

République algérienne démocratique et populaire  
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique  
Université .A. Mira de Bejaia



Faculté de Technologie  
Département de Génie des procédés  
Laboratoire des Procédés Membranaires et Technique de Séparation et de  
Récupération

## Mémoire EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

Domaine : Science et Technologie      Filière : Génie des Procédés  
Spécialité : Génie chimique

Présenté par

Kerboub Ouardia et Boukecha Samira

*Thème*

**Etudes de l'élimination du chrome (VI) par adsorption  
sur les hydroxydes doubles lamellaires synthétisés**

Soutenue le 04/07/2023

Devant le jury composé de :

**Nom et Prénom**  
TIGHZERT Hamid  
HAMAIIDI Nassima  
BELAID Taous  
CHEMACHE Zohra

<b>Grade</b>	
<b>MCA</b>	Université de Bejaia
<b>MCA</b>	Université de Bejaia
<b>MCA</b>	Université de Bejaia
<b>Doctorante</b>	Université de Bejaia

Président
Examinatrice
Encadrant
Co- Encadrant

Année Universitaire: 2022/2023

## *Remerciements*

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le Tout-Puissant de nous avoir donné l'aptitude et la volonté de mener à bien ce travail. Nos remerciements vont également à Mme BELAID Taous pour son encadrement et ses orientations, ainsi qu'à notre co-promotrice, Mme CHEMACHE Zohra, à qui nous sommes reconnaissants pour tous ses conseils et son précieux soutien tout au long de la réalisation de ce modeste travail.

Nous exprimons notre gratitude aux membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail.

Un grand merci à tous ceux qui nous ont aidés à accomplir l'étape pratique de cette étude, en particulier les membres du laboratoire pour leur soutien et leurs encouragements.

Nous souhaitons remercier chaleureusement nos parents pour leur soutien, leur confiance et leurs encouragements constants. Merci pour tout ce que vous avez fait pour nous.

Enfin, nous adressons nos remerciements à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

*Wardia et Samira*

## *Dédicace*

*Je tien à dédie ce modeste travail qui est un mémoire de fin d'étude surtout à mes chères parents ma mère FATIHA et mon père AHCENE qui ont eu confiance en moi et qui par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de faire face aux obstacles de la vie.*

*A Mes très frères (Belaid, Abdelkrim, Brahim, Hamidouche) Et Ma très cher sœur Hayette, A toute ma grande famille et Je n'oublier pas la famille khelouf*

*A tous mes chères amies (Lydia, Massiva, Silia, Kahina, Karim, Mebarka, Teyeb, Fouad), collègues le long de mes études, tous ceux qui me tiennent à cœur Et tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

*A tous mes enseignements durant mon parcours scolaire et universitaire.*

Enfin, tien dédie ce travail à notre encadreur, Taous BELAID, Et Mon Co-encadreur, Zohra CHEMACHE.

Je n'oublier pas ma binôme Samira avec qui j'ai le plaisir de travailler ainsi que toute sa famille.

Grâce auxquelles nous avons pu accomplir ce travail.

*Wardia*

## *Dédicace*

*Je tien à dédie ce modeste travail qui est un mémoire de fin d'étude surtout à mes chères parents ma mère BAHIA et mon père ABDARAHMANE qui ont eu confiance en moi et qui par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont permis de faire face aux obstacles de la vie et qui toujours et elle est courage à tout moment du mont etude.*

*A Mes frères (OMAR ET FAOUZI) Et Ma très chère sœur (DAOUIA, TAOUS, MALAK), A toute ma grande famille. Et Ma petites nièces Ayoub*

*A tous mes chères amies sur tout Lydia qui a toujours courge et mes deux famille BOUKECHA ET DJMAIA, collègues le long de mes études, tous ceux qui me tiennent à cœur Et tous ceux qui m'ont soutenu de près ou de loin.*

*A tous mes enseignements durant mon parcours scolaire et universitaire.*

*Enfin, tien dédie ce travail à notre encadreur, Taous BELAID, Et Mon Co-encadreur, Zohra CHEMACHE.*

*Je n'oublier pas mon très cher binôme Wardia avec qui j'ai le plaisir de travailler ainsi que toute sa famille.*

*Grâce auxquelles nous avons pu accomplir ce travail.*

*Samira*

## Sommaire

<b>Remerciements</b>	
<b>Dédicace</b>	
<b>Sommaire</b>	
<b>Listes des figures</b>	
<b>Listes des tableaux</b>	
<b>Liste des abréviations</b>	
<b>Introduction générale</b>	01
<b>Références bibliographiques</b>	

### **CHAPITRE I : GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS**

<b>I.1. Introduction</b>	04
<b>I.2. Définition de métaux lourds (ML)</b>	04
<b>I.3. Classification des métaux lourds</b>	05
<b>I.3.1. Les éléments traces essentiels</b>	05
<b>I.3.2. Les éléments traces non essentiels ou toxiques</b>	05
<b>I.4. Sources d'émission</b>	05
<b>I.4.1. Les sources agricoles</b>	06
<b>I.4.2. Les sources industrielles</b>	06
<b>I.4.3. Les sources naturelles</b>	06
<b>I.5. Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement</b>	08
<b>I.5.1. Effet sur la santé</b>	08
<b>I.5.2. Effet sur l'environnement</b>	08
<b>I.6. Toxicité des métaux lourds</b>	08
<b>I.7. les normes de rejets</b>	09
<b>I.8. le Chrome</b>	10
<b>I.8.1. Définition du chrome</b>	10

<b>I.8.2.</b> Histoire de l'utilisation du chrome	11
<b>I.8.3.</b> Les composés du chrome	11
<b>I.8.3.1.</b> Le chrome trivalent Cr(III)	11
<b>I.8.3.2.</b> Le chrome hexavalent Cr(VI)	12
<b>I.8.4.</b> Toxicité du chrome	12
<b>a.</b> Effet du chrome sur la santé humaine	12
<b>b.</b> Effet du chrome sur l'environnement	13
<b>I.8.5.</b> Domaines d'application du chrome (VI)	13
<b>I.8.6.</b> Règlementations	13
<b>I.9.</b> Technique d'élimination du chrome (VI)	14
<b>I.9.1.</b> Procédés membranaires	14
<b>I.9.2.</b> Procédés biologiques	15
<b>I.9.2.1.</b> Bio-réduction par les bactéries et les champignons	15
<b>I.9.2.1.</b> Biosorption et Bioremédiation	16
<b>I.9.3.</b> Procédés de transfert liquide-solide	16
Conclusion	17
Références biobibliographiques	

## **CHAPITRE II : PHENOMENE D'ADSORPTION**

<b>II.1.</b> Introduction	18
<b>II.2.</b> Définition d'adsorption	18
<b>II.3.</b> Types d'adsorption	19
<b>II.3.1.</b> Adsorption physique (physorption)	19
<b>II.3.2.</b> Adsorption chimique (chimisorption)	19
<b>II.4.</b> Equilibre d'adsorption	20
<b>II.5.</b> Cinétique d'adsorption	20

<b>II.5.1.</b> Le modèle du pseudo-premier ordre (PPO)	21
<b>II.5.2.</b> Le modèle du pseudo-second- ordre (PSO)	21
<b>II.6.</b> Isotherme d'adsorption	22
<b>II.6.1.</b> Types des isothermes d'adsorption	22
<b>II.6. 2.</b> Modèles d'isothermes d'adsorption	23
<b>II.6.2.1.</b> Le modèle de Langmuir	24
<b>II.6.2.2.</b> Modèle de Freundlich	25
<b>II.7.</b> Les facteurs influents sur l'adsorption	26
<b>II.7.1.</b> La masse de l'adsorbant	26
<b>II.7.2.</b> La vitesse d'agitation	26
<b>II.7.3.</b> Le temps de contact	26
<b>II.7.4.</b> La nature de l'adsorbant	26
<b>II.7.5.</b> La température	27
<b>II.7.6.</b> Le PH.	27
<b>II.7.7.</b> Nature de l'adsorbât	27
<b>II.8.</b> Etude thermodynamique de l'adsorption	27
<b>II.9.</b> Principaux types d'adsorbants	28
<b>II.9.1.</b> Le charbon actif	28
<b>II.9.2.</b> Les Zéolithes	29
<b>II.9.3.</b> Les Argiles	30
<b>II.9.4.</b> Gel de silice	30
<b>II.9.5.</b> Les alumines activées	30
Conclusion	31
Références biobibliographiques	

**CHAPITRE III : METHODES DE SYNTHESE DES HYDROXYDES DOUBLE  
LAMELLAIRES**

<b>III.1.</b> Introduction	32
<b>III.2.</b> Historique de la découverte des HDL	32
<b>III.3.</b> Formule et description structurale des HDL	33
<b>III.3.1.</b> Nature des cations M(II) et M(III)	35
<b>III.3.2.</b> Les paramètres de maille	36
<b>III.3.3.</b> Nature des anions interlamellaires	36
<b>III.4.</b> Propriétés des HDL	37
<b>III.4.1.</b> Capacité d'échange anionique (CEA)	37
<b>III.4.2.</b> La surface spécifique	37
<b>III.4.3.</b> Calcination	38
<b>III.4.4.</b> Reconstruction	38
<b>III.5.</b> Méthodes de synthèses des HDL	39
<b>III.5.1.</b> Méthode de coprécipitation	39
<b>III.5.2.</b> Echange anionique.	40
<b>III.5.3.</b> Reconstruction	42
<b>III.6.</b> Applications des HDLs	42
<b>III.6.1.</b> Catalyseurs, précurseurs de catalyseur, support de catalyseurs	43
<b>III.6.2.</b> Applications médicales	44
<b>III.6.3.</b> Applications pharmaceutiques	44
<b>III.6.4.</b> Applications électrochimiques	44
<b>III.6.5.</b> Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption	44
<b>III.7.</b> Limites de leur application	45
Références biobibliographiques	



**CHAPITRE IV : MATERIELS ET METHODES**

<b>IV.1.</b> Introduction	47
<b>IV.2.</b> Les produits utilisés	47
<b>IV.3.</b> Préparation des solutions	48
<b>IV.3.1.</b> Préparation de la solution mère de Cr(VI) à 100 ppm	48
<b>IV.3.2.</b> Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage	49
<b>IV.3.3.</b> Courbe d'étalonnage	49
<b>IV.3.4.</b> Méthode de dosage du Cr(VI)	50
<b>IV.4.</b> Appareillage analytique	50
<b>IV.4.1.</b> pH mètre	50
<b>IV.4.2.</b> Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible	50
<b>IV.5.</b> Méthode de synthèse des matériaux	52
<b>IV.5.1.</b> Conditions de la synthèse	52
<b>IV.5.2.</b> Préparation de phases chlorurées (Mg-Fe-Al-Cl)	52
<b>IV.5.3.</b> Préparation de la phase HDLC (Mg-Fe-Al-Cl) calcinée	53
<b>IV.6.</b> Caractérisation chimique de l'adsorbant utilisé	56
<b>IV.6.1.</b> Détermination du pH Charge Point Nulle (pHPCN)	56
<b>IV.6.2.</b> Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)	57
<b>IV.7.</b> Adsorption du chrome hexavalent sur l'hydroxyde double lamellaire préparé	58
<b>IV.7.1.</b> Procédure expérimentale	58
<b>IV.7.2.</b> Calcul de la quantité adsorbée	59
<b>IV.7.3.</b> Rendement d'adsorption	59
Références biobibliographiques	

**Chapitre V : LES RESULTATS ET DISCUSSION**

<b>V.1.</b> Introduction	60
<b>V.2.</b> Caractérisation physique-chimique de matériau hydroxyde double lamellaire	60
<b>V.2.1.</b> Le pH de Point de charge nulle ( $pH_{PZC}$ )	60
<b>V.2.2.</b> Spectroscopie Infra Rouge a Transformée de Fourier (IRTF)	61
<b>V.3.</b> Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du chrome (VI)	63
<b>V.3.1.</b> Influence du temps de contact	64
<b>V.3.2.</b> Effet du pH sur l'adsorption du chrome (Cr)	65
<b>V.3.3.</b> Effet de la masse du support	66
<b>V.3.4.</b> Effet de la concentration initiale de l'adsorbat (Cr(VI))	68
<b>V.3.5.</b> Effet de la température	69
<b>V.3.6.</b> Effet de la vitesse d'agitation	71
<b>V.4.</b> Estimation des paramètres thermodynamiques	73
<b>V.5.</b> Modélisation de la cinétique d'adsorption	74
<b>V.6.</b> Isotherme d'adsorption	76
<b>V.6.1.</b> Type d'isotherme adsorption	76
<b>V.6.2.</b> Modélisation des isothermes d'adsorption	<b>77</b>
<b>V.6.2.1.</b> Application de modèle de Langmuir	77
<b>V.6.2.2.</b> Application de modèle de Freundlich	79
Références biobibliographiques	

**Listes des figures**

<b>Figure (I.1)</b>	Paramètre de pollution de l'eau	4
<b>Figure (I.2)</b>	Origine des métaux lourds dans le sol	7
<b>Figure (I.3)</b>	Aspect du chrome	11
<b>Figure (I.4)</b>	Schéma d'une membrane sélective	15
<b>Figure (II.1)</b>	Schéma du processus d'adsorption	18
<b>Figure (II.2)</b>	Schéma de <b>(a)</b> physisorption et <b>(b)</b> chimisorption	20
<b>Figure (II.3)</b>	Les différents types d'isothermes d'adsorption	23
<b>Figure (II.4)</b>	Différentes formes de charbon actif	29
<b>Figure (II.5)</b>	Exemples de Zéolithes	29
<b>Figure (II.6)</b>	Exemple d'échantillons Gel de silice	30
<b>Figure (II.7)</b>	Billes d'alumines activées	31
<b>Figure (III.1)</b>	Hydrotalcite	33
<b>Figure (III.2)</b>	Représentation de la structure de matériaux de type HDL d'après A. de Roy et coll	34
<b>Figure (III.3)</b>	Les paramètres de maille d'un HDL	36
<b>Figure (III.4)</b>	Principe de la reconstruction	38
<b>Figure (III.5)</b>	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL	39
<b>Figure (III.6)</b>	Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL	40
<b>Figure (III.7)</b>	Représentation schématique de la méthode d'échange	42
<b>Figure (III.8)</b>	Domaines d'application des HDL	43
<b>Figure (IV.1)</b>	Les étalons préparés pour la courbe d'étalonnage	49
<b>Figure (IV.2)</b>	Courbe d'étalonnage du chrome (VI).	50
<b>Figure (IV.3)</b>	Spectromètre UV-visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.	51
<b>Figure (IV.4)</b>	Le montage utilisé pour la méthode de Co-précipitation	53
<b>Figure (IV.5)</b>	Organigramme de synthèse du matériau hydrotalcite et de son produit calciné.	55
<b>Figure (IV.6)</b>	Les étapes de préparation de l'adsorbant	56
<b>Figure (IV.7)</b>	Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.	58

<b>Figure (IV.8)</b>	Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch	59
<b>Figure (V.1)</b>	Le $pH_{PCN}$ de l'hydroxyde double lamellaire préparé (La matrice Mg-Fe-Al-Cl)	61
<b>Figure (V.2)</b>	Spectre Infra Rouge de la matrice Fe-Mg-Al non calciné (a) et Fe-Mg-Al calciné (b).	62
<b>Figure (V.3)</b>	Evolution du rendement d'adsorption du chrome hexavalent par la matrice Fe-Mg-Al-Cl en fonction du temps de contact à différents $pH_i$ de la phase aqueuse. $m=0,1g$ ; $W=250$ tr/min;	65
<b>Figure (V.4)</b>	Variation du rendement d'adsorption en fonction de $pH_i$ . $m=0,1g$ ; $[Cr(VI)]=10ppm$ ; $W=250$ tr/min; $T=25^{\circ}C$ et $t=240$ min	66
<b>Figure (V.5)</b>	Variation du rendement d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. $pH_i = 1,5$ ; $[Cr] = 10ppm$ ; $W=250$ tr/min.	67
<b>Figure (V.6)</b>	Effet de la masse de la matrice synthétisée Fe-Mg-Al-Cl sur le rendement d'adsorption de Cr(VI).	68
<b>Figure (V.7)</b>	Influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du chrome (VI) par Fe-Mg-Al-Cl. $pH_i = 1,5$ ; $W=250$ tr/min, $T=25^{\circ}C$ et $t=240$ min	69
<b>Figure (V.8)</b>	Effet de la concentration initiale du chrome sur le pourcentage d'adsorption du chrome (VI) par l'HDL synthétisé. $m=0,2g$ ; $w=250$ tr/min; $pH_i=1,5$ et $T=25^{\circ}C$ .	69
<b>Figure (V.9)</b>	Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes températures. $pH_i = 1,5$ ; $[Cr(VI)] = 10ppm$ ; $m=0,1g$ et $t=240$ min.	70
<b>Figure (V.10)</b>	Effet de la température sur l'adsorption de chrome sur Mg-Fe-Al-Cl. $m=0,1g$ ; $[Cr(VI)]=10ppm$ ; $W=250$ tr/min; $pH_i=1,5$ .	71
<b>Figure (V.11)</b>	Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation. $pH_i = 1,5$ ; $[Cr(VI)] = 10ppm$ ; $m=0,1g$ ; $T=25^{\circ}C$ et $t=240$ min.	72
<b>Figure (V.12)</b>	Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du chrome sur l'HDL. $m=0,1g$ ; $pH_i = 1,5$ ; $[Cr(VI)] = 10ppm$ ; $T=25^{\circ}C$ et $t=240$ min.	72
<b>Figure (V.13)</b>	Variation de $\ln K_C$ en fonction de $1/T$ .	73
<b>Figure (V.14)</b>	Représentation graphique d'une cinétique du premier ordre	75
<b>Figure (V.15)</b>	Représentation graphique d'une cinétique du deuxième ordre	75
<b>Figure (V.16)</b>	Isothermes d'adsorption du chrome hexavalent par le HDL synthétisé.	77

## Sommaire

---

<b>Figure (V.17)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir	78
<b>Figure (V.18)</b>	Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.	80

## Listes des tableaux

<b>Tableau (I.1)</b>	Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement	7
<b>Tableau (I.2)</b>	Effets courants de quelques métaux lourds sur la santé humaine	9
<b>Tableau (I.3)</b>	Limites admissibles des métaux lourds dans l'eau potable	9
<b>Tableau (I.4)</b>	Propriétés physico- chimiques du chrome	10
<b>Tableau (II.1)</b>	Caractéristiques des principaux adsorbants industriels	31
<b>Tableau (III.1)</b>	Rayons ioniques de quelques cations utilisés dans l'élaboration des HDL	35
<b>Tableau (III.2)</b>	Valeur de c en fonction de l'anion de compensation.	37
<b>Tableau (IV.1)</b>	Caractéristiques physico- chimiques des produits utilisés.	48
<b>Tableau (V.1)</b>	Attribution des bandes de vibrations pour la matrice Fe-Mg-Al-Cl	63
<b>Tableau (V.2)</b>	Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du chrome (VI) sur Fe-Mg-Al-Cl à différentes températures	74
<b>Tableau (V.3)</b>	Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre	76

## Liste des abréviations

<b>ML</b>	Métaux lourds
<b>Cr</b>	Chrome
<b>Cr (III)</b>	Chrome trivalent
<b>Cr (VI)</b>	Chrome hexavalent
<b>Cr T</b>	Chrome total
<b>US-EPA</b>	L'US-Environmental Protection Agency
<b>MCL</b>	Maximal de contaminant
<b>PDO</b>	Modèle du Pseudo-Deuxieme Ordre
<b>PPO</b>	Modèle du Pseudo-Premier Ordre
<b><math>q_e</math></b>	Quantté adsorbée à l'équilibre
<b><math>q_t</math></b>	Quantité adsorbée à l'instant t
<b><math>K_1</math></b>	La constante de vitesse
<b>t</b>	Temps de contact
<b>pH<sub>PzC</sub></b>	pH charge point zéro
<b>IRTF</b>	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
<b><math>\lambda_{max}</math></b>	longueur d'onde
<b>HDL</b>	Hydroxydes Double Lamellaires
<b>CEA</b>	Capacité d'échange anionique

### Introduction générale

La forte croissance de la population mondiale et l'industrialisation accélérée causent plusieurs problèmes environnementaux graves. La pollution de l'environnement est une des principales préoccupations dans tous les pays du monde. Elle affecte non seulement les pays en développement, mais aussi les pays développés. La pollution a de nombreuses formes, l'air que nous respirons, l'eau que nous buvons, le terrain que nous cultivons, nos denrées alimentaires et même le bruit que nous entendons tous les jours, tout cela contribue aux problèmes de santé et à la baisse de la qualité de vie. Les causes de la pollution se sont étendues; celle-ci est devenue plus massive, plus variée, plus insidieuse. Parmi toutes les pollutions environnementales, la pollution de l'eau est un sujet de grande préoccupation. De toutes les ressources renouvelables de la planète, l'eau douce est celle dont le manque est le plus implacable pour l'humanité. Collecteur de pollution difficile à purifier, chère à transporter, impossible à remplacer, l'eau est indispensable à la vie elle-même.

Les principaux responsables de la pollution des ressources en eau sont les unités industrielles (textile, acier, huile, tanneries, conserveries, raffineries, mines, unités de production d'engrais, unités de production de détergents, unités de galvanoplastie et sucreries). Parmi les polluants rejetés par les unités industrielles, les métaux lourds constituent une menace grave pour la société humaine. Ainsi, la pollution des eaux par les métaux lourds suscite actuellement une grande inquiétude quant à la qualité de l'eau et de l'environnement. Ce fait conduit à recourir à des critères plus adaptés pour la protection des populations exposées à une contamination par ces espèces métalliques, donc il est important de rechercher des moyens d'épuration sévères des eaux usées industrielles avant leur rejet dans le milieu naturel [1].

Le procédé de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. En effet, les procédés mis en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, tels que l'adsorption, la précipitation, l'électrolyse, l'échange d'ions, la coagulation ou les procédés d'oxydation. Parmi ces méthodes, l'adsorption est l'un des procédés le plus utilisé dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. Par exemple, elle s'est avérée très simple et efficace pour l'élimination de certains métaux lourds véhiculés par certains effluents industriels [2].



Dans ce sens, des recherches se focalisent sur l'élaboration de nouveaux matériaux aux propriétés performantes et sélectives d'adsorption ou de dégradation catalytiques de ces polluants. Les hydroxydes doubles lamellaires constituent une famille de matériaux présentant une alternative avec de fortes potentialités d'application environnementale [3] de par leurs propriétés uniques d'échangeurs d'anions, leurs capacités élevées d'adsorption de polluants aussi bien d'origine organique que minérale, leurs propriétés de catalyseurs, de supports ou de précurseurs de catalyseurs [4, 5]. Dans ces différentes applications, la texturation des matériaux joue un rôle déterminant car elle garantit la diffusion intrastructurale des polluants et des produits de dégradation et l'accessibilité aux sites actifs, sites d'adsorption, d'échange ou catalytique.

L'objectif principal de ce travail est d'utiliser un matériau HDL en poudre à l'état brute ou calciné pour l'adsorption du chrome hexavalent à partir des solutions aqueuses. L'effet des paramètres opératoires tels que la concentration initiale en Cr(VI), la masse, le pH, la température ont été étudiés, les résultats expérimentaux ont été analysés pour étudier l'équilibre du processus d'adsorption du chrome sur le matériau Fe-Mg-Al-Cl synthétisé au laboratoire et son produit calciné.

Notre travail s'organise en cinq chapitres, décrits comme suit :

Le premier chapitre est consacré à une étude bibliographique sur les métaux lourds. Il examine leur définition, leurs sources de contamination, leurs effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine, ainsi que les réglementations mises en place pour les contrôler. Une compréhension approfondie de la nature et des caractéristiques des métaux lourds est essentielle pour évaluer leur impact environnemental et concevoir des méthodes d'adsorption appropriées

Le deuxième chapitre s'est focalisé sur le phénomène d'adsorption, qui constitue la base du processus de décontamination des métaux lourds. Il examine les principaux mécanismes d'adsorption, tels que l'adsorption physique et chimique, les forces intermoléculaires et les équilibres de masse. Ce chapitre explore également les facteurs qui influencent l'efficacité de l'adsorption, tels que le pH, la concentration des métaux lourds, la température et la masse et la vitesse d'agitation des matériaux adsorbants.

Le troisième chapitre est dédié aux hydroxydes doubles lamellaires (HDL), qui sont des composés inorganiques présentant une structure en couches. Ce chapitre explore en détail les caractéristiques des HDL, leurs propriétés chimiques et leur capacité à adsorber les métaux lourds.

Le quatrième chapitre se concentre sur les méthodes et le matériel utilisé dans cette étude. Il présente les techniques expérimentales employées pour synthétiser les HDL, caractériser leur structure et évaluer leur performance d'adsorption. Ce chapitre décrit également les procédures de préparation des échantillons, les équipements analytiques utilisés et les paramètres expérimentaux pertinents.

Le dernier chapitre porte sur les résultats et les discussions. Il présente les données expérimentales obtenues lors des tests d'adsorption du chrome hexavalent en utilisant les HDL. Les résultats sont analysés et interprétés pour évaluer l'efficacité d'adsorption des HDL, identifier les tendances et les comportements observés, et discuter des facteurs influençant les performances d'adsorption.

Ce travail a été clôturé par une conclusion générale qui a souligné les grandes lignes des résultats obtenus ainsi que quelques perspectives à réaliser.

## Références bibliographiques

- [1]:**Smith, J., Johnson, A., & Davis, R.** Utilization of Layered Hydroxides in Heavy Metal Adsorption: A Comprehensive Review. *Environmental Science and Technology*, 46(3), 120-135. (2022).
- [2]:**Alloway, B.J.** Heavy Metals in Soils: Trace Metals and Metalloids in Soils and their Bioavailability, Springer, (2013).
- [3]:**Li, Y., Wang, S., Zhang, X., Wei, J., Xu, C., & Li, R.** Adsorption of Heavy Metals from Aqueous Solutions by Amine-Functionalized Mesoporous Silica, *Journal of Environmental Sciences*, 26, N4, P725-732, (2014).
- [4]:**Natarajan, S., Al-Jabri, H. M., & Maharaja,** Water Research D Layered Double Hydroxides (LDH) for Removing Toxic Anions from Aqueous Solutions. 45, 2, P535-542, (2011).
- [5]:**Sari, A. Tuzen, M., & Soylak, M ,** Biosorption of Cd(II) and Pb(II) from Aqueous Solution by Moss (*Hylocomium splendens*) Biomass: Equilibrium, Kinetic and Thermodynamic Studies , *Chemical Engineering Journal* , 144,N 1,P 1-9 , (2008) .

# **Chapitre I :**

**Généralités sur les métaux lourds**

### I.1.Introduction

Les métaux lourds (ML) sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement. A l'état de traces, ils sont nécessaires voir indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement.

Les métaux lourds présentent des risques différents en raison de leurs propriétés chimiques, physico-chimiques et biologiques. Leur toxicité varie et leur impact sur l'environnement diffère également [1].



Figure (I.1): Paramètre de pollution de l'eau [2].

### I.2.La définition de métaux lourds (ML)

L'utilisation de terme «métaux lourds» ne fait pas référence à une gamme de concentration donnée, mais d'un point de vue purement physique à une propriété intrinsèque des éléments: la densité; les éléments métalliques naturels, métaux ou dans certaines cas métalloïdes (environ 65 éléments) caractérisés par une forte la masse volumique supérieure  $5\text{g}/\text{Cm}^3$  [3]. D'un point de vue chimique, les éléments de la classification périodique formant des cations sen solution sont des métaux.

D'un point de vue biologique, on en distingue deux types en fonction de leurs effets physiologiques et toxiques: métaux essentiels et métaux toxiques.

Les métaux essentiels sont des éléments indispensables, à l'état de trace, pour de nombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faibles dans les tissus

biologiques. Certaines peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasse un certain seuil. C'est le cas du cuivre (Cu), du nickel (Ni), du zinc (Zn) et du fer (Fe).

Les métaux toxiques ont un caractère polluant avec des effets toxiques pour les organismes vivants même à faible concentration. Ils n'ont aucun effet bénéfique connu pour la cellule. C'est le cas du mercure (Hg), du plomb (Pb), du cadmium (Cd) et du chrome (Cr(VI)) [4].

