotalcite Mg-Al-C a été reconstituée par l'intercalation du Bis (2-ethylhexyl) phosphate D2EHPA . *HDL* calcinée est ajoutée à une solution de D2EHPA de concentrations variée de (0.5-3 CEA) dont le rapport solide / liquide est de 1g/50 ml. Le mélange a été agité pendant 16 h à température ambiante 25 °C sous flux d'azote (N₂) afin de réduire au maximum l'intercalation de CO₃²⁻. Le précipité obtenu a été lavé, séché à 65°C pendant 24h. Le matériau obtenu sera noté Mg-Al-D2EHPA. Dans le tableau ci-après nous consignons certaines propriétés physiques de D2EHPA.

Tableaux (II-1): Certaines propriétés physiques de Bis(2-ethylhexyl)phosphate

Structure chimique de D2EHPA	Masse molaire (g/mol)	Solubilité	densité
	322.42	éthanol:soluble clear à 25C°(lit)	0.965 g/ml 100 g/ml

La figure (II-1) représente l'organigramme du protocole de synthèse des différentes phases des hydrotalcites préparées.

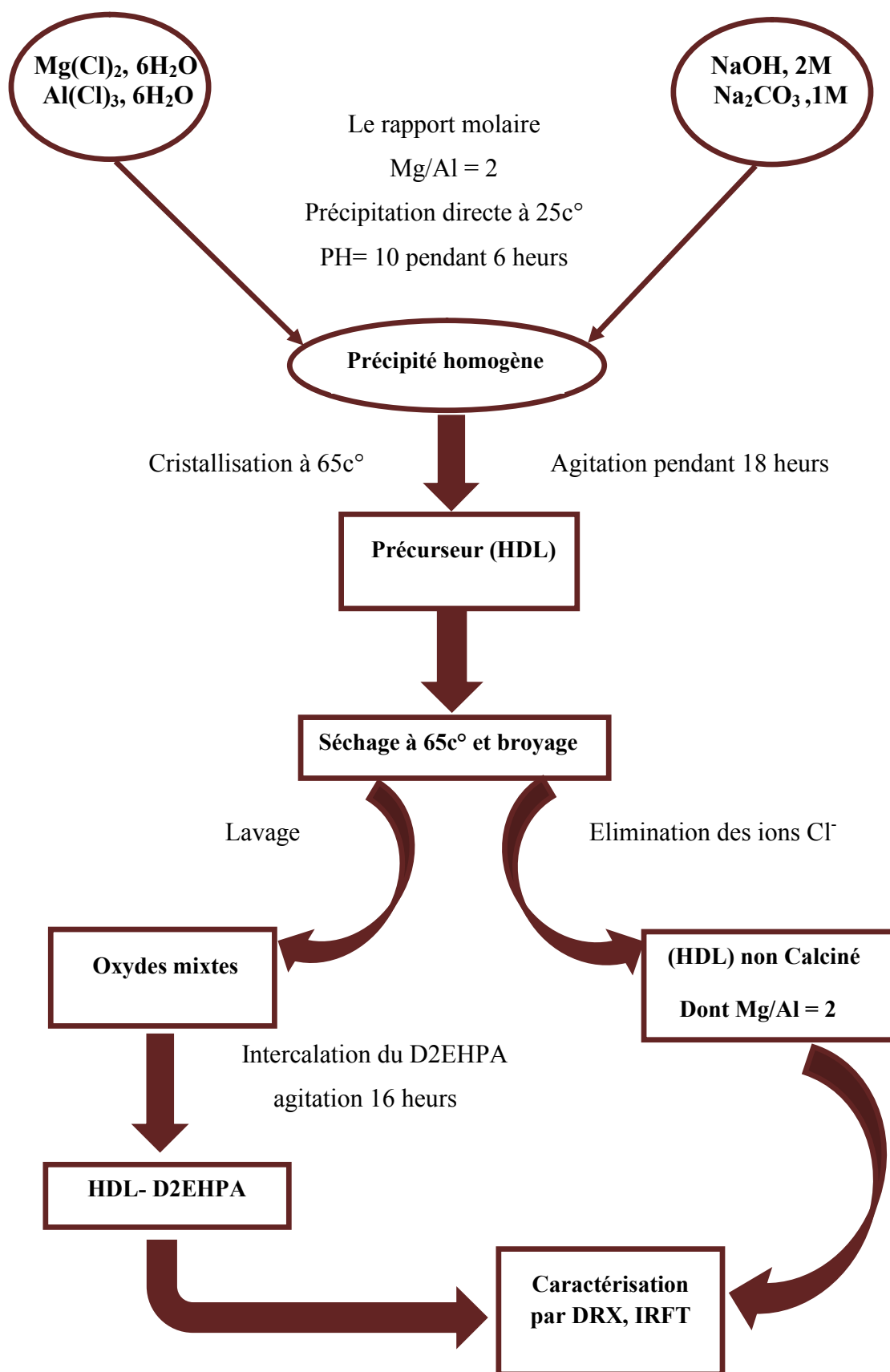


Figure (II-1): Représente l'organigramme du protocole de synthèse des différentes phases d'hydrotalcites préparées.

II.2. Techniques d'analyses des (HDL)

Les propriétés texturales et structurales des matériaux peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou sur l'espace interlamellaire. Pour cela, diverses techniques ont été combinées pour la caractérisation. Dans notre travail, les différentes techniques physico-chimiques utilisées pour caractériser nos échantillons (Mg-Al-CO₃, Mg-Al-C et Mg-Al-D2EHPA) sont: La diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).

II.2.1. Diffraction des rayons X(DRX)

La DRX constitue une des techniques les plus utiles et les plus répandues pour l'identification des minéraux argileux. Cette méthode permet d'avoir des renseignements sur la pureté des échantillons et aussi sur l'espace interfeuillelet.

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre PANalytical X'Pert HighScore Plus diffractomètre .L'anticathode est en cuivre (raie $CuK\alpha$) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA).

Tout corps cristallisé peut être analysé par DRX ; un faisceau de rayons X est diffracté sur un réseau de plans cristallins selon la loi de Bragg:

$$\lambda = 2d \sin\theta \dots\dots\dots(II-1)$$

Dans cette équation, λ est la longueur d'onde de la source ($\lambda = 1.5406$), d est l'espacement entre deux plans parallèles successifs du réseau cristallin, θ est l'angle entre le faisceau incident et le réseau de plans. Le domaine observé 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.

Les diagrammes ont été enregistrés avec une durée d'acquisition de 1s par pas de 0.04° (2θ).

Tous les solides sous forme cristalline donnent des spectres de diffraction X qui leur sont propres. [4,5]

II.2.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion compensateur dans le domaine interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister. Dans cette étude, les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un spectrophotomètre à transformé de Fourier (FTIR) de marque PERKIN ELMER PYE UNICAM.SP3-300 piloté par un micro-

ordinateur; les spectres infrarouges se situent dans la partie comprise entre 4000 et 500 cm^{-1} . Elle est utilisée pour identifier et caractériser des produits inconnus.

Tous les spectres ont été réalisés en transmission sur des pastilles de l'échantillon broyé et le KBr dont la proportion du mélange est de 1:100. [6]

II.3. Protocoles et conditions expérimentales d'élimination des ions du cobalt (Co^{2+}) Par hydroxyde double lamellaire modifiées

Dans cette partie nous donnerons les protocoles d'adsorption des métaux lourds : des ions cobalt (Co^{2+}), sur l'hydroxyde double lamellaire organophile et une mise au point bibliographique de la théorie de spectroscopie d'absorption atomique.

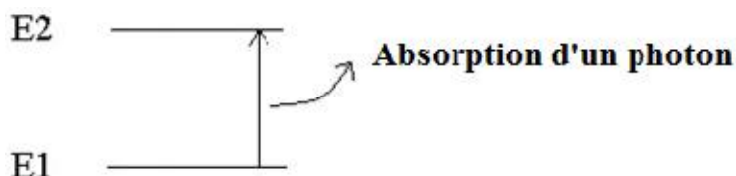
II.3.1. Méthodes de dosage par spectroscopie d'absorption atomique(SAA) [7]

La spectrométrie d'absorption atomique (AAS) est une technique décrite pour la 1^{ère} fois par Walsh (1955). SAA étudie les absorptions de lumière par l'atome libre. C'est une des principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique dans le domaine UV-visible utilisée en analyse chimique. Elle permet de doser une soixantaine d'éléments chimiques (métaux et non-métaux). Les applications sont nombreuses étant donné qu'on atteint couramment des concentrations inférieures au mg/L (ppm).

II.3.2. Principe

L'absorption atomique de flamme est une méthode qui permet de doser essentiellement les métaux en solution. Cette méthode d'analyse élémentaire impose que la mesure soit faite à partir d'un analyte (élément à doser) transformé à l'état d'atomes libres. L'échantillon est porté à une température de 2000 à 3000 degrés pour que les combinaisons chimiques dans lesquelles les éléments sont engagés soient détruites.

La spectrométrie d'absorption atomique est basée sur la théorie de la quantification de l'énergie de l'atome. Celui-ci voit son énergie varier au cours d'un passage d'un de ses électrons d'une orbite électronique à une autre : $\Delta E = h\nu$ où h est la constante de Planck et ν est la fréquence du photon absorbé. Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés.



Les photons absorbés étant caractéristiques des éléments absorbants, et leur quantité étant proportionnelle au nombre d'atomes d'élément absorbant selon la loi de distribution de Boltzmann, l'absorption permet de mesurer les concentrations des éléments à doser. L'analyse par absorption atomique utilise la loi de Beer- Lambert. S'il y a plusieurs éléments à doser, on réalise cette manipulation pour chaque élément de l'échantillon en se plaçant à une longueur d'onde fixée. Il faut donc à chaque manipulation choisir une source adaptée pour éclairer l'élément que l'on cherche à exciter.

II.3.2.1. La loi de BEER-LAMBERT

La loi qui permet de relier l'intensité d'absorption à la concentration est la loi de BEER LAMBERT [8]:

$$I = I_0 e^{(-\epsilon \cdot c \cdot l)} \dots\dots\dots (II-2)$$

I: intensité du faisceau émergent.

I₀: intensité du faisceau incident.

C: concentration de la substance à analyser.

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

l: épaisseur de la cuve.

II.4. Etalonnage des solutions

Les courbes d'étalonnages qui sont représentées par la suite dans l'annexe ont été obtenues en mesurant par spectrométrie d'absorption atomique les densités optiques (*DO*) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de Cobalt. Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 2 à 200 mg/l.

Dans tous les cas, nous obtenons des droites avec des coefficients de corrélation proches de 0.999. Ces courbes serviront à la détermination des concentrations des solutions après adsorption par l'application de la loi de Beer-Lambert.

La quantité adsorbée du soluté est déterminée par:[9]

$$Q_{ads} = \left(\frac{C_i - C_e}{m} \right) * V \dots\dots\dots (II.3)$$

Où:

Q_{ads}: La quantité adsorbée (mg/g).

