



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique
Université Hamma Lakhdhar d'El Oued
Faculté des sciences et de la Technologie
Département des sciences et de la Technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

***Elimination des cations métalliques
par adsorption sur LDHs de type
 Mg_2AlCO_3***

Soutenu le 03/06/2015

Présenté par : Mesbahi Imen

Salhi Messaouda

DEVANT LE JURY

Président	Bougazale Abedlssalem	M.A.A	Université d'El Oued
Examineur	Lami Nassima	M.A.A	Université d'El Oued
Directeur de mémoire	Rouahna Noureddine	M.A.A	Université d'El Oued

Promotion :2015

Remerciements

*Nous remercier **ALLah** le tout-puissant de m'avoir le courage, la volonté et patience de mener à terme ce présent travail.*

Ce travail a été effectué à la faculté des Sciences et Technologie de l'Université Hamma Lakhdhar d'Alger, au sein du laboratoire de génie des procédés.

*remercier très chaleureusement mon prof- consultant **Rouahna Noureddine** Pour son encadrement, son aide, ses encouragements et ses conseils.*

*Nous tenons à remercier très sincèrement Madame **LAMI NASSIMA** pour leur conseils qui m'ont permis d'acquérir une grande expérience, pour leurs mots d'encouragement et de soutien, mais aussi pour avoir eu confiance en moi aux moments difficiles*

*Nous exprimons mes sincères remerciements à monsieur **Boughezal Abdesselam** D'avoir accepté de présider le jury de cette thèse.*

*Un remerciement très spécial le professeur **Boudouh Issam***

*remercier tous mes amis : en groupe de master 2GC .et tous qui nous avons
Merci pour tous ce que vous avez fait pour nous.*

*Merci à tous qui m'ont aidé et m'ont permis d'avancer Groupe de
laboratoire (Dia Wahida ;Tiba Ali)*

Imen ,Messaouda

sommaires

Sommaire

Liste de figures.....	1
Liste des Tableaux.....	1
Introduction générale.....	1

Chapitre I : Etude bibliographique

I-1 les argiles :	2
I-1-1 Les argiles cationique	2
I-1-2 Les argiles anionique	2
I-1-2-1 Description structurale	3
I-1-2-2 Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III})	4
I-1-2-3 L'espace interfeuillet	5
I-1-2-4 Méthodes de synthèse usuelles	6
I-1-2-4-1 Coprécipitation directe	7
I-1-2-4-2 Echange anionique	7
I-1-2-4-3 Reconstruction	8
I-1-2-5 Propriétés des HDLs	8
I-1-2-5-1 Capacité d'échange anionique (CEA).....	8
I-1-2-5-2 Surface Spécifique(s_{ap}).....	9
I-1-2-6 Domaines d'application des Hydroxydes Double Lamellaires	9
I-2 Carte d'identité du cuivre	10

Références bibliographique du Chapitre I

Partie expérimentale

Chapitre II : Synthèses des argiles anioniques et leurs Caractérisation

II-1 Préparation $Mg-Al-CO_3$ "hydrotalcite" (HT).....	12
II-2 Techniques de caractérisation des HDL	14
II-2-1 Introduction.....	14
II-2-2 Matériels utilisés	14
II-2-2-1 Diffraction des rayons X (DRX)	14
II-2-2-2 Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier(IRTf).....	15
II-2-2-3 Mesures texturales	15
II-2-2-3-A Méthode BET (Brunauer, Emmet et Teller).....	15
II-3 Protocoles et conditions expérimentales d'élimination du Cu^+ par sur l'argile anionique (HDL)	18
II-3-1 Etalonnage des solution	18
II-3-2 Spectroscopie UV-Visible	19

II-3-3 Calcul des quantités adsorbées	20
II-3-4 Isothermes d'adsorption	20
II-3-4-1 Modélisation des isothermes	21
II-3-4-1-A Modèle de Langmuir	21
II-3-4-1-B Modèle de Freundlich	22
II-3-5 Cinétique en fonction du pH	22

Références bibliographique du Chapitre II

Chapitre III : Résultats et discussion des caractérisations Physico-chimique HDL_s

III-1 Diffractions des rayons X (DRX)	23
III-2 Mesure texturales	27
III-2-1 Méthode BET	27
III-3 Spectroscopie Infrarouge a Transformée de Fourier(IRTf)	30

Références bibliographique du Chapitre III

Chapitre IV : Etude de l'élimination du Cu²⁺ par adsorption sur les oxyde doubles lamellaires (HDLs)

IV-1 Effet de pH	32
IV-2 Isotherme d'adsorption	33
IV-2-1 Modélisation de L'isotherme d'adsorption	34
IV-2-1-1 Transformée linéaire de l'équation de Langmuir	34
IV-2-1-2 Transformée linéaire de l'équation de Freundlich	35
Conclusion :	38

Références bibliographique du Chapitre IV

Conclusion générale

Annexe

Liste des figures

Chapitre I : Etude bibliographique

Figure I-1: Représentation schématique des HDL	3
Figure I-2: Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL _S	6
Figure I-3: Divers domaines d'applications des HDL _S	10

Partie expérimentale

Chapitre II : Synthèses des argiles anioniques et leurs Caractérisation

Figure II-1: Protocole de synthèse d'un HDL	13
--	----

Chapitre III : Résultats et discussion des caractérisations Physico-chimique HDL_S

Figure III-1: Diagramme de diffraction de rayon de phase Mg-Al-CO ₃ non calcine	27
Figure III-2: Isothermes d'adsorption de N ₂ à 77K sur la phase Mg-Al-CO ₃ Avant et après calcination	29
Figure III-3: Transformée BEF pour les phase Mg ₂ -Al-CO ₃ et Mg-Al-cal	29
Figure III-4: spectres infrarouge de la phase Mg ₂ -Al-CO ₃ avant et après calcination	31

Chapitre IV : Etude de l'élimination du Cu²⁺ par adsorption sur les oxyde doubles lamellaires (HDLs)

Figure IV-1: courbe du pHe en fonction du pH _i	32
Figure IV-2: détermination du point isoélectrique de phase Mg-Al-CO ₃	33
Figure IV-3): isotherme d'adsorption du Cu ²⁺ sur de phase Mg ₂ -Al-CO ₃ (T=25C°; m=50 mg ;V=25 ml).....	33
Figure IV-4: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour Mg-Al-Cal	34
Figure IV-5 : Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour Mg-Al-Cal	35

Liste des Tableaux

Chapitre I : Etude bibliographique

Tableau I-1 : principaux groupes de minéraux argileux; composition, paramètres, cristallographique et symétrie pour quelques argiles anionique4

Tableau I-2: Principales propriétés Physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaire11

Chapitre III : Résultats et discussion des caractérisations Physico-chimique HDLS

Tableau III-1: Distances inter lamellaires d_{hkl} de la phase Mg-Al-CO₃ non calcinée24

Tableau III-2: paramètres de maille de la phase Mg₂-Al non calcinée25

Tableau III-3: Données expérimentales de surface des échantillons étudiés28

Tableau III-4: Attribution des bandes de vibration pour les différentes phases synthétisées ..31

Chapitre IV : Etude de l'élimination du Cu⁺ par sur les oxydes double lamellaires (HDL)

Tableau IV-1: résultats de la linéarisation par transformée de Langmuir pour l'adsorption du Cu⁺²35

Tableau IV-2: constantes de la transformée linéaire de Freundlich36

Tableau IV-3 : coefficients de corrélation des droites d'adsorption de Cu⁺², selon les modèle Langmuir et Freundlich36

Liste des symboles

λ Longueur d'onde des rayons du faisceau incident.

d Distance inter-réticulaire entre deux plans diffractants .

θ .L'angle entre faisceau incident et les plans de diffractants

C La constante BET.

a_m la surface occupée par N_2 (0.1627 nm²/ molécule d'azote).

V_m Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire (cm³/g).

S_{BET} La surface spécifique de méso- pore en (m²/g).

C_0 Concentration initiale (μmol.L-1, μg.L-1 ou mg.L-1)

C_e Concentrations résiduelles à l'équilibre (μmol.L-1, μg.L-1 ou mg.L-1)

V Volume de l'adsorbat (L)

Q_{max} La capacité maximale d'adsorption (mol/g)

m Masse de l'adsorbant (g)

m La masse de l'échantillon en (g).

Q_{ads} La quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mol/g).

C_0 La concentration initiale de la solution en (mole/l).

C_e La concentration résiduelle a l'équilibre en (mole/l).

V volume de la solution (L).

P, P_0 Représentent les pressions d'équilibre et de saturation de l'adsorbat.

A La surface spécifique externe (m²/g).

la surface spécifique externe (m²aext /g).

S_{mrso} pourcentage des surfaces spécifiques des méso pores en (%).

q_e La quantité adsorbée a l'équilibre.

A L'absorbance.

I₀ Intensité de la lumière incidente.

I Intensité de la lumière transmise.

T Transmittance, souvent exprimée en (%).

l L'épaisseur de la solution traversée (cm).

ϵ le coefficient d'extinction molaire (dm² /mol/cm).

K_F , K_L Constantes d'équilibres de Langmuir-Freundlich (L/mol)..

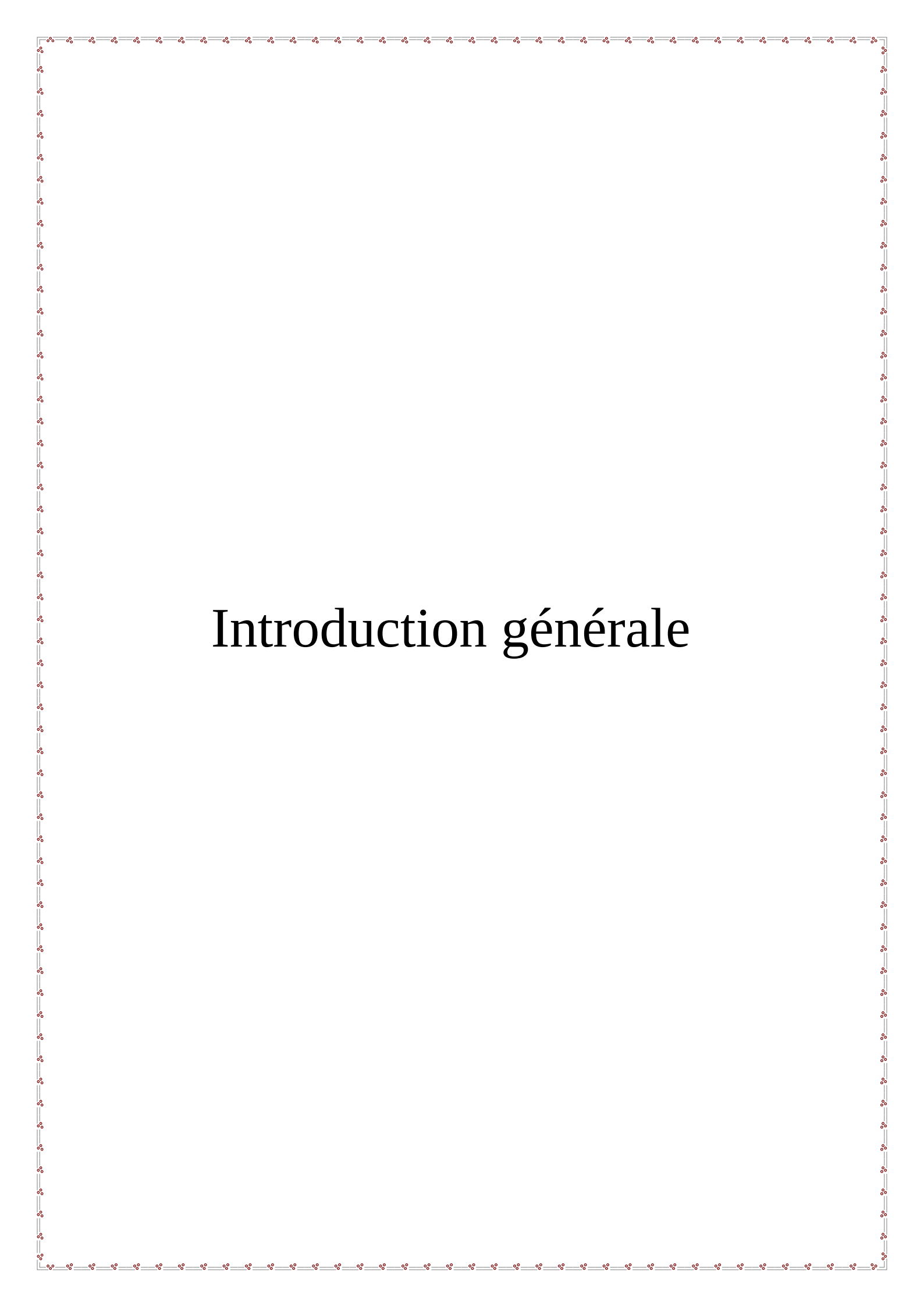
K_L d'équilibre (L/mmol).

N l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

d_{hkl} la distance inter lamellaire en Å°

a,c Les paramètres de la maille.

L dimension de l'objet diffractant en nm.

A decorative border composed of small red dots arranged in a rectangular frame around the page.

Introduction générale

Introduction générale

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

La pollution des eaux et sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale.

Les LDHs apparaissent dans la nature et peuvent être facilement préparés en laboratoire. Dans Les sources d'eau salée. Tout naturel LDHs minéraux ont une structure semblable à l'hydrotalcite, qui répond à la formule $[\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}]\text{-CO}_3^- \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. contrairement aux argiles, cependant, hydroxydes doubles lamellaires ne sont pas découvert dans les grands gisements commercialement exploitables.

L'objectif de cette étude est de synthèse de hydroxyde double lamellaire de type Mg/Al dont le rapport est 2 pour élimination des polluants à base de cuivre.