### **I.3. Classification des métaux lourds**

La théorie de Pearson [5] permet de classer les métaux en fonction de leur affinité et de leur capacité à former des liaisons, soit avec l'oxygène (Classe A), soit avec des ligands contenant de l'azote ou du soufre (Classe B). Il existe également une classe intermédiaire (borderline) qui présente des caractéristiques propres aux deux classes. Cette classification est davantage liée à la capacité des métaux à traverser les membranes cellulaires, à être stockés dans des granules de détoxification ou à former des complexes avec des protéines fixatrices de métaux.

#### **I.3.1. Les éléments traces essentiels**

Certains oligo-éléments, tels que le cuivre, le zinc et le fer, sont essentiels aux processus cellulaires, mais se trouvent en quantités très faibles dans les tissus biologiques. Ils jouent des rôles importants dans le métabolisme et les réactions enzymatiques. Cependant, des concentrations excessives de ces oligo-éléments peuvent être toxiques. Par exemple, le zinc est impliqué dans de nombreuses réactions enzymatiques et est essentiel pour le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides. Il est donc crucial de maintenir un équilibre approprié de ces oligo-éléments pour assurer un fonctionnement optimal des processus biologiques. [6,7].

#### **I.3.2. Les éléments traces non essentiels ou toxiques**

Les métaux tels que le plomb (Pb), le mercure (Hg) et le cadmium (Cd) ont un caractère polluant et peuvent avoir des effets toxiques sur les organismes vivants, même à de faibles concentrations. Leur présence dans l'environnement peut causer des dommages à la santé humaine et à la biodiversité. Ces métaux ne sont généralement pas bénéfiques pour les cellules et peuvent entraîner divers problèmes de santé, tels que des troubles neurologiques, des maladies rénales et des altérations du système immunitaire [8].

### **I.4. Sources d'émissions**

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent de sources naturelles, de sources agricoles et industrielles. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans l'eau douce, soit

d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Parmi les importantes sources naturelles, citons l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies de forêts [9].

#### **I.4.1. Les sources agricoles**

L'agriculture englobe les activités liées à la production de denrées alimentaires, de fibres et d'autres ressources végétales et animales. Elle comprend la culture des plantes, l'élevage du bétail, la gestion des sols et l'utilisation de techniques agricoles pour maximiser les rendements. Les agriculteurs cultivent une variété de cultures et élèvent du bétail pour fournir de la nourriture et d'autres produits essentiels à la population mondiale. L'agriculture moderne intègre des technologies avancées pour améliorer l'efficacité et la durabilité des exploitations agricoles [10].

Les sources de pollution agricole comprennent à la fois les pratiques liées aux cultures (utilisation de pesticides et d'engrais) et à l'élevage (lisier et purins). Il convient de noter que la pollution agricole présente une particularité, car elle atteint les stations de traitement des eaux usées de manière indirecte. Cela se produit notamment lorsque les engrais et les pesticides passent d'abord à travers les milieux naturels tels que les nappes phréatiques et les rivières [5].

#### **I.4.2. Les sources industrielles**

La pollution atmosphérique résulte des activités industrielles (rejets d'usine) et urbaines (gaz d'échappement, etc...). Il faut distinguer les apports diffus aériens d'origine lointaine des apports massifs localisés d'origine proche. Dans les apports diffus sont classés les poussières et aérosols provenant des chauffages ainsi que des moteurs d'automobiles. Les apports massifs localisés résultent d'apports anthropiques accidentels liés aux activités industrielles sans protection efficace contre la dispersion dans l'environnement.

La pollution industrielle provenant des usines de production de l'activité humaine tels que les matières organiques et graisses (industries agro-alimentaires), les produits chimiques divers (industries chimiques), les matières radioactives (centrales nucléaires, traitement des déchets radioactifs) et la métallurgie. Les déchets miniers et les terrils industriels sont une source particulièrement importante de pollution par le zinc, le plomb et le cadmium [5].

#### **I.4.3. Les sources naturelles**

Les métaux lourds sont présents naturellement dans les roches, ils sont libérés lors de l'altération de celles-ci pour constituer le fond géochimique [11]. La concentration naturelle de ces métaux lourds dans les sols varie selon la nature de la roche, sa localisation et son âge [12].

Le rôle des pratiques industrielles et agricoles dans la contamination des sols doit être pris en compte: cela concerne une grande partie du territoire. Leur accumulation et leur transfert constituent donc un risque pour la santé humaine via la contamination de la chaîne alimentaire, mais aussi pour le milieu naturel dans son ensemble.

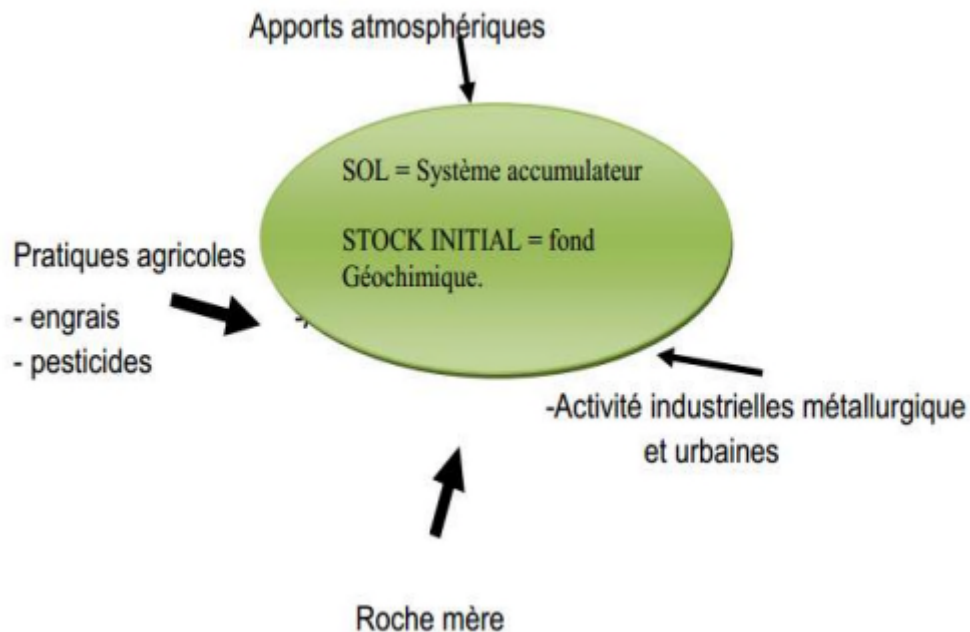


Figure (I.2) : Origine des métaux lourds dans le sol [11].

Tableau (I.1): Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement [5].

Utilisations	Métaux
Batteries et autres appareils électriques	Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Ni,
Pigments et peintures	Ti, Cd, Hg, Pb, Zn, Mn, Sn, Cr, Al, As, Cu, Fe
Alliages et soudures	Cd, As, Pb, Zn, Mn, Sn, Ni, Cu
Biocides (pesticides, herbicides)	As, Hg, Pb, Cu, Sn, Zn, Mn
Agents de catalyse	Ni, Hg, Pb, Cu, Sn
Verre	As, Sn, Mn
Engrais	Cd, Hg, Pb, Al, As, Cr, Cu, Mn, Ni, Zn
Matières plastiques	Cd, Sn, Pb
Produits dentaires et cosmétiques	Sn, Hg
Textiles	Cr, Fe, Al
Raffineries	Ni, V, Pb, Fe, Mn, Zn



Carburants	Ni, Hg, Cu, Fe, Mn, Pb, Cd
------------	----------------------------

### **I.5.Effet des métaux lourds sur la santé et l'environnement**

Les métaux lourds sont des éléments chimiques caractérisés par leur densité élevée et leur toxicité potentiellement dangereuse pour les êtres vivants. Ils peuvent se trouver naturellement dans l'environnement ou être introduits par les activités humaines telles que l'industrie, l'agriculture et la production d'énergie.

#### **I.5.1.Effet sur la santé**

Le chrome (VI) présente divers impacts sur la santé lorsqu'il est présent dans les produits en cuir. Il peut provoquer des réactions allergiques, telles que des éruptions cutanées, chez les personnes qui y sont sensibles. L'inhalation du chrome (VI) peut entraîner des irritations nasales et des saignements de nez. En outre, le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences sur la santé, telles que des éruptions cutanées, des troubles gastro-intestinaux et des ulcères, une diminution du système immunitaire, des problèmes respiratoires, des dommages au foie et aux reins, ainsi qu'une altération du matériel génétique [13].

#### **I.5.2.Effet sur l'environnement**

Les métaux présents dans l'eau et l'environnement sont des éléments essentiels au bon fonctionnement des plantes et des animaux. Ils jouent un rôle crucial dans les processus de transformation de la matière, en particulier dans les mécanismes enzymatiques. À des concentrations faibles, ces métaux ont généralement un effet bénéfique en stimulant l'activité des organismes vivants. Cependant, au-delà d'un certain seuil, ils peuvent inhiber la croissance et le développement, et même devenir toxiques [14].

### **I.6.Toxicités des métaux lourds**

Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants principalement pour les raisons suivantes:

- ✓ ils sont non biodégradable au cours du temps, ces métaux lourds vont s'accumuler et persister dans l'environnement et deviennent amplement toxiques ;
- ✓ ils sont toxiques à des faibles concentrations ;
- ✓ ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivant et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques, leurs effets peuvent alarmants sur la santé (tableau I.2).

**Tableau (I.2):** Effets courants de quelques métaux lourds sur la santé humaine.

Métal lourd	Effets
<b>Plomb (Pb)</b>	Anémie, néphropathie, maladie cardiaque, maladie du système nerveux
<b>Mercure (Hg)</b>	Maladie de Minamata, hépatopathie, maladie de la peau, maladies digestives et des systèmes respiratoires
<b>Cuivre(Cu)</b>	Cirrhose hépatique, gastroentérite aiguë
<b>Cadmium (Cd)</b>	Insuffisance rénale, maladies des os et du système digestif
<b>Chrome (Cr)</b>	Diabète, hypertension, insuffisance rénale, maladie respiratoire, tumeur
<b>Manganèse (Mn)</b>	retard de croissance, infertilité, fièvre, cécité

### I.7. Les normes de rejets

Les industries riveraines ont rejeté leurs déchets dans les cours d'eau, contribuant à la pollution. Les métaux lourds présents dans l'eau peuvent se propager dans les chaînes alimentaires et sont dangereux en raison de leur accumulation dans les organismes vivants. Des mesures strictes sont nécessaires pour prévenir la pollution par les métaux lourds et protéger la santé publique [15].

**Tableau (I. 3):** Limites admissibles des métaux lourds dans l'eau potable

Métal	Normes O.M.S (mg/L)	Normes Algériennes (µg/L)
<b>Plomb (Pb)</b>	0,01	10
<b>Mercure (Hg)</b>	0,001	6
<b>Cuivre (Cu)</b>	2	2
<b>Cadmium (Cd)</b>	0,003	3
<b>Chrome totale (Cr)</b>	0,05	50

## I.8. Le chrome

### I.8.1. Définition du chrome

Le chrome est un élément de transition qui présente divers aspects théoriques intéressants. Il possède une configuration électronique de  $[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$ , ce qui lui confère des propriétés magnétiques et des possibilités de formation de complexes. Le chrome est connu pour sa résistance à la corrosion et peut former une couche d'oxyde de chrome protectrice. Il est largement utilisé dans l'industrie métallurgique, la fabrication d'acier inoxydable, les revêtements de surface, les pigments et les alliages [16].

Le chrome peut exister sous différentes formes chimiques, chacune ayant un degré d'oxydation différent, allant de 0 à +VI. Dans l'environnement, il existe principalement sous deux formes stables: le chrome trivalent Cr(III) et le chrome hexavalent Cr(VI). Ces deux formes chimiques ont des propriétés distinctes qui influencent leur comportement et leur impact environnemental.

Le chrome est connu pour sa résistance extrême à la corrosion. Il est soluble dans les acides minéraux non oxydants, mais insoluble à froid dans l'eau ou l'acide nitrique ( $\text{HNO}_3$ ) concentré ou dilué. Le tableau suivant met en relief certaines de ses propriétés physico-chimiques [17-18].

**Tableau (I. 4):** Propriétés physico- chimiques du chrome

<b>Symbole chimique</b>	<b>Cr</b>
<b>État ordinaire</b>	Solide
<b>Aspect</b>	Métal blanc, brillant, dur et cassant
<b>Configuration électronique</b>	$[\text{Ar}] 3d^5 4s^1$
<b>Électrons par niveau d'énergie</b>	2, 8, 13, 1
<b>Oxyde</b>	Acide
<b>Masse atomique</b>	51,996 u m a
<b>Point de fusion</b>	1875°C
<b>Point d'ébullition</b>	2671°C
<b>Densité (20°C)</b>	7,2
<b>Numéro atomique</b>	24



**Figure (I.3):** Aspect du chrome [19]

### **I.8.2. Histoire de l'utilisation du chrome**

L'étymologie du mot «chrome» remonte au grec «khroma» qui signifie couleur [20], il a été découvert dans l'Oural à Berëzovski dans le minerai de plomb rouge à la fin du XVII<sup>ème</sup> siècle par la chimiste français Nicolas Louis Vauquelin (1763-1829). Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés [21].

Ces premières utilisations pour l'élaboration de pigments apparurent vers l'année 1800 en France, Allemagne et Angleterre. Le chrome a aujourd'hui trouvé un grand nombre d'applications industrielles qui exploitent ses couleurs mais aussi un grand nombre de ses autres qualités qui sont la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion. Il n'est pas surprenant, compte tenu de ses qualités, que de grandes quantités de chrome soient utilisées dans différents procédés industriels et qu'en conséquence de grandes quantités de déchets chromés soient produites et éventuellement rejetées dans l'environnement.

### **I.8.3. Les composés du chrome**

Il existe une grande variété de composés du chrome, qui sont largement utilisés dans diverses industries. Ces composés peuvent être divisés en deux groupes principaux :

#### **I.8.3.1. Le chrome trivalent Cr(III)**

Le chrome trivalent (Cr(III)) est la forme la plus stable du chrome en solution. Il se présente sous différentes formes hydroxydes, telles que  $\text{Cr(OH)}^{+2}$ ,  $\text{Cr(OH)}^{+2}$ ,  $\text{Cr(OH)}_3$  et  $\text{Cr(OH)}^{-4}$ . En solution, le Cr(III) forme des sels stables avec la plupart des anions et peut former des complexes avec divers ligands donneurs d'électrons tels que l'eau, l'ammoniaque, l'urée et d'autres ligands organiques contenant des atomes donneurs d'électrons (O, N, S, etc.), comme les acides aminés. Les complexes de chrome ont tendance à être absorbés par des

matières solides et des composés macromoléculaires, ce qui réduit la mobilité et la disponibilité du Cr(III) dans l'eau. La présence, la concentration et la forme du Cr(III) dans l'environnement dépendent de processus physiques tels que l'hydrolyse, la complexation, les réactions redox et l'adsorption [20].

### **I.8.3.2. Le chrome hexavalent Cr(VI)**

Dans le milieu naturel, le chrome (VI) est fortement mobile, c'est un puissant oxydant, il présente une très grande solubilité qui lui confère cette très grande mobilité en milieu aqueux [21]. Il se trouve essentiellement sous formes d'oxo-anions. Le chrome hexavalent en solution aqueuse existe sous différentes formes dont la répartition dépend de l'acidité du milieu, de la nature de l'acide et de la concentration totale en chrome hexavalent.

Le chrome hexavalent, ou Cr(VI), est une forme chimique du chrome hautement toxique utilisée dans diverses industries. Il peut être libéré dans l'environnement lors de processus industriels et présente des risques pour la santé humaine et l'environnement. L'exposition au chrome hexavalent peut causer des problèmes respiratoires, des irritations cutanées, des dommages aux organes et est associée à des effets cancérigènes potentiels. Des réglementations strictes ont été mises en place pour contrôler son utilisation et réduire les risques.

### **I.8.4. Toxicité du chrome**

La toxicité du chrome dépend non seulement de sa concentration mais aussi de son degré d'oxydation. Le chrome hexavalent est très soluble dans l'eau. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. En effet, il est communément admis que le chrome (VI) est beaucoup plus toxique que le chrome (III). Ce dernier même à très faibles doses, est un élément essentiel aux êtres vivants puisqu'il joue un rôle indispensable dans le métabolisme glucidique comme activateur de l'insuline [22].

L'intoxication au chrome peut être accidentelle par manque d'hygiène, surtout dans les lieux de travail, ou volontaire dans une tentative de suicide. L'ingestion d'un sel de chrome (VI) ou chrome (III) cause une nécrose sélective des cellules des tubes proximaux.

#### **a. Effet du chrome sur la santé humaine**

La forme hexavalente du chrome est la plus problématique; le chrome (VI) est très toxique mais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grande mobilité dans les écosystèmes. Le chrome hexavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à cause de ses propriétés cancérigènes et tératogéniques sur l'être humain. Une relation entre l'exposition au chrome et les cancers de l'appareil respiratoire et

des reins a été constamment observée. Outre que ses propriétés cancérigènes, le chrome cause de sévères diarrhées, des ulcères, irrite la peau et les yeux [23].

Les contaminations chroniques engendrées chez l'homme peuvent être: la dégénérescence des cellules, la pathologie physique et mentale, l'anémie, des troubles dermatologiques et des fécondités.

#### **b.Effet du chrome sur l'environnement**

Des effets dus principalement au chrome (VI), sont induits chez les microbes du sol, tels que des changements d'abondance des espèces et des modifications de la transformation de l'azote et des activités enzymatiques.

Les études ont révélé que le chrome hexavalent est plus toxique que le chrome trivalent vis-à-vis des végétaux. Néanmoins, la présence dans le sol de teneur en chrome trivalent de l'ordre de 150 microgrammes par gramme sec ou d'avantage peut inhiber la croissance des espèces végétales sensibles.

Les organismes vivants aquatiques sont sensibles au chrome trivalent et hexavalent. Au cours de tests effectués sur des bactéries, algues, daphnies et poissons, le chrome hexavalent traverse rapidement les branchées et touche les organes, comme le foie, les reins et la rate, et s'accumule facilement dans ces organismes. Le chrome trivalent est toxique, par suite de son dépôt en grande quantités dans les bronchites, qui entraînent des lésions tissulaires [24].

#### **I.8.5.Domains d'application du chrome (VI)**

Le chrome est l'un des métaux les plus largement employés dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent. Il est utilisé dans divers secteurs, principalement dans l'industrie:

- En milieu acide pour le nettoyage de la verrerie de laboratoire ;
- Comme pigments dans la peinture ou comme colorant ;
- En métallurgie pour améliorer la résistance à la corrosion et ajouter un fini brillant ;
- Comme catalyseur dans certaines réactions d'hydrogénation.

#### **I.8.6.Règlementations**

A partir de 1992, l'US-Environmental Protection Agency (US-EPA) a réglementé les teneurs en chrome total dans l'eau potable (chrome trivalent et chrome hexavalent) dans le cadre du National Primary Drinking Water Regulations. Le Federal drinking water standard aux États-Unis fixe la norme de  $100\mu\text{gL}^{-1}$  de chrome total (CrT) dans l'eau potable. Le choix

d'une norme basée sur le chrome total en solution est lié aux réactions réversibles de réduction-oxydation possibles de Cr(III) et Cr(VI). Dans le cas d'un niveau de CrT au-dessus de la norme, la présence de 100% d'ions de Cr(VI) considérée comme une possibilité car elle représente le plus grand risque potentiel. Des analyses spécifiques au Cr(VI) sont alors effectuées.

Le niveau maximal de contaminant (MCL) actuel décidé en Californie est fixé à 50  $\mu\text{gL}^{-1}$  de CrT, le MCL spécifique au chrome hexavalent étant fixée depuis 2014 à 10  $\mu\text{gL}^{-1}$ . À titre de comparaison, les normes du chrome total fixées au Kazakhstan, en Allemagne, au Royaume-Unis et au Japon sont de 3,1; 50; 50 et 50  $\mu\text{gL}^{-1}$ , respectivement [25].

### I.9. Technique d'élimination du chrome (VI)

L'application par les industriels des restrictions fixant des teneurs limites pour les métaux lourds, dans les effluents liquides, a encouragé le développement de diverses techniques et méthodes pour pouvoir respecter ces limites imposées. Parallèlement aux procédés traditionnels de dépollution des eaux usées, domestiques ou industrielles contenant des métaux, d'autres méthodes plus performantes permettant d'atteindre de très faibles concentrations résiduelles se sont développées, nous citons en particulier:

- Les procédés membranaires,
- Les méthodes biotechnologiques, qui ont connu ces dernières années un essor important.

#### I.9.1. Procédés membranaires

Le principe consiste à faire circuler l'eau à traiter à travers une paroi mince (membrane semi-perméable) (Figure I.4) sous l'action d'un gradient de concentration en arrêtant certaines molécules et en laissant passer d'autres. La sélection peut s'effectuer:

- Soit par la taille des pores,
- Soit par des critères d'affinité entre molécules ou ions et la membrane [26].

Nous distinguons trois groupes de procédés en fonction de la nature de la force de transport de matière.

-Les procédés baromembranaires où le transport de matière ionique ou neutre s'effectue sous l'effet d'un gradient de pression. Il s'agit de l'osmose inverse, la nanofiltration et l'ultrafiltration.

-Les procédés électromembranaires où le transport de matière ionique s'effectue sous l'effet d'un gradient de potentiel électrique, le plus couramment utilisé est l'électrodialyse.

-Les procédés de dialyse, dont la force motrice de transport de matière ionique ou neutre est le gradient de la concentration. On retrouve dans cette catégorie, les procédés de dialyse ionique croisée et dialyse neutre. Cette catégorie de procédés n'a jamais été testée pour l'élimination du chrome.

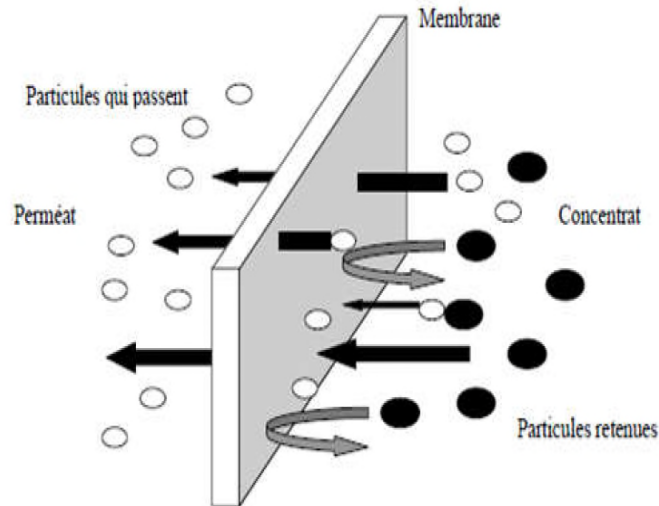


Figure (I.4) : Schéma d'une membrane sélective.

## I.9.2.Procédés biologiques

### I.9.2.1.Bio-réduction par les bactéries et les champignons

La première étude sur la réduction du chrome (VI) par une culture bactérienne a été décrite en 1977 par Romanenko et Korenkov [27]. Depuis les années 80, les chercheurs se sont intéressés à de nombreuses autres bactéries capables de réduire le chrome hexavalent [28] et ont proposé des techniques utilisant ces bactéries réductrices de chrome pour le traitement des effluents liquides et plus récemment des sols pollués [29, 30]. Le principal axe de recherche pour le traitement des effluents pollués est la mise au point de bio-réducteurs où se déroulerait une phase de réduction du Chrome (VI) par des bactéries immobilisées sur des surfaces, suivi d'une phase de décantation ou de filtration des précipités de chrome trivalent.

Le principal avantage de ce système serait d'être moins coûteux et ne nécessiter que peu de produits chimiques. L'inconvénient majeur réside dans l'utilisation d'organismes vivants dans des conditions environnementales difficiles (toxicité du chrome présent et des autres polluants). De plus, si l'on considère que la réduction doit avoir lieu dans le sol, il faut tenir compte de la complexité de sa matrice et sa diversité. La réduction directe du chrome



(VI) par bactéries représente un mécanisme naturel potentiellement utilisable pour la détoxification des eaux et sols contaminés par du chrome.

### **I.9.2.1. Biosorption et Bioremédiation**

Ce procédé est connu pour l'élimination des métaux lourds par des matériaux biologiques plutôt connu sous le nom de biosorption. Plusieurs comme les algues, les moisissures, les microalgues, les champignons, les bactéries, le crabe, les coquilles, les lignocelluloses des déchets solides, la canne à sucre et de divers autres produits agricoles ont été étudiés pour leurs capacités d'adsorber le chrome [31]. Diverses études démontrent la réduction microbienne par bioremédiation des chromates, et ont été publiées récemment [32]. Les avantages de ces procédés comparativement aux méthodes conventionnelles sont [32]:

- Ils ne produisent pas des boues chimiques;
- Ils peuvent être très sélectifs et plus efficaces et faciles à manipuler;
- Ils sont aussi efficaces pour le traitement de grands volumes d'eaux usées contenant de faibles concentrations polluantes que pour le traitement de petits volumes d'eaux usées.

### **I.9.3. Procédés de transfert liquide-solide**

Les procédés de transfert liquide-solide sont utilisés pour séparer les métaux lourds des solutions contaminées en les transférant vers une phase solide. Cela peut être réalisé par précipitation chimique, où des réactifs sont ajoutés pour former des précipités insolubles contenant les métaux lourds. Ces précipités peuvent ensuite être séparés par filtration ou décantation.

Une autre méthode est l'adsorption. L'adsorption est l'un des méthodes des traitements, les plus répandues dans la dépollution des eaux. Son principe est de piéger les molécules d'un gaz ou d'un liquide par un matériau solide appelé adsorbant. Les techniques d'adsorption présentent des avantages significatifs, tels que rentabilité, disponibilité, faible coût, haute efficacité, et la facilité d'utilisation par rapport à d'autres techniques [33-34]. De plus, il offre un fonctionnement simple et une efficacité élevée (l'efficacité maximale peut atteindre 100%) dans l'élimination des métaux lourds toxiques, même à l'état de traces. La clé de la technologie d'adsorption est l'utilisation des adsorbants respectueux de l'environnement, peu coûteux et efficaces. Divers matériaux naturels et produits chimiques ont été également étudiés et développés pour éliminer les métaux lourds toxiques des eaux usées.

### **Conclusion**

Les métaux lourds sont des polluants engendrés par l'activité humaine et ont un fort impact toxicologique sur les végétaux, les produits de consommation courante et sur l'homme.

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

## Références bibliographiques

- [1]:**Boström, Merrin L., Keeney, Donald R., & Gschwend, Gunter R.** Environmental Chemistry of Metals. Boston, MA: Academic Press. (2012).
- [2]:**BOURNANE Thiziri, HAROUNE Kenza,** « Élimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant : Cladodes du figuier de barbarie “Opuntia fiicus-indica” », mémoire de fin d'études universitaires (2019/2020).
- [3]:**M. Verloo,** les métaux lourds dans les denrées alimentaires, institut Danone, (2003).
- [4]:**M. Di Benedetto,** génie des procédés ; les métaux lourds, centre SPIN, école nationale supérieure des mines, (1997).
- [5]:**Pearson R. G.,** Acids and bases. Science, 85(3533), (1963).
- [6]:**Loué A.,** Oligo-éléments en agriculture. Nathan Ed, 2(321), (1993).
- [7]:**Kabata-Pendias A., ET Pendias H.,** Trace elements in soils and plants. 3rd CRC Press, Boca Raton, London, New-York, Washington D.C.3 (403), (2001).
- [8]:**SLIMANI ABDELKADER,** “Élimination des métaux lourds par complexation-ultrafiltration: Etude expérimentale de l’ultrafiltration”, mémoire de fin d'études universitaires (2012).
- [9]:**Food and Agriculture,** Organization of the United Nations (FAO). (2019). The State of Food and Agriculture, Moving forward on food loss and waste reduction, (2019).
- [10]:**Krupka K.M.,** Understanding variation in partition coefficient,  $K_d$ , Values. Environmental protection Agency. 99(402),(1999).
- [11]:**Baize D.,** Teneurs totales en éléments trace métalliques dans les sols (France). INRA Ed, Paris, 39(97), (1997).
- [12]:**KHOUAN F, LEBDIRI Z,** Caractérisation et utilisation de poussières de four de ciment CKD dans la Stabilisation/Solidification des déchets de l’unité B.C.R Bordj-Ménaiel Boumerdès, mémoire de master, université de Bejaïa, (2016).
- [13]:**G. Miquel,** Effets des métaux lourds sur l’environnement et la santé, rapport de l’office parlementaire d’évaluation des choix scientifiques et [A] P.Menoud, L.Cavin, A.Renken. Modeling of heavy metals adsorption to chelating resin in a fluidized bed reactor. Chemical Engineering and Processing 37 ,89-101. (1998).
- [14]:**Chapman, D. Water Quality Assessments: A Guide to the Use of Biota, Sediments and Water in Environmental Monitoring (2nd Edition).** Freshwater Biological Association and UNESCO, 1996. (UNESCO/WHO/UNEP). (1996).