C_i: La concentration initiale de la solution de Rouge Congo (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).

II.5. Cinétique d'adsorption (temps de contact)

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

Dans cette étude, on détermine les quantités fixées de l'adsorbat (Co^{2+}) depuis sa mise en contact jusqu'à un temps d'équilibre, sous agitation et à température ambiante. Les échantillons ont été prélevés à intervalle de temps bien définis. Les solutions ont été ensuite filtrées, depuis la concentration de cobalt a été déterminé par spectrométrie d'absorption atomique. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(t)$.

II.6. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour bien décrire le mécanisme qui contrôle le processus de transport de l'adsorbat à l'intérieur des particules de l'adsorbant, plusieurs modèles peuvent être utilisées [10]. De même, l'ordre de réaction est un paramètre très important dans l'étude cinétique.

Les modèles peuvent être utilisés qui sont :

- ❖ le modèle de *pseudo-premier ordre*.
- ❖ le modèle de *pseudo-second ordre*.
- ❖ le modèle de la *diffusion intraparticulaire*.

II.6.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La constante de la vitesse d'ordre un est calculée par l'équation de Lagergren donnée par:

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

La linéarisation de cette équation est exprimée par l'équation suivante: [11,12]

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1.t \dots\dots\dots (II.5)$$

Avec:

k_1 : constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-premier ordre* ($temps^{-1}$).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

II.6.2. Modèle de pseudo-second ordre

L'équation est donnée par: [11,13]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots\dots\dots (II.6)$$

La linéarisation de cette équation est exprimée par l'équation suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} \dots\dots\dots \text{(II.7)}$$

Avec:

K_2 : constante de vitesse d'adsorption de *pseudo-second ordre* (g/mg.min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : quantité adsorbée au temps t (mg/g).

t: temps (heures).

Les constantes de vitesse de *pseudo-second ordre* sont utilisées pour calculer la vitesse initiale d'adsorption selon l'équation suivante:

$$v_i = k_2 \cdot q_e^2 \dots\dots\dots \text{(II.8)}$$

v_i : vitesse initiale d'adsorption (mg/g.heures)

II.6.3. 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] :

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

La linéarisation de l'équation est donnée sous forme :

$$\ln q_t = \ln K_i + 0.5 \ln t \dots\dots\dots \text{(II.10)}$$

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).

II.7. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat.

Dans une série d'erenmeyers de 50 ml, on met une masse $m=50$ mg de chaque échantillon dans 50 ml de solution cobalt. Les essais ont été effectués à la température ambiante de 25°C et pH égal à 8, sous une vitesse d'agitation fixe (300tr/min), la concentration initiale varie de 2 à 200 mg/L.

Le temps de contact a été pris égal à 24heure , au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est atteint. Les mélanges ont été filtrés ensuite analysés par spectromètre d'absorption atomique. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $Q_{ads}=f(C_e)$.

II.8. Modélisation des isothermes

Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées. Il existe plusieurs modèles d'adsorption, les plus fréquemment rencontrés sont: l'isotherme de *Freundlich*, *Langmuir* et de *DKR* (*Dubinin-kaganer-Radushkevick*). Aussi la description des isothermes peut être basée sur des modèles avec trois paramètres ou plus. Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon le cas avec une quantité satisfaisante et les coefficients de corrélation étant en générale supérieure à 0.99.

II.8.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est largement utilisé pour l'adsorption d'un polluant d'une solution liquide et basé sur les hypothèses suivantes:

- ❖ L'adsorption a lieu sur des sites homogènes de l'adsorbant.
- ❖ Une fois une molécule occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu à ce site.

Il peut être représenté par l'équation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{Q_m * K_L * C_e}{1 + K_L * C_e} \dots\dots\dots (II.11)$$

Avec:

Q_{ads} : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » ($mg.g^{-1}$).

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).

C_e : Concentration du substrat en adsorbant à l'équilibre ($mg.l^{-1}$).

K_L : La constante de Langmuir.

La linéarisation de l'équation (II-12) est donnée sous forme:

$$\frac{1}{Q_{ads}} = \left[\left(\frac{1}{Q_m * K_L} \right) \cdot \frac{1}{C_e} + \left(\frac{1}{Q_m} \right) \right] \dots\dots\dots (II.12)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_m * K_L}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation: Q_m et K . [15, 16,17]

Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de Langmuir (figure II-2). Les valeurs des constantes Q_m et K_L peuvent être calculés par la méthode des moindres carrées ou graphiquement comme le montre la courbe (b) de cette figure.

La valeur de Q_m peut également être déduite de la courbe expérimentale (courbe a) représentée par $Q = f(C_e)$ qui n'est rien d'autre que l'adsorption maximale. Cependant celle-ci est moins précise que la méthode basée sur la linéarisation (courbe b).

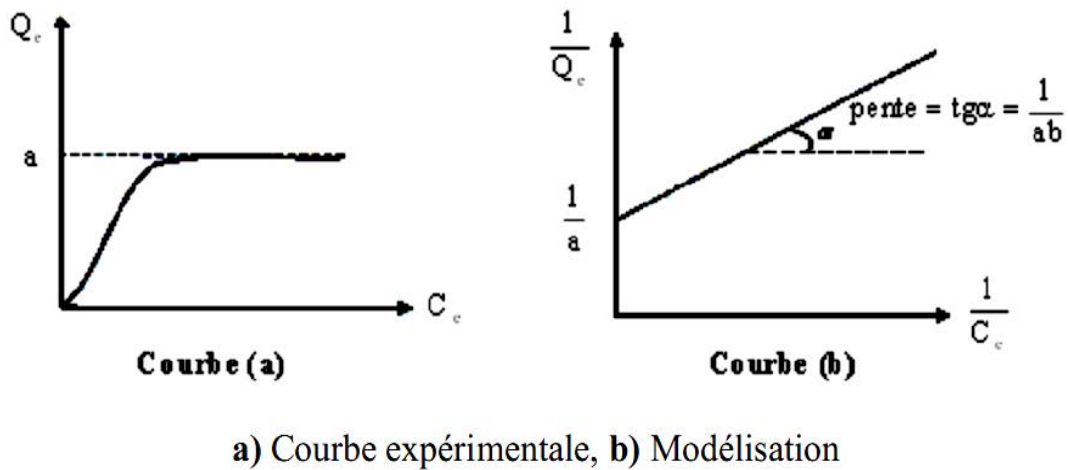


Figure (II-2): Isotherme d'adsorption: modèle de Langmuir. [18]

II.8.2. Modèle de Freundlich

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- ❖ la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- ❖ les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

Il se présente sous la forme:[19]

$$Q = K_F * C_e^{1/n} \dots\dots\dots (II.13)$$

Q: Quantité adsorbée par gramme du solide .

C_e: Concentration de l'adsorbât à l'équilibre d'adsorption .

K_F et 1/n: constantes de Freundlich caractéristiques de l'efficacité d'un adsorbant donné vis-à-vis d'un soluté donné.

La transformée linéaire permettant de vérifier la validité de cette équation est obtenue par passage en échelle logarithmique. [20]

$$\ln(Q) = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln(C_e) \dots\dots\dots(\text{II.14})$$

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$. Le schéma ci-dessous illustre l'isotherme de de Freundlich (figure II-3).

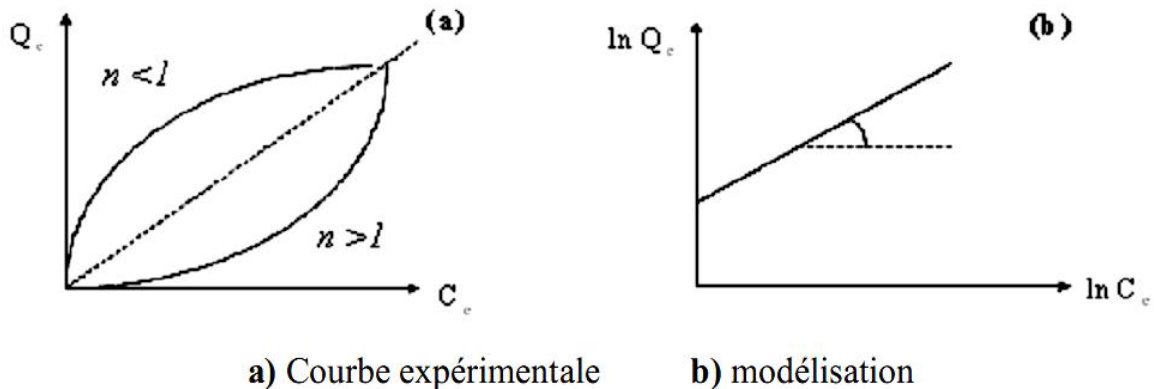


Figure (II-3): Isotherme d'adsorption: modèle de Freundlich. [18]

II.8.3. Modèle de Dubinin–Radushkevich (D–R)

L'isotherme D-R[21] est couramment utilisé pour évaluer l'énergie libre apparente de la porosité et examiner la spécification de l'adsorption. Il est exprimé sous la forme linéarisée par l'équation suivante:

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

Où

q_s : est la capacité théorique de saturation (mg/g).

β (mol².kJ⁻²) est une constante liée à l'énergie d'adsorption.

ε est le potentiel de Polanyi donné par :

$$\varepsilon = RT \ln (1 + 1/C_e) \dots\dots\dots(\text{II.16})$$

Avec :

R est la constante universelle des gaz (8,314 J. mol⁻¹.K⁻¹)

T(K) est la température absolue.

E est l'énergie libre moyenne de l'adsorption par molécule de l'adsorbat lors de son transfert à la surface du solide, et peut être déterminée par l'équation suivante:

$$E = 1/\sqrt{2}\beta \dots \dots \dots (II.17)$$

Le tracé de $\ln q_e = f(\epsilon^2)$ nous donne la droite de la pente β , et qs est l'ordonnée à l'origine.

Dans le chapitre suivant nous présenterons les résultats et discussions des méthodes de caractérisation des trois types d'argiles préparées et leurs applications dans l'élimination du des ions du Cobalt (Co^{2+}).

