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 de Recherche

Mémoire

EN VUE DE L'OBTENTION DU DIPLOME DE Master

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

Présenté par

M^{elles}: MADI Djida & BELHOCINE Wissam

Thème

Synthèse et caractérisation des matériaux lamellaires : Application à la réaction d'adsorption des métaux lourds en milieux aqueux.

Soutenue le 04/ 07/2024Devant le jury composé de :

Nom et Prénom	Grade	Affiliation	Qualité
D$_r$ BAOUZ Touffik	**MCA**	Université de Béjaïa	Président
D$_r$ HAMAIDI Nassima	**MCA**	Université de Béjaïa	Examinatrice
D$_r$ BELAID Taous	**MCA**	Université de Béjaïa	Encadrant
M^{me} CHEMACHE Zohra	**Doctorante**	Université de Béjaïa	Co- Encadrant

Année Universitaire : 2023/2024

Remerciements

Ce travail a été réalisé au Laboratoire de l'Université Abderrahmane Mira Bejaia, je remercie le directeur du laboratoire des procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération le Professeur ***Benamor****.*

En premier lieu, nous tenons à exprimer nos remerciements et reconnaissances, les plus distingués, envers notre promotrice M^{me} ***BELAID Taous****, qui a dirigé ce travail, pour son soutien, ses qualités humaines, ses précieux conseils, ses encouragements durant la réalisation de ce travail.*

Nous remercions notre co-encadrante M^{me} ***CHEMACHE Zohra****, pour le bon déroulement de ce travail avec ses conseils judicieux, ses encouragements, et sa patience et ouverture d'esprit, elle nous a énormément aidé à mener ce travail.*

Nous remercions aussi l'ensemble des membres du laboratoire des procédés membranaires et des techniques de séparation et de récupération, pour leur aide et leur sympathie.

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'évaluer ce travail et pour toutes leurs remarques et critiques.

Nous ne pouvons ne pas citer nos chers parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenus et encouragés au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicace

A l'aide d'Allah, le tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

A mon cher PAPA, ma précieuse offre du dieu, pour son amour, son soutien, ses encouragements pour tout ce qu'il m'a apporté et les valeurs qu'il m'a enseigné, je te serais toujours reconnaissante. Que dieu te garde à mes côtés.

A la prunelle de mes yeux, Maman, la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais cessée de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Que dieu vous procure bonheur, santé et longue vie. Que ce travail soit pour vous un motif de fierté.

A ma sœur AMIRA, mon binôme de vie, celle qui ne m'as jamais laissée tomber que dieu te réalise tous tes souhaits.

A mes frères Hocine et Sid Ali, je vous souhaite beaucoup de bonheur et de réussite, que dieu vous préserve.

A la mémoire de ma tante Khadîdja, grand-mère Djamila et mes grands-pères qui auraient tant aimés assister à cet exploit. Que Dieu les accueille en son vaste paradis.

A mes tantes, oncles, cousins et cousines et à toute la famille MADI et Chaban chaouch.

A mes collègues et mes amies pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble. Et surtout à mon binôme et amie Belhocine Wissam avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Nous avons formé une belle équipe, je te remercie donc pour tout ce que tu m'as apporté au cours de cette année partagée.

A toute la promotion Génie Chimique 2023/2024 et A tout le personnel de la faculté Génie des procédés, et surtout à tous les enseignants qui ont participé à la réalisation de toutes mes études.

Djida

Dédicace

A l'aide d'Allah, le tout puissant, j'ai pu réaliser ce modeste travail que je dédie :

A mon cher PAPA, mon précieux offre du dieu, pour son amour, son soutien, ses encouragements pour tout ce qu'il m'a apporté et les valeurs qu'il m'a enseignées, je vous serais toujours reconnaissante. Que dieu vous garde à mes côtés.

A la prunelle de mes yeux, Maman, la femme qui a souffert sans me laisser souffrir, qui n'a jamais cessée de me soutenir et de m'épauler pour que je puisse atteindre mes objectifs. Que dieu vous procure bonheur, santé et longue vie. Que ce travail soit pour vous un motif de fierté.

A mes sœurs Manel, Lilia, Bouchra et Nada, qui n'ont pas cessée de me conseiller, encourager et soutenir tout au long de mes études. Que Dieu les protège et leurs offre la chance et le bonheur.

A mon frère Hocine, je te souhaite beaucoup de bonheur et de réussite, que dieu te préserve.

A mes chères amies Nicette, Bouchra et Yasmine qui m'ont aidée et supportée dans les moments difficiles, que dieu les garde.

A la mémoire de ma grand-mère Taoues, et mon grand-père Hocine qui auraient tant aimés assister à cet exploit. Que Dieu les accueille en son vaste paradis.

A mes tantes, oncles, cousins et cousines et à toute la famille Belhcoine et Tekamera.

A mes collègues et mes amies pour les sympathiques moments qu'on a passé ensemble. Et surtout à mon binôme et amie Madi Djida avec laquelle j'ai pris beaucoup de plaisir à travailler. Nous avons formé une belle équipe, je te remercie donc pour tout ce que tu m'as apporté au cours de cette année partagée.

A toute la promotion Génie Chimique 2023/2024 et A tout le personnel de la faculté Génie des procédés, et surtout à tous les enseignants qui ont participé à la réalisation de toutes mes études

Wissam

Liste des figures

Figure I.1 : les métaux lourds……..4

Figure I.2: pollution des métaux lourds……...…4

Figure I.3 : Le plomb pur……...……..8

Figure I.4 : Le zinc pur……...…….9

Figure I.5 : Le cuivre pur…….9

Figure I.6 : Le cadmium pur……..10

Figure I.7 : Le chrome pur……...……..11

Figure I.8 : Diagramme de spéciation du chrome hexavalent……..……13

Figure II.1 : Présentation schématique de l'adsorption…….……18

Figure II.2 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide…… ……..20

Figure II.3: Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant…….……..21

Figure II.4 : Classes des isothermes d'après Gilles et al……..…….25

Figure III.1 : Différents types de matériaux lamellaires : (a) feuillets neutres, (b) feuillets chargés négativement et (c) feuillets chargés positivement……..……31

Figure III.2 : Représentation schématique d'une phase de type HDL…….…….31

Figure III.3 : représentation schématique de la structure d'un HDL…….33

Figure III.4: Représentation schématique du processus d'échange anionique……..36

Figure III.5: Schéma illustrant la méthode de coprécipitation à pH…….……...….38

Figure III.6 : Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire)……39

Figure III.7 : Les différents domaines d'application des HDLs……..……42

Figure III.8: Différentes approches pour préparer des catalyseurs d'HDL……...…43

Figure IV.1 : Préparations des solutions du chrome…….…46

Figure IV.2 : Les étalons préparés pour la courbe d'étalonnage…….…..47

Figure IV.3 : La courbe d'étalonnage……..……..47

Figure IV.4 : Réaction de complexation DPC/Cr (VI)……..…….48

Figure IV.5 : pH-mètre HANNA……..……..48

Figure IV.6: Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux……49

Figure IV.7 : Spectrophotomètre ultraviolet-visible…….….50

FigureIV.8: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier…….…...52

Figure V. 1 : Spectre Infra Rouge de la matrice Fe-Al-HDL calciné…….55

Figure V.2 : détermination du point isoélectrique de l'HDL…….56

Figure V.3 : L'affinité du NET et RB vis-à-vis de de l'hydroxyde double lamellaire préparé…….…..57

Figure V. 4 : Evolution du rendement d'adsorption dd Cr(VI) par Fe-Al-HDL calciné en fonction du temps de contact à différentes concentration du chrome……..….58

Figure V. 5: Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH_i. m=0,1g; [Cr(VI)]=10ppm ; W = 300 tr/min; T=25°C et t=60 min……..…59

Figure V. 6 : Variation du rendement d'adsorption de Cr(VI) en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. pHi=2,36; Cr(VI)]=10ppm ; W=300tr/min et t=60min…...60

Figure V. 7 : Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur le pourcentage d'adsorption par Fe-AL-HDL calciné. m=0,1g; w=300tr/min; pH_i=2,36 et t=60min……...61

Figure V. 8: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)pour l'adsorption du Cr (VI) sur L'HDL calcinée……...……62

Figure V. 9 : Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cr (VI) sur l'HDL calcinée…….……64

Figure V. 10 : Modèle dela diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Cr (VI) sur L'HDL calciné……...……65

Figure V. 11 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) par Fe-Al-HDL calcinée……..66

Figure V. 12 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir…...67

Figure V. 13 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich….68

Liste des tableaux

Tableau I.1. Classification des métaux en fonction de leur toxicité……..……6

Tableau II.1. Les différences entre l'Adsorption physique et chimique…….19

Tableau III-1. Rayons ioniques de quelques cations utilisés dans l'élaboration des HDL…..35

Tableau IV.1. Caractéristiques physico-chimiques des produits utilisés……45

Tableau V. 1 : Paramètres cinétiques selon le pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cr(VI)…….……...63

Tableau V. 2 : Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Cr(VI) sur le support Fe-Al-HDL calcinée……...64

Sommaire

Introduction générale

Introduction générale

De nos jours, Avec la révolution des disciplines scientifiques et technologiques, les domaines de recherche et les industries, la pollution de l'environnement a atteint un niveau alarmant .Ainsi, en raison de ses risques de contamination, une estimation qualitative et quantitative de la pollution est essentielle.

La protection de l'environnement est devenue ainsi un enjeu économique et politique majeur. Tous les pays du monde sont concernés par la diminution de la pollution. Et Parmi les polluants les plus nuisibles, les métaux lourds prennent la première place, comme étant des produits très toxiques et représentant une vraie source de menace des êtres vivants, vu leurs graves conséquences sur la santé humaine et l'environnement, tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le chrome qui ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus ils sont continuellement rajoutés dans les sols et les eaux superficielle par diverses activités : en agriculture par l'application de pesticide ou dans l'industrie métallurgique ou par vois naturelle par ruissellement. Leurs concentrations ne cessent d'augmenter ; ce qui a incité l'OMS (organisation mondiale de la santé) a tirer la sonnette d'alarme concernant les rejets de telles espèces dans les effluents industriels, Le chrome est l'un des métaux les plus largement employée dans l'industrie grâce à la solidité, la dureté et la résistance à la corrosion qui le caractérisent.

Face aux risques que présentent ces polluants, l'élimination des métaux lourds est donc une nécessité majeure pour la protection de l'environnement. Pour ce faire, plusieurs procédés de traitement sont utilisés dans le but d'éliminer ou de réduire leurs teneurs dans les rejets, à savoir la précipitation électrochimique, l'échange ionique, la filtration, le traitement électrochimique, l'adsorption et la récupération par évaporation et floculation. La méthode

D'elimination des polluants par adsorption présente l'avantage d'être simple à mettre en œuvre mais l'inconvénient majeure est le coût élevé des ces procédés en raison des adsorbants utilisés tels que le charbon actif, les zéolithes, les alumines. C'est pour cette raison qu'un grand nombre de travaux récents sont consacrés à la recherche d'adsorbants naturels ou synthétiques, peu onéreux et efficaces pour l'élimination des polluants**[1]**.

Ainsi, l'objectif de notre travail consisterait à utiliser d'autres matériaux d'élimination qui soient à la fois efficaces, économiquement rentables et en accord avec les réglementations concernant l'environnement. Notre choix a été porté sur un HDL en poudre à l'état brut et calciné pour l'adsorption du chrome sur le matériau Fe-Al synthétisé identifiée et caractérisée au laboratoire et son produit calciné.

Cette étude comporte trois grandes parties : Partie théorique, matériels et méthodes et résultats et discussion.

La partie théorique, agencée en trois chapitres. Le premier chapitre est dédié aux métaux lourds. Il examine leur définition, leurs sources de contamination, leur effets néfastes sur l'environnement et la santé humaine, ainsi que les réglementations misent 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 consacré 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.

La deuxième partie est consacrée à la description des matériels et les méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude ainsi que les paramètres expérimentaux, notamment une présentation des techniques expérimentales employées pour synthétiser les HDL, caractériser leur structure et évaluer leur performance d'adsorption. Cette partie décrit également les procédures de préparation des échantillons, les équipements analytiques utilisés et les paramètres expérimentaux pertinents.

La dernière partie présente les résultats obtenus ainsi que leur discussion concernant l'étude de l'élimination du Cr (VI) par adsorption sur les HDL préparés. Cette partie nous a permis de déterminer les conditions optimales pour éliminer le Chrome en solution. Nous avons donc établi les isothermes d'adsorption du Cr(VI) et appliqué les modèles de Freundlich et de Langmuir. Enfin, nous avons établi les modèles de la cinétique d'adsorption.

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

References

[1]: E.Uguzdogan, E.B.Denkbas, E.Öztürk, S.A. Kabasakal, Preparation and and characterization of polyethylene glycolmethacrylate (PEGMA)-co vinylimidazole (VI) microspheres to use in heavy metal removal. J.Hazard. Mater. 162 (2009) 1073-1080.

Chapitre I :

Généralités sur les métaux lourds

I. Généralités sur les métaux lourds

I.1. Définition des métaux lourds

Un métal est une matière, issu le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal. Doté d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant ainsi aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisables dans l'industrie, l'orfèvrerie. Ils ont un poids atomique entre 63,5 et 200,6 Les métaux lourds sont présents dans tous les compartiments de l'environnement, mais en général en quantités très faibles. On dit que les métaux sont présents à l'état de ''traces '', les métaux lourds ne sont pas tous toxiques, certains d'entre eux sont des oligo-éléments indispensables à faibles doses comme le cuivre, le nickel, le zinc, le cobalt, le manganèse et l'étain **[1].**

- ***D'un point de vue purement chimique* :** les éléments de la classification périodique Formant des cations en solution sont des métaux.
- ***D'un point de vue physique*:** le terme « métaux lourds » désigne les élémentsmétalliques naturels, métaux ou dans certains cas métalloïdes (environ 65 éléments), caractérisés par une forte masse volumique supérieure à 5 g/Cm^3.
- ***D'un autre point de vue biologique* :** on en distingue deux types en fonction de leurseffets physiologiques et toxiques: métaux essentiels et métaux toxiques.
    a) **Les métaux essentiels**sont des éléments indispensables à l'état de trace pour denombreux processus cellulaires et qui se trouvent en proportion très faible dans lestissus biologiques. Certains peuvent devenir toxiques lorsque la concentration dépasseun certain seuil à la concentration du millimolaire, et un oligo-élément qui intervientdans de nombreuses réactions enzymatiques (déshydrogénases, protéinase, peptidase)et joue un rôle important dans le métabolisme des protéines, des glucides et des lipides.
    b) Les métaux toxiquesont un caractère polluant avec des effets toxiques pour lesorganismes vivants même à faible concentrations. Ils n'ont aucun effet bénéfiqueconnu pour la cellule**[2].**

Figure I.1: Les métaux lourds**[3].**

I.2. La pollution par les métaux lourds

Les métaux lourds, ou éléments traces métalliques (ETM), existent naturellement mais en quantités très faibles dans les sols, l'eau et l'air.Certaines activités humaines, comme la combustion du charbon, du pétrole, des déchets et certains procédés industriels en rediffusent en revanche en grande quantité dans l'environnement.

Si une partie des métaux lourds retombe aux alentours de la source d'émissions, certains peuventvoyager sur de longues distances. Les métaux lourds ne posent pas seulement un problème pour la pollution de l'air: ils sont biopersistants, perturbent les écosystèmes, détériorent les sols, les eaux de surface, les forêts et les cultures et s'accumulent dans la chaîne alimentaire. Certains sont cancérigènes pour l'homme.

Figure I.2: pollution des métaux lourds

I.3. La toxicité des métaux lourds

La pollution métallique pose plusieurs problèmes: pas de biodégradabilité,transformation possible vers d'autres formes chimiques (organique par exemple) selon les conditions du milieu, effets des métaux sur la santé humaine et/ou sur les écosystèmes (bioaccumulation connue, transfert) en fonction de leur concentration oude leur forme, etc.

Tout au long de la chaîne alimentaire, certains métaux peuvent, par exemple, se concentrer dans les organismes vivants, et ainsi atteindre des taux très élevés dans certaines espèces consommées par l'homme, comme les poissons. La gestion de la présence de ces éléments dans tous les compartiments de l'environnement (eau, air et sol) constitue donc un défi.

D'un point de vue biologique, il convient néanmoins de distinguer les métaux nécessaires aux espèces vivantes et ceux qui ne le sont pas. En effet, certains métaux ont un rôle physiologique chez les organismes vivants et ne sont pas considérés comme toxiques à faible dose**[4].**

Des métaux comme le cuivre, le fer, le zinc ou le nickel sont nécessaires à la vie dans des conditions particulières puisqu'ils entrent notamment dans la constitution d'enzymes, de pigments respiratoires et interviennent dans les échanges cellulaires. Cependant, à fortes doses, ces oligo-éléments peuvent devenir toxiques.

En revanche, d'autres métaux dits lourds n'entrent pas dans la composition des êtres vivants, et n'ont donc pas de rôle biologique, mais peuvent être toxiques s'ils pénètrent et s'accumulent dans les organismes. Les métaux ont été hiérarchisés selon leur toxicité grâce à des tests biologiques et des tests de cancérogénicité.

Cette hiérarchisation a permis d'aboutir à la classification décrite dans le tableauI.1. Cependant, ce classement n'est pas unanime car, par exemple, des études ont classé le cadmium comme élément cancérogène **[5].**

La toxicité des métaux (et de leurs dérivés) varie avec l'espèce considérée, allant de concentrations de quelques microgrammes par litre jusqu'à des concentrations de plusieurs milligrammes par litre. Cette toxicité est connue depuis très longtemps. Si l'intoxication aiguë est devenue rarissime, les effets à long terme de petites doses longtemps répétées sont trèspréoccupants aujourd'hui.