- [15]: **Cotton, F.A., Wilkinson, G., Murillo, C.A., & Bochmann, M.** Advanced Inorganic Chemistry. John Wiley & Sons. (1999).
- [16]: **M., Pettine,** “Digestion treatments and risks of Cr (III)-Cr (VI) interconversions during Cr (VI) determination in soils and sediments”, *analytica chimica Acta*, 450, 231-238, (2005).
- [17]: **J.F Chiffolleau.** « Le Chrome en milieu marin ». IFREMER N°8. France. (1994).
- [18]: **KHALDI Chafia, BOUDJELIL Souad,** Elimination du chrome en milieu aqueux par adsorption sur des matériaux naturels, Mémoire de Fin de Cycle, Année universitaire : (2019/2020).
- [19]: **A.L. Ahamad, A. Kusumastuti, C.J.C. Derek, B.S. Ooi,** Emulsion liquid membrane for heavy metal removal : An overview on emulsion stabilization and destabilization. *171 870-882*, (2011).
- [20]: **I.M. Trifi .** Etude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat, Université Paris- EST, (2012).
- [21]: **Bacha Née Begriche D.** Elaboration De Membranes D'affinité Pour La Récupération Du Chrome Hexavalent, Mémoire de Magister, Université Mouloud Mammeri de Tizi-Ouzou, 03/07/2011.
- [22]: **National Institute for Occupational Safety and Health (NIOSH).** « Chromium Hexavalent. Le 20 mai 2023 », (2016).
- [23]: **A.K. Shanker, C. Cervantes, H. Loza Tavera, S. Avudainayagam,** *Environment International*, 739-753. 31 (2005).
- [24]: **H.Horitsu, Satoushi Futo, Yoshimi Miyazawa, Shusuke Ogai, Keiichi Kawai, Agric. Biol.Chern,** 51 (9) (1987) 2417-2420.
- [25]: **Catherine Rose DeSarle.** HEXAVALENT CHROMIUM QUANTIFICATION AND REMEDIATION IN SOILS AND WASTE MATERIALS. PhD D thesis, (2014).
- [26]: **Simon Judd,** «Technologie des membranes pour le traitement de l'eau et des eaux usées, de l'énergie et de l'environnement», (2010).
- [27]: **Romanenko V., Korenkov V.,** A pure culture of bacterial cells assimilating chromates and bichromates as hydrogen acceptors when grown under anacrobic conditions. *Microbiology* 46 (1977) 414-417.
- [28]: **Gvozdiak I, Mogilevich N. F., Rylskii A. F., Grishchenko. N. I.,** *Mikrobiologiya* 55 (1986) 962- 965. Références Bibliographiques 64
- [29]: **Losi M. E, Amrhien C., Frankenberger J. W. T.,** *Enviro. Toxi. Chem.*, 13 (1994) 1727-1735.

**[30]:Salunkhe P. B, Dhakephalkar P. K., Paknikar K. M.,** *Biotechnology Letters* 20 (1998) 749-751.

**[31]:Camargo A.O., Okeke B. C., Bento F. M., Frankenberger W. T., Biorem. J. 8** 23-30. (2004).

**[32]:Ünsal A., Elif K., Sevilay T., Zümriye A., Chem. Eng. Comm.,** 191 (2004) 1589-1605.

**[33]:Barry Perlmutter,** «Handbook of Solid-Liquid Filtration and Separation Technology», (2018).

**[34]:Gary A. Sebring,** «Solid/Liquid Separation: Scale-up of Industrial Equipment", (2006).

# **Chapitre II :**

## **Phénomène d'adsorption**

**II.1.Introduction**

La technique de traitement des effluents par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. L'adsorption a été utilisée dès l'antiquité où les argiles et le charbon étaient déjà connus pour la purification d'huiles ou la désalinisation d'eau. Les premiers pas des recherches dans ce domaine s'appuient sur l'étude des propriétés des matériaux adsorbants et leurs applications industrielles. Historiquement le charbon actif a été le premier matériau adsorbant utilisé pour ses propriétés médicinales.

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser au début du 20<sup>ème</sup> siècle pour désigner une absorption qui ne se fait qu'en surface du solide, sans pénétration. Le phénomène d'adsorption est parfois répertorié sous le terme de sorption [1].

Ce processus revêt une grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques et joue un rôle fondamental dans l'industrie. Parmi ses nombreuses applications, la purification des liquides est particulièrement notable. Par exemple, le traitement des eaux potables utilise souvent un lit de charbon actif granulaire pour éliminer les goûts et les odeurs résiduels. De plus, l'adsorption est utilisée pour éliminer les polluants des eaux industrielles et alimentaires [1].

**II.2.Définition d'adsorption**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique dans lequel des molécules ou des espèces chimiques sont retenues à la surface d'un matériau solide ou liquide. Les molécules adsorbées sont attirées et se fixent sur la surface de l'adsorbant par des interactions intermoléculaires telles que les forces de van der Waals, les liaisons hydrogène ou les interactions électrostatiques [2].

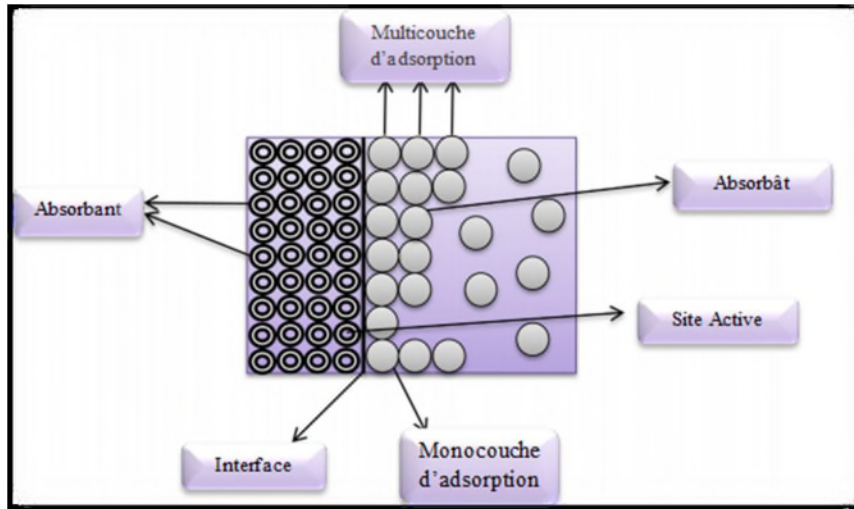


Figure (II. 1): Schéma du processus d'adsorption [3].

### II.3.Types d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface, qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées dans la surface, ou une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée dans la surface d'un matériau solide (ou adsorbant). Selon la nature des forces mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption [4]:

#### II.3.1.Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique (physisorption) se manifeste dans le cas où les forces engendrées par la surface solide sont de nature physique (forces de Van der Waals, forces coulombiennes). Globalement, le phénomène d'adsorption physique se traduit par une attraction entre les molécules d'adsorbât et les molécules constituant la surface du solide adsorbant. Des interactions entre les molécules adsorbées peuvent aussi se produire, surtout lorsque la couche moléculaire est assez dense. Cette couche de molécules pourra elle-même être en interaction avec les molécules non adsorbées. Une seconde couche adsorbée pourra se former, puis une troisième, etc. La physisorption est donc un phénomène potentiellement multicouche. De plus, les chaleurs mises en jeu sont relativement faibles et, de ce fait, les processus sont plus facilement réversibles. La physisorption est généralement rapide et peut être limitée par des phénomènes de diffusion [5].

#### II.3.2.Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un processus dans lequel une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques se forment entre l'adsorbât et l'adsorbant. Contrairement à l'adsorption physique, les molécules adsorbées dans l'adsorption chimique ne peuvent pas



s'accumuler au-delà d'une seule monocouche [5]. Ce type d'adsorption concerne uniquement les molécules directement liées au solide [6].

L'adsorption chimique entraîne des énergies d'adsorption élevées et est favorisée par des températures élevées et ce type d'adsorption est généralement irréversible. De plus, la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte dans le cas de l'adsorption chimique par rapport à l'adsorption physique [7]. Il est à noter qu'un grand nombre de processus d'adsorption fait intervenir les deux types d'adsorption, et qu'il n'est pas facile de les distinguer.

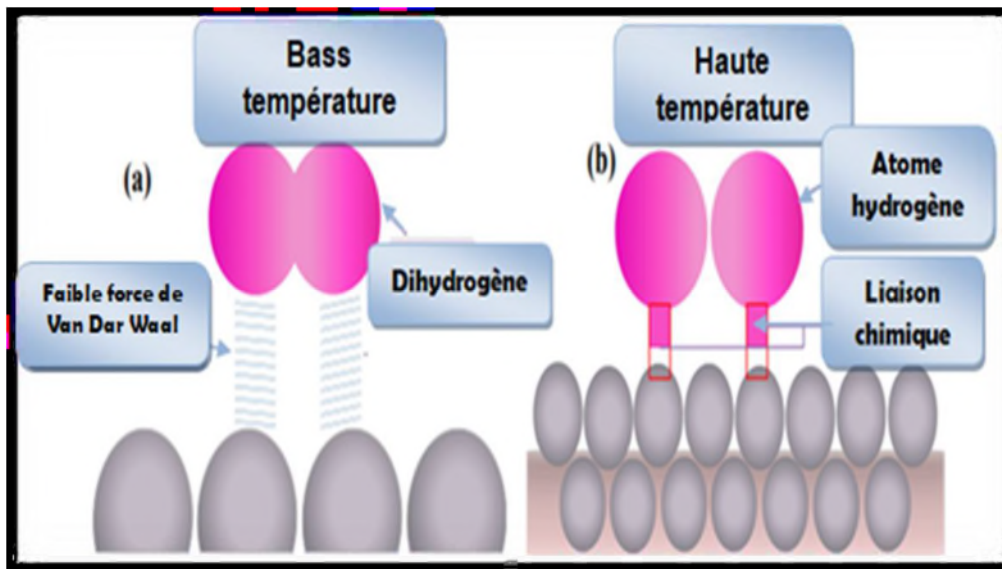


Figure (II. 2): Schéma de(a) physisorption et (b) chimisorption [8].

#### II.4.Équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption se produit lorsque le taux d'adsorption d'un adsorbat sur un adsorbant est égal au taux de désorption de l'adsorbat de la surface de l'adsorbant. Cela signifie que la quantité d'adsorbat à la surface reste constante une fois que l'équilibre est atteint [5].

#### II.5.Cinétique d'adsorption

La cinétique du phénomène d'adsorption est déterminée par le transfert de matière à l'interface liquide - solide où sont localisées toutes les résistances au transfert de matière. De nombreux modèles ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de l'adsorption au cours du temps mais une grande majorité se base traditionnellement sur des schémas réactionnels de premier ordre ou de second ordre par rapport à la quantité de soluté fixée. Ces modèles mathématiques ont été choisis d'une part pour leur simplicité et d'autre part pour leur

application dans le domaine d'adsorption des composés organiques ou inorganiques sur les différents adsorbants naturels et synthétiques [9-10].

### II.5.1. Le modèle du pseudo-premier ordre (PPO)

En 1898 Lagergren a proposé un modèle d'ordre 1 basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau en fonction du temps. La première équation de vitesse mis au point pour l'adsorption appliquée au système liquide-solide est basée sur la capacité de solide à adsorber le polluant. Le taux de variation de l'adsorption en fonction de temps est proportionnel directement à la quantité adsorbée, où le nombre des ions est supérieur au nombre de sites d'adsorption sur l'adsorbant.

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre proposé par Lagergren est exprimé par la relation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \quad (\text{II. 1})$$

Dans cette équation

$q_e$  : représente la quantité adsorbée à l'équilibre (mg. g<sup>-1</sup> d'adsorbant sec),

$q_t$  : représente la quantité adsorbée à l'instant t (mg. g<sup>-1</sup> d'adsorbant sec),

$K_1$  : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min<sup>-1</sup>),

$t$  : temps de contact (min) [11].

Après intégration et l'application des conditions aux limites (t=0, q<sub>t</sub>=0) et (t=t, q=q<sub>t</sub>), l'équation (II.1) devient :

$$\ln\left(\frac{q_e - q_t}{q_e}\right) = -K_1 t \quad (\text{II. 2})$$

L'équation (II.2) peut être écrite sous forme linéaire :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (\text{II. 3})$$

En traçant ln(q<sub>e</sub> - q<sub>t</sub>) en fonction du temps t, on peut déterminer les paramètres cinétiques du modèle PPO.

### II.5.2. Le modèle du Pseudo-Second Ordre (PSO)

Dans le souci d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre a été développé. L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant en compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites d'énergie faible.

En faisant l'hypothèse que l'énergie d'adsorption pour chaque ion métallique est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites et qu'il n'y a aucune interaction entre les ions fixés, (Ho et coll.) posent l'équation suivante [12]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \quad (\text{II. 4})$$

Où

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

$q_t$ : La quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

$K_2$ : La constante de vitesse pour une cinétique du deuxième ordre ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )

L'intégration de l'équation I(1.4) donne:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{II. 5})$$

## II.6. Isotherme d'adsorption

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

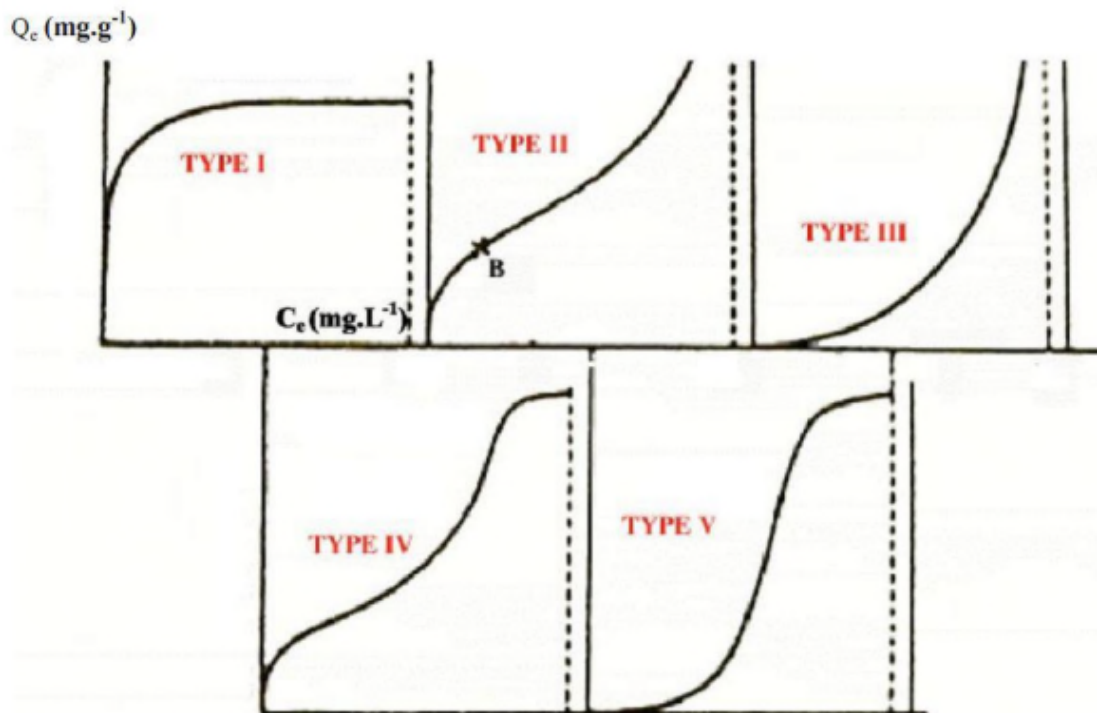
### II.6.1. Types des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent présenter différents types de comportements en fonction de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat, ainsi que des conditions expérimentales.

L'allure de la courbe isotherme varie selon le couple adsorbat – adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption de solutés à solubilité limitée ont été classées par gilles et coll [13]. La figure (II.4) illustre la forme de chaque type d'isothermes.

- **Les isothermes de type I:** sont typiques d'une adsorption en monocouche. Elles correspondent au remplissage de micropores (diamètre des pores inférieur à 25Å) avec saturation lorsque la couche est totalement remplie. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant et elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression [14].
- **Les isotherme de type II:** correspondent en général à l'adsorption multicouches sur des surfaces non microporeuses, ou d'une combinaison d'un type I et une isotherme de type II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe) [15].

- **Les isothermes de type III:** sont relativement rares et indiquent la formation des couches poly-moléculaires dès le début de l'adsorption, et avant que la surface n'ait été recouverte complètement d'une couche mono-moléculaire. On y constate un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes [15].
- **Les isothermes de type IV:** peuvent résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbat sur une surface non poreuse très homogène. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète [16].
- **Les isothermes de type V:** reflètent une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérésis entre l'équilibre d'adsorption ou de désorption peut être expliquée par l'existence de mésopores où l'adsorbat se retrouve sous forme condensée [16].



**Figure (II.3):** Les différents types d'isothermes d'adsorption.

### II.6.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est une relation mathématique qui décrit la quantité d'adsorbant (adsorbat) qui se fixe à une surface d'adsorbant en fonction de sa concentration dans la phase liquide ou gazeuse. Les isothermes d'adsorption sont couramment utilisées pour

caractériser les propriétés d'adsorption d'un matériau spécifique et pour prédire son comportement en termes de capacité d'adsorption [13].

En général, la concentration de l'adsorbat retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale du soluté  $C_0$  et la concentration finale du soluté  $C$ . La quantité du soluté adsorbé à l'équilibre  $q_e$  est donnée par l'équation suivante:

$$q_e = (C_0 - C_e) \times V/m \quad (\text{II. 6})$$

Avec

$q_e$ : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g ou mmol/g),

$C_0$ : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L ou mmol/L),

$C_e$ : Concentration à l'équilibre d'adsorbat dans la phase liquide (mg/L ou mmol/L),

$V$ : volume de la solution (L),

$m$ : Masse d'adsorbant (g).

L'équilibre est généralement représenté sous forme graphique. De nombreux modèles théoriques ont été développés pour décrire l'allure de ces courbes dont les plus utilisées sont les isothermes de Langmuir, de Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller) [13, 17].

### II.6.2.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est l'un des modèles les plus utilisés pour décrire l'adsorption sur une surface. Il est basé sur les hypothèses suivantes [13]:

- L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini.
- Chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ; par conséquent, une seule couche de molécules peut être absorbée.
- L'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins (chacun de ses sites a la même affinité pour les impuretés en solution).
- L'activité à un site donné n'affecte pas l'activité aux sites adjacents (l'absence d'interaction entre molécules adsorbées).

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant; son usage est répandu pour le charbon actif et les argiles ; Il est décrit par l'expression suivante:

$$q_e = \frac{q_m K_1 C_e}{1 + K_1 C_e} \quad (\text{II. 7})$$

Avec

**q<sub>e</sub>**: Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

**q<sub>m</sub>**: Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche.

**C<sub>e</sub>**: Concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

**K<sub>L</sub>**: La constante de Langmuir

La linéarisation de l'équation de Langmuir donne:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \times q_m} \quad (\text{II. 8})$$

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déterminer les paramètres **q<sub>m</sub>** et **K<sub>L</sub>** en représentant :  $\frac{C_e}{q_e} = f(C_e)$ .

L'isotherme de Langmuir est caractérisée aussi par le facteur de séparation (adimensionnel)

**R<sub>L</sub>**, il est défini par:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{II. 9})$$

Selon les valeurs obtenues le procédé d'adsorption est jugé comme:

- **R<sub>L</sub> = 0**: l'adsorption est irréversible,
- **0 < R<sub>L</sub> < 1**: l'adsorption est favorable,
- **R<sub>L</sub> = 1**: l'adsorption est linéaire,
- **R<sub>L</sub> > 1** : l'adsorption est défavorable.

### II.6.2.2. Modèle de Freundlich

Freundlich en (1906) a établi une isotherme très satisfaisante [17] qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption des gaz. Ce modèle permet de déterminer l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant et il est appliqué plutôt en adsorption multicouches. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Il repose sur l'équation empirique suivante:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{II. 10})$$

Où

**q<sub>e</sub>**: Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant (mg/g).

**K<sub>f</sub>**: Constante de Freundlich qui exprime l'affinité d'adsorption.

**C<sub>e</sub>**: Concentration du soluté à l'équilibre en mg/L.

**1/n**: Constante de Freundlich qui traduit l'intensité d'adsorption

L'isotherme de Freundlich est linéaire en coordonnées logarithmique sous la forme suivante:

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{II. 11})$$

Graphiquement la relation  $\ln(q_e) = f(\ln(C_e))$  nous permet de déduire les constantes de Freundlich  $K_f$  et  $n$ . Une valeur de  $K_f$  élevée signifie que le pouvoir adsorbant de la phase solide est importante.

La valeur de l'exposante  $n$  donne une indication si l'adsorption est favorable :

- $n = 2-10$ : Bonne adsorption.
- $n = 1-2$ : Adsorption modérée à difficile.
- $n < 1$ : Mauvaise adsorption.

### II.7. Les facteurs influents sur l'adsorption

L'adsorption dépend de nombreux facteurs dont les principaux [18] sont:

#### II.7.1. La masse de l'adsorbant

Plus la quantité d'adsorbant est importante, plus il y aura de sites disponibles pour l'adsorption, ce qui peut augmenter la capacité d'adsorption [19].

#### II.7.2. La vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation est un facteur important dans le processus d'adsorption. Une vitesse d'agitation élevée favorise une meilleure dispersion des particules d'adsorbant dans la solution, ce qui permet une interaction plus efficace entre l'adsorbant et l'adsorbat. Cela peut augmenter la cinétique d'adsorption et améliorer l'efficacité du processus [20].

#### II.7.3. Le temps de contact

Le temps de contact est le temps pendant lequel la solution contenant l'adsorbat est en contact avec l'adsorbant. C'est un facteur important pour déterminer la quantité d'adsorbat qui sera éliminée de la solution. En général, une augmentation du temps de contact permet une meilleure adsorption, car cela permet plus de temps pour que les molécules d'adsorbat interagissent avec l'adsorbant. Cependant, il peut y avoir un point de saturation au-delà duquel l'augmentation du temps de contact n'a plus d'effet significatif sur l'adsorption [21].

#### II.7.4. La nature de l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques. La capacité d'adsorption dépend fortement des caractéristiques de l'adsorbant utilisé. Cependant les principales caractéristiques des adsorbants sont comme suit [22]:

- La surface spécifique: elle constitue la surface disponible pour les substances adsorbées. Les adsorbants usuels présentent une grande surface spécifique, supérieure à  $500\text{m}^2/\text{g}$ , caractéristique d'une très forte microporosité [24].
- La nature physico-chimique de la surface (la présence de groupes ionisés, de groupes fonctionnels actifs, etc.) conditionnera la nature des liaisons adsorbants/adsorbat.
- La taille et la forme des particules: des particules de petite taille améliorent la capacité d'adsorption car elles facilitent la diffusion dans l'adsorbant.
- La densité des particules: qu'elle soit proche ou très différente de celle de la solution à traiter, elle a une certaine influence sur l'adsorption.
- La dureté et la résistance des particules: elles n'influencent pas directement la capacité d'adsorption. Mais, il est préférable d'éviter l'usure et la détérioration des particules de l'adsorbant, surtout s'il est amené à subir des cycles de régénération.

#### II.7.5. La température

L'adsorption physique est généralement un processus exothermique et par conséquent son déroulement est favorisé à basse température. La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue. Alors que la chimisorption est endothermique [23].

#### II.7.6. Le pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois sur la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que sur le mécanisme d'adsorption [25]. Il est donc indispensable de l'optimiser.

#### II.7.7. Nature de l'adsorbât

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction:

- De l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- De sa structure et taille des molécules; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat,
- De sa concentration,
- De sa solubilité: selon la règle de LUNDELIUS « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ».

#### II.8. Etude thermodynamique de l'adsorption

Les paramètres thermodynamiques tels que la variation d'énergie libre de Gibbs standard ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie standard



( $\Delta S^\circ$ ), expriment la faisabilité du processus d'adsorption. L'équation de Van't Hoff (équation (II.12)) a été couramment utilisée pour déterminer ces paramètres en mesurant les changements de la constante d'équilibre avec les variations de températures. Par conséquent, la constante d'équilibre est la condition essentielle pour obtenir des valeurs correctes des paramètres thermodynamiques.

$$\Delta G^\circ = RT \ln K_c \quad (\text{II. 12})$$

Avec

**K<sub>c</sub>**: Constante d'équilibre thermodynamique (sans dimension)

Considérant le 3<sup>ème</sup> principe de la thermodynamique:

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{II. 13})$$

$$\Delta H^\circ = H_f - H_i \quad (\text{II.13.1}) \quad \text{Et} \quad \Delta S^\circ = S_f - S_i \quad (\text{II.13.2})$$

La combinaison des équations (II.12) et (II.13), donne l'équation (II.14) :

$$\ln K_c = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \quad (\text{II. 14})$$

Il est possible  $\Delta S^\circ$  et  $\Delta H^\circ$  à partir de la pente et de l'ordonné à l'origine de la courbe de  $\ln(K_c) = f(1/T)$ .

Avec

$$K_c = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e} \quad (\text{II. 15})$$

**C<sub>0</sub>**: Concentration initiale de l'adsorbat,

**C<sub>e</sub>**: Concentration à l'équilibre de l'adsorbat,

**T**: Température absolue (K).

## II.9.Principaux types d'adsorbants

Il existe différents types d'adsorbants couramment utilisés, chacun ayant ses propres caractéristiques et applications spécifiques. Voici quelques-uns des principaux types d'adsorbants:

### II.9.1.Le charbon actif

Les charbons actifs sont les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles. Ils peuvent être obtenus à partir de matériaux naturels tels que le bois, le charbon, les noix de coco. Ils sont produits par carbonisation puis activation de ces matériaux. La matière première est tout d'abord carbonisée à environ 600°C pendant 6 à 8 heures. Elle est ensuite activée à des températures comprises entre 700 et 1100°C en présence de vapeur (composée de vapeur d'eau et de CO<sub>2</sub>) pendant 24h à 72h. Les charbons actifs sont

caractérisés par une distribution aléatoire de macropores, mésopores et micropores. Le procédé d'activation permet d'augmenter la porosité interne.

La surface spécifique du charbon actif varie entre 600 et 1500m<sup>2</sup>/g, dont 95% de la surface est occupée par les micropores. Il se présente généralement sous trois formes différentes: poudre, grain et extrudé (Figure (II.4)).



**Figure (II.4):** Différentes formes de charbon actif [27].

### II.9.2. Les Zéolithes

Ce sont des aluminosilicates de sodium ou de calcium qui ont subi un traitement thermique pour éliminer l'eau d'hydratation. Elles diffèrent des autres adsorbants par leur structure cristalline et par l'ouverture fixe et uniforme de leurs pores. Elles sont utilisées pour le traitement des gaz ou la déshumidification des liquides organiques [28].

La taille des particules s'étend de quelques centaines de micromètres à quelques millimètres. La figure (II.5) présente quelques échantillons.



**Figure (II.5):** Exemples de Zéolithes.

### II.9.3. Les argiles

Les argiles sont des matériaux naturels composés de minéraux en lamelles, présentant une structure en couches et des propriétés d'adsorption et d'échange d'ions. Elles sont utilisées dans diverses industries pour des applications telles que la céramique, la construction, la géotechnique et la purification de l'eau [29].

### II.9.4. Gel de silice

Les gels de silice sont des hydroxydes de silicium synthétiques de structure amorphe. Ils peuvent être obtenus par hydrolyse d'une solution de silicate de sodium avec un acide.

En raison de présence de groupes hydroxyles qui rend le matériau polaire, les gels de silice sont utilisés pour des opérations de séchage de gaz ou de liquides, et le traitement du gaz naturel [30].

