



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université d'El Oued

N° d'ordre :.....

Série :.....

Faculté des sciences et de la Technologie

Département des sciences et de la Technologie

Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme

Master

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie Chimique

**Synthèse des hydrotalcites et leurs applications
dans le traitement des eaux**

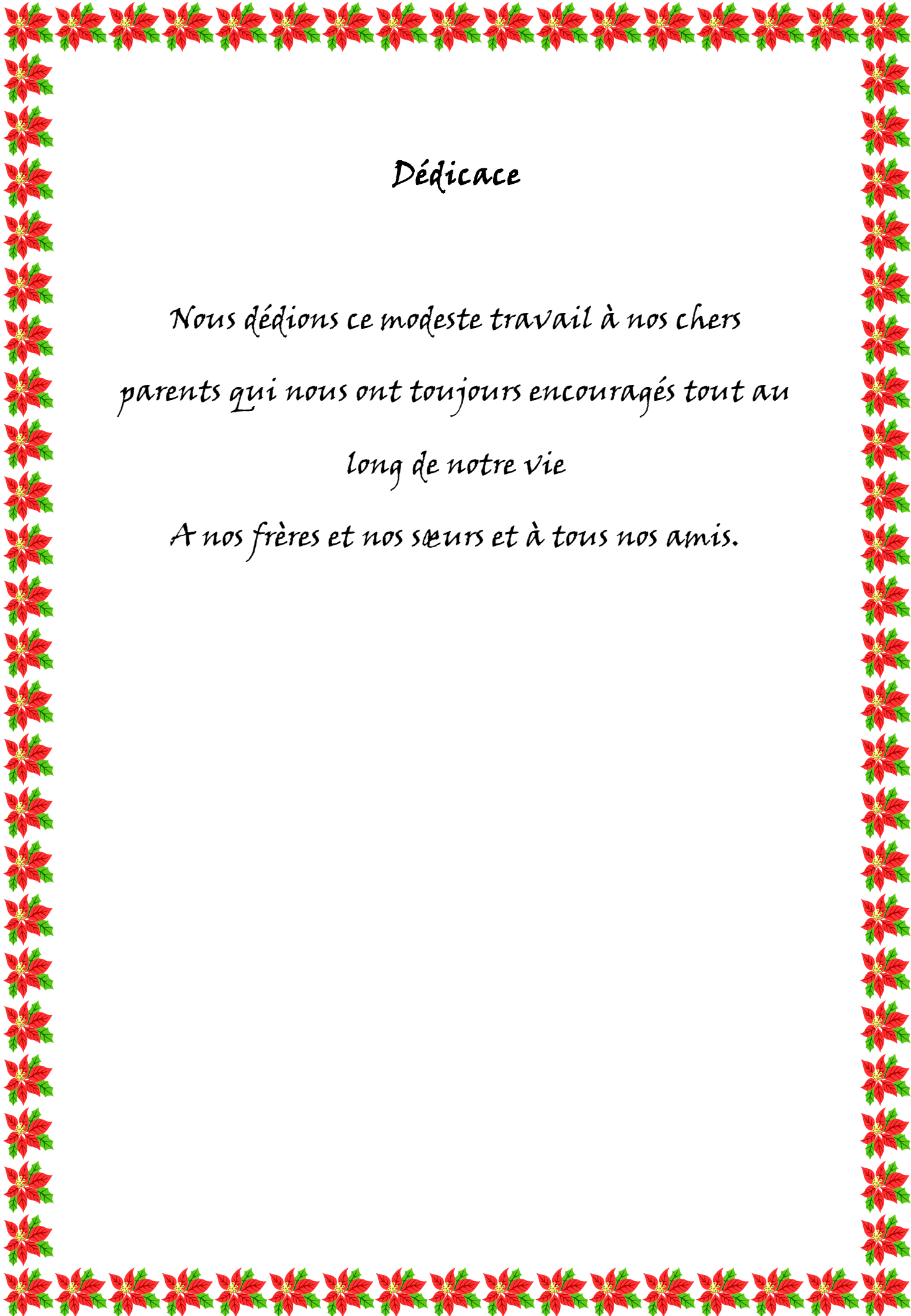
Soutenu le 23/06/2014

Présentées par : HASSI ZOHRA
LECHELAH SIHAM

DEVANT LE JURY

President	Boughezal Abdesselam	M.A.A	Université d'El-Oued
Examineur	Lami Nassima	M.A.A	Université d'El-Oued
Examineur	Boudouh Issam	M.A.A	Université d'El-Oued
Directeur de mémoire	Noureddine Rouahna	M.A.A	Université d'El-Oued

Promotion: 2014



Dédicace

*Nous dédions ce modeste travail à nos chers
parents qui nous ont toujours encouragés tout au
long de notre vie*

A nos frères et nos sœurs et à tous nos amis.

REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste mémoire, je tiens à remercier notre Dieu, qui nous avons donné le courage mener à bien et jusqu'au bout ce modeste travail. pour arriver au bout de mes études.

remercie très chaleureusement mon prof- consultant

***Mr. Rouahna. Nour-Al-dine** Pour son encadrement, son aide, ses encouragements et ses conseils.*

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

*remercie avec une grande gratitude mes amis **TAHAR BOUGAZALA, FOUAD ZANE , ROKAYA OMRI** pour son aide*

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

*Enfin, ma profonde gratitude aux membres du jury qui vont juger ce travail **Boughzal A-S, Boudouh I ,Lami N.***

ZOHRA

SIHAM

Sommaire

Liste de figures.....	i
Liste de tableaux.....	ii
Introduction générale.....	1

chapitre I. Etude

bibliographique

Introduction.....	2
I. Les argiles.....	2
I.1 Les argiles « cationiques ».....	2
I.2 Les argiles « anioniques ».....	2
I.2.1 Description structural	3
I.2.2 Le feuillet (nature de M^{II} et M^{III})	5
I.2.3 Anions interlamellaires	6
I.3 Méthodes de synthèse usuelles	7
I.3.1 Méthode de coprécipitation à pH constant.....	9
I.3.2 Echange anionique.....	10
I.3.3 Reconstruction.....	10
I.4 Propriétés des LDH	11
I.4.1 Capacité d' échange anionique (CEA).....	11
I.4.2 surfacespécifique (s_{ap}).....	11
I.5 définition de cu^{+2}	12
I.5.1 Diagramme de Pourbaix	12
I.6 DEFINITION DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE.....	1
I.6.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE.....	14

I.6.1.1 Propriétés physiques et chimiques	14
I.7 Etude bibliographiques	15
Conclusion	16

chapitre II. Partie expérimentale

II.1 synthèse de Mg-Al –CO ₃ "hydrotalcite".....	17
II.1.1 Préparation d'argile modifiée.....	18
II .2. Techniques de caractérisation des HDL _s	20
II.2.1 Diffraction des rayon X(DRX)	20
II.2.1.1 Résultats et discussion.....	21
II.2.2.Spectroscopie infrarouge à transformée de fourier (IRTF)	25
II-2.2.1 protocole expérimental.....	25
II-2.2.2 Résultats et discussion.....	26
II-2.3 mesures texturales (méthode BET).....	28
II-2.3.1 protocole	
II-2-3-2 expérimental.....	28
Résultats et discussion.....	29
II.2.3.3 Calcul de l'aire externe par la méthode t-plot (« t » de De Boer).....	30
II.2.3.4 Résultat de BET.....	31
III.1 Protocole expérimental	34
III.1.1 courbe d'étalonnage.....	34
III.1.2 Spectroscopie UV Visible	34
III.1.3 Calcul des quantités adsorbées.....	35
III.1.4 Isothermes d'adsorption.....	35
III.1.5 Résultats et discussion.....	36
III.2 Modélisation des isothermes	
III.2.1 Modèle de Langmuir	36

III.2.2 Modèle de Freundlich	37
III.2.3 Transformée linéaire de l'équation de Langmuir	38
III-2-4-4 Transformée linéaire de l'équation de Freundlich	39
Conclusion.....	40
Référence	41
Conclusion générale.....	46
Annexes	

LISTE DE TABLEAUX

Chapitre I

Tableau I-1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles....	5
Tableau I-9: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA.....	14

Chapitre II

Tableau II.1: Distances inter la mellaires d_{hkl} des phases Mg-Al-CO ₃ non calcination..	22
Tableau II.2 : Paramètres de maille de la phase Mg ₂ -Al non calcinée.....	23
Tableau II-3 Attribution des bande de vibration pour les différentes phases synthétisées.....	28
Tableau II.4: Donnés expérimentales de surface des échantillons étudiant.....	31
Tableau III.1: résultats de la linéarisation par transformée de Langmuir pour l'adsorption du Cu ⁺²	39
Tableau III.2 : constantes de la transformée linéaire de Freundlich.....	40

LISTE DE FIGURES

Chapitre I

Fig. I.1 : Représentation schématique des HDL.....	4
Fig. I.2 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	8
Fig. I.3 : le diagramme potentiel - pH du cuivre.....	13

Chapitre II

Fig. II.1: Protocole de synthèse d'un HDL et HDL modifié par la méthode de coprécipitation.....	19
Fig. II.2: Principe de la diffraction des rayons X.....	21
Fig. II.3: Diagramme granulométrique de la phase Mg-Al-CO ₃	24
Fig. II.4 : Diagramme de diffraction de rayon X de phase Mg-Al-CO ₃ non calciné.....	25
Fig. II.5: spectres infrarouge de la phase Mg ₂ -Al-CO ₃ (a) avant, (b) après calcination à 500 C °(c) après modification D2EHPA, (d) après l'adsorption de D2EHPA.....	26
Fig. II.6: Isothermes d'adsorption de N ₂ à 77K sur la phase Mg ₂ -Al-CO ₃ Avant et après calcination.....	32
Fig. II.7 : Méthode BET pour les phases Mg ₂ -Al-CO ₃ et Mg-Al –cal.....	33
Fig. II.8: Méthode T-plot pour les phases Mg ₂ -Al-CO ₃ et Mg-Al –cal.....	33
Fig.III.1: isotherme d'adsorption du Cu ⁺² sur de phase Mg-Al- argile modifiée Après un temps de contact de 24h à 25C°; m=50 mg ;V=50 ml.....	36
Fig. III.2: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour Mg-Al-Cal.....	38
Fig.III.3: Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour Mg-Al-Cal.....	40

Liste des symboles

λ	Longueur d'onde des rayons X .
d	Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs .
θ	.L'angle de diffraction
C	La constante BET.
a_m	la surface spécifique des micro- pores en (m^2/g)
V_m	Le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche monomoléculaire en (cm^3/g).
S_{BET}	La surface spécifique de méso- pore en (m^2/g).
C_0	Concentration initiale ($\mu mol.L^{-1}$, $\mu g.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$)
C_r	Concentrations résiduelles à l'équilibre ($\mu mol.L^{-1}$, $\mu g.L^{-1}$ ou $mg.L^{-1}$)
V	Volume de l'adsorbant (L)
Q_m	La capacité maximale d'adsorption (mol/g)
m	Masse de l'adsorbant (g)
Q	Quantité de polluant par unité de masse de COIM (en $\mu mol.g^{-1}$, $\mu g.g^{-1}$ ou $mg.g^{-1}$).
n	L'ordre de la diffraction
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_i	La concentration initiale de la solution en (mole/l).
C_e	La concentration résiduelle a l'équilibre en (mole/l).
V	Le volume de la solution.
D	Le coefficient de diffusion intra particule en (m^2/s).
P, P_0	Représentent les pressions d'équilibre et de saturation de l'adsorbant.
A	La surface spécifique externe (m^2/g).
K_f	Le coefficient de la diffusion externe (m/min).
a_{ext}	la surface spécifique externe (m^2/g).
S_{mrso}	pourcentage des surfaces spécifiques des méso pores en (%).
a_{pp}	la surface spécifique des micropores (m^2/g).
Q_e	La quantité adsorbée a l'équilibre.
A	L'absorbance.

KL	Constante d'équilibre (L/mmol).
n	L'affinite du solute 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
λ	longueur d'onde
K_F, K_L	Constantes d'équilibres de Langmuir-Freundlich (L/mmol)..
θ	angle du pic principal de diffraction

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 [1].

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 [1]. Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, ce sont surtout les argiles insérées par des tensioactifs cationiques, désignées par complexes organo-argileux (COA), qui ont été utilisées dans le traitement de la matière organique. Bien qu'ils ont manifesté des affinités vis-à-vis de certains composés organiques hydrosolubles, ils se sont avérés néanmoins thermiquement instables [3]. L'idée de départ, dans une première étape, était de modifier la structure de l'hydrotalcite en intercalant de D2EHPA dans le volume interlamellaire afin d'espacer le plus possible les feuillets du minéral argileux, puis donner un caractère hydrophobe et organelle au matériau.

L'objectif de cette étude est de synthétiser de hydroxyde double lamellaire de type Mg/Al dont le rapport est 2 modifié par D2EHPA largement utilisé pour élimination des polluants à base de cuivre.

La structure de notre mémoire est organisée comme suit:

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

le deuxième chapitre, se comporte deux parties : dans le premier partie, nous présenterons le protocole de synthèse et les différentes techniques de caractérisations (IFTR, DRX et BET) et les résultats obtenues. Dans la deuxième partie nous étudions l'élimination du Cu^{2+} sur HDL modifié.