Tableau I.1.Classification des métaux en fonction de leur toxicité**.**

Caractère bioaccumable	
Très bioaccumable	Pb, Zn, Cu
Assez bioaccumable	Hg, Ni, Cd
Peu bioaccumable	As, Cr

Caractère cancérigène	
Cancérogénicité forte	As, Pb
Non cancorigène	Cr, Ni, Cd, Zn, Cu

Caractère toxique	
Groupe des éléments très toxique	Cd, Hg
Éléments assez toxiques	Pb, Ni, As, Cu, Cr (VI)
Éléments peu toxique	Cr (III), Zn

Les métaux comme le mercure (Hg), le plomb (Pb) et le cadmium (Cd) ont été classés parmi les substances dangereuses prioritaires (SDP), substances qui suscitent encore aujourd'hui de fortes inquiétudes pour la santé humaine et l'environnement. D'autres comme le nickel (Ni) et le chrome (Cr) sont des substances prioritaires (SP). Enfin, signalons la classification des métaux selon leurs propriétés chimiques (leur dureté par exemple) par Pearson (1963, 1968)**[6]**ou par Nieboer et Richardson (1980)**[7].**

I.4.Effet des métaux lourds sur l'environnement

Les éléments métalliques qui se trouvent dans l'eau et l'environnement sont importants pour que les plantes et les animaux fonctionnent normalement**.** Ils sont nécessaires pour les réactions chimiques qui se produisent dans les organismes, en particulier pour les mécanismes enzymatiques. En général, une petite quantité de ces éléments dans l'environnement a un effet positif et stimule la vie des organismes. Cependant, si la concentration dépasse un certain seuil, ils peuvent entraver la croissance et le développement, et même être toxiques**[4].**

I.5.Effet des métaux lourds sur l'homme

Les métaux lourds sont des polluants particulièrement toxiques pour la santé humaine. Cette toxicité est renforcée par un phénomène d'assimilation et de concentration dans l'organisme qu'on appelle la bioaccumulation. Les métaux lourds présents dans les micro-organismes, les algues, les végétaux, les poissons et les autres animaux sont ingérés et s'accumulent dans l'organisme des animaux puis des hommes à chaque étape de la chaîne alimentaire. En bout de chaîne, certains métaux, notamment le plomb et surtout le mercure, se retrouvent en quantité concentrée dans l'organisme du consommateur final.

Les métaux lourds peuvent pénétrer dans l'organisme par ingestion (via la chaîne alimentaire notamment) mais également par inhalation. Les effets toxiques ne se manifestent qu'au-delà de certaines doses mais il n'y a pas d'accord général sur les doses à risques**[8].**

I.6. Différents métaux lourds dans la nature

Les métaux sont divisés en deux groupes selon qu'ils sont nécessaires ou non à la vie. Le fer (Fe), le cuivre (Cu), le zinc (Zn), le nickel (Ni), le cobalt (Co), le vanadium (V), le sélénium (Se), le molybdène (Mo), le manganèse (Mn), le chrome (Cr), l'arsenic (As) et le titane (Ti) ne sont que quelques exemples d'oligo-éléments importants pour le développement des systèmes biologiques. Leurs concentrations dans les organismes doivent, dans ce cas, répondre à leurs besoins métaboliques. Un manque ou un excès de ces nutriments importants, d'autre part, peut avoir des conséquences négatives. D'autres, dont le mercure (Hg), le plomb

(Pb), le cadmium (Cd) et l'antimoine (As), ne sont pas nécessaires à la vie et peuvent même être dangereux.

I.6.1.Plomb (Pb)

Le plomb est un élément chimique métallique de la famille des cristallogènes, desymbole Pb, rarement disponible à l'état natif, il est très souvent associé au Zinc dansles minerais. Ce métal est dense paradoxal, d'une couleur grise argentée, mou, malléable,flexible et facile à laminer, il se ternit à l'eau, facile à tréfiler tant qu'il est sous forme de grosfils **[9].** Le Plomb est majoritairement présent dans le compartiment atmosphérique etprovient des fonderies, des industries de la métallurgie, de la combustion du charbon, del'incinération des déchets et des gaz d'échappement des véhicules**[10].**

La toxicité du plomb dépend de sa concentration dans le milieu, de sa spéciation, des propriétés du sol, et enfin de l'espèce végétale concernée. Les plantes mettent en place diverses barrières physiques pour se protéger. Tout d'abord le mucilage sécrété au niveau de la coiffe, qui a la capacité de lier le plomb et donc de gêner son adsorption aux parois cellulaires. Mais pour pouvoir pénétrer dans la racine jusqu'au cylindre central, il doit également passer à travers la paroi cellulaire et la membrane plasmique qui possèdent de nombreux sites de fixation pour le plomb. Quand le plomb a réussi à passer à travers ces barrières de protection, il peut affecter de nombreux processus physiologiques de la plante. Les premiers effets ne provoquent pas de symptômes visibles, ceux-ci ne se manifestant qu'en cas de toxicité avancée.

Figure I.3 : Le plomb pur.

I.6.2. Le Zinc

Le Zinc est un élément chimique de symbole Zn et de numéro atomique 30, c'est un métal du couleur bleu-gris moyennement réactif qui se combine avec l'oxygène et d'autres éléments non métalliques, et qui réagit avec des acides dilués en dégageant de l'hydrogène.

Le zinc, sous sa forme métallique, présente une faible toxicité par inhalation et par voieorale. Par contre, certains composés du zinc sont responsables d'effets délétères chez l'hommeet l'animal.

Des cas de mortalité ont été rapportés chez l'homme après inhalation de vapeurs decomposés de zinc. A l'autopsie, ont été observées une fibrose pulmonaire interstitielle et intraalvéolaire, ainsi qu'une occlusion des artères pulmonaires.

En milieu professionnel, L'exposition aux fumées de zinc peut causer ce que l'on appelle la "fièvre des fondeurs", caractérisée par les symptômes suivants : gorge sèche et douloureuse, toux, dyspnée, fièvre, douleurs musculaires, céphalée et goût métallique dans la bouche. Des effets cardiaques (MUELLER et SEGER, 1985) et gastro-intestinaux peuvent également être associés à l'exposition à ces fumées.

Figure I.4 : Le zinc pur.

I.6.3. Le Cuivre

Le cuivre est un élément métallique de symbole Cu; il appartient au groupe (I_B) de la classification périodique des éléments. Les formes du cuivre les plus couramment trouvées dans la nature sont les sulfites (chalcopyrite $CuFeS_2$), les hydrocarbonates (malachite $Cu_2(OH)_2CO_3$ et azurite $Cu_3(OH)_2(CO_3)_2$) et les oxydes (ténorite CuO). C'est un métal rouge orange, brillant, noble, et peu oxydable.

Les effets toxiquesobservés sont un syndrome dysentérique (nausées, vomissements, douleurs abdominales,diarrhées), une léthargie, une anémie profonde liée à une hémolyse intravasculaire, unerhabdomyolyse. Surviennent secondairement une cytolyse hépatique par nécrose Centrolobulaire et une insuffisance rénale aiguë par nécrose tubulaire aiguë.

Figure I.5 : Le cuivre pur.

I.6.4. Le Cadmium

Le cadmium est un métal blanc argenté appartenant à la famille des métaux de transition, avec un numéro atomique de 48 et une masse atomique de 112,4 g/mol. Il n'est pas essentiel au développement des organismes animaux ou végétaux. En revanche, ses propriétés physiques et chimiques, proches de celles du zinc et du calcium, lui permettent de traverser les barrières biologiques et de s'accumuler dans les tissus.

Les effets aigus n'apparaissent qu'après ingestion d'au moins 10 mg de cadmium. Les symptômes observés sont des gastro-entérites avec des vomissements, des diarrhées, des myalgies et des crampes épigastriques.

Figure I.6 : Le cadmium pur.

I.7. Chrome (Cr)

Le chrome a été découvert dans l'Oural à Bescovsk dans du minerai de plomb à la findu XVIII^{ème} siècle par le chimiste Français N.L Vauquelin **[11].**Ce métal fut nommé ainsi à cause des couleurs éclatantes qu'il donne à certains de ses composés (khrôma en grec signifie couleur).Les couleurs du rubis et de l'émeraude par exemple sont dues à la présence du chrome trivalent**[12].**

Il est le 21ème élément le plus abondant de la croûte terrestre et le sixième métal de transition le plus abondant **[13].** Le chrome existe sous plusieurs états d'oxydation.Parmi les deux formes les plus stables (Cr trivalent et Cr hexavalent), Le chrome hexavalent est considéré comme la forme la plus toxique en raison de son potentiel d'oxydation élevé, de sa forte solubilité et de son importante mobilité à travers les membranes dans les organismes vivants et dans l'environnement **[14,15].** Les applications industrielles du chrome sont nombreuses et très diversifiées. Le chrome est utilisé dans l'industrie: automobile, acier, revêtement métallique, raffinage du pétrole, pâte et papier, tannage et finissage du cuir, produits chimiques organiques et inorganiques, textile et engrais **[13].** Compte tenu de ses applications massives qui exploitent ses couleurs mais aussi beaucoup de ses autres qualités, il va de soi que de grandes quantités d'effluents chromés soient produites et éventuellement rejetées dans la nature sans être traitées, ce qui n'est pas sans conséquences pour l'environnement **[16].**

Figure I.7 : Le chrome pur.

I.8. Propriétés physiques et chimiques

I.8.1. Propriétés physiques

Le chrome est un métal dur d'une couleur gris acier-argenté. Il résiste à la corrosion et au ternissement, sa masse atomique est de 51,996, de densité 7,14, son point de fusion est de 1840 °C et son point d'ébullition est de 2642°C. Il appartient aux éléments de transition de la première série (groupe VIB), il existe sous plusieurs états d'oxydation: du Cr (0) de forme métallique jusqu'à Cr (VI). Il est obtenu à partir : du minerai par transformations successives

en chromate, bichromate, puis en oxyde, ce dernier étant réduit au moyen de l'aluminium en poudre.

I.8.2. Propriétés chimiques

L'isotope du chrome le plus abondant est leCr_{24}^{52} .Comme les autres métaux detransition, il existe de nombreux composés du chrome suivant le nombre de valences les plus importants sont les composés de l'état II (chromeux), de l'état III (chromiques) et de l'état VI (chromates); l'état II est basique, l'état III est amphotère et l'état VI est acide et basique. Cependant seuls les états d'oxydation (III) et (VI) sont présents dans l'environnement. En effet, l'état chromeux Cr (II) est instable et passe facilement à l'état chromique Cr (III) par oxydation. Cette instabilité limite l'utilisation des composés chromeux. Les composés chromiques, par contre, sont très stables et entrent dans de nombreux produits aux multiplesapplications dans l'industrie. L'oxyde chromique et le sulfate basique de chrome sont les plus importants.

Le chrome à l'état d'oxydation +6, Cr (VI), est présent dans les applications industrielles les plus nombreuses, par suite de ses propriétés acides et oxydantes, et de son aptitude à former des sels fortement colorés et insolubles. Les plus importants composés contenant du chrome hexavalent sont le dichromate de sodium, le dichromate de potassium et le trioxyde de chrome.

La plupart des autres chromates sont produits industriellement à partir de dichromates en tant que sources de Cr (VI). La principale application du chrome (VI) est le chromage ou dépôt électrolytique de chrome sur de nombreux articles manufacturés, tels que des pièces d'automobiles et du matériel électrique. On utilise de grandes quantités de chrome allié au fer et au nickel pour obtenir l'acier inoxydable, d'une part, et au nickel, au titane, au niobium, au cobalt, au cuivre et à d'autres métaux pour la fabrication d'alliages spéciaux, d'autre part**[17].**

Le chrome (VI) est un puissant oxydant, on le trouve sous forme d'oxo-anions qui sonttrès solubles dans l'eau. En solution aqueuse, la spéciation du chrome est relativementcomplexe du fait de l'existence d'un équilibre entre une forme basique, le chromate$CrO4^{2-}$et les différentes formes acides.Les différents équilibres existants entre les espèces duchrome (VI) en milieu acide sont décrits par les équations suivantes:

$$H_2CrO_4 \quad + \quad H_2O \quad \rightleftharpoons H_3O^+ \; + \quad HCrO_4^- K_1 = 1{,}2$$

$$HCrO_4^- \quad + \quad H_2O \quad \rightleftharpoons H_3O^+ \; + \quad CrO_4^{2-} K_2 = 3{,}2 \times 10^7$$

$$2HCrO_4^- \rightleftharpoons H_2O + Cr_2O_7^{2-} K_3 = 98$$

$$H_2CrO_7 + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + HCr_2O_7^- K_4 = 10^6$$

$$HCr_2O_7^- + H_2O \rightleftharpoons H_3O^+ + Cr_2O_7^{2-} K_5 = 0{,}85$$

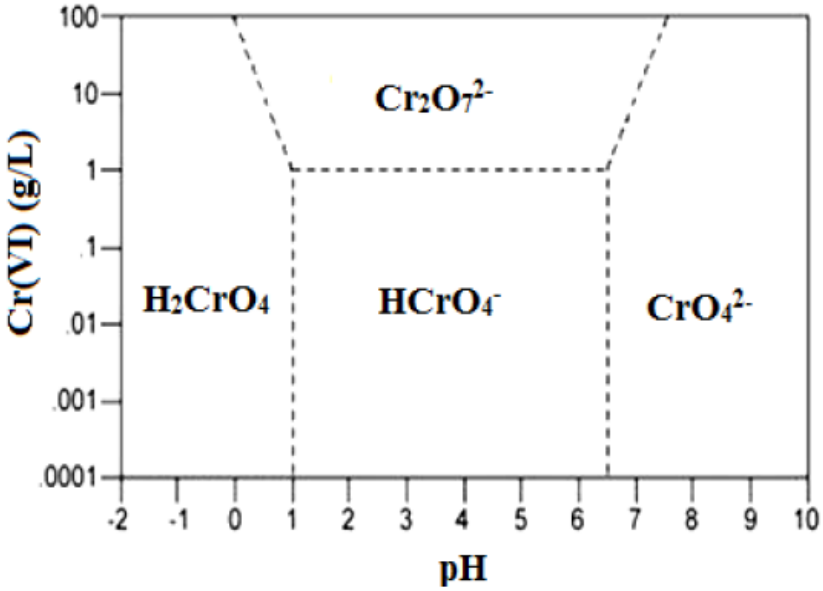

Figure I.8: Diagramme de spéciation du chrome hexavalent**[18].**

I.9. Source du chrome dans l'environnement

Le chrome présent dans l'environnement a pour origine, d'une part des sources naturelles et d'autres parts des activités industrielles. La source principale étant anthropogénique.

I.9.1. Source naturelle

Le chrome se trouve dans toutes les phases de l'environnement, y compris l'air, l'eau, le sol et pratiquement tous les biotes. Il se classe au 21^{em} rang parmi les éléments en abondance crustale. La concentration moyenne de Cr dans la croûte continentale serait de 125mgKg^{-1}, avec une plage couramment observée de 80 à 200mg Kg^{-1}**[19].**

I.9.2. Dans les roches et les sols

Lesteneurs en chrome des sols sont largement dépendantes de leur nature. La concentrationmoyenne en chrome d'un sol est autour de 40 mg.Kg^{-1}avec des variations entre 10 et 150mg.Kg^{-1}. Le maximum ''normal'' de chrome dans les sols est de 150 ppm**[20].**

Une moyenne de 40 mg Kg^{-1}. Cependant, dans les sols dérivés de matériaux parentaux sépentiniques, les niveaux de Cr peuvent atteindre environ 125 000mg/kg de plus**[21].**Les niveaux de Cr dans divers matériaux géologiques diffèrent considérablement, allant en moyenne de 20 à 35 mg Kg^{-1} dans les roches ignées granitiques, calcaires et grès à 220 mg Kg^{-1}dans les roches ignées basaltiques et 1800 mg Kg^{-1} dans les roches ultramafiques**[22 -23].**

I.9.3. Dans les eaux

L'altération et l'érosion des roches sont une source importante de libération du chromedans l'environnement. Les processus d'érosion naturels libèrent le chrome qui peut êtretransporté vers les eaux de surface et les eaux souterraines. Dans l'eau fraîche, laconcentration en chrome est en général comprise entre 0,1 et 117µg.L^{-1} alors que dans leseaux de mer, elle a une moyenne de 0,2 à 50 µg.L^{-1}**[18].**

I.9.4. Dans l'atmosphère

Les principales sources d'émission de chrome dans l'atmosphère sont l'industriechimique, la combustion de gaz naturel, d'huile et de charbon. Le transport par le vent despoussières de route, les usines de production de ciment, les industries utilisant le chrome oudes composés du chrome constituent d'autres sources d'émission atmosphérique.

Dans l'air le chrome n'est pas volatil **[24]** et se trouve sous formes de fines particulesappelées aérosols. Les teneurs en chrome dans l'atmosphère varient selon la localisation deszones comme l'antarctique ou le Groenland présentant des valeurs de l'ordre de 10^{-6} à 10^{-3}µg.m^{-3}.Ces valeurs considérées comme des valeurs principales dues aux poussièresconstituées de particules de sol transportées par le vent (50×10^{3}tonnes par an) ou disperséespar l'activité volcanique (10^{3}). En comparaison, des analyses effectuées sur deséchantillons collectés des concentrations pouvaient atteindre 0,03 µg.m^{-3}, valeurs largement dépassées dans des zones d'industrie de l'acier**[21].**

I.9.5. Source industrielle

Les quantités de chrome introduites dans l'environnement sont liées pour l'essentiel àdes émissions d'origine industrielle comme l'industrie chimique, les usines de production deciment, le tannage …etc.

La teneur en chrome dans les eaux polluées est due essentiellement à la décharge deseaux usées de diverses industries. Le seuil de tolérance en chrome dans les rejets algériens estfixé à 0,5 mg.L^{-1}[**18**].

I.10. Utilisation

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. L'utilisation du chrome et de ses composés a lieu principalement dans le secteur de la métallurgie, de la chimie, du traitement de surface et des matériaux réfractaires.

Les usages de ces substances sont répertoriés dans lessecteurs suivants**[25]:**

- fabrication d'aciers chromés, d'aciers inoxydables et d'alliages ainsi que pour le chromagegalvanique.
- Chromage électrolytique pour le revêtement anticorrosion.
- Fabrication de bichromates pour les pigments.
- Utilisation dans le traitement du cuir (tannage).
- Utilisation comme pesticide.
- Dans les briques réfractaires.
- Mordants de teinture.
- •Catalyseur dans la synthèse de l'ammoniac
- Des complexes organiques de chrome sont utilises comme colorants pour le processus de développement dans la photographie couleur.
- Dans la conservation du bois.
- La fabrication de vitamine K.

I.11.Toxicité

La forme héxavalent du chrome est la plus problématique, le chrome (VI) est très toxiquemais aussi très soluble dans l'eau sous cette forme. Cette solubilité lui confère une grandemobilité dans les écosystèmes. Le chrome héxavalent a été considéré comme l'un des polluants les plus toxiques à Caux de ses propriétés cancérigènes et tératogénies sur l'être humain. Il est devenu un grave problème de santé. Le chrome peut être libéré dans l'environnement par diverses industries, y compris l'industrie du finissage des métaux, la sidérurgie et la production de produits chimiques inorganiques **[26].**

Le chrome (VI) est dangereux pour la santé, principalement pour les personnes

travaillant dans l'industrie de l'acier et du textile Les personnes qui fument du tabac ont aussi un risque plus important d'exposition au chrome. Le chrome (VI) peut avoir d'autres conséquences qui sont éruptions cutanées, estomac dérangé et ulcères, problèmes respiratoires, système immunitaire affaiblis, dommage au foie et aux reins, il peut aussi altérer le matériel génétique et provoquer des cancers**[27].**

I.12. Procédés d'élimination des métaux lourds

De nombreuses activités industrielles utilisent le chrome, sa grande application estsurtout dans le domaine de la galvanoplastie et la tannerie. Les effluents chargés en chrome de ces industries doivent être impérativement traités avant leur rejet dans l'environnement.