La surface spécifique des gels macroporeux varie entre 300 et 400m<sup>2</sup>/g. Pour les gels microporeux, la surface spécifique est plus élevée entre 600 et 800m<sup>2</sup>/g.

La figure (II.6) présente un échantillon de gel de silice coloré qui changera de coloration en fonction de la quantité d'humidité absorbée par les granulés.



**Figure (II.6):** Exemple d'échantillons Gel de silice

### II.9.5. Les alumines activées

Les alumines activées sont des oxydes d'aluminium poreux activées à 1000°C et de formule Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nH<sub>2</sub>O. Elles sont préparées par déshydratation et recristallisation de la bauxite à température élevée. Les alumines activées présentent à la fois des caractéristiques acide et basique, elles sont généralement utilisées en raison des propriétés hydrophiles et sont couramment retenues pour le séchage de gaz ou de liquide. La surface spécifique est de l'ordre de 300 à 400m<sup>2</sup>/g. La taille de la particule s'étend du millimètre au centimètre (Figure

(II.7). Elles sont fréquemment utilisées pour le séchage des gaz, l'élimination de l'eau dans les liquides et la séparation des composés aromatiques [31].



**Figure (II.7):** Billes d'alumines activées

**Tableau (II.1):** Caractéristiques des principaux adsorbants industriels [32].

Adsorbants	Surface BET (m <sup>2</sup> /g)	Volumes des micropores (Cm <sup>3</sup> /100g)	Diamètres de micropores (Å)
Charbon actif	300-500	50-60	10-30
Alumine activée	250-350	20-30	10-80
Silica gel	700-850	40-50	22-26
Zéolites 3A (K)	500-600	28	3

### Conclusion

L'adsorption est un phénomène clé qui ouvre la voie à des avancées significatives dans de nombreux domaines industriels. L'hydroxyde double lamellaire se distingue comme un matériau adsorbant prometteur, offrant des opportunités pour résoudre les défis de purification, de séparation et de récupération de substances.

### Références bibliographiques

- [1]:**Farban**, A Kinetic Study of Adsorption Rhodamine 6G Dye from Aqueous Solutions Using Bentonite Clay. (2014).
- [2]:**BOURNANE Thiziri, HAROUNE Kenza**, « Elimination des métaux lourds en solution aqueuse par un biosorbant : Cladodes du figuier de barbarie "Opuntia ficus-indica" », (2019/2020).
- [3]:**IUPAC**. "Adsorption". Compendium of Chemical Terminology, 2nd ed. (the "Gold Book"). doi:10.1351/goldbook.A00002. (2014).
- [4]:**J. Reungoat**. "Etude d'un procédé hybride couplant adsorption sur Zéolites et oxydation par l'ozone". Thèse de doctorat, Université de Toulouse, 2007, p. 89, (2007).
- [5]:**G. A. Samorjai and R. L. Somorjai**, "Introduction to Surface Chemistry and Catalysis", Wiley, (2010).
- [6]:**C. N. Banwell and E. M. McCash**, "Fundamentals of Molecular Spectroscopy", McGraw-Hill, (1994).
- [7]:**P. Atkins and J. de Paula**, "Physical Chemistry", Oxford University Press, (2010).
- [8]: Technique de l'ingénieur. J1092. [www.technique-ingenieur.fr](http://www.technique-ingenieur.fr)
- [9]:**K.J. Laidler and J.H. Meiser**, Physical Chemistry, 3rd Ed, p. 827-831. (Benjamin Cummings, 2003).
- [10]:**A. Ahmadpour, B. Doan**, "Adsorption Kinetics Modeling: Review and Perspectives", Processes, 8(2), (2020).
- [11]:**S. Brunauer, P.H. Emmet, and E. Teller**, "Adsorption of gases in multimolecular layers", J. Am. Chem. Soc., 60, 309-319, (1938).
- [12]:**Y.S.Ho, G.McKay**, "Pseudo-second order model for sorption processes", Process Biochemistry, 34(5), 451-465, (1999).
- [13]:**I. Langmuir**, "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", Journal of the American Chemical Society, 40(9), 1361-1403, (1918).
- [14]:**S. J.Gregg, &K. S.W.Sing**, Adsorption, surface area, and porosity. Academic press. . (1982).
- [15]:**K. S. W.Sing**, Reporting physisorption data for gas/solid systems. Pure and Applied Chemistry, 57(4), 603-619. (1985).
- [16]:**J.Rouquerol, F.Rouquerol, & K.Sing**, Adsorption by powders and porous solids: principles, methodology, and applications. Academic Press. (1999).

- [17]:**H. M. F.Freundlich**, over the adsorption in solution. *Journal of Physical Chemistry*, 57(4), 385-471. (1906).
- [18]:**Ahmaruzzaman**, MIndustrial wastewater treatment using activated carbon: review. *Advances in Colloid and Interface Science*, 166(1-2), 36-55. (2011).
- [19]:**Z.Aksu, & G.Donmez**, A comparative study on the biosorption characteristics of some yeasts for Remazol Blue reactive dye. *Chemosphere*, 50(8), 1075-1083. (2003).
- [20]:**W.Ying, D.Hongjuan, S.Yanhui, L.Hui, & L.Yan**, Effect of agitation speed on the adsorption of phenol from aqueous solution using polyaniline-coated activated carbon. *Materials*, 12(12), 1951. (2019).
- [21]:**S.R.Tchamango, R.Kamga, S.C.Poumiba, et al.**Impact des paramètres opératoires sur l'adsorption des colorants textiles sur charbon actif. *Arab J Geosci* 12, 527 (2019).
- [22]:**M.Ahmedna, & W. E.Marshall**, Adsorption characteristics of selected pharmaceutical antibiotics onto activated carbon. *Journal of Colloid and Interface Science*, 227(2), 348-354. Doi:10.1006/jcis.2000.6862, (2000).
- [23]:**D.M. Ruthven**, "Principles of Adsorption and Adsorption Processes", fournit une base solide pour comprendre les principes fondamentaux de l'adsorption, y compris l'effet de la température. (Wiley, 1984).
- [24]:**A.GaborSomorjai**, *Introduction to Surface Chemistry and Catalysis*, Wiley, 978-0-471-03398-9. (1994).
- [25]:**Jing Wang, Xiaohui Li, Xing Wu, ChangjunPeng, et Ming Zhang**, *Water, Air, & Soil Pollution*, "Adsorption of Heavy Metals from Acidic Solutions Using Chitosan Beads Cross-Linked with Sodium Tripolyphosphate: Equilibrium, Kinetics, and Mechanism", 228 .3. 94. DOI : 10.1007/s11270-017-3252-2. (2017).
- [26]:**SerpilEdebali**, "ActivatedCarbon: Classifications, Properties and Applications", Nova Science Publishers, 978-1536123444. (2017).
- [27]:**CH. SAKHER**, « Préparation d'une nouvelle Phase adsorbants et étude comparative », Mémoire de Master, Université Larbi Tébessa-, Algérie, (2015).
- [28]:**Mouna MOUDA**, *Analyse statistique avancées des modèles d'adsorption : dépollution des effluents industriels*, (2018).
- [29]:**W.George Brindley**, "Clays, Muds, and Shales", Elsevier, 978-0444417179. (1980).
- [30]:**Emilian Koller**, *Aide- mémoire génie chimique*, 3ème édition, p 408-40,(2009).
- [31]:**Whittier**. *Raffinaet génie chimique: 2ème édition tome (1): p 658 – 659* (1972).
- [32]:**M.Hemati**, "L'adsorption Industrielle", INP Enciacet A7.

# **Chapitre III :**

## **Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires**



### III.1. Introduction

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans. Lorsque les liaisons entre atomes se développent suivant deux directions de l'espace (x, y), les interactions suivant la troisième direction (z) étant plus faibles [1].

On peut distinguer deux grandes classes de structure lamellaire, selon si le feuillet est chargé ou neutre. La cohésion des composés de feuillet chargé est assurée par des interactions électrostatiques entre le feuillet et l'espace interfoliaire, comprenant des ions (de même nature ou de nature différente) et des molécules d'eau. Dans le cas de feuillet neutre, le domaine interlamellaire est dénommé « espace de Van der Waals » et peut également présenter des propriétés d'insertion, à condition que le feuillet possède une certaine conductivité électronique. Les « argiles » sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles:

- **Les argiles cationiques naturelles:** Sont très répandues dans la nature par contre les argiles anioniques qui se distinguent des précédentes par des feuillets hydroxylés chargés positivement [2-3], sont au contraire rares et le plus souvent obtenues par synthèse [4-5]. Ces matériaux ont été synthétisés pour la première fois par Feitkneht au cours des années 1930 [6].
- **Les argiles anioniques:** ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Les argiles anioniques appelées aussi hydroxydes doubles lamellaires (HDL) font d'objet d'un intérêt croissant depuis quelques années en raison de leurs multiples applications comme des échangeurs d'ions, catalyseurs, stabilisants, synthèse des produits pharmaceutiques, adsorbants,... etc. [7,8].

### III.2. Historique de la découverte des HDL

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [9, 10]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [11].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de  $Mg^{2+}$  en présence de  $Al(OH)_3$  s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter  $Mg(OH)_2$ . Ainsi, ils ont interprété ces résultats



comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [12]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III) [6]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [13, 14].

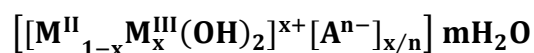


**Figure (III.1):** Hydrotalcite

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, tout en étudiant ses caractéristiques structurales, et en déterminant les paramètres de la maille hexagonale: étant l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'un espace interfolié (voir Figure (III.2)).

### III.3. Formule et description structurale des HDL

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets. Ces matériaux ont été largement étudiés ces dernières années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [15] ou d'échange anionique [16]. D'une façon générale, les HDL présentent une formule chimique sous la forme [17]:



Où

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

Avec

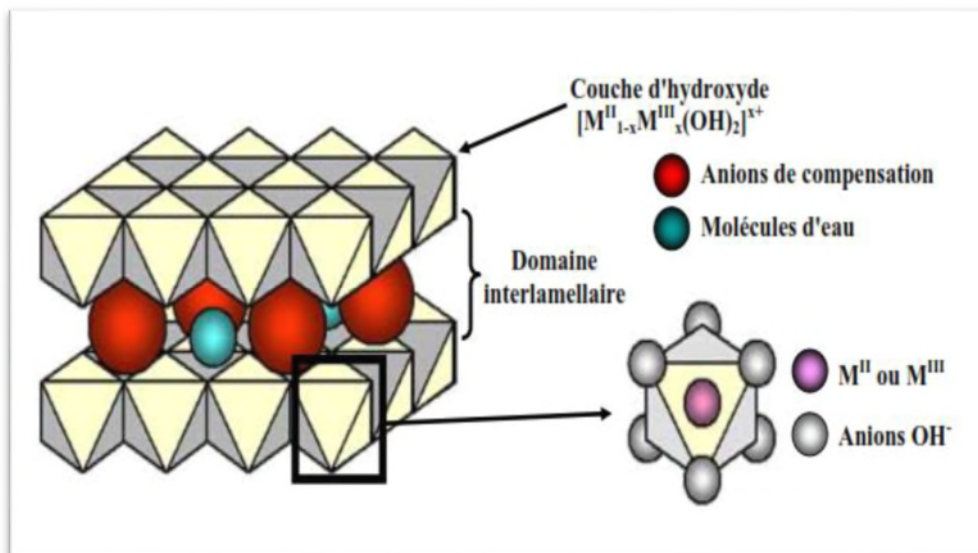
$M^{II}$ :  $Zn^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...etc.

$M^{III}$ :  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Al^{3+}$  ...etc.

$A^{n-}$ : Représente l'anion de compensation intercalé de valence (n-) situé dans l'espace interfoliaire, comme  $Cl^{-}$ ,  $NO_3^{-}$ ,  $SO_4^{2-}$ ,  $CO_3^{2-}$  ...etc.

$x$ : La fraction du cation trivalent dans la structure qui est défini comme:  $x = M^{III}/(M^{II}+M^{III})$ , la valeur est comprise entre (0,2-0,33);  $m$ : nombre des molécules d'eau avec  $m=1-3/x$ . La 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  $R = M^{II}/M^{III}$  qui varie également entre 1 et 5) [18].

La structure de l'hydrotalcite est constituée de feuillets cationiques de composition  $M(OH)_2$  séparée par des domaines interfeuillets contenant les anions et les molécules d'eau. Les anions sont facilement échangeables, et la distance interfeuillet varie en fonction de leur nature. La substitution des cations divalents par des cations trivalents génère un excès de la charge positive, l'électroneutralité du système est alors assurée par la présence d'anions échangeables ( $A^{n-}$ ) accompagnés par des molécules d'eau ( $mH_2O$ ). La cohésion de la structure résulte, d'une part d'interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets [19].



**Figure (III.2):** Représentation de la structure de matériaux de type HDL d'après A. de Roy et coll [3].

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont directement ou par l'intermédiaire de l'eau liées aux anions de compensation par des liaisons hydrogène [20].

### III.3.1. Nature des cations M(II) et M(III)

La grande variété des associations de cations divalents et trivalents pouvant être insérés dans la structure donne un grand nombre de nouveaux matériaux. Les feuillets les plus couramment synthétisés sont à base de Mg et Al. Ainsi il existe de nombreux exemples de composés formés avec les métaux suivants: métaux divalents:  $Mg^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...métaux trivalents:  $Al^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $La^{3+}$ ... On distingue aussi plusieurs variétés d'HDL ternaires ou quaternaires formés de différents mélanges de cations MII et/ou MIII. Le tableau III.1 répertorie les nombreux cations ayant déjà été incorporés dans les feuillets [17, 21]. De manière générale, il est admis que des cations ayant des rayons ioniques proches sont facilement associés dans les feuillets.

**Tableau (III.1):** Rayons ioniques de quelques cations utilisés dans l'élaboration des HDL [23].

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

A la lecture de ce tableau, il y'a lieu de noter que l'ion  $Be^{2+}$  a un rayon ionique trop faible en comparaison à celui du magnésium pour être susceptible d'occuper le centre des sites octaédriques; le rayon ionique de  $Ca^{2+}$  (comme  $Cd^{2+}$ ) est quant à lui trop élevé. Ces métaux forment des composés des structures différentes [6, 23].

#### Remarque

Les rayons ioniques sont dans la gamme 0,65-0,80 Å pour les cations divalent et 0,62-0,69 Å pour les trivalents, avec l'exception notable, Al: 0,50Å. Les HDL peuvent aussi être obtenus avec un couple [Li-Al] monovalent-trivalent et [Co-Ti] une association divalent-tétravalent ou avec plus de deux cations différents dans les feuillets.

### III.3.2. Les paramètres de maille

Les hydroxydes doubles lamellaires cristallisant en symétrie rhomboédrique sont généralement décrites dans une maille hexagonale de paramètre  $a$ , et  $c$  représente sur la figure(I.4), avec

- $a$ : Correspond à la distance entre les deux cations métalliques.
- $c$ : Correspond à trois fois la distance inter feuille.

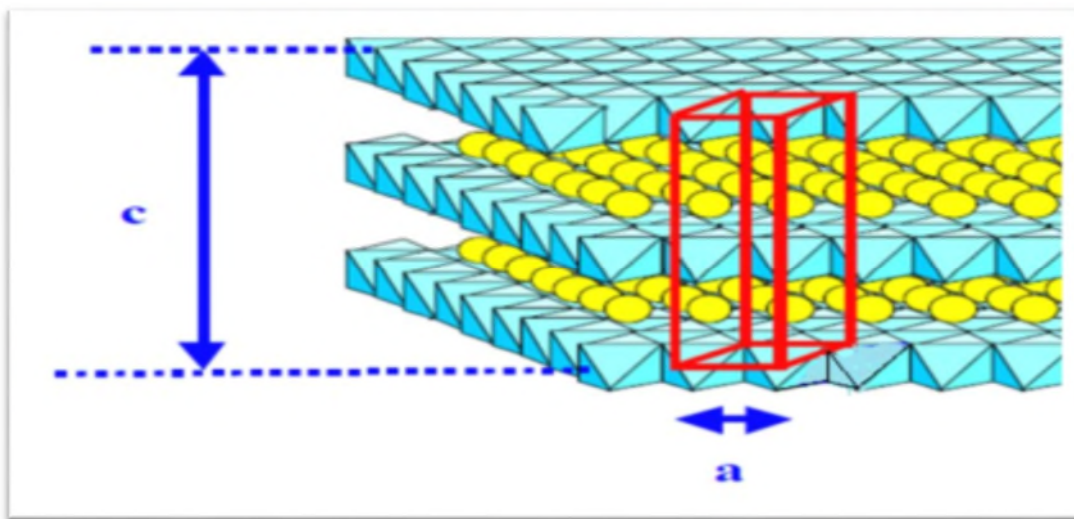


Figure (III.3): Les paramètres de maille d'un HDL [24].

### III.3.3. Nature des anions interlamellaires

Pratiquement, il n'y a pas de limitation de la nature des anions qui peuvent compenser les charges positives dans les feuillet brucite, un seul problème peut intervenir lors de la préparation des matériaux purs et bien cristallisés.

Par exemple, durant la préparation des HDL contenant des anions autres que les carbonates, il est très difficile d'éviter la contamination de la solution aqueuse par le  $\text{CO}_2$  présent dans l'air.

Une grande diversité d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace inter-feuille:

- ✓ Halogénures:  $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$  .....
- ✓ Oxo-anions non métalliques :  $\text{BO}_3^{3-}$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{Si}_2\text{O}_5^{2-}$ ,  $\text{HPO}_4^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{AsO}_4^{3-}$ ,  $\text{SeO}_4^{2-}$ ,  $\text{BrO}_4^-$  ...
- ✓ Cyanocomplexes :  $[(\text{CN})_6]_4^-$ ,  $[\text{Co}(\text{CN})_6]_4^-$ ,  $[\text{Mo}(\text{CN})_6]_4^-$
- ✓ Anions organiques :  $\text{CH}_3\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{COO}^-$ ,  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5\text{SO}_3^-$
- ✓ De molécules neutres:  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}_2$  ...

Le nombre, la taille, l'orientation et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire. Le tableau (III.3) [24] regroupe quelques valeurs de  $c$  en fonction des anions de compensation. Rappelons que la valeur du paramètre de maille  $a$  est indépendante de la nature de l'anion puisqu'elle est déduite de l'arrangement périodique des atomes des feuillets de type brucite. L'épaisseur du domaine interlamellaire semble augmenter avec la taille de l'anion de compensation. Cependant, ce seul paramètre ne peut expliquer les faibles valeurs obtenues pour  $c$  dans le cas des ions  $\text{CO}_3^{2-}$  et  $\text{OH}^-$ , les fortes valeurs pour  $\text{NO}_3^-$ , et par exemple la différence notable entre  $\text{ClO}_4^-$ , et  $\text{SO}_4^{2-}$  qui ont un rayon ionique équivalent.

**Tableau (II.2):** Valeur de  $c$  en fonction de l'anion de compensation.

Anion	$\text{OH}^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{F}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{Br}^-$	$\text{I}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$\text{ClO}_4^-$
$c(\text{Å})$	7,55	7,65	7,66	7,86	7,95	8,16	8,79	8,58	9,20

#### III.4. Propriétés des HDL

Les propriétés essentielles qui caractérisent les hydrotalcites et qui sont à l'origine de leur utilisation pour diverses applications.

##### III.4.1. Capacité d'échange anionique (CEA)

Une des propriétés les plus intéressantes des hydroxydes doubles lamellaires est leur capacité d'échanges anioniques qui permet d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions. Chaque HDL est alors caractérisé par sa "capacité d'échange d'anions" (CEA) totale, définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles exprimée en (meq/100) [25]. Elle varie entre 2-5 mmole/g et elle est plus élevée que celle des argiles cationiques [26].

##### III.4.2. La surface spécifique

La surface spécifique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes et à molécules extérieures. Il s'agit donc de considérer toute la surface de chaque particule, porosité ouverte comprise.

Les HDL ont une surface spécifique très importante, avec des valeurs dans la littérature allant de 50 à 80  $\text{m}^2/\text{g}$  pour les HDL non calcinées et supérieures à 200 $\text{m}^2/\text{g}$  pour la phase calcinée [7]. La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés

finales de la surface spécifique. 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 HDLs n'a pas un effet significatif sur la surface spécifique obtenue. 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 [7].

### III.4.3. Calcination

Après le traitement thermique, les hydroxydes doubles lamellaires présentent un certain nombre de propriétés :

- ✓ Effet de mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit modérément calciné est mise en contact avec des solutions aqueuses contenant les anions à intercaler. Cette propriété dépend fortement de la température de calcination.
- ✓ La calcination des hydrotalcites conduit à leur déshydratation puis à la déshydroxylation et décarboxylation qui s'accompagne par l'effondrement de la structure lamellaire. La calcination peut conduire aux oxydes mixtes (comme le spinelle de formule  $(M^{II} M_2^{III} O_4)$  quant la température est suffisamment élevée [27].

### III.4.4. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer» après une calcination et formation d'oxydes mixtes, si l'anion est détruit, il peut être remplacé par un autre anion, on dépose le composé dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de  $CO_2$ , pour former une nouvelle phase HDL [27].

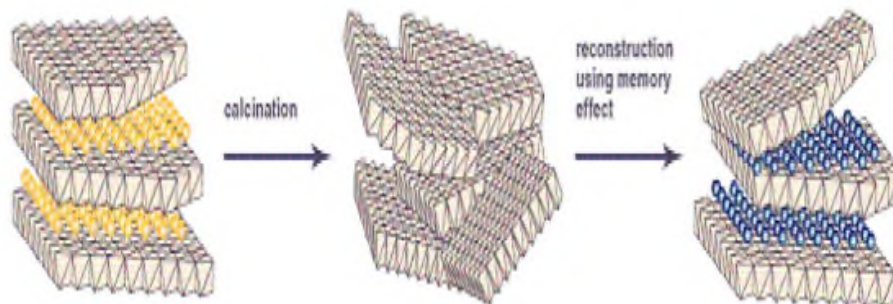


Figure (III.4): Principe de la reconstruction.



### III.5. Méthodes de synthèses des HDL

Contrairement aux argiles cationiques qui doivent être extraites des sols puis purifiées, les HDL sont facilement préparées au laboratoire par des méthodes de synthèses dites « chimie douce ». De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites, leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc [28-29]. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici (Figure (III.5)).

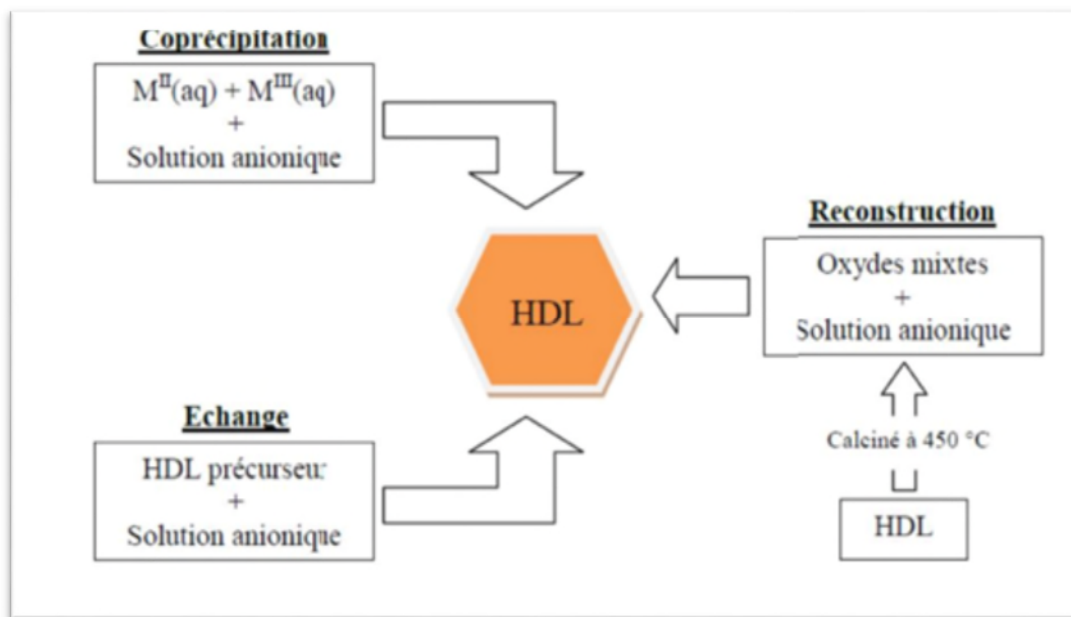


Figure (III.5): Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.

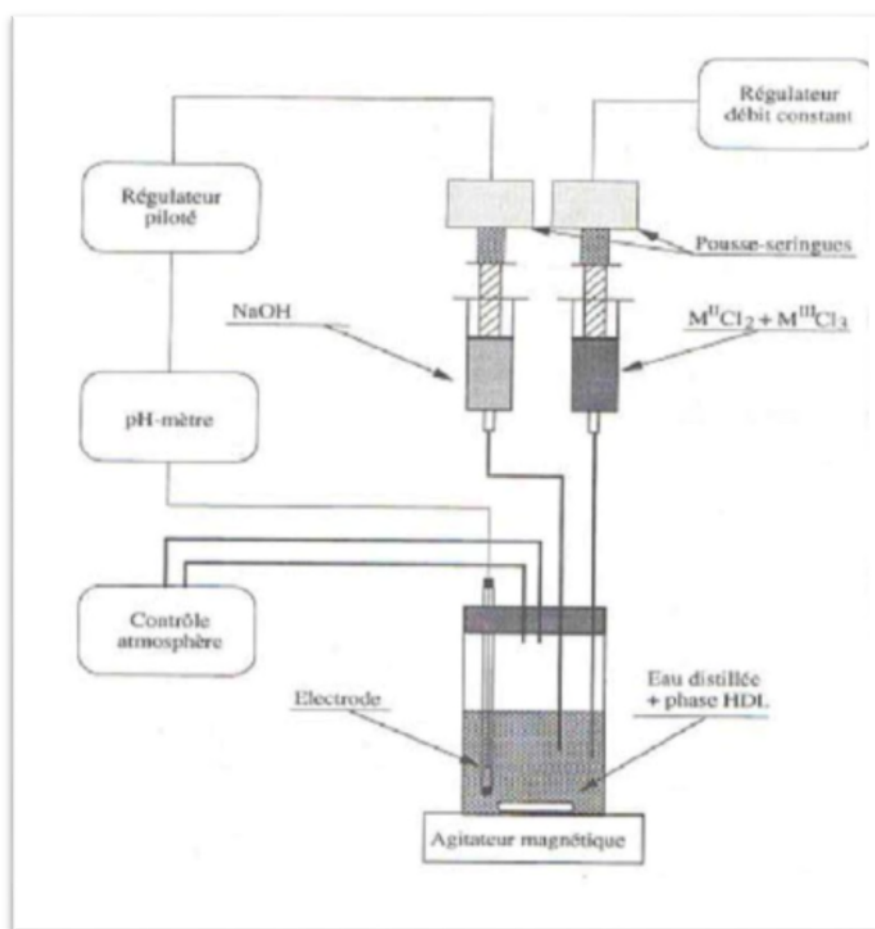
#### III.5.1. Méthode de coprécipitation

Elle consiste à précipiter l'HDL par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler) [30]. Cette méthode consiste à réaliser la précipitation d'un gel contenant les sels des métaux divalents et trivalents généralement des nitrates [24, 31] ou des chlorures [32-24] en proportions adéquates par une solution basique [24, 33]. Les sels métalliques sont ajoutés à débit constant dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée et le pH est maintenu constant grâce à l'addition simultanée d'une solution basique d'hydroxyde de sodium [24] ou de carbonate de sodium [34-35] ou un mélange approprié des deux [36- 37].

Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [38]. L'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination

de gaz carbonique dissous [30]. L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace interlamellaire, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit en excès dans le milieu réactionnel. Par cette méthode, on peut ainsi intercaler des molécules encombrantes telles que des polymères [39]. 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 [40].

Il est nécessaire de travailler à un pH supérieur ou au moins égal au pH de précipitation de l'hydroxyde le plus soluble [17]. Afin d'améliorer la cristallinité des phases HDL synthétisées à pH constant, il est possible de faire subir au précipité obtenu un traitement hydrothermal à une température comprise entre 60°C et 200°C [41].



**Figure (III.6):** Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL

### III.5.2. Echange anionique

Les HDL présentent une grande capacité d'échange anionique [52], de ce fait il est possible de remplacer l'anion intercalé par un autre.