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

Chapitre - I-

Etude bibliographique

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. Les argiles :

L'argile se rapporte à la terre grasse et molle contenant un ensemble de particules fines dont la taille supérieure est fixée à $2\mu\text{m}$ [1]. Les particules d'argile résultent de la désintégration physique ou mécanique des roches, suivie d'une transformation chimique. L'argile matériau naturel qui contient habituellement des phyllosilicates (silicates en feuillets), est plastique à l'état humide et durcit par séchage ou chauffage. Elle peut également renfermer des matériaux qui n'induisent aucune plasticité (le quartz par exemple) et/ou de la matière organique, ce sont des phases associées [2]. Les phyllosilicates présentent une particularité originale, leur structure est organisée en plans ioniques successifs. Ceci leur confère une allure de plaquettes peu épaisses et largement développées dans deux directions de l'espace. La structure cristalline des phyllosilicates peut être imaginée comme une charpente d'anions O_2^- ou OH^- jointifs dans laquelle les cations sont dispersés [3].

Parmi la fraction argileuse du sol, on distingue deux familles qui présentent des propriétés d'échange d'ions, propriétés déterminantes dans la rétention des composés polluants qui portent une charge électrique. Les argiles cationiques et les argiles anioniques [4].

I.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 assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.

I.2 Les argiles « anioniques » :

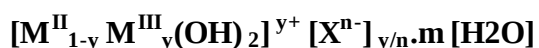
Ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Qui ont fait l'objet d'un vif intérêt depuis quelques années en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange

anionique. La plupart des applications de ces matériaux sont dans le domaine de la catalyse hétérogène dû à la production 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 [5].

I. 2.1 Description structurale :

Les HDL sont une catégorie importante de composés lamellaires. Ils se présentent comme des cristallites en forme de plaquettes correspondant à l'empilement d'un certain nombre de feuillets. Une étude de la structure de ces matériaux semble donc indispensable pour connaître l'organisation des cations au sein du feuillet ainsi que celle des anions dans l'espace interlamellaire, la structure des HDL dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, elle est basée sur des unités octaédrique $M(OH)_6$ qui partagent des arêtes pour construire des couches de brucite $M(OH)_2$.

Ces unités d'octaèdre contiennent des cations métalliques divalents disposés dans un plan médian et de groupement OH^- disposés de façon coplanaire de part et d'autre. Ces derniers constituent les sommets d'octaèdres dont le centre est occupé par le cation M^{II} . L'assemblage de ces octaèdres par leurs arêtes conduit à la formation de feuillets hydroxylés compacts de symétrie hexagonale. Les feuillets hydroxylés des HDL présentent la même structure que ceux de la brucite mais une partie des cations divalents sont remplacés par des cations trivalents, les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent $y = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$. La structure entière est constituée par l'empilement de telles couches, et la charge est contre balancée par l'intercalation des espèces anionique et molécules d'eau comme le montre la Figure.I.1, où la formule générale du produit est [6]:



- ❖ M^{II} et M^{III} : représentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques, respectivement.
- ❖ 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 : $X^{n-} = Cl^{-}, NO_3^{-}, SO_4^{2-}$ [7, 8,9], le plus commun est le CO_3^{2-} [10,11].
- ❖ n : la charge d'anion.
- ❖ M : le nombre des molécules d'eau avec $m=1-3/y$ [12,13].
- ❖ Y : la fraction du cation (3+) dans la structure qui est définie comme $y=M^{III}/M^{II}+M^{III}$ [7].

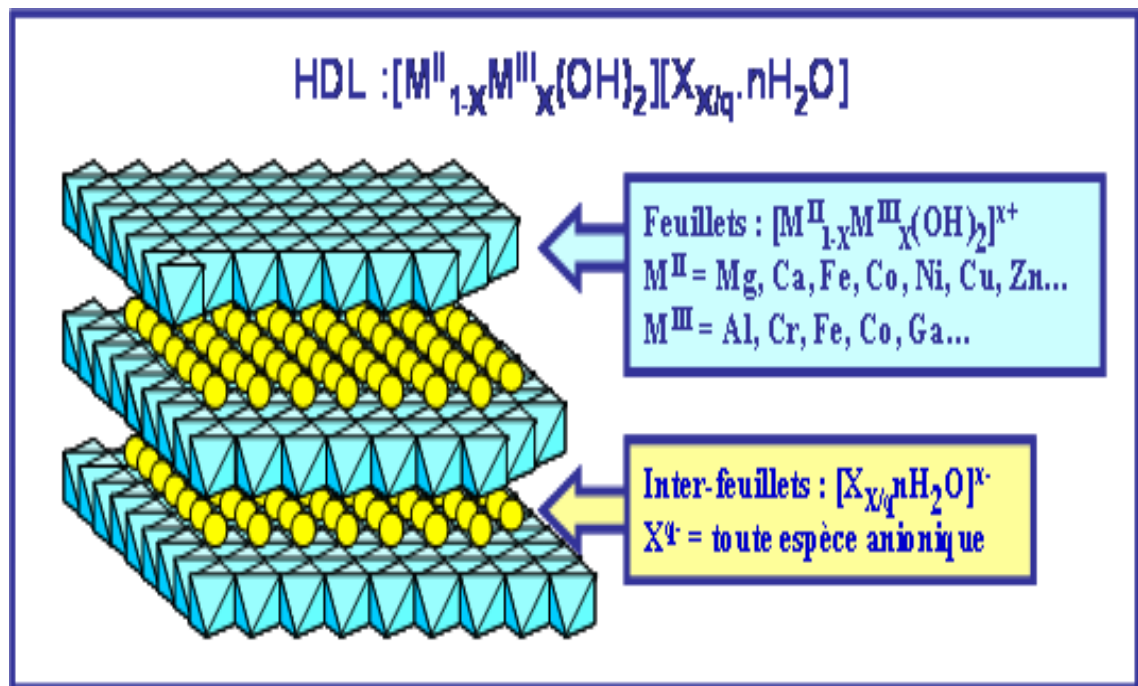


Figure.I.1: Représentation schématique des HDL [6].

La structure du domaine interlamellaire est plus difficile à caractériser que les couches principales. Avec des petites espèces anioniques, telles que les anions inorganiques et carbonates, et jusqu'à des HDL contenant des sulfates avec un espacement fondamental de 11Å, un empilement régulier des couches est observé dans les diffractogrammes de rayon X. Avec les anions volumineux, l'empilement des couches dans la plupart des cas manque d'ordre à longue distance (effet turbostratique) et les diffractogrammes sont relatifs seulement à l'espacement fondamental et à la structure des couches principales.

Les HDL présentent une densité de charge élevée des couches principales. Par exemple, $x=1/3$ correspond à une charge élémentaire pour $25 \text{ \AA}^2$ dans les domaines interlamellaires. Une phase HDL est principalement décrite par sa formule chimique, l'espacement des couches et la séquence d'empilement. La formule générale donnée dans la Figure.I.1 est souvent abrégée : $[M^{\text{II}}-M^{\text{III}}-X]$ ou même $[M^{\text{II}}-M^{\text{III}}]$ qui fait référence à la structure indifféremment de la nature de l'anion interlamellaire [6].

Le tableau ci-dessous rassemble les caractéristiques des principales argiles anioniques naturelles de formule générale $M_6 M_2 (\text{OH})_{16} \text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$ [14].

(M: métal divalent ; M: métal trivalent). Les structures se différencient essentiellement par la valeur du paramètre c entre les deux poly types reportés (3R ou 2H) [15].

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

Tableau .I.1 : Caractéristiques structurales de quelques argiles anioniques naturelles. [9, 10, 11,12, 13, 14,15].

Nom et composition chimique		Paramètre de la cellule		Symétrique
		$a (\text{\AA})$	$c (\text{\AA})$	
Hydrotalcit	$\text{MgAl}(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	3.05	22.81	3R
Manasseïte	$\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	3.10	15.60	2H
Pyroaurite	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4,5\text{H}_2\text{O}$	3.11	23.41	3R
Sjogrenite	$\text{Mg}_6\text{Fe}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4,5\text{H}_2\text{O}$	3.11	15.61	2H
Stichtite	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	3.10	23.40	3R
Barbertonite	$\text{Mg}_6\text{Cr}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	3.10	15.60	2H
Takovite	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	3.02	22.59	3R
Reevesite	$\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3, 4\text{H}_2\text{O}$	3.08	22.77	3R

I.2.2 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 HDL ternaires voire même quaternaires. Ainsi, les possibilités sont nombreuses [22].

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL 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... [23].

I.2.3 Nature des anions interlamellaires :

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillets. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structure 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, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [24]. Les anions interlamellaires intercalés équilibrent la charge positive des feuillets, ils sont en général échangeables par des anions organiques et /ou inorganiques qui se trouvent dans les solutions mises au contact avec (HDL), parmi ces anions on peut citer :

- anions simples: CO_2^- , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^-[25]
- halocomplexes: $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{CoCl}_4)^-$
- cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$...
- 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 : metalloporphyrines, metallophthalocyanines ...
- oxométallates : chromate, vanadate, molybdate ...
- hétéropolyoxométallates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$...
- anions organiques ou polymères: acides adiptique, oxalique, malonique ...

L'insertion d'entité anionique volumineuse et chargée pour réaliser l'expansion de l'espace interfeuille est l'objectif principal de ces matériaux, en raison des applications catalytiques.

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas $15\text{\AA}$, et les espèces

organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets [26].

I.3 Méthodes de synthèse :

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la Figure .I.2 [27].

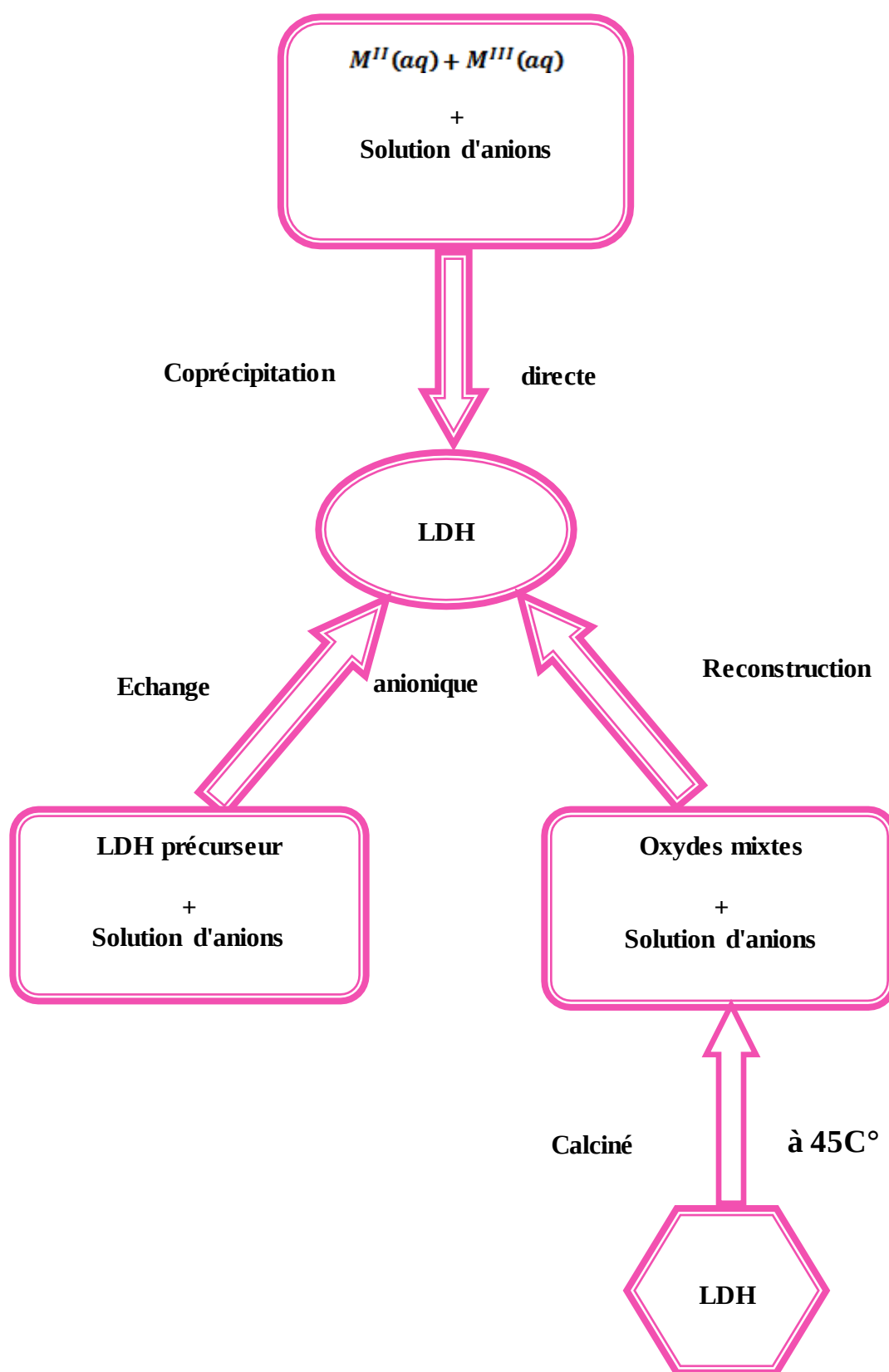


Figure. I.2 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL [27]

I.3.1 Méthode de coprécipitation à pH constant :

C'est la méthode sans doute la plus usuellement utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle s'est répandue après les développements apportés par Gastuche et *al* (1667) [28] et Miyata (1975) [29]. Elle est basée sur l'addition lente d'une solution des sels des métaux divalents et trivalents en proportions adéquates dans un réacteur contenant initialement de l'eau. Une solution alcaline, ajoutée dans le réacteur de façon à maintenir le pH à une valeur sélectionnée, conduit à la coprécipitation des sels métalliques. Le pH de coprécipitation est optimisé pour chaque système afin d'obtenir une coprécipitation quantitative des cations métalliques et le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique tout au long de la réaction. Des traitements complémentaires sont parfois utilisés pour améliorer la cristallisation, mûrissement à diverses températures [30] sous reflux, ou en conditions hydrothermales [31, 32,33].