Face à ce préjudice environnemental, plusieurs procédés de dépollution ont été développés pour éliminer le Cr (VI) des effluents industriels ayant comme objectifs la protection de l'environnement et l'éventuelle réutilisation des eaux, surtout dans les pays arides. Parmi ces techniques, on cite la réduction suivie d'une précipitation chimique, l'échange ionique, Extraction liquide-liquide, séparation membranaire et l'adsorption.

I.12.1. Séparation par membrane

Les membranes sont des barrières filtrantes semi-perméables à fines pellicules. On les utilise dans le traitement de l'eau, des membranes synthétiques pour éliminer différents solutés et particules de tailles différentes. Cinq procédés par membranes sont utilisés; Microfiltration, ultrafiltration et nanofiltration: filtration sous pression faible:

- ✓ Osmose inverse: filtration sous pression élevée.
- ✓ Électrodialyse filtration sous l'effet d'un potentiel électrique. Qui permet la migration et la séparation des espèces ioniques a travers des membranes de polarités différentes
- ✓ Les techniques de nanofiltration et d'osmose Inverse (OI), permettent d'éliminer avec efficacité le chrome de l'eau.

Les inconvénients majeurs de ces traitements sont: les risques de colmatage des membranes, qui nécessite un prétraitement des eaux avant l'utilisation des procédés membranaires, un nettoyage chimique intensif des membranes qui déterminent leur durée de vie et donc les remplacer. Ce qui rend ce traitement un peu cher. Le processus est assez lent et son installation est assez compliquée**[25].**

I.12.2. Extraction liquide-liquide

Appelée également extraction par solvant, c'est un procédé qui sépare deux ou plusieursconstituants en exploitant leur distribution inégale dans deux liquides pratiquement

nonmiscibles. Généralement, on met en contact intime la solution d'alimentation, contenant lesconstituants à séparer (solutés) avec un autre liquide appelé solvant qui extrait préférentiellement un ou plusieurs des solutés pour engendrer la phase extrait. La solutiond'alimentation ayant perdu une quantité des solutés est connue sous le terme de phase raffinat.

En pratique, l'utilisation d'un procédé liquide-liquide est réalisée en deux opérations successives :

- ✓ Une mise en contact intime des deux liquides par agitation durant un temps suffisantpour l'obtention de l'équilibre pendant lequel le ou les solutés sont transférés de la phased'alimentation vers le solvant.
- ✓ Une séparation des deux phases (extrait et raffinat) à l'équilibre par décantation.

Le rapport de concentrations du soluté dans l'extrait et le raffinat à l'équilibre, appelé coefficient de distribution, donne une mesure de l'affinité relative du soluté pour les deux phases, ainsi que la faisabilité de l'opération **[28].**

Un certain nombre de solvants ont été utilisés pour l'extraction et l'élimination duchrome(VI) tels que l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, le tri-n-butyl phosphate (TBP), l'oxyde dePhosphine, le violet de méthyl et le diantipyrylméthane**[29].**

I.12.3.Le procédé de coagulation-floculation

Le procédé de coagulation-floculation aide à éliminer les matières en suspension et les particules colloïdales. Cette technique est utilisée dans les étapes de séparation solide-liquide telles que la clarification, la flottation ou la filtration. La coagulation implique la déstabilisation des particules colloïdales grâce à l'ajout d'un produit chimique nommécoagulant. La floculation est le regroupement des particules déstabilisées en micro-flocs qui se rassemblent ensuite en flocons plus volumineux appelés flocs. L'ajout d'un autre produit chimique appelé floculant ou adjuvant de floculation facilite la formation de flocs.

I.12.4.Filtration

La filtration est un procédé de séparation dans lequel on fait percoler un mélange solide-liquide à travers un milieu poreux (filtre) qui idéalement retient les particules solides et laisse passer le liquide (filtrat). On distingue principalement la filtration en profondeur (filtration sur lit granulaire) et la filtration avec formation de gâteau (filtration sur support).

I.12.5.Adsorption

Les formes chimiques Cr(III) et Cr(VI) peuvent être enlevées de solutions par adsorption sur le

charbon actif granulaire ou en poudre. Dans ce procédé, le Cr(VI) serait réduit àla surface du charbon, le Cr(III) produit s'adsorbe beaucoup plus que le Cr(VI).A côté du charbon actif, de nombreuses autres substances, possédant une grandeaffinité pour le Chrome, peut être ajouté aux effluents. C'est le cas de la terre, de la tourbe, etde l'argile ou des zéolites, peu couteux et disponibles en toute proportion **[30].**

Références

[1] FU, Fenglian et WANG, Qi. Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review. Journal of environmental management, 2011, vol. 92, no 3, p. 407-418.

[2] HUYNH, Thi My Dung. Impact des métaux lourds sur les interactions plante/ver de terre/microflore tellurique. 2009. Thèse de doctorat. Paris Est.

[3] BELAID Kenza. GUENANA Ryma. Adsorption du Cuivre (II) par les billescomposites (Alginate /Coquille d'oeuf), mémoire de master, Université de Béjaia (2020-2021).

[4] MENOUD, P., CAVIN, L., et RENKEN, A. Modelling of heavy metals adsorption to a chelating resin in a fluidized bed reactor. Chemical Engineering and Processing: Process Intensification, 1998, vol. 37, no 1, p. 89-101.

[5] PÉRINATALITÉ, Plan. Périnatalité 2005-2007: http://www. sante. gouv. fr/IMG/pdf. Plan_perinatalite_2005-2007. pdf.

[6] PEARSON, Ralph G., SOBEL, Harold R., et SONGSTAD, Jon. Nucleophilic reactivity constants toward methyl iodide and trans-dichlorodi (pyridine) platinum (II). Journal of the American Chemical Society, 1968, vol. 90, no 2, p. 319-326.

[7] AMIARD, Jean-Claude. Les risques chimiques environnementaux. Méthodes d'évaluation et impacts sur les organismes. Lavoisier, 2011.

[8] MIQUEL, M. Gérard. Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. « . La qualité de l'eau et de l'assainissement en France, 2003, vol. 2, p. 23-24.

[9] BONTOUX, J. Introduction a l'etude des eaux douces. Eaux naturelles-Eaux usees-Eaux de boisson. Partie 2. Tribune du CEBEDEAU, 1983, vol. 36

[10] MARUSCZAK, Nicolas. Etude du transfert du mercure et du méthylmercure dans les écosystèmes lacustres alpins. 2010. Thèse de doctorat. Université de Grenoble.

[11] BENHADJI, Amel. Élimination du chrome des boues industrielles par voie électrochimique. 2007. Thèse de doctorat.

[12] CHEBALLAH, Karima et AIT ABDESSELAM, Dyhia. Elimination du chrome hexavalent par des procédés. 2011. Thèse de doctorat. UMMTO.

[13] MOHAN, Dinesh et PITTMAN JR, Charles U. Activated carbons and low cost adsorbents for remediation of tri-and hexavalent chromium from water. Journal of hazardous materials, 2006, vol. 137, no 2, p. 762-811.

[14] SHADRECK, Mandina et MUGADZA, Tawanda. Chromium, an essential nutrient and pollutant: A review. African Journal of Pure and Applied Chemistry, 2013, vol. 7, no 9, p. 310-317.

[15] GONZÁLEZ, Paola S., AMBROSIO, Laura F., PAISIO, Cintia E., et al. Chromium (VI) remediation by a native strain: effect of environmental conditions and removal mechanisms involved. Environmental Science and Pollution Research, 2014, vol. 21, p. 13551-13559.

[16] MOULAY Ikram, « Étude de l'élimination du chrome VI et de la tétracycline par adsorption sur une argile locale brute et thermiquement modifiée », Mémoire de Master académique, Université Abdelhamid Ibn Badis Mostaganem (2020).

[17] TRIFI, Ikhlass Marzouk. Étude de l'élimination du chrome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. 2012. Thèse de doctorat. Université Paris-Est.

[18] RACHID, Mr DELIMI. Elimination du Cr (VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe. 2016. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.

[19] BURNEY, G. A. et HARBOUR, R. M. Radiochemistry of neptunium. Du Pont de Nemours (EI) and Co., Aiken, SC (United States). Savannah River Lab., 1974].

[20] KADEM, Dhaou-EI-Djabine et RACHED, Oualida. Evaluation et comportement des métaux lourds (Cd-Cr-Cu-Ni-Pb-Zn-et Mn) dans les sols à vocation agricole et à végétation naturelle soumis à une pollution atmosphérique. (El-Hadjar-Annaba-Est algerien). Influence de la végétation sur la dynamique de ces MÉTAUX. 2005. Thèse de doctorat. Université Frères Mentouri-Constantine 1.

[21] ADRIANO, Domy C. et ADRIANO, Domy C. Other trace elements. Trace elements in the terrestrial environment, 1986, p. 470-501.

[22] ADRIANO, D. C. Trace elements in the terrestrial environment. Springer Verlag google schola, 1986, vol. 2, p. 335-348.

[23] LOSI, M. E., AMRHEIN, C., et FRANKENBERGER JR, W. T. Environmental biochemistry of chromium. Reviews of environmental contamination and toxicology, 1994, p. 91-121.

[24] GUERTIN, Jacques. Toxicity and health effects of chromium (all oxidation states). Chromium (VI) handbook, 2004, p. 215-234.

[25] Kenza BAHLOUL, Elimination du chrome hexavalent d'une solution synthetique en mode discontinue avec electrodes en acier ordinaire et inoxydable par couplage electrocoagulation electroflottation, Mémoire de Master, UNIVERSITE DE BLIDA (2010/2011).

[26] KRIKA, F., AZZOUZ, N., et NCIBI, M. C. Removal of hexavalent chromium from aqueous media using Mediterranean Posidonia oceanica biomass: adsorption studies and salt competition investigation. International Journal of Environmental Research, 2012, vol. 6, no 3, p. 719-732.

[27] COLOMBANI ÉPOUSE BOSINCO, Sandrine. Élimination du chrome hexavalent par adsorption et adsorption réduction sur bio polymères. Application au traitement des eaux. 1997. Thèse de doctorat. UPPA.

[28] DE L'INGÉNIEUR, Technique. Opérations Chimiques Unitaires-extraction liquide-liquide, J3, pp. J27551-275514, 1989.

[29] RAO, V. M. et SASTRI, M. N. Solvent extraction of chromium: a review. Talanta, 1980, vol. 27, no 10, p. 771-777.

[30] DESJARDINS, R. Le traitement des eaux. Ecole polytechnique de Montréal (2 e Ed.). Canada. 303 p. 60. 1997.

Chapitre II :

Généralité sur le phénomène d'adsorption

II. Généralité sur le phénomène d'adsorption

II.1. Définition

L'adsorption est définie comme étant la fixation des molécules de solutés (contenues dansune phase liquide ou gazeuse) à la surface d'un solide par l'intermédiaire de liaisons de type Van der Waals ou chimique. Le processus d'adsorption se produit jusqu'à l'obtention d'unétat d'équilibre auquel correspond une concentration bien déterminée du soluté **[1].**

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes lesdirections, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forcesreprésentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tensionsuperficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gazou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent **[2].** Cette adsorption se produitspontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est unphénomène toujours exothermique.

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparationsusceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données.

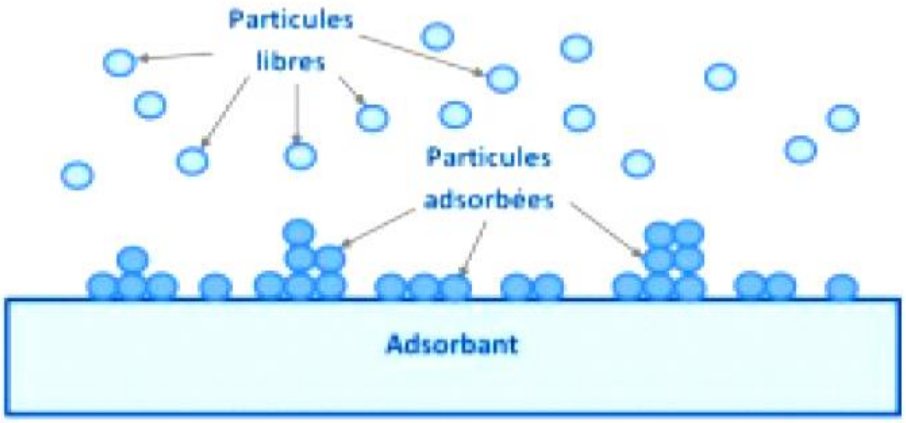

Figure II.1 : Présentation schématique de l'adsorption

II. 2. Les types d'adsorption

La nature des interactions adsorbant-adsorbat, permet de distinguer deux types d'adsorption.

II.2.1. Adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène spontané, toujours exothermique**[3]**; ledéplacement de l'équilibre (dans le sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures**[4]**.Les forces d'interaction mises en jeu sont des forces du type Vander Waals,

des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface**[5].**

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux.

II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption)

Elle correspond à la création d'une véritable liaison chimique par transfert d'électrons situé entre les molécules à l'interface entre deux phases. Ces liaisons sont des liaisons covalentes, mais elles peuvent être légèrement polarisantes **[3].** La chimisorption est généralement irréversible, met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal/mole. Ce type d'adsorption se développe à haute température **[5- 6],**et ne devient réversible qu'à des températures encore plus élevées **[3].**

Tableau II.1. Différences principales entre l'adsorption physique et chimique **[7]**

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Température du processus	Relativement basse à la température d'ébullition de l'adsorbât	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 kcal/mol	Supérieur à 10 kcal/mol
Liaison	Physique de Van Der Waals	Chimique
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de multicouches	Formation de monocouche

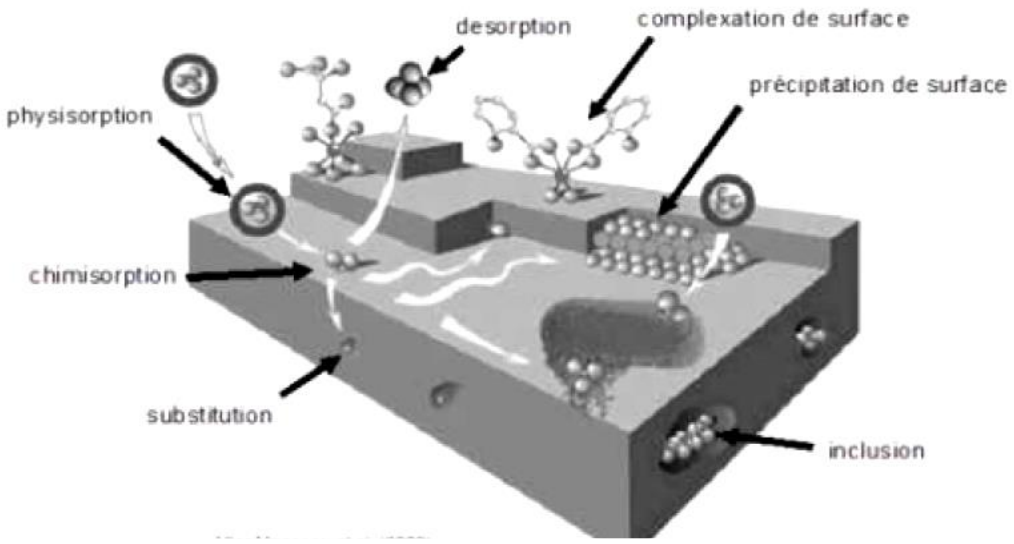

Figure II.2 : Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

L'adsorption se traduit de façon globale par la baisse de la concentration en un ou plusieurséléments de la phase liquide ; elle est aussi le résultat de la succession de plusieurs étapesintermédiaires. En effet, pour que l'adsorbat termine son parcours fixe a un site adsorbant, ilfaut qu'il ait franchi au moins quatre étapes énumérées comme suit (figure II.3).
Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes :

- Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse dela surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile**[5].**

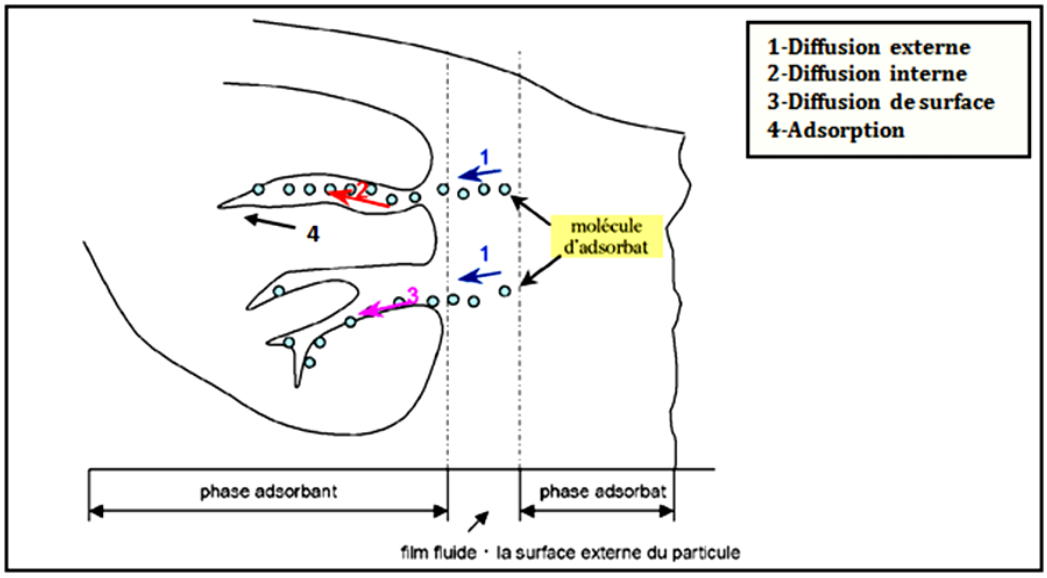

Figure II.3: Mécanisme du transfert d'un adsorbat vers le site d'adsorption au sein d'un grain d'adsorbant **[8]**

II.4. Facteurs influençant l'adsorption

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencerle processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substancesur un support. Il s'agit des paramètres suivants:

- ✓ Les caractéristiques de d'adsorbant : polarité, volume poreux, surface spécifique et fonctions superficielles.
- ✓ Les caractéristiques de l'adsorbat : polarité, solubilité et poids moléculaire
- ✓ Les paramètres physico-chimiques du milieu : température et pH **[9- 10].**

Lors de l'adsorption, la valeur du pH joue souvent un rôle important, l'adsorption est maximale au point isoélectrique, car les liaisons avec l'eau y sont minimales **[4].**

II.5. Isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption peuvent être définies comme l'ensemble des états d'équilibre de l'adsorption à une température donnée. Lorsque l'adsorption se produit, un équilibre s'établit entre les molécules adsorbées sur le solide et les molécules en solution, appelé équilibre adsorbat-adsorbant. L'isotherme d'adsorption est représentée par la courbe montrant la variation $q_e = f(C_e)$ de la quantité adsorbée sur un solide à l'équilibre en fonction de la concentration à l'équilibre du composé adsorbable à une température donnée. La quantité adsorbée à l'équilibre peut s'exprimer dans différentes unités; on utilise

principalement le mg/g. L'importance de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat est multiple. En plus d'être essentielle pour la conception d'un lit fixe d'adsorbant, elle permet d'émettre des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, sa forme est révélatrice de certains phénomènes en jeu : adsorption monocouche ou multicouche, interactions latérales entre molécules ou non **[14].**

L'isotherme d'adsorption sert de caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat. Elle s'avère précieuse pour comprendre le processus d'adsorption en donnant un aperçu de l'affinité et de l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant, ainsi que de la capacité d'adsorption.