Références bibliographiques

- [1] **W.T. Reichle**, Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides hydrotalcite), *Solid State Ionics* 22 (1986) 135–141.
- [2] **Mme Hassina Zaghouane-Boudiaf**, Préparation et caractérisation de matériaux a base d'argile algérienne . Application a l'adsorption de polluants organiques, thèse de docteur en science, Université Ferhat Abbas Setif (2011).
- [3] **L. Lva, J. Hea, Min Wei, D.G. Evansa**, Xue Duana, Uptake of chloride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and kinetic studies, *Water Research* 40 (2006) 735-743.
- [4] **Karfa Traore**, Frittage à basse température d'une argile kaolinitique du Burkina Faso: transformations thermiques et réorganisations structurales. Thèse de doctorat, Université de Limoges et de Ouagadougou (2003).
- [5] **Marie-Josée Binette**, **Nouveaux** matériaux nanocomposites dérivées des polysilicates lamellaires. Thèse de doctorat, Université d'Ottawa (1999).
- [6] **M. Chavam, A. Jullien, G. J. Beaudorl & E. Mamano**, Chimie organique expérimentale. 2 édition (1991) 350-370.
- [7] www.fsr.ac.ma/cours/chimie/EI%20hajji/chap%20IV%20S4.pdf.Um5a_fsr/Filière SMC/S4/Module 14/E2:Techniques Spectroscopiques/Chapitre I/A. ELHAJJI.(Avril 2017).
- [8] **ZARROUKI, M.** (Etude de l'adsorption dans un systeme liquide-solide :Solution d'ion dicyanoaurate-charbon actif), thèse doctorat, ecole nationale superieure des mines de saintetienne, 1990, p16-17.
- [9] **R.Cavet**, Le sol-Propriétés et fonction ; Tome 1: Edition France Agricole,(2003).
- [10] **Ho Y.S., Ng J.Y., Mc kay G.**, (2000). Kinetics of pollutant sorption by biosorbents. Separation and purification methods, N° 29-2, pp.189-232.
- [11] **S. Azizian**, Kinetic models of sorption: a theoretical analysis, *J. Colloid and Interface Sci* 276 (2004) 47–52.
- [12] **I. A.W. Tan, A. L. Ahmad, B. H. Hameed**, Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies, *J. Hazardous Materials* 154 (2008) 337-346.

- [13] **Z. Yaneva, B. Koumanova**, Comparative modelling of mono- and dinitrophenols sorption on yellow bentonite from aqueous solutions. *J. Colloid Interface Sci.* 293 (2006), 303–311.
- [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, pp. 31–60.
- [15] **B. H. Hameed**, Equilibrium and kinetics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 307 (2007) 45–52.
- [16] **J. P. Wang, H. M. Feng, H. Q. Yu**, Analysis of adsorption characteristics of 2,4-dichlorophenol from aqueous solutions by activated carbon fiber. *J. Hazardous materials* 144 (2007) 200-207.
- [17] **Qihong Hu et al**, A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, *Journal of Coll and Interface Sci*308 (2007) 191-199.
- [18] **N. Bouziane**, L'élimination du 2MercaptoBenzoThiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, thèse de Magister, université Mentouri, Constantine, (2007).
- [19] **S. E. Chitour**, *Chimie des surfaces: Introduction à la catalyse*. Office des publications universitaires. Alger. Edition N° 581-10/80 (1981).
- [20] **N. Barka**, L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté, thèse de Doctorat, université Ibn Zohr - Agadir, (2008).
- [21] **Dubin M.M., Radushkevich L.V.**, (1947). Equation of the characteristic curve of activated charcoal. *Proc. Acad. Sci. Phys. Chem. Sect. USSR.* No.55, pp.331–333.

Partie A: Caractérisations physico-chimiques des (Mg-Al-CO₃)

III.1. Introduction

La caractérisation physico-chimique des différentes phases préparées est une étape décisive après la synthèse chimique.

Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés texturales et structurales d'argiles anioniques et de corrélérer ces propriétés physico-chimiques données en littérature, parmi ces propriétés : la distance interlamellaire (d_{003}), les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (sp), la porosité, etc.

Dans notre travail nous disposons des techniques de caractérisations suivantes :

- Diffractions des rayons X (DRX).
- Spectroscopie IR à transformée de Fourier (IRTF).

III.2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique est utilisée pour déterminer les distances interlamellaires de notre échantillons avant la calcination. Elle a été réalisée sur un diffractomètre à longueur d'onde: $\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$ pour une gamme de 2θ comprise entre 2 et 65° .

La figure (III-1), montrent les diffractogrammes obtenus pour les phases (HDL) dont le rapport molaire 2, avant et après traitement thermique à 500 C° pendant 4 heures.

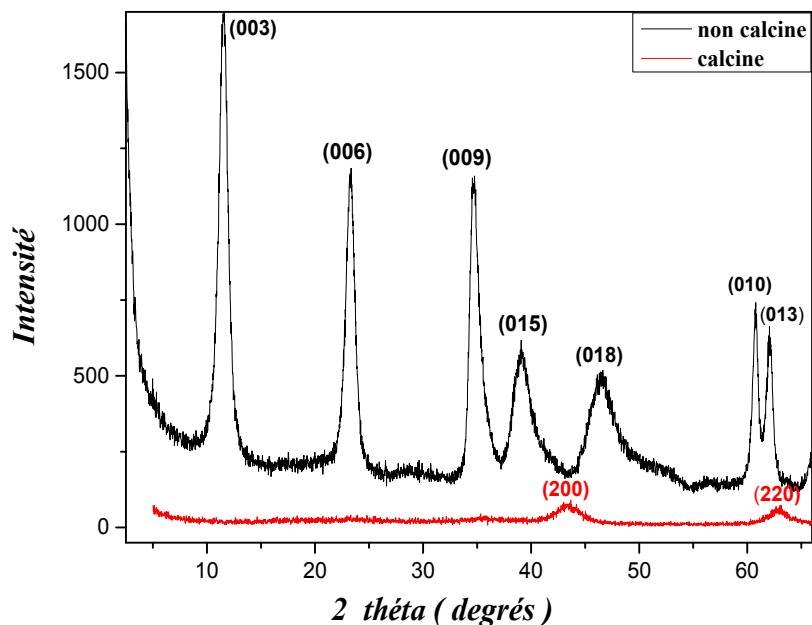


Figure (III-1): Diagrammes de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-CO₃ avant et après calcination

Le spectre DRX de la phase non calcinée présente une structure lamellaire bien ordonnée, avec un degré de cristallinité élevé. Le spectre de la phase calcinée montre que la calcination modifie la structure cristalline de (HDL), par déshydratation et décarbonisation. Cette calcination que nous le verrons par la suite améliorera les propriétés d'échange et de texture. [1,2]

Nous avons consigné dans le tableau (III-1) les différents paramètres de la diffraction des rayons X d'échantillon Mg-Al-CO₃ de rapports molaire 2.

Tableau (III-1) : Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase Mg-Al-CO₃ non calcinée

hkl	2θ	$d_{hkl} (A^\circ)$ calculée	$d_{hkl} (A^\circ)$ [4,6] bibliographiques
003	11.537	7.66	7.5-7.94
006	23.256	3.82	3.9-3.97
009	34.516	2.57	2.56-2.6
015	39.237	2.29	2.29-2.3
018	46.402	1.95	1.9-1.95
110	60.440	1.52	1.53-1.54
113	62.028	1.49	1.50-1.51

Ce tableau regroupe l'angle de diffraction 2θ et les plans réticulaires (hkl) de Miller. Ces valeurs ont été établies par la loi de Bragg:

$$\lambda = 2.d.\sin\theta \dots\dots\dots (III-1)$$

Comme l'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale [3, 4,5]. L'indexation de la maille a été faite à partir de la relation (III-2) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{\left[\frac{4}{3}(h^2+k^2+hk) + \frac{l^2}{(a^2/c^2)}\right]}} \dots\dots\dots (III-2)$$

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

$$a = 2d_{110} \dots\dots\dots (III-3)$$

$$c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009} \dots\dots\dots (III-4)$$

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (III-2):

Tableau (III-2) : Paramètres de maille de phase Mg-Al-CO₃ non calcinée

R	d ₀₀₃	d ₀₀₆	d ₀₀₉	d ₁₁₀	a=2d ₁₁₀	c=d ₀₀₃ +2d ₀₀₆ +3d ₀₀₉
2	7.66	3.82	2.57	1.52	3.04	23.01

Tableau (III-3): Distances interlamellaire dhkl de phase Mg-Al-CO₃ calcinée

Mg-Al-calciné	d ₂₀₀		d ₂₂₀	
	2θ (°)	d _{hkl}	2θ (°)	d _{hkl}
2	43.58	2.08	62.81	1.48

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

D'autre part, nous observons que tous le spectre de la phase non calcinée, montre des raies symétriques selon les plans *hkl* suivantes : (003), (006), (110), (113) et des raies asymétriques selon les plans réticulaires : (009), (015) et (018) correspondent à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature.[1]

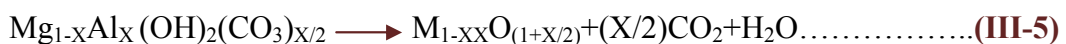
Nous constatons aussi sur les diffractogrammes que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance inter réticulaire est très forte. aucune autre phase n'a été détecté sur le spectre étudié. Ceci montre que l'espace interlamellaire est occupé seulement par les ions carbonate qui occupent des sites bien définis, conférant un ordre dans l'espace interfoliaire.

La distance interfoliaire (d₀₀₃) obtenues pour la phase Mg-Al-CO₃ est de l'ordre de 7.66 Å°, en accord avec celle trouvée dans la bibliographie et qui sont de l'ordre de 7,7Å°. Cette distance interfoliaire est déterminé généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de la taille de l'anion interfeuillet [1].

L'épaisseur de feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalent et trivalent avoisine la valeur de 4,78 Å°, la taille de l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire (en sous trayant de la distance interfeuillet l'épaisseur de la brucite) est proche de 2,88 Å° [7,8].

Après traitement thermique, la phase calcinée montre un faible degré de cristallinité, qui traduit par élargissement des raies en bande comme le suggère la littérature.

Ces bandes correspondant aux oxydes MgO, et un oxydes mixte dont la formule pourrait être M_{1-x}L_xO_{1+(x/2)} [9] selon la réaction suivante:



Les figures (III-2), (III-3), montrent les diffractogrammes obtenus pour les phases Mg-Al-D2EHPA à différents *pH* et la concentration (0.5-3 CEA).

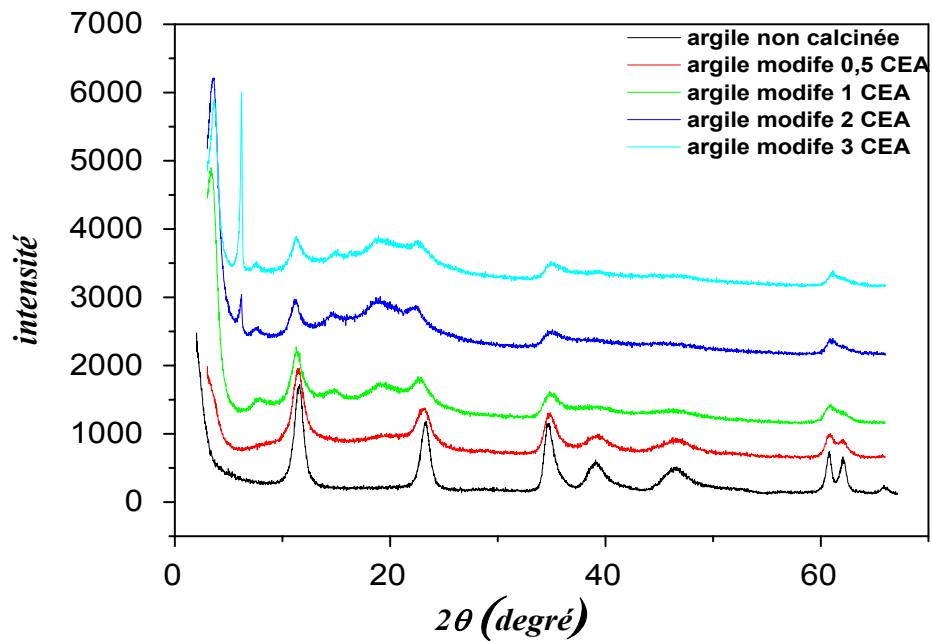


Figure (III-2): Diagramme de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-D2EHPA à *pH*=10 et concentration entre (0.5-3 CEA).