Cette méthode est une transformation topotactique qui conserve la structure en feuillet, elle consiste à mettre en contact l'anion que l'on désire intercaler avec le précurseur HDL. Le milieu réactionnel est agité pendant plusieurs heures sous une atmosphère contrôlée. Pour favoriser l'échange total, le protocole sera modifié en changeant la température, le temps de réaction, la nature du milieu réactionnel. Le choix du précurseur HDL joue un rôle important. Le processus général de cette méthode peut être décrit comme suivre [53-54]:



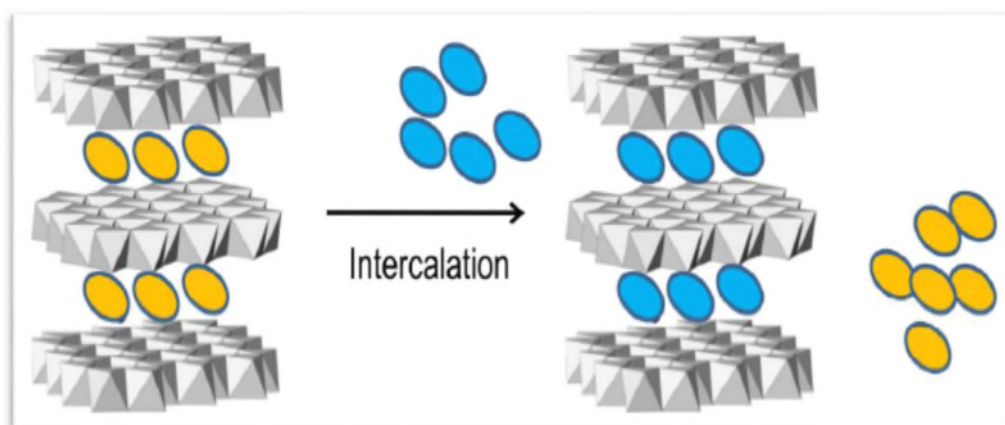
Où

X et A sont les anions.

Etant donnée la grande mobilité des anions dans l'espace interlamellaire, les possibilités d'échange sont très vastes. De façon pratique, le composé HDL est mis en suspension dans une solution aqueuse contenant l'anion qui doit être échangé en excès. La durée de traitement est variable, selon les phases HDL et l'anion à échanger, entre quelques heures et plusieurs jours. Les échanges sont généralement effectués à température ambiante mais l'utilisation d'une température supérieure peut permettre une accélération de la cinétique d'échange et une meilleure cristallinité de produit obtenu notamment pour les anions organiques alkylcarboxylates.

Il faut cependant noter que la cristallinité des phases ainsi obtenues est fortement dépendante de la nature des anions échangés; les anions de grande taille entraînent fréquemment la formation de phases turbostratiques [50]. La liaison entre les anions et les feuillets étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés [51]. L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL [30].

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [55].



**Figure (III.7):** Représentation schématique de la méthode d'échange

### III.5.3. Reconstruction

Miyata et coll [24] ont été les premiers à décrire la capacité qu'ont les phases HDL de retrouver leur structure originelle après calcination, sous certaines conditions de traitement thermique. Certains ont parlé d' « effet mémoire » de la structure HDL. La méthode consiste à faire subir un traitement thermique au composé inorganique à des températures où l'anion volatile se décompose pour permettre l'obtention d'oxydes métalliques mixtes amorphes. La réhydratation dans une solution aqueuse contenant l'anion invité permet la reconstruction de l'hydroxyde double lamellaire désiré.

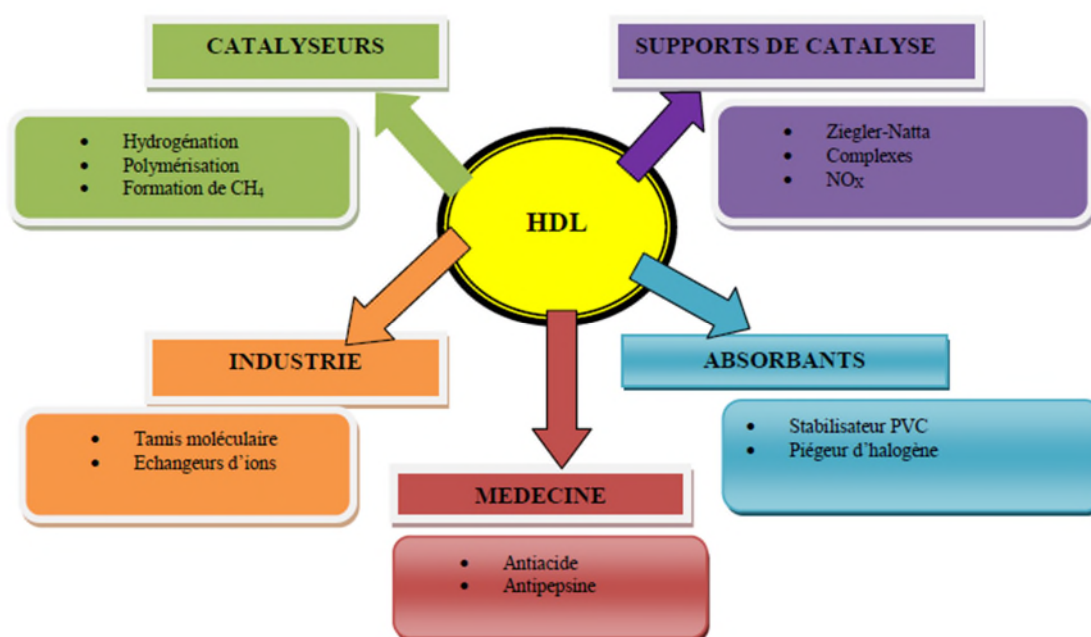
La décomposition thermique des HDL procède en plusieurs étapes. De manière générale, il y a dans un premier temps déshydratation des molécules d'eau faiblement liées et préservation de la structure lamellaire. Entre 200 et 600°C, l'anion se décompose amenant à la formation d'un oxyde mixte amorphe. Puis à des températures supérieures, des phases bien définies telles que MO ou la phase spinelle  $M^{\text{II}}M^{\text{III}}_2O_4$  apparaissent. La température de calcination s'avère très importante pour le processus de reconstruction, car il faut éviter d'amorcer la troisième étape de décomposition irréversible.

### III.6. Applications des HDL

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites. En 1971, Miyata et coll [23] publièrent les premiers travaux sur les hydrotalcites utilisés comme catalyseurs basiques. En 1975, Bröcker et Kaempfer [57], puis Miyata [58] en 1977, utilisèrent ces composés comme catalyseurs d'hydrogénation [22].

Les domaines d'applications des matériaux HDL, comme elle montre la figure III.8 sont extrêmement variés [51] et mettent principalement à profit les propriétés liées à leur

structure lamellaire, leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique [40].



**Figure (III.8):** Domaines d'application des HDL [56].

### III.6.1. Catalyseurs, précurseurs de catalyseur, support de catalyseurs

La calcination ou la réduction des phases hydroxydes doubles lamellaires donne des oxydes simples et mixtes qui sont utilisés dans le domaine de la catalyse [59]. Ces oxydes possèdent en effet des propriétés basiques, une dispersion homogène et stable thermiquement des ions métalliques, ainsi que des surfaces relativement élevées, atout majeur en catalyse où les réactions ont lieu aux interfaces. Par exemples les phases calcinées de Mg-Al sont utilisées comme support de métaux de transition pour la réduction catalytique sélective de NO par  $\text{NH}_3$  [60] et la déshydratation du n-butane [61]. Les phases contenant des anions organiques comme le 1,10-décanedicarboxylate, 1-12- dodécanedicarboxylate ou l'oxalate présentent une activité catalytique pour la condensation de l'aldol en acétone. L'intercalation dans les HDL de molécules électroactives comme, les anthraquinones, les métalloporphyrines ou les phtalocyanines, permet d'envisager des applications en catalyse supportée [62].

### III.6.2. Applications médicales

Dans le domaine médical, les matériaux HDL sont utilisés pour leurs propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisés comme médicament [63] anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères

gastriques [22]. Des hydrotalcites [Mg-Al-CO<sub>3</sub>] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique [58, 64]. Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [65]. Les hydroxydes doubles lamellaires sont depuis longtemps utilisés comme agents anti-inflammatoires [66-67] et ils ont été également envisagés pour la fixation des ions phosphate du fluide gastro-intestinal afin de prévenir l'hyperphosphatémie [68].

### III.6.3. Applications pharmaceutiques

Les HDL ont aussi des applications pharmaceutiques et reposent essentiellement sur leurs propriétés d'échange anionique. On les suggère comme pouvant jouer le rôle de barrière avec des propriétés semblable à celle de la muqueuse gastrique. Ils peuvent aussi intercaler beaucoup de biomolécules importantes chargées négativement telles que les oligomères, l'ADN simple ou double, les molécules simples comme les nucléotides et les acides aminés [69] ainsi que d'autres biomolécules actifs tels que les anti-inflammatoires [70, 71] qui après intercalation et stockage dans les HDL pourrait être libérés progressivement dans le corps humain afin de minimiser leurs effets secondaires dues à l'acidité de ces derniers.

### III.6.4. Applications électrochimiques

Les HDL s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées. Ils ont montré leurs performances en conduction ionique. On peut améliorer ces propriétés par des modifications comme l'incorporation d'autres éléments en métal pour former des HDL Ni/M, incluant Co [72], Zn [73], Al [74], Cr ou Mn [75] et Fe [76].

Mousty [77] a également préparé de nouveaux matériaux d'électrodes à base d'HDL contenant des molécules organiques électro actives telles que l'antraquinone sulfonates, le m-nitrobenzensulfonate, et le 2, 2'-azinobis-ethylbenzothiazoline-6-sulfonate.

### III.6.5. Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique [52]. Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [24]. Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés: l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [78]. La littérature étant extrêmement riche sur ce sujet, seuls quelques exemples remarquables sont détaillés ici.

Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions ( $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$  etc...) ou encore d'anion monovalent ( $\text{F}^-$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ) [79].

Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange. Goswami et col ont étudié le piégeage de  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$  par des matériaux calcinés et non calcinés de composition cationique et de stœchiométrie différentes ( $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ,  $\text{Zn}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$ ). Cette étude a montré que les matériaux calcinés possèdent un rendement plus important que leurs homologues non calcinés, que la nature cationique influence grandement les propriétés de reconstructions ( $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$ ) présentent de meilleurs capacité de sorption que  $\text{Ni}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  ou  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Cr}^{\text{III}}$  et que la capacité de sorption augmente lorsque la densité de charge augmente [80].

Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis et coll ont étudié la capture de  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  et  $\text{Ni}^{2+}$  sur des HDL carbonatés  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés [81]. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc ...

En modifiant les propriétés de l'interfoliaire (hydrophobicité, accessibilité etc...), des molécules non chargées ont également pu être piégées. Par exemple, le trichloréthylène et le tetrachloroéthylène ont pu être capturés par des HDL  $\text{Mg}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$  initialement intercalés par du dodecylsulfate. Zhao et col ont alors montré que la capacité de sorption augmente lorsque que le ratio Mg/Al diminue.

### III.7. Limites de leur application

Malgré les propriétés remarquables des HDL, leur utilisation est restreinte. Les raisons sont:

- ✓ Leur grande affinité pour les carbonates (due à la dissolution du  $\text{CO}_2$  de l'air ambiant). En effet, les HDL formées avec les carbonates sont les plus stables et des échanges anioniques peuvent être difficiles voire impossibles,
- ✓ Pour des applications environnementales, les contre-ions tels que les nitrates ou les chlorures contenus dans les HDL utilisés pour la sorption d'anions sont considérés comme des polluants,
- ✓ Les réactions d'échanges anioniques nécessitent une concentration de l'anion à piéger deux à cinq fois supérieures à la stœchiométrie nécessaire à la réaction,

- ✓ Une solubilité potentielle dans l'eau des HDL. Elle est dictée par la solubilité du sel du cation divalent, et du cation trivalent,
- ✓ Les HDL formés à partir de l'anion polluant doivent être moins solubles que l'HDL original.

**Références bibliographiques**

- [1]:**F.Touahra**, Mémoire de Magister, Univ.U.S.T.H.B.
- [2]:**J. Wang, A. G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick, X. Hou**, Chemistry Materials, 13 145-150 (2001).
- [3]:**A. DeRoy, C. Forano, K. El Malki, J.P. Besse**, Anionic clays: Trends in Pillaring chemistry. In "Synthesis of microporous materials" (M.L. Occelli, H.E. Robson.Eds). Van Nostrand Reinhold, New-York, 108-169 (1992).
- [4]:**H. Roussel**, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal (Clairmont-Ferrand) (1999).
- [5]:**C. Vaysse**, Thèse de doctorat, Ecole Doctorale des Sciences Chimiques, Université Bordeaux (2001).
- [6]:**W. Feitkneht**, Helvetica Chimica Acta, 16 427-454 (1933).
- [7]:**Y.W. you, H. Zhao, G. F. Vance**; Adsorption of dicamba (3, 6- dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide; Applied Clay Science 21 217- 226 (2002).
- [8]:**H.S. Panda, R. Srivastava, D. Bahadur**; stacking of lamellae in Mg/Al hydrotalcites. Effect of metal ion concentrations on morphology; Materials Research Bulletin 43 1448-1455. (2007).
- [9]:**G. Flink**, Arkiv Kemi Min Geol, 3: p. 1-166. 1910.
- [10]:**G.Flink,Z Kryst Min**, 53: p. 409-420 1914.
- [11]:**W. F. Foshag**, Proc US Nat Museum, 58: p. 147-153. 1920.
- [12]:**W.D. Treadwell, and E. Bernasconi**, Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumionenebeneinander.Helvetica Chimica Acta, 13(4): p. 500-509, 1930.
- [13]:**R. Allmann**, Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion American Mineralogist, 53: p. 1057-1059, 1968.
- [14]:**G.J. Ross, et H. Kodama**, Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relationship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite American Mineralogist. 52: p. 1036-1047, 1967.
- [15]:**L. Lei, M. Hu, X. Gao. et Y. Sun**, Electrochimica Acta, 54, 671-676. (2008).
- [16]:**L. El Gaini, M. Lakraimi, E.Sebbar, A.Meghea, M.Bakasse**, J. of Hazard. Mater. 161, Issues 2–3, 627–632, (2009).
- [17]:**F. Cavani, F-Trifiro, A-Vaccari**, Today 11,173- 301,(1991).

- [18]:**H.Zhu**: Adsorption of metal cations by anions clay hydrotalcite. Wars with town send. Individual Inquiry, (2001).
- [19]:**M-L- Ocelli, J-P. Olivier, A. Auroux, H-Ecker**, Chem. Mater. 15, 4231- 4238, (2003).
- [20]:**R. Allmann**, Chimia, 24; 99, (1970).
- [21]:**J. He. M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, X. Duan**, Struct. Bonds. 119, 89–119, (2006).
- [22]:**L.Dussault**, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications, (2005).
- [23]:**S. Miyata and T. Kumura**, Chem. Letters, 843, (1973).
- [24]:**S. Miyata**, Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds. Clays and Clay Minerals, 31(4): 305-311, 1983.
- [25]:**M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm**, J. Phys. Chem, p. 100, 8535. (1996).
- [26]:**J. T. Kloprogge, R.L. &Frosi**, Infrared emission spectroscopie study of the thermal transformation of Mg-, Ni, and Co-hydrotalcite catalysts, Appl Catal A, General.184.p:61-71. (1999).
- [27]:**S. Bourass**, Etude des propriétés physiques des composés semi-conducteurs  $A_2PtH_6$ , (A=K, Rb, Cs),  $NaXIrH_6$  (X=Ca, Sr, Ba) et  $BexMg_{1-x}SyTezSe_{1-y-z}$  par ab initio. This de Doctorat, Université Ferhat Abbas-Sétif 1, (2015).
- [28]:**B. Ballarin, R. Seeber, D. Tonelli, A. Vaccari**, Journal of Electro analytical Chemistry, 463, 123–127, (1999).
- [29]:**S. Aisawa, H. Kudo, T. Hoshi, S. Takahashi, H. Hirahara, Y. Umetsu, E. Narita**, Journal of Solid State Chemistry, 177, 3987–3994, (2004).
- [30]:**B.Gregoire**, Thèse de doctorat, Université de Lorraine, Ecole Doctorale SESAMES (2012).
- [31]:**W.T. Reichle, S.Y. Yang, D.S. Everhardt**, J. Catal, 101, 352, (1986).
- [32]:**C. Lebail, J.H. Thomassin**, J. Touray, Phys. Chem. Miner., 14, 377, (1987).
- [33]:**K. Hashi, S. Kikkawa, M. Koizumi**, Clays Clay Miner., 31(2), 152, (1983).
- [34]:**E.C. Kruissink, L.L. Van Reijen and J.R.H. Ross**, J.Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 77, 649, (1981).
- [35]:**E. Susiki, M. Okamoto and Y. Ono**, Chem, Lett, 1989, 1485.
- [36]:**R.M. Taylor, U. Schwertman, H. Fechter**, Clay Miner., 20, 147, (1985).



- [37]:**A. Yamahoka, M. Abe and M. Tsuji**, *Mat. Res. Bull.*, 24, 1183, (1989).
- [38]:**A. DE Roy**, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 311, 173, (1998)
- [39]:**O.C. Wilson Jr., T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siritwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M.Lener**. *Applied Clay Science*, 15, 265-279, (1999).
- [40]:**R. Mostarih**, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2006).
- [41]:**L. Perrin**, Thèse de doctorat, Ecole Nationale Supérieure des Mines (Saint-Etienne) (2009).
- [49]:**X. Duan, Q. Jiao**, Chinese Patent 00132145.5 to Beijing University of Chemical Technology, (2000).
- [50]:**F. Boukraa Djellal Saiah**, Thèse de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie–Mohamed BOUDIAF-USTOMB, (2010).
- [51]:**Segni**, Thèse de doctorat, Université Blaise Pascal, U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2012).
- [52]:**A. Clearfield**, Role of ion exchange in solid-state chemistry. *Chemical Reviews*, 88(1): 125-148, (1988).
- [53]:**G.W. Brindly and S. Kikkawa**, *Clays Clay Miner.*, 28, 87, (1980).
- [54]:**C. Depege**, These d'Université, Université Blaise Pascal (1994).
- [55]:**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*, 48(13): 6315-6320, (2009).
- [56]:**A. Illaik**, Thèse de Doctorat, Université Blaise Pascal, U.F.R de Recherche Scientifique et Technique, Ecole Doctorale des Sciences Fondamentales (2008).
- [57]:**F.J. Bröcker and K. Kaempfer**, *ChemieIng. Techn.* 47, 513, (1975).
- [58]:**S. Miyata, Kagaku Gijutsushi Mol.**, 15 (10), 32, (1977) and 15(3), 31, (1977).
- [59]:**A. Vaccari**. "Clays and catalysis: a promising future". *Appl. Clay Sci*, 14(4), 161–198, (1999).
- [60]:**J. Pasel, P. Kazner, B. Montanari, M. Gazzano, A. Vaccari, W. Makowski, T. Lojewski, and H. Dziembaj, R. and Papp**. *ApplCatal B*, 18, 199–213, (1998).
- [61]:**J. M. López Nieto, A. Dejoz, and M. I. Vazquez**. *Applied Catalysis A*, 132, 41–59, (1995).
- [62]:**M.M Bouhent**; Synthèse et Modification des LDH (Layered Double Hydroxides) : Application à la rétention de polluants ; thèse doctorat, USTO MB (2011).
- [63]:**M. Zhang, E.J. Readon**, *Environ Sci. Tech.*, 37, 2947-2952, (2003).
- [64]:**A. C. Playle, S. R. Gunning. And A. F. Lenwllyn.**, *Pharma. Acta. Hel.* 49, 298 (1974).

- [65]: **H. Anabuki and S. Myata**, Eur. Patent, 611, 75 (1982).
- [66]: **P. Grubel, K. R. Bhaskar, D. R. Cave, P. Garik, H.E. Stanley, J.T. Lamont**, Aliment. Pharmacol. Ther, 11, 139–145, (1997).
- [67]: **M. Del Arco, S. Gutierrez, C. Martín, V. Rives, J. Rocha**, Journal of Solid State Chemistry, 177, 3954–3962, (2004).
- [68]: **A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi**, J. Pharm. Sci., 81, 1139-1140, (1992).
- [69]: **N.T. Wihilton, P.J. Vickers, S. Mann**, Bioinorganic clays; J. Mater. Chem 7, 1623-1629, (1997).
- [70]: **M. Wei, S. Shi, J. Wang, Y. Li and Xue Duan**; Journal of solid State Chemistry 177, 2534\_2541, (2004).
- [71]: **B. Li, J. He, D. Evans, X. Duan** Applied Clay Science 27, 199-2007, (2004).
- [72]: **R. S. Jayashree, P. V. Kamath**, J. of Electrochem. Soc, 149-761, (2002).
- [73]: **H. Chen, J. M. Wang, T. Pan, H. M. Xiao, J. Q. Zhang, C. N. J. Cao**, Hydr. Energ, 489, (2002).
- [74]: **H. Chen, J. M. Wang, T. Pan, Y. L. Zhao, J. Q. Zhang, C. N. J. Cao**, Electrochem. Soc 150-1399, (2003).
- [75]: **R. S. Jayashree, P. V. Kamath**. J. of POW. Sour, 107 -120, (2002).
- [76]: **H. Sakaebe, H. Uchino, M. Azuma, M. Shikano, S. Higuchi**, Solid, Stat, Ion, 15-35, (1998).
- [77]: **C. Mousty, S. Therias, C. Forano, J.P. Besse, J. Electroanal. Chem**, 374, 63-69, (1994).
- [78]: **E.D. Dimotakis, and T.J. Pinnavaia**, New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives. Inorganic Chemistry, **29**(13): p. 2393-2394, 1990.
- [79]: **L. Châtelet et al.**, Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, **111**(3): p. 167-175, (1996).
- [80]: **R.L. Goswameen et al.**, Adsorption of Cr (VI) in layered double hydroxides. Applied Clay Science, **13**(1): p. 21-34, (1998).
- [81]: **N.K. Lazaridis**, Sorption Removal of Anions and Cations in Single Batch Systems by Uncalcined and Calcined Mg-Al-CO<sub>3</sub>; Hydrotalcite. Water, Air, & Soil Pollution, 146(1): p. 127-139, (2003).

# **Chapitre IV :**

**Matériels et méthodes**

### IV.1.Introduction

Notre travail contribue à la préservation de l'environnement et plus particulièrement la décontamination des eaux. Dans le présent chapitre, nous allons présenter les différents appareillages et techniques utilisés seront d'abord évoqués ainsi que les protocoles opératoires, ayant permis :

En premier lieu, d'élaborer la synthèse des hydroxydes double lamellaire de type (Mg-Fe-Al-Cl). Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la méthode Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR).

Ensuite, on s'intéressera à l'étude de l'élimination d'un polluant métallique, qu'est le chrome hexavalent Cr(VI) à partir des solutions aqueuses par adsorption sur les matériaux synthétisés.

A cet effet, plusieurs paramètres importants ont été optimisés à savoir : le temps de contact, le pH de la solution, la concentration initiale en Cr(VI), la vitesse d'agitation et la température. Nous avons également tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre et de pseudo second-ordre pour simuler les données expérimentales de la fixation du chrome. Aussi, les modèles de Langmuir et de Freundlich ont été appliqués sur les résultats d'adsorption du polluant et qui sont les modèles les mieux pour décrire le phénomène d'adsorption.

### IV.2.Les produits utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des hydroxydes double lamellaires ainsi que pour la réalisation des tests d'adsorption sont listés dans le tableau ci-dessous. Toutes les solutions ont été préparées en utilisant de l'eau distillée.

Tableau (IV.1): Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés.

Produits	Propriétés	Fournisseurs
<b>Acide Chlorhydrique: HCl</b>	Densité: 1,19 Pureté: 36% Masse molaire: 36,5g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>La Soude: NaOH</b>	Pureté: 99% Masse molaire: 40g/mol	SIGMA- ALDRICH
<b>Acétone: CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub></b>	Densité: 0,791 Masse molaire: 58,08g/mol Pureté: 99%	BIOCHEN Chemopharma
<b>Chlorure de sodium: NaCl</b>	Pureté: 99,99% Masse molaire : 58,44 g/mol	SPECILAB
<b>Acide sulfurique: H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	Densité: 1,84 Pureté: 95% Masse molaire: 98,078g/mol	Honeywell Chemicals
<b>Chlorure de fer: FeCl<sub>2</sub> 4H<sub>2</sub>O</b>	Pureté : 99% Masse molaire : 198,812 g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Chlorure de magnésium: MgCl<sub>2</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>	Pureté : 99% Masse molaire : 203,31g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Chlorure d'aluminium: AlCl<sub>3</sub> 6H<sub>2</sub>O</b>	Pureté : 99% Masse molaire : 241,43g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Diphénylcarbazide: C<sub>13</sub>H<sub>12</sub>N<sub>4</sub>O</b>	Pureté : 98% Masse molaire : 242,28g/mol	BIOCHEN Chemopharma
<b>Dichromate de potassium: K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub></b>	Pureté : 99,5% Masse molaire : 294,2g/mol Apparence : cristaux orange	SIGMA- ALDRICH

### IV.3.Préparation des solutions

#### IV.3.1.Préparation de la solution mère de Cr(VI) à 100 ppm

La solution mère du Cr (VI) a été préparée par dissolution de la poudre du K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une concentration initiale de 0,1g/L est préparée. Les solutions filles sont obtenues par dilution de cette solution mère.

### IV.3.2. Préparation des étalons pour la courbe d'étalonnage

Les gammes d'étalonnage (0,01-1,25ppm) sont préparées à partir de solution mère (100ppm). Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution:

$$C_1 V_1 = C_2 V_2 \quad (\text{IV. 1})$$

$C_1$  : La concentration de la solution mère (ppm),

$V_1$  : Le volume prélevé de la solution mère (ml),

$C_2$  : La concentration de la solution étalon (ppm),

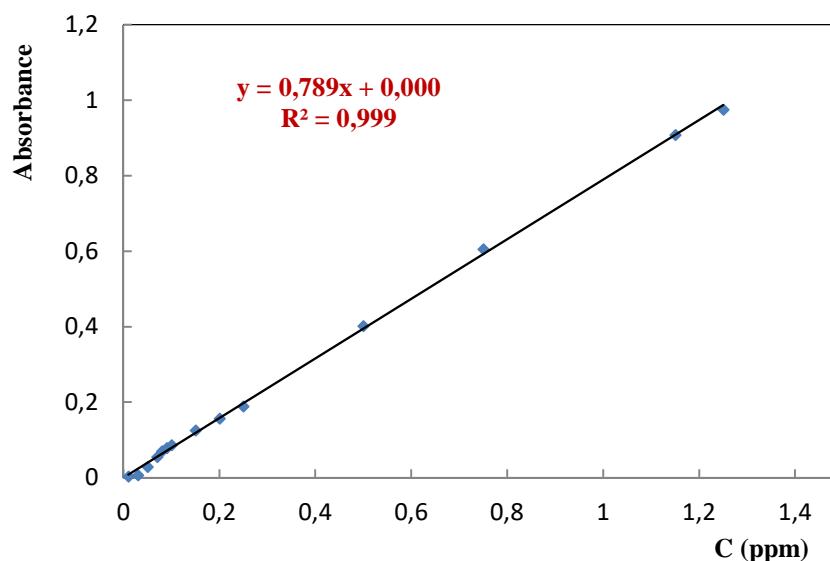
$V_2$  : Le volume de la solution étalon (ml).



**Figure (IV.1):** Les étalons préparés pour la courbe d'étalonnage.

### IV.3.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations résiduelles du chrome hexavalent en solution, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0,01 mg/l jusqu'à 1,25 mg/l, puis on a mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-visible et en fixant la longueur d'onde du maximum d'absorption de Cr(VI) ( $\lambda_{\text{max}}=542\text{nm}$ ).



**Figure (IV.2):** Courbe d'étalonnage du chrome (VI).

La courbe obtenue est une droite avec un coefficient de corrélation de 0,999. Cette courbe nous a permis de calculer la concentration après l'adsorption par l'application de la loi de Beer Lambert.

#### IV.3.4.Méthode de dosage du Cr(VI)

Les ions de chrome (VI) sont dosés par l'ajout d'un agent de complexation qui est le 1,5-diphénylcarbazide pour former une coloration rose violet. La concentration est déterminée par spectroscopie UV-Visible avec une longueur d'onde :  $\lambda_{\max} = 542\text{nm}$ .