Les cations métalliques dans la phase HDL obtenue viennent évidemment de la solution des sels métalliques, mais l'origine des anions interlamellaire doit être discutée. Si ces anions sont les contre anions des sels métalliques ils viennent de la même solution. Si la préparation est exécutée à très haut pH, l'anion interlamellaire peut être l'hydroxyle qui vient de la solution alcaline. Quand la solution alcaline est une solution de carbonate de potassium, l'anion intercalé est le carbonate à cause de la haute sélectivité des HDL pour les carbonates. De plus, quand la préparation est exécutée à pH relativement hauts, on doit travailler sous une atmosphère inerte pour éviter la contamination par des carbonates. L'anion à intercaler peut également être initialement présent à concentration suffisante dans le réacteur. Selon les conditions de la précipitation, on peut obtenir généralement un HDL bien cristallisé ou une matière quasi amorphe. Quelques-uns de ces paramètres expérimentaux sont évidents, comme :

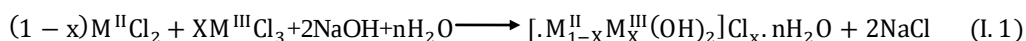
- température dans le réacteur.
- pH du milieu de la réaction.
- concentration de la solution des sels métallique.
- concentration de la solution alcaline.
- taux du courant de réactifs.

- mûrissement du précipité.

Les autres paramètres sont moins évidents, tel que :

- accumulation d'électrolytes dans le milieu de la réaction.
- hydro dynamique de la dilution d'espèce réactive, relative au mécanisme d'agitation.
- géométrie du réacteur comportant les réactifs.

La réaction chimique qui se produit, peut être représentée par



I. 3.2. Echange anionique :

On utilise ici des principales propriétés des HDLs .La réaction d'échange est une réaction topo tactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillets sont cassées .Il est a noté que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercales, car l'affinité des ions NO^- , NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série : $NO_3^- >> Cl^- > CO_3^{2-}$ [35].

1.3.3 Reconstruction :

Il a été démontré que la calcination des phases HDL à une température de l'ordre de 450 C ° en générale, conduit à la formation d'une phase oxyde pré spinelle amorphe qui peut reformer une phase HDL [36,37] par simple remise en solution aqueuse. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présente initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de compositions stables avec les métaux présents. La phase HDL précurseur la plus adaptée est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler.

Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO_2 et de l'humidité ambiante [38].

Cette propriété des HDL peut être utilisée dans le domaine de la catalyse, par exemple pour la régénération d'un catalyseur de composition simple, l'élimination de contaminants peut se faire par une simple calcination [39].

I.4. Propriétés des LDHs :

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

1.4.1 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 grammes d'argiles [40], 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 [41], elle varie en fonction de la valeur de x [42] 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) .

1.4.2 Surface spécifique (s_{ap}):

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 [43]. 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 [44].

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.5 Définition de Cuivre :

Le cuivre 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.

Masse volumique : 8960 kg.m^{-3}

T_{fusion}: $1083,4 \text{ }^{\circ}\text{C}$

T_{ébullition}: $2595 \text{ }^{\circ}\text{C}$

Rayon atomique dans le rayon cristallin (de structure principale CFC) : $0,1278 \text{ nm}$.

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 [45].

I.5.1 Diagramme de Pourbaix :

Sur le diagramme potentiel pH du cuivre, (tracé ci-dessous pour une concentration de $1,0.10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$ en élément cuivre dissous), on voit qu'une augmentation du pH entraîne la précipitation du cuivre sous forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$ qui est un solide, donc filtrable.

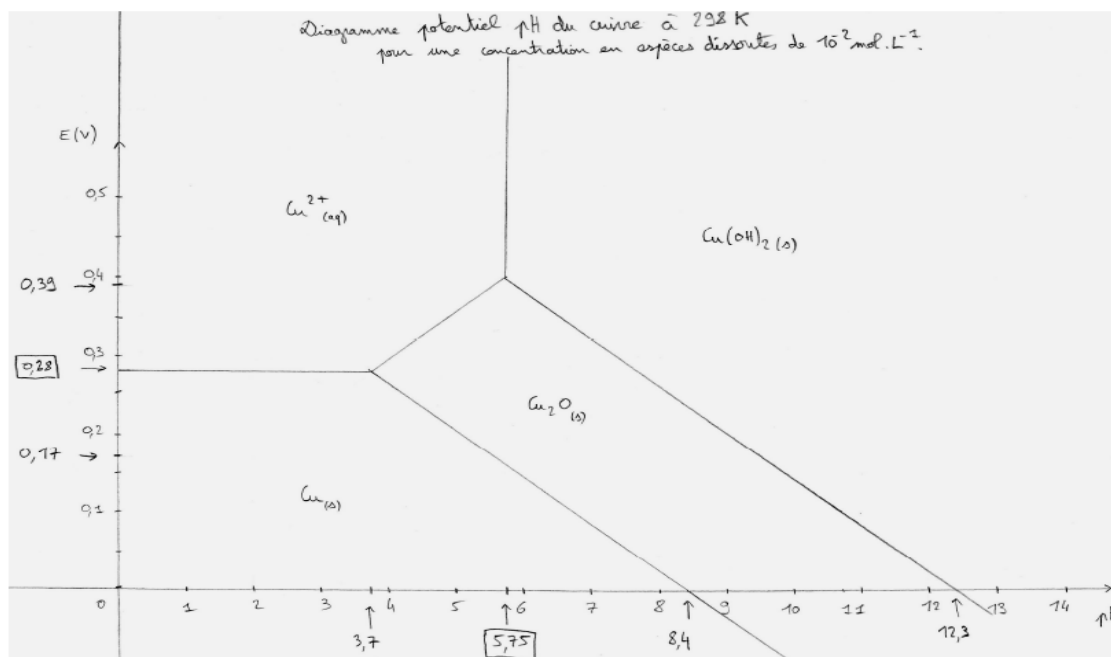
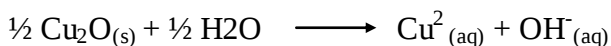
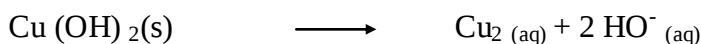


Figure I.3 : le diagramme potentiel - pH du cuivre

-Données thermiques à 298K (tirées de l'usuel de chimie minérale) :



A partir de la courbe $E = f(\text{pH})$, on constate que les ions Cu^{+2} sont présentes dans la solution a pH inférieure à 5 pour cela, on se limitera dans notre étude dans l'intervalle de pH 1.5-4.50 pour évités la formation du précité se forme $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

I.6 ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE:

L'étude de D2EHPA a d'abord porté sur l'élucidation de leur comportement acido-basique dans un système à 2 phases (chloroforme, toluène, dichlorométhane, tétrachlorure de carbone, méthyl isobutyl cétone, cyclohexane, 1-octanol) – eau $[\text{Na}_2\text{SO}_4] = 0.33 \text{ M}$) en présence et absence de l'acide sulfurique dans la phase aqueuse. Les constantes d'acidité et les constantes de distribution de ce ligand ont enfin été calculées, ce qui a permis d'interpréter les résultats issus de leur utilisation dans l'opération de l'extraction liquide-liquide [46, 47, 48].

I.6.1 CARACTERISTIQUES DE L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE :

I.6.1.1 Propriétés physiques et chimiques:

L'acide di-(2-éthylhexyl) phosphorique, est un liquide visqueux, transparent et incolore, d'autres propriétés physico-chimiques du D2EHPA sont résumées dans le Tableau. I. 9 [46, 47, 48].

Tableau. I. 9: Propriétés physico-chimiques du D2EHPA [46, 47, 48]

CARACTERISTIQUES	VALEURS
masse molaire (g/mole)	322.4 3
masse volumique (g/ml) à 25°C	0.976-0.977
pKa (Ka: constante d'acidité) dans l'eau	1.72
viscosité dynamique (poise) à 20°C	0.56
Température d'ébullition (°C) à 0.015 torr	155
Solubilité du D ₂ EHPA dans l'eau (% mas.) à 20°C	0.01
Solubilité de l'eau dans le D ₂ EHPA (% mas.) à 20°C	2.4
Polarisabilité (cm ³)	$34.88 \pm 0.5 \cdot 10^{-24}$
Indice de réfraction n_D^{20}	1,442
Tension de surface (dyne.cm ⁻¹)	34.0 ± 3.0

I.7 Etude bibliographiques:

- ✚ Youwen You, et al. (2002) Ont étudié l'adsorption du pesticide dicamba (L'acide 3,6-dichloro-2methoxy benzoïque) sur les HDLs calcine et non calcine. Les résultats obtenus montrent que le traitement thermique influe sur l'adsorption du micropolluant. L'effet de l'ion compétiteur a été mis en évidence dans le processus d'adsorption [49].
- ✚ Esumi et yamamoto (1998), ont étudié l'intercalation de tensioactif anionique de type dodecylsulfonate de sodium dans l'hydrotalcite Mg/Al-Cl, l'intercalation des ions DBS conduit à l'augmentation de l'espace interfeuille par le mécanisme d'échange anionique [50].
- ✚ You et al. (2001); ont synthétisé divers HDLs (Mg/Al et Zn/Al) par la méthode de coprécipitation, ils ont choisi l'adsorption des ions SeO_3^{2-} , SeO_4^{2-} , et ont démontré que l'isotherme de rétention des anions précédents obéit à l'isotherme de Langmuir avec une affinité élevée dans la phase Mg/Al. Cette affinité est diminuée avec l'augmentation du rapport Mg/Al. Ils ont constaté aussi que l'adsorption en fonction de pH dans les phases (Mg/Al et Zn/Al) présentent un pouvoir tampon très élevé [51].
- ✚ Pavan et al. (2000); Ont pour leur part étudié l'adsorption des différents tensioactifs (SDBS, SOBS, SDS, SOS) sur la phase Mg/Al- CO_3^{2-} , ils ont trouvé que la présence d'un cycle aromatique et la longueur de la chaîne hydrophobique améliorent la quantité adsorbée ($\text{QSDBS} > \text{QSOBS} > \text{QSDS} > \text{QSOS}$). D'autre part, Pavane a remarqué que la quantité de SDS intercalée dans la phase calcinée (115%) est plus grande que celle intercalée dans la phase non calcinée (20 %), ceci s'explique par l'intercalation de surfactant lors du réarrangement de l'LDH [52].
- ✚ Ruey-shin, J. et al. (1997).; ont étudié la sorption du Cu(II) et Zn(II) à partir des solutions de sulfates simples et binaires par D2EHPA imprégnées sur XAD-2 résine, ont varié les paramètres suivants : le rapport des métaux et la concentration de D2EHPA. Les résultats montrent que la cinétique

d'adsorption est contrôlée par régime diffusionnel. la présence d'un cation compétitif très affecté la cinétique d'adsorption [53].

Référence

- [1]: S.Caillère, S.Henin et M.Rautureau, Minéralogie des argiles : Classification et nomenclature (Tome 2), Ed. Masson, Paris, 1982. p: 9- 107 - 114.
- [2] : AIPEA (Association Internationale Pour l'Etude des Argiles), Newsletter n°32, February 1996.
- [3]: A.Bouchet, A.Meunier et P.Sardini, Minéraux argileux : structure cristalline, Identification par diffraction de rayons X, Bulletin Elf Exploration Production, Mémoire 23, Pau, 2000.p: 136.
- [4] : S. Caillere, S. Henin, M. Rautreau, Minéralogie des argiles (Tome1), Ed, Masson, Paris(1982).
- [5]:Brian GREGOIRE, Relation Composition Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, (2012) p:23.
- [6]:Rachid Mostarhi, élaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate : étude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique, N°:488 (2006), p : 12-14.
- [7]: M.Meyn, K. Beneke, G. & Lagaly, Ion- *Exchange reactions of layered double hydroxides*, Inorg, Chem. 29, (1990).p:5201-5207 .
- [8]: H. Y.Zhu, *Adsorption of metal cations by anion clay hydrotalcite*. War whit town send, Individual Inquiry (2001).
- [9] M. K. Titular, H. talsma, J.B.H Jansen, J.W. & Geus, *The formation of ice between hydrotalcite particles measured by thermoporosity*, Clay Minerals. 31, (1996).p:263-277.
- [10]: T.Kameda, T.Yoshioka, M.Uchida, Y. Miano, A. & Okuwaki, *New treatment method for dilute hydrochloric acid using magnesium- aluminium oxide*. Bull, Chem.Soc, jpn.75, (2002).p:595.
- [11]: S.Miyata, A.& Okada, *Synthesis of hydrotalcit-like compounds and their physico-chemical properties-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.
- [12]: Y. Ding, E. & Aplay, *Adsorption- enhanced stream-methane reforming*. Chem.Eng.Sci.55, (2000).p:3929.