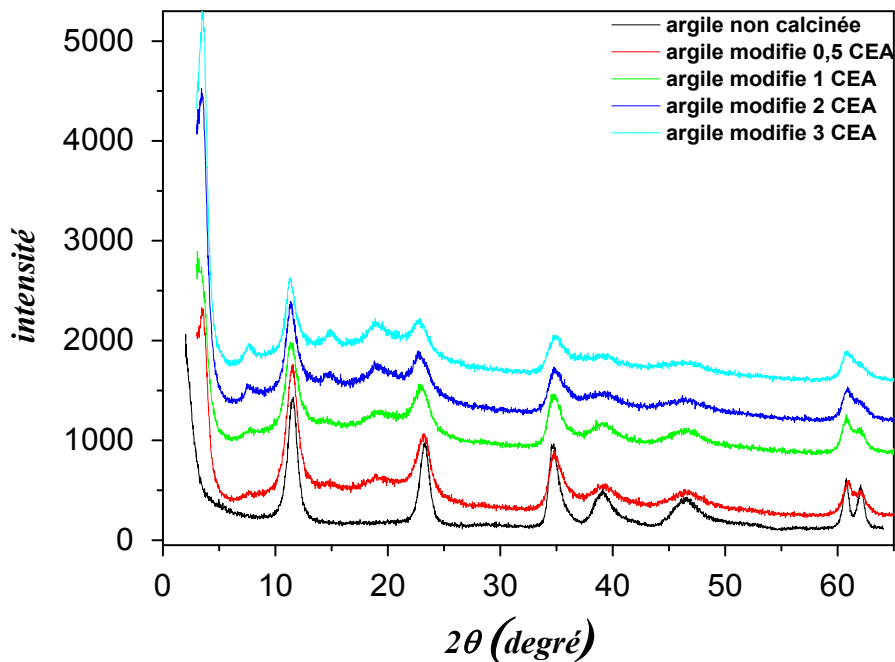


Figure (III-3): Diagramme de diffraction des rayons X des phases Mg-Al-D2EHPA à *pH*=12 et concentration entre (0.5-3 CEA).

On constate que le spectre DRX de la phase 0.5 CEA Mg-Al-D2EHPA est presque similaire à celle de la phase non calcinée 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 apparaît dans la phase Mg-Al-D2EHPA 1CEA. L'intercalation est confirmée par l'augmentation de l'espace interfoliaire de 7.66 Å à 26.68 Å. Cette dernière on peut la calculer théoriquement par l'application de l'équation suivante[10] :

$$d_L (\text{Å}) = 14.2 + 2.54 n_c \sin \alpha \dots\dots\dots(\text{III-6})$$

Où :

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

D'après cette équation, la valeur calculée est de l'ordre de 26.8 Å inférieure à la valeur observée qui est de l'ordre de 26.68 Å. Cette différence est expliquée par la présence des molécules d'eau avec les molécules du tensioactif. D'après la valeur de l'espace interlamellaire [11], l'arrangement du tensioactif dans l'hydrotalcite est bi moléculaire qui peut être illustré sur la figure (III-4), en indiquant que l'orientation est perpendiculaire inclinée.

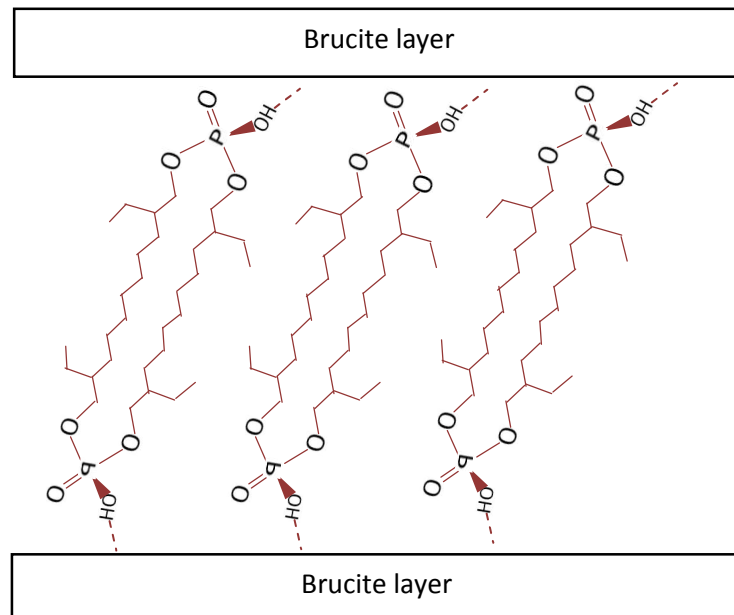


Figure (III-4): L'arrangement du tensioactif dans l'hydrotalcite.

Si la concentration de l'organophile augmente au delà 1CEA, on observe deux séries de réflexion ($2\theta = 6.18^\circ, 2\theta = 3.63^\circ$) l'une correspondant à l'intercalation de D2EHPA dans la phase HDL en bi moléculaire. La deuxième phase bien cristallisée qui a une distance interfoliaire de l'ordre de 17 Å, cette nouvelle phase correspondant à la formation de précipité de Mg-D2EHPA comme la montre la littérature [12].

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 et 12. Les résultats DRX montrent l'apparition des deux phases à pH=10 lorsque la concentration augmente au-delà du 1CEA. Par contre, on observe une seule phase correspondant à l'intercalation de l'organophile.

Tableau (III-4): Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase *Mg₂-Al-D2EHPA* à pH=10

d_{hkl} (Å)	$2\theta(^{\circ})$				d_{hkl} calculée			
	0.5	1	2	3	0.5	1	2	3
d_{003}	11.42	3.36	3.63	3.65	7.78	26.28	24.33	25.33
d_{006}	23.17	7.73	7.73	7.59	3.91	11.45	11.45	11.66
d_{009}	34.84	14.78	14.70	15.12	2.96	6.03	6.07	5.90

Tableau (III-5): Distances interlamellaires d_{hkl} de la phase *Mg₂-Al-D2EHPA* à pH=12

d_{hkl} (Å)	$2\theta(^{\circ})$				d_{hkl} calculée			
	0.5	1	2	3	0.5	1	2	3
d_{003}	3.45	3.06	3.43	3.48	25.60	29.62	25.75	25.38
d_{006}	7.71	7.71	7.48	7.61	11.48	11.48	11.83	11.63
d_{009}	4.70	14.68	14.03	14.82	6.07	6.07	6.35	6.03

III.3. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

Les spectres IR des phases *Mg-Al-CO₃* avant et après traitement thermique rassemblés sur les figures (III-5), sont très similaires. Les bandes caractéristiques des spectres des phases sont regroupées dans le tableau (III-6).

L'allure générale de spectre infrarouge de la phase *Mg-Al-CO₃* avant la calcination, montre des bandes caractéristiques d'*HDL* avec des anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire, similaires à celles décrites dans la littérature. Les spectres IR ont été établis dans le domaine des nombres d'ondes de $500 - 4000 \text{ cm}^{-1}$ à température ambiante. L'interprétation des spectres se fait comme suit :

❖ *Domaine 2800-3900 cm⁻¹ (le domaine d'espace interlamellaire)*

Le spectre IR de la phase *Mg-Al-CO₃* avant la calcination (Fig. III-5.a) montre une bande d'absorption autour de 3447 cm^{-1} . Cette large bande correspond aux modes de vibrations de valence des groupements OH⁻ (ν (OH) stretching) existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet .

Après un traitement thermique a 500 °C (Fig.III-5.b), on observe une diminution de l'intensité et on voit une large bande restante dans le domaine 3000-3600 cm⁻¹ qui est attribuée aux modes de vibrations de valence des groupements (OH⁻).

❖ *Domaine de 1200-1800 cm⁻¹ (anions compensateurs)*

Dans ce domaine nous observons deux pics principaux apparaissent. Le faible pic centre vers 1635 cm⁻¹ correspond aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eau intercalées dans l'espace interlamellaire. L'autre pic vers 1360 cm⁻¹ correspond aux modes des vibrations des anions carbonates. L'intensité de ces pics diminue en fonction du traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions CO₃²⁻ (Figure III-5.b). [13, 14,15]

❖ *Domaine de 500-1200 cm⁻¹ (feuillelet)*

Dans ce domaine, la bande de vibration de déformation sont attribuées à M-O (M-O-M, O-M-O) et les bandes de vibration des couches de la brucite (M-O-H), M (Mg et/ou Al). [13, 16,17]

Après calcination, les spectres dans le domaine 500 cm⁻¹ et 1200 cm⁻¹ montrent des pics de vibration caractérisant la formation des oxydes mixtes de type spinelle confirmés par la DRX.

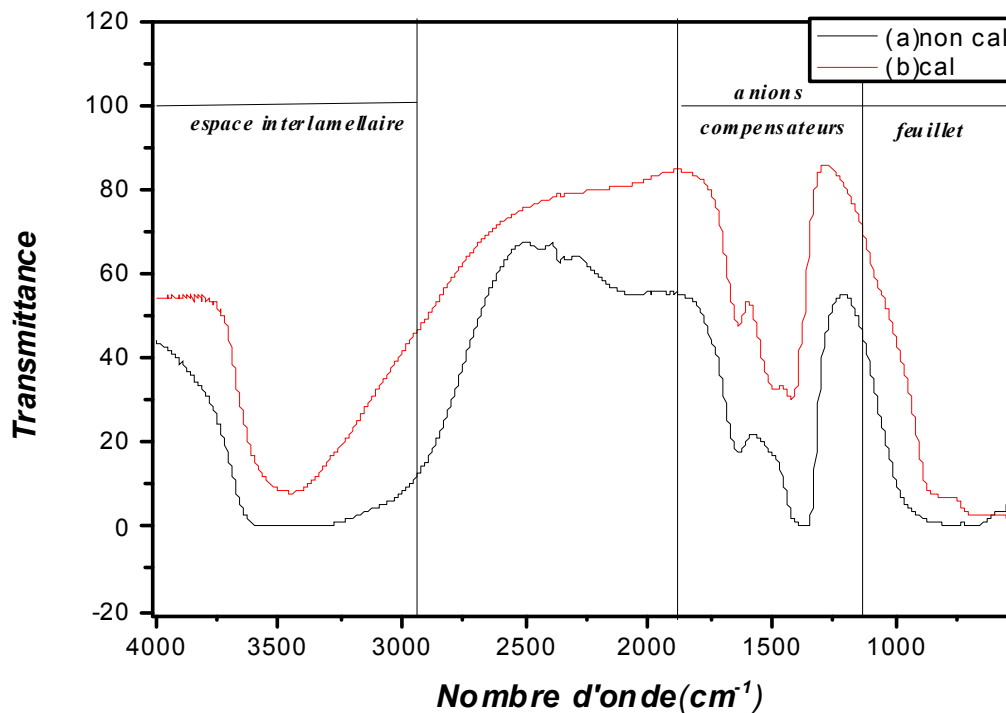


Figure (III-5): Spectres infrarouge de la phase Mg-Al-CO₃ (a) avant, (b) après calcination

Les figures (III-6),(III-7) montrent les phases organophile à différents pH et concentration .