La valeur expérimentale de chaque point de l'isotherme est obtenue grâce à la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e)}{m} V \qquad (II.1)$$

Où :

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

C_0: Concentration initiale du substrat (mg/L ou mmol/L) à t=0.

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).

II.5.1. Types d'isothermes d'adsorption :

La forme des isothermes d'adsorption à l'équilibre donne un aperçu des mécanismes impliqués dans le processus d'adsorption. Divers modèles mathématiques peuvent être ajustés aux données expérimentales, dans le but de représenter avec précision les isothermes d'adsorption observées. Lorsqu'il s'agit de l'adsorption de molécules en phase gazeuse, l'Union internationale de chimie pure et appliquée (UICPA) catégorise cinq types d'isothermes, chacun correspondant à un type différent d'interaction adsorbat-adsorbant et de porosité. Les fondements théoriques de la classification des isothermes d'adsorption de solutés dans des solutions diluées ont été établis par Giles et al, 1960. Selon leur pente initiale, ces auteurs distinguent quatre principauxtypes d'isothermes selon la forme initiale de la

courbe d'isotherme: type C (Partition Constante), type L (Langmuir), type H (Haute affinité) et type S (Sigmoïde)(figure II.4).

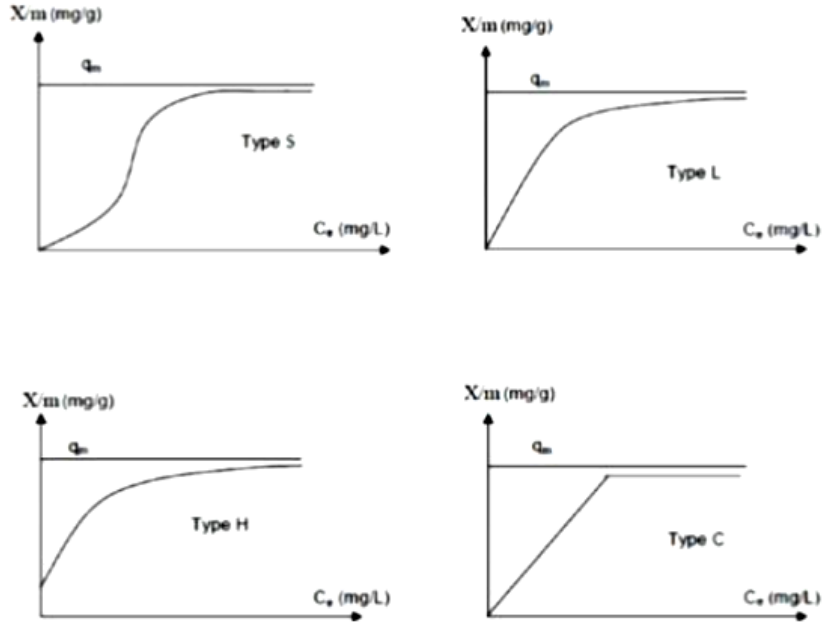

Figure II.4: Classes des isothermes d'après Gilles et al **[17]**

- **Classe S (Sigmoïdale)**

Ces courbes sont observées lorsque les molécules du soluté (adsorbat) sont liées au solide (adsorbant) par un seul groupe. Cette isotherme est caractérisée par l'adsorption de la première couche de soluté suivie d'une superposition de plusieurs couches supplémentaires.

- **Classe L (Langmuir)**

Les isothermes de classe L ont une forme concave (figure II.4) vers le bas correspondant à de faibles concentrations de solutés (adsorbats) en solution. Ce phénomène se produit lorsque la force d'attraction entre les molécules adsorbées est faible ou lorsque ces molécules sont orientées à plat, plutôt que verticalement.

- **Classe H (Haute affinité)**

Les isothermes de classe H sont presque identiques aux isothermes de classe L. Ce phénomène se produit lorsqu'il y a une très forte interaction entre les molécules du soluté. Elle se caractérise par la chimisorption des solutés.

- **Classe C (partition constante)**

Les courbes de cette classe sont des lignes droites passant par zéro. Cela signifie que le nombre de sites vacants reste constant pendant l'adsorption. Si non, la répartition entre la solution et le substrat est constante jusqu'à l'obtention d'un plateau.

II.5.2. Modèles d'isothermes d'adsorption

Plusieurs auteurs ont proposé des modèles, théoriques ou empiriques, pour décrire la relation entre la masse d'adsorbat fixée à l'équilibre et la concentration. Ces modèles sont basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas.

II.5.2.1. Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir constitue un moyen pratique pour étudier l'adsorption sur une surface. Il a considéré que l'adsorption de molécules au contact d'une surface sur laquelle elles peuvent s'adsorber aura les caractéristiques suivantes **[1 -2]** :

- ✓ Il n'y a qu'un composé qui peut s'adsorber;
- ✓ Les molécules sont adsorbées sur des sites identiques ;
- ✓ Les molécules sont adsorbées seulement en une seule couche;
- ✓ L'adsorbant comporte un nombre déterminé et constant de sites d'adsorption;
- ✓ Il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

L'équation de Langmuir peut être écrite comme suit:

$$q_e = \frac{X}{m} = q_m \frac{bC_e}{(1 + bC_e)} \qquad (II.2)$$

Avec:

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

X : masse de l'adsorbat adsorbé (mg).

m : masse de l'adsorbant (g).

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : Constante de Langmuir (l/mg).

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L) **[10, 18]**

La transformée linéaire de ce modèle a pour équation :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \qquad (II.3)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{bq_m}$ ce qui nous permet de déduire la constante de Langmuir b et la capacité d'adsorption q_m.

II.5.2.2. Isotherme de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, le modèle empirique de Freundlich, proposé en 1926, indique une surface hétérogène. L'isotherme de Freundlich permet la coexistence de sites ayant des énergies différentes et la possibilité d'interactions entre les particules adsorbées, sans prédire de limites supérieures à l'adsorption. Cependant, ce modèle n'est valable que pour les faibles concentrations car il ne présente pas de limite supérieure pour les fortes concentrations, ce qui contredit les résultats expérimentaux **[14].**

L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation empirique suivante :

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \qquad (II.4)$$

Avec :

K_f: Constante de Freundlich (L/mg)

n : facteur d'hétérogénéité

Lorsque la valeur de n est comprise entre 1< n <10 cela indique une adsorption favorable,par contre si la valeur est n< 1 révèle une faible adsorption.

Les deux paramètres de Freundlich K_f et n peuvent être déterminés expérimentalement par le passage au logarithmique de l'expression pour donner :

$$\text{Ln } q_e = \frac{1}{n} \text{Ln } C_e + \text{Ln } K_f \qquad (II.5)$$

Freundlich a mené plusieurs études concernant l'adsorption; il a constaté que le mécanisme de ce processus est assez complexe du fait de l'hétérogénéité de la surface ce qui rend la chaleur d'adsorption variable. On ne peut dans ce cas affirmer que tous les sites d'adsorption sont identiques du point de vue énergétique du fait de la présence de différents types de défauts de structure dans l'adsorbant.

Même dans le cas où la surface peut être considérée comme homogène, l'énergie d'adsorption peut diminuer lorsque la quantité adsorbée croit par suite des répulsions s'exerçant entre les molécules ou radicaux adsorbés.

II.6. Cinétique d'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption donne des informations sur le mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide **[11].** L'équation fondamentale est celle qui régit les phénomènes de transfert de la matière en général entre deux phases, en exprimant le flux d'adsorption par l'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps de contact adsorbant/adsorbat.

La littérature fournie plusieurs modèles cinétiques qui permettent de déterminer l'étape ou les étapes limitantes qui contrôlent le processus d'adsorption. Parmi ces modèles, on distingue le modèle du premier ordre, le modèle du second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

II.6.1. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)

Le modèle de pseudo-premier ordre ou modèle de Lagergren**[12]** a été établi pour l'adsorption en phase liquide et n'est applicable que dans les premières minutes du phénomène d'adsorption **[13].** La loi de vitesse peut alors être exprimée par :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \qquad (II.6)$$

L'intégration de cette équation nous donne:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \qquad (II.7)$$

Avec :

K_1: Constante de vitesse du premier ordre en min^{-1};

t: Temps de contact en min;

q_e: Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g;

q_t: Quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

Les valeurs de K_1 et q_e peuvent être calculées en portant graphiquement Ln ($q_e - q_t$) en fonction de t.

II.6.2. Modèle de la cinétique du pseudo second ordre (PSO)

Ce modèle suggère l'existence d'une chimisorption, un échange d'électrons par exemple entre les molécules d'adsorbat et l'adsorbant solide. Ce modèle est valable sur toute la durée du phénomène d'adsorption **[13].** Il est représenté par la formule suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \qquad (II.8)$$

L'intégration de cette équation entre 0 et t pour le temps et entre 0 et q_t pour la quantité adsorbée permet d'obtenir la forme linéaire du modèle de pseudo seconde ordre :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \qquad (II.9)$$

Avec:

K_2: Constante de vitesse du second ordre en mg. g^{-1} .min^{-1}.

Dans le cas d'un système répondant à la cinétique de second ordre, la représentation de t/q_een fonction de t conduit à une droite de pente $1/q_e$et d'ordonnée à l'origine$\frac{1}{K_2 q_e^2}$ permettant d'accéder à la constante de vitesse K_2. Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle premier-ordre pour de nombreux système d'adsorptions.

II.6.3. La diffusion intra particulaire

Le modèle de diffusion intraparticulaire a été proposé par Weber et Morris (pore diffusion model (PDM)). La molécule est supposée migrer par diffusion dans le liquide, et pénétrer dans les pores selon l'axe de ceux-ci. Au cours de son chemin il y a établissement d'un équilibre local le long de la paroi du pore, par adsorption. Le modèle de la diffusion intra-particule divise l'adsorption communément traitée en trois étapes: le transport du soluté à la surface extérieure de l'adsorbant (diffusion du film), le transport de soluté dans les pores de l'adsorbant (diffusion dans le pore) et l'adsorption du soluté à la surface intérieure de l'adsorbant **[14].** Il est représenté par l'équation qui suit :

$$q_t = K_{int} t^{1/2} + C \qquad (II.10)$$

Où:

K_{int}: Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($mg.g^{-1}.min^{-1/2}$)

C : Intersection de la droite avec l'axe des ordonnées, sa valeur donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite, car plus la valeur de l'ordonnée à l'origine est grande et plus l'effet de la couche limite est important **[14].**

II.7. Etude thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs(ΔG), de l'enthalpie (ΔH) et de l'entropie (ΔS) permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption.

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\,\Delta S^\circ \qquad (II.11)$$

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique qui peut être soit exothermique (ΔH < 0) ou endothermique (ΔH >0).
La relation thermodynamique (II.11) est associée à la relation

$$\Delta G^\circ = -RT\ln K_d \qquad (II.12)$$

La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.
Les gradeurs thermodynamiques sont déterminés à partir de l'équation de Van'tHoff :

$$\ln(K_d) = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{RT} \qquad (II.13)$$

Avec;
K_d: Coefficient de distribution
ΔH: Enthalpie (Joule/mol)
ΔS Entropie (Joule/mol.K)
T: Température absolue (K)
R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mol.K)
Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbé à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit :

$$K_d = \frac{q_e}{C_e} \qquad (II.14)$$

Si on appelle C_i (mg/L) la concentration initiale du polluant et C_e (mg/L) la concentration à l'équilibre, Kd peut s'écrire sous la forme :

$$K_d = \frac{(C_0 - C_e)}{C_e}\frac{V}{m} \qquad (II.15)$$

Le tracé de la droite $\ln K_d = f(1/T)$ permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS° et ΔH°. La détermination de la pente de la droite conduit à la valeur de ΔG°.

II.8. Les adsorbants

II.8.1. Définition

Un adsorbant est une substance solide poreuse utilisée pour recueillir les molécules de soluté d'un liquide ou d'un gaz. L'adsorption est couramment employée pour extraire les polluants en les introduisant dans les adsorbants. Le choix d'un adsorbant dépend de différents facteurs, à commencer par sa capacité d'adsorption et sa cinétique d'adsorption. La capacité d'adsorption elle-même est influencée par la concentration de l'adsorbat et les conditions de fonctionnement pendant l'adsorption (température, pression, composition du gaz à traiter, etc.). Les propriétés mécaniques et thermiques de l'adsorbant doivent également être prises en compte, comme la résistance mécanique, la chaleur d'adsorption, la résistance thermique et la conductivité thermique. Enfin, le prix de l'adsorbant est également l'un des critères essentiels dans le choix d'un adsorbant **[21-22].**

II.8.2. Les types d'adsorbants

On distingue cinq grands types d'adsorbants: les charbons actifs, les zéolithes, les alumines, les gels de silices et les argiles activées [23].

- **Le charbon actif**

Le charbon actif est une poudre noire constituée essentiellement de matière carbonée àstructure microporeuse. Le charbon actif fait parti d'une gamme de solides présentant une trèsgrande porosité et une surface spécifique importante variant de 500 à 1500 m^2/g. Il peut êtreobtenu à partir d'un grand nombre de matériaux carbonylés (bois, charbon, noix coco, résiduspétroliers, etc…) suite à des processus de carbonisation suivis des processus d'activation.

Des études sur la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des métaux lourds, ont montré que le charbon actif sous ses diverses formes, peut adsorber des métauxlourds ayant une concentration initiale inférieure à 10mg/L. En raison de son coût qui resterelativement élevé, les industriels ont des réserves sur son emploi comme produit pour letraitement de leurs effluents inorganiques ouvrant ainsi la voie à la découverte d'autresadsorbants dérivant de

plusieurs sources telles que les déchets agroalimentaires et lesphosphates naturelles et synthétiques.

Le principal adsorbant utilisé en pratique, il est obtenue à partir de matières organiques carbonisées, puis activées, il peut être obtenu soit sous forme de poudre ou bien sous forme de grain.

- **L'Argile**

L'argile est une roche sédimentaire riche en feldspath, composée par une diversité deminéraux spécifiques. Ses composants majeurs sont l'oxyde d'aluminium (environ 40%),l'oxyde de silice (environ 46%) et l'eau (environ 14%). Leur structure feuilletée est sousforme des phylosilicates d'aluminium constitués de couches d'octaèdres $Al(OH)_6$ et decouches de tétraèdres SiO_4. Les argiles ont la propriété d'adsorber certains anions et cationspar le procès d'échange ionique. De nombreux travaux ont montré que les cations s'apprêtent plusque les anions à cet échange ce qui prouve la prédominance des charges négatives sur lasurface des particules argileuses. La capacité d'échange cationique dépend de la liaisonadsorbat- adsorbant, du temps de contact et surtout de la surface développée. Grâce à leurspropriétés d'adsorption et leur capacité d'échange cationique intéressante, plusieurs typesd'argiles sont utilisés dans l'épuration des effluents industriels tels que la montmorillonite, labentonite et la kaolinite.

- **La silice poreuse et ses dérivées**

La silice de formule chimique SiO_2, peut provenir naturellement de l'écorce terrestreoù peut être synthétisée, sous différentes formes, comme décrit dans la littérature. L'une descaractéristiques les plus importantes de la silice est surtout sa porosité. Cette dernièrecaractéristique a surtout lieu quand les particules discrètes formant la silice sont compactées etcimentées entre elles, laissant des espaces vides et des interstices, connus comme étant lesespaces poreux. De nombreuses études ont été réalisées sur l'élimination des métaux lourds par des silices modifiées.

Références

[1] NAIDJA, Lamri et MALOUKI, A. M. Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption. 2010.

[2] BOUNOUR, I. Modélisation des isothermes d'adsorption dans le cas de: phénol et de bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur d'état, école nationale supérieure polytechnique, 2009, p. 3.

[3] MOUMENINE, Sarah. Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant. Mémoire d'ingéniorat en chimie, Université de Tlemcen, 2011.

[4] LOURGHI, Lamia. Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre. Mémoire de Master, 2014.

[5] S. ARRIS, CHEBIRA, Etude expérimentale de l'élimination des polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des sous-produits de céréales, thèse de doctorat, université de Mentouri Constantine, 2008 p 26

[6] BENDOU, Samira. Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. 2009. Thèse de doctorat.

[7] LOURGHI, Lamia. Adsorption du furfural issue des rejets liquides de la raffinerie d'Arzew par charbon actif en poudre. Mémoire de Master, 2014.

[8] MENIAI, AH, et al. Utilisation de sciure de bois comme sous-produit adsorbant des polluants organiques des eaux usées : adsorption du phénol. Procédure énergétique, 2012, vol. 18, p. 905-914.

[9] ABDELBAKI, Reffas, DUCLAUX, L., et al. Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylene) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. 2017

[10] S.HADDOUM, S.SELATNIA, Biosrption du plomb sur une biomasse (pleuratus Mutilus),mémoire de magistère, école nationale supérieure polytechnique, 2005, p 28.

[11] OLIVEIRA, Waleska E., FRANCA, Adriana S., OLIVEIRA, Leandro S., et al. Untreated coffee husks as biosorbents for the removal of heavy metals from aqueous solutions. Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 152, no 3, p. 1073-1081.

[12] LAGERGREN, Svenska. About the theory of so-called adsorption of soluble substances. 1898.

[13] CRINI, Grégorio, MONTIEL, Antoine J., et BADOT, Pierre-Marie. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées : Procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Presses Univ. Franche-Comté, 2007.

[14] RACHID, Mr DELIMI. Elimination du Cr (VI) en solution aqueuse par le kaolin de Tamazert et son dosage sous forme de complexe. 2016. Thèse de doctorat. Université Badji Mokhtar Annaba.

[15] WANG, Li, ZHANG, Jian, ZHAO, Ran, et al. Adsorption of basic dyes on activated carbon prepared from Polygonum orientale Linn: equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Desalination, 2010, vol. 254, no 1-3, p. 68-74.

[16] Doke, KM, Khan, E.M. (2017) Equilibrium, Kinetic andmécanismes de diffusion de l'adsorption du Cr (VI) sur les carbones dérivés de la coque de pomme en bois. Journal de chimie,Vol. 10, pages S252 à S260.

[17] HAMDANE, Malika, DOURLEN, Pierre, BRETTEVILLE, Alexis, et al. Pin1 allows for differential Tau dephosphorylation in neuronal cells. Molecular and Cellular Neuroscience, 2006, vol. 32, no 1-2, p. 155-160.