Le plan adopté pour la présentation de notre mémoire est constitué par deux grandes parties; une partie théorique et une partie pratique soit :

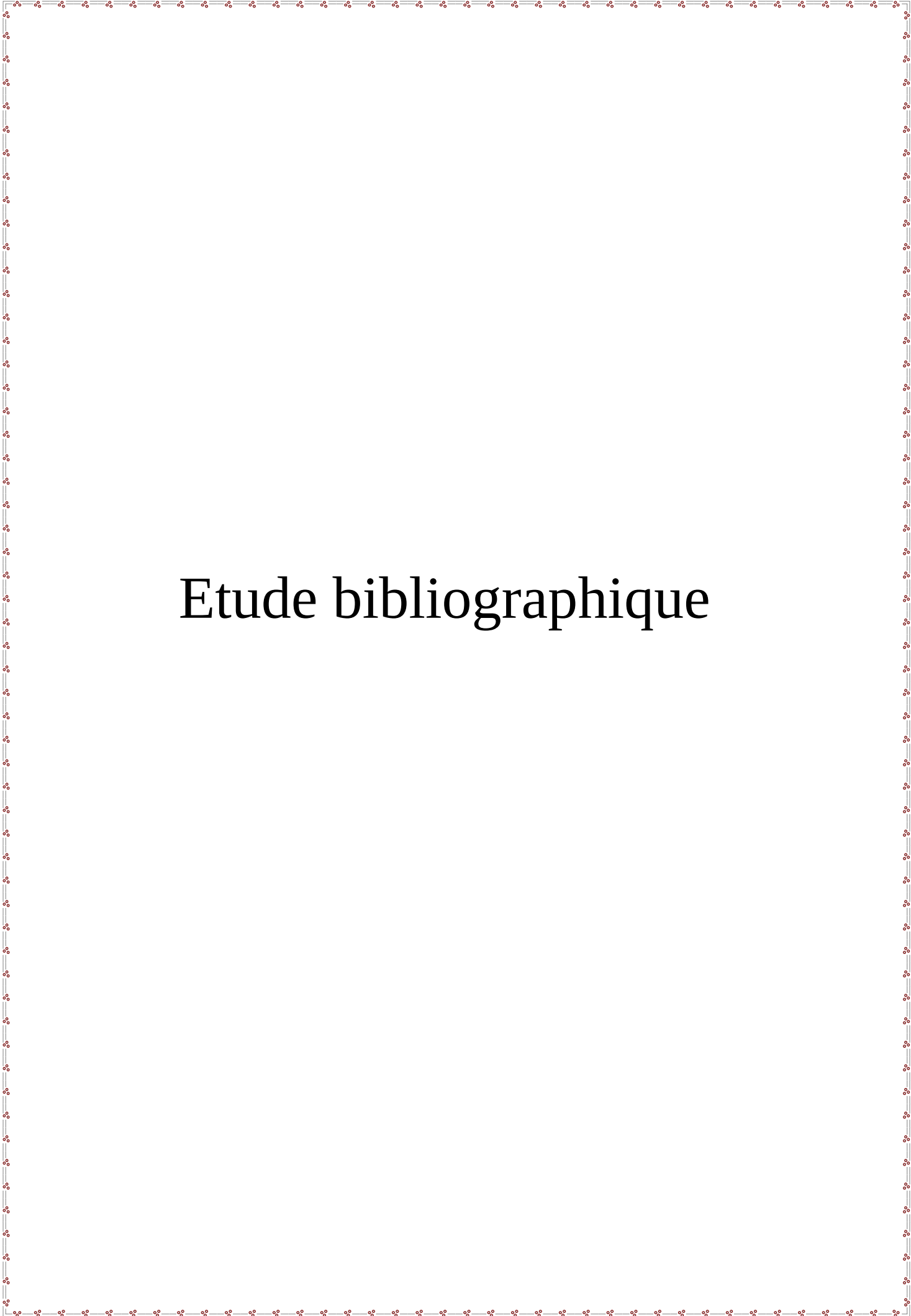
- **Partie théorique** :

- **Chapitre I** : Étude bibliographique sur l'hydroxyde double lamellaire et la polluant de cuivre.

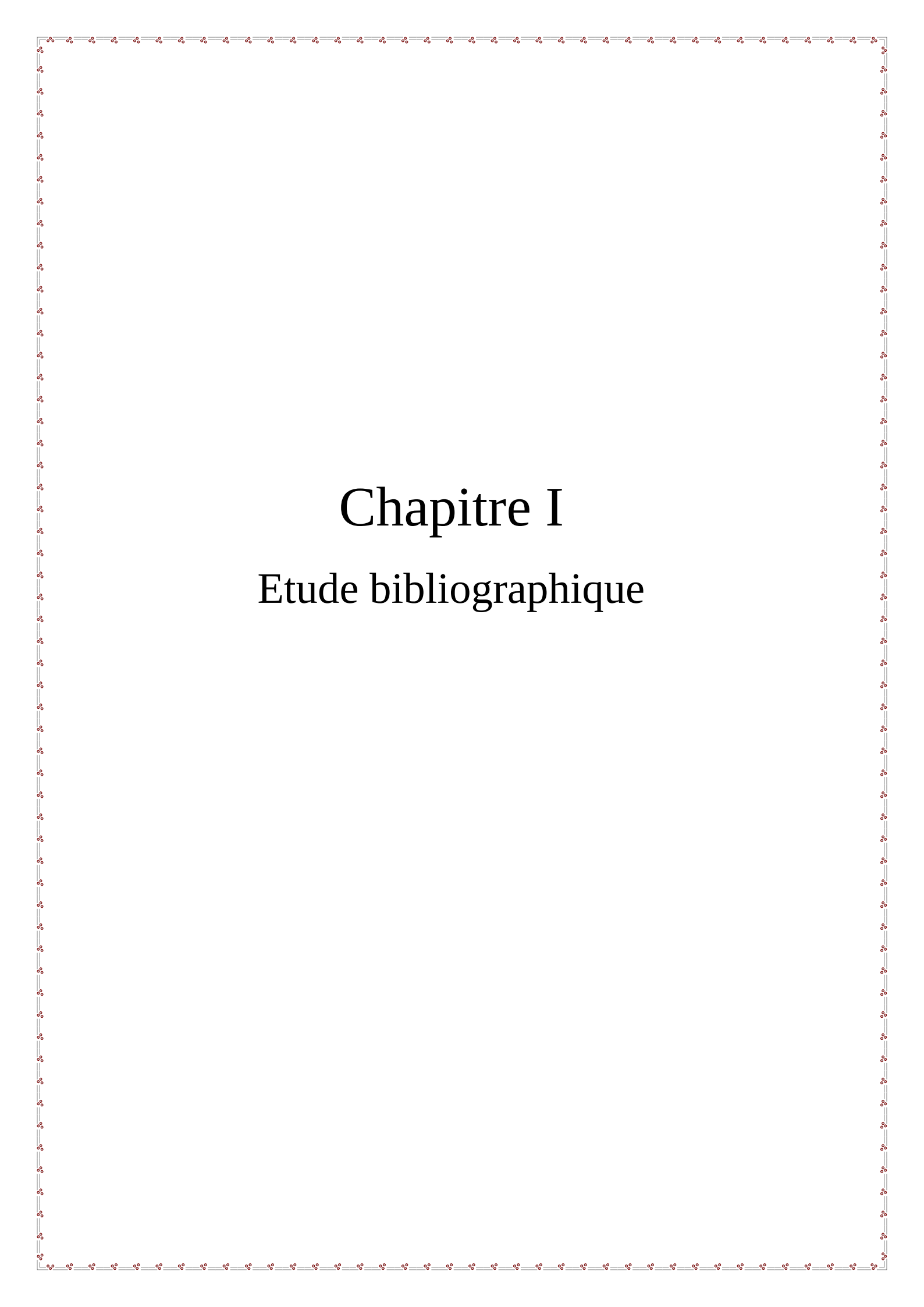
- **Partie expérimentale** :

- **Chapitre II** : synthèses des argiles anionique et les techniques de caractérisation physico-chimique (DRX, BET, IRTF).
- **Chapitre III** : est réservé à la présentation des résultats des caractérisation par différentes techniques.
- **Chapitre IV** :est réservé à l'étude de l'élimination du Cu^{2+} par les LDHs calciné

En fin, notre travail se termine par une conclusion qui résume tous les résultats de nos expériences.



Etude bibliographique

A decorative border composed of small red dots arranged in a rectangular frame around the page content.

Chapitre I

Etude bibliographique

I-Etude bibliographie

Dans ce chapitre nous présentons une propose, en première partie une revue bibliographique de la structure, de la synthèse, et des propriétés générales des phases HDL et méthode de synthèse et en deuxième partie les études concernant l'adsorption des polluants.

I-1 Les argiles :

Le terme argile vient du mot grec « argilos », dont la racine argos signifie blanc, ce sont des aluminosilicates dont la structure est formée d'un empilement de feuillets. Il n'existe pas de définition unique du terme « argile ». Ce mot englobe deux connotations, l'une liée à la taille des grains et l'autre à la minéralogie.

Cette définition dépend de la discipline concernée: Le géologue ou le pédologue considèrent comme « argile » tout minéral de faible granulométrie, la limite étant fixée à 2 ou 4 microns selon les cas. Les ingénieurs s'attachent plutôt aux propriétés de plasticité des matériaux argileux quelque soit leur taille. Les céramistes regroupent les matériaux selon leurs comportements au chauffage. [1,2]

Les « argiles » sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

I-1-1 Les argiles « cationiques » :

ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques ($\text{AlO}_2(\text{OH})_4$ ou $\text{AlO}_4(\text{OH})_2$) et tétraédriques $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_2$. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assuré par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.[3]

I-1-2 Les argiles « anioniques » :

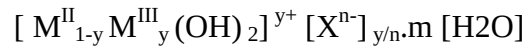
Les argiles anionique, appelés aussi hydroxydes doubles lamellaires (ou HDLs) ont fait l'objet de nombreuses recherches ces dernières années ;

La diversité des anions incorporés aussi bien dans le feuillet que dans l'espace interfeuillet la confère à ces matériaux des propriétés physico-chimiques très diverses, par conséquent, leur application dans différent domaines ; Nous allons présenter dans cette partie, la structure, les principales propriétés physico-chimiques de cette famille de minéraux, les méthode de synthèse, et en fin une synthèse bibliographique des travaux les plus récents relatifs à l'élimination des micropolluant par les HDLs.[4,5,6,7]

I-1-2-1 Description structurale :

Les HDLs s'apparentent à l'hydrotalcite naturel $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}(\text{CO}_3)\cdot 4\text{H}_2\text{O}$, dans laquelle des cations magnésium divalents sont remplacé par des cations aluminium trivalents. La structure des HDLs a été élucidée à la fin des années 60.[4,5]

La formule générale d'un HDL est :



M^{II} : est le cation divalent (Mg^{2+} , Zn^{2+} , Co^{2+} ...).

M^{III} : est le cation trivalent (Al^{3+} , Fe^{3+} , ...).

X^{n-} : représente l'anion de compensation intercalé de valence n, situé dans l'espace interfoliaire, plusieurs anions compensateurs ont été utilisés les plus souvent rencontrés sont :

$\text{X}^{n-} = \text{Cl}^-$, NO_3^- , SO_4^{2-} [8,9,10], le plus commun est le CO_3^{2-} [11,12].

n : la charge d'anion.

y : la fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme la valeur comprise entre

$(0.2 \leq x \leq 0.33)$. [13,14]

$$y = \text{M}^{\text{III}} / (\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$$

m : nombre des molécules d'eau : $= 1 - 3/y$ [15,16].

La structure est constituée d'un empilement de feuillets de type brucite $(\text{M},\text{L})(\text{OH})_2$ formés d'octaédres $(\text{M},\text{L})(\text{OH})_6$ à arêtes communes **Figure. I.1**

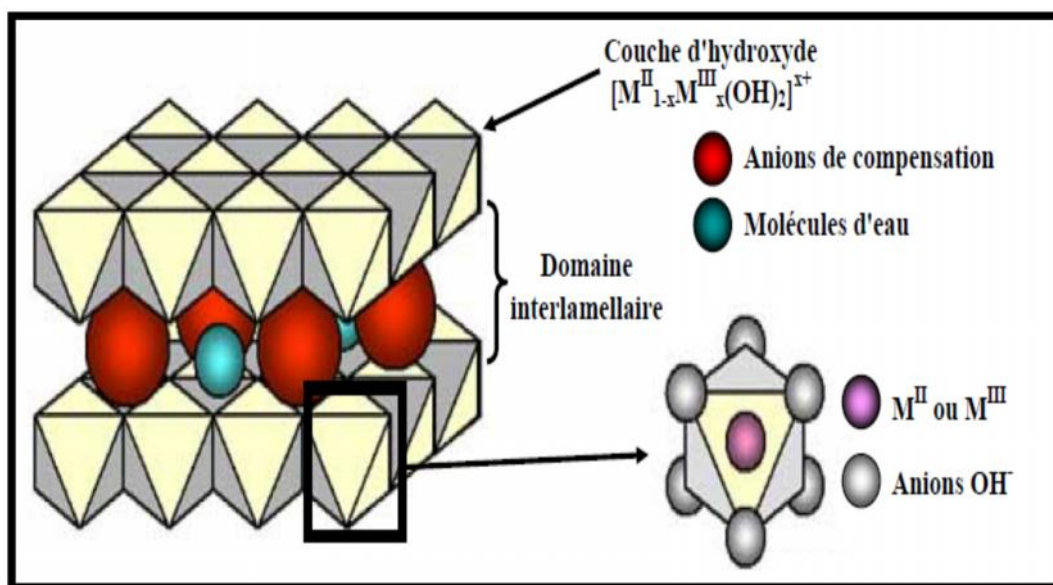


Figure I.1: Représentation schématique des HDL [17].

Le charge du feuillet, la capacité d'échange anionique ainsi que la surface disponible par unité de charge sont directement liées au rapport molaire de cations R ,le rapport[18] :

$$R = M^{II} / M^{III}$$

Varie également entre 1 a 5 pour Mg-Al-LDH ce rapport varie de (1.7 à 4) c'est-à-dire du taux de la distribution y :

$$y = M^{III} / M^{II} + M^{III} \quad \text{soit} \quad y = 1 / 1 + R$$

I-1-2-2 Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III}) :

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autre métaux peuvent être associés :

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

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

Les travaux de la bibliographie [4,5] ont permis d'obtenir une classification des principaux composés, qui sont indiqués dans le tableau (I.1), qui est basé sur :

- La composition chimique des feuillets.
- L'espace interfeuillelet.
- Ordre d'empilement des feuillets.

Tableau I.1: principaux groupes de minéraux argileux ; composition, paramètres, cristallographique et symétrie pour quelques argiles anioniques [19,20,21]

Minéral	composition chimique	Paramètre de la cellule unité		Symétrie
		a (nm)	c (nm)	
Hydrotalcit	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.305	2.281	3R
Manasseite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.560	2H
Pyroaurite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3109	2.341	3R
Sjogrenite	$Mg_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3113	1.561	2H
Stichtite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	2.340	3R
Barbertonite	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.310	1.560	2H
Takovite	$Ni_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3025	2.259	3R
Reevesite	$Ni_6Fe_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3081	2.307	3R
Meixnerite	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	0.3046	2.292	3R
Coalingite	$Mg_{10}Fe_2(OH)_{24}CO_3 \cdot 2H_2O$	0.312	3.75	3R

Les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale (2H ; répétition de deux couches) ou rhomboédrique (3R ; répétition de trois couches).

I-1-2-3 L'espace interfeuille :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillets. 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 interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [22].

L'espace interfeuille 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.