❖ à l'intervalle 2000-3000 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 (ν(C-H), stretching) de C-H symétrique et asymétrique de la liaison C-H de la chaîne linéaire du D2EHPA intercalée. [18]

Un épaulement attribué à 2867 cm⁻¹ correspondant aux interactions des molécules d'eau avec les anions carbonate par des liaisons hydrogène. [18]

❖ l'intervalle 1000-2000 cm⁻¹

L'intercalation des anions D2EHPA dans l'espace interfoliaire est confirmé par l'apparition des nouveaux pics à (1465,1211 et 1091 cm⁻¹) caractérisent les vibrations ν(P-O), ν (P=O)ν (P-OC) respectivement de groupement du phosphate. [18,19]

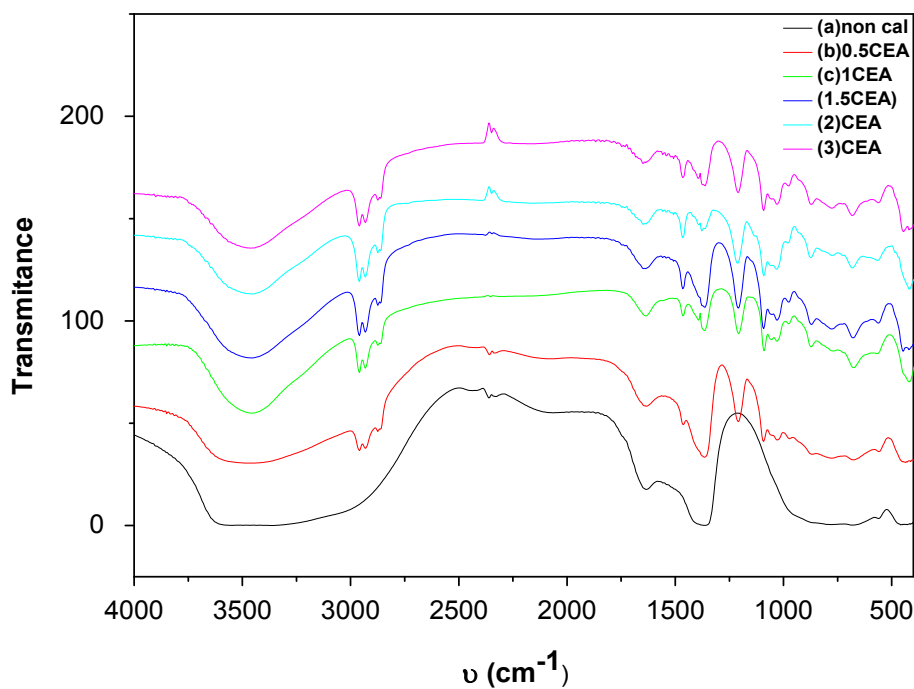


Figure (III-6): Spectres infrarouge des phases Mg-Al-D2EHPA à pH=10 et différents de concentration (0.5-3CEA)

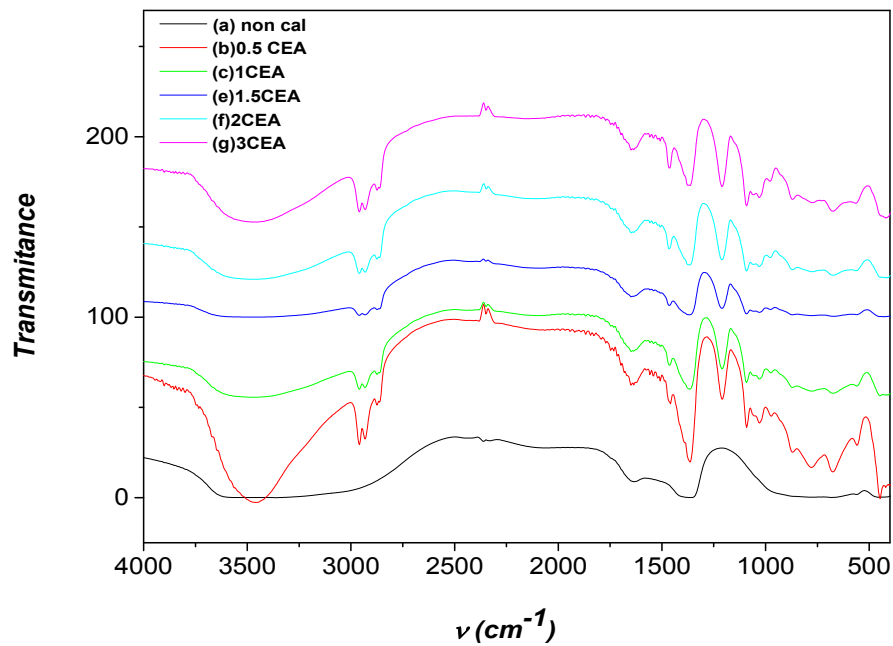


Figure (III-7): Spectres infrarouge des phases Mg-Al-D2EHPA à pH=12 et différents de concentration (0.5-3CEA).

❖ *L'effet de concentration*

Dans Les spectres IR des phases Mg-Al-D2EHPA, dont la concentration varie de (0.5-3 CEA) présentés dans les figures (III.6), (III.7), on constate que l'intensité des pics qui caractérisent l'intercalation de D2EHPA augmente au fur et à mesure que la concentration augment.

❖ *L'effet de pH*

Pour étudier l'effet de pH de synthèse, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires à été réalisé à différents pH (10, 12) pour les concentrations cités 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 ce qui est confirmé par DRX.

Partie B: étude d'élimination d'ions du cobalt (Co^{2+}) sur HDL modifiée

La synthèse et la caractérisation des échantillons de l'argile par les techniques de DRX et IRTF nous a permis de fixer les conditions optimales pour l'intercalation du D2EHPA dans les espaces interfoliaires de l'argile étudiée (pH=10 à concentration de 1CEA).

L'étude suivante objectif de présenter les résultats des essais d'adsorption d'ions du cobalt (Co^{2+}) sur la phase *Mg₂-Al-organophile*. Nous présentons un détail de l'étude cinétique et de l'étude de l'équilibre d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques et isothermes seront appliqués pour la compréhension des mécanismes mis en jeu.

III.4. Effet de concentration initial du Co^{+2}

Nous avons variée la concentration initiale des cations du cobalt entre 2 et 200 mg/l, avec une dose de l'argile modifiée fixe (1g/l). Les résultats que nous avons obtenus (figure III-8) montrent que la quantité adsorbée Q_e (mg/g) augmente à chaque fois que la concentration initiale du métal augmente.

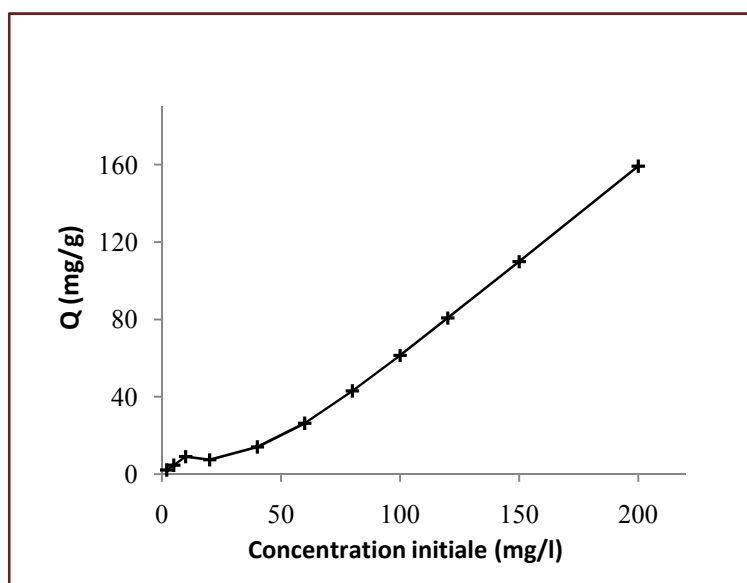


Figure (III-8): Effet de la concentration initiale du cobalt sur la quantité adsorbée

condution: C_0 : 2-200mg/l, $V=50\text{ml}$, $m=1\text{g/l}$.

III.5. Etude cinétique d'adsorption (Temps de contact)

Nous avons étudié l'effet du temps d'agitation sur la rétention des ions de cobalt par l'argile modifiée. La cinétique d'adsorption a été étudiée en fixant la teneur initiale (100 mg/l) et la dose de l'argile introduite (1 g/l).

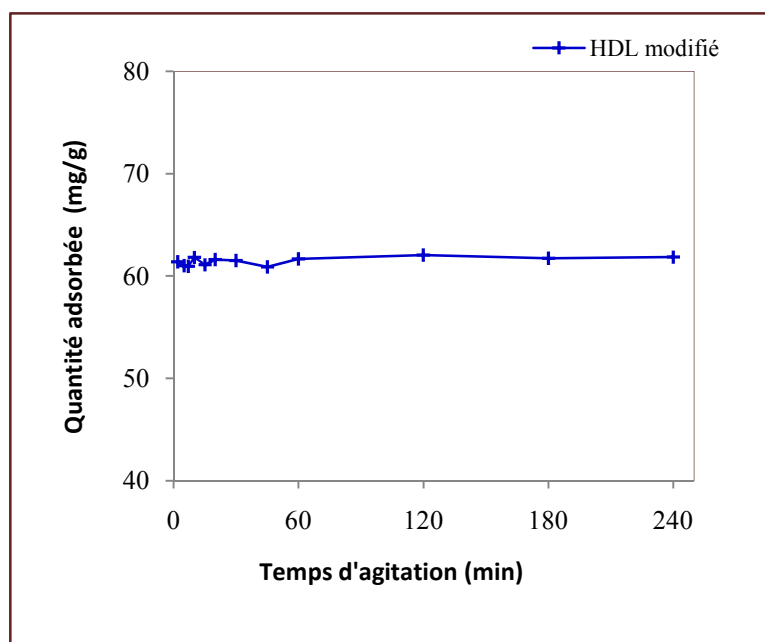


Figure III-9): Cinétique d'adsorption des cations Co^{2+} sur l'HDL modifiée (ICEA, $\text{pH} = 10$) conditions: $C_0=100$ mg/l, $T=291\pm 1$ K, dose d'argile = 1g/l.