- [13] M. L. Occelli, J.P. Olivier, A. Auroux, H. & Eckert, *Basicity and porosity of a calcined hydrotalcite-type Material from nitrogen porosimetry and adsorption microcalorimetry methods*, Chem. Mater. 15, (2003), p:4231-4238.
- [14]: A. Drits, T.N. Sokolova and V.I. Cherkashin, *Clays and Clay Minerals*, 35 (1987) 401.
- [15] : L. DUSSAULT, Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires, Application à la synthèse de nanofilaments de carbone, (2005) .p :12
- [16]: R. Allmann, *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [17] R. Allmann and H.P. Jepsen, *N.Jhb. Miner. Mh*, 123 (1969) 544.
- [18]: H.F.W. Taylor, *Miner. Mag.*, 39 (1973) 377.
- [19]: C. Frondel, *Amer. Min.*, 26 (1941) 295.
- [20]: D.L. Bish and G.W. Brindley, *Amer. Min.*, 62 (1977) 458.
- [21]: S.A. De Wall and E.A. Viljoen, *Amer. Min.*, 56 (1971) 1007.
- [22]: D.L. Bish and A. Livingstone, *Miner. Mag*, 44 (1981) 339.
- [23]: A.J. Marchi, and C.R. Apesteguía, *Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*, *Applied Clay Science*, 1998. 13(1), P: 35-48.
- [24]: H. Besson, S. Caillere, S. Henin, *Bull, Argiles, Groupe Franç*, 26(1), 79 (1974).
- [25]: C. J. Serna, J. L. White, S. L. Hem, *Clays and clay Minerals*, 25 (6), 384 (1977).
- [26]: V. Christophe, caractérisations structurales d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxometallates (Mo, W) ou acrylate intercalés, Thèse de Doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre : 2407(2001).
- [27] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Ion – exchange reactions of layered double hydroxides, *Inorg. Chem.* 29(1990) 5201-5207.
- [28]: S. Miyata, *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*, *Clays and Clay Minerals*, 31(4), 1983. p: 305-311.
- [29]: M.C. Gastuche, G. Brown. Mortland, M. M., *Clay Minerals*, 7, 177(1967).**
- [30]: S. Miyata, *Clay and Clay Minerals*, 23(5), 369 (1975).
- [31]: F. Thevenot, Thèse d'université, clermont-ferrand (1989).
- [32]: W.T. Reichele, S.Y. Kang, Everhardt. D.S., *Journal of Catalysis*, 101, 352 (1986).
- [33]: K. El Malki, *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1991).
- [34] : F. El Metoui, *Thèse de l'université, clermont-ferrand* (1993).
- [35] : YASMINA BENAIDJA, Thèse de magister, Synthèses et caractérisation physicochimiques des hydroxydes doubles lamellaires Zn-Cr-Cr₃ intercalés par les anions MnO⁻⁴ par la méthode de reconstruction (2007).
- [36]: S.V. Prasanna, and P.V. Kamath, *Anion-exchange reactions of layered double*

hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(13), p: 6315-6320.

[37]: S.Carlino, Solid state ionic, 98 p: 73 (1997).

[38]: W.Reichele, Chemtech, 58, 1986.

[39]: T.Hibino, Y.Yamashita, K. Kosuge, A. Tsunashima, Clays Clay Miner, 43 (4), 427 (1995).

[40]: M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, J. Phys. Chem, 1996, 100, 8535.

[41]: J-P.Dupin, G.Martinez, H. Guimon, E. Dumitriu, L. & Fechete, *Intercalation compounds of Mg-Al layered doubles hydroxides with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical charactirisation* ,Appl. Clay Sci.27, **(2004)**.p:95-106.

[42]: J T. Klopogge, R.L. &Frosi, *Infrared emission spectroscopie study of the thermal transformation of Mg-, Ni, and Co-hydrotacite cataysts*, Appl Catal A, General.184, **(1999)**.p:61-71.

[43] H.T Zhao, G.F. Vance, Intercalation of carboxy methyl cyclo dextrin into magnesium aluminium layered double hydroxide, J.Chem, Soc, Dalton trans. 11, (1997).p:1961-1965.

[44]: E.L. Crepaldi, J.B. & Valim, *Layered double hydroxides synthesis, structure, properties and application*, Quimica. Nova. 21(3), **(1998)**. p: 300-311.

[45] : Bérut Antoine, Variabilité, limite, stabilité dans les mesures et le retraitement du cuivre en milieu aqueux, 2008. P : 1-2.

[46]:G.M. Riley, A.W. Ashbrook, Solvent extraction, Vol.1, Ed, Elsevier Scientific Publishing Company, Amesterdam, Netherlands, 1984.p:90.

[47]:K.L. Cheng, K. Ueno, T. Imamura, Handbook of Organic Analytical Reagents, Crc Press, Inc, Bokaraton, Florida, U.S.A, 1982. p: 435-438.

[48]: S. Acharya, A. Nayak, Hydrometallurgy. 19, 1988. p: 309-320.

[49]: J. Kim, W. S. Shin, D. Song and S. J. CHoi, Multi-Step competitive sorption and desorption of chlorophenols in surfactant modified montmorillonite, Water, Air, and Soil Pollution, (2005) .p :166-367-380 .

[50]: K.Esumi, and S.Yamamoto, A.Colloids Surf. 1998.P:137-185.

[51]: Pavan, P. C., Eduardo , L. C., and Valim, J. B., Sorption of Anionic Surfactants on layered double hydroxide , J .Coll.Interf. Sci.229 ,(2000). p:346-352.

[52] Marcio, J.dos.R, Fabiano, s.,Jairo,T.et Joao,B.V. *Effets of PH, Temperature, and ionic strength on adsorption of sodium dodecylbenzene sulfonate into Mg-Al-Co₃ layered double Hydroxides* .J.phys.chem.sol.65, p.487-492 (2004).

[53]: 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 .

Chapitre –II-

Partie expérimentale

Chapitre II. Partie expérimentale

Dans ce chapitre, nous présenterons la synthèse des hydroxydes double lamellaires (HDL) et les méthodes physicochimiques de caractérisation dans le rapport molaire des métaux bivalent et trivalent égal à 2.

II.1 synthèse de Mg-Al –CO₃"hydrotalcite":

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

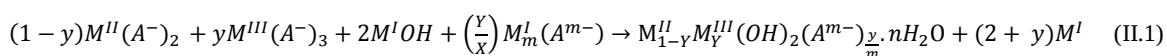
Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés a été réalisée à pH constant égale à 10. Généralement, cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés.

200 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 200ml d'une solution basique contenant NaOH (2M, 99% REACTAPUR) et Na₂CO₂ (1M, 99.5% ALDRICH). L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante. Afin de faciliter la cristallisation du précipité, la solution a été maintenue à une température de 65C° durant 18heures.

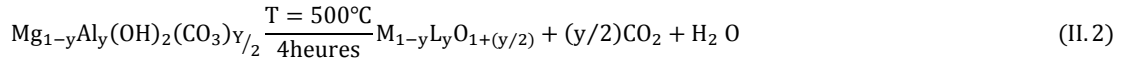
Par la suite, le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois par l'eau distillée pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium.

Après purification, l'échantillon a été séché à 65C° pendant 24 heures, et enfin broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène.

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



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:[1]

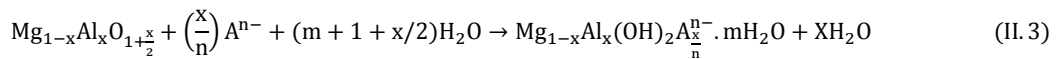


Le protocole expérimental a été schématisé sur la figure (II-1).

II.1.1 Préparation d'argile modifiée :

L'hydrotalcite $\text{Mg}_2\text{-Al-cal}$ est ajoutée à une solution du tensioactif D2PHA (L'ACIDE DI-(2-ETHYLHEXYL) PHOSPHORIQUE, ALDRICH, 0.1M) pour un rapport [Solide/Solution=5g/1 ml]. Le mélange est chauffé à 65°C dans un bain d'huile durant 16h sous agitation et un reflux de N_2 pour minimiser le contenu en CO_3^{2-} dans la solution. Le solide obtenu est lavé 3 fois avec l'eau distillée, séché à 65°C et broyé. L'échantillon est désigné Mg-Al-D2EHPA [2] (Fig. II.1).

La réaction qui a lieu pendant la reconstruction avec l'anion D2EHP^- est:



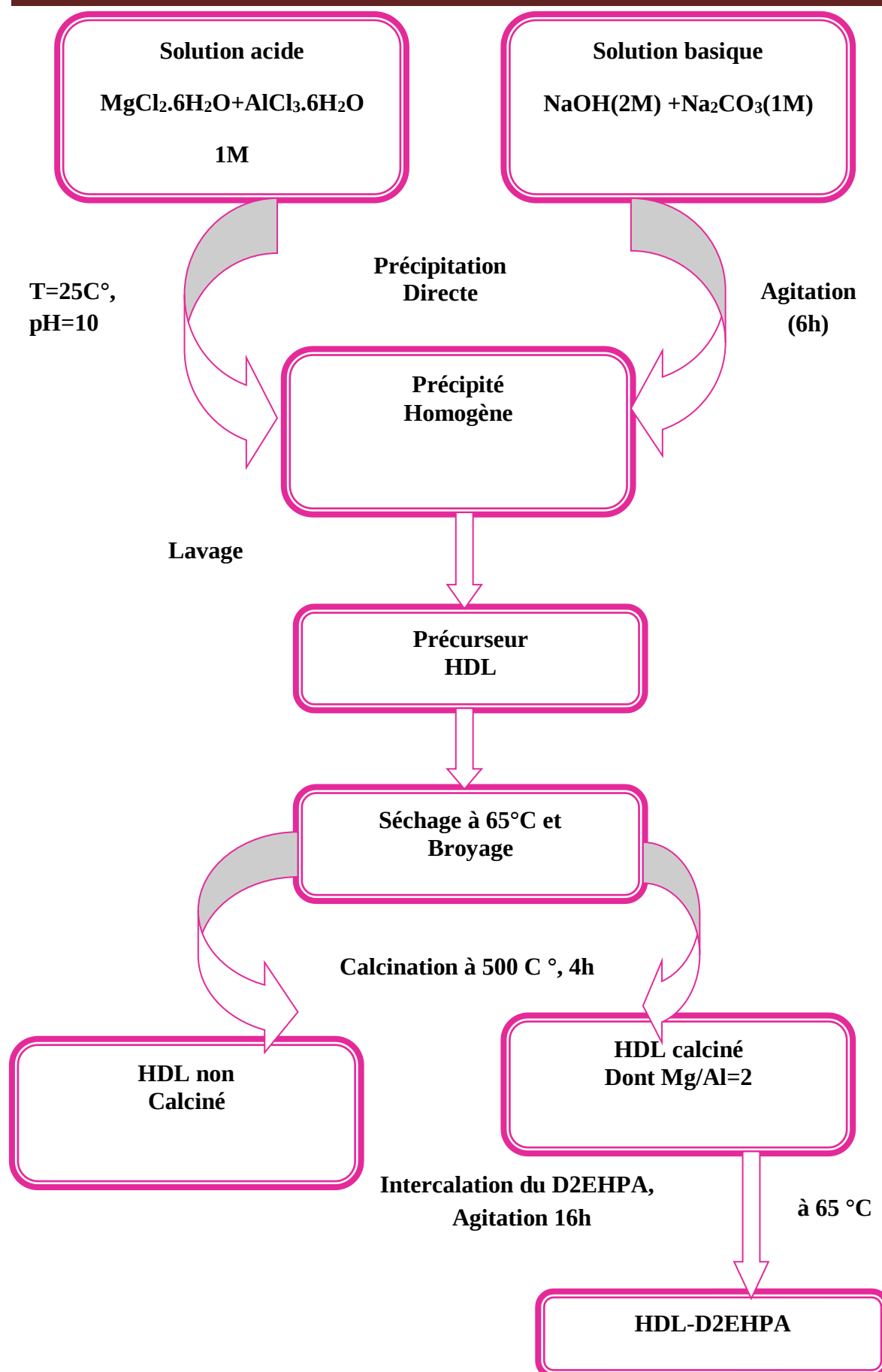


Figure II.1: Protocole de synthèse d'un HDL et HDL modifié par la méthode de coprécipitation[2].

II.2 Techniques de caractérisation des HDL:

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 corréler 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.2.1 Diffraction des rayons X(DRX):

La DRX permet de caractériser les phases minéralogiques et de préciser autant que possible la nature des structures cristallines, comme les minéraux argileux.

Le principe de cette technique repose sur l'interaction entre un faisceau de rayon X de longueur d'onde donnée ($\lambda=1.5406$ nm) et les atomes ou groupe d'atomes qui se répètent de manière périodique dans les trois dimensions de l'espace d'un réseau cristallin. Les radiations en phase, émises par des plans atomiques, vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg.

$$\lambda = 2d \sin \theta \quad (\text{II.4})$$

Où:

-  d: Distance inter-réticulaire entre deux plans successifs,
-  λ :Longueur d'onde des rayons X,
-  θ : L'angle de diffraction,

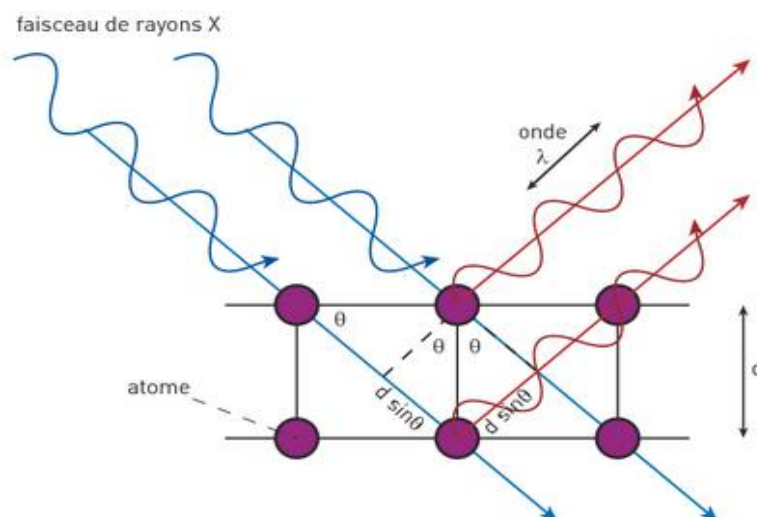


Fig II.2:Principe de la diffraction des rayons X [1].