[18] BOUCIF EP ALLAM, Assia. Etude de la co-adsorption de deux pesticides (Diuron et Metribuzine) sur un charbon actif en poudre. 2009. Thèse de doctorat. Alger, Ecole Nationale Supérieure Polytechnique.

[19] CHEN, R. Y., FAN, Foun-Chung, KIM, S., et al. Tissue-blood partition coefficient for xenon: temperature and hematocrit dependence. Journal of Applied Physiology, 1980, vol. 49, no 2, p. 178-183.

[20] JAISWAL, Praveen Kumar, GOEL, Apul, et MITTAL, R. D. Survivin: A molecular biomarker in cancer. Indian Journal of Medical Research, 2015, vol. 141, no 4, p. 389-397.

[21] ETTLILI, Nabil. Procédé d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. 2008. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Lorraine.

[22] ROUQUEROL, Françoise, LUCIANI, Laurent, LLEWELLYN, Philip, et al. Texture des matériaux pulvérulents ou poreux. Techniques de l'ingénieur. Analyse et caractérisation, 2003, vol. 2, no P1050, p. p1050. 1-p1050. 24.

[23] BELAID Kenza. GUENANA Ryma. Adsorption du Cuivre (II) par les billes composites (Alginate /Coquille d'oeuf), mémoire de master, Université de Béjaia (2020-2021).

Chapitre III :

Généralités sur les matériaux lamellaires

III.1. Généralités sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires, tels que les argiles et le graphite, connaissent un intérêt croissant depuis plusieurs années en raison de leurs nombreuses propriétés physico-chimiques, qui leur permettent d'être utilisés dans de nombreux domaines, comme la catalyse et la dépollution **[1]**.

La famille des matériaux lamellaires peut être divisée en deux grandes classes dépendant de la nature neutre ou chargée des feuillets (positivement/négativement). Il existe enfin deux types de matériaux lamellaires à feuillets chargés :

- Les argiles cationiques, décrites par un empilement de feuillets chargés négativement, et dont la neutralité est assurée par l'intercalation de cations entre les feuillets Figure (II.1).
- Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), appelés également argiles anioniques **[2]**.

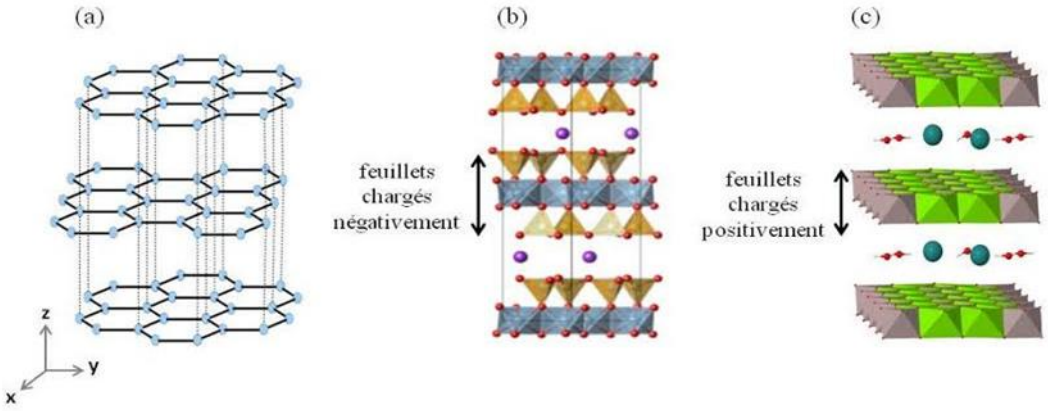

Figure III.1: Différents types de matériaux lamellaires: (a) feuillets neutres, (b) feuillets chargés négativement et (c) feuillets chargés positivement **[3]**.

III.2. Présentation des hydroxydes doubles lamellaires «HDL»

Les argiles anioniques par opposition aux argiles cationiques, du fait de la présence d'anions échangeables (A^{n-}) d'interfeuillets, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (HDL), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire, Le composé minéral constitué de Mg, Al et CO_3 existant sous forme d'agrégats lamellaires ou en plaquettes, est plus connu sous le nom d'hydrotalcite. Une des raisons pour expliquer le fait qu'il y ait eu si peu de localisation de ce minéral est sa grande ressemblance physique avec le talc, rendant son identification difficile sur le terrain. En même temps que

l'hydrotalcite, un autre hydroxycarbonate, à base de magnésium et de fer, fut découvert et nommé pyroaurite, de par sa ressemblance avec l'or suite à un traitement thermique. Ce minéral fut plus tard reconnu comme étant isostructural à l'hydrotalcite et à d'autres minéraux contenant différents éléments. L'ensemble de ces composés, possédant des caractéristiques similaires, constitue la famille des matériaux de type hydrotalcite **[4]**.

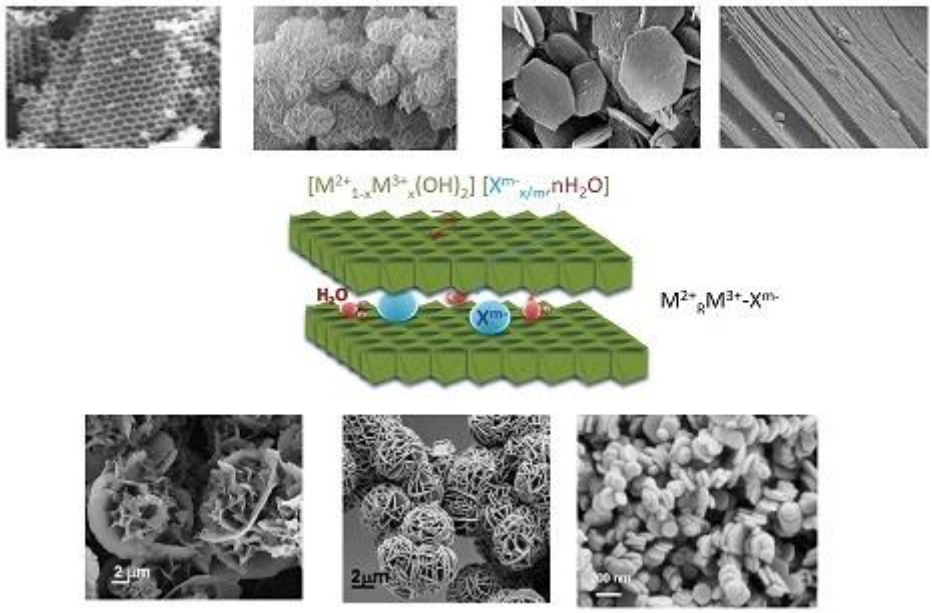

Figure III.2: Représentation schématique d'une phase de type HDL

III.3. Structure et composition chimique

Les recherches révolutionnaires menées par ALLMANN **[5- 6],** INGRAM et TAYLOR **[7]** ont dévoilé la composition structurelle des composés de type hydrotalcite grâce à l'analyse par diffraction des rayons X des nanocristaux de sjögrenite et de pyroaurite, ainsi que de l'hydrotalcite elle-même **[8- 9].**

La formule générale des HDL peut s'écrire sous la forme $\left[M^{II}_{1-y}M^{III}_{y}(OH)_2\right]^{y+}\left[A^{n-}_{y/n}\right], nH_2O$. Différentes abréviations sont adoptées pour faciliter l'écriture de la formule des HDL, le plus souvent [M^{II}_n M^{III} A^{n-}] où M^{2+} et M^{3+} sont respectivement les métaux divalents et trivalents formant les feuillets, et A^{n-} représente l'anion inter lamellaire compensant la charge positive des feuillets d'hydroxyde métallique (Figure III.3).

L'introduction de cations trivalents M^{III} à la place de M^{II} génère un surplus de charge positive au sein des couches, qui est équilibré par la présence d'espèces anioniques dans la région intercalaire. La quantité d'anions A^{n-} intercalés est déterminée à la fois par la concentration en cations trivalents M^{III} et par la valeur de n.

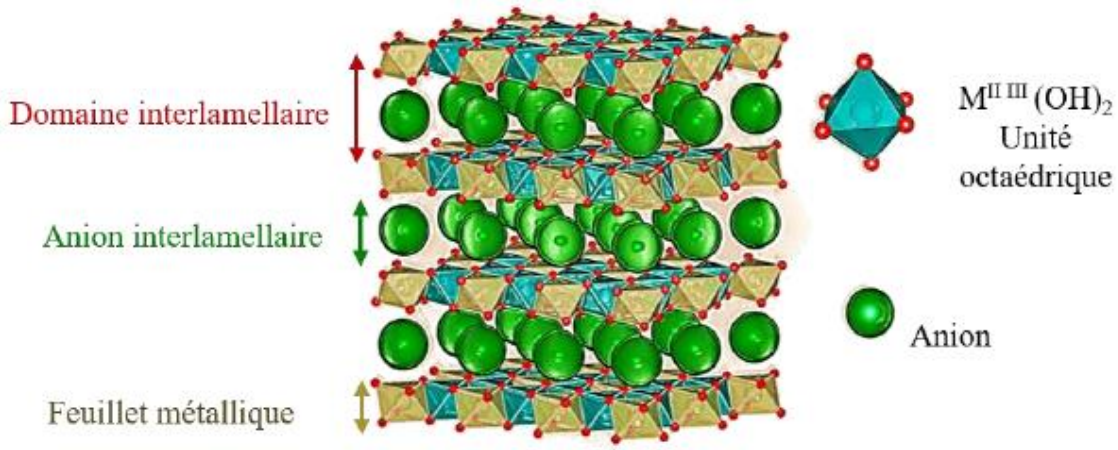

Figure III.3: représentation schématique de la structure d'un HDL **[10]**.

Une grande diversité de composés hydroxydes doubles lamellaires peut être synthétisée en faisant varier :

- La composition chimique du feuillet.
- L'anion intercalé.

La composition chimique du feuillet correspond à la formule abrégée $[M^{II}_{1-y}\,M^{III}_{y}]$. Il est alors possible de jouer sur la nature des cations métalliques.

III.3.1. Espace lamellaire

Dont les feuillets, association coplanaire d'octaèdres M(OH)6, sont chargés positivement suite à la présence de cations trivalents.

Les HDL présentent une large versatilité en termes de composition chimique. En effet, la nature du cation divalent est variable : Mg, Zn, Ca, Zn, Fe, Co, Ni, Mn, Cu, Ba, Cd. La nature du cation trivalent est également variable et quasiment toujours associable, hors exception, aux cations divalents énoncés précédemment : Al, Ga, Fe, Cr, Mn, Co, Sc. Il est également aisé de jouer sur le rapport divalent sur trivalent (M(II)/M(III) = 2 à 5.

III.3.2. Espace interlamellaire

Dans les HDLs, la neutralité électronique est obtenue grâce à la présence d'anions dans la distance interfeuillet et de molécules d'eau remplissant les vides. De faibles interactions électrostatiques régissent ces espèces, qu'il s'agisse de Van der Waals ou d'Hydrogène. Ils sont distribués de manière aléatoire, générant une condition qui a tendance à être entropique, favorisant un certain chaos et désordre au sein du système tout en permettant une liberté de mobilité. C'est également vrai. La proportion d'eau dans une quantité donnée d'air sec dépend de la température, de la pression, du fait qu'elle soit favorisée par une élévation de température, ou d'une mise en suspension dans un solvant polaire. Les carbonates peuvent créer divers cristaux efflorescents et se retrouvent dans de nombreuses argiles naturelles, notamment en raison de leur affinité avec les matrices. Les anions donnent des couleurs différentes de celles des composés de cuivre en fonction de la composition chimique du système. Notez que les carbonates ont la plus grande affinité envers les matrices et se trouvent le plus souvent dans les argiles naturelles **[11].**

Les anions pouvant être insérés dans la structure des HDL sont également nombreux, à savoir les anions monovalents ou divalents inorganiques ((NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, Cl^-), les anions organiques simples ($–C_6H_5SO_3^-$, $–CH_3COO^-$), les anions photo-actifs (colorants), les anions issus de molécules éléctro-actives (médiateurs redox), les macrocycles anioniques27 (porphyrines, phtoalocyanines), les polymères chargés ramifiés ou non (polyacrylate, polystyrène sulfonate) et également certains biomolécules anioniques (acides aminés, ATP, ADP, brins d'ADN…).

III.4. Nature des cations M^{II} et M^{III}

Tous les cations métalliques divalents et trivalents pouvant s'accommoder dans les sites octaédriques de la structure compacte des groupements hydroxyles du feuillet brucitique peuvent, en principe, former des HDLs. Ce qui implique donc un rayon ionique limite de ces cations.

Le cation Be^{2+} est ainsi considéré comme trop petit pour accommoder une coordinence octaédrique, alors que Ca^{2+}, Ba^{2+}et Cd^{2+} sont trop volumineux pour occuper les sites octaédriques et, par ailleurs, ces cations préfèrent des coordinences plus élevées. En fait, ces métaux forment d'autres types de structure (type hydrocalumite) dans lesquels une molécule d'eau se trouve intégrée dans la sphère de coordination pour stabiliser le cation métallique dans une coordinence 7. Ceci a, depuis longtemps, été mis en évidence notamment

pour le calcium **[12- 14]** et, plus récemment, AUER et PöLLMAN **[15]** ont synthétisé une série de composés à base de cadmium-aluminium présentant une structure similaire à l'hydrocalumite. Tout dernièrement encore, un composé possédant une matrice à base de [Ca Al], avec une structure dite de type hydrotalcite, a été synthétisé par stabilisation avec des anions sulfonates aromatiques **[16].** Toutefois, certains auteurs ont déjà reporté la présence de petites quantités de Ca^{2+} dans des HDL naturels et synthétiques **[17],** de même que de Cd^{2+} **[18- 19]**. La structure des matériaux de type hydrocalumite et hydrotalcite a été mise en évidence grâce aux travaux de Rousselot et al **[20]**, suite à des études de diffraction des rayons X sur des matrices à base de $Ca_2\ M^{3+}\ (OH)_6\ Cl,\ 2H_2O$ en travaillant sur différents cations trivalents M^{3+}: Al^{3+}, Ga^{3+}, Fe^{3+} et Sc^{3+}. D'autre part, l'ordre local autour de cations Fe^{3+} dans une matrice à base de $Ca_2Fe(OH)_6\ (CrO_4^{2-})_{0,5}$, nH2O a été étudié par les spectroscopies Mössbauer et d'absorption des rayons X **[21- 22]**.

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 (A)	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**	**Ln**
Rayon ionique (A)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

III.5. Nature des Anions interlamellaires

L'excès de charges positives dans les couches de type brucite, produit par la substitution des divalents doit être équilibré pour maintenir la neutralité du système. Pour établir un teléquilibre, la structure incorpore des anions. Il n'existe aucune condition quant à la nature de ces derniers. Le seul problème qui pourrait surgir lors de la synthèse de produits ne contenant pas de carbonates est la contamination par les carbonates de l'air et de l'eau.

Les anions interlamellaires peuvent avoir des tailles très différentes et des chargesMultiples **[24][25]**. Plusieurs composés ont été d'ailleurs synthétisés par des techniques variées conduisant à l'incorporation des anions désirés. Mis à part des carbonates, un nombre important de chercheurs se sont intéressés à introduire dans I 'espace interlamellaire des anions inorganiques tels: NO_3^-, CO_3^{2-}, SO_4^{2-}, F^-, Cl^-, Br^-, I^- **[26- 28]**, des phosphates**[29- 30]**, $[Fe(CN)_6]^{3-}$et $[Fe(CN)_6]^{4-}$**[31- 32]** afin d'étudier la vitesse des échanges anioniques et l'effet de la charge portée par les anions sur la texture interlamellaire. Les

anions de structure Keggin tels: $H_2 W_{12}O_{40}^{6-}$**[33],** $Mo_7O_{24}^{6-}$,$V_{10}O_{26}^{6-}$, $SiW_9V_3O_{40}^{7-}$ ont suscité l'intérêt des chercheurs dont le but est d'obtenir des matériaux lamellaires à piliers afin de les utiliser à des fins catalytiques. Parmi les acides organiques qui ont été introduits dans ces composés on cite : les acides réactions carboxyliques et les acides sulfoniques, Pour effectuer des d'oxydoréduction avec ces composés, des complexes de type MCl_4^{2-}avec M=Co, Ni.....etc, ont été incorporés dans l'espace interbrucitaire **[34].**

III.6. Propriétés des HDLs

Plusieurs propriétés caractérisent les HDL, parmi lesquelles on cite :

III.6.1. Echange anionique

L'échange anionique est l'une des propriétés le plus importante des HDL, qui leur confère la possibilité d'intercaler dans l'espace interlamellaire une large variété d'ions inorganiques et organiques selon un mécanisme schématisé sur la Figure III.4. Cette propriété permet à la fois d'envisager le piégeage/relargage d'espèces d'intérêts (polluants, principes actifs…) mais également l'immobilisation au sein de la structure HDL d'espèces fonctionnelles pour des applications dans différentes champs (catalyse, optiques, nanocomposites…).

En raison de leur structure particulière, les argiles anioniques ont une bonne capacité d'échange anionique **[35].** Elle est définie comme étant le nombre total de quantité d'anions échangeable monovalents qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs afin de compenser la charge électrique de100grammes d'argile, elle est plus grande que dans les argiles cationiques, et varie entre 2-5mmole/g **[36].**

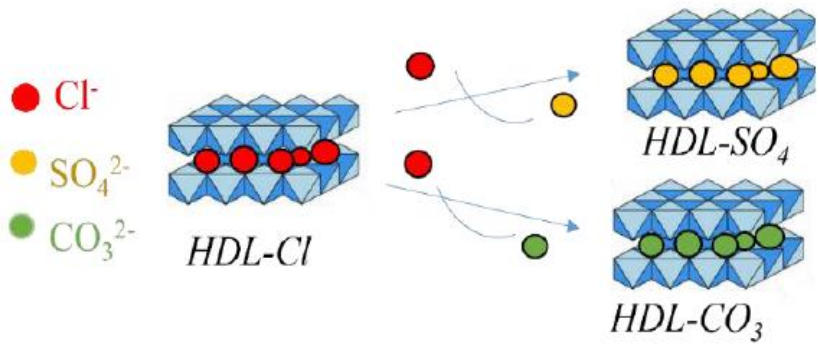

Figure III.4: Représentation schématique du processus d'échange anionique

III.6.2. Propriétés acido-basiques

La basicité des HDL est principalement dû à la présence de groupements -OH, - et -. Elle est liée à la composition chimique en cations métalliques des feuillets, la basicité diminuant avec l'effet polarisant du cation. En effet, Rousselot et al ont montré que les phases contenant les cations, et ont un caractère basique plus fort, **[37].**

III.6.3. Surface spécifique et porosité

La porosité et la surface spécifique des HDL sont des paramètres très importants en raison de leurs applications potentielles comme adsorbants ou/et catalyseurs. Les HDL possèdent une surface spécifique importante, les valeurs de la surface spécifique des HDL non calcinés, en littérature, varient entre 50 – 80 m^2/g alors qu'elles dépassent 200 m^2/g pour les phases calcinées **[37].** 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.).