Les résultats que nous avons obtenu montrent la rapidité de la fixation des cations du cobalt sur l'HDL modifiée, l'étude cinétique montrent (figure III-9). Le rendement d'élimination du métal est acceptable (61,86 %). La quantité adsorbée reste presque stable quelque soit le temps d'agitation.

III.6. Etude de l'isotherme d'adsorption

Nous avons exploité les résultats de la variation de la teneur initiale des ions du cobalt pour l'établissement des isothermes d'adsorption pour une dose de 1 g/l de l'argile. La détermination de la quantité du Co^{2+} adsorbée à l'équilibre d'adsorption à une température constante, a permis de construire la courbe Q_e en fonction de C_e dite courbe d'isotherme expérimentale (figure III-10).

L'isotherme expérimentale d'adsorption des ions du cobalt sur l'HDL modifiée est illustrée par la figure (III-10). Selon la classification de Brunauer [20], cet isotherme correspond à l'isotherme de type III.

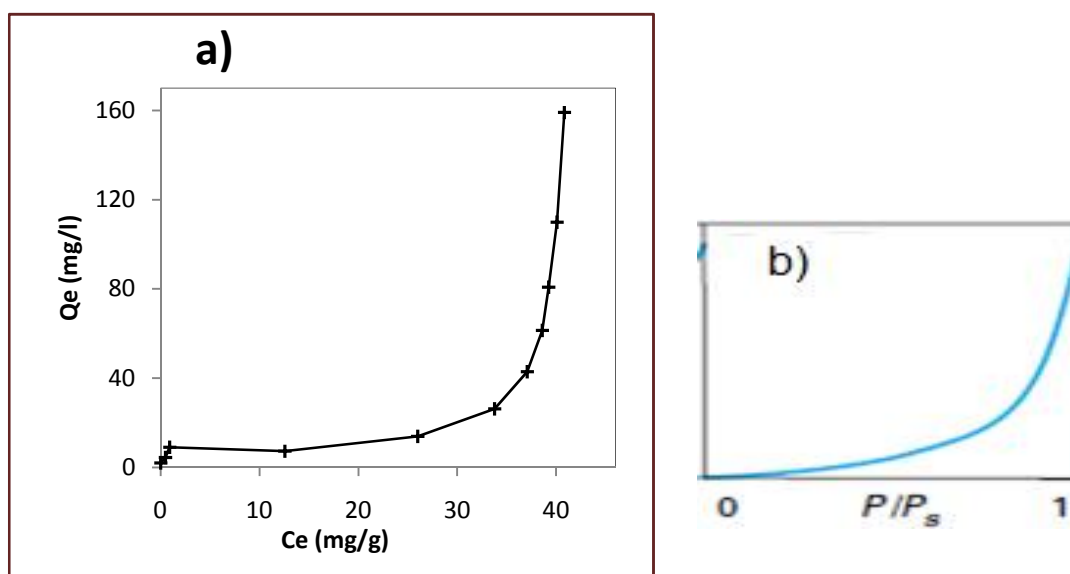


Figure (III-10): a) Isotherme expérimentale d'adsorption du Cobalt sur l'argile modifiée, **b)** isotherme de type III.

Les isothermes de **type III** pour classification de Brunauer 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 [20].

III.7. Modélisation des résultats

III.7.1. Modélisation de la cinétique d'adsorption

Pour mieux comprendre le mécanisme d'adsorption des cations Co^{2+} sur l'argile étudiée, nous avons analysées les données cinétiques sur la base de trois modèles cinétique à savoir: le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire.

Les résultats obtenus ont montré une divergence entre la valeur de la capacité d'adsorption théorique et expérimentale en utilisant le modèle de pseudo premier ordre (figure III-11). Nous observons également que le coefficient de corrélation est faible (tableau III-6).

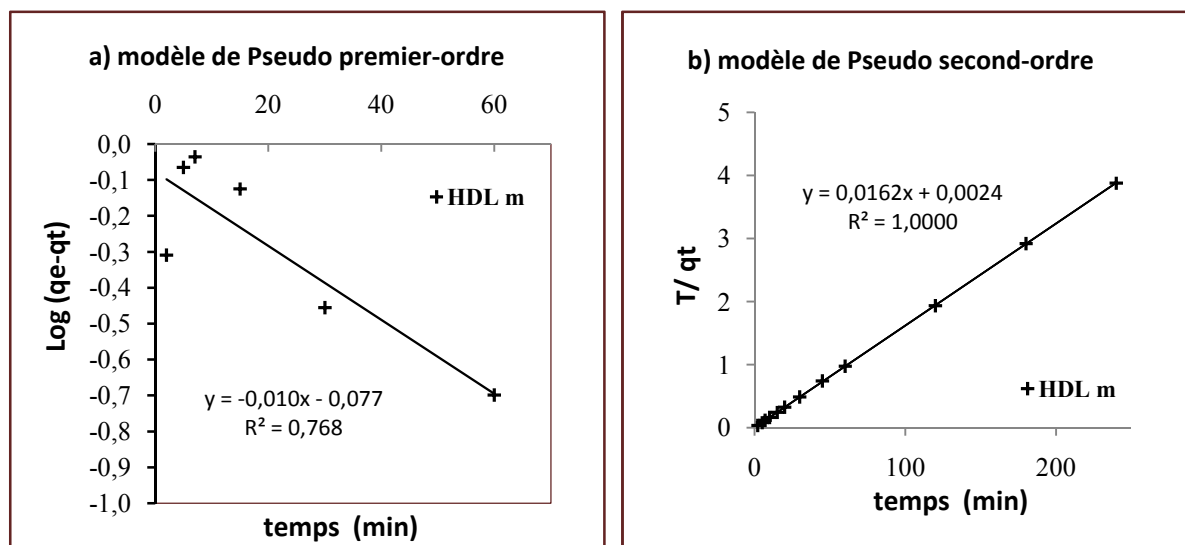


Figure (III-11): Modélisation de la cinétique d'adsorption des cations du Co^{2+} . **a)** modèle premier ordre. **b)** modèle deuxième ordre.

Contrairement au modèle précédent, une bonne concordance entre les quantités expérimentales et calculées a été obtenue en utilisant le modèle de pseudo-second-ordre, comme en témoignent les valeurs élevées de R^2 (tableau 6).

Les paramètres cinétiques des deux modèles précités relatifs à l'adsorption des cations de Co^{2+} sont regroupés dans le tableau (III-6).

Tableau (III-6): Les paramètres des modes cinétique d'adsorption des cations du Co^{2+} sur l'HDL modifiée.

Model cinétique Pseudo second-ordre			Model cinétique Pseudo premier-ordre			q_e exp (mg/g)	Adsorbant
R^2	K_2 (g/min. mg)	q_e cal (mg/g)	R^2	q_e cal (mg/g)	K_1 (l/min)		
1	0,1093	61,728	0,768	0,8375	0,023	61,86	HDL

D'après ces résultats nous pouvons conclure que le modèle de pseudo seconde ordre décrit parfaitement les données cinétiques. Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique a été choisi selon le coefficient de corrélation, plus ce facteur est élevé, plus le modèle est favorable.

Le transfert de soluté est généralement caractérisé soit par le transfert de la masse externe ou la diffusion intra-particulaire ou tous les deux. Nous avons appliqué le modèle de Weber et Moris pour vérifier si la diffusion intra-particulaire est impliquée lors de l'adsorption du cobalt sur l'argile étudiée [21].

L'application de ce modèle aux données de l'étude cinétique 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 [22]. La double linéarité observée sur la ligne droite indique que la rétention des cations du métal se déroule en deux étapes (diffusion externe et diffusion intra-particulaire).

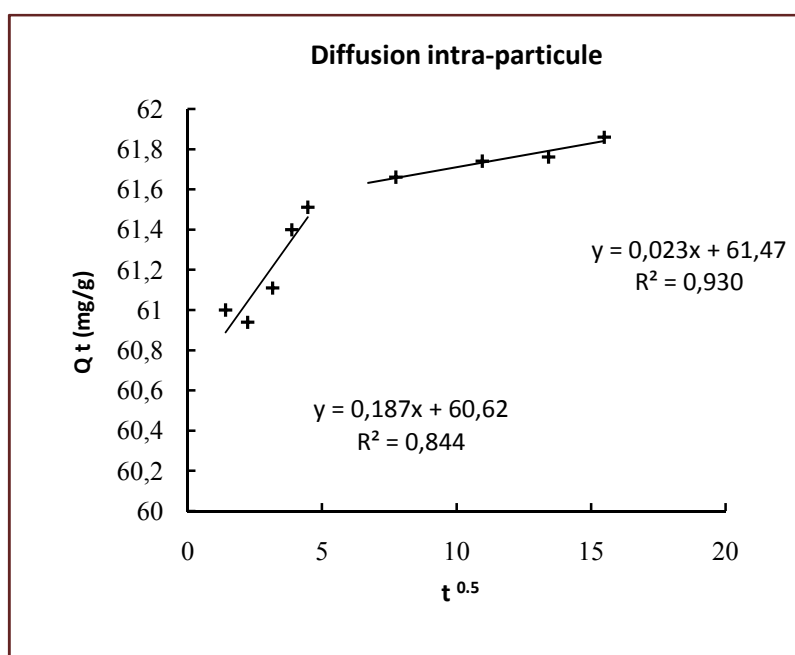


Figure (III-12): Modélisation de la cinétique d'adsorption du cobalt suivant le modèle de la diffusion intra-particulaire.

Les paramètres du modèle de Weber et Morris sont récapitulés dans le tableau (III-7). D'après les résultats obtenus, nous remarquons que la constante de la vitesse k_{int} de la première étape est plus rapide que celle de la deuxième étape.

Tableau (III-7): Les paramètres des modes cinétique d'adsorption de cation du Co^{2+} sur l'HDL modifiée.

R^2	C_i (mg/g)	K_{int} (mg /g/min ^{1/2})	Diffusion intra-particule	
0.844	60,62	0,187	1 ^{ère} étape	HDL
0.930	61,47	0,023	2 ^{ème} étape	

III.7.2. Modélisation de l'isotherme d'adsorption

Pour une compréhension du le mécanisme d'adsorption des cations Co^{2+} sur l'argile modifiée, nous avons utilisé trois modelés des isothermes pour simuler les résultats expérimentaux, à savoir: modèle de Langmuir, Freundlich et le modèle de DKR.