Cette technique a été réalisée au sein du laboratoire de Diffraction des rayons X à l'université de Tunisie. Cette méthode permet d'avoir des renseignements sur la pureté des échantillons et aussi les propriétés structurales (distance interfoliaire, plans hkl,...). Les diffractogrammes X des phases préparées ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie $\text{CuK}\alpha$) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40KV, courant 40 mA).

II.2.1.1 Résultats et discussion:

La figure (II.4) représente le diffractogramme RX de phase Mg-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-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 II.1: Distances inter lamellaires d_{hkl} de la phase Mg-Al- CO_3 non calcinée.

Hkl	$2\theta(^{\circ})$	$d_{hkl} (A^{\circ})$, calculées	$d_{hkl}(A^{\circ})$, biblio[4.5.6]
	R_2	R_2	
003	11.67	7.57	7.5-7.94
006	23.28	3.81	3.9-3.97
009	34.77	2.57	2.56-2.6
015	39.06	2.30	2.3-2.29
018	46.00	1.97	1.9-1.95
110	60.85	1.52	1.53-1.54
113	62.16	1.49	1.50-1.51
116	66.08	1.41	-
202	72.01	1.30	-
205	74.91	1.26	-

Comme l'hydrotalcite cristallise dans une maille hexagonale, l'indexation de la maille a été déterminée à partir de la relation (II.5) donnant la distance d_{hkl} et les paramètres de la maille hexagonale.

$$d_{hkl} = \frac{a}{\left[\frac{4}{3} * (h^2 + k^2 + l^2) + \frac{l^2}{\left(\frac{a^2}{c^2}\right)} \right]^{1/2}} \quad (\text{II.5})$$

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

$$a = 2d_{110} \quad (\text{II.6})$$

$$c = d_{003} + d_{006} + d_{009} \quad (\text{II.7})$$

Ces paramètres sont regroupés dans le tableau (II.2).

Tableau II.2 : Paramètres de maille de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-}\text{CO}_3$ non calcinée

	d_{110}	$a = 2d_{110}$	d_{003}	d_{006}	d_{009}	$c = d_{003} + d_{006} + d_{009}$
Mg/Al=2	1.52	3.049	7.57	3.78	2.60	22.84

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. [9.10] 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 [12.13.14].

Nous constatons aussi sur le diffractogramme que l'intensité de la raie (003) caractéristique de la distance interfoliaire est très forte. [15.16.17].

La distance interfoliaire (d_{003}) obtenue pour la phase Mg-Al-CO₃ est de l'ordre de 7.57 Å. Cette distance interfoliaire est déterminée généralement par la somme de l'épaisseur du feuillet de type brucite et de la taille de l'anion interfeuillet [18.19].

L'épaisseur de feuillet (couche octaédrique) contenant les cations divalent et trivalent avoisine la valeur de 4.78 Å [20], 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 2.79 Å.

L'analyse des spectres de diffraction des rayons X nous permet même, en utilisant la formule de Scherrer. (Eq.II.8), 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

$$L = \frac{0.9 \cdot \lambda}{\Delta(2\theta_0) \cos \theta_0} \quad (\text{II.8})$$

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 $6.96\text{\AA}$.

En effet, l'analyse granulométrique de la phase Mg-Al-CO_3 (fig. II.3) montre que la taille des particules allant de $500\text{\AA}$ jusqu'à $2000\text{\AA}$, ceci montre que l'échantillon synthétisé est bien cristallisé.

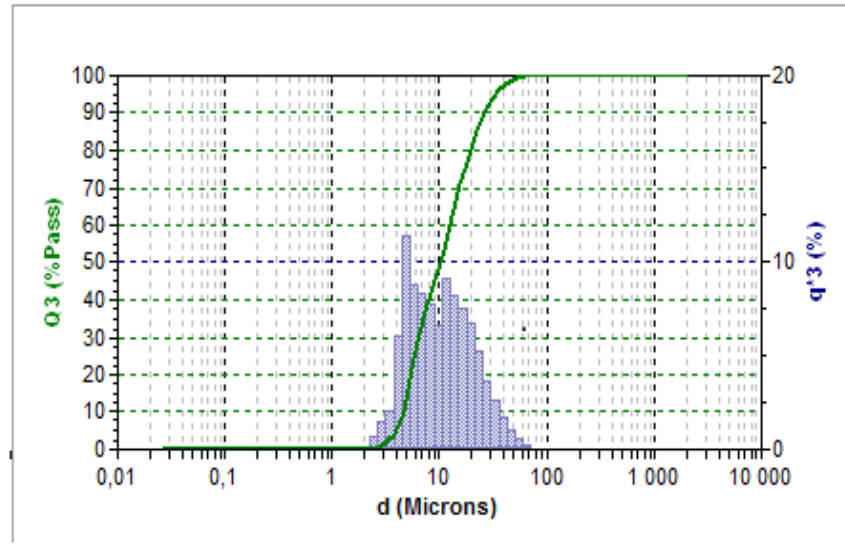


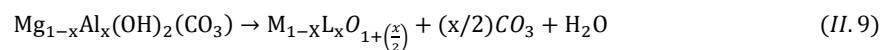
Fig II.3:Diagramme granulométrique de la phase Mg-Al-CO_3 .

La figure (II.4) montre le spectre de diffraction de rayon X de échantillon calciné 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 dé carbonisation [11].

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 $\text{M}_{1-x}\text{L}_x\text{O}_{1+(x/2)}$ [23,24].

Avec $\text{L} = \text{Al}^{3+}$ et $\text{M} = \text{Mg}^{2+}$ selon la réaction suivante [24, 25,56] :



Cet oxyde formé après calcination est faiblement cristallisé, ce qui se traduit sur le diagramme DRX par un élargissement des raies, en bon accord avec la littérature [14, 6, 24, 13]. Comme nous l'avons évoqué, les LDH calcinés possèdent une surface spécifique très importante couplée à de grandes capacités d'échange anionique. Ce sont ces deux propriétés qui rendent leurs utilisations très intéressantes comme meilleurs adsorbants. En outre, grâce à leurs propriétés d'interaction et de reconstruction, les LDH, et tout particulièrement le hydrotalcite (HT), jouent aussi un rôle très important pour ré-adsorber l'eau et les anions (CO_3^{2-} , OH^- , D2EHP^- ...) et revenir à l'état de départ par l'effet de mémoire [7, 24].

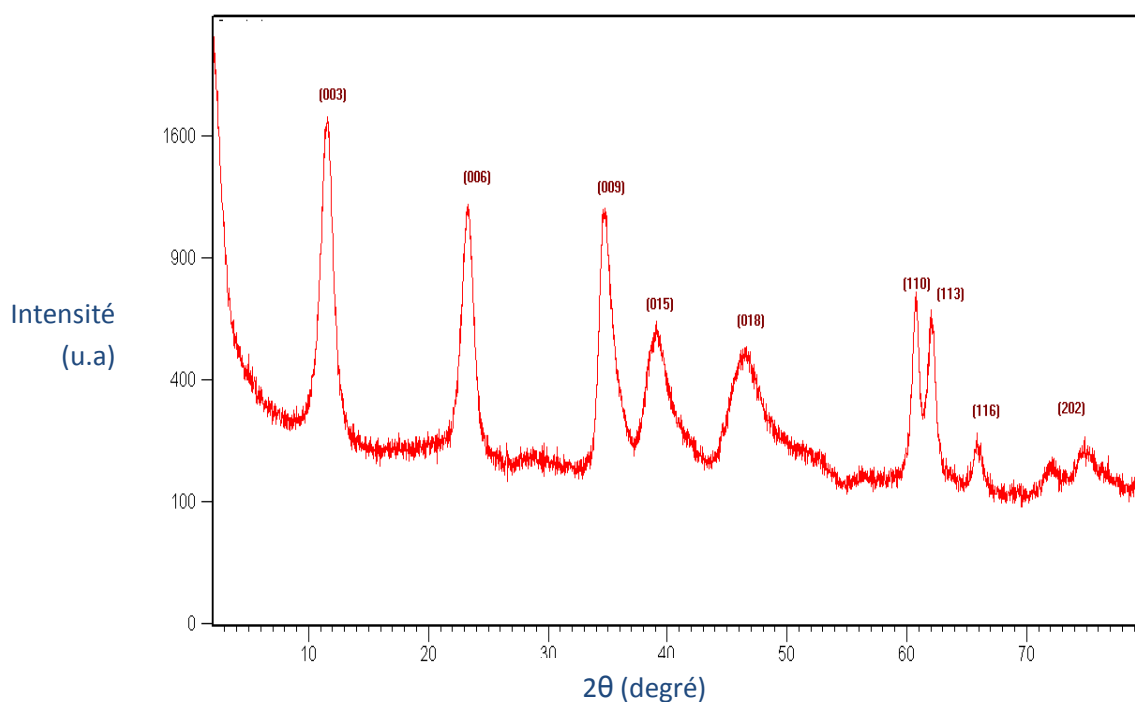


Figure II.4 : Diagramme de diffraction de rayons X de phase Mg-Al- CO_3 non calcinée.

II.2.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF):

II.2.2.1 protocole expérimental:

Il s'agit sans doute de la technique spectroscopique la plus utilisée, du fait que toutes les molécules polyatomiques ont un spectre infrarouge. Les bandes d'absorption dans le spectre IR sont caractéristiques des vibrations internes de la molécule (l'anion compensateur dans le domaine interlamellaire). La longueur d'onde absorbée donne immédiatement la fréquence de vibration.

De plus cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anion carbonate indésirables lors de l'échange, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360cm^{-1} .

Dans cette étude, les spectres IRTF ont été réalisés à l'aide d'un SHIMADZU IR.INFINITY1 dans le domaine $500\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$, l'étude se fait à partir d'un échantillon broyé, puis mélangé à du bromure de potassium (KBR) dans les proportions 1: 100. le mélange est pastillé sous pression ($\approx 10\text{ tonnes /cm}^2$).

II.2.2.2 Résultats et discussion:

Les spectres IR ont été établis dans le domaine du nombre d'onde de $500\text{-}4000\text{cm}^{-1}$ à température ambiante. Les spectres IR de phase Mg-Al-CO_3 du rapport 2, avant, après calcination et modifier et après l'adsorption de Cu^{2+} sont rassemblés sur la (fig. II.5).

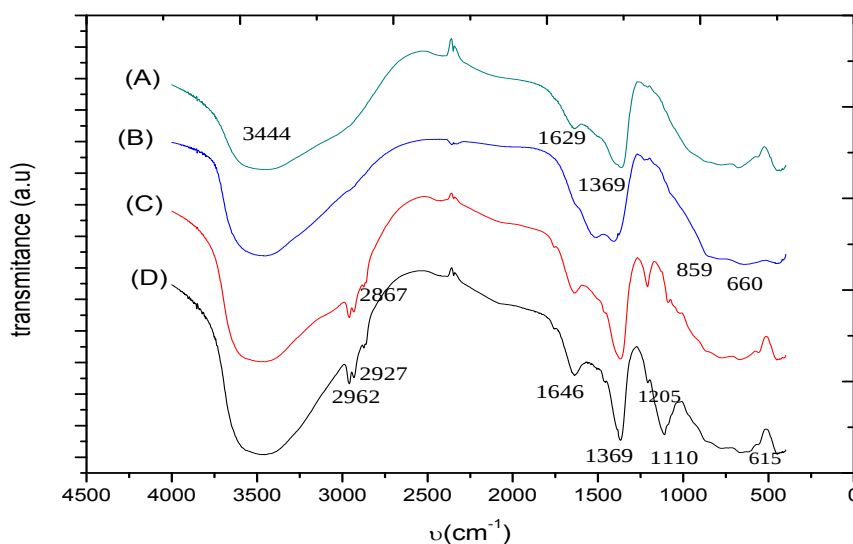


Fig. II.5: spectres infrarouge de la phase $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ (a) avant, (b) après calcination à 500 C° (c) après modifie D2EHPA, (d) après l'adsorption de Cu^{2+} .

L'allure générale des spectres infrarouges des phases Mg-Al-CO_3 avant calcination, montre des bande caractéristique d'HDL avec des anions carbonates intercalés dans l'espace inter lamellaire similaires à celles décrites en littérature [7, 4,3].

L'interprétation des spectres se fait comme suit;

❖ **Domaine de 2900-3700 cm⁻¹:**

Le spectre de la phase Mg₂-Al-CO₃ avant la calcination (fig. II. a) montre une bande d'absorption autour de 3444 cm⁻¹. Cette large bande correspond aux vibrations de valence symétrique des groupements OH liés avec les anions carbonates en présence des cations divalents et trivalents.

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

Après traitement thermique à 500°C, on observe une diminution significative de toutes les intensités et on voit une large bande restante dans le domaine 3000-3700 cm⁻¹ attribuées aux vibrations des groupements OH⁻, car les groupements sont soumis à de forte interaction avec les ions carbonate [20,22].