III.6.4. Propriété de gonflement

Le gonflement consiste en une séparation des feuillets jusqu'à une distance inter-foliaire sous une pression donnée, cette dernière peut atteindre 100°A pour certaines montmorillonites sodiques. Les propriétés de gonflement sont dues au caractère hydrophile de toute sa surface, en raison de la présence de cations hydratables dans les galeries inter-foliaires **[38, 39].**

III.7. Méthodes de synthèses des HDLs

Les HDL présentent l'avantage d'être facilement préparés en laboratoire par des méthodes de chimie douce. Selon les paramètres utilisés, les phases obtenues présentent différentes structures, morphologies, différentes tailles de particules, différentes cristallinités, propriétés texturales et donc différentes réactivités. Les méthodes les plus utilisées sont au nombre de trois; à savoir la coprécipitation en présence d'une base forte, la méthode urée et la méthode sol-gel. D'autres méthodes telles que la conversion d'oxydes ou d'hydroxydes par mécano synthèse ou par traitement thermique (hydrothermal, micro-onde, ultrasonique…) permettent également la synthèse d'HDL mais sont beaucoup moins décrites dans la littérature.

III.7.1. Co-précipitation directe

Cette méthode, décrite pour la première fois par Miyata et al. En 1975**[40]**, est la plus usuelle puisqu'elle permet la maitrise et l'ajustement de la composition chimique du matériau et de sa morphologie. Cette méthode est basée sur l'addition lente d'une solution de sels métalliques divalents et trivalents en proportion adéquate dans un réacteur contenant de l'eau, comme illustré Figure III.5. Les sels sont composés de l'anion à intercaler (sels de chlorure, de nitrate), sauf pour le cas des ions carbonate où la source provient du CO_2 de l'air dissous complété par ajout de Na_2CO_3 dans le milieu réactionnel. Une solution basique (NaOH, KOH ou NH3) est ajoutée simultanément dans le réacteur afin de maintenir un pH à une valeur constante **[41].** Le pH de co-précipitation est crucial pour aboutir à la composition chimique souhaitée, il affecte également la structure et la morphologie des phases.

Après un temps de mûrissement choisi, le précipité est isolé généralement par centrifugation, lavé puis séché. L'optimisation de certains paramètres permet d'obtenir des phases HDL cristallines pures de manière reproductible. Les principaux paramètres à contrôler sont: le pH, la température, la concentration en sels, la concentration en source alcaline, le débit d'ajout, le temps de mûrissement, ou la vitesse d'agitation. Pour un grand nombre de matrices HDL décrites, ces paramètres ont été optimisés. Cette méthode est particulièrement adaptée pour moduler la composition chimique des HDL telle que le rapport M(II)/M(III) et peut être réalisée pour synthétiser de grandes quantités d'HDL de composition homogène **[11].**

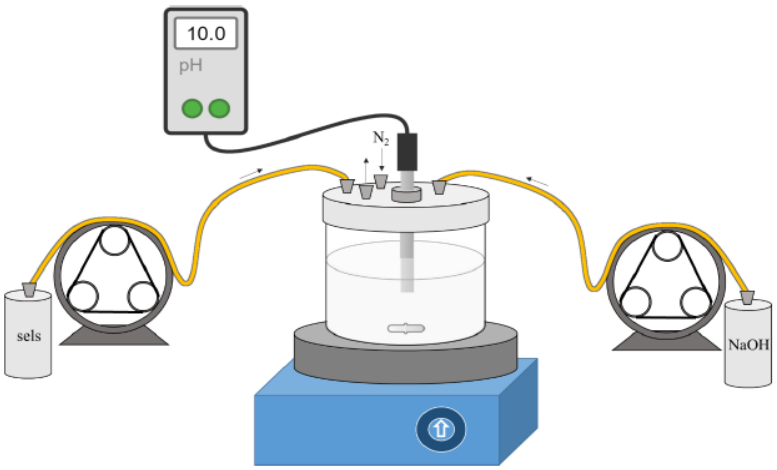

Figure III.5: Schéma illustrant la méthode de co-précipitation à pH

III.7.2. Echange anionique

On utilise ici des principales propriétés des HDLs .La réaction d'échange est une réaction topo tactique, c'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions /feuillets sont cassées .Il est a noté que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercales, car l'affinité des ions NO- , NO3 - pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans la série: $NO_3^- >> Cl^- > CO_3^{2-}$ **[11].**

La réaction chimique de l'échange anionique se présente comme suit **[42]:**

$$M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2(A^{m-})_{x/m}nH_2O+\frac{x}{n}(X^{n-})+H_2O \rightarrow M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2(X^{n-})_{x/n}nH_2O+\frac{x}{m}(A^{m-})$$

III.7.3. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir «se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion lors de son contact avec une solution contenant cet autre anion. On parle alors, de façon abusive, de l'effet mémoire des HDL. Une fois, les oxydes mixtes obtenus par calcination des HDL, sont remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de, ils se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Cependant, il faut trouver les bonnes conditions de calcination **[43].**

La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit **[44]:**

$$M^{II}_{1-}M^{III}_{x}O_{1-\frac{x}{2}}+\frac{x}{m}(A^{n-})+(1+\frac{x}{2})H_2O \rightarrow M^{II}_{1-x}M^{III}_{x}(OH)_2A_{\frac{x}{m}}+xOH$$

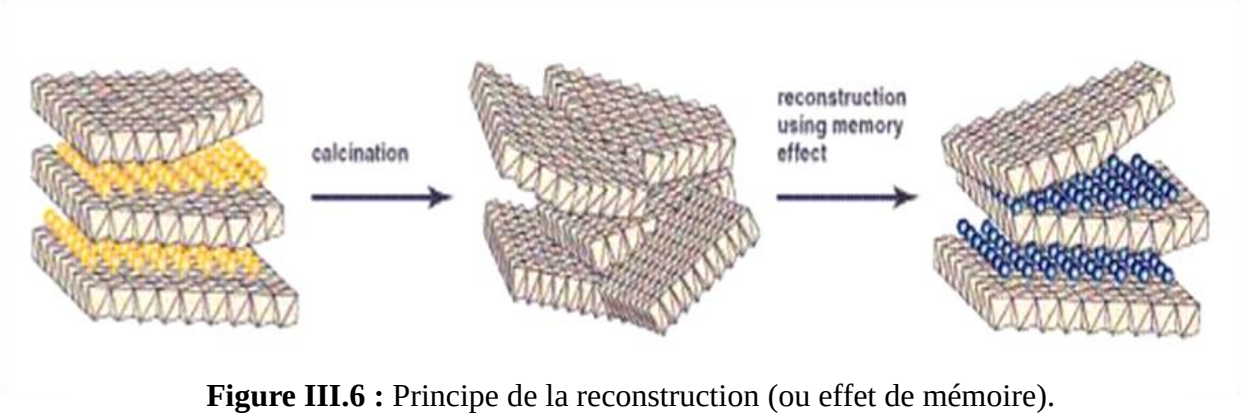

Figure III.6 : Principe de la reconstruction (ou effet de mémoire).

III.7.4. La méthode sol-gel

Selon **Segal (1984),** cette technique est définie comme la production d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales, soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel comme une voie colloïdale de synthèse de matériaux où les étapes intermédiaires sont constituées de sol et/ou de gel **[45].**

Cette méthode a été employée au début par **Lopez et al, 1996** pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acetylacetonate du métal trivalent **[46].**

En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acetylacetonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché **[47].** Récemment, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux **[48].**

III.7.5. La méthode urée

La méthode urée a été développée pour obtenir une taille de particules monodisperses. Le protocole consiste à utiliser une base retard comme l'urée de façon à contrôler son hydrolyse. A des températures supérieures à 70°C, l'urée se décompose et libère des OH- qui vont réagir à l'aide des sels de métal. Plus la température augmente, plus la phase hydroxyde double lamellaire se précipitera rapidement. Le contrôle cinétique de la coprécipitation est possible grâce à cette méthode. L'un des principaux désavantages de cette méthode réside dans la production in situ d'anions carbonates qui peuvent être facilement insérés dans les hydroxydes doubles lamellaires **[49].**

III.8. Méthodes de caractérisation des HDL

L'identification des hydroxydes doubles lamellaires fait appel à plusieurs techniques de caractérisation qui nous permettent de connaître leur nature, leur structure et leur classification **[50].** Parmi les plus importantes on peut citer :

III.8.1. Diffraction des rayons RX

Elle est basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Méthode très répandue, elle permet l'identification de la structure cristalline d'un solide. Elle permet également de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides **[51].**

L'analyse RX des hydrotalcites naturelles ou synthétique est effectuée essentiellement par la méthode des poudres, une technique facile à réaliser, rapide et non destructive avec laquelle on peut avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet, et on peut identifier le matériau par l'intermédiaire des distances interréticulaire et de l'intensité des raies de diffraction correspondantes.

Pour ce type de matériau, les diagrammes de poudre se présentent sous formes de pics étroits et intenses aux faibles valeurs de l'angle de diffraction 2θ, et moins intenses, plus larges et généralement asymétriques pour les valeurs de 2θ plus élevées **[52].**

III.8.2. Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie infrarouge est une analyse complémentaire de la diffraction des rayons X. Cette technique est très convaincante essentiellement lors de l'échange anionique dans les hydroxydes doubles lamellaires car elle permet de confirmer la nature de l'anion intercaler **[53, 54].** Elle mesure tout simplement l'absorption des fréquences IR qui s'étalent de 4000 à 400cm^{-1}**[55].**

Selon Serna et al, 1982 **[56]** L'analyse infrarouge des hydroxydes doubles lamellaires consiste à étudier indépendamment les vibrations moléculaires correspondant aux vibrations des anions interlamellaires et des groupements hydroxyles OH d'une part et les vibrations du réseau relatives aux couches octaédriques d'autre part **[57, 58].** Deux types fondamentalement différents de spectromètres IR sont encore utilisés : les appareils classiques et les spectroscopies à transformée de Fourier (IRTF) **[59]**.

Le spectrophotomètre émet un faisceau de radiations IR qui traverse l'échantillon et compare le faisceau transmis à un faisceau de référence. On obtient alors un spectre qui donne l'absorbance en fonction de la fréquence ou de la longueur d'onde **[60]**.

III.8.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une imagerie d'observation de l'aspect morphologique et textural local des matériaux solides massifs ou divisés **[61]**. Elle permet d'obtenir des informations sur la forme des cristaux, leurs dimensions et d'étudier la texture des grains.

Le balayage se traduit par l'obtention d'une image via l'exploration point par point de la surface de l'échantillon, et par lignes successives en déplaçant le faisceau d'électrons primaires. Le Microscope est également doté d'un analyseur X à dispersion d'énergie (EDX).

III.8.4. Analyse thermique différentielle (ATD) et gravimétrique (ATG)

L'analyse thermique différentielle (ATD) est basée sur l'étude de la chaleur dégagée ou absorbée par le matériau lors d'un chauffage ou refroidissement. Il s'agit donc de mesurer la différence de température, entre l'échantillon et un matériau de référence thermiquement inerte. Lorsqu'il y'a réaction (fusion, déshydratation, transition de phase, oxydation, décomposition…etc.), on obtient alors des pics qui révèlent cette réaction et qui peuvent être endothermiques ou exothermiques.

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. La courbe thermogravimétrique représente l'évolution de la perte de masse des échantillons en fonction de la température. L'un des buts est la détermination de la teneur en eau dans les différents échantillons synthétisés **[62].**

III.9. Application des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires tels quels ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques, ce qui leur confère des potentialités d'application assez diversifiées. Ils suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental **[63- 64]** (Voir Figure. III.7), parmi lesquels on peut citer :

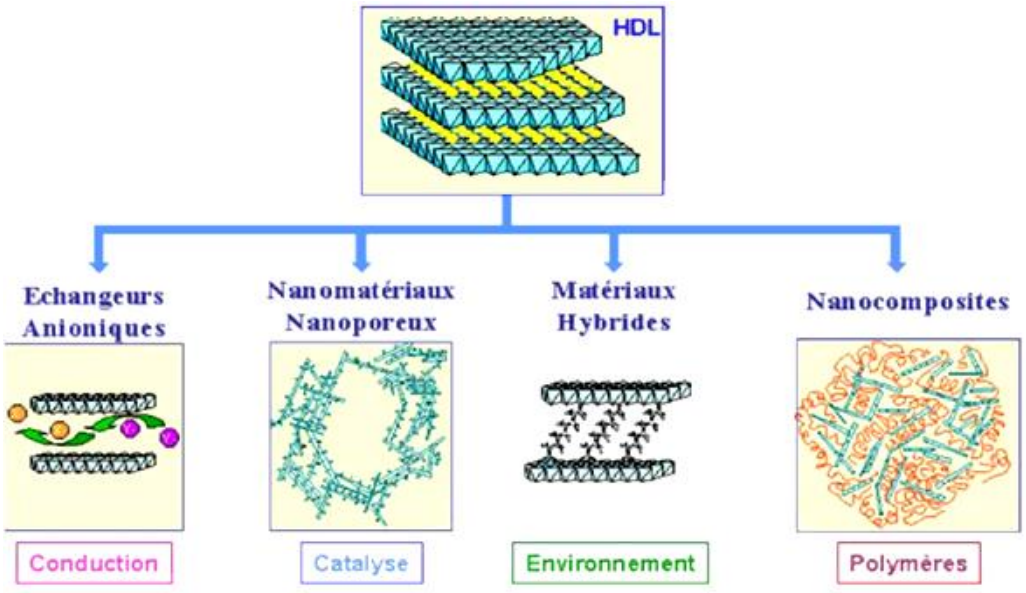

Figure III.7: Les différents domaines d'application des HDLs **[65].**

III.9.1. Précurseurs en catalyse

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température **[66].**

Par simple activation thermique, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition) **[67].** Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100- 200 m^2/g et résultent de la présence de mésopores intercristallites.

La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.). Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine**. [68, 69]**

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement a orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides. Les phases de types Mg-Al ont été les plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification et l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les hydroxydes doubles lamellaires contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir) sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels **[70-71].**

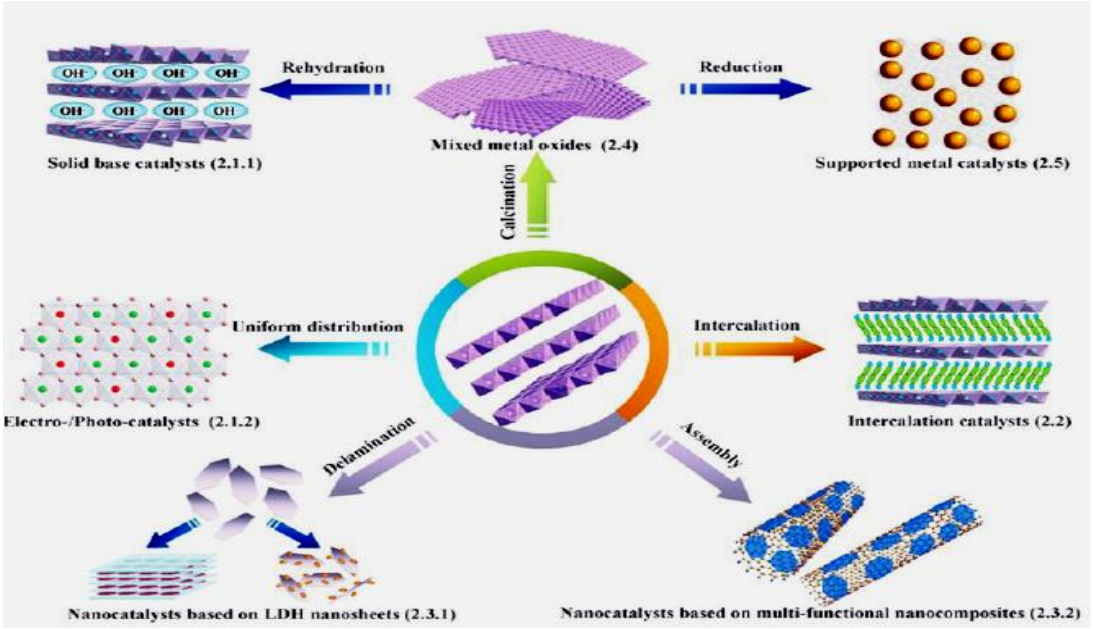

Figure III.8: Différentes approches pour préparer des catalyseurs d'HDL.

III.9.2. Applications médicales

Les propriétés "antiacides" du HDL ont conduit aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés d'absorption anionique aident également à piéger le phosphate dans les fluides gastro-intestinaux pour empêcher la croissance de pathologique **[72].** Les mêmes propriétés sont utilisées pour la libération contrôlée de la substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de l'alcalinité du HDL. Milieu interpolaire joue un rôle important dans la protection de la substance active (contre l'oxygène, les rayons UV, etc.), augmentant sa durée de vie tout en conservant son efficacité. Ensuite, la libération se produit par échange d'anions.

III.9.3. Applications environnementales

Aujourd'hui une grave contamination des sols et de l'eau se pose et beaucoup de tentatives visant à éliminer les ions anioniques et les pesticides par adsorption sont en visages. Ainsi les HDL peuvent être des candidats intéressants dans ces applications. Ils trouvent une place importante dans ce domaine **[73]** car ils ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace interfeuillet **[74, 75].**

Ils ont des affinités plus grandes pour les anions polyvalents comparés aux anions monovalents **[76, 77]**, et peuvent prendre l'espèce anionique de la solution selon trois mécanismes différents :

- Adsorption,
- Echange anionique de couche intercalaire.
- Reconstruction extérieure d'un précurseur calciné HDL par "effet mémoire" **[78].**

L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée **[79, 80]**, ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA82 etc.…) **[81]** et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophillite **[82].**

Références

[1] DI BITETTO, Arnaud. Étude structurale et dynamique d'hydroxydes doubles lamellaires: du matériau carbonaté aux hybrides organo-minéraux. 2017. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

[2] VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Catalysis today, 1998, vol. 41, no 1-3, p. 53-71.

[3] DJEZZAR, Habiba et RIDA, Kamel Encadreur. Synthèse et caractérisation d'hydroxyde double lamellaire (ZnAl-HDL) et application à l'élimination des colorants anioniques. 2019. Thèse de doctorat. Université de Jijel.

[4] ILLAIK, Abdallah. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL). 2008. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[5] ALLMANN, Rudolf. The crystal structure of pyroaurite. Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry, 1968, vol. 24, no 7, p. 972-977.

[6] ALLMANN, R., LOHSE, H.H., N. Jhb. Miner. Mh., 6, 161 (1966)

[7] INGRAM, L. et TAYLOR, H. F. W. The crystal structures of sjögrenite and pyroaurite. Mineralogical Magazine and Journal of the Mineralogical Society, 1967, vol. 36, no 280, p. 465-479.