- anions simples : CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- [22]
- halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^{2-}$
- cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...[23]
- oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2\text{CC}(\text{S})\text{Ph}_2)_2]^{2-}$, $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)\text{C}_4\text{H}_2\text{O}_6]^{4-}$...
- Ligands macrocycliques : métalloporphyrines, métallophthalocyanines ...
- hétéropolyoxometallates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...

Le principal objectif de ces métaux concerne l'insertion d'entité anionique volumineuse et souvent chargée dans l'espace interfeuille, qui présente un intérêt dans le domaine des applications catalytiques. Nombreux anions oxometallates ont été étudiés surtout pour les HDLs pilier et des applications modernes très importantes ont été faites pour ponter les HDLs, particulièrement à leurs potentiels usages catalytiques[24].

- Anions organiques ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonat...[25].

I-1-2-4 Méthode de synthèse usuelles :

Les principales méthodes sont au nombre de trois, est sont résumées sur la (figI.2). Les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

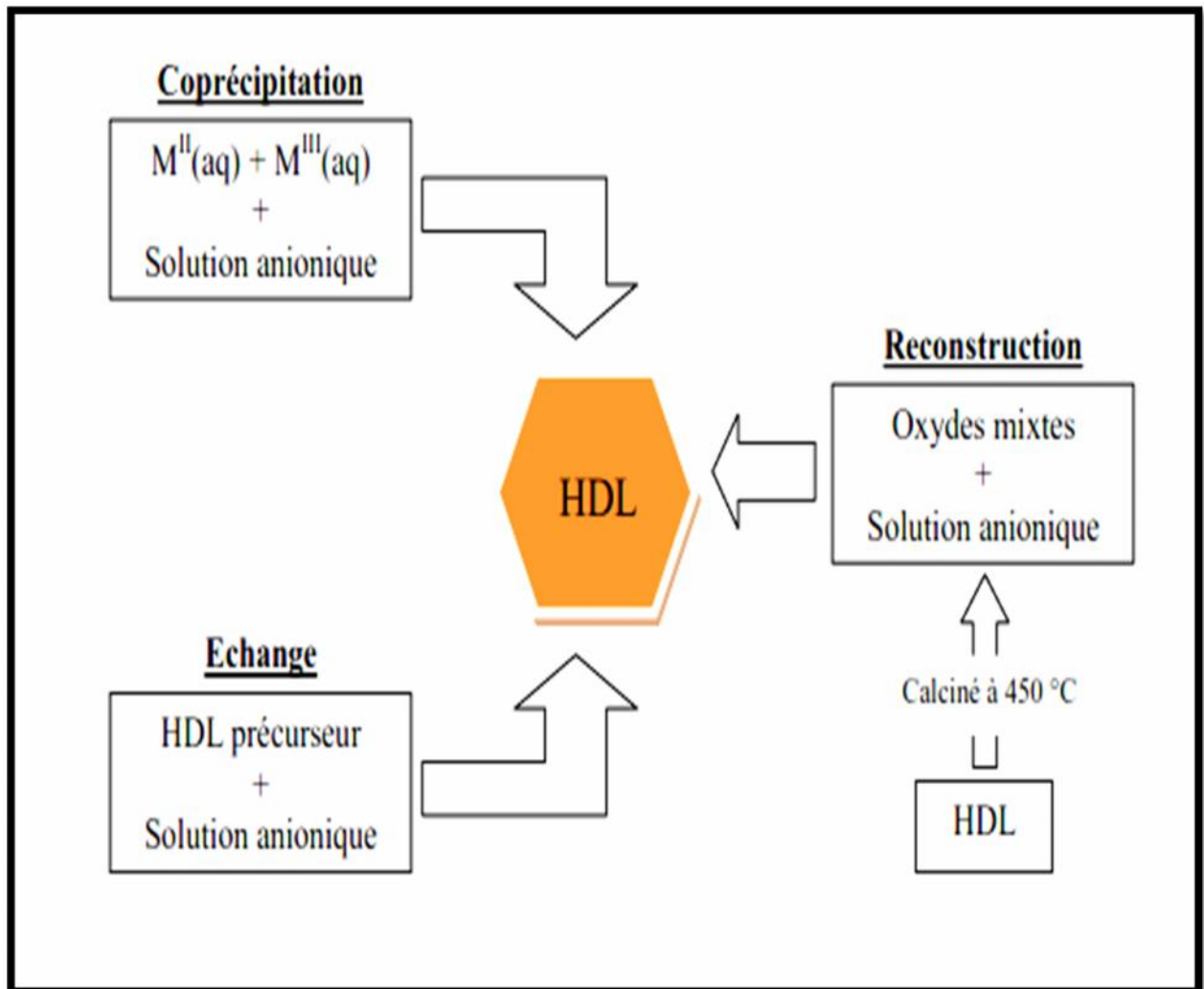
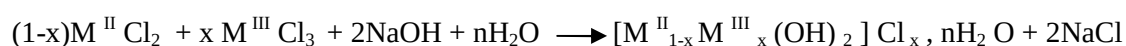


Figure I-2 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDLs[26]

I-1-2-4-1 Coprécipitation directe :

Cette méthode développée par Miyata, est souvent utilisée pour l'obtention de phase HDL. Elle consiste à réaliser la précipitation sous la forme d'hydroxyde d'une solution contenant les sels des deux cations en proportion désirés par une base (NaOH, Na₂CO₃, NH₃OH). En l'absence de tout autre anion en solution, le contre-ion des sels s'intercale entre les feuillets hydroxylés. Le pH est maintenu constant par l'addition simultanée des solutions de sels métalliques et de base. Un domaine de pH bien défini correspondant à la coprécipitation totale des métaux existe pour chaque système :



Cette méthode permet le contrôle de la concentration des sels, du pH de synthèse, de la vitesse

D'addition des réactifs, du solvant, et de la température. Elle conduit à une gamme d'HDL de composition et de morphologie variable.[27]

I-1-2-4-2 Echange anionique :

La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDLs précurseur contenant généralement des ions carbonates, chlorures ou nitrates en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler. Ensuite, amener la solution à pH souhaité tout en maintenant une agitation.

Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃²⁻[20,28]. Cette affinité diminue dans l'ordre suivant :



Il existe d'autres méthodes moins utilisées que celles décrites précédemment comme la synthèse hydrothermique, la méthode d'hydrolyse, d'électrochimie, de précipitation, de sol-gel et d'imprégnation.

I-1-2-4-3 Reconstruction :

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [29-30].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [31-32].

I-1-2-5 Propriétés des HDLs :

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

I-1-2-5-1 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 gammes d'argiles [33], elle s'exprime généralement , en milliéquivalent pour 100 grammes d'argile (meq/100g).les HDL_s possèdent une grande capacité d'échange , elle est généralement entre 2 et 5 mmol/g [34], elle varie en fonction de la valeur de x [35] 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 le montmorillonite =1.2 mmol/g) .

I-1-2-5-2 Surface spécifique (S_{sp}):

La porosité et la surface spécifique des HDL_s sont des paramètres très importants en raison de leur application ou /et catalyseur.

Les HDL possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL_s non calcinées, en littérature, varient entre 50-80m²/g alors qu'elles dépassent 200m²/g pour les phases calcinées [36].

La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la S_{sp} . Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydrothermiques des précipités. En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc.). La composition chimique du HDL_s n'a pas un effet significatif sur le S_{sp} obtenu. Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau puissent modifier la texture superficielle du HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites [37].

Après cette mise au point bibliographique sur la structure, la composition et les propriétés texturales et structurales des HDL_s, nous présenterons, dans la partie suivante, les études concernant l'adsorption des polluants.

I-1-2-6 Domaines d'applications des Hydroxydes Doubles Lamellaires :

Les LDHs, tels quels ou après décomposition thermique, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles [38], la figure (I. 3). donne un schéma synoptique des différents domaines d' application des HDLs :

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

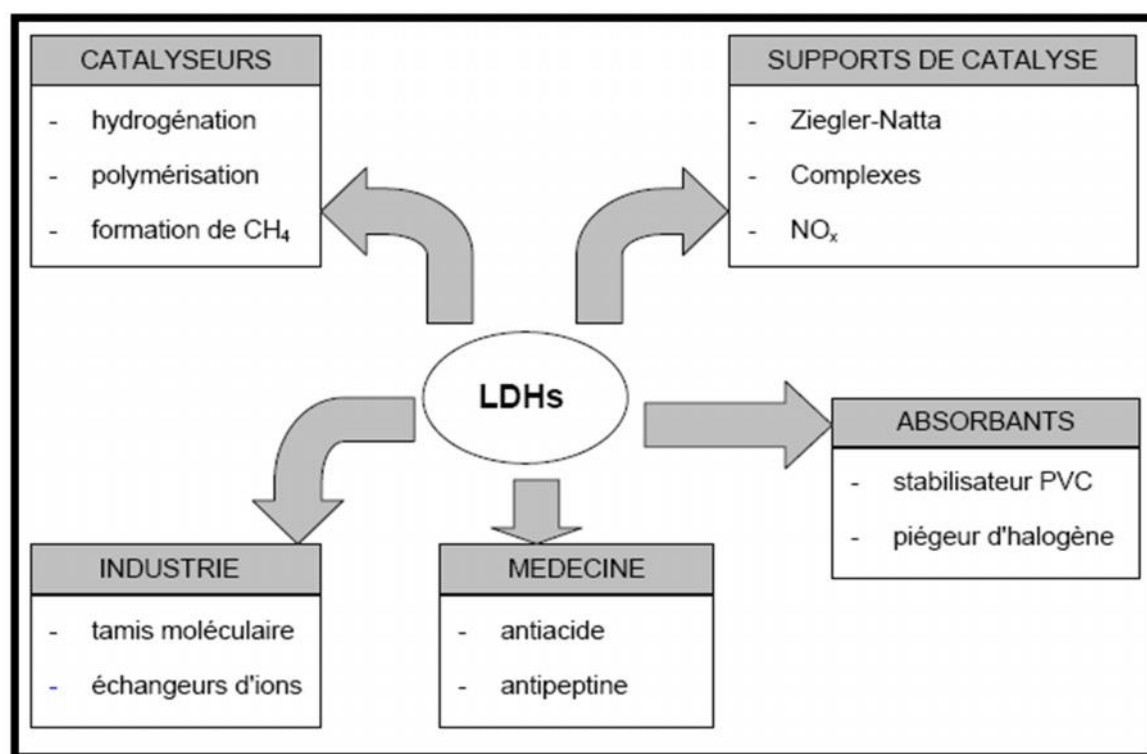


Figure I.3 : Divers domaines d'applications des HDLs

I-2 Carte d'identité du cuivre :

Le cuivre **Cu** est l'élément 29 de la classification périodique. C'est un métal lourd, rougeâtre, Relativement mou, ductile. C'est le seul métal coloré avec l'or.

C'est également un oligo-élément essentiel pour les êtres vivants, en particulier l'homme dont les besoins chez l'adulte sont d'environ 2 mg. jour^{-1} (pour une teneur moyenne dans le corps humain de 150g). En revanche c'est un poison à plus forte dose qui peut entraîner une saturation du foie, suivie d'une libération de cuivre dans le sang, qui entraîne une phase hémolytique (destruction prématurée des globules rouges), pouvant mener à la mort. La surface en contact avec l'air sec s'oxyde lentement en Cu_2O (oxyde cuivreux) qui recouvre alors le métal et empêche l'oxydation de se poursuivre (passivation).

Les ions Cu^{2+} étant un poison violent pour les micro-organismes, ils sont utilisés comme fongicides, pesticides, voire antibactériens. On peut citer par exemple l'utilisation de la bouillie bordelaise dans le domaine viticole ou la destruction d'algues proliférant dans la Méditerranée [39,40].

Tableau I.2 : Principales propriétés physico-chimiques du cuivre aux conditions de pression et température ordinaire.

N° atomique	29
Masse molaire	63.5 g. mol ⁻¹
Densité	8.9 g.cm ⁻³
T° de fusion	1084°C
T° de vaporisation	2567°C
Conductivité électrique	59.6*10 ⁵ S. m ⁻¹
Conductivité thermique	401 W. m ⁻¹ K ⁻¹
Masse volumique	8960 kg. m ⁻³
Rayon atomique dans le rayon cristallin	0,1278 nm

Références bibliographique du chapitre I

- [1] Holtz, W. G et Gibbs, H.J. " Introduction à la géotechnique ".Traduit par Lafleur, J, édition de l'école de polytechnique de Montréal, Canada, (1991)p. 794.
- [2] Tucker,M.E., Sedimentary petrology. Blachwell, A, (1981) , p. 11-13.
- [3] Caillere, S., Henin, S.,Rautreau, M.,Minéralogie des argiles, Toms I , Ed.Masson. paris(1982).
- [4]AllmannR.Crystal structure of pyroaurite. Acta Crist. 24, (1968), p.972-977.
- [5]Aloisi ,G.G., Costantino,U., Elisei, F., Laatterini, L., Natali, C., &nocchetti, M.
- [6] Miyata, S. physical-chemical properties of synthetic hydrotalcites in relation to composition. Clays Clay Miner. 28, (1980), p.50-55
- [7]Brown, G.,&Gastuche, M.C. Mixed magnesium-Aluminium hydroxides.I structure and structural chemistry of synthetic hydroxyl carbonates and related minerals and compounds. Clays Minerals. 7,(1967), p.193.
- [8]Meyn, M., Beneke, K., &Lagaly, G. Ion-Exchange reactions of layered double hydroxides. Inorg. Chem. 29, (1990), p.5201-5207.
- [9] Zhu, H.Y. Adsorption of metal cations by anion clay hydrotalcite. War whit town send. Individual Inquiry (2001).
- [10] Titular, M.K., talsma, H., Jansen, J.B.H., &Geus, J.W. the formation of ice between hydrotalcite particles measured by themoporosity. Clay Minerals. 31, (1996), p.263-277.
- [11] Kameda, T., Yoshioka, T., Uchida, M., Miano, Y., &Okuwaki, A. New treatment method for dilute hydrochloric acid using magnesium-aluminiumoxide. Bull. Chem. Soc. Jpn.75, (2002), p.595.
- [12] Miyata, S., & Okada, A. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physic-chemical properties of the systems $Mg^{2+}-Al^{3+}-SO_4^{2-}$ and $Mg^{2+}-Al^{3+}-CrO_4^{2-}$, Clays Clay Miner.25, (1977), p.14-18.
- [13]Reichle, W.T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides) hydrotalcite. Solid State Ionics.22, (1986), p.135-141.