Pour la phase organophilique, la seule différence est la disparition de l'épaulement qui est due aux interactions des molécules H₂O et les ions CO₃²⁻ de l'espace interlamellaire. Toutefois, les pics de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements PO-H (2962-2927 cm⁻¹).

❖ **Domaine de 1300-1700 cm⁻¹:**

Dans ce domaine, nous observerons deux pics principaux aux environ de 1629 et 1369 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.

Les spectres des phases organophilique (spectre C et D) montrent l'apparition des nouveaux pics qui indiquent l'insertion du D2EHPA dans notre argile.

Ces pics sont attribués aux vibrations de valence et de déformation des différents groupements fonctionnels. Les bandes de vibration les plus caractéristiques du D2EHPA sont ceux qui correspondent aux allongements P=O (≈ 1205 cm⁻¹) et P-OC (≈ 1110 cm⁻¹) et aux déformations de la liaison PO-H (≈ 1646 cm⁻¹). [9, 11, 22, 13, 14].

❖ **Domaine de 500-1000 cm⁻¹:**

Après traitement thermique de LDH, un mélange d'oxyde est formé. Aux environ de 660 cm⁻¹, on observe un pic de vibration antisymétrique ν_4 (CO₃²⁻) et Mg-O.

D'autre part; presque toutes les bandes de faible fréquence disparaissent alors que des nouvelles bandes ont été observées aux environ de 660 et 859 cm⁻¹ caractéristiques de la

formation de spinelle (MgAl_2O_4). L'apparition d'un nouveau pic aux environ de 615cm^{-1} est attribuée à l'adsorption du Cu^{2+} sur HDL.

Tableau II.3: Attribution des bandes de vibration pour les différentes phases synthétisées

2900-3700 cm^{-1}	$\text{V}_{\text{sym}}(\text{OH}^-)$	3444
	$\text{V}(\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_3^{2-})$	2867
	$\text{v}(\text{C}-\text{H})$	2962
	$\text{v}(\text{C}-\text{H})_{\text{aliph}}\text{at}$	2927
	$\text{v}(\text{PO}-\text{H})$	2962-2927
1700 1300 cm^{-1}	$\text{v}(\text{H}_2\text{O})$	1629
	$\text{v}(\text{PO}-\text{H})$	1646
	$\text{v}_3(\text{CO}_3^{2-})$	1358
	$\text{V}(\text{P}=\text{O})$	1369
	$\text{V}(\text{P}-\text{OC})$	1205
500- 1000 cm^{-1}	$\text{V}_{\text{déf}}(\text{O}-\text{M})$	859
	$\text{v}_4(\text{CO}_3^{2-})$	660

II.2.3 Mesure texturales:

II.2.3.1 Mesures texturales (méthode BET):

La mesure de la surface spécifique par adsorption d'azote est la méthode la plus fréquemment utilisée pour la caractérisation texturales des matériaux. La surface spécifique des HDL a été déterminée selon la méthode BET (Brunauer, Emmet 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).

De molécule d'azote, donc de dimension moléculaire connue. S'adsorbent à la surface du solide en couche mono moléculaire. En déterminant le nombre de molécules nécessaires pour former la monocouche, on peut accéder à l'aire spécifique S_{BET} (m^2/g) du matériau. Les mesures texturales (les isothermes d'adsorption) sont effectuées à l'aide d'un appareil

CLOUTER SA3100. Avant les mesures, les échantillons ont été dégazés sous vide secondaire pendant 60 minutes à 250°C. Nous avons appliqué la méthode conventionnelle BET avec un pouvoir couvrant de l'azote égal à 16.2°², les isothermes sont obtenues à la température de l'azote liquide. Les surfaces BET ont été calculées dans les domaines (0.05<P/P₀<0.35).

II.2.3.2 Calcul de l'aire spécifique par la méthode BET :

La surface spécifique (m²/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 :

$$\frac{p}{v(p_0 - p)} = \frac{1}{v_m} + \frac{c-1}{v_m c} \times \frac{p}{p_0} \quad (\text{II.10})$$

Avec :

V (cm³/g) : Représente le volume adsorbé la pression relative P/p₀.

V_m(cm³/g) : le volume gazeux nécessaire pour recouvrir toute la surface d'une couche mono moléculaire.

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.

$$c \approx \frac{\exp(E_1 - E_L)}{R \times T} \quad (\text{II.11})$$

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

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 :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N_A \times a_m}{m \times V_m} \quad (\text{II.12})$$

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

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

II.2.3.3 Calcul de l'aire externe par la méthode t-plot (« t » de De Boer):

La méthode t-plot est basée sur le tracé du graphe qui relie la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat fixée par un corps de même nature mais non poreux.

Si l'adsorbant utilisé ne comporte pas de micropores, cette représentation graphique, qui par principe doit être linéaire, passera par l'origine, si par contre le solide étudié est microporeux, la droite coupera l'axe des ordonnées à une valeur du volume adsorbé qui sera directement liée au volume microporeux, alors l'intersection avec l'axe des ordonnées nous permet de déduire la valeur du volume microporeux.

De plus, la pente de cette droite (notée $S(t)$) permettra d'avoir accès directement à la surface externe développée (a_{ext}) c'est-à-dire à une surface externe équivalent à un adsorbant non microporeux par la relation :

Dans le cas du diazote adsorbé à 77 K, $M=28\text{g/mol}$ et $\rho = 0,809\text{g/cm}^3$. la surface externe se calcul donc, à partir de la pente de la droite observée, par la relation :

$$a_{\text{ext}} = 0,0346 * s(t) / \mu\text{mol.g}^{-1}.\text{nm}^{-1} \quad (\text{II.13})$$

Alors par la méthode t-plot, et à partir des graphes représentant la quantité de gaz adsorbée en fonction de l'épaisseur statistique de la couche d'adsorbat, on peut calculer le volume microporeux et la surface externe.

II.2.3.4 Résultat de BET :

Les résultats obtenues, tels que la surface BET (S_{BET}) en m^2/g , la surface spécifique des méso- pores (m^2/g), la surface spécifique des micropores a_m (m^2/g) sont regroupée dans le tableau (II.4).

Les isothermes d'adsorption de N_2 à 77K sur de échantillon d'hydrotalcite calciné et non calciné sont représentées sur la figure (II.6). 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.

Dans le tableau (III-4) 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 (m^3/g).
- ❖ la surface spécifique externe (a_{ext}) en (m^2/g).
- ❖ la surface spécifique des micropores ($a_{\mu p}$) en (m^2/g).
- ❖ le pourcentage des surfaces spécifiques des méso pores (S_{mrso}) en (%).
- ❖ la distance inter lamellaire d_{003} en ($\text{\AA}$).

Tableau II.4:Données expérimentales de surface des échantillons étudiant.

<i>Paramètres</i>	<i>T cal</i>	<i>V_m</i>	<i>C</i>	<i>E₁</i>	<i>S_{BET}</i>	<i>S_{ext}(t-plot)</i>	<i>S_{μp}</i>	<i>S_{més}</i> <i>o</i>	<i>d₀₀₃</i>
<i>Unité</i>	°C	cm ³ /g	-	kJ/mol	m ² /g	m ² /g	m ² /g	%	-
<i>Non cal.</i>	-	7.2	90.8	8,5	31 ,3	31,8	0	100	7,52
<i>Cal.</i>	500	48,2	132,1	8.7	209,8	214,4	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 $\left(\frac{P}{P_0}\right)$ (Figure. II.7). D'après ces figures nous observons des droites linaires 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 (II.4), 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 [4,5]. En effet, nous passons de 31,3 m²/g pour l'échantillon non calcinés à 209,8 m²/g pour l'échantillon calciné,

similaire à celle obtenues par l'auteur. 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 [14,16]

D'après les surfaces externes par la méthode (t-plot), on constate qu'a (t) est supérieur à celles trouvées par la méthode BET. Ceci montre que les aires spécifiques résultent de la contribution des méso pores.

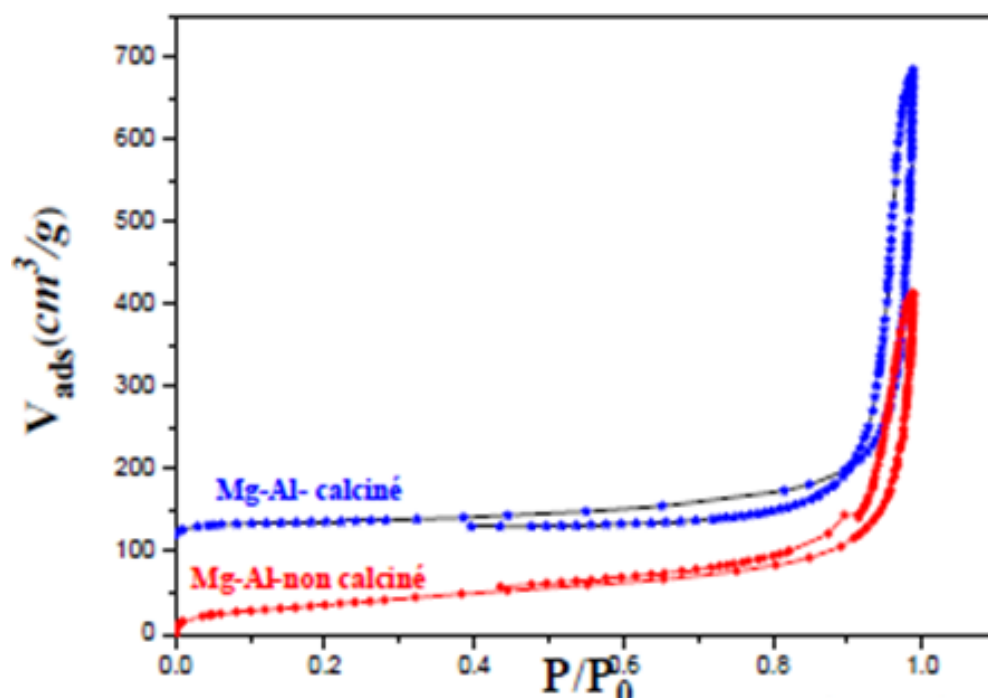


Figure II.6: Isothermes d'adsorption de N₂ à 77K sur la phase Mg₂-Al-CO₃

Avant et après calcination.

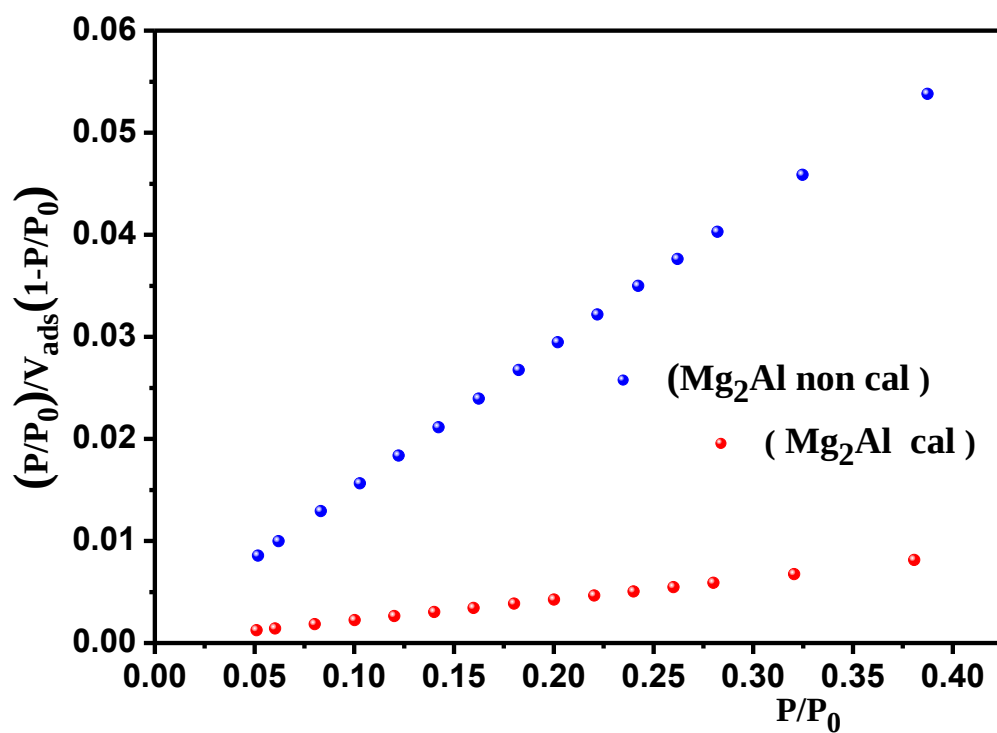


Figure II.7 : Méthode BET pour les phases Mg_2Al-CO_3 et $Mg-Al-cal$.