#### IV.4.Appareillage analytique

##### IV.4.1.pH mètre

La mesure du pH des solutions a été réalisée à l'aide d'un pH mètre HANNA pH 211. L'étalonnage de pH mètre a été effectué avec des tampons commerciaux adéquats. L'acide chlorhydrique (HCl) et l'hydroxyde de sodium (NaOH) ont été utilisés pour l'ajustement des différentes valeurs du pH dans les milieux acides et pour les milieux basiques respectivement.

##### IV.4.2.Spectrophotomètre d'absorption UV-Visible

Le domaine du visible et de l'ultra-violet a été exploré depuis longtemps. Son emploi est de plus en plus exploité pour l'analyse quantitative des ions métalliques, des complexes métalliques et de molécules organiques. Le principe de l'analyse quantitative est basé sur la loi de Beer-Lambert:

$$A = \text{Log} \frac{I_0}{I} = \epsilon l C \quad (\text{IV. 2})$$

Avec

**A**: Absorbance de la solution pour une longueur d'onde ( $\lambda_{\max}$ ),

**I<sub>0</sub>**: Intensité du rayon incident (A),

**I**: intensité du rayon émergent (A),

**$\epsilon$** : Coefficient d'extinction molaire ( $L \cdot mol^{-1} \cdot Cm^{-1}$ ) à la longueur d'onde  $\lambda_{\max}$ ,

**C**: Concentration massique du composé a dosé ( $gL^{-1}$ ),

**l**: Epaisseur de la cuve (Cm).

Le principe consiste à introduire la solution à analyser (dont la longueur d'onde maximale a été déterminée auparavant avec le même principe) dans une cuve qui à son tour est introduite dans le spectrophotomètre. L'échantillon est traversé par un rayonnement lumineux de longueur d'onde comprise entre 190 et 800nm. Les photons issus du rayonnement transfèrent au composé analysé une énergie qui excite les molécules, atomes ou ions traversés. Ainsi une partie du rayonnement incident est absorbé. L'étude de ce rayonnement permet d'obtenir l'absorbance de l'échantillon d'où la concentration

Le métal utilisé dans cette étude a été dosé par un spectrophotomètre de marque THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220 UV-Visible Spectrophotomètre) voir la figure (IV.3) à une longueur d'onde du maximum d'absorption ( $\lambda_{\max}=542nm$ ).



**Figure (IV.3):** Spectromètre UV-visible utilisé pour mesurer les absorbances des solutions préparées.



## IV.5.Méthode de synthèse des matériaux

### IV.5.1.Conditions de la synthèse

La synthèse des matériaux s'est réalisée en utilisant des sels de métaux de haute pureté. Il s'agit de :

- ✓ Chlorure d'aluminium:  $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Chlorure de magnésium:  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
- ✓ Chlorure de fer:  $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

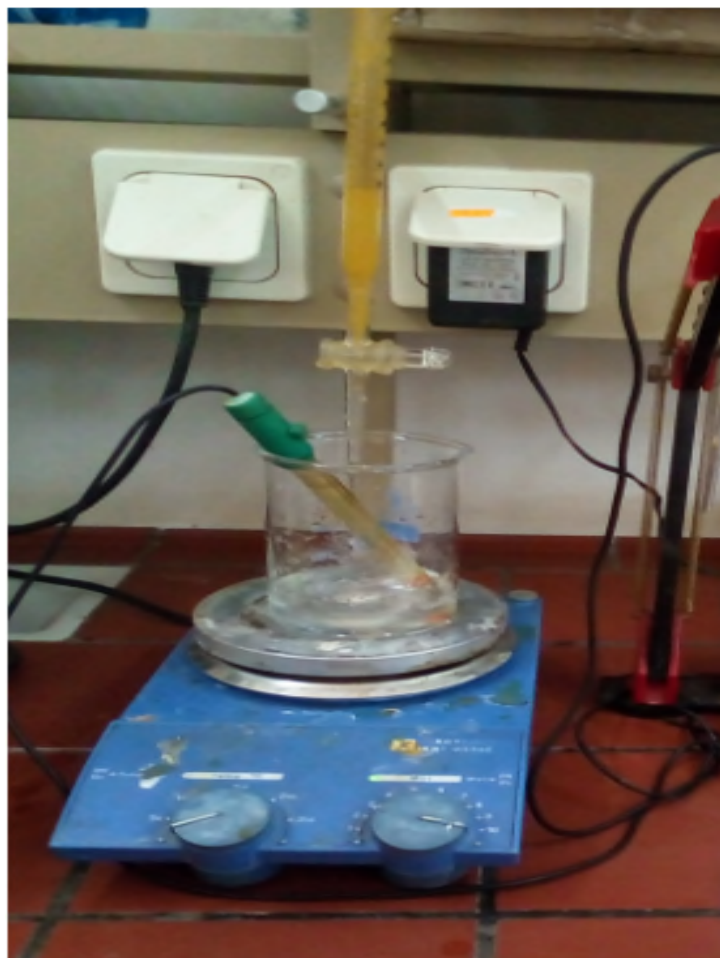
Les paramètres suivants ont été respectés

- a- Le rapport molaire est égal à 2 ( $R = \frac{(\text{Mg,Fe})}{\text{Al}} = 2$ ) et des quantités équimolaires de Mg et Fe sont utilisées.
- b- Le pH de la solution est toujours ajusté à 9.
- c- L'agitation vigoureuse est continue.
- d- La température ambiante est celle du laboratoire.
- e- Une maturation à 80 C est effectuée pendant 48 heures.

### IV.5.2.Préparation de phases chlorurées (Mg-Fe-Al-Cl)

La phase hydrotalcite est obtenue par la méthode du Co-précipitation à pH constant qui consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents.

La solution des sels métalliques est préparée à partir d'un mélange du fer, du magnésium et d'aluminium en proportions adéquates, selon la valeur du rapport molaire  $M(\text{II})/M(\text{III})$  égal à 2 ( $M(\text{II}) = \text{Mg}+\text{Fe}$  et  $M(\text{III})=\text{Al}$ ), dissout dans 100 ml d'eau distillée (solution A). La solution basique est constituée de carbonates de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) et l'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) dissous dans 100 ml d'eau distillée (solution B). La solution A est additionnée goutte à goutte et sous une agitation vigoureuse à la température ambiante dans un bécher contenant la solution B. Le pH est maintenu constant par addition supplémentaire de gouttes de solution de soude (1M) à température ambiante, sous forte agitation (Figure (IV.4)).



**Figure (IV.4):** Le montage utilisé pour la méthode de Co-précipitation.

Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est versé dans un flacon hermétique et met dans une étuve, à une température entre 80°C pendant 48 heures afin de permettre une meilleure cristallinité de la phase. La solution obtenue est ensuite filtrée et lavée plusieurs fois avec l'eau distillée pour éliminer les chlorures (vérification de l'élimination des chlorures par le test d'AgNO<sub>3</sub>).

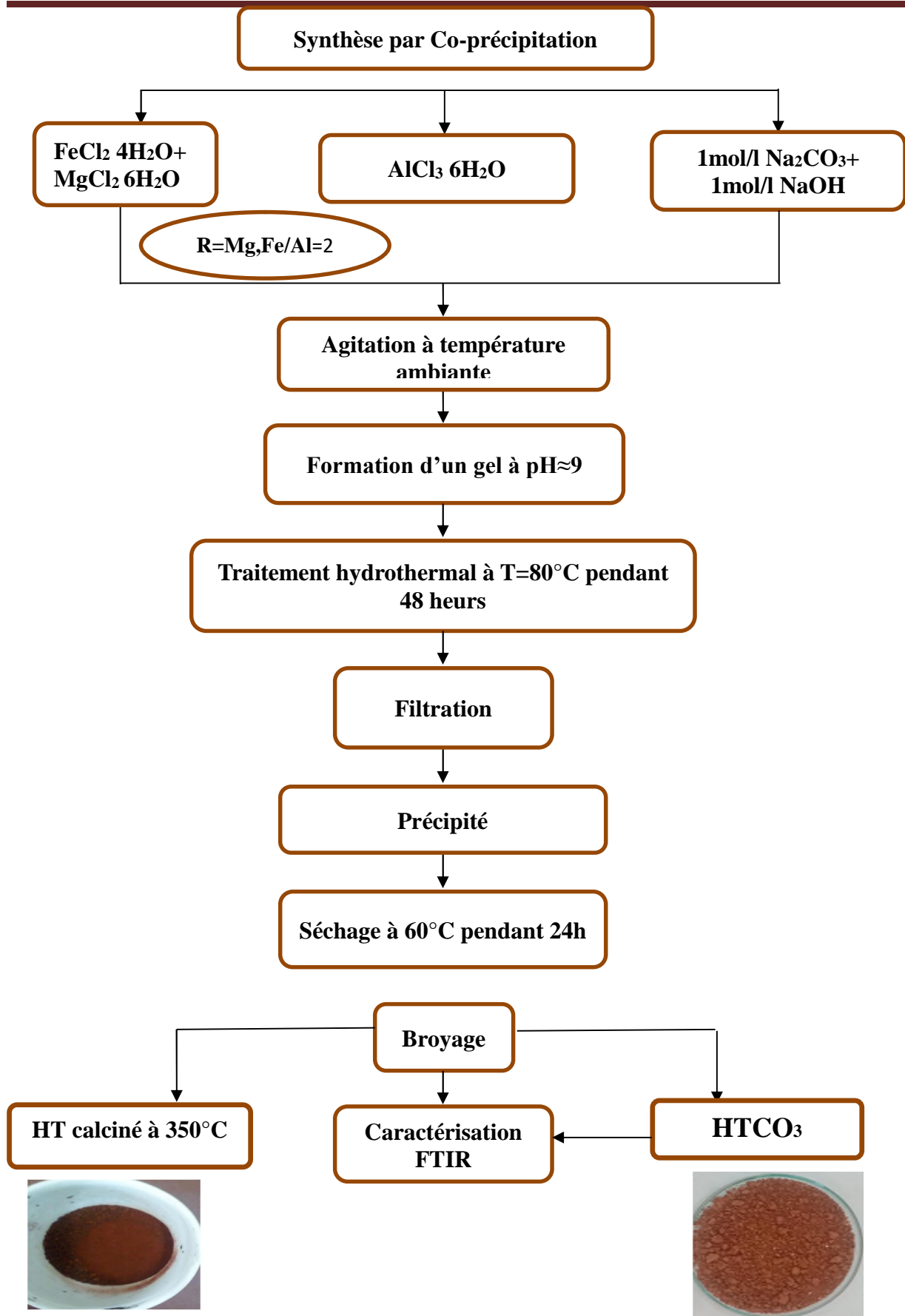
Enfin, le produit obtenu est séché à l'étuve à 60°C durant 24 heures broyé dans un mortier puis tamisé. Après cette étape, les produits sont identifiés, caractérisés par spectroscopie infra rouge (IRTF) et utilisés dans l'étude du phénomène d'adsorption des ions métalliques du chrome hexavalent.

La figure (IV.5) présente un schéma décrivant la synthèse du matériau.

#### **IV.5.3. Préparation de la phase HDLC (Mg-Fe-Al-Cl) calcinée**

Etant donné que les phases hydrotalcites sont des composés isomorphes, pour qu'ils soient actifs et utilisés comme des systèmes catalytiques pour certaines réactions, une étape

d'un traitement thermique s'impose. Le matériau, sous forme d'oxyde mixte, [(Mg-Fe)-Al-350] est obtenu par calcination de phase correspondante (phase de départ) dans un four à programmation de température avec une montée de 5°C/min, à partir de la température ambiante jusqu'à la température 350°C suivie d'un palier à cette même température pendant 2 heures; cette température de calcination permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux grâce au départ des molécules d'eau et à la transformation des anions  $\text{CO}_3^{2-}$  en  $\text{CO}_2$  dans les phases de départ (les HDL carbonatés).



**Figure (IV.5):** Organigramme de synthèse du matériau hydrotalcite et de son produit calciné.



**Figure (IV.6):** Les étapes de préparation de l'adsorbant

## IV.6. Caractérisation chimique de l'adsorbant utilisé

### IV.6.1. Détermination du pH Charge Point Nulle ( $pH_{PCN}$ )

Le  $pH_{PCN}$  ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Une façon simple et rapide pour déterminer le  $pH_{PCN}$  est de placer 50ml de solution de NaCl à 0,1M en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 0,2g d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe  $\Delta pH = (pH_f - pH_i) = f(pH_i)$ , l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique.

La nature du support peut être acide, neutre ou basique selon le  $pH_{PCN}$  et le  $pH_{PCN}$  dépend de l'origine de l'adsorbant et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), le  $pH_{PCN}$  est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels.

#### IV.6.2. Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge mesure l'excitation vibrationnelle des atomes autour des liaisons qui les unissent. Seule la zone centrale de l'infrarouge dont les longueurs d'ondes s'étendent de 2,5 à 16 $\mu$ m (4000 à 625 $Cm^{-1}$ ) est habituellement explorée. L'absorption d'une radiation infrarouge aura pour effet de faire vibrer les différentes liaisons chimiques en modifiant les distances interatomiques et les angles normaux de liaisons. On distingue deux modes de vibrations:

- Les vibrations d'élongation (stretching), dites vibration de valences. Elles ont lieu quand deux atomes se rapprochent ou s'éloignent périodiquement le long de leur axe commun. Ces vibrations sont observées habituellement dans le domaine d'énergie élevée.
- Les vibrations de déformation (bending) correspondent à une modification de l'angle de liaison. Il y a quatre vibrations possibles (rocking, scissoring, wagging et twisting).

Concernant notre travail, nous avons utilisé cette technique pour déterminer la présence des groupements fonctionnels sur la surface des hydroxydes doubles lamellaires. Les spectres infrarouges sont enregistrés à la température ambiante, dans un domaine vibrationnel allant de 4000 à 400 $Cm^{-1}$  avec une résolution 4 $Cm^{-1}$  sur un spectrophotomètre infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) de modèle « SHIMADZU de type DR-800Z », piloté par un ordinateur (figure (IV.7)) en phase solide. Les pastilles ont été préparées en dispersant l'échantillon à 1% dans du KBr séché pour obtenir des granulés et en pressant le mélange à 5 bars pendant quelques minutes jusqu'à l'obtention d'une pastille.



**Figure (IV.7):** Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier.

## **IV.7. Adsorption du chrome hexavalent sur l'hydroxyde double lamellaire préparé**

### **IV.7.1. Procédure expérimentale**

Pour étudier la rétention du chrome, plusieurs paramètres réactionnels ont été étudiés en fonction du temps tels que la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation, la concentration initiale, la température et le pH. Les expériences ont été réalisées en mode batch, dans un erlenmeyer de capacité de 250ml, une quantité fixée d'hydroxyde double lamellaire préparé (Mg-Fe-Al-Cl) est mise en contact avec 50ml de la solution (l'adsorbat). Après un certain temps de contact, des échantillons ont été prélevés à des intervalles de temps appropriés. Les concentrations résiduelles ont été déterminées par dosage spectrophotométrique dans le domaine du visible en utilisant un spectrophotomètre UV-visible « THERMO SCIENTIFIC (EVOLUTION 220) » à une longueur d'onde  $\lambda_{\max}=542\text{nm}$ , après la réalisation d'une courbe d'étalonnage.



**Figure (IV. 8):** Dispositif expérimental d'adsorption en mode batch

#### IV.7.2. Calcul de la quantité adsorbée

La quantité du polluant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant est calculée à partir de la formule suivante :

$$q_t = (C_0 - C_t) \times \frac{V}{m} \quad (\text{IV. 3})$$

Où

Les paramètres suivants représentent:

**$q_t$** : Quantité du chrome VI adsorbée à l'instant t (mg/g);

**$C_0$** : Concentration initiale en adsorbat (mg/L) ;

**$C_t$** : Concentration résiduelle du l'adsorbat à l'instant t (mg/L) ;

**$V$**  : Volume de la solution traitée (L) ;

**$m$** : Masse de l'adsorbant (g).

#### IV.7.3. Rendement d'adsorption

Le rendement ou le pourcentage d'adsorption du polluant sur l'hydroxyde double lamellaire préparé est déterminé en utilisant l'équation suivante:

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (\text{IV. 4})$$



# **Chapitre I :**

**Les résultats et discussions**

## V.1.Introduction

Nous présentons dans ce chapitre la synthèse et la caractérisation des phases HDL intercalées par des anions chlorures. Plusieurs méthodes de synthèse peuvent être utilisées pour la préparation d'HDL. Cependant, il apparaît que la précipitation à pH constant est une technique bien adaptée, c'est celle que nous avons retenue pour nos travaux de synthèse.

Après avoir synthétisé les hydroxydes doubles lamellaires adsorbants, nous nous intéresserons à leurs propriétés physicochimiques ainsi que d'exploiter les possibilités offertes par la matrice d'HDL [Fe-Mg-Al-Cl] synthétisée à base du fer (+2), magnésium (+2) et d'aluminium (+3) et leur produits calcinées à retenir des polluants dans des applications tel que l'élimination par adsorption des ions métalliques synthétiques. Nous avons choisi le chrome hexavalent comme polluant métallique. Pour l'étude de l'adsorption de Cr(VI) par les hydroxydes doubles lamellaires HDL (argiles anioniques) plusieurs paramètres qui peuvent influencer sur leur fixation ont été étudiés à savoir le temps de contact, la concentration du chrome (VI), le pH, la masse de l'adsorbant et la température de la solution. Nous présentons les résultats issus de l'étude menée expérimentalement ainsi que leurs discussions.

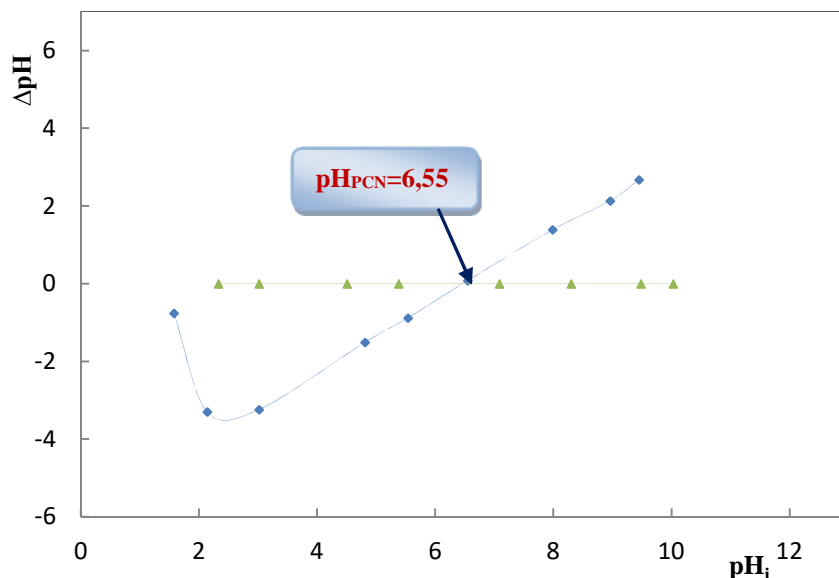
## V.2.Caractérisation physique-chimique de matériau hydroxyde double lamellaire

### V.2.1.Le pH de Point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ )

Le pH de point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) est une mesure cruciale pour évaluer les propriétés d'adsorption de nos matériaux. Il représente l'équilibre entre les charges positives et négatives présentes à leur surface. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Nous avons utilisé la méthode de la bissectrice pour obtenir cette valeur.

Le point de charge nulle ( $pH_{PCN}$ ) est déterminé en identifiant le point d'intersection de la courbe représentant la différence de pH ( $\Delta pH = pH_f - pH_i$ ) en fonction du  $pH_i$  avec l'axe horizontal. Les résultats sont présentés dans la figure (V.1).

D'après la Figure (V.1), la valeur du  $pH_{PCN}$  est de 6,55 pour la matrice Fe-Mg-Al-Cl. Pour des pH supérieurs à cette valeur, la surface du support est chargée négativement. Dans le cas contraire, la surface est chargée positivement.

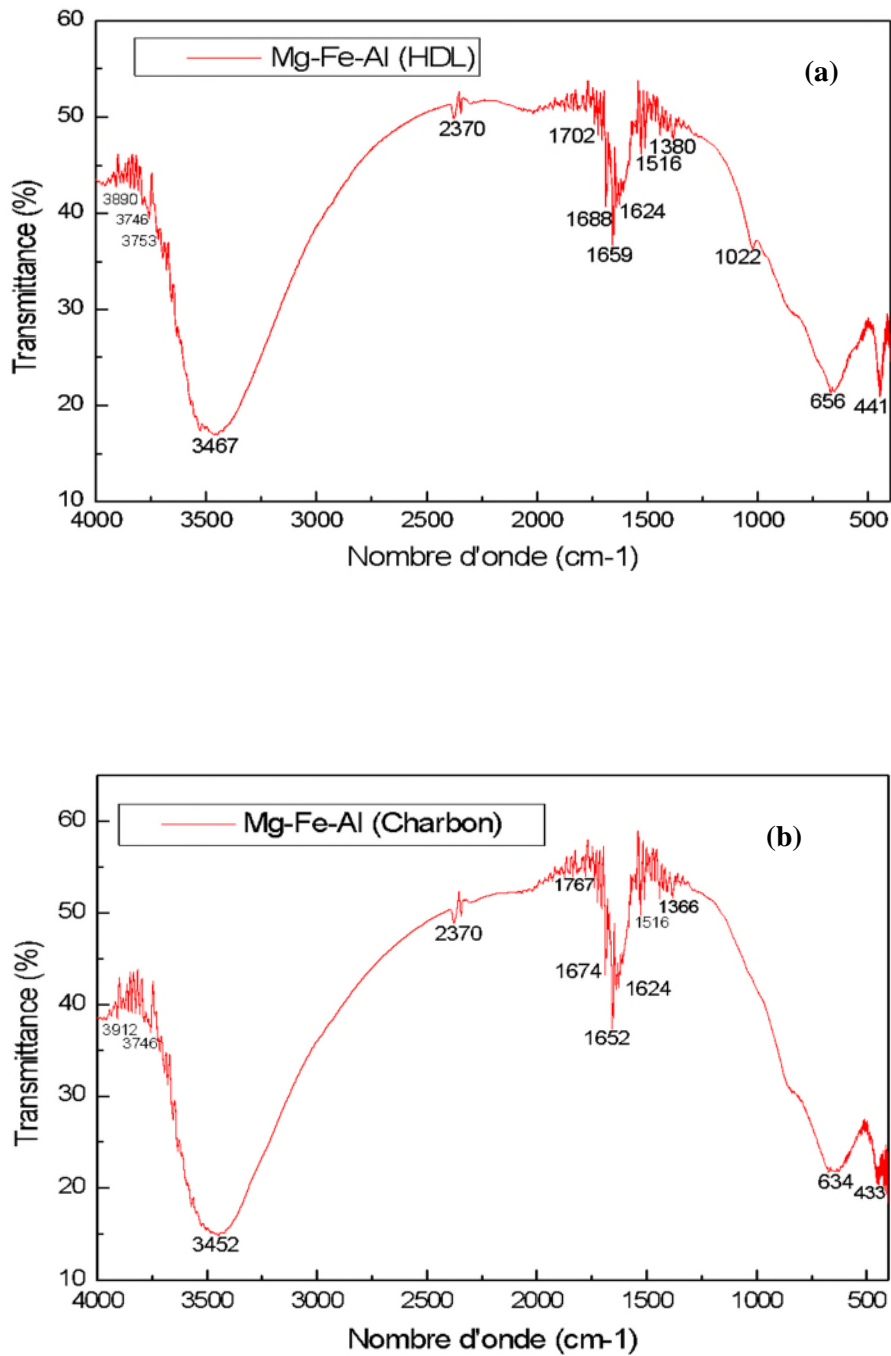


**Figure (V.1):** Le  $pH_{PCN}$  de l'hydroxyde double lamellaire préparé (La matrice Mg-Fe-Al-Cl)

### V.2.2. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF) est une technique analytique largement utilisée pour étudier les propriétés chimiques des matériaux. Elle permet d'analyser les vibrations moléculaires qui se produisent dans la région infrarouge du spectre électromagnétique.

Dans le cadre de cette étude, l'IRTF a été utilisée pour analyser les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) avant et après calcination. Cette technique permet d'identifier et de caractériser les groupes fonctionnels présents dans les échantillons, ce qui fournit des informations sur leur composition et leur structure chimique.



**Figure (V.2):** Spectre Infra Rouge de la matrice Fe-Mg-Al non calciné (a) et Fe-Mg-Al calciné (b).

L'interprétation des spectres (figure(V.2)) se fait comme suit :

- Les bandes d'absorption autour de 3450 – 3470cm<sup>-1</sup> pour la matrice Fe-Mg-Al-Cl calcinée et non calcinée attribuée aux vibrations de valence (stretching)

des groupements OH existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace interfeuillet liée aux carbonates par des liaisons hydrogènes.

- Un pic environ de  $1650 - 1660\text{Cm}^{-1}$  pour la matrice Fe-Mg-Al-Cl calcinée et non calcinée correspondant à la vibration de déformation des molécules d'eau intercalées dans l'espace interfeuillet.
- Les bandes dans la région de basse fréquence ( $700-400\text{Cm}^{-1}$ ) sont attribuées les vibrations des oxydes métalliques O-M et O-M-O (M = Fe, Mg ou Al).
- Après le traitement thermique de la matrice Fe-Mg-Al-Cl à  $350^\circ\text{C}$  pendant 2heures, on remarque toujours l'existence de la bande de vibration des groupements OH.

Notons que sur la majorité des spectres infrarouge, la bandes des ions carbonate est souvent présente, à une intensité moindre, en raison d'une pollution des phases et à la présence d'ions carbonate adsorbés. En effet, les oxydes mixtes produits lors de la calcination sont très réactifs et captent rapidement les anions carbonate de l'air, il est donc souvent difficile d'obtenir des phases intercalées pures par la méthode de calcination-reconstruction, même en prenant les précautions nécessaires.

**Tableau (V.1):** Attribution des bandes de vibrations pour la matrice Fe-Mg-Al-Cl

Domaine	Vibration	Fe-Mg-Al-Cl	
		Avant calcination	Après calcination
4000-3000 $\text{Cm}^{-1}$	$\nu(\text{OH}^-)$	3467	3452
3000-2000 $\text{Cm}^{-1}$	-	-	-
2000-1200 $\text{Cm}^{-1}$	$\nu(\text{H}_2\text{O})$	1659	1652
	$\nu(\text{CO}_3^{2-})$	1380	1366
1200-500 $\text{Cm}^{-1}$	$\nu(\text{M-O-M})$	656	634
	$\nu(\text{O-M})$	441	433

### V.3. Etude de l'influence de quelque paramètre sur l'adsorption du chrome (VI)

Dans le but d'étudier l'impact de certains paramètres sur le processus d'adsorption, nous avons manipulé successivement la concentration initiale du chrome, la température de la solution, la quantité de support utilisée et le pH initial de la solution. Ces paramètres sont liés à la fois aux caractéristiques physiques de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupes

fonctionnels de surface, etc.) et aux propriétés de l'adsorbat lui-même (présence de groupes fonctionnels, polarité, solubilité, etc.).

Toutes les expériences ont été menées dans un système agité en lot, en mettant en contact une quantité de l'adsorbant avec 50ml de solution contenant du chrome (VI), préalablement ajustée à la température ambiante et au pH désiré. Après un temps d'agitation donné, la concentration finale a été déterminée en mesurant l'absorbance à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible réglé sur la longueur d'onde maximale  $\lambda_{\max} = 542\text{nm}$ .

### V.3.1. Influence du temps de contact

L'obtention du temps au bout duquel l'équilibre d'adsorption est atteint est nécessaire dans le but de déterminer les différents points constituant l'isotherme ainsi que sa nature.