- [14] Kameda, T., Yoshioka, T., & Okuwaki, A. Development of new synthetic process for hydrotalcite using seawater and calcined dolomite and its application to waste water treatment. *Kagaku Kougyou*.52, (2001), p.810.
- [15] Ding, Y., & Aplay, E. Adsorption- enhanced steam-methane reforming. *Chem.Eng.Sci.*55, (2000) , p.3929.
- [16] Ocelli, M. L., Olivier. J.P., Auroux, A., & Eckert, H. Basicity and porosity of a calcined hydrotalcite-type Material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalorimetry methods, *Chem. Mater.* 15, (2003). p.4231-4238..
- [17] 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).
- [18] Cavani F., Trifiro F., Vaccari A., Hydrotalcite-type anionic clay : preparation proprieties and applications. *Catal. Today*.11, (1991), p.173-301.
- [19] De Roy ;A., Forano, C, El Malki, K., & Bess. J.P. *Anionic Clays : Trends in Pillaring Chemistry* ; Ocelli, M. L. and Robson, H. E. *synthesis of Microporous Materials*, 1.ed., New York, Van Nostrand Reinhold. 2, (1992), p.108-169.
- [20] Crepaldi, E.L., & Valim, J.B. Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application. *Quimica. Nova*. 21(3), (1998), p.300-331.
- [21] L. DUSSAULT, Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires, Application à la synthèse de nanofilaments de carbone, (2005), p.12.
- [22] H. Besson, S. Caillere, S. Henin, *Bull, Argiles, Groupe Franç*, 26(1), (1974), p.79 .
- [23] Goswamee R.L., Sengupta P., Bhattacharyya K.G., Dutta D.K., Adsorption of Cr(VI) in layered double hydroxides. *Appl. Clay Sci.*13, (1998), p.21-34.
- [24] Christophe, V. Caractérisations structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxometallates (Mo, W) ou acrylate intercales, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux I, N° d'ordre : 2407(2001).
- [25] Manju G.N., Anirudhan T.S., Treatment of arsenic(III) containing wastewater by adsorption on hydrotalcite. *Indian J. Environ. Health* 42, (2000), p.1-8.

- [26]Meyn M., Beneke K., Lagaly G., Ion – exchange reactions of layered double hydroxides, *Inorg. Chem.* 29, (1990), p.5201-5207.
- [27] Miyata S., *Clay and Clay Minerals*, **23(5)**, (1975), p. 369.
- [28].A. De Roy. *Mol. Cryst. Liq. Cryst*, 311, (1998), p. 173.
- [29]Rocha, J., et al., Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*, **9(10)**, (1999.), p. 2499-2503.
- [30]Pérez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. van der Pers, Memory Effect of Activated Mg-Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry - A European Journal*, **13(3)**, (2007), p. 870-878.
- [31]Klemkaite, K., et al., Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metaloxides to layered structures. *Central European Journal of Chemistry*, **9(2)** (2011), p.275-282.
- [32] Perez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. vanderPers, Influence of the Divalent Cations on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds. *Journal of Physical Chemistry C*, **111** (9),(2007), p. 3642-3650.
- [33] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem*, (1996),p. 100, 8535.
- [34] J-P.Dupin, G.Martinez, H. Guimon, E. Dumitriu, L. &Fechete, Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical characterisation, *Appl. Clay Sci.* 27, (2004).p:95-106.
- [35] J. T. Klopogge, R.L. &Frosi, Infrared emission spectroscopic study of the thermal transformation of Mg-, Ni, and Co-hydrotalcite catalysts, *Appl Catal A, General*.184,(1999),p:61-71.
- [36] You, Y.W., Zhao. H.T.,& Vance, G F. Adsorption of dicamba (3,6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Coll. Surf.A*21, (2002), p.217-226.
- [37] You, Y.W., Zhao. H.T.,& Vance, G F. surfactant- enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxide. *Coll. Surf.A*205, (2002), p.161-172.
- [38] Vaccari A., *Catal. Today*, (1998) 41, 53, 22.

- [39] R. Noureddine, Synthèse des hydrotalcites et leurs applications dans le traitement des eau, (2014), p.12 .
- [40] Bérut Antoine, Variabilité, limite, stabilité dans les mesures et le retraitement du cuivre en milieu aqueux, 2008. P : 1-2.

Partie expérimentale

Chapitre II

Synthèses des argiles anioniques et leurs caractérisation

II. synthèse et caractérisation des hydroxydes double lamellaires

II.1 préparation de Mg-Al –CO₃"hydrotalcite"(HT):

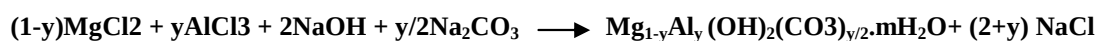
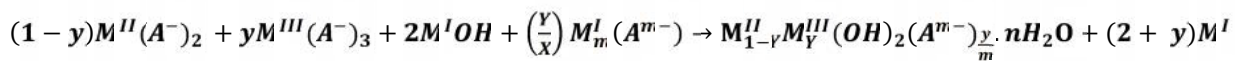
La synthèse de l'hydrotalcite Mg₂-Al-CO₃ a été réalisée par la méthode de coprécipitation d'une solution de sels de Mg²⁺ et Al³⁺ et d'une solution basique de NaOH et de Na₂CO₃ selon la méthode décrite dans la littérature [1].

150 ml d'une solution de Mg(Cl)₂ .6H₂O (99.0%, ALDRICH) et de Al(Cl)₃ .6H₂O (97.0%, BIOCHIM) le total des métaux (1M) est ajouté à 150 ml d'une solution basique contenant NaOH (2M, 99% REACTAPUR) et Na₂CO₃ (1M, 99.5% ALDRICH). L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Le pH du mélange est maintenue à 10. On obtient un précipité amorphe blanc.

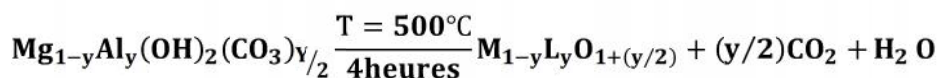
Pour faciliter la cristallisation du précipité, celui-ci a été chauffé à 65C° dans un bain-marie durant 18heures sous agitation continue. Il est ensuite lavé plusieurs fois avec de l'eau distillée, afin d'éliminer les ions chlorure et contenu en sodium, puis séché à 80C° pendant 24 heures,

Après purification, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène leur rapport molaire $R=M^{+2}/M^{+3}$ égale à 2 .

La réaction de formation de l'HT est la suivant: [1]



La poudre obtenue a été calcinée à 500°C pendant 4h pour améliorer les propriétés Structurale, les propriétés d'échanges anioniques, l'augmentation de l'aire spécifique et du volume poreux selon l'équation suivante:[2,3]



Le protocole expérimental a été schématisé sur la figure (II-1).

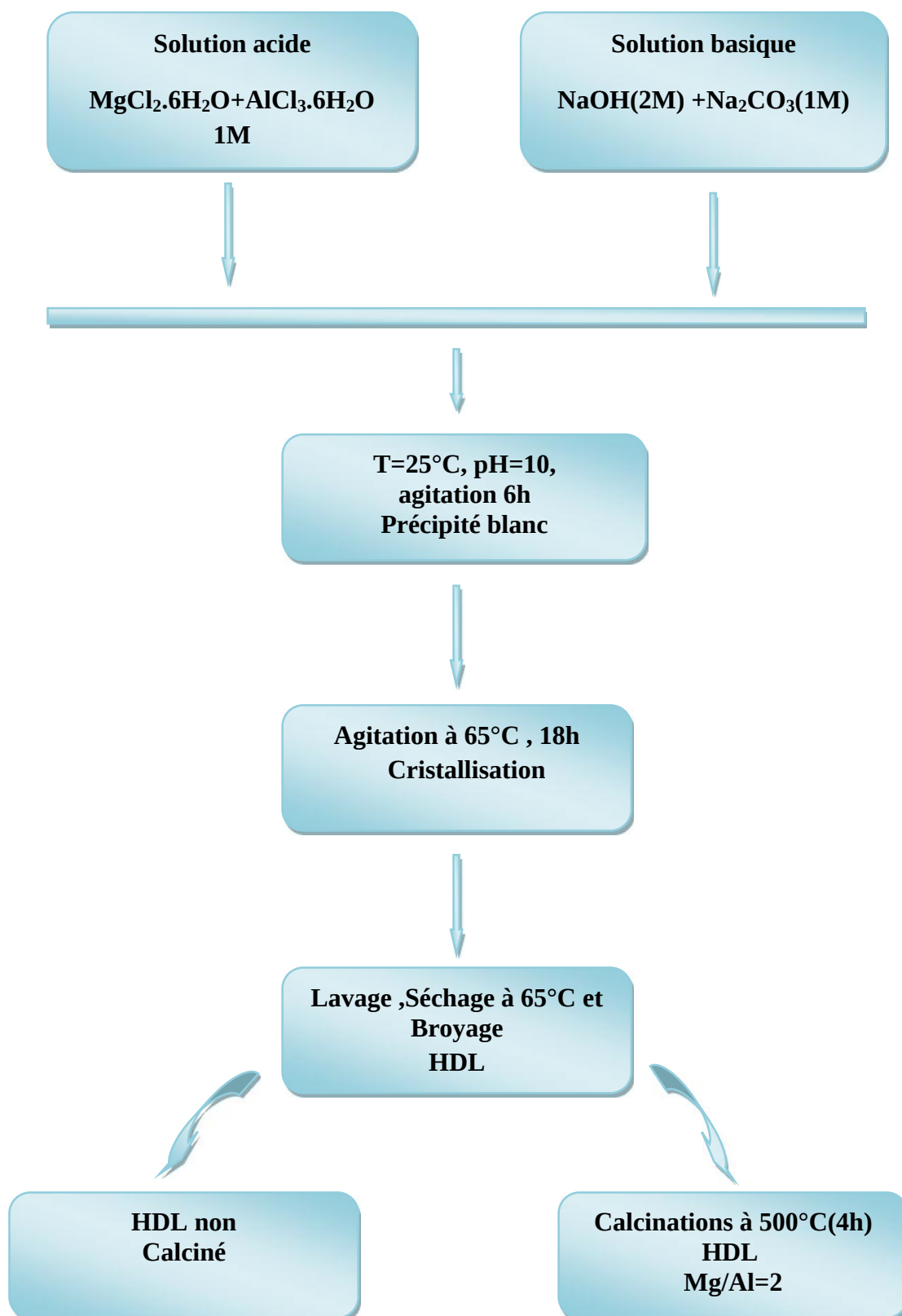


Figure II.1: Protocole de synthèse d'un HDL [4].

II.2 Techniques de caractérisation des HDL:

II-2-1 Introduction:

La caractérisation physicochimique des HDL est une étape décisive après la synthèse chimique, Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés texturales et structurales des argiles anioniques synthétisées Mg-Al-CO₃ du rapport 2 et de corrélées ces propriétés aux propriétés physicochimiques données en littérature et les différentes techniques physicochimiques utilisées (la diffraction par rayons X (DRX); la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF) et la technique de mesure de la surface spécifique (BET).

II-2-2 Matériels utilisés :

II-2-2-1 Diffraction des rayons X(DRX):

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

L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advans (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie CuK α) avec un monochromateur (40KV et 30mA).

Son principe repose sur réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg :

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.1})$$

Où:

-  d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,
-  λ :Longueur d'onde des rayons X,
-  θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans de diffractant, le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2 et 80° .

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

II-2-2-2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les techniques de spectroscopie infrarouge sont utilisées pour la détermination des groupements fonctionnels permettant de figurer la structure. Chaque liaison présente des vibrations caractéristiques de fréquence bien déterminée .[7]

Dans les conditions normales de température et de pression, les atomes et les groupements fonctionnels constitutants sont exposés à un rayonnement électromagnétique.

Sous l'effet d'un rayonnement électronique infrarouge, les liaisons moléculaires absorbent une partie de cette énergie et vibrent selon les mouvements de différents types (vibrations d'élongation ou de déformation).

Les analyses ont été effectuées à l'aide d'une spectroscopie Infra rouge de type Matison Genes, au Laboratoire de Chimie Organique et Substances Naturelles et Analyses –COSNA- sur des pastilles de bromure de potassium KBr contenant les argiles.

Le spectre obtenu a été enregistré entre 400 et 4000 cm .[8]

II-2-2-3 Mesure texturales:

La connaissance de la surface spécifique, présente une grande importance en physicochimie, notamment dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides. La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides finement divisés et des matériaux poreux

II-2-2-3-A Méthode BET:

La surface spécifique de tous échantillons a été déterminée par la méthode BET (Brunauer, Emmett, et Teller). Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (-195°C). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique d'adsorption d'azote automatisé de type Quanta chrome Autosorb-1 Instrument. Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température comprise entre 160 et 210 °C, (généralement à 200 °C) pendant toute une nuit. Les surfaces BET ont été calculées dans le domaine de validité est $0.05 < p/p_0 < 0.35$. [5]

* Calcul de l'aire spécifique par la méthode BET :

La surface spécifique (m^2/g) est calculée en utilisant la théorie de BRUNAUR, EMETT, TELLER (1938), connue sous le nom de transformée de BET.

L'équation BET s'écrit traditionnellement sous la forme :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.2})$$

Avec :

V (cm^3/g) : Représente le volume adsorbé la pression relative P/p_0 .

V_m (cm^3/g) : le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire.

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

$$c \approx \frac{\exp(E_1 - E_L)}{R \times T} . \quad (\text{II.3})$$

La surface S_{BET} et le paramètre C peuvent se déduire des isothermes d'adsorption, en traçant

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = f(p/p_0) \quad (\text{II.4})$$

A partir de la pente « p » et l'ordonnée à l'origine « q » de la droite BET on peut alors calculer C et V_m par la relations :

$$C = \frac{q + p}{q} \quad V_m = \frac{1}{q + p} \quad (\text{II.5})$$

La surface BET est calculée à partir de V_m par l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \quad (\text{II.6})$$

Où :

S_{BET} : la surface spécifique (m^2/g) ,

N_A : Constante (nombre d'Avogadro),

a_m : la surface occupée par N_2 ($0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote}$),

m : la masse de l'échantillon (g)

V_M : le volume molaire de N_2 à TPN ($22414 \text{ cm}^3/\text{g}$).[6]

II-3 Protocole et condition expérimentales d'élimination du Cu^{2+} par adsorption sur l'argile anionique (HDL) :

Des études bibliographiques ont montré que les hydroxydes doubles lamellaires non calcinés présentent des adsorptions très faibles par rapport aux phases calcinées [9]. Ce point nous l'avons expérimenté et nous avons confirmé l'absence d'adsorption pour les HDL non calcinés. Les différentes études montrent que les anions CO_3^{2-} initiaux intercalés dans l'espace interlamellaire et qui sont difficilement échangeables sont responsables de l'adsorption faible des anions Cu^{2+} seuls les échantillons calcinés qui sont pris en considération dans cette étude. Il a été montré dans la partie caractérisation que le traitement thermique libère les ions CO_3^{2-} et favorise les propriétés texturales (S_{sp} - V_p , dp).