[8] ALLMANN, R., JESPEN, P., N. Jb. Miner. Mh., 12, 544 (1969)

[9] TAYLOR, H. F. W. Crystal structures of some double hydroxide minerals. Mineralogical magazine, 1973, vol. 39, no 304, p. 377-389.

[10] VAYSSE, Christophe. Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates (Mo, W) ou acrylates intercalés. 2001. Thèse de doctorat. Université Sciences et Technologies-Bordeaux I.

[11] HAROUCHE, Tanina et YAHIA, Thinhinane. Caractérisation et Etude Cinétique d'Adsorption d'Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL vis-à-vis du plomb. 2017. Thèse de doctorat. UMMTO.

[12] ALLMANN, R. von. Doppelschichtstrukturen mit brucitahnlichen Schichtionen [Me (II) _< 1-x> Me (III) _x (OH) _2] ^< x+. Chimia, 1970, vol. 24, p. 99-108.

[13] ALLMANN, R. REFINEMENT OF THE HYBRID LAYER STRUCTURE (CA2AL (OH) 6)+.(12SO4. 3H2O)-. 1977

[14] TERZIS, A., FILIPPAKIS, S., KUZEL, Hans-Jürgen, et al. The crystal structure of Ca2Al (OH) 6Cl· 2H2O. Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials, 1987, vol. 181, no 1-4, p. 29-34.

[15] ILLAIK, Abdallah. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL). 2008. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[16] FERNON, V., VICHOT, A., COLOMBET, P., et al. Synthesis and structure of calcium aluminate hydrates intercalated by aromatic sulfonates. In : Materials Science Forum. Trans Tech Publications Ltd, 1994. p. 335-338.

[17] DRITS, V. A., SOKOLOVA, T. N., SOKOLOVA, G. V., et al. New members of the hydrotalcite-manasseite group. Clays and clay minerals, 1987, vol. 35, p. 401-417.

[18] MIYATA, S., KUMARA T., Chem. Letters, 843 (1973)

[19] QU, Yi Bin. Recent developments in the determination of precious metals. A review. Analyst, 1996, vol. 121, no 2, p. 139-161.

[20] ROUSSELOT, Isabelle, TAVIOT-GUÉHO, Christine, LEROUX, Fabrice, et al. Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series Ca2M3+ (OH) 6Cl· 2H2O (M3+: Al3+, Ga3+, Fe3+, and Sc3+) by X-ray powder diffraction. Journal of Solid State Chemistry, 2002, vol. 167, no 1, p. 137-144.

[21] SEGNI, Rachid, ALLALI, Nabil, VIEILLE, Laetitia, et al. Hydrocalumite-type materials: 2. Local order into Ca2Fe (OH) 6 (CrO42−) 0.5· nH2O in temperature studied by X-ray absorption and Mössbauer spectroscopies. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006, vol. 67, no 5-6, p. 1043-1047.

[22] ILLAIK, Abdallah. Synthèse et caractérisation de nanocomposites polymères/hydroxydes doubles lamellaires (HDL). 2008. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[23] L.Dussault, Thèse de Doctorat, Université de Pau et des pays de l'Adour, Ecole Doctorale des Sciences Exactes et de leurs Applications, (2005).

[24] El Malki, K.; Guenae, M.; Forano, C.; De Roy, A.; Besse, J. P. Mater. Sci. Forum.1992, SI-93, 171.

[25] DREZDZON, Mark A. Synthesis of isopolymetalate pillared hydrotalcite via organic-anion-pillared precursors. Inorganic Chemistry, 1988, vol. 27, no 25, p. 4628-4632

[26] MIYATA, Shigeo. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties—I: the systems Mg 2+-Al 3+-NO 3−, Mg 2+-Al 3+-Cl−, Mg 2+-Al 3+-ClO 4−, Ni 2+-Al 3+-Cl− and Zn 2+-Al 3+-Cl−. Clays and Clay Minerals, 1975, vol. 23, p. 369-375.

[27] SCHUTZ, A. et BILOEN, P. Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. Polymerization of silicate anions. Journal of Solid State Chemistry, 1987, vol. 68, no 2, p. 360-368.

[28] MIYATA, Shigeo et OKADA, Akira. Synthesis of hydrotalcite-like compounds and their physico-chemical properties—the systems Mg 2+-Al 3+-SO 4 2− and Mg 2+-Al 3+-CrO 4 2−. Clays and Clay Minerals, 1977, vol. 25, p. 14-18.

[29] OOKUBO, Akira, OOI, Kenta, TANI, Fumio, et al. Phase Transition of Cl--intercalated hydrotalcite-like compound during ion exchange with phosphates. Langmuir, 1994, vol. 10, no 2, p. 407-411.

[30] OOKUBO, Akira, OOI, Kenta, et HAYASHI, Hiromu. Preparation and phosphate ion-exchange properties of a hydrotalcite-like compound. Langmuir, 1993, vol. 9, no 5, p. 1418-1422

[31] IDEMURA, Satoshi, SUZUKI, Eiichi, et ONO, Yoshio. Electronic state of iron complexes in the interlayer of hydrotalcite-like materials. Clays and Clay Minerals, 1989, vol. 37, p. 553-557.

[32] Kathleen A.Carrado, ; Athanasios Kostapapas, Solid State lonics 1933, 26, 77.

[33] KEITA, B., BELHOUARI, A., et NADJO, L. Oxometalate-clay-modified electrodes: synthesis and properties of anionic clays pillared by metatungstate. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1993, vol. 355, no 1-2, p. 235-251.

[34] RAKI, Laïla. Intercalation d'anions organiques dans des composes lamellaires de type hydrotalcite. University of Ottawa (Canada), 1995.

[35] VACCARI, Angelo. Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. Catalysis today, 1998, vol. 41, no 1-3, p. 53-71.

[36] BEKKOUCHE, M. Synthèse, Caractérisation d'hydroxydes lamellaires type Cu-M (M= Al, Fe) et application dans le traitement de l'eau. Mémoire de magister, université des Sciences et de la technologie-Mohamed, 2014.

[37] LOUBNA, Atailia Chahrazed-Bourbouna et RAOUNEK, Djemili. Contribution à l'étude des caractéristiques physico-chimiques et technologiques de quelques variétés de blé dur (Triticum durum Desf.) cultivées en Algérie. 2019.

[38] BENCHABANE, Adel. Etude du comportement rhéologique de mélanges argiles-polymères : Effets de l'ajout de polymères. 2006. Thèse de doctorat. Université Louis Pasteur (Strasbourg) (1971-2008).

[39] LE PLUART, Loïc. Nanocomposites, epoxyde, amine, montmorillonite : rôle des intéractions sur la formation, la morphologie aux différents niveaux d'échelle et les propriétés mécaniques des réseaux. 2002. Thèse de doctorat. Lyon, INSA.

[40] MIYATA, Shigeo. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties—I: the systems Mg 2+-Al 3+-NO 3−, Mg 2+-Al 3+-Cl−, Mg 2+-Al 3+-ClO 4−, Ni 2+-Al 3+-Cl− and Zn 2+-Al 3+-Cl−. Clays and Clay Minerals, 1975, vol. 23, p. 369-375.

[41] Bocher et al. 2004 ; Tao et al. 2006.

[42] HOU, Xiaoqiang, KIRKPATRICK, R. James, YU, Ping, et al. 15N NMR study of nitrate ion structure and dynamics in hydrotalcite-like compounds. American Mineralogist, 2000, vol. 85, no 1, p. 173-180.

[43] CREPALDI, Eduardo Luis et VALIM, João Barros. Hidróxidos duplos lamelares: Síntese, estrutura, propriedades e aplicações. Química nova, 1998, vol. 21, p. 300-311

[44] CARLIN, Simon. L'intercalation d'acides carboxyliques dans des hydroxydes doubles en couches : une évaluation critique et un examen des différentes méthodes. Solid State Ionics , 1997, vol. 98, n° 1-2, p. 73-84.

[45] SEGAL, D. L. Sol-gel processing: routes to oxide ceramics using colloidal dispersions of hydrous oxides and alkoxide intermediates. Journal of Non-Crystalline Solids, 1984, vol. 63, no 1-2, p. 183-191.

[46] LOPEZ, T., BOSCH, P., RAMOS, E., et al. Synthesis and characterization of sol− gel hydrotalcites. Structure and texture. Langmuir, 1996, vol. 12, no 1, p. 189-192.

[47] PRINETTO, Federica, GHIOTTI, Giovanna, GRAFFIN, Patrick, et al. Synthesis and characterization of sol–gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. Microporous and Mesoporous Materials, 2000, vol. 39, no 1-2, p. 229-247.

[48] TICHIT, Didier, DAS, Nigamananda, COQ, Bernard, et al. Preparation of Zr-containing layered double hydroxides and characterization of the acido-basic properties of their mixed oxides. Chemistry of materials, 2002, vol. 14, no 4, p. 1530-1538.

[49] COSTANTINO, Umberto, MARMOTTINI, Fabio, NOCCHETTI, Morena, et al. New synthetic routes to hydrotalcite□like compounds− characterisation and properties of the obtained materials. European journal of inorganic chemistry, 1998, vol. 1998, no 10, p. 1439-1446.

[50] PREVOT, Vanessa, FORANO, Claude, et BESSE, Jean Pierre. Reactivity of oxalate with ZnAl layered double hydroxides through new materials. Journal of Materials Chemistry, 1999, vol. 9, no 1, p. 155-160.

[51] ZHANG, Wenqi, PINHUA, R. A. O., ZHANG, Hui, et al. The role of diatomite particles in the activated sludge system for treating coal gasification wastewater. Chinese Journal of Chemical Engineering, 2009, vol. 17, no 1, p. 167-170.

[52] MIYATA, Shigeo et HIROSE, Toru. Adsorption of N 2, O 2, CO 2 and H 2 on Hydrotalcite-Like System: Mg 2+-Al 3+-(Fe (CN) 6) 4−. Clays and Clay Minerals, 1978, vol. 26, p. 441-447.

[53] BISH, David L. Anion-exchange in takovite: applications to other hydroxide minerals. Bulletin de Mineralogie, 1980, vol. 103, no 2, p. 170-175.

[54] SCHUTZ, A. et BILOEN, P. Interlamellar chemistry of hydrotalcites: I. Polymerization of silicate anions. Journal of Solid-State Chemistry, 1987, vol. 68, no 2, p. 360-368.

[55] T.W.Graham Solomons, Graig B. Fryhle; chimie organique;7eéditionDunod, Canada,(2000).

[56] SERNA, Carlos J., RENDON, Jose L., et IGLESIAS, Juan E. Crystal-chemical study of layered [Al 2 Li (OH) 6]+ X−· nH 2 O. Clays and Clay Minerals, 1982, vol. 30, p. 180-184.

[57] HERNANDEZ-MORENO, Maria J., ULIBARRI, María A., RENDON, J. L., et al. IR characteristics of hydrotalcite-like compounds. Physics and Chemistry of Minerals, 1985, vol. 12, no 1, p. 34-38.

[58] SERNA, Carlos J., RENDON, Jose L., et IGLESIAS, Juan E. Crystal-chemical study of layered [Al 2 Li (OH) 6]+ X−· nH 2 O. Clays and Clay Minerals, 1982, vol. 30, p. 180-184.

[59] D.R Broconing; méthodes spectroscopiques, Masson, Paris ,(1974).

[60] CHECCHIN, Paul, TRASSOUDAINE, Laurent, et ALIZON, Joseph. Segmentation d'images de profondeur : une approche pyramidale. In : GRETSI 97 : seizième colloque sur le traitement du signal et des images (Grenoble, 15-19 septembre 1997). 1997. p. 27-30.

[61] BIOMORGI MUZATTIZ, José Gregorio. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des procédés d'oxydation avancés. 2010. Thèse de doctorat. Université de Toulouse, Université Toulouse III-Paul Sabatier.

[62] T.Nadia, Laboratoire de Chimie du Gaz Naturel, Faculté de Chimie, U.S.T.H.B

[63] REICHLE, W. T., KANG, S. Y., et EVERHARDT, D. S. The nature of the thermal decomposition of a catalytically active anionic clay mineral. Journal of Catalysis, 1986, vol. 101, no 2, p. 352-359.

[64] REICHLE, Walter T. Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite). Solid State Ionics, 1986, vol. 22, no 1, p. 135-141.

[65] SEGNI, Rachid. Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de matériaux de type hydrocalumite [Ca2M (OH) 6]+[Xn 1/n. xH2O]-avec M= Al, Fe, et Sc et X= SO4, CrO4, V2O7 et SiO3. 2005. Thèse de doctorat. Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II.

[66] LAKRAIMI, Mohamed, LEGROURI, Ahmed, BARROUG, Allal, et al. Preparation of a new stable hybrid material by chloride–2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc–aluminium–chloride layered double hydroxide. Journal of Materials Chemistry, 2000, vol. 10, no 4, p. 1007-1011.

[67] BELLOTTO, Maurizio, REBOURS, Bernadette, CLAUSE, Olivier, et al. Hydrotalcite decomposition mechanism: a clue to the structure and reactivity of spinel-like mixed oxides. The Journal of Physical Chemistry, 1996, vol. 100, no 20, p. 8535-8542

[68] GRÉGOIRE, Brian. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. 2012. Thèse de doctorat. Université de Lorraine.

[69] U. Echahid, H. Lakhdar, F. Des, S. Et, D.E.S. Technologie, U.D. El-oued, U.D. El-oued, U.D. El-oued, U.D. El-oued, Utilisation d ' une argile synthétique comme charge renforçant pour les matériaux composites, (2016).

[70] BUSETTO, C., DEL PIERO, G., MANARA, G., et al. Catalysts for low-temperature methanol synthesis. Preparation of Cu-Zn-Al mixed oxides via hydrotalcite-like precursors. J. Catal.; (United States), 1984, vol. 85, no 1.

[71] REICHLE, Walter T. Catalytic reactions by thermally activated, synthetic, anionic clay minerals. Journal of Catalysis, 1985, vol. 94, no 2, p. 547-557.

[72] OOKUBO, Akira, OOI, Kenta, et HAYASHI, Hiromu. Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate. Journal of pharmaceutical sciences, 1992, vol. 81, no 11, p. 1139-1140.

[73] CHOY, Jin□Ho, KWAK, Seo□Young, JEONG, Yong□Joo, et al. Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors. Angewandte Chemie International Edition, 2000, vol. 39, no 22, p. 4041-4045.

[74] NEWMAN, Steven P. et JONES, William. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. Journal of Solid State Chemistry, 1999, vol. 148, no 1, p. 26-40.

[75] TORAISHI, Takashi, NAGASAKI, Shinya, et TANAKA, Satoru. Adsorption behavior of IO3− by CO32−-and NO3−-hydrotalcite. Applied Clay Science, 2002, vol. 22, no 1-2, p. 17-23.

[76] MIYATA, Shigeo. Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds. Clays and Clay minerals, 1983, vol. 31, p. 305-311.

[77] DUTTA, P. K. et PURI, M. J. HeatingstageRamanandinfraredemissionspec-troscopic study of the dehydroxylation of synthetic Mg-hydrotalcite. Phys. Chem, 1989, vol. 93, no 4, p. 376-381.

[78] CHIBWE, Kennedy et JONES, William. Intercalation of organic and inorganic anions into layered double hydroxides. Journal of the Chemical Society, Chemical Communications, 1989, no 14, p. 926-927.

[79] HOURI, Boumadiane, LEGROURI, Ahmed, BARROUG, Allal, et al. Use of the ion-exchange properties of layered double hydroxides for water purification. Collection of Czechoslovak chemical communications, 1998, vol. 63, no 5, p. 732-740.

[80] PARKER, Linda M., MILESTONE, Neil B., et NEWMAN, Roger H. The use of hydrotalcite as an anion absorbent. Industrial & engineering chemistry research, 1995, vol. 34, no 4, p. 1196-1202.

[81] INACIO, J., TAVIOT-GUEHO, C., FORANO, C., et al. Adsorption of MCPA pesticide by MgAl-layered double hydroxides. Applied Clay Science, 2001, vol. 18, no 5-6, p. 255-264.

[82] FORD, Robert G., SCHEINOST, Andreas C., SCHECKEL, Kirk G., et al. Le lien entre l'altération des minéraux argileux et la stabilisation des précipités de surface du Ni. Sciences et technologies de l'environnement, 1999, vol. 33, n° 18, p. 3140-3144.

.

Chapitre IV :

Matériel et méthodes

IV. Matériel et méthodes

IV.1. Introduction

Notre travail contribue à la préservation de l'environnement et plus particulièrement la décontamination des eaux. Le présent chapitre traite la partie expérimentale réalisée dans le cadre de cette étude, les différents appareillages et techniques utilisés seront d'abord évoqués ainsi que les protocoles opératoires, ayant permis.

En premier lieu, la synthèse des hydroxydes double lamellaire à partir du Fer ($^{+II}$)et d'aluminium ($^{+III}$).Les matériaux synthétisés ont été caractérisés par la méthode Infrarouge à Transformée de Fourrier (IRTF).

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

IV.2. Produits utilisés

Les produits chimiques utilisés pour la synthèse des HDL ainsi pour les tests d'adsorption sont rassemblés dans le tableau ci-dessous.

Tableau IV.1 : Caractéristiques physico-chimique des produits utilisés

Produits	Propriétés	Fournisseurs
Acide chlorhydrique : HCl	Densité : 1,19 Pureté : 36% Masse molaire:36,5 g/mol	BIOCHEM Chemopharma
La Soude : NaOH	Pureté : 99% Masse molaire : 40 g/mol	SIGMA-ALDRICH
Acétone : CH_3COCH_3	Densité : 0,791 Pureté : 99,5% Masse molaire :58,08g/mol	BIOCHEM Chemopharma
Chlorure de Sodium : NaCl	Pureté : 99,99% Masse molaire :58,44g/mol	SPECILAB
Acide sulfurique :H_2SO_4	Densité :1,84 Pureté : 95% Masse molaire :98,078g/mol	Honeywell chemicals
Chlorure de Fer $FeCl_24H_2O$	Pureté : 99% Masse molaire : 198,81 g/mol	BIOCHEMChemopharma
Chlorured'aluminium $AlCl_36H_2O$	Pureté : 99% Masse molaire : 241,43 g/mol	BIOCHEMChemopharma
1,5Diphénylcarbazide$C_{13}H_{14}N_4O$	Pureté : 98% Masse molaire : 242,28 g/mol	BIOCHEM Chemopharma
Dichromate de potassium $K_2Cr_2O_7$	Pureté : 99,5% Masse molaire : 294,18g/mol Apparence : cristaux orange	BIOCHEM Chemopharma

IV.3. Préparation des solutions

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

Dans les besoins de notre étude, nous avons préparé une solution mère de Cr(VI) par dissolution de la poudre du $K_2Cr_2O_7$ dans l'eau distillée sous agitation magnétique jusqu'à solubilisation totale de la poudre. Une solution d'une concentration initiale de 100ppm est obtenue. Les solutions filles sont préparées par dilution de cette solution mère.