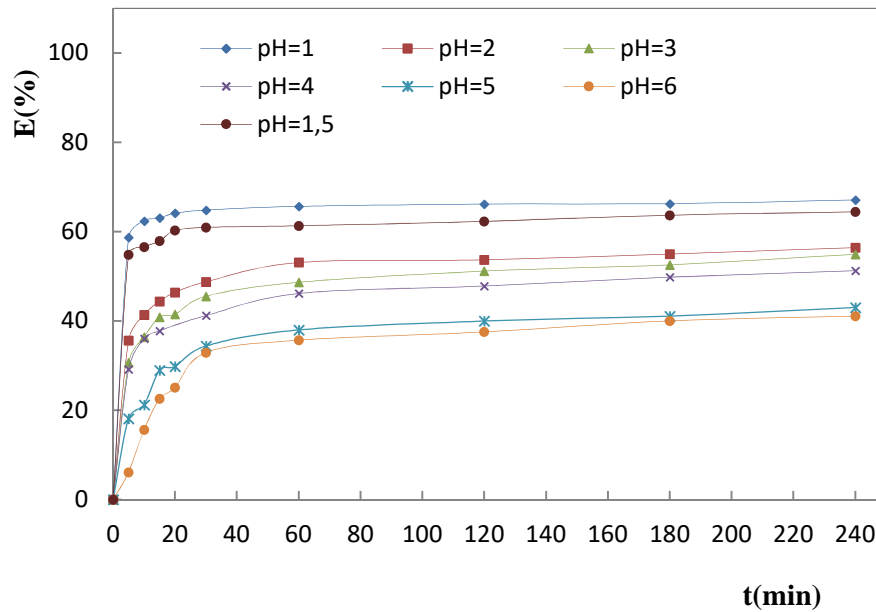
Puisque l'adsorption est un procédé de transfert du polluant de la phase liquide vers la phase solide, le temps de contact entre les deux phases joue le rôle d'un facteur limitant.

L'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du Cr(VI) par la matrice Fe-Mg-Al-Cl a été étudié dans un intervalle de temps allant de 0 à 120 min pour différents pH de la solution aqueuse (1, 2, 3, 4, 5 et 6).

Les résultats obtenus et présentés par la figure (V.3) indiquent que le rendement d'adsorption du chrome (VI) augmente avec le temps de contact à différents pH initial de la phase aqueuse. Le profil des graphes montrent que le processus d'adsorption de Cr(VI) par l'HDL synthétisé (Fe-Mg-Al-Cl) se réalise en deux étapes quel que soit le pH initial de la solution.

Dans la première étape qui dure environ 20min, le rendement d'adsorption augmente très rapidement avec le temps de contact. Dans la deuxième étape, l'évolution de l'élimination de Cr(VI) par l'adsorbant (Fe-Mg-Al-Cl) est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre qui est, pour un  $\text{pH}_i=1$  de la solution, de 67,05%. Les temps d'équilibre sont atteints après un temps de contact d'environ 60min.

L'étape rapide est due probablement à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbantes, et au fur et à mesure de l'occupation de ces sites par l'adsorbat, le processus d'adsorption devient moins efficace et plus lent.

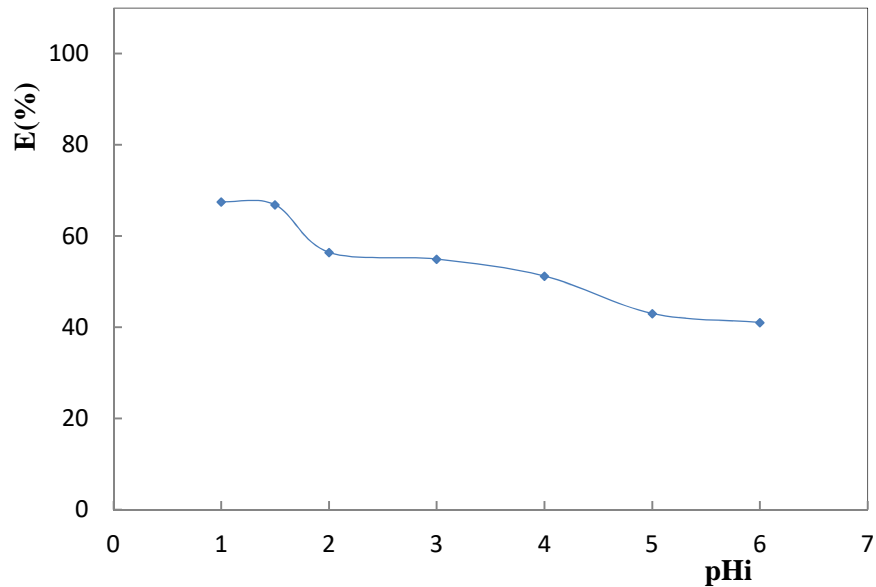


**Figure (V.3):** Evolution du rendement d'adsorption du chrome hexavalent par la matrice Fe-Mg-Al-Cl en fonction du temps de contact à différents  $pH_i$  de la phase aqueuse.  $m=0,1g$ ;  $W=250$  tr/min;

### V.3.2.Effet du pH sur l'adsorption du chrome (VI)

En général, le pH joue un rôle crucial dans l'adsorption aux interfaces entre la solution et l'adsorbant. La valeur optimale du pH pour la fixation des métaux lourds dépend à la fois de la charge de surface de l'adsorbant et de la structure spécifique du métal lourd étudié. Lors de l'ajustement du pH, aucune précipitation n'a été observée avant ou après l'ajout de notre adsorbant.

L'étude de l'influence de pH sur les hydroxydes doubles lamellaire à été menée en utilisant des solutions de Cr(VI) de concentration initial de 10ppm à des différentes valeurs de pH (1; 1,5; 2; 3; 4; 5 et 6) avec 0,1g de l'adsorbant à température ambiante pendant 240min. l'ajustement de pH a été réaliser par adition NaOH à 0,1M et HCl à 0,1M, ensuite les échantillons sont analysés par un spectrophotomètre UV-visible.



**Figure (V. 4):** Variation du rendement d'adsorption en fonction de pHi.

$m=0,1g$ ;  $[Cr(VI)]=10ppm$ ;  $W= 250tr/min$ ;  $T=25^{\circ}C$  et  $t=240$  min

Les résultats présentés sur la figure (V.4), ont montré que la quantité maximale de Cr (VI) adsorbée se produit pour des pH allant de 1→1,5 avec un rendement de 67%, pour une concentration initiale de 10mg/L. Cette capacité d'adsorption diminue proportionnellement avec l'augmentation du pH pour enregistrer sa plus faible valeur à pH=6 avec  $E=41,04\%$ . Ce comportement s'explique par le fait qu'à pH=1,5 les groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant subissent une forte protonation, ce qui confère à la matrice Fe-Mg-Al-Cl une charge globale positive. D'autre part, les formes ioniques du chrome hexavalent qui peuvent être présentes en solution sont de nature anionique telle que  $HCrO_4^-$  et  $Cr_2O_7^{2-}$  et ce pour des pH allant de 1 à 4. Ainsi, l'adsorption mise en jeu lors de la présente étude semble être essentiellement due à un phénomène d'attraction électrostatique. De plus, la capacité d'adsorption enregistrée diminue avec l'augmentation du pH. En effet, plus le pH augmente, plus la solution se concentre en radicaux hydroxyles ( $OH^-$ ) libres qui sont susceptibles de concurrencer les espèces anioniques de Cr (VI) sur les sites actifs d'adsorption disponible à la surface des HDL synthétisés.

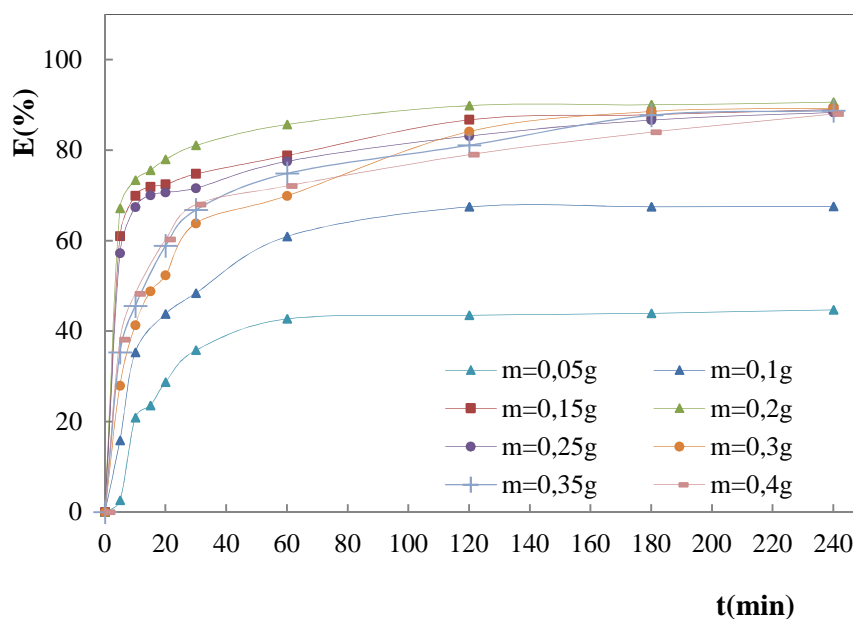
Pour l'étude de l'effet des autres paramètres sur le processus d'adsorption, la valeur du pH initial du milieu est fixée à 1,5.

### V.3.3.Effet de la masse du support

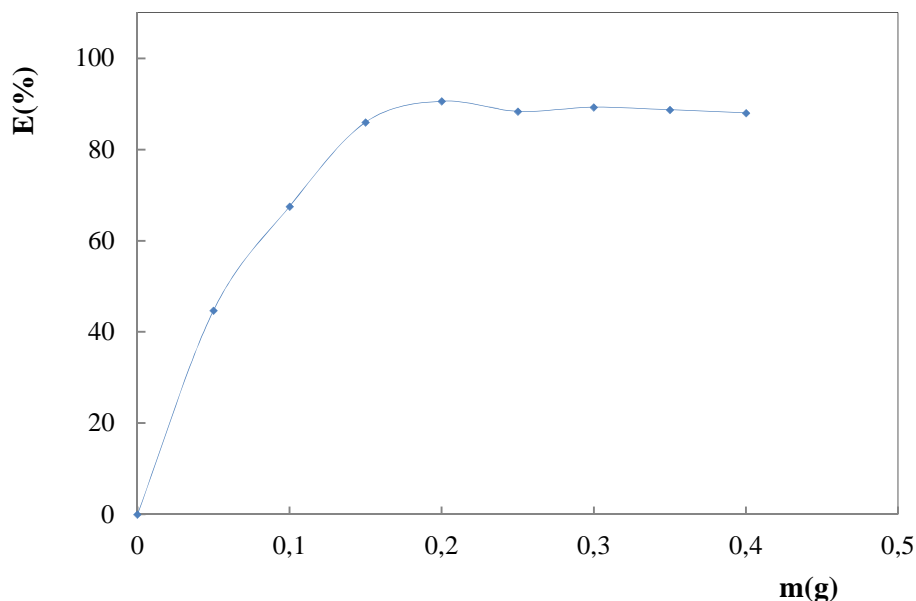
Des masses de 0,05; 0,1; 0,15; 0,2; 0,25; 0,3; 0,35 et 0,4 grammes de HDL synthétisé ont été séparément testées dans 50ml de solution de 10mg/L de Cr (VI) à pH =1,5. Les figures



(V.5) et (V.6) montrent que la quantité de chrome adsorbée à l'équilibre a augmenté d'une façon significative dans la gamme pondérale examinée. En outre, on observe que le maximum de rétention est obtenu pour une masse de 0,2 grammes de HDL. Pour cette quantité, le taux d'adsorption enregistre sa plus haute valeur (90,59%). À partir de 0,2g de Fe-Mg-Al-Cl, le rendement d'adsorption de Cr(VI) n'évolue plus (l'obtention d'un palier). Ce comportement est dû au nombre de sites actifs d'adsorption à la surface de la matrice Fe-Mg-Al-Cl synthétisée qui augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant.



**Figure (V.5):** Variation du rendement d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant.  $pH_i = 1,5$ ;  $[Cr] = 10ppm$ ;  $W = 250tr/min$ .

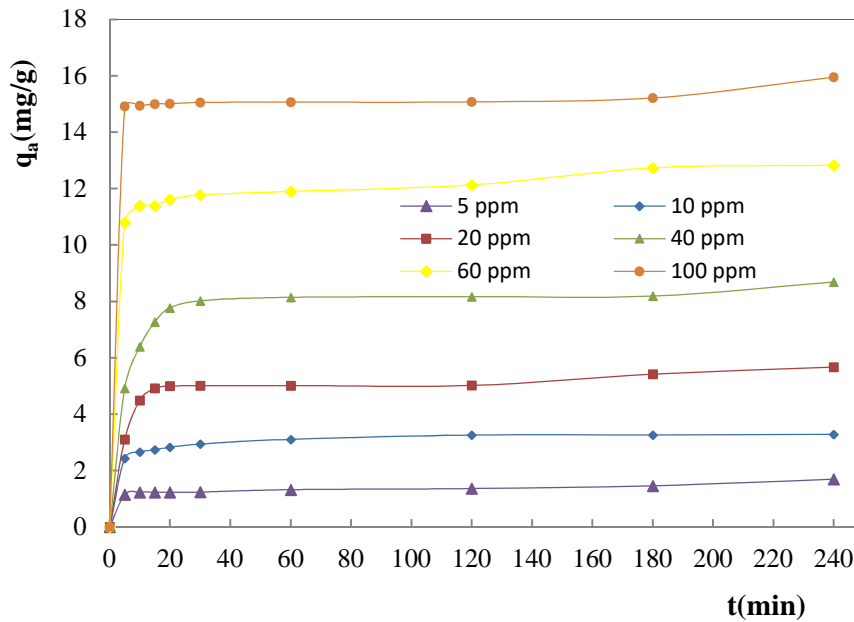


**Figure (V. 6):** Effet de la masse de la matrice synthétisée Fe-Mg-Al-Cl sur le rendement d'adsorption de Cr(VI).

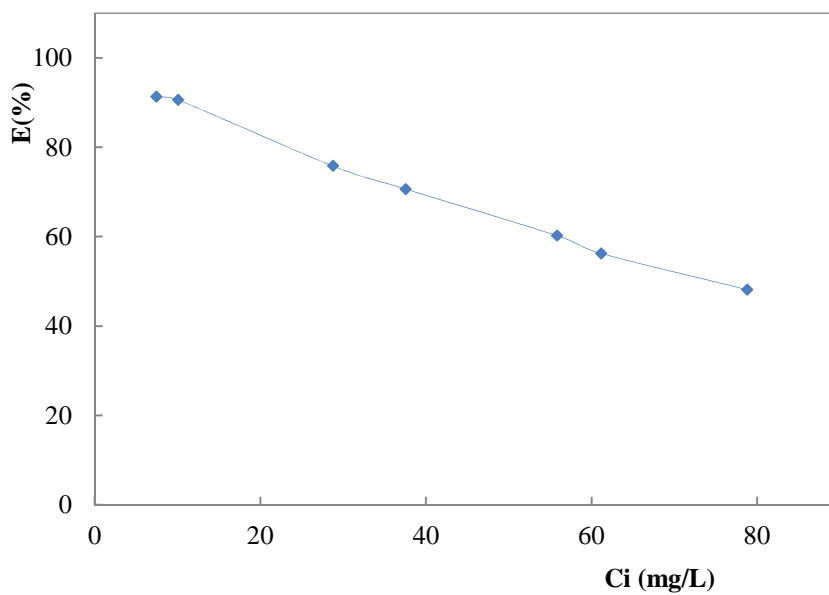
#### V.3.4.Effet de la concentration initiale de l'adsorbat (Cr(VI))

Le processus d'adsorption est fortement influencé par la concentration initiale de l'adsorbat. Le rendement d'élimination des ions métalliques par un adsorbant est lié à la concentration initiale du métal, qui dépend également des sites actifs disponibles sur une surface adsorbante. L'influence de la concentration initiale du chrome (VI) sur la capacité d'adsorption des HDL synthétisés a été étudiée pour des concentrations de 5, 10, 20, 40, 60 et 100mg de chrome par litre de solution et à pH =1,5. Les résultats, illustrés dans les figures (V.7) et (V.8), montrent le rendement d'élimination de Cr(VI) en solution par la matrice Fe-Mg-Al-Cl adsorbante diminue avec l'augmentation de la concentration du chrome dans la solution. Ceci est expliqué par le fait qu'à de faibles concentrations le rapport entre les sites actifs de la surface et les ions de métaux totaux dans la solution sont élevés, et donc tous les ions peuvent être retenus par l'adsorbant et éliminés totalement de la solution. Cependant, à des concentrations élevées, la force d'entraînement, dû au gradient de concentration est plus forte, et la quantité de chrome adsorbée par unité de masse d'adsorbant, est plus importante, ce qui provoque une saturation de support et donc une quantité des ions reste libre dans la solution, donnant un rendement faible.

Il est important de noter que tous les adsorbants ont un nombre limité de sites d'adsorption, qui deviennent saturés à une certaine concentration initiale.



**Figure (V.7):** Influence de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption du chrome (VI) par Fe-Mg-Al-Cl.  $pH_i = 1,5$ ;  $W = 250tr/min$ ,  $T = 25^\circ C$  et  $t = 240$  min.



**Figure (V.8):** Effet de la concentration initiale du chrome sur le pourcentage d'adsorption du chrome (VI) par l'HDL synthétisé.  $m = 0,2g$ ;  $w = 250tr/min$ ;  $pH_i = 1,5$  et  $T = 25^\circ C$ .

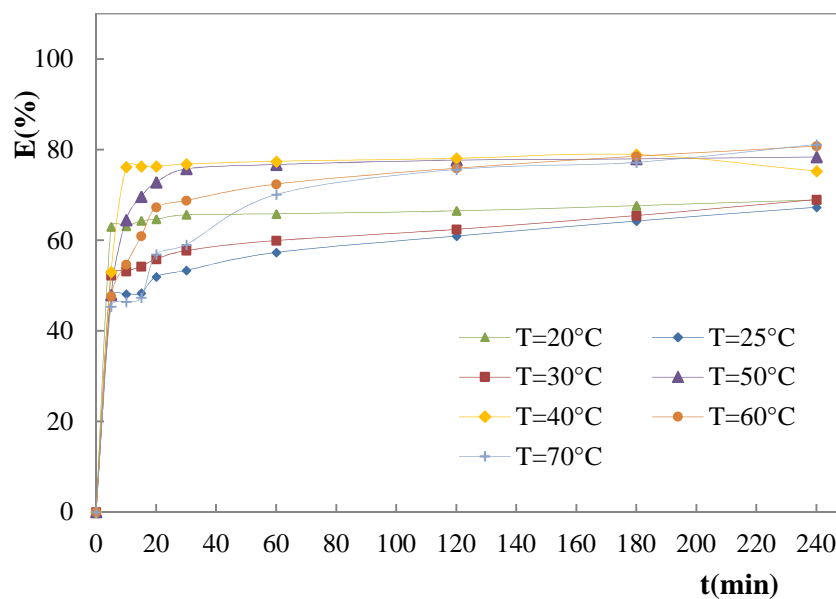
### V.3.5.Effet de la température

La température joue un rôle essentiel dans l'adsorption du chrome sur les HDLs. L'étude thermodynamique de l'adsorption permet de comprendre comment la température

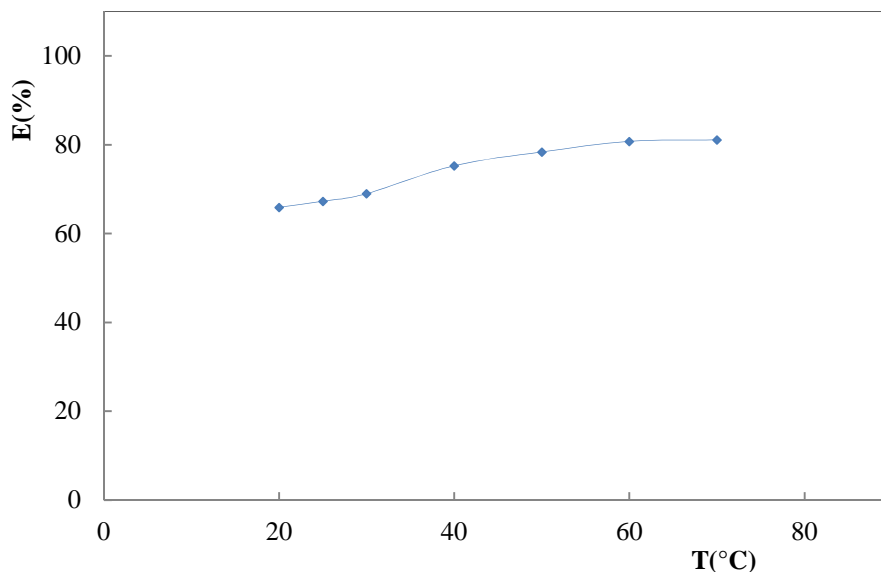
affecte l'adsorption et la désorption, ainsi que d'accéder aux paramètres thermodynamiques tels que ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$ ,  $\Delta S^\circ$ ).

L'influence de la température a été examinée sur une plage de 20, 25, 30, 40, 50, 60 et 70°C. Les expériences ont été menées en utilisant une solution de chrome contenant des ions métalliques à une concentration de 10ppm et la durée d'adsorption était de 4 heures.

En analysant ces résultats, nous pouvons comprendre comment la température affecte l'adsorption du chrome sur les HDLs et comment elle peut influencer la capacité d'adsorption à l'équilibre.



**Figure (V.9):** Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes températures.  $\text{pH}_i = 1,5$ ;  $[\text{Cr(VI)}] = 10\text{ppm}$ ;  $m = 0,1\text{g}$  et  $t = 240\text{ min}$ .



**Figure (V.10):** Effet de la température sur l'adsorption de chrome sur Mg-Fe-Al-Cl.  $m=0,1\text{g}$ ;  $[\text{Cr(VI)}]=10\text{ppm}$ ;  $W=250\text{ tr/min}$ ;  $\text{pH}_i=1,5$ .

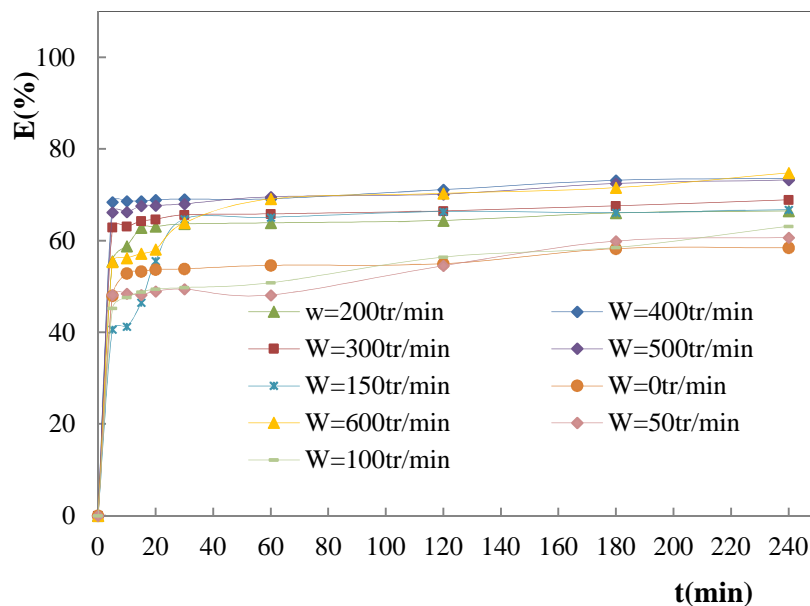
Les résultats obtenus, présentés dans les figures (V.9) et (V.10), montrent que le rendement d'élimination des ions métalliques Cr(VI) augmente légèrement avec l'augmentation de la température. Par conséquent, l'adsorption du chrome hexavalent par les HDL synthétisés semble être un phénomène endothermique. Ce phénomène peut également être dû à une augmentation relative de la mobilité des ions chromates en solution, ce qui améliore leur exposition aux sites actifs d'adsorption d'une part, et les faits parvenir à des sites difficiles d'accès d'autre part.

### V.3.6. Effet de la vitesse d'agitation

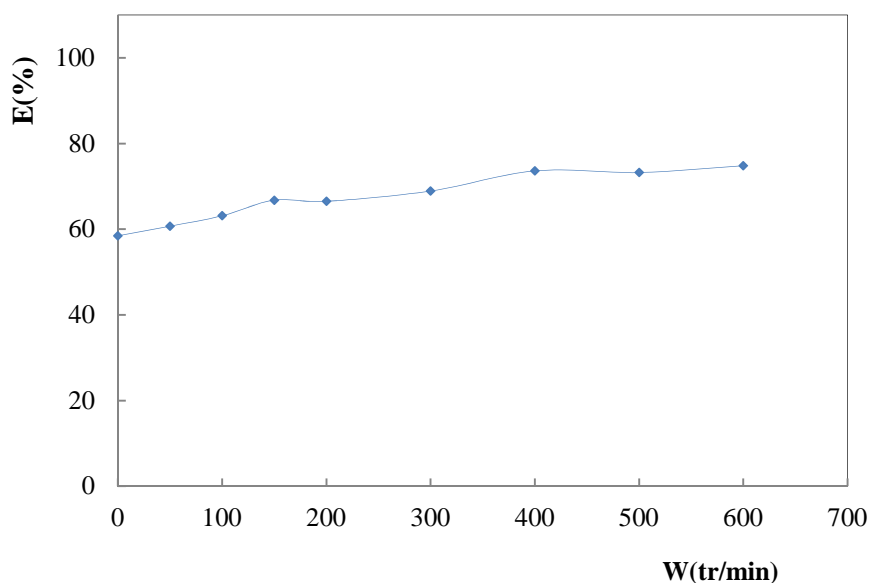
Dans un système en batch, il est essentiel de garantir une bonne agitation pour assurer une homogénéité optimale du milieu réactionnel. Cela permet de maintenir une suspension uniforme des particules solides dans le liquide et de réduire la résistance à la diffusion autour de ces particules.

Afin de déterminer la vitesse d'agitation optimale, nous avons effectué des tests en faisant varier la vitesse dans une plage allant de 0, 50, 100, 150, 200, 250, 300, 400, 500 et 600tr/min.

L'objectif de ces tests était de trouver la vitesse d'agitation qui garantit une dispersion homogène des particules solides dans le liquide, favorisant ainsi une réaction efficace. En ajustant la vitesse d'agitation de manière appropriée, nous pouvons optimiser la performance du système en batch.



**Figure (V.11):** Variation du taux d'adsorption du chrome en fonction du temps à différentes vitesses d'agitation.  $\text{pH}_i = 1,5$ ;  $[\text{Cr(VI)}] = 10\text{ppm}$ ;  $m = 0,1\text{g}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 240\text{min}$ .



**Figure (V.12):** Influence de la vitesse d'agitation sur l'adsorption du chrome sur l'HDL.  $m = 0,1\text{g}$ ;  $\text{pH}_i = 1,5$ ;  $[\text{Cr(VI)}] = 10\text{ppm}$ ;  $T = 25^\circ\text{C}$  et  $t = 240\text{min}$ .

Les figures (V.11) et (V.12) montrent une augmentation de la quantité de chrome adsorbée avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Cependant, une fois que la vitesse d'agitation atteint 400tr/min, le taux d'adsorption du chrome reste inchangé. Les faibles rendements observés à des vitesses d'agitation de (0, 50, 100, 150, 200, 250 et 300) tr/min sont attribués à une dispersion incomplète des particules d'adsorbant, ce qui entraîne leur

agglomération et une diminution de la surface de contact entre l'adsorbant et le contaminant. Cela conduit à une augmentation de la résistance au transfert de matière à l'intérieur du film liquide-solide.

L'augmentation de la vitesse d'agitation permet d'améliorer les conditions de transfert du polluant vers la surface des particules du support, et l'équilibre serait atteint plus rapidement. Après avoir analysé les résultats, nous avons optimisé la vitesse d'agitation à 400tr/min.