Dans cette partie, nous allons présenter les études d'adsorption des anions Cu^{2+} sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) calcinés de type (Mg/Al) de rapport 2.

En faisant varier les paramètres suivants :

- L'effet du pH.
- L'effet de la concentration.

II-3-1 Etalonnage des solutions :

Avant de faire l'adsorption, nous avons établi des courbes d'étalonnage où la densité optique (DO) est mesurée en fonction des solutions aqueuses de CuSO_4 . Les concentrations varient 10^{-2} à 8×10^{-2} mol/l, selon la loi de Beer-Lambert, la densité optique est directement proportionnelle à la concentration.

Les courbes sont représentées sur les figures et les données expérimentales sont regroupées dans des courbes d'étalonnages [10] (voir l'annexe).

*** Loi de Beer-Lambert :**

La proportion de la lumière incidente par le milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière. La loi Lambert s'exprime par :

$$T = \frac{I}{I_0} \quad (\text{II.7})$$

où

T : transmittance souvent exprimée en (%).

I : intensité de la lumière transmise I toujours inférieure à I_0 .

I_0 : intensité de la lumière incidente.

*** Loi de Beer :** l'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la concentration du milieu. Une combinaison de ces deux lois donne la relation entre l'absorbance **A** (ou densité optique) et la transmittance **T**.

$$A = \log\left(\frac{I_0}{I}\right) = -\log T = \epsilon \cdot L \cdot C \quad (\text{II.8})$$

Avec :

A : absorbance (sans unité).

ϵ : coefficient d'extinction molaire ($\text{dm}^2 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$).

C : la concentration molaire de l'espèce absorbants ($\text{mol} \cdot \text{dm}^3$).

L : la longueur de la cuve ou trajet lumineux (cm).[11,12]

II-3-2 Spectroscopie UV Visible :

Spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées sur un spectrophotomètre Shimadzu UV-1700 UV visible piloté par un ordinateur.[13]

Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 500 et 900 nm. Des cuves en quartz de 1cm de trajet optique sont utilisées. [14].

Des échantillons témoins sans adsorbants sont préparés afin de vérifier qu'il n'y a aucune interférence au cours du temps.

II-3-3 Calcul des quantités adsorbées.

Le calcul de la quantité d'adsorbat fixée sur l'adsorbant q_e exprimée généralement en milligramme d'adsorbat par gramme d'adsorbant peut se faire en utilisant la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} \cdot V \quad (\text{II.9})$$

Où les paramètres suivants représentent:

- ❖ q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mol/g).
- ❖ C_0 : Concentration initiale (mol/L).
- ❖ C_e : Concentration résiduelle à l'équilibre et un temps t (mol/L).
- ❖ V : le volume de la solution en litre (L).
- ❖ m : Masse de l'adsorbant (l'argile) en gramme (g)

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe:

$$q_t = f(t).$$

II-3-4 Isothermes d'adsorption:

Rappelons qu'à température donnée et en solution aqueuse, l'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présente sur l'adsorbant q_e (exprimée en mol par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_e (exprimée en mol/L). [15]

Dans une série d'erlenmeyers de 50 ml, on place des masses de 50 mg d'argile calcinée, 25ml de solution de CuSO_4 . Les essais ont été effectués à la température ambiante (25°C), sous une agitation de 200 tours /min. La concentration initiale varie de 10^{-2}M jusqu'à $8 \cdot 10^{-2}\text{M}$.

Le temps de contact est pris égal à 24 heures, au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Les mélanges ont été filtrés et les surnageants ont été prélevés et par la suite analysés par UV visible à la longueur d'onde ($\lambda = 810.00\text{nm}$).

Les différents résultats obtenus, tracés sous forme de courbe $Q_{\text{ads}} = f(C_e)$

II-3-4-1 Modélisation des isothermes :

Dans cette étude, deux isothermes sont utilisées pour décrire les résultats expérimentaux, les plus fréquemment rencontrés sont : l'isotherme de Freundlich et Langmuir.

Aussi la description des isothermes peut être basée sur des modèles avec deux paramètres ou plus.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas avec quantité satisfaisante.

II-3-4-1-A Modèle de Langmuir:

Le modèle de Langmuir est basé sur les hypothèses suivantes :

- Formation d'une seule couche d'adsorbat.
- Existence de sites bien définis.
- Une surface uniforme sans interactions entre les molécules adsorbées.

La forme linéaire de l'équation de Langmuir est : [16,17]

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_{\max}} + \frac{1}{q_{\max} K_L} \quad (\text{II.10})$$

Où

q_e : est la quantité d'adsorbat fixée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre exprimée en (mol/g).

C_e : est la concentration à l'équilibre de l'adsorbat dans la solution exprimée en (mol/l).

$q_{\max}$: est la capacité maximum en (mol/g).

K_L : la constante de Langmuir dépendant de la température et des conditions expérimentales en (l/mol) .

En traçant C_e/q_e en fonction de C_e on obtient une droite de pente $1/q_{\max}$ et d'ordonnée à l'origine $1/q_{\max} K_L$.

Une constante sans dimension, communément appelée « facteur de séparation » (R_L) définie par Webber et Chakravorti [18] peut être représentée comme suit :

$$R_L = 1 / (1 + K_L C_e) \quad (\text{II.11})$$

C_0 : concentration initiale

Selon la valeur de R_L on peut dire que :

- ❖ l'isotherme est irréversible $R_L=0$.
- ❖ l'isotherme est favorable $0 < R_L < 1$
- ❖ l'isotherme est linéaire ($R_L=1$)
- ❖ l'isotherme est défavorable ($R_L>1$)

II-3-4-1-B Modèle de Freundlich:

Le modèle de Freundlich [19] est basé sur une équation empirique, exponentielle ce qui suppose que lorsque la concentration de l'adsorbat en solution augmente, elle augmente aussi en phase adsorbée.[20]

L'isotherme est décrite par l'équation suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II.12})$$

K_f et n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant.

Des valeurs élevées de K_f et de n traduisent une forte adsorption des solutés. La constante (n) a toujours une valeur supérieure à 1 et est souvent voisine de deux.

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II.13})$$

Avec :

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

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

K_f, n : paramètres de Freundlich, caractéristique de la solution et de l'adsorbant.

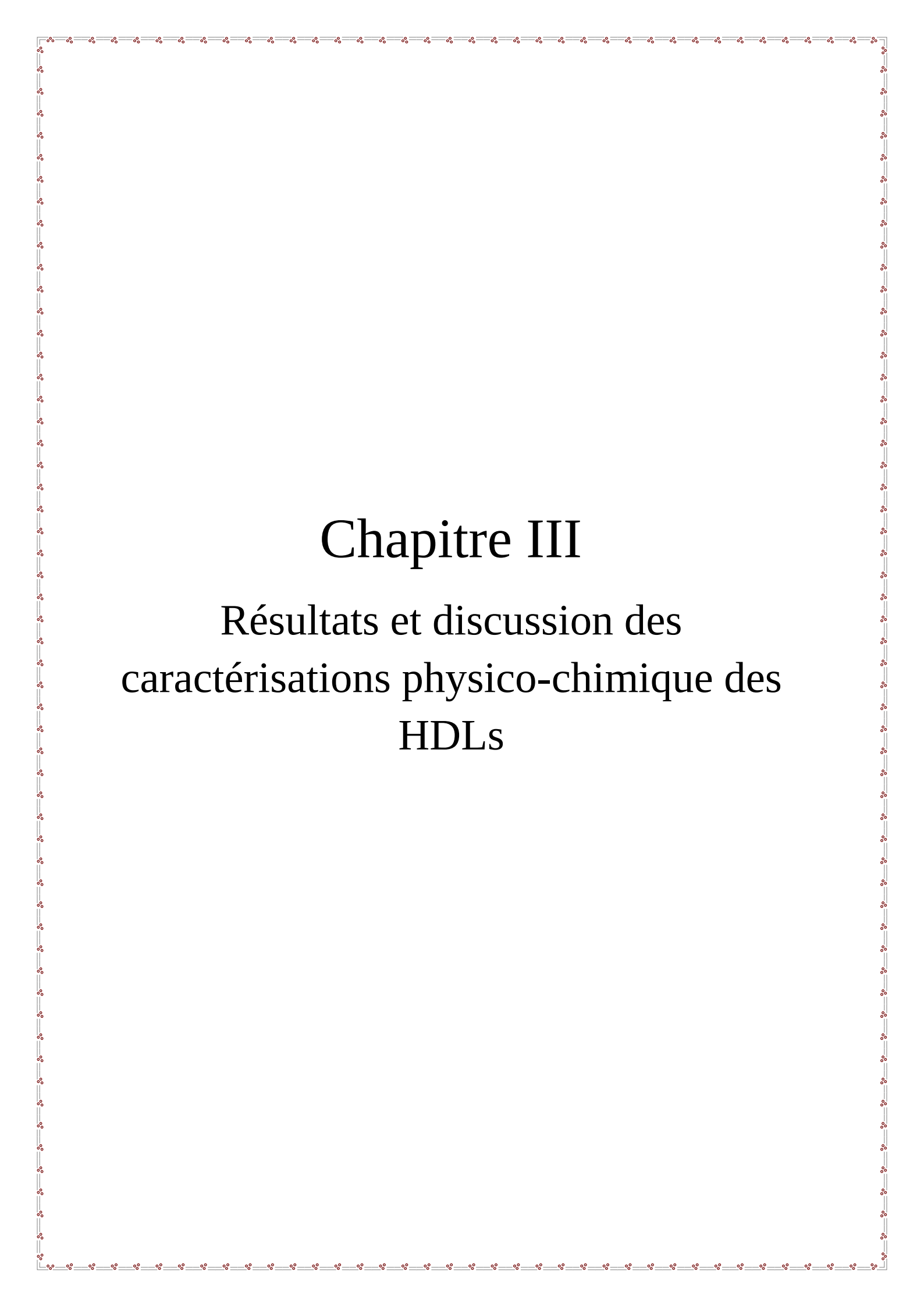
II-3-5 Cinétique en fonction du pH :

Le PH joue un rôle importance sur la cinétique d'adsorption. Pour déterminer le meilleur pH nous faisons varier le pH pour la cinétique décrite précédemment. La masse, la concentration et volume de la solution sont invariables pour les types d'argiles et le $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Le pH de la solution a été ajusté avec NaOH et HCl.

Références bibliographique du chapitre II

- [1] Reichle W.T., synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides) hydrotalcite . Solid State Ionics.22, (1986), p135-141.
- [2] R. Noureddine, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types Mg-Al-CO₃, Application à l'élimination du 2,4-dichlorophenol , (2012), P:17 .
- [3] L.Lva, and al, Uptake of choride ion from aqueous solution by calcined layered double hydroxides: Equilibrium and Kinetic studies, Water Research 40,(2006),p 735-743.
- [4] F. Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles, Elimination des chlorophénols,(2010), p11,15,19.
- [5] J. Lynch, Analyse phisico-chimique des catalyseurs industriels, manuel pratique de caractérisation ;2^{ème} édition,(2001), p124-300.
- [6] Svetlan Ivanova, Formation de nanoparticules d'or supportées : De la préparation a la réactivité catalytique, thèse de doctorat, Université de louis pasteur,(2004).
- [7] Horn A. Spectroscopy for surface science. Edition John Wiley, New, (1998). York.
- [8] Lecloux A. Catalysis science and technology. Edition Springer-Verlag, (1981). Berlin.
- [9] R. Noureddine, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types Mg-Al-CO₃, Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium , (2008), P:34 .
- [10] B.H. Hameed, Equilibrium and kinetics studies of 2,3,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, Coll and Surf A: Physicochemical. Eng. Aspects 307,(2007), p 45-52.
- [11] Carmen MANOL CRENGA, Procède AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat , université de Toulouse ,(2007).
- [12] J. Mendham, et al, Chimie analytique quantitative de vogel 6^{ème} édition.(2005).
- [13] Williams D.H and Fleming I. (1973). Spectroscopic method in organic chemistry. 2nd Edition John Wiley, New York.
- [14] R. Noureddine, Synthèses et caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires de types Mg-Al-CO₃, Application à l'élimination du tensioactif dodecyl benzène sulfonate de sodium , (2008), P:49 .

- [15] NCIBI M. C., Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, *J. Hazard .Mater.*,153 ,(2008),p120-134.
- [16] Langmuir I, The constitution and fundamental properties of solids and liquids. *J. Am. Chem. Soc.*,40, (1918), p1361-1403.
- [17] DO D. D., Adsorption analysis: Equilibria and Kinetics, Series on Chemical Engineering, Imperial College Press (vol.2), 1989.
- [18] Webber T. W., Chakkravorti R.K., Pore and solid diffusion models for fixed-bed adsorption. *AIChE j.*,20,(1974), p228-238.
- [19] Freundlich H.M.F., Over the adsorption in solution. *J. phys.Chem.*,57, (1906), p385-471.
- [20] Admason A. W., Gast A. P., Physical Chemistry of Surfaces. Sixth ed., Wiley-Inter. Sci., New York, (1997).



Chapitre III

Résultats et discussion des caractérisations physico-chimique des HDLs

III- Résultats et discussion des caractérisations physico-chimique des HDLs

La caractérisation physicochimique des argiles anioniques HDLs en visant principalement à déterminer :

les propriétés texturales et structurales d'argiles anioniques $Mg_2-Al-CO_3$ et de aux corréler ces propriétés physico-chimiques données en littérature, parmi ces propriétés : la distance inter lamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (Sspé) et la porosité . pour cette étude , nous disposons des techniques de caractérisations suivantes:

- Diffractions des rayons X(DRX).
- Spectroscopie IR a transformée de fourrier (IRTF).
- physisorption d'azote à $-196^{\circ}C$ (BET).

III-1 Diffraction des rayons X(DRX) :

La figure (III.1) représente le diffractogramme RX de phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée dont le rapport Mg/Al égal a 2.

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

Nous avons consigné dans le tableau (II-1) les différents paramètres de diffraction des rayons X d'échantillon $Mg_2-Al-CO_3$.

Dans ce tableau figure, l'angle de diffraction 2θ , les plans réticulaires (hkl) de Miler, les distances inter lamellaire d_{hkl} calculées à partir la loi de Bragg et enfin, les distances inter-lamellaires d_{hkl} mentionnées en littérature.