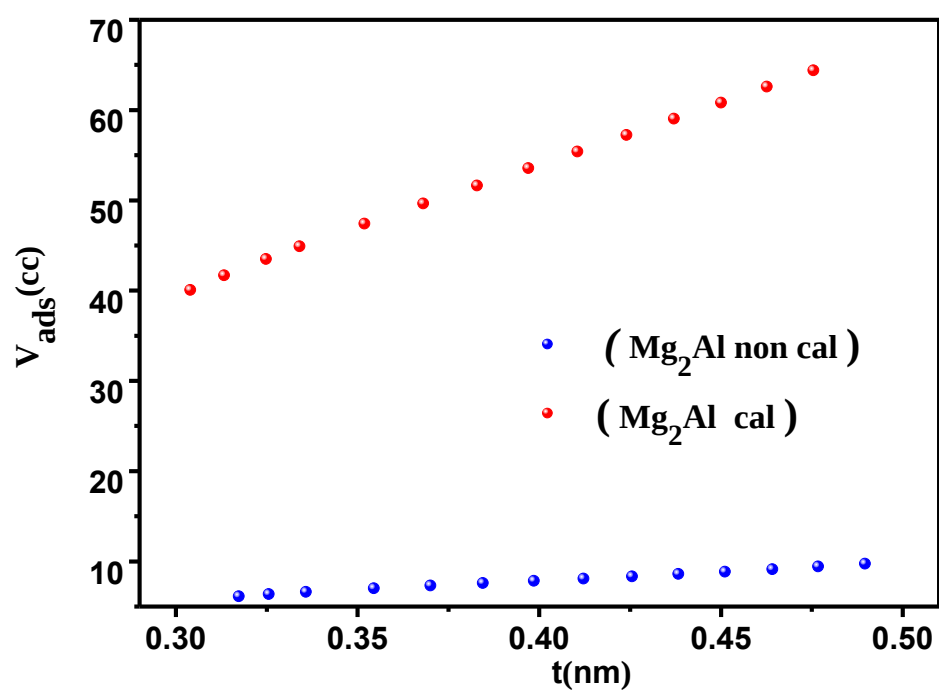


Figure II.8: Méthode T-plot pour les phases Mg_2Al-CO_3 et $Mg-Al-cal$

III. Etude de l'élimination du Cu^+ par sur les oxydes doubles lamellaires (HDL) :

III.1 Protocole expérimental :

Des études bibliographiques ont montré que les hydroxydes doubles lamellaires non calcinés présentent des adsorptions très faibles par rapport aux phases calcinées [1]. 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 inter lamellaire et qui sont difficilement échangeables sont responsables de l'adsorption faible anions D2EHPA 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 , d_p).

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 le paramètre de concentration initiale.

Avant l'étude de ce paramètre, nous avons procédé à l'établissement des courbes d'étalonnage des densités optiques en fonction de la concentration à différentes valeurs de pH variant de 1 jusqu'à 4.5 (voir l'annexe).

III.1.1 Courbe d'étalonnage :

Ces courbes sont représentées sur les figures (III.A₁-III.A₇), elles ont été obtenues en mesurant par spectrophotométrie UV Visible les densités optiques (DO) en fonction des concentrations des solutions aqueuses de CuSO_4 . Les concentrations étudiées ont été choisies dans le domaine allant de 10^{-2} à $8 \times 10^{-2} \text{ M}$.

Les courbes obtenues sont des droites avec des coefficients de corrélation de 0.999. Ces courbes nous permettent de calculer la concentration d'équilibre après l'adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert.

III.1.2 Spectroscopie UV Visible :

Cette technique nous permettant d'étudier l'adsorption de micropolluant par mesure des densités optiques correspondant à chaque concentration. Les analyses ont été effectuées au laboratoire de génie des procédés chimiques (LGPC) sur un spectrophotomètre UV Pharma Spectre 1700 (SHIMADZU) piloté par un ordinateur. Les longueurs d'ondes maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 500 et 900 nm [1].

III.1.3 Calcul des quantités adsorbées.

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de Produit adsorbée exprimée en μmoles , μg ou mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:

$$Q_{ads} = \frac{(C_0 - C_r)}{m} \cdot V \quad (III. 1)$$

Où les paramètres suivants représentent:

- ❖ Q_{ads} : Quantité de polluant par unité de masse de COIM (en $\mu\text{mol.g}^{-1}$, $\mu\text{g.g}^{-1}$ ou mg.g^{-1}),
- ❖ C_0 : Concentration initiale ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1}),
- ❖ C_r : Concentrations résiduelles à l'équilibre ($\mu\text{mol.L}^{-1}$, $\mu\text{g.L}^{-1}$ ou mg.L^{-1}),
- ❖ V : Volume de l'adsorbat (L),
- ❖ m : Masse de l'adsorbant (g),

L'isotherme d'adsorption du produit considéré, est obtenue en traçant la courbe: $Q = f(C_r)$.

III.1.4 Isothermes d'adsorption:

Dans une série d'erlenmeyers de 50ml, on place des masses de 50 mg d'argile modifiée, 50ml 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 1.10^{-2}M jusqu'à 8.10^{-2}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 $Q_{ads}=f(C_e)$

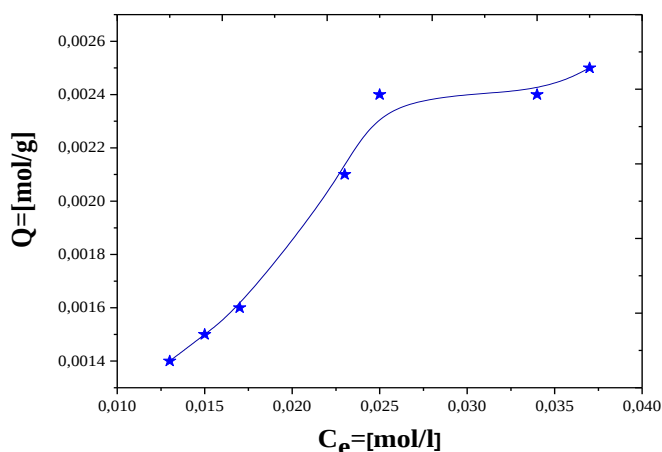


Figure III.1: isotherme d'adsorption du Cu^{2+} sur de phase Mg-Al- argile modifiée Après un temps de contact de 24h à 25°C ; $m=50\text{ mg}$; $V=50\text{ ml}$.

III.1.5 Résultats et discussion:

La figure III.1 représente de l'isotherme d'adsorption de Cu^{2+} sur la phase Mg-Al modifiée.

Les résultats de l'isotherme montre que le surface des HDL- modifiée 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 2.4 mmol/l .

Le mécanisme d'adsorption du Cu^{2+} par LDH-D2EHP⁻ se présente selon la réaction chimique suivante :

III.2 Modélisation des isothermes :

Les différence modélisation utilisées dans cette étude sont parmi les plus couramment utilisées.

Il existe plusieurs modèles d'adsorption, les plus fréquemment rencontrés étant l'isotherme de Langmuir, Freundlich.

Les Isothermes d'adsorption sont modélisées selon le cas, par les modèles classiques de

Langmuir et /ou de, Freundlich avec une bonne corrélation ; les coefficients de corrélation étant en générale de l'ordre de 0.99. Les diverses équation ont proposées en littérature pour décrire les isothermes d'adsorption, les plus utilisées sont les suivantes :

III.2.1 Modèle de Langmuir:

Ce modèle est simple et largement utilisé .IL est basé sur les hypothèses suivantes:

- ❖ L'espèce adsorbée est située sur un site bien défini de l'adsorbant (adsorption localisée chaque site n'est susceptible de fixer qu'une seule espèce adsorbée.
- ❖ L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence des espèces adsorbées sur les sites voisins (surfaces homogènes et pas d'interaction entre espèces adsorbées).

Ce modèle est appliqué à l'adsorption mono moléculaire du soluté à la surface du solide et la quantité adsorbée est donnée par l'équation suivante :

$$Q_{max} = \frac{k_l \cdot Q_{max} \cdot C_e}{1 + k_l C_e} \quad (\text{III. 2})$$

La linéarisation de cette équation par passage aux inverses donne :

$$\frac{C_e}{Q_{max}} = [(1/Q_{max} \times k_l) + (\frac{C_e}{Q_{max}})] \quad (\text{III.3})$$

L'équation ainsi obtenue est celle d'une droite de pente. $1/Q_{max}$

et l'ordonnée à l'origine

ce qui permet de déterminer les deux paramètres caractéristique de l'équilibre : K_l , Q_{max}

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé, R_L [7].

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_l C_e)} \quad (\text{III. 4})$$

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 ($R_L > 1$)

III.2.2 Modèle de Freundlich:

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

$$Q_{ads} = K_f C_e^n \quad (III.5)$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation par changement d'échelle de la relation de Freundlich conduit à l'équation suivante :

$$\text{Log}(Q_{ads}) = \text{Log}(K_f) + n \text{Log}(C_e) \quad (III.6)$$

III.2.3 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 (III.2)

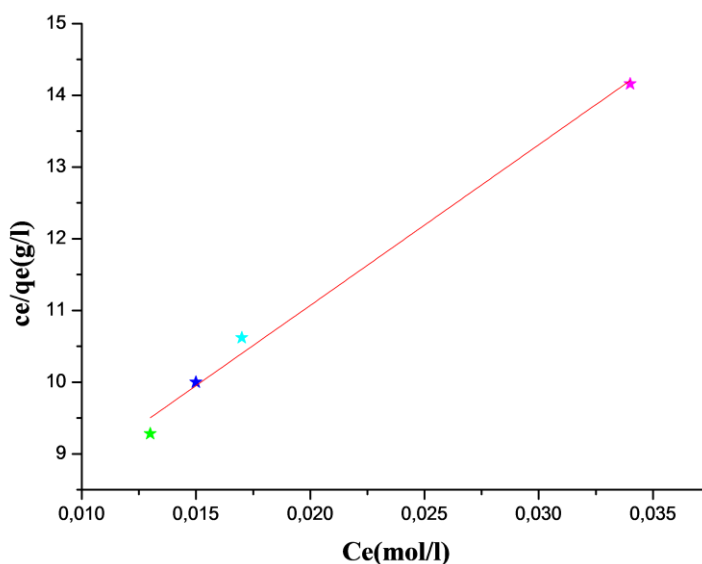


Figure III.2: Transformée linéaire de l'isotherme de Langmuir pour Mg-Al-Cal.

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

Argile	$Q_{\text{ads exp.}}$ (mmol/g)	Q_{max} (mmol/g)	K_1 (l/mmol)	R_1	R_2
Mg-Al- CO_3	2.4	4.4	$3.6 \cdot 10^{-3}$	0.9999	0.978

Langmuir pour chaque isotherme sont donne dans le tableau (III.1) Les paramètre de

L'isotherme est bien représentée par l'équation de Langmuir ou les valeurs de Q_{max}

Sont presque semblables à celles trouvés expérimentalement. Le tableau(III.2) relève aussi une bonne corrélation des données expérimentales avec le modèle de Langmuir

($r^2 > 0.978$). les paramètres d'équilibre R_1 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.

III.2.4 Transformée linéaire de l'équation de Freundlich:

Nous avons aussi testé ce modèle pour représenter les résultats expérimentaux pour le rapport 2, la transformé linéaire de l'équation de Freundlich $\log(Q_{\text{ads}}) = f(\log(C_e))$

et n Permet de déterminer les constants k_f

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (III-18).

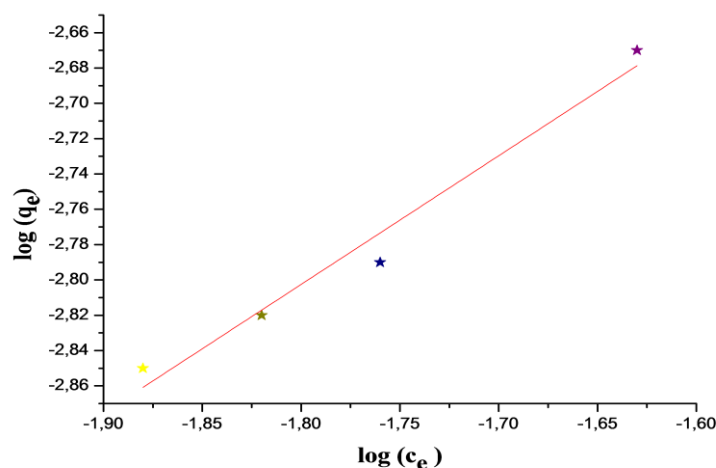


Fig.III.3: Transformée linéaire de l'isotherme de Freundlich pour Mg-Al-Cal.

Les paramètres de Freundlich pour l'isotherme sont donnés dans le tableau (III.2).

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

Argile	n	1/n	K_f (mmol/g)	R^2
Mg-Al-CO ₃	0.72	1.38	0.22	0.923

La valeur de n est 0.72. Ceci montre que la phase étudiée est de bons adsorbants des cations Cu^{2+} .

Les coefficients de corrélations sont de l'ordre 0.923 ce qui révèle que le modèle de Freundlich à une faible représentation des données expérimentales.

Conclusion

Dans cette partie, nous avons synthétisé des HDL de type Mg-Al-CO₃ de rapport 2 par la méthode de coprécipitation. Cet HDL a été caractérisé par différentes techniques (DRX, IR, BET).

La caractérisation par DRX montre que l'espace interfoliaire de l'HDL est de 7.57 Å. La calcination à 500°C détruit la structure cristalline de HDL et par conséquent, l'apparition de nouveaux pics correspondant aux oxydes des métaux. La calcination de l'HDL augmente considérablement les propriétés d'adsorption.

Par l'analyse BET, nous avons obtenu une surface spécifique de l'ordre de 31.3 m²/g pour la phase non calcinée.

Par l'étude spectroscopique IR, nous avons mis en évidence les bandes caractérisant l'espace interfoliaire, le feuillet, les anions CO₃²⁻, OH⁻, et D2EHPA.

L'élimination des anions Cu^{2+} par l'HDL modifiée, nous a permis d'établir l'isotherme d'adsorption. Le teneur à saturation indiquant la quantité maximale de Cu^{2+} susceptible de s'adsorber sur la phase étudiée est 2.4 mmol/g.