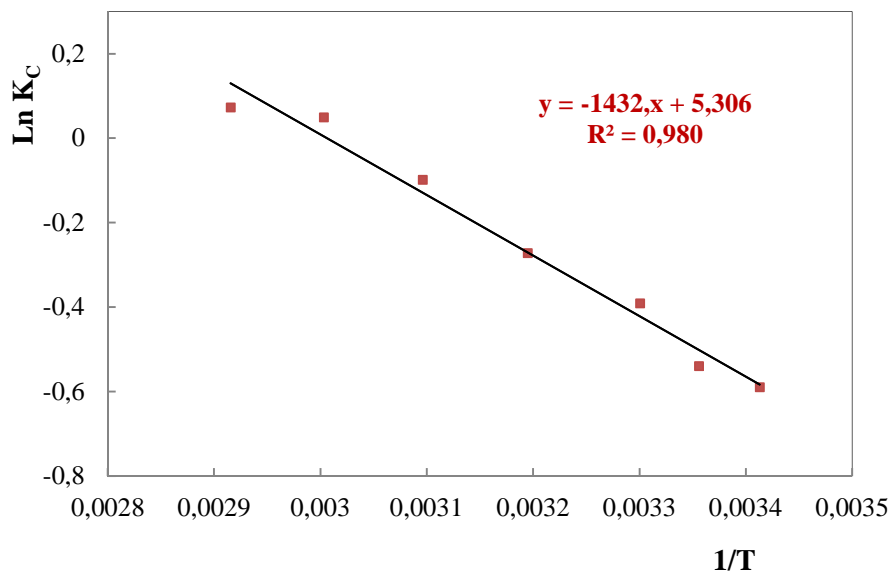
#### V.4. Estimation des paramètres thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques ont été déterminés pour pouvoir qualifier le phénomène d'adsorption du Cr (VI) sur la matrice Fe-Mg-Al-Cl synthétisée. Ainsi, l'énergie libre de Gibbs ou enthalpie libre d'adsorption;  $\Delta G^\circ$  (KJ/mol), l'enthalpie d'adsorption;  $\Delta H^\circ$  (exprime les énergies d'interactions entre les molécules et la surface adsorbante) (KJ/mol) et l'entropie d'adsorption;  $\Delta S^\circ$  (exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface) (J/mol K) ont été calculés selon les équations ((V.1), (V.2)).

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ = -RT \ln K_c \quad (\text{V.1})$$

$$\ln (K_c) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \quad (\text{V.2})$$

Le coefficient de distribution est déterminé par la relation  $K_c = \frac{q_t}{c_e}$ , et après avoir tracé  $\ln K_c = f\left(\frac{1}{T}\right)$  (voir Figure (V.13)). Les grandeurs thermodynamiques sont calculées, et représentées dans le Tableau V.2.



**Figure (V.13):** Variation de Ln K<sub>c</sub> en fonction de 1/T.

m=0,1g; [Cr(VI)]=10ppm; pH<sub>i</sub>=1,5; W=300tr/min et t=240min.

**Tableau (V.2):** Les valeurs des grandeurs thermodynamiques des énergies d'adsorption du chrome (VI) sur (Fe-Mg-Al-Cl) à différentes températures

Température (K)	293	298	303	313	323	333	343
$\Delta G^\circ$ (KJ/mole)	-1,019	-1,240	-1,461	-1,902	-2,343	-2,784	-3,225
$\Delta H^\circ$ (KJ/mole)		<b>11,905</b>					
$\Delta S^\circ$ (J/mole K)		<b>44,114</b>					

D'après les résultats illustrés dans le tableau V.2, la valeur positive de ( $\Delta H^\circ$ ) prouve la nature endothermique de ce phénomène. La valeur relativement faible de l'enthalpie ( $<40\text{KJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) indique que les interactions entre les ions métalliques du chrome et le support sont principalement de nature électrostatique [1-2], confirmant ainsi les résultats de l'effet du pH. La valeur négative de la variation d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ) indique que le processus d'adsorption est spontané et que les interactions entre l'adsorbant et l'adsorbant sont principalement physiques [3].

La variation positive de l'entropie d'adsorption ( $\Delta S^\circ$ ) suggère une forte affinité de la matrice (Fe-Mg-Al-Cl) pour le chrome et une augmentation de l'aléatoire à l'interface entre l'adsorbant et la solution de Cr (IV) pendant le processus [4].

### V.5.Modélisation de la cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption se produit selon une succession des étapes qui déterminent la vitesse globale du processus. A l'équilibre, la cinétique d'adsorption d'une molécule peut être modélisée. Dans notre travail, les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques simplifiés du pseudo premier ordre et du pseudo deuxième ordre pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption. La validité de l'équation de la cinétique d'adsorption du premier ordre et du deuxième ordre est testée simultanément en traçant  $\ln(q_e - q_t)$  en fonction du temps et  $\frac{t}{q_t}$  en fonction du temps.

L'application des deux modèles cinétique nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction. A partir des courbes des figures (V.14), (V.15), on calcule les constantes de vitesse  $K_1$  et  $K_2$ . Les résultats obtenus indiquent que, le coefficient de corrélation déterminé par le modèle pseudo deuxième ordre est supérieure à celle déterminé par le modèle pseudo premier ordre, ce constat indique que le modèle de pseudo premier ordre est inadéquat pour expliquer la cinétique d'adsorption du chrome hexavalent sur les HDL synthétisés, c'est-à-dire que la vitesse de l'adsorption est de l'ordre 2. Les régressions linéaires montrent que la rétention de



Cr(VI) sur la surface de l'adsorbant utilisé dans cette étude est contrôlée par une cinétique de deuxième ordre, cela est confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque modèle. Les constantes de vitesse de chaque modèle sont représentées dans le tableau (V.3).

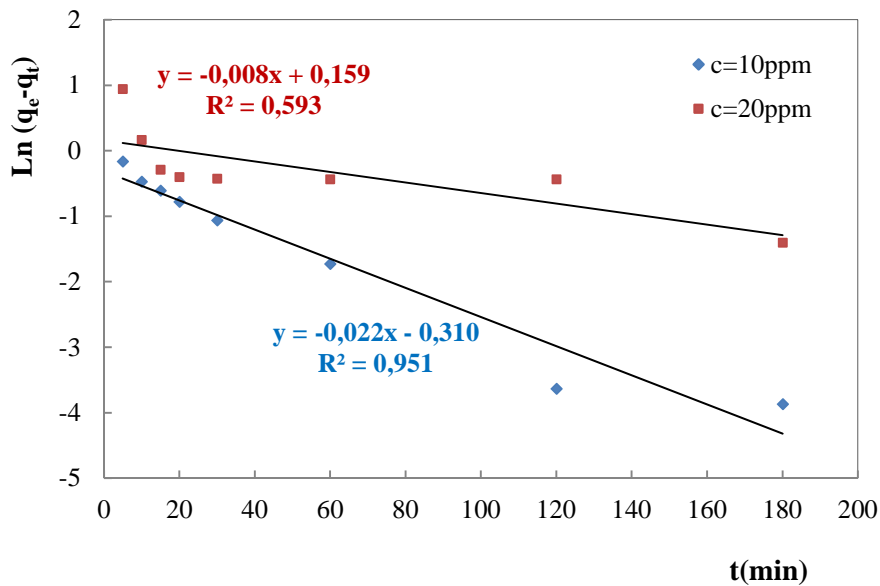


Figure (V.14): Représentation graphique d'une cinétique du premier ordre

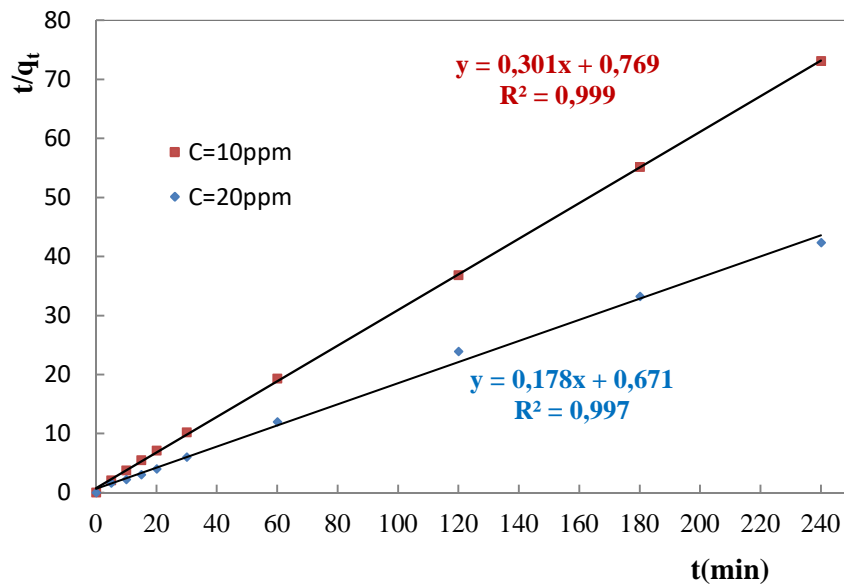


Figure (V.15): Représentation graphique d'une cinétique du deuxième ordre

Tableau (V.3): Comparaison de constantes calculées respectivement à partir des modèles de la cinétique de premier ordre et du second ordre

	Cinétique du 1 <sup>er</sup> ordre		Cinétique du 2 <sup>eme</sup> ordre	
	K <sub>1</sub> (min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g.mg <sup>-1</sup> min <sup>-1</sup> )	R <sup>2</sup>
[Cr(VI)]=10ppm	0,022	0,951	0,117	0,999
[Cr(VI)]=20ppm	0,008	0,593	0,047	0,997

## V.6. Isotherme d'adsorption

### V.6.1. Type d'isotherme adsorption

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Cette relation permet de mieux comprendre les mécanismes d'adsorption et de prédire la capacité d'adsorption des matériaux. Elle permet aussi de montrer le mode d'adsorption (monocouche ou multicouche) [7].

Les isothermes d'adsorption du polluant étudié (Cr(VI)) ont été réalisées sous air à une température T=25°C, en mettant en contact une quantité d'adsorbant avec 50 ml d'une solution de chrome à différentes concentrations initiales. Les suspensions sont laissées 4 heures sous agitation dans erlenmeyers de 100 ml. Le solide et le surnageant sont ensuite séparés. La détermination quantitative de soluté (chrome) restant en solution est faite par spectroscopie U.V - Visible, par contre la quantité de polluant retenu par l'hydroxyde double lamellaire est calculée en faisant la différence entre la concentration initiale C<sub>i</sub> et la concentration finale C<sub>e</sub> (à l'équilibre) du polluant par gramme d'adsorbant. D'où la relation suivante:

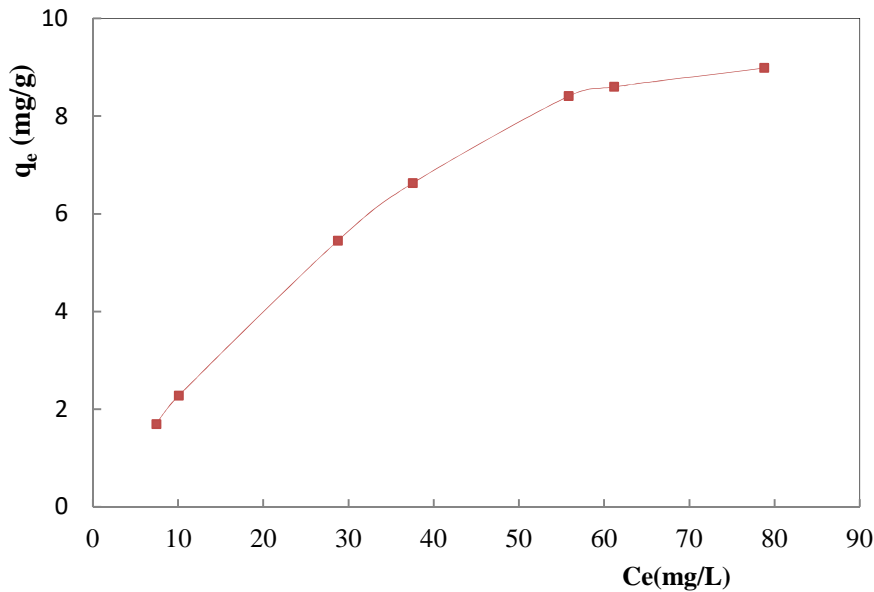
$$q_e = (C_0 - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (\text{V.3})$$

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la quantité de polluant adsorbé (q<sub>e</sub> en mg /g) en fonction de la concentration d'adsorbant dans la solution à l'équilibre (C<sub>e</sub> en mg/l), et elle est regroupée sur la Figure (V.16).

Nous constatons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la concentration initiale du chrome jusqu'à atteindre un point de saturation. Selon la classification établie par (Giles et al) [5], l'isotherme expérimentale obtenue suite à l'adsorption du polluant sur l'hydroxyde double lamellaire synthétisé correspond au sous-groupe (I) de type (L).

Ce type d'isotherme indique une saturation progressive du solide jusqu'à la formation complète d'une seule couche d'adsorption. Ce schéma d'adsorption est généralement observé

lorsque les molécules du soluté s'adsorbent de manière plane sur le solide, sans compétition significative entre les molécules du solvant et le métal pour occuper les sites d'adsorption [6].



**Figure (V.16):** Isothermes d'adsorption du chrome hexavalent par le HDL synthétisé, avec :  $m=0,2g$  ;  $w=300tr/min$ .

### V.6.2.Modélisation des isothermes d'adsorption

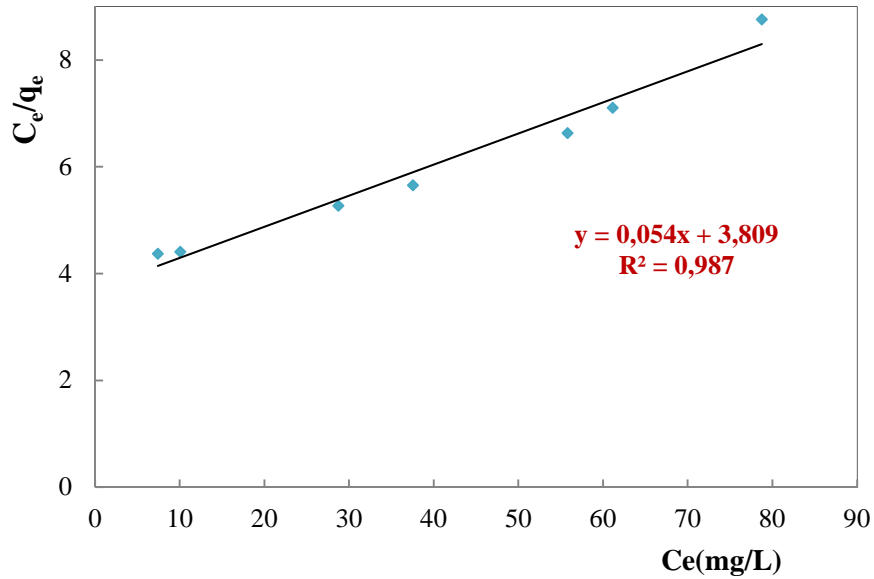
La modélisation des isothermes d'adsorption permet de décrire mathématiquement la relation entre la quantité d'adsorbant adsorbé et la concentration d'adsorbant dans la solution à l'équilibre. Différents modèles peuvent être utilisés pour représenter ces relations et fournir des informations sur les mécanismes d'adsorption.

#### V.6.2.1.Application de modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir est couramment utilisé pour modéliser les isothermes d'adsorption. Il est basé sur l'hypothèse d'une adsorption mono-moléculaire sur des sites homogènes et indépendants sur la surface de l'adsorbant.

Pour appliquer le modèle de Langmuir, il est nécessaire de tracer l'isotherme expérimentale de l'adsorption, c'est-à-dire la quantité d'adsorbant adsorbé ( $q_e$ ) en fonction de la concentration d'adsorbant dans la solution à l'équilibre ( $C_e$ ). Ensuite, les données expérimentales peuvent être ajustées à l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L \times q_m} \quad (\text{V.4})$$



**Figure (V.17):** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir

Le tracé de l'équation de Langmuir,  $C_e/q_e = f(C_e)$ , a montré une corrélation très satisfaisante avec l'isotherme de Langmuir. Ces résultats confirment l'hypothèse selon laquelle l'adsorption se produit sur des sites distants les uns des autres, avec des distances qui permettent à l'adsorption de suivre le modèle d'indépendance des sites d'adsorption de Langmuir.

En se basant sur les résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation ( $R^2 = 0,987$ ), nous concluons que l'adsorption du métal par les HDL est conforme au modèle de Langmuir. Cela suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide ont tous la même énergie;
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule;
- L'adsorption se fait en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

L'isotherme de Langmuir est caractérisée aussi par le facteur adimensionnel  $R_L$ :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (\text{V. 5})$$

Pour évaluer la "favorabilité" de l'isotherme, nous calculons le paramètre adimensionnel  $R_L$  de Hall.

Avec

$$\left. \begin{array}{l} q_m = 18,518(\text{mg. g}^{-1}) \\ K_L = 0,0141(\text{L. mg}^{-1}) \\ C_0 = 10 \text{ ppm} \\ R^2 = 0,987 \end{array} \right\} \Longrightarrow R_L = 0,877$$

La valeur de  $R_L$  est comprise entre 0 et 1, ce qui indique que le processus d'adsorption est favorable pour l'élimination des ions métalliques de Cr(VI) en solution aqueuse.

### V.6.2.2. Application de modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich est le plus communément utilisé. Il s'applique à de nombreux cas. Notamment dans le cas de l'adsorption en multicouches avec possibles interactions entre les molécules adsorbées. Elle s'exprime par la relation suivante:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (\text{V. 6})$$

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

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{V. 7})$$

Et les valeurs de  $K_f$  et  $1/n$  sont déterminées à partir de l'intersection avec l'axe Y et la pente de la courbe  $\ln(q_e) = f(\ln(C_e))$ . La courbe obtenue est présentée sur la Figure (V.18).

Avec

$$K_F = 0,404(\text{mg/g})$$

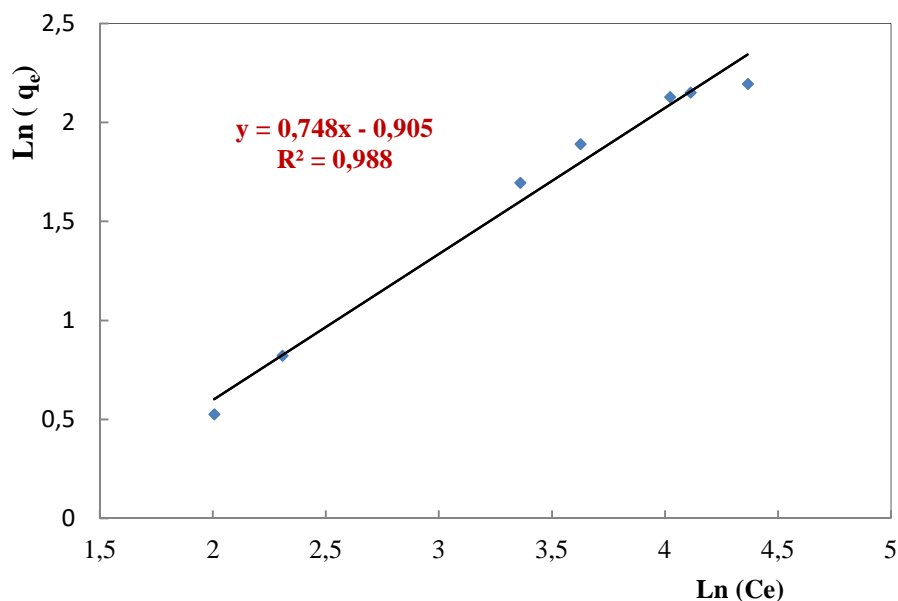
$$1/n = 0,748$$

$$n = 1,336$$

Ce modèle s'accorde bien avec l'adsorption de Cr(VI) par les HDLs élaborées avec un coefficient de régression de 0,988.

La valeur de l'exposante  $n$  donne une indication si l'adsorption est favorable :

- ✓  $n = 2-10$ : Bonne adsorption;
- ✓  $n = 1-2$ : Adsorption modérée à difficile;
- ✓  $n < 1$ : Mauvaise adsorption;



**Figure (V.18):** Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

Le degré d'adéquation des deux modèles théoriques appliqués aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation empiriques ( $R^2$ ). Ainsi, les résultats de la modélisation seront considérés comme convenables pour décrire le présent processus d'adsorption si le coefficient  $R^2$  est supérieur à 95%.

D'après les courbes des deux modèles testés (Langmuir et Freundlich) et suite aux valeurs des coefficients de régression ( $R^2$ ) très élevés et proches de 1, on note que le modèle de Langmuir conviendrait pour décrire le phénomène de fixation des ions de chrome sur le matériau étudié.

Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré des coefficients de corrélation empiriques assez élevés ( $=0,988$ ), cela est confirmé par la valeur de la constante  $n$  qui est proche de 1 et qui nous laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire les isothermes d'adsorption puisque cela rend l'équation mathématique plus proche du modèle de Langmuir que celui de Freundlich, ce qui évoque une certaine homogénéité de la surface du matériau testé. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

### Références bibliographiques

- [1]:**J. Deng, Y. Shao, N. Gao et al** ; Multiwalled carbon nanotubes as adsorbants for removal of herbicide diuron from aqueous solution, *Chem. Eng. J.* 193-194 (2012) 339-347.
- [2]:**S. Alvarez-Torrellas, G. Ovejero, R. Garcia-Lovera et al**; Synthesis of a Mesoporous carbon from peach stones for adsorption of basic dyes from wastewater: kinetics, modeling, and thermodynamic studies, *Clean Technol. Environ. Policy* 18 (2016) 1085-1096.
- [3]:**N. Djebri, M. Boutahala, N. Chelali et al**; Enhanced removal of cationic dye by calcium Alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies, *Int. J. Biol. Macromol.* 92 (2016) 1277-1287.
- [4]:**I. A. W. Tan, B. H. Hameed, A. L. Ahmad**, Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon, *Chem. Eng. J.* 127 (2007) 111-119.
- [5]:**H. Ben Mansour, O. Boughzala. D. Dridi. D. Barillier. L. Chekir Ghedira. R. Mosrati.** « Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : criblage de la toxicité et des méthodes de traitement ». *Journal of Water Science* 24,209-258. (2011).
- [6]:**Sophie De Reguardati ET William Barthe.** « Les colorants organiques utilisés en teinturerie ». *Museum National d'Histoire Naturelle* (2012).
- [7]:**Giles et al.**, intitulé "A General Treatment and Classification of the Solvent Adsorption Isotherm. I. Theoretical", vol. 82, p. 3701-3707. Publié en 1960 dans le *Journal of the American Chemical Society*.

# **Conclusion générale**



### Conclusion générale

Cette étude a été réalisée au laboratoire des Procédés Membranaire et Technique de Séparation et de Récupération, et s'inscrit dans le cadre de la recherche de nouveaux matériaux hybrides organiques inorganiques, parmi les matériaux hôtes utilisés: les hydroxydes doubles lamellaires (HDL).

Les HDL ont été préparés par la méthode de coprécipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé. Les matériaux synthétisés sont à base d'aluminium ( $\text{Al}^{3+}$ ), de fer ( $\text{Fe}^{2+}$ ) et de magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ) symbolisés par [Fe-Mg-Al-Cl] avec un rapport molaire choisi  $R=M^{2+}/M^{+3}=2$ , puis une partie de ces HDL a été calciné à  $350^\circ\text{C}$  afin d'améliorer les propriétés structurales, texturales et les propriétés d'échange ioniques.

Cette synthèse est complétée par une analyse physicochimique des matériaux synthétisés où elle nous a permis de dégager quelques conclusions :

La caractérisation IR montre que les matériaux étudiés présentent des spectres identiques à toutes les phases de type hydrotalcite, Ceci nous a permis d'identifier les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires.

La deuxième partie a pour objectif l'étude de la performance des matériaux synthétisés dans l'élimination des polluants métalliques (le chrome hexavalent) par adsorption en solutions aqueuses synthétiques.

L'étude de l'adsorption a été suivie en fonction des facteurs physico-chimiques tels que: le temps de contact, le pH initiale, la masse, la concentration initiale, la vitesse d'agitation, et la température. Les différents modèles appliqués: le modèle pseudo-premier ordre linéaire, le modèle pseudo-second ordre linéaire, le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

Les principaux résultats de cette étude sont présentés comme suit:

- Le pH favorable pour les mesures d'adsorption est de  $1 \rightarrow 1,5$ .
- Le temps de contact a été estimé à 60 minutes dont le rendement d'adsorption de Cr(VI) atteint son maximum de 67%.
- L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 0,2g d'adsorbant, une concentration initiale en Cr(VI) de 10mg/l et une vitesse d'agitation de 400 tr/min.
- Le modèle pseudo-second ordre est le plus adéquat pour décrire la cinétique d'adsorption du chrome (VI) sur les HDL.

- La modélisation des isothermes a révélé que le modèle de Langmuir décrit d'une manière satisfaisante le présent processus d'adsorption. Pour les paramètres thermodynamiques, l'analyse des résultats a montré que l'adsorption du Cr (VI) sur la matrice Fe-Mg-Al-Cl est de type physisorption, spontanée, endothermique et s'accompagne d'une augmentation du désordre.

Dans une perspective d'amélioration des performances de ce procédé, nous suggérons les actions suivantes:

- Approfondir les caractérisations afin d'obtenir une meilleure compréhension des propriétés des matériaux hydroxydes doubles lamellaires.
- Étudier la possibilité de réaliser des traitements chimiques afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ces matériaux.
- Mettre en place des méthodes de régénération des adsorbants et optimiser le cycle de vie des matériaux utilisés.
- Évaluer la faisabilité du traitement en mode continu en utilisant des colonnes d'adsorption.
- Réaliser des essais sur des eaux usées réelles provenant de stations de traitement des eaux usées ou de rejets industriels afin de valider l'efficacité du procédé dans des conditions réelles.

**Résumé:**

L'objectif principal de cette étude réside dans la synthèse et la caractérisation physico-chimique de nouvelle famille des matériaux désignés comme hydroxydes doubles lamellaires. Dans une première partie, un matériau Al-Mg-Fe-Cl ayant un rapport molaire égal à 2 a été synthétisé par la méthode de co-précipitation à pH constant. Le support adsorbant a été soumis à des caractérisations incluant l'analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) ainsi que la détermination du pH<sub>PZC</sub>. Ces caractérisations visaient à démontrer l'efficacité des adsorbants dans le processus de purification du lixiviats.

La deuxième partie est consacrée à l'élimination d'un polluant métallique à savoir le chrome (VI) par adsorption. Afin d'optimiser les performances de l'adsorption de Cr(VI), l'effet des différents paramètres opératoires, a été investigué. Les résultats expérimentaux ont été appliqués aux modèles de Freundlich et Langmuir. Des études cinétiques et thermodynamiques ont été réalisées pour déterminer l'ordre de la réaction et la nature endothermique du mécanisme.

**Mots clés :** HDLs, Cr(VI), élimination, cinétique.

**Abstract:**

The main objective of this study is the synthesis and physicochemical characterization of a new family of materials known as layered double hydroxides. In the first part, an Al-Mg-Fe-Cl material with a molar ratio of 2 was synthesized using the constant pH co-precipitation method. The adsorbent material was subjected to characterization, including Fourier – transform infrared spectroscopy (FTIR) and determination of the PZC PH. These characterizations aimed to demonstrate the efficiency of the adsorbents in the leachate purification process.

The second part is dedicated to the removal of a metallic pollutant, namely chromium (VI), through adsorption. To optimize the adsorption performance of Cr (VI), the effect of various operating parameters was investigated. Experimental results were applied to Freundlich and Langmuir models. Kinetic and thermodynamic studies were conducted to determine the reaction order and the endothermic nature of the mechanism.

**Keywords:** LDHs, Cr (VI), removal, kinetics.

## ملخص:

يكمن الهدف الرئيسي من هذه الدراسة في التوليف والتوصيف الفيزيائي الكيميائي لعائلة جديدة من المواد المسماة ذات نسبة مولية تساوي 2 بطريقة Al-Mg-Fe-Cr بهيدروكسيدات صفائحية مزدوجة. في الجزء الأول، تم تصنيع مادة الترسيب المشترك عند درجة حموضة ثابتة. تعرض دعم المادة المازة إلى خصائص تشمل التحليل الطيفي للأشعة تحت تهدف هذه الأوصاف إلى إثبات فعالية PZC. بالإضافة إلى تحديد درجة الحموضة (FTIR) الحمراء لتحويل فورييه عن (VI) الممتزات في عملية تنقية المادة المرتشحة. أما الجزء الثاني فقد خصص لإزالة الملوثات المعدنية وهي الكروم ، تم دراسة تأثير معلمات التشغيل المختلفة. تم تطبيق النتائج (VI) طريق الامتزاز. من أجل تحسين أداء امتصاص الكروم التجريبية على نموذجي فروندليتش ولانجموير. تم إجراء الدراسات الحركية والديناميكية الحرارية لتحديد ترتيب التفاعل ، الإزالة، الحركية (Cr(VI)، HDLs، وطبيعة الآلية الماصة للحرارة. الكلمات المفتاحية