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

Hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl} (A^{\circ}), cal$	$d_{hkl} (A^{\circ}), biblio[4.5.6]$
	$R2$	$R2$	
003	11.45	7.71	7.5-7.94
006	23.09	3.84	3.9-3.97
009	34.59	2.59	2.56-2.6
015	38.73	2.32	2.29-2.3
018	45.71	1.98	1.9-1.95
110	60.57	1.52	1.53-1.54
113	61.86	1.49	1.50-1.51
116	65.61	1.42	-
202	71.94	1.31	-
205	74.27	1.27	-

Comme l'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale [1,2,3], l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (III.1) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left[\frac{4}{3} * (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{\left(\frac{a^2}{c^2}\right)} \right]^{1/2}} \quad (III.1)$$

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

$a = 2d_{110}$ (La distance d_{110} présente la moitié de la distance métal-métal au sein du feuillet).

$c = d_{003} + 2d_{006} + 3d_{009}$ [4]

Ces deniers pour la matrice Mg₂-Al-CO₃ sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau III.2 : Paramètres de maille de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ non calcinée

	d_{003}	d_{006}	d_{009}	d_{110}	$a (A^{\circ})$	$c=d_{003}+2d_{006}+3d_{009}$
Mg/Al=2	7.71	3.84	2.59	1.52	3.04	23.16

D'après ces résultats, nous pouvons remarquer une très bonne concordance entre les valeurs structurales de notre échantillon et celles rapportées par les autres auteurs. [3.5]

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

D'autre part, nous observons que le spectre de la phase non calcinée, montre des raies symétriques selon les plans hkl suivants (003), (006), (110), (113) et des raies asymétriques selon les plans réticulaires (012), (015) et (018) correspondent à des valeurs d'angles élevées. Ces raies symétriques et asymétriques sont similaires à celles données en littérature [6.7.8].

Nous constatons aussi sur le diffractogramme que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance interfoliaire est très forte. [9.10].

La distance interfoliaire (d_{003}) obtenue pour la phase $Mg-Al-CO_3$ est de l'ordre de $7.71 A^{\circ}$.

Cette distance interfoliaire est déterminée généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de la taille de l'anion interfeuillet [11.12].

L'épaisseur de feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalent et trivalent avoisine la valeur de $4.78 A^{\circ}$ [13], la taille de l'anion intercalé dans l'espace interlamellaire (en soustrayant de la distance interfeuillet l'épaisseur de la couche brucite) est proche de $2.93 A^{\circ}$.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X nous permet même, en utilisant la formule de Scherrer. (Eq.II.2), de compléter notre connaissance sur la structure de cet HDL. En effet, à partir de la largeur à mi-hauteur du pic de diffraction d_{003} , il est possible d'évaluer la taille de l'objet diffractant, qui dans notre cas est la particule primaire, et donc de remonter au nombre de feuillets par particule en utilisant la distance interfoliaire.

$$L = \frac{0.9 * \lambda}{\Delta(2q_0) \cos q_0} \quad (III.2)$$

Avec:

- ❖ L: dimension de l'objet diffractant,
- ❖ λ : longueur d'onde utilisée,
- ❖ θ : angle du pic principal de diffraction,
- ❖ $\Delta (2\theta_0)$: largeur du pic principale (003) à mi-hauteur,

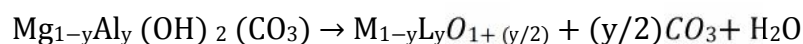
La taille de monocristaux de notre échantillon ce la plan(003) égal à $6.96\text{\AA}$.

La figure (III.1) montre le spectre de diffraction de rayon X de échantillon calcine à 500°C pendant 4 heures.

Le spectre de phase calcinée montrent que la calcination détruit la structure cristalline de HDL, par dés hydroxylation et décarbonisation [14].

Après traitement thermique, le spectre de échantillon montre deux pics Correspondant aux oxydes MgO ($2\theta=43$), aucun oxyde de Al^{3+} seul n'est détecté, par contre un oxyde mixte est observé ($2\theta=63$, dont la formule pourrait être $\text{M}_{1-y}\text{L}_y\text{O}_{1+(y/2)}$ [15 ,16].

Avec $\text{L} = \text{Al}^{3+}$ et $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ selon la réaction suivante:



Cet oxyde formé après calcination est faible cristallisée, qui traduit sur le diagramme DRX un élargissement de raies s en bande comme le suggère la littérature [17]. Comme nous l'avons évoqué, les LDH calciné possèdent de surface spécifique très importante couplée à des grandes capacités d'échange anionique. Ce sont ces deux propriétés qui rendent leurs utilisations très intéressantes comme adsorbants. En outre, grâce à leurs propriétés d'interaction et de reconstruction les HDL, et tout particulièrement le hydrotalcite (HT), joue aussi un rôle très important pour ré-adsorber l'eau et les anions (CO_3^{2-} , OH^- ,) et revenir à l'état de départ par l'effet de mémoire.[18]

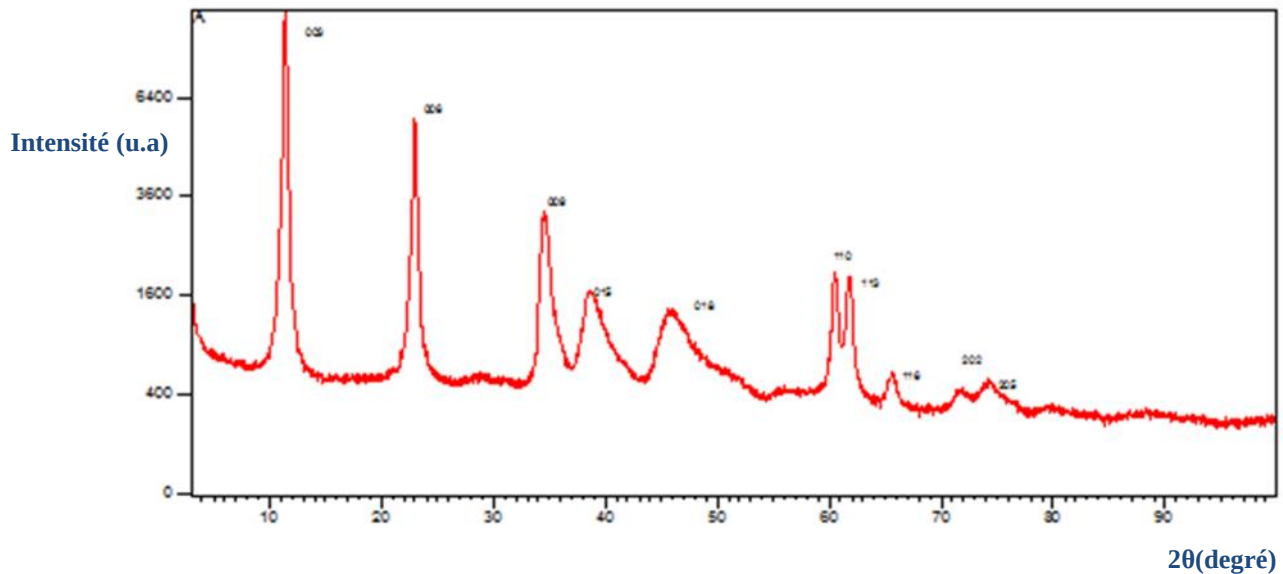


Figure III.1 : Diagramme de diffraction de rayon X de phase Mg-Al-CO₃ non calcinée.

III-2 Mesure texturales

III-2-1 Méthode BET:

Les résultats obtenues, tel que la surface BET (S_{BET}) en m^2/g , la surface spécifique des méso- pores (m^2/g), la surface spécifique des micro-pores $a_{\mu\text{p}}$ (m^2/g) sont regroupée dans le tableau (III-3).

Les isothermes d'adsorption de N_2 à 77K sur de échantillon d'hydrotalcite calciné et non calciné sont représentées sur la figure (III.2). Les isothermes d'adsorption sont de type IV selon la classification de BDET (Brunauer, Deming, Emmet et Teller). Et montrent aussi des hystérésis de type H4 dans la classification de l'IUPAC.[19]

Dans le tableau (III.3) nous avons consigné tous les résultats, indiquant :

- ❖ la nature de l'échantillon.
- ❖ la température de traitement.
- ❖ la surface BET (S_{BET}) en (m^2/g).
- ❖ le volume des pores en (cm^3/g).
- ❖ surface spécifique externe (a_{ext}) en (m^2/g).
- ❖ la surface spécifique des micropores ($a_{\mu\text{p}}$) en (m^2/g).
- ❖ le pourcentage des surfaces spécifiques des méso pores (S_{meso}) en (%).
- ❖ la distance inter lamellaire d_{003} en ($\text{\AA}$).

Tableau III.3:Données expérimentales de surface des échantillons étudiés.

Paramètres	T cal	V _m	C	E ₁	S _{BET}	S _{pp}	S _{més}	d ₀₀₃
Unité	°C	cm ³ /g	-	kJ/mol	m ² /g	m ² /g	%	-
Non cal.	-	7.2	90.8	8,5	31,3	0	100	7,52
Cal.	500	48,2	132,1	8.7	209,8	0	100	-

Les surfaces BET ont été calculées en traçant l'évolution de la fonction BET $\left(\frac{p}{V(p_0 - p)}\right)$

.En fonction de la pression relative (p/p₀) (Figure III.3).

D'après ces figures nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative compris entre 0,05 et 0,3 domaine de validité de l'équation BET. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons calculé les valeurs V_m des monocouches et les constantes C de l'équation BET des échantillons calcinés et non calcinés.

D'après les résultats du tableau (III.3), nous observons que les surfaces BET des échantillons calcinés sont plus grandes que les surfaces BET des échantillons avant calcination. Ceci est en accord avec les études bibliographiques [20,3,15]

.En effet, nous passons de 31,3 m²/g pour l'échantillon non calcinés à 209,8 m²/g pour l'échantillon calciné lorsque le rapport (Mg/Al)=2.

D'après ces résultats, nous remarquons que le traitement thermique à 500°C favorise l'augmentation des aires spécifiques à cause probablement des dés hydroxylation et de la décarbonatation de l' LDH calciné [20,21]

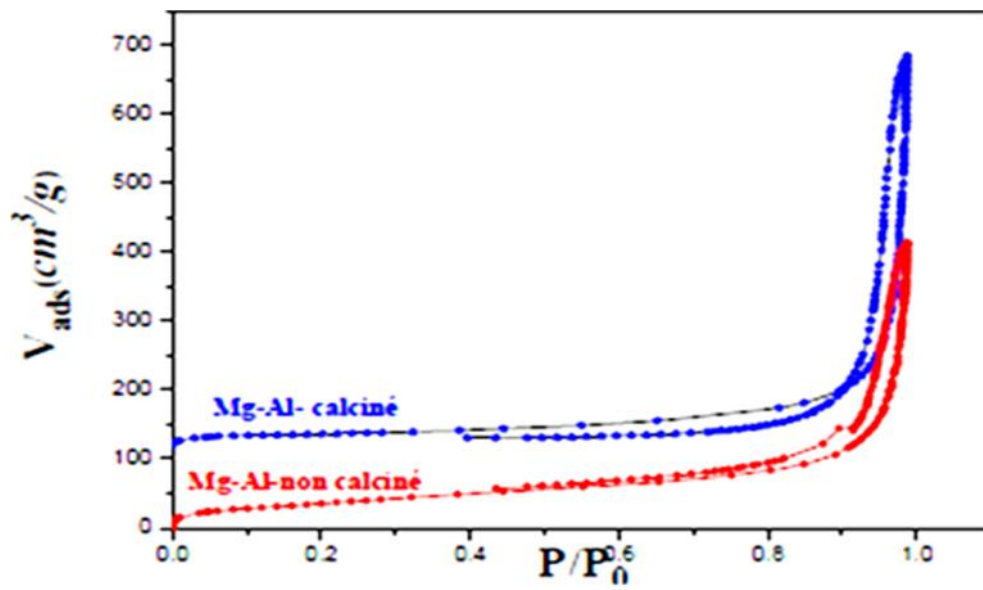


Figure III-2 : Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K sur la phase Mg₂-Al-CO₃ Avant et après calcination.

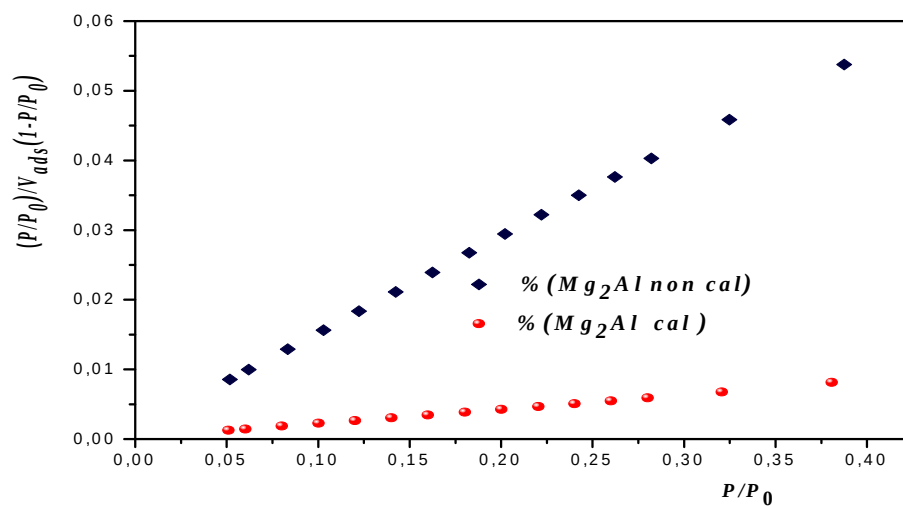


Figure III-3: Transformée BET pour les phases Mg₂-Al-CO₃ et Mg-Al-cal.

III-3 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

Les spectres IR de phase Mg-Al-CO₃ du rapport 2, avant, après calcination et après l'adsorption de Cu²⁺ sont rassemblés sur la (fig.III.4).

Le spectre Infrarouge de Mg-Al-CO₃ avant la calcination, montre des bandes caractéristique de l'HDL avec les anions carbonates intercalés dans l'espace interlamellaire similaires à celles d'écriture.[1,15]

Les spectre IR ont été établit entre 500 et 4000 cm⁻¹ à la température ambiant .l'interprétation des spectres se fait comme suit :

Domaine compris entre 2900 et 3700 cm⁻¹ :

Les spectre IR de la phase Mg-Al-CO₃ montre une bande d'adsorption autour de 3100 et 3700 cm⁻¹ ,celle-ci est attribuée aux mode de vibrations de valence des molécules d'eau physisorbées principalement intercalées dans l'espace interlamellaire et/ou au mode de vibration de valence des groupements OH⁻ liés avec les anions carbonates en présence des cations divalents et trivalent.

- ✓ Un épaulement attribué à 2860 cm⁻¹ correspondant aux interactions des molécules d'eau avec les anions carbonate par des liaisons hydrogène.