References

- [1]: 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 .
- [2]:F.Gomri, Synthèses et caractérisations d'argiles cationiques et anioniques organophiles, Elimination des chlorophénols,(2010), p11,15,19.
- [3] :B.H.Hameed, Equilibrium and Kinitics studies of 2,4,6-trichlorophenol adsorption onto activated clay, Coll and Surf A, Physicochem. Eng. Aspect 307 (2007), p: 45-52.
- [4] S. Al-Asheh, F. Banat, L. Abu-Aitah, Adsorption of phenol using different types of activated bentonites, Separation and Purification Technology 33,(2003), p:1-10.
- [5]:Y. You, H. Zhao, G. F. Vance, Surfactant-enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides, Coll and Surf A: Physicochemical and Engineering Aspects 205, (2002),p: 161-172.
- [6]: YOU.Y.W., Zhao. H.T., &Vance, G. F, Hybrid organic-inorganic derivatives of layered double hydroxides and dodecylbenzenesulfonate : preparation and adsorption characteristic, J. Master . Chem.12, (2002), p:907-912.
- [7]:YOU.Y.W., Zhao. H.T., &Vance, G. F. Removal of arsenic from aqueous solutions by anionic clays ,Env .Tech .22,(2001), p:1447-1457.
- [8] :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.A21 ,(2002),p:217-226.
- [9]:YOU.Y.W., Zhao . H.T., &Vance, G. F& Zhao .H.T Selenium adsorption of Mg-Al and Zn-Al layered double hydroxide , Appl. Clay Sci .20,(2001), p:13-25.
- [10]:Kloprogge, J T.,&Frosi , R.L. Infrared emission spectroscopy study of the thermal transformation of Mg-,Ni, and Co-hydrotacite catalysts. Appl. Cata. A185, (1990), p:61-71.

[11]: Millange), F, Walton, R.I, &Ohare, D.Time –resolved in situ X-Ray Diffraction study of the liquid phase reconstruction of Mg-Al-Carbonate hydrotalcite –like compounds, J. Mater. Chem.10,(2000),p:1713-1720.

[12]: YOU.Y.W., Zhao. H.T., & Vance, G .F. Surfactant –enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxide, Coll.Surf.A205, (2002), p:161-172.

[13]: Kang, M.J., Chum, R.S., Rhee, S.W. &Do, Y. Comparison of portions and behavior of I and TcO_4^- on Mg/Al layered double hydroxide Radio, Chim .Acta .85,(1999), p:75-63.

[14]: Prinitom F., Ghiotti, G., Graffin, P .,&Tichit,D., Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxide with co-precipitation samples, Micro porous and Mesoporous Materials.39,(2000), p:229-247.

[15]:Dupin, J-P., Martinez. H.. Guimon. G., Dumitriu, E.,&Fechete, L., Intercalation compounds of Mg-Al layered double hydroxide with dichlophenac: Different methods of preparation and physico-chemical characterization, Appl. Clay Sci.27,(2004), p:95-106.

[16]: Reichle, W.T., Kang, S.Y.,&Everhardt , D.S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral, J. Cata.101,(1986), p: 352-359.

[17]:Brindley ,G.W. &Kikawa, S. Am. Miner. 64, (1979), p:836.

[18]:Clearfied ,A., Keike. M.N., Colon, J., & Wang, R.C.Intercalation of dodecyl sulphate layered double hydroxide, J. Inclusion Phenom. Mol, Recognit. Chem.11,(1988), p:361-378.

[19]: Miyata, S., Anionic-exchange properties of hydrotalcite –like compound, Clays Clay Miner, 31, (1983), p:305-311.

[20]: Kuma, K., palpawsky , B. Gedilin., & Arrhenius, G, Mixed-valence hydroxides as bio-organic host minerals ; 9th International conference on origins of life , Praga, (1989), p:573.

[21]: Cavani, F., trifiro, F., &Vaccari, A. hydrotalcite –type anionic clay, preparation. properties and application, Cata. Today. 11,(1991), p:173-301.

[22]: Kloprogge, J.T., Warton, D., Hickey, L. & Frost, R.L Infrared and Raman study of interlayer anions CO_3^{-2} , NO_3^- , SO_4^{-2} and ClO_4^- in Mg/Al Hydrotalcite. Amer, Miner.87,(2002), p:623-629.

[23]: Pavan, P. C., Eduardo, L. C., and Valim, J. B., Sorption of Anionic Surfactants on layered double hydroxide, J.Coll.Interf. Sci.229,(2000), p:346-352.

[24]: Kloprogge, J.T., Hickey, L., & Frost, R.L. Synthesis, spectroscopy and characterization of deuterated hydrotalcite, J.Mater.Sci.Lett.21, (2002), p:603-605.

Conclusion générale

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 tensioactif anionique D2EHPA. Cette étude a été réalisée au laboratoire des recherches de l'université d'El-oud.

En premier lieu, nous avons synthétisé d'argile de type $Mg_2-Al-CO_3^{2-}$ par méthode de Co précipitation du sel minéral. La caractérisation par DRX montre de l'espacement inter lamellaire de l'ordre de $7.57\text{\AA}$. Le traitement thermique détruit la structure cristalline, ceci a été confirmé par l'apparition des raies de diffraction caractérisant les oxydes des métaux.

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.

Le traitement thermique, favorise la disparition de certaines bandes de la phase non calcinée et l'apparition d'autres bandes caractérisant la présence des oxydes des métaux.

L'intercalation des anions $D2EHP^-$ sur les HDL, est confirmée par l'apparition des nouvelles bandes à 1369 cm^{-1} et 1205 cm^{-1} ,

Par l'étude L'analyse texturale par la méthode BET nous a permis d'obtenir des surfaces spécifiques de l'ordre de $31.3\text{ m}^2/\text{g}$ pour la phase non calcinée, cette surface spécifique augmente considérablement après traitement thermique allant jusqu'à $209.8\text{ m}^2/\text{g}$. Nous remarquons également que le traitement thermique favorise l'augmentation des aires spécifiques.

L'étude de l'adsorption des anions Cu^{2+} sur LDH modifié, nous a permis d'établir l'isotherme d'adsorption, la quantité maximale de Cu^{2+} susceptible de s'adsorber sur la phase étudiée est 2.4 mmol/g .

L'application des modèles d'adsorption sur les résultats obtenus montrent que le modèle de Langmuir représente bien ces résultats que le modèle de Freundlich.

.

.

ANNEXE

Etude de l'élimination de Cu^{+2} par adsorption

1-courbe d'étalonnage

Tableau A₁ : courbe d'étalonnage pour PH =1

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
DO	0.129	0.258	0.512	0.769	
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

Tableau A₂ : courbe d'étalonnage pour PH =2

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
DO	0.118	0.243	0.449	0.753	0.989
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

Tableau A₂: courbe d'étalonnage pour PH =2.5

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
DO	0.140	0.234	0.449	0.775	0.996
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

Tableau A₃: courbe d'étalonnage pour PH =3

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
DO					
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

Tableau A₄: courbe d'étalonnage pour PH =3.5

C(mol/l)	10^{-2}	2×10^{-2}	4×10^{-2}	6×10^{-2}	8×10^{-2}
DO					
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

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}
DO					
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

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}
DO					
λ_{max} (nm)	810	810	810	810	810

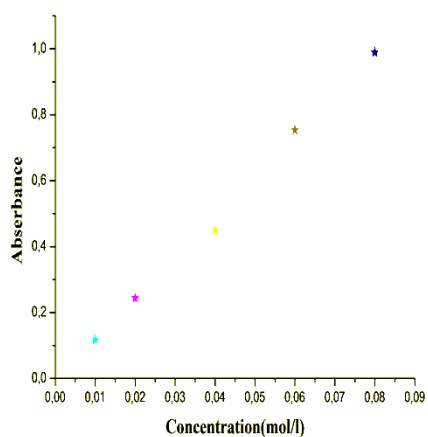


Fig. A2: Courbe d'étalonnage à pH=2.

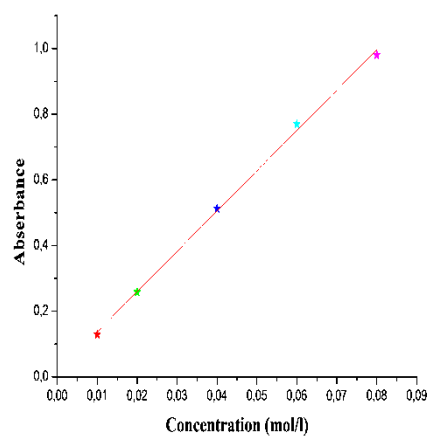


Fig. A1: Courbe d'étalonnage à pH=1.

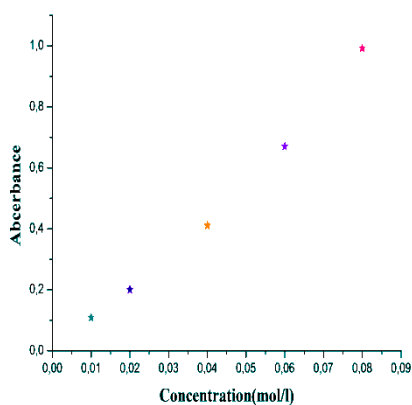


Fig. A4: Courbe d'étalonnage à pH=3.

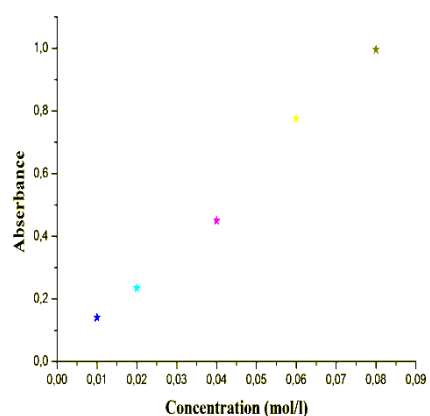


Fig. A3: Courbe d'étalonnage à pH=2.5.

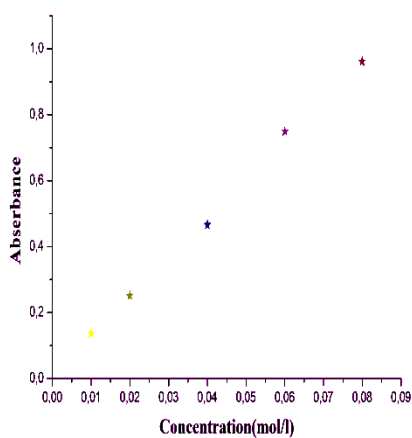


Fig. A6: Courbe d'étalonnage à pH=4.

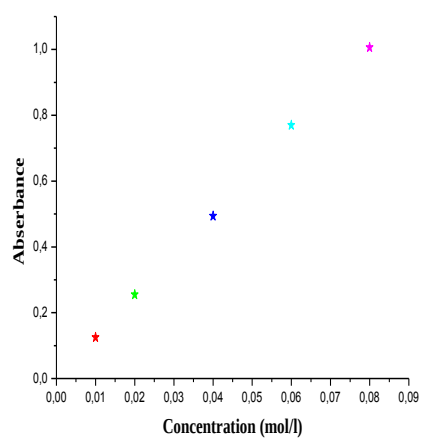


Fig. A5: Courbe d'étalonnage à pH=3,5.

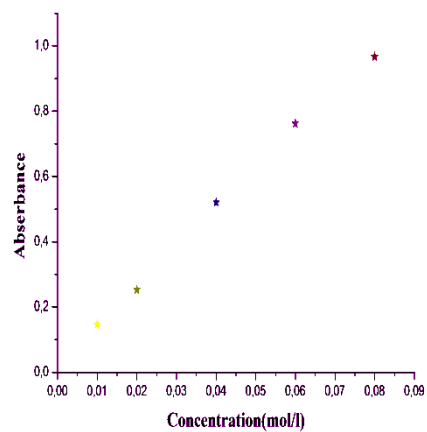


Fig. A7: Courbe d'étalonnage à pH=4,5.

Résumé:

Laprésence des ions Cu^{2+} dans les eaux de surfaces due à l'emplacement des zones industriels proche des rivières, cause des problèmes de santé et d'environnement. La protection les ressources naturelles des eaux nécessite un traitement primordial par développement des nouveaux adsorbants.

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 rayonsX(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 2.4mmol/g.

MotsClés: hydrotalcite ; l'adsorption ; acide di-(2éthylhexyl)phosphorique(D2EHPA) ; isotherme.

ملخص:

وجود ايونات النحاس في المياه السطحية ناتجة عن وجود مناطق صناعية بجوار مجاري مائية يؤدي الى مشاكل صحية وبيئية. مما يتطلب حماية هذه المناطق وذلك بتطوير مركباتامتزاز جديدة. في هذه الدراسةقمنا بتحضير الغضار الأيوني (Mg/Al) بنسبة 2 والذي يتميز بسعة ادمصاص عالية و مساحة نوعية جد معتبرة. إن تقحيم هذه المادة يزيد من هاتين الخاصيتين. ومن خلال هذا العملقمنابتشخيص المادة المنجزة باستخدام العديد من الطرقأهمها الأشعة السينيةX ، الأشعة تحت الحمراء طريقة قياس المساحة النوعية . وقد أظهرت النتائج فعالية هذه المادة في العينة المدروسة من خلال زيادةسعة الادمصاص والتي تقدر ب2,4 mmol/g.

الكلمات المفتاحية: الغضار الأيوني; الادمصاص;ثبوت حراري;حمض ثنائي-2ميثيل هيكسيل فوسفوريك .