L'ajustement linéaire des données points expérimentaux selon les modèles étudiés est illustrée par la figure (III-13) les résultats du calcul des paramètres des modèles étudiées sont résumés dans le tableau (III-8).

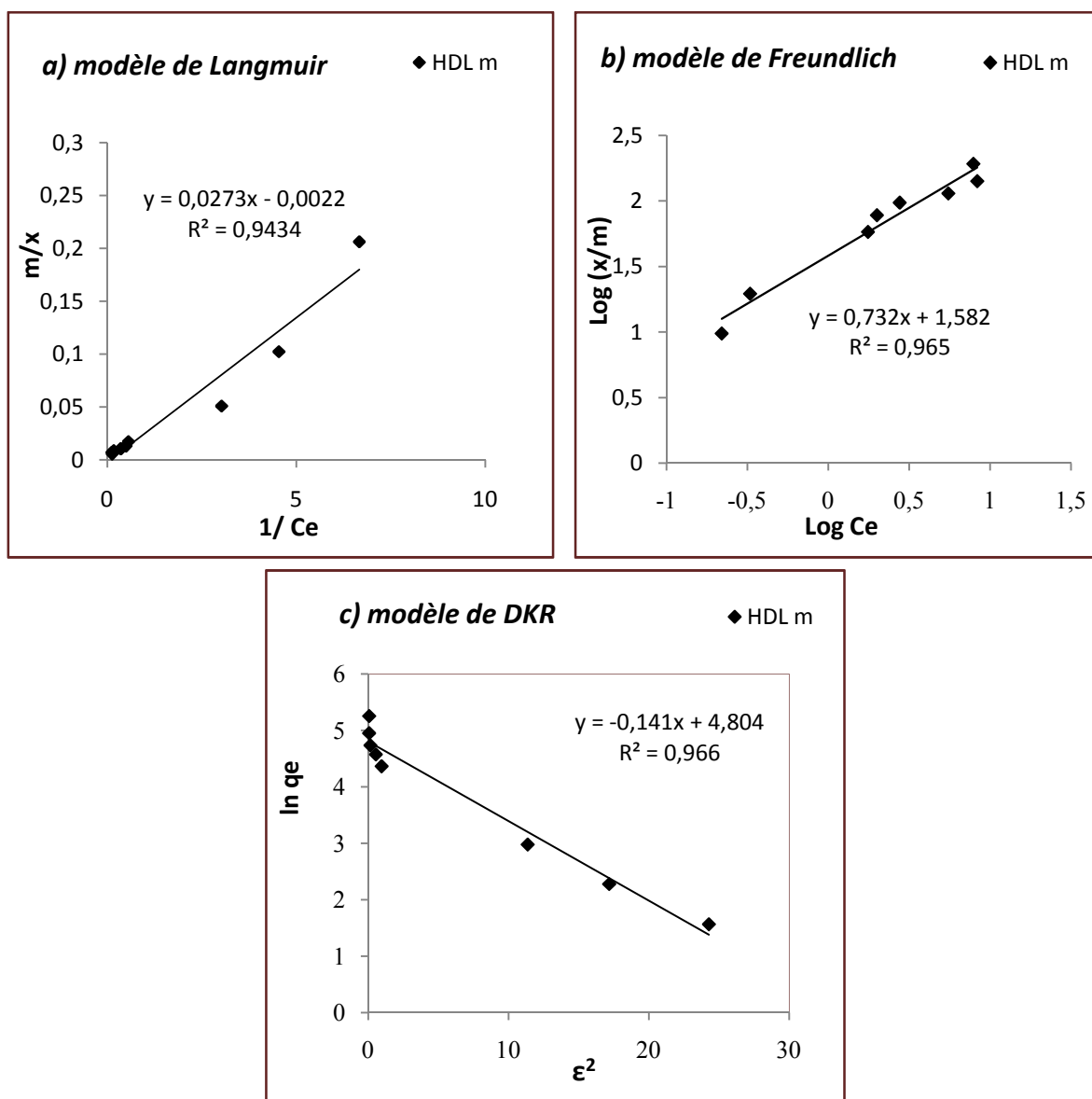


Figure (III-13): Modélisation de l'isotherme d'adsorption de cuivre suivant: (a) le modèle de Langmuir, (b) le modèle de Freundlich, (c) modèle DKR.

La simulation des données expérimentales par les isothermes étudiées a montré l'applicabilité des trois modèles avec des coefficients de corrélation très satisfaisants. Les résultats de la figure (III-13) ont montré une bonne concordance des points expérimentaux avec le modèle de Freundlich, ce qui indique probablement l'hétérogénéité des sites d'adsorption sur la surface de l'argile. Les mêmes résultats ont été trouvés par Ouakouak AK et Youcef L [22].

D'autre part, Jiang et al. [23] ont proposé l'existence de différents types de sites sur la surface de l'argile, avec une différence considérable dans l'énergie selon la position de site. Compte tenu des valeurs de R_L ($0 < R_L < 1$) et les valeurs de l'exposant de Freundlich n ($1 < n < 10$), nous pouvons déduire que l'adsorption des cations du métal est favorable en utilisant l'HDL modifiée. La valeur de l'énergie d'adsorption E calculée en utilisant le modèle DKR est de 1,883 KJ/mol (< 8 KJ/mol), ce qui indique la nature physique de l'adsorption et la dominance des forces de type Vander Waals (tableau III-8).

Tableau (III-8): Constantes des modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir et DKR relatives à l'adsorption du cobalt sur l'HDL modifiée.

<i>Adsorbant</i>	<i>Freundlich</i>			<i>Langmuir</i>			
	n	K	r²	q_m (mg/g)	B (l/mg)	R_L	r²
HDL modifiée	1,366	38,194	0,965	454,54	0,0081	0,554	0,9434
Dubinin–Radushkevich							
Qs (mg/g)		(mol².kJ⁻²)		E (kj/mol)		r²	
121,997		0,141		1,883		0,966	

Références bibliographiques

- [1] **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.
- [2] **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.
- [3] **B. F. Sels, D. E. DeVos, P. A. Jacobs**, *Catal, Rev. Sci. Eng*43 (2001)443-488.
- [4] **Y.W. You, H.T. Zhao, G. F. Vance**, Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays. *Env. Tech.*22 (2001) 1447-1457.
- [5] **Y.W.You, G. F. Vance, H.T. Zhao**, Selenium adsorption on Mg–Al and Zn–Al layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.* 20 (2001) 13–25.
- [6] **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.
- [7] **REICHLER W.T.**, 1986. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides) hydrotalcite. *Solid State Ionics.*22, 135-141.
- [8] **RIVES V., ULIBARRI M. A.**, 1999. Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxametalates. *Coord. Chem. Rev.*, 181, 61-120.
- [9] **S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu Aitah**, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, *Separation and Purification Technology* 33 (2003) 1-10.
- [10] **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.
- [11] **Braham chaouch Lynda**, Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires de type Ni-Al : Adsorption des micropolluants organochlorés, thèse magister, université FA Sétif (2005).
- [12] **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.

- [13] **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.
- [14] **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.
- [15] **F. Prinetto, G. Ghiotti, P. Graffin, D. Tichit**, Microporous Mesoporous Mater. 39(2000) 229.
- [16] **N. Wibowo, L. Setyadhi, D. Wibowo, J. Setiawan, S. Ismadji**, Adsorption of benzene and toluene from aqueous solutions onto activated carbon and its acid and heat treated forms: Influence of surface chemistry on adsorption, *Journal of Hazardous Materials* 146(2007) 237-242.
- [17] **H. Nakayama. N. Wada, M. Tshako**, Intercalation of amino acids and peptides into Mg-Al layered double hydroxide by reconstruction method. *Inter. J. Pharm.* 296 (2004) 469-478.
- [18] **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 .
- [19] **NassilaSabba. 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.
- [20] **Sun L.M. et Meunier F.**, (2003). 'Adsorption. Aspects théoriques'. *Techniques de l'Ingénieur, traité Génie des procédés*, J 2730–1, pp.1-16.
- [21] **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.
- [22] **OUAKOUAK. AK¹, YOUCEF L²**. ADSORPTION DES IONS Cu^{2+} SUR UN CHARBON ACTIF EN POUDRE ET UNE BENTONITE SODIQUE, *Larhyss Journal*, ISSN 1112-3680, n°27, Sept 2016, pp. 39-61.
- [23] **Jiang M., Jin X., Lu X., Chen Z.**, (2010). Adsorption of Pb (II), Cd (II), Ni (II) and Cu (II) onto natural kaolinite clay. *Desalination*, No 252, pp. 33–39.

Conclusion générale

L'utilisation de l'argile dans les processus industriels et particulièrement dans le traitement des eaux industrielles s'inscrit dans un cadre de développement durable, par l'aspect environnemental et sociétal; mais il faut aussi tenir compte de l'aspect économique et de ce fait, chercher à utiliser une argile avec de meilleures propriétés adsorbantes avec un coût réduit.

Le présent travail a pour objectif principal l'application des hydrotalcites (*HDLs*) dans le but d'éliminer les métaux lourds présents dans les eaux résiduaires. Cette étude nous a permis de dégager quelques conclusions concernant la nature de l'argile employé et leur pouvoir adsorbant pour l'élimination des métaux des solutions aqueuses.

Le matériau (*HDL*) a été préparé par la méthode de coprécipitation directe à partir des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé, dont le rapport molaire égal à 2. La modification de l'argile étudiée a été effectuée par l'intercalation de D2EHPA en utilisant la méthode de reconstruction. Les échantillons de l'argile modifiée ont été préparés à des pH=10,12 en variant la concentration du tensio-actif de 0,5 à 3 CEA.

Les échantillons obtenus avant calcination ($Mg_2-Al-CO_3$), après calcination et les $Mg-Al-D2EHPA$ ont été caractérisés par différentes techniques physico-chimiques, les résultats de caractérisation sont comme suit:

- ❖ La caractérisation par DRX montre que l'espace interlamellaire est de l'ordre de $7,66 \text{ \AA}$ pour la phase $Mg_2-Al-CO_3$. Le traitement thermique a détruit la structure cristalline, ceci a été confirmé par l'apparition des raies de diffraction caractérisant les oxydes des métaux. L'intercalation du D2EHPA dans la phase $Mg_2-Al-cal$ est confirmée par l'augmentation de l'espacement interfoliaire de $7,66 \text{ \AA}$ à $26,86 \text{ \AA}$.
- ❖ Les spectres d'infrarouge IR ont indiqué l'intercalation des anions D2EHPA sur le *HDL* par l'apparition de nouvelles bandes à 1465 cm^{-1} , 1211 cm^{-1} et 1091 cm^{-1} . Ces dernières caractérisent les vibrations $\nu(P-O)$, $\nu(P=O)$ et $\nu(P-OC)$ respectivement du groupement phosphate et aux modes d'élongation de la liaison C-H aliphatique.