Domaine compris entre 1300 et 1700 cm⁻¹ :

Dans ce domaine, nous observerons deux pics principaux aux environ de 1626 et 1362 cm⁻¹ .Ces pics correspondent aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eau intercalées dans l'espace interlamellaire et aux modes de vibration des anions carbonates. l'intensité de ces pics diminue en fonction du traitement thermique traduisant le départ de l'eau et des anions CO₃²⁻ [22,2,23].

Domaine compris entre 500 et 1000 cm⁻¹ :

Aux environ de 649 cm⁻¹, on observe un pic de vibration antisymétrique ν_4 (CO₃²⁻) et Mg-O. Après calcination, la large bande restante dans le domaine 3000-3700 cm⁻¹ attribuée aux vibrations des groupements OH⁻, car les groupements hydroxyles sont soumis à de forte interaction avec les ions carbonate.[23,24]

D'autre part; presque toutes les bandes de faible fréquence disparaissent alors que des nouvelles bandes ont été observées aux environ de 649 et 853 cm⁻¹ caractéristiques de la formation de spinelle (MgAl₂O₄) [25]

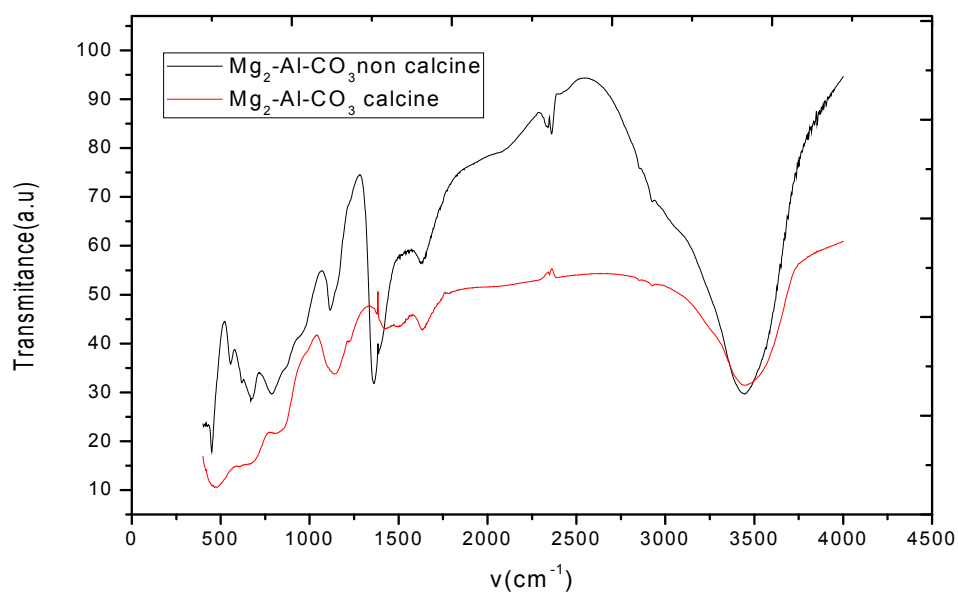


Fig. III.4: spectres infrarouge de la phase $Mg_2-Al-CO_3$ avant et après calcination .

Mg-Al-CO3		R2
2900-3700cm ⁻¹	$\nu(OH^-)$	3443
	$\nu(H_2O-CO_3^{2-})$	2860
1300-1700 cm ⁻¹	$\nu(H_2O)$	1626
	$\nu_3(CO_3^{2-})$	1362
500- 1000 cm ⁻¹	$\nu_{\text{d}\acute{e}f(O-M)}$	853
	$\nu_4(CO_3^{2-})$	649

Tableau III.4: Attribution des bandes de vibration pour les différentes phases synthétisées

Chapitre IV

Etude de l'élimination du Cu^{2+} par
adsorption sur les oxyde doubles
lamellaires(HDLs)

IV-Etude de l'élimination du Cu^{2+} par adsorption sur les oxydes doubles lamellaires (HDL)

Plusieurs études bibliographiques ont montré que les HDL non calcinés ($\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$) présentent des adsorptions très faibles par rapport à la phase calcinée ($\text{Mg}_2\text{-Al}$). Dans cette partie nous présentons les résultats de l'élimination du Cu^{2+} par les argiles anionique calcinée.

Avant de faire l'adsorption, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnages des densités optiques en fonction de la concentration à différentes valeurs de pH variant de 3 à 12 (annexe).

IV -1 Effet de pH:

Afin d'étudier l'adsorption des ions Cu^{2+} dans Mg-Al-cal , il est très important de déterminer le point zéro charge. Dans ces cas, on étudie l'adsorption des ions Cl^- de concentration 0.1M pour différentes valeurs de pH (3-12).

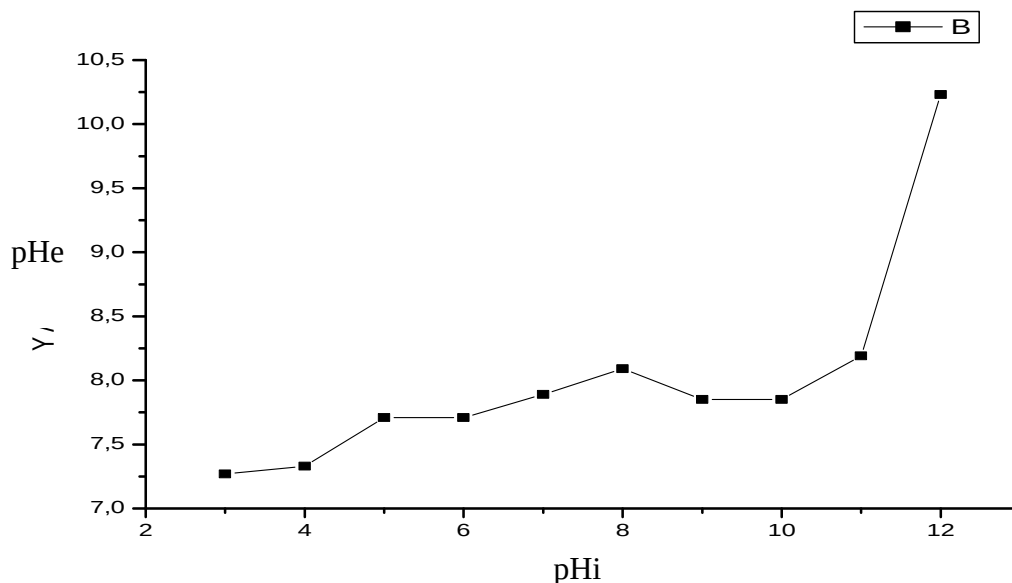


Figure (IV.1): courbe du pHe en fonction du pHi

La figure (IV-1), représente le pHe en fonction de pHi. On constate que le pHe est demeure constante dans l'intervalle de pHi de 3-10 qui montre le pouvoir tampon de notre LDH. La détermination du point zéro charge, se fait par tracé la courbe pHe-pHi en fonction pHi comme la montrer sur la fig (VI-2), et la pH_{pzc} (point zéro charge).

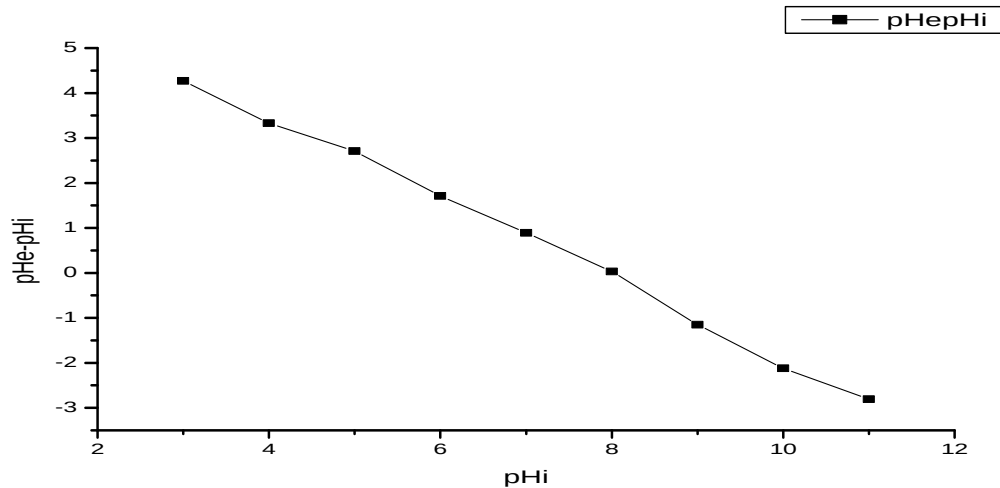


Figure (IV.2) : détermination du point isoélectrique de phase Mg-Al-CO_3

IV -2 Isotherme d'adsorption:

La figure (IV.3) représente l'isotherme d'adsorption de Cu^{2+} la phase Mg-Al-cal ($\text{Mg/Al} = 2$).

Les résultats de l'isotherme montre que le surface des HDL synthétisée ont une affinité d'adsorber le cation de Cu^{2+} , particulièrement pour des faibles concentrations.

L'allure de courbe montre d'isotherme de type-C selon la classification de BRUNAUER.

La teneur à saturation indiquant la quantité maximal de Cu^{2+} adsorbée sur la phase étudié est de l'ordre de 0.013 mol/g.

Le mécanisme d'adsorption du Cu^{2+} par LDH se présente selon la réaction chimique suivante :

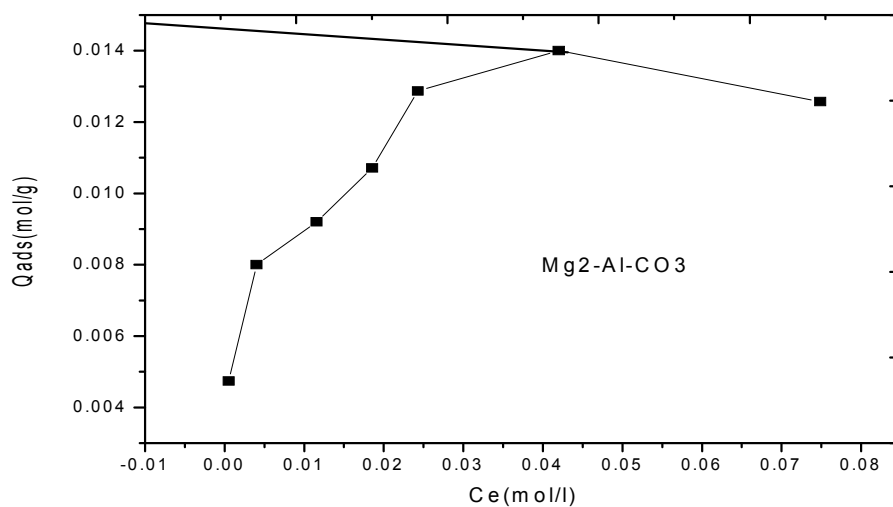


Figure (IV.3): isotherme d'adsorption du Cu^{2+} sur de phase $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$
($T=25^\circ\text{C}$; $m=50\text{ mg}$; $V=25\text{ ml}$)

IV-2-1 Modélisation des isothermes :

Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les données expérimentales de l'isotherme. Ces derniers ont été modélisés par: Le modèle de Langmuir, et le modèle de Freundlich.

IV-2-1-1 Transformée linéaire de l'équation de Langmuir:

La transformée linéaire de Langmuir a été appliquée aux isothermes obtenues expérimentalement les résultats sont représentés sur la figure (IV.4)

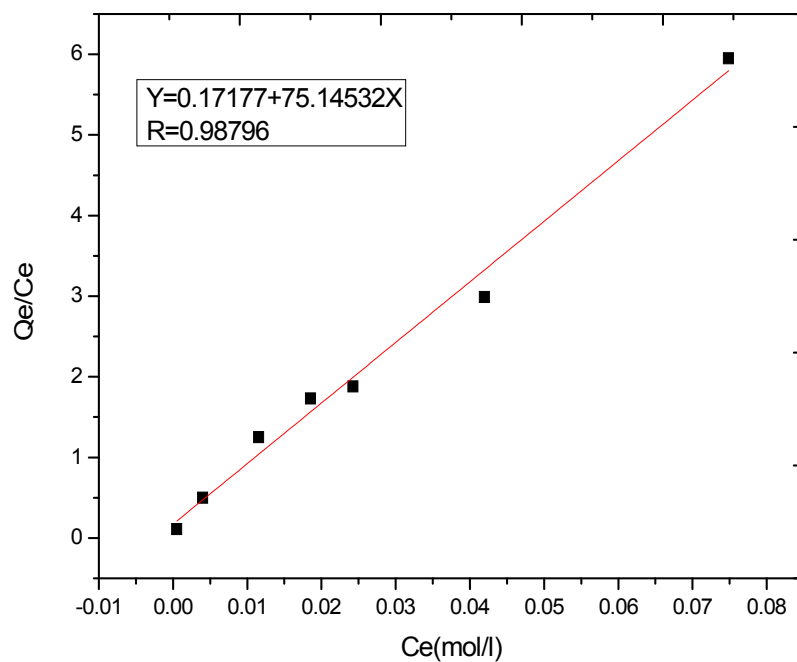


Figure (IV.4) Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour Mg-Al-Cal.

la forme linéaire de l'équation de langmuir est de: $y = a x + b$, permet de calculer pour toutes concentrations d'équilibres, la quantité correspondante de soluté adsorbé.

D'après les résultats du tableau (IV.1) Les valeurs des capacités d'adsorption des ions Cu^{2+} , selon ce modèle.

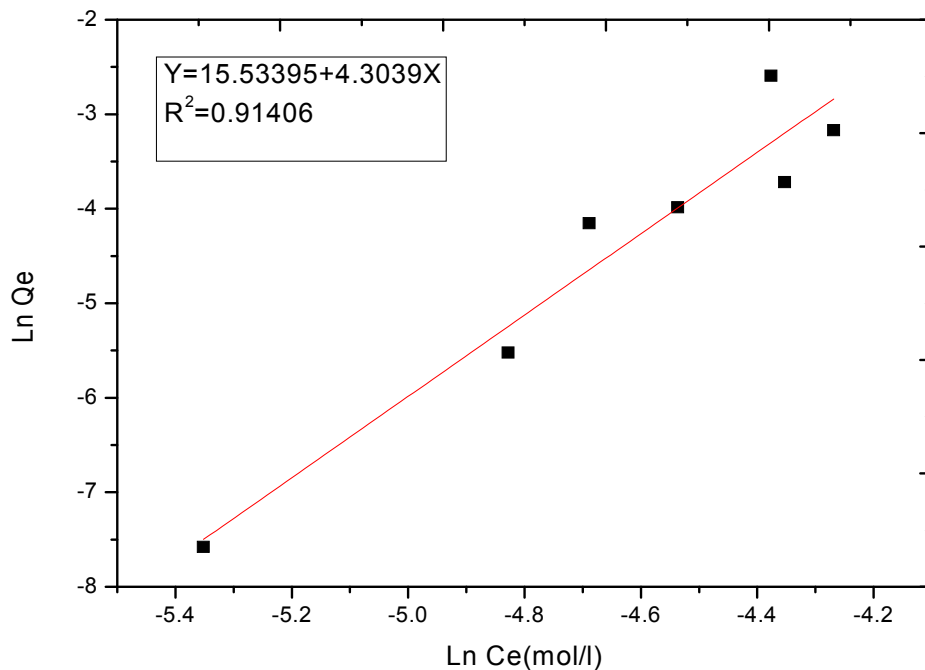
Tableau (IV.1): résultats de la linéarisation par transformée de Langmuir pour l'adsorption du Cu^{2+} .