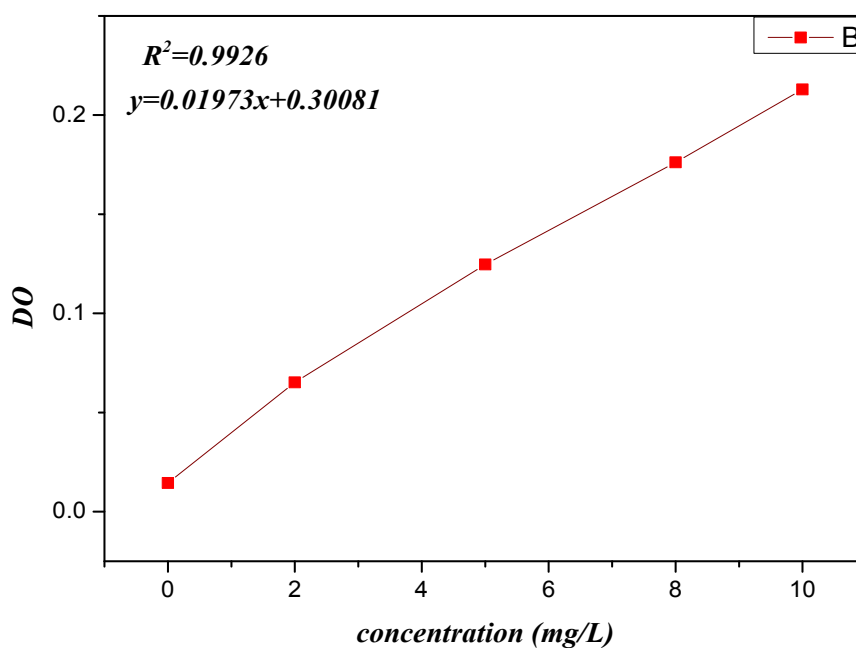
Les résultats de la caractérisation de l'argile nous ont permis de déduire que les conditions optimales de synthèses des organophiles sont 1CEA et pH=10.

L'utilisation de l'argile modifiée (ICEA) a montré une bonne efficacité vis-à-vis de l'élimination des ions du cobalt des solutions synthétiques. L'étude des paramètres réactionnels tels que : le temps de contact, la concentration initiale C_0 a montré:

- ❖ L'étude cinétique a montré la rapidité de rétention des ions du métal sur l'argile avec un rendement très satisfaisant. Le modèle cinétique de pseudo-second ordre est le meilleur modèle décrivant la cinétique d'adsorption. De plus, la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le mécanisme d'adsorption du cobalt sur les deux adsorbants.
- ❖ Pour des concentrations des ions Co^{2+} allant de 2 à 200 mg/l, l'efficacité d'adsorption augmente avec la teneur initiale en utilisant une dose fixe de l'argile (1g/l). La modélisation des résultats de l'équilibre a montré l'applicabilité des trois modèles de Freundlich, Langmuir et Dubinin–Radushkevich. De plus, l'isotherme de Freundlich est le meilleur isotherme qui décrit les résultats expérimentaux avec une dominance des interactions physiques de type Vander Waals.
- ❖ Enfin, les résultats obtenus dans ce travail ont montré que l'argile étudiée présente un pouvoir adsorbant intéressant. Il est à noter que cette étude doit être suivie et approfondie par d'autres travaux concernant la modification de l'HDL par d'autres méthodes de synthèse.

Tableau (I-1): Suite des courbes d'étalonnage du cobalt Co^{2+}

Concentration (mg/L)	Densité optique
0	0.01445
1	0.03491
2	0.06518
5	0.1247
8	0.1762
10	0.2129

**Figure (I-1):** Courbe d'étalonnage du Co^{2+}

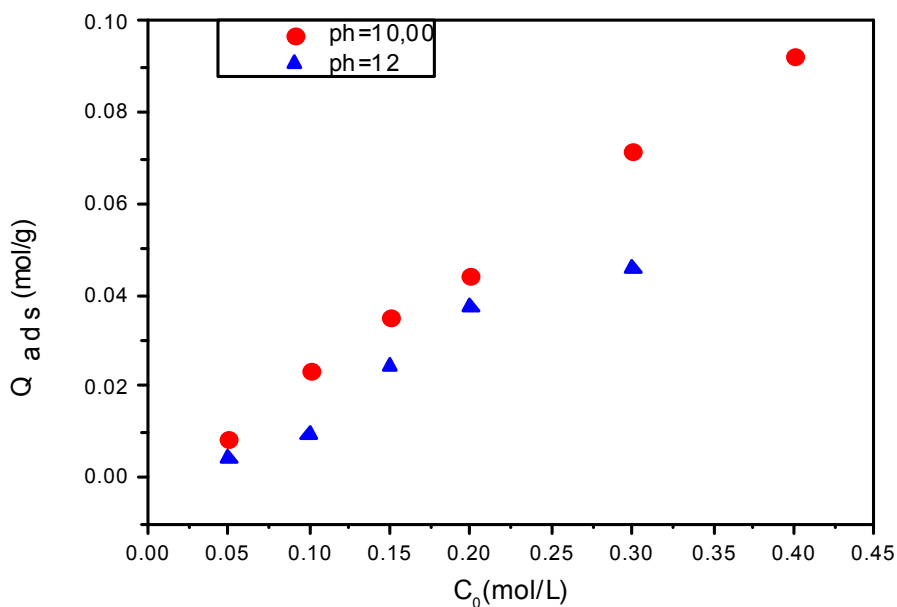


Figure (I-2): Isotherme d'adsorption de D2EHPA par l'argile calcinée.

Tableau (I-2): Quantité d'adsorption de phosphate à différents concentration et pH

pH	C_0 (mol/L)	0,5CEA	1CEA	15CEA	2CEA	3CEA
		0,05	0,1	0,15	0,2	0,3
Ph=10	Ce (mol/L)	0,0145	0,0057	0,0090	0,0220	0,0129
	Qads(mol/g)	0,0088	0,0235	0,0352	0,0444	0,0717
pH=12	Ce(mol/L)	0,0325	0,0627	0,0527	0,0512	0,0512
	Qads(mol/g)	0,0043	0,0093	0,0243	0,0371	0,0458

Tableau (I-3): Données expérimentales de l'isotherme d'adsorption du Co^{2+} sur l'HDL modifiée à $pHi=8$

C_i (mg/L)	2	5	10	20	40	60	80	100	120	150	200
pHe	7.58	7.97	7.60	7.31	7.27	7.22	7.20	7.05	7.12	7.09	7.10
Ce (mg/L)	0	0.4999	0.9031	12.57	26.01	33.76	37.06	38.59	39.24	40.08	40.82
q_{ads} (mg/g)	2	4.5001	9.0969	7.43	13.99	26.24	42.94	61.41	80.76	109.92	159.18

Tableau (I-4): Données expérimentales de la cinétique d'adsorption du Co^{2+} sur l'HDL modifiée à $pHi=8$

<i>T(min)</i>	5	7	10	15	20	30	45	60	120	180	240
<i>pHe</i>	7.28	7.19	7.30	7.35	7.14	7.20	7.17	7.14	7.10	7.01	7.06
<i>Ce (mg/L)</i>	39.00	39.06	38.17	38.89	38.41	38.49	39.13	38.34	37.97	38.28	38.14
<i>q_{ads} (mg/g)</i>	61	60.94	61.83	61.11	61.59	61.51	60.87	61.66	62.03	61.72	61.86



الجمهورية الجزائرية الشعبية الديمقراطية
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
جامعة الشهيد حمه لخضر - الوادي



المكتبة المركزية

استمارة مذكرة

اللقب و الاسم: الاسود حياة

المشرف:رواحنة نور الدين

عنوان المذكرة:

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

طبيعة البحث: ماستر اكاديمي

تخصص:هندسة كيميائية

الملخص:

إن تطور الأنشطة الصناعية في الآونة الأخيرة , أدى إلى ظهور العديد من المشاكل والمخاطر البيئية, حيث أصبحت تشكل مصدرا رئيسيا لثتى أنواع التلوث خاصة تلوث المياه. للقضاء على هذا النوع من التلوث وضعت عدة تقنيات وطرق و من بينها: الإدمصاص بواسطة الطين الأيوني الصناعي , وذلك لقدرته الهائلة على إزالة المعادن الثقيلة العالقة في الماء.

هذا العمل يعتمد على تحضير عينات من الطين الأيوني الارقانونفيلي من نوع $Mg_2-Al-D2EHPA$ بتركيز مختلفة (CEA 0,5-3) ودرجة حموضة مختلفة 12, 10, pH . تمت متابعة خصائص هذه العينات بمختلف التقنيات (DRX, IRTF) .

تمت دراسة إزالة ايونات الكوبالت الثنائي بواسطة الطين الأيوني المحسن تحت تأثير عدة عوامل مثل:وقت التماس, تركيز الابتدائي . النتائج التجريبية المتحصل عليها بينت أن هذا النوع من الطين جاذب جيد وذو فعالية إمتصاصية عالية.

Résumé :

Avec les récentes activités industrielles, cause de nombreux problèmes environnementaux. C'est l'une des principales raisons de la pollution, en particulier la pollution de l'eau. Pour éliminer ce type de la pollution, de nombreuses techniques ont été introduites tel que l'adsorption sur les argiles ionique synthétique, qui ont une grande capacité pour l'éliminer des métaux lourds.

Ce travail est basé sur la synthèse des échantillons d'argiles modifiées $Mg_2-Al-D2EHPA$ avec différentes concentrations (0,5-3CEA) à $pH = 10, 12$. Ces échantillons ont été caractérisés en utilisant différentes techniques (DRX, IRTF).

L'élimination des ions Co^{2+} par HDLs modifiées est étudiée en variant les paramètres tels que: le temps de contact, la concentration initiale. Les résultats expérimentaux montrent que ce type d'argile est un bon adsorbant pour les métaux lourds.

Abstract:

Recent industrial activities are causing many environmental problems. It is one of the main reasons of pollution, especially water pollution. To eliminate this type of the pollution, the many techniques were introduced such as: artificial ionic clay adsorption, which have a great ability to remove heavy metals.

This work is based on the synthesis of the modified clay samples $Mg_2-Al-D2EHPA$ with different concentrations (0.5-3 CEA) at $pH = 10, 12$. These samples were characterised by using different techniques (DRX, IRTF).

The elimination of the Co^{2+} ions by modified HDLs is studied by varying the parameters such as: the contact time, the initial concentration. Experimental results show that this type of clay is a good adsorbent with high adsorption efficiency.

الكلمات المفتاحية:

عربية: الإدمصاص، الطين، الأيونيا لارقانوفيلي، المعادن الثقيلة، الكوبالت Co^{2+} .

فرنسية: adsorption, argile ionique, organophile, métaux lourds, Cobalt Co^{2+} .

إنجليزية: adsorption, organophilic ionic clay, heavy metals, Cobalt Co^{2+} .