Argile	$Q_{\text{ads ext}}(\text{mol/g})$	$Q_{\text{max}}(\text{mol/g})$	$K_1 (\text{l/mol})$	R^2	R_L
Mg-Al- CO_3	0.013	5.821	$2.28 \cdot 10^{-3}$	0.98	0.99

Les paramètres de transformé de Langmuir sont résumé dans le tableau (IV.1) ses résultat relève une bonne corrélation des donnée expérimental ($r^2=0.98$). Les paramètres d'équilibre R_L sont inférieurs à 1. Ceci montre que les phases étudiées sont de bons adsorbants pour le Cu^{2+} en milieu aqueux et que les mécanismes d'adsorption sont très favorables.

IV-2-1-2 Transformée linéaire de l'équation de Freundlich:

La transformé linéaire de l'équation de Freundlich $\text{Ln} Q_e = f(\text{Ln} C_e)$ Permet de déterminer les constants k_f et n Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (IV.5)

**Figure(IV.5) :** Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour Mg-Al-Cal.

Dans le tableau (IV.2) nous portons les paramètres de Freundlich n , K_f , obtenus à partir des droites illustrées dans les figures (22 à 27), pour le Cu^{2+} .

Tableau (IV.2): constantes de la transformée linéaire de Freundlich.

Argile	n	$1/n$	K_f (mol/g)	R^2
Mg-Al- CO_3	0.232	4.3039	2.74	0.914

La valeur de n est 0.232. Ceci montre que la phase étudiée est de mauvais adsorbants des cations Cu^{2+} .

Les coefficients de corrélations sont de l'ordre 0.914 ce qui révèle que le modèle de Freundlich à une faible représentation des données expérimentales.

Tableau (IV.3) : coefficients de corrélation des droites d'adsorption de Cu^{2+} , selon les modèles Langmuir et Freundlich.

Adsorbats	L' argile	Modèle de Langmuir	Modèle de Freundlich
Cu^{2+}	Mg-Al- CO_3	Coefficients de corrélation (R)	
		$R_L=0.987$	$R_f=0.914$

Ainsi, d'après les résultats du tableau (IV.3) le mode d'adsorption de Cu^{2+} semble correspondre à celui de Langmuir qui prévoit dans ce cas une surface homogène du solide et des sites d'adsorption identiques pour l'ion Cu^{2+} .

Le mode de Langmuir, supposé convenir à l'adsorption des ions Cu^{2+} sur le HDL, nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir les ions Cu^{2+} en monocouche, sans interaction entre espèce chimique adsorbées.

Conclusion :

L'objectif de notre travail est de tester et comparer le pouvoir adsorbant de LDH ($\text{Mg}_2\text{-Al-cal}$) de l'élimination des ions cuivre Cu^{2+} . Les résultats montrent que la quantité de Cu^{2+} éliminée $\text{Mg}_2\text{-Al-cal}$ est de l'ordre (0.013mol/g).

La quantité de Cu^{2+} adsorbé sur l'argile augmente avec l'augmentation du pH=4.5 , la modélisation des isothermes expérimentales montre que pour l'adsorption des ions Cu^{2+} est performante aux faibles concentrations, puis elle devient de plus en plus difficile pour l'adsorbât lorsque sa concentration croît, la meilleure description des données expérimentales est obtenue avec le modèle de Langmuir. On peut conclure que l'activation de LDH est capable d'améliorer l'enlèvement du taux d'ions de cuivre Cu^{2+} .

Conclusion générale

Le travail présenté dans ce mémoire a pour objectif principale le mode de synthèse et l'application des argiles anioniques de type HDL à l'adsorption du Cu^{2+} . Cette étude a été réalisée au laboratoire des recherches de l'université d'El-oud.

Dans cette partie, nous avons synthétisé des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) de type $\text{Mg}_2\text{-Al}$ par la méthode de coprécipitation. La caractérisation par DRX montre que l'espace interfoliaire de HDL est $7.71\text{\AA}$.

La calcination à $500\text{ }^\circ\text{C}$ détruit la structure cristalline de l' HDL et par conséquent, l'apparition de nouveaux pics correspondant aux oxydes des métaux.

Par l'analyse BET, nous avons obtenu des surfaces spécifiques de l'ordre de $31,3\text{ m}^2/\text{g}$ pour la phase non calcinées. Ces surfaces augmentent considérablement par traitement thermique et vont jusqu' aux $209.8\text{ m}^2/\text{g}$. D'autre part, Nous remarquons également que le traitement thermique favorise l'augmentation des aires spécifiques.

L'étude spectroscopique IR, nous avons mis en évidence les bandes de vibration caractérisant l'espace inter lamellaire, les anions compensateurs et les feuillets de la brucite.

L'étude de l'adsorption des anions Cu^{2+} sur LDH, nous a permis d'établir isotherme d'adsorption, la quantité maximale de Cu^{2+} susceptible de s'adsorber sur la phase étudié est 0.013 mol/g .

Annexes

ANNEXE

Etude de l'élimination de Cu⁺² par adsorption 1-courbe d'étalonnage

Tableau A1 : courbe d'étalonnage pour PH =2

C(mol/l)	10 ⁻²	2x10 ⁻²	4X10 ⁻²	6x10 ⁻²	8x10 ⁻²
abs	0.127	0.239	0.470	0.684	0.931
λ_{max} (nm)	811	811	811	811	811

Tableau A2 : courbe d'étalonnage pour PH =2.5

C(mol/l)	10 ⁻²	2x10 ⁻²	4x10 ⁻²	6x10 ⁻²	8x10 ⁻²
abs	0.118	0.236	0.484	0.736	0.930
λ_{max} (nm)	811	811	811	811	811

Tableau A3: courbe d'étalonnage pour PH =3

C(mol/l)	10 ⁻²	2x10 ⁻²	4X10 ⁻²	6x10 ⁻²	8x10 ⁻²
abs	0.139	0.245	0.486	0.722	0.969
λ_{max} (nm)	811	811	811	811	811

Tableau A4: courbe d'étalonnage pour PH =3.5

C(mol/l)	10 ⁻²	2x10 ⁻²	4X10 ⁻²	6x10 ⁻²	8x10 ⁻²
abs	0. 130	0.248	0.483	0.729	0.957
λ_{max} (nm)	811	811	811	811	811

Tableau A5: courbe d'étalonnage pour PH =4

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
ads	0.135	0.242	0.484	0.767	0.977
λ_{max} (nm)	811	811	811	811	811

Tableau A6: courbe d'étalonnage pour PH =4.5

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
ads	0.126	0.300	0.531	0.755	1.068
λ_{max} (nm)	811	811	811	811	811

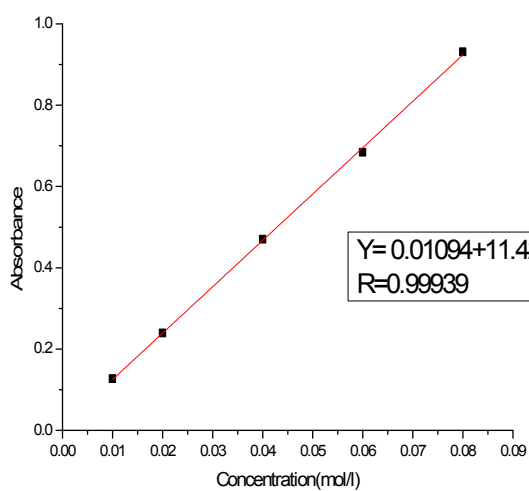


Fig. A1: Courbe d'étalonnage à pH=2

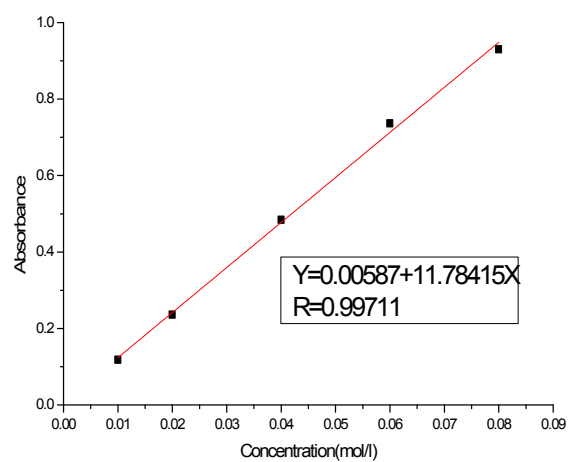


Fig. A2: Courbe d'étalonnage à pH=2.5

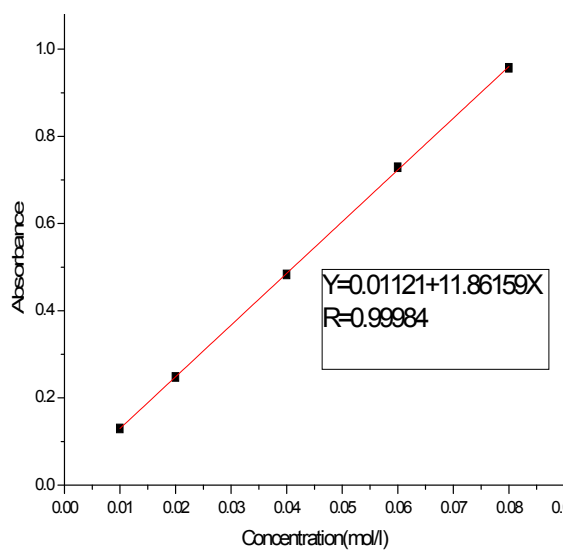


Fig. A3: Courbe d'étalonnage à pH=3.

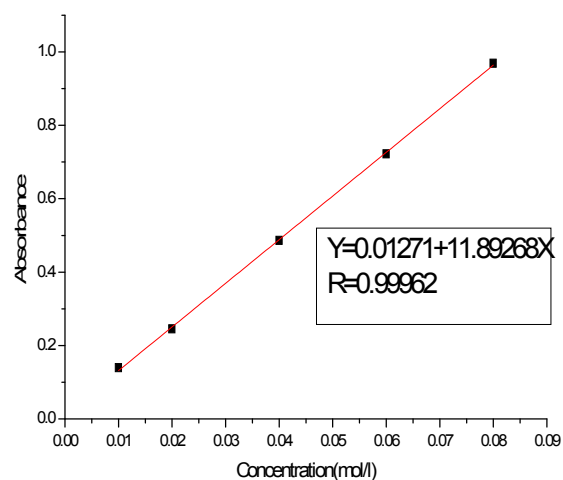


Fig. A4: Courbe d'étalonnage à pH=3,5.

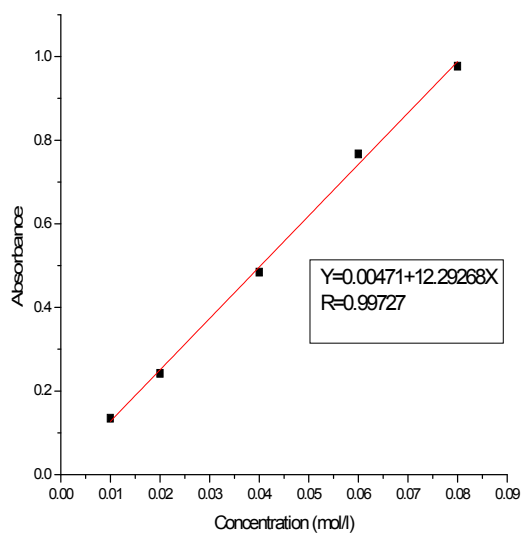


Fig. A5: Courbe d'étalonnage à pH=4

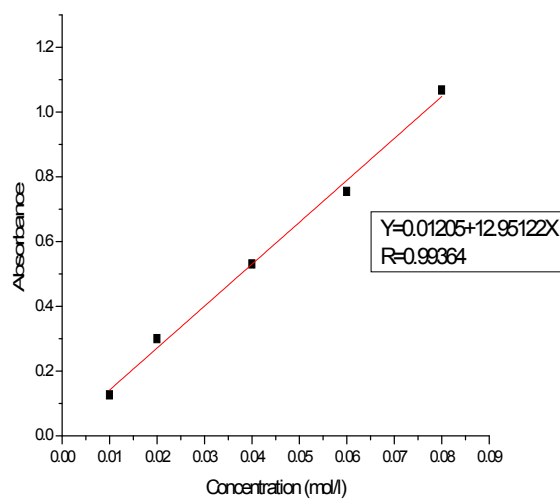


Fig. A6: Courbe d'étalonnage à pH=4.5

Résumé:

La présence des ions Cu^{2+} dans les eaux Industriels cause des grandes problèmes l'enivrement pour cela des recherches vises la développement des nouveaux matériau susceptible d'adsorber ce polluants avec des quantités très importantes .

Dans cette étude, nous avons synthétisé l'argile ionique ($\text{Mg}/\text{Al} = 2$) par la méthode de coprécipitation et qui a été caractérisée par diffraction des rayons X(DRX), IR et BET.

Des mesures d'adsorption ont été réalisées pour estimer la capacité de la rétention des ions Cu^{2+} . Les expériences d'adsorption démontrent que l'argile ionique est de bon adsorbant avec de capacité maximale d'adsorption allant jusqu'à 0.013mol/g .

Mots Clés: hydrotalcite ; l'adsorption , polluant , L'isotherme

يتسبب تواجد يونات النحاس في المياه المستعمل , صناعيا والمستعمل منزليا مشاكل بيئية و صحي كبير . ومن هذا تطوير لها قدرة عاليه على دمصااص هذه الملوثات .

في دراستنا هذه قمنا بتحضير الغضار الأيوني (Mg/Al) 2 والذي يتميز بقدرة امتصاص عاليه ومساحه نوعيه تفحيم هذه الماد يزيدي من هاتين الخاصتين , ومن خلال هذا العمل قمنا بتشخيص الماد

العديد من الطرق أهمها الأشعة السينية (X) (IR) وطريقة قياس المساح النوعي BET . هرت النتائج فعالية هذه الماد في العينة المدروسة من خلال زيادة سعة الإدمصاص

الكلمات المفتاحية : الغضار الأيوني ، الإدمصاص ،