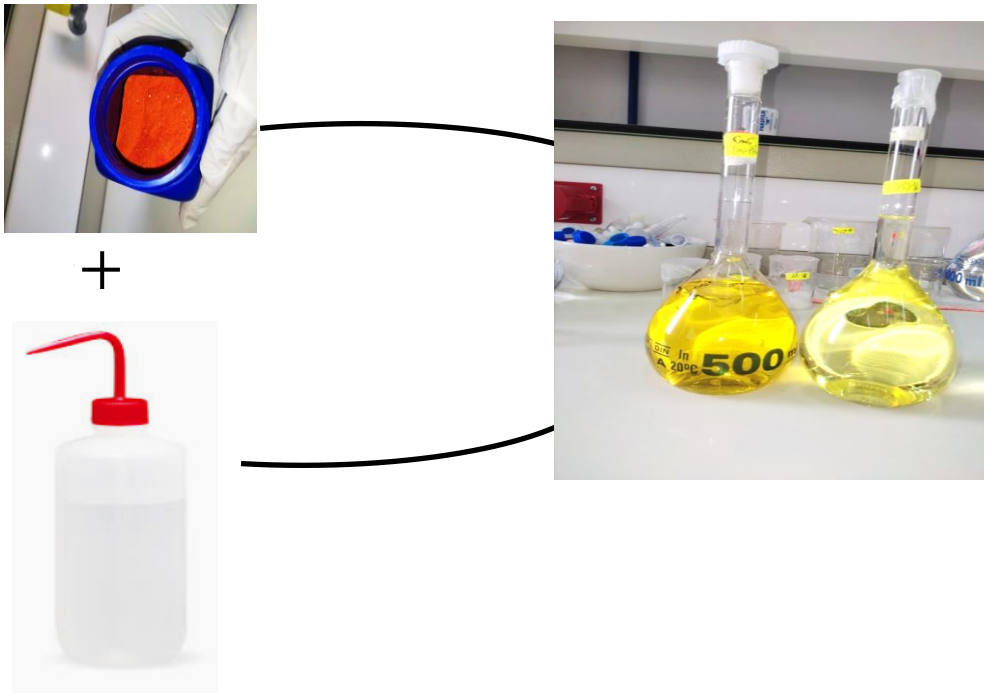

Figure IV.1 : Préparations de la solutionmère du chrome

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

Les gammes d'étalonnage (0,5-1ppm) sont préparées à partir de solution mère (100ppm). La solution standardutilisée est dichromate de potassium de formule chimique $K_2Cr_2O_7$.

Nous avons calculé les volumes à prélever de la solution mère suivant la loi de la dilution:

$$C_1V_1 = C_2V_2 \qquad (IV.1)$$

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).

FigureIV.2 : Les étalons préparés pour la courbe d'étalonnage

IV.3.3. Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage sert à déterminer les concentrations Cr(VI) restante à l'équilibre, pour cela on a préparé par dilution plusieurs solutions filles à partir de la solution mère pour couvrir un domaine de concentration variant de 0,5 ppm jusqu'à 1 ppm puis ona mesuré les absorbances correspondantes en utilisant un spectrophotomètre UV-Visible et en fixant la longueur d'onde du maximum d'absorption de Cr(VI) (λ_{max}=542nm).

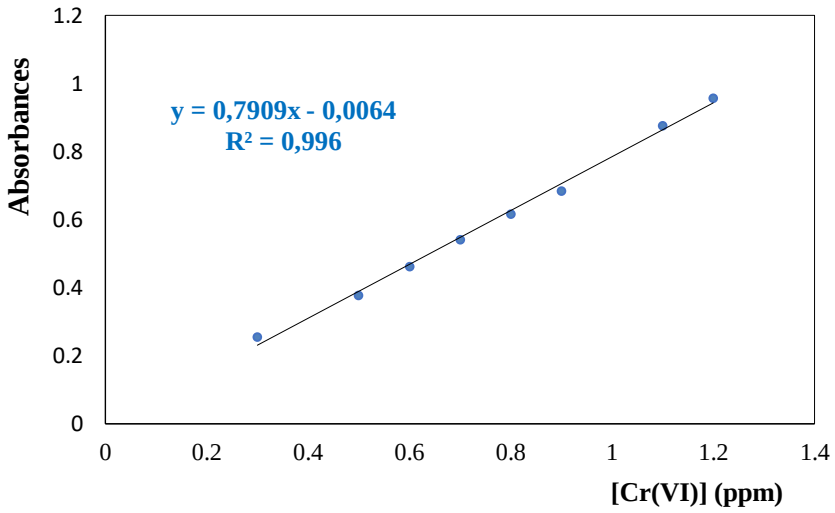

Figure IV.3 : Courbe d'étalonnage du chrome (VI)

IV.3.4. Dosage du chrome

En milieu fortement acide, le chrome hexavalent réagit d'une manière totale avec la 1, 5-diphénylcarbazide (DPC), pour former un complexe fortement coloré en violet. La

concentration de ce complexe peut être mesurée par spectrophotométrie au visible, à de très faibles teneurs. Le maximum d'absorbance du complexe se situe à 542 nm.

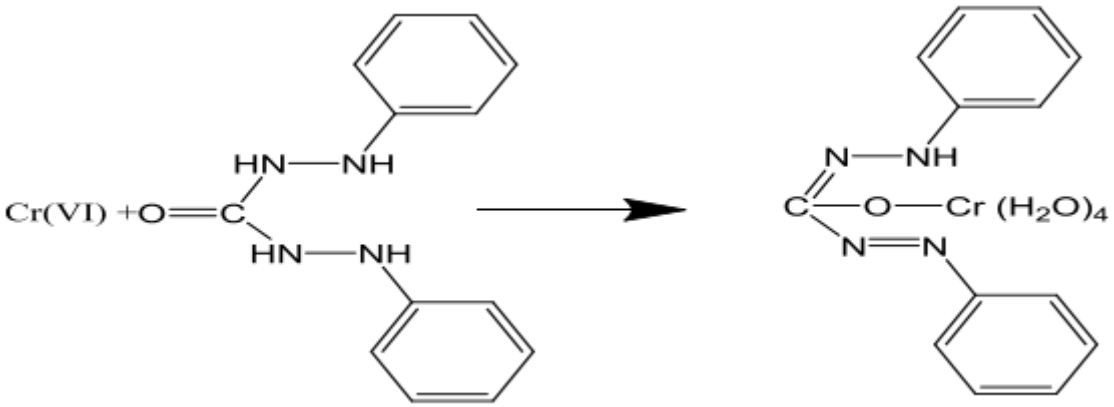

Figure IV.4:Réaction de complexation DPC/Cr(VI)

IV.4. Appareillage analytique

IV.4.1. pH mètre

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH mètre à microprocesseur de type HANNA ph 211. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH=4, pH=7 et pH=10. Le pH a été ajusté à différentes valeurs, pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorure d'hydrogène (HCl) et en utilisant la soude (NaOH) pour les milieux basiqu **Figure IV.5:**Schéma synoptique de la formation du complexe Cr(VI)-DPC.

Figure IV.5 : pH-mètre HANNA

IV.4.2. Spectrophotomètre ultraviolet-visible

Lors de ce travail le chrome a été dosé par spectrophotométrie d'absorption dans le domaine visible ou l'ultraviolet sous forme de complexe avec le 1,5-diphénylcarbazide à une longueur d'onde de 542nm en utilisant la méthode de la courbe d'étalonnage. C'est une méthode d'analyse quantitative et qui convient beaucoup à la détermination des concentrations des ions présents en solution même à l'état de trace en présence d'autres éléments. Son principe consiste à mesurer l'absorbance des ions métalliques présents en solution lorsqu'ils sont traversés par un rayonnement correspondant à leur propre longueur d'onde précise de résonnance.

Lorsque la solution est placée dans un spectroscope, elle reçoit un rayonnement d'intensité I_0. Comme expliqué précédemment, elle en diffuse une partie et absorbe l'autre.

L'intensité (I) du rayonnement issu de la cuve est donc inférieure à l'intensité du rayonnement initial (I_0).

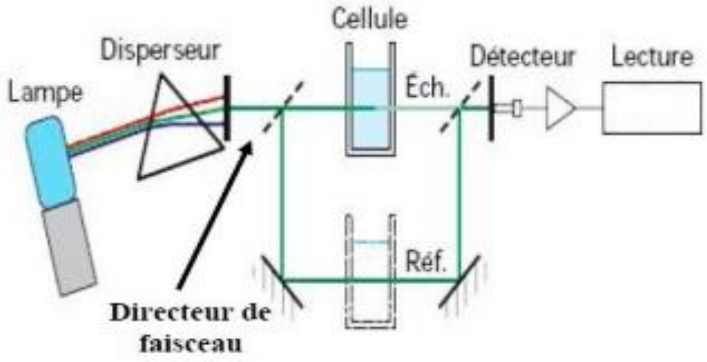

Figure IV.6: Schéma optique d'un spectrophotomètre à double faisceaux

La loi d'adsorption est valable pour les spectres d'adsorption dans les domaines Ultraviolet et Visible dans les même que dans le domaine Infrarouge. Cette loi est donnée par la relation suivante :

$$A = \mathrm{Log}\frac{I_0}{I} = \varepsilon . l. C \qquad (IV.2)$$

Avec :

A:Absorbancede la solution pour une longueur d'onde λ_{max};

I_0 : Intensité du rayon incident ;

I : Intensité du rayon transmise ;

ε : Coefficient d'absorption molaire (l/mol.cm) à la longueur d'onde λ_{max};

l : Epaisseur de la cuve (cm);

C : Concentration de la solution à analyser (mg.L^{-1});

Nous avons utilisé un spectrophotomètre de marque THERMO SCIENTIFIC (Evolution 220 UV-Vis Spectrophotomètre), programmable (figure IV.9) géré par un ordinateur. C'est un appareil à double faisceaux, il permet la mesure de l'absorbance, de la transmittance ainsi que le suivie de la variation de l'absorbance en fonction du temps lorsqu'il travaille en mode cinétique. Il permet de mesurer l'absorbance dans le domaine de la longueur d'onde 190-800nm avec compensation automatique**.**

Les longueurs d'ondes imposées sont d'une précision de 0,1 nm et une reproductibilité de 0,2 nm, alors que l'absorbance est mesurée avec une précision de l'ordre de 10^{-3} et unereproductibilité de 10^{-3} dans un intervalle d'absorbance compris entre 0,3 et 2. La source lumineuse est constituée de deux lampes s'échangeant automatiquement, l'une au deutérium (UV) et l'autre à filament de bromure de tungstène (Visible). Nous avons travaillé avec des cuvettes de 10mm d'épaisseur.

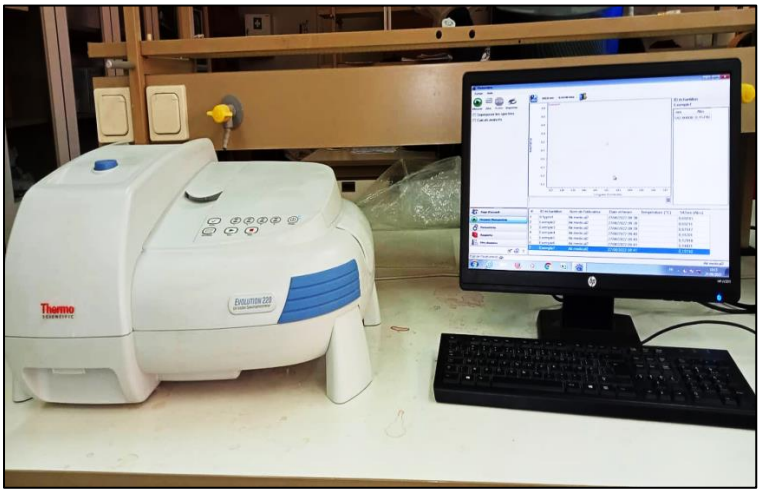

Figure IV.7 : Spectrophotomètre ultraviolet-visible

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:$AlCl_3 6H_2O$
- Chlorure de Fer : $FeCl_2 4H_2O$

Les paramètres suivants ont été respectés :

- Le rapport molaire est égal à 2 ($R = \frac{(Fe)}{Al} = 2$) et des quantités équimolaires de Fe et Al sont utilisées.
- Le pH de la solution est toujours ajusté à 12.
- L'agitation vigoureuse est continuelle.
- La température ambiante est celle du laboratoire.
- Une maturation à 85 °C est effectuée pendant 24 heures.

IV.5.3. Préparation de la phase (Fe-Al) calcinée

Afin que les phases hydrotalcite puissent être utilisées comme catalyseurs dans certaines réactions, elles doivent subir un traitement thermique. Ce traitement consiste à calciner la phase correspondante dans un four à programmation de température, en augmentant la température de 5°C/min de la température ambiante jusqu'à 500°C, puis en maintenant cette température pendant 2 heures. Cette calcination permet d'augmenter la surface spécifique et le volume poreux en éliminant les molécules d'eau et en transformant les anions CO_3^{2-} en CO_2 dans les phases de départ. Il est important de noter que les phases hydrotalcite sont des composés isomorphes.

IV.6. Caractérisation chimique de l'adsorbant utilisé

IV.6.1. Détermination du pH de point de charge nulle (pH_{PCN})

Le point de charge nulle est une caractéristique importante pour les surfaces des matériaux, car il représente une estimation de son acido-basicité. Il est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre.

pH de point de charge nulle (pH_{PCN}) de chaque matériau a été déterminé par la méthode électrochimique citée par Altenor . Pour cela, on a placé 50 ml de solution de NaCl à 1M dans des béchers fermés et on a ajusté le pH de chacun (valeurs comprises entre 1 et 12) par addition de solution de HCl à 1M ou NaOH à 1M. On a ensuite ajouté, à chaque bécher 0,1 g de l'HDL (adsorbant). Les mélanges ainsi obtenus, ont été maintenus sous agitation à température ambiante pendant 24 h, et enfin le pH final a été alors mesuré. Le pH_{PCN} est obtenu en traçant pH_{final} en fonction du $pH_{initial}$.

La nature du support peut être acide, neutre ou basique selon le pH_{PCN} et il dépend de l'origine de l'adsorbant et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique).

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

La spectroscopie d'absorption infrarouge est considérée comme une méthode analytique très puissante car elle permet d'identifier un grand nombre d'espèces chimiques de façon non ambiguë pour tous les composés chimiques et organiques, quel que soit leur état(solide, liquide ou gaz…..), sauf les atomes diatomiques symétriques et quantifier les différents composés présents dans l'atmosphère.

La Spectroscopie Infrarouge est basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé. Elle permet via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des groupements fonctionnels présents dans le matériau.

L'analyse de tous les échantillons est réalisée en transmission à un spectromètre IR-TF de type «SHIMADZU IRAFFINITY-1» (figure IV.8) assisté par un micro-ordinateur au niveaudu laboratoire d'université A. MIRA de Bejaia. Les échantillons à analyser sont préparés sousforme des pastilles. Le domaine de balayage est compris entre 400 et 4000 cm^{-1} nombre descan 30.

Les mesures sont réalisées sur des pastilles de mélange (KBr - poudres à analyser). Pour la préparation des pastilles, nous avons pris une masse de 0,002g de l'adsorbant, préalablement broyée dans un mortier en agate, est intimement mélangée à 0,08 g de KBr. La pastille est formée en pressant ce mélange.

L'échantillon à analyser est éclairé par un faisceau infrarouge qui la traverse en excitant la structure des molécules le constituant. Le Détecteur qui reçoit le faisceau transmis capte unensemble de raies, qui forment ce qui est appelé un spectre.

Figure IV.8: Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier

IV.7. Adsorption du chrome hexavalent sur les hydroxydes doubles lamellaires préparés

IV.7.1. Procédure expérimentale

L'adsorption de bleu de méthylène à partir d'une solution aqueuse a été réalisée dans des erlenmeyers de 100 ml. Un volume bien déterminé de la solution de Cr(VI) a été mis en contact avec une quantité pesée sur une balance analytique d'HDL préparé (Fe-Al), pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre sous des conditions fixées de pH initial, temps d'agitation, masse de l'adsorbant, … etc. A la fin de l'adsorption, les deux phases, liquide et solide, ont été séparées par une simple filtration sous vide. La concentration résiduelle de la solution du chrome est suivie par la spectrophotométrie UV-Visible à une longueur d'onde maximale de 542nm, après établissement d'une courbe d'étalonnage.

Le taux d'élimination du Cr(VI) est défini comme étant le rendement de la réaction d'adsorption. C'est le rapport de la quantité du Cr(VI) adsorbé à l'instant t donné sur celle qui s'y trouve initialement dans la solution aqueuse.

$$E(\%) = \frac{(C_0 - C_t)}{C_0} \times 100 \quad (IV.3)$$

Où :

C_0: Concentration initiale du Cr(VI) dans la solution (mg/L).

C_t : Concentration résiduelle de Cr(VI) à l'instant t dans la solution (mg/L).

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 :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t)}{m} V \qquad (IV.4)$$

Où les paramètres suivants représentent :

$\boldsymbol{q_t}$: Quantité de Cr(VI) adsorbée (mg/g) à l'instant t ;

V : Volume de la solution traitée (L) ;

m: Masse de l'adsorbant(g).

Chapitre V :

Résultats et discussion

V.1. Introduction

Les objectifs fondamentaux de cette partie sont d'étudier les caractéristiques des phases HDL synthétisées à savoir le point de charge zéro et la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), puis d'évaluer ce matériau comme adsorbant, pour l'enlèvement des ions métalliques du chrome hexavalent à partir de solutions aqueuses.

Les essais d'adsorption du chrome (VI) ont été réalisés selon la méthode du réacteur fermé « batch ». Plusieurs paramètres ont été étudiés à savoir : concentration initiale en Cr(VI), le pH, et la masse du support. Les résultats de la cinétique d'adsorption ont été analysés en appliquant les trois modèles cinétiques les plus utilisés dans la littérature **[1, 2];** modèle cinétique du pseudo premier ordre, du pseudo second ordre et modèle de diffusion intra-particulaire. Les isothermes d'adsorption ont été modélisées en utilisant deux modèles empiriques : modèle de Langmuir, de Freundlich.

V.2. Caractérisation physique-chimique des HDL synthétisés

Avant de se lancer dans l'étude paramétrique envisagée, nous avons jugé utile de présenter les caractéristiques du support préparé.

V.2.1. Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge à Transformée de Fourier est une technique d'analyse qualitative et quantitative, basée sur l'absorption d'un rayonnement infrarouge par le matériau analysé (HDL). Elle permet, grâce à la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'identifier en même temps des fonctions chimiques présentes dans le matériau. Les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm^{-1} à l'aide d'un spectrophotomètre à transformée de Fourier (FTIR) «Shimadzu de type DR-800Z». Les spectres IR de la phase Fe-Al -HDL-calciné sont rassemblés sur la figure V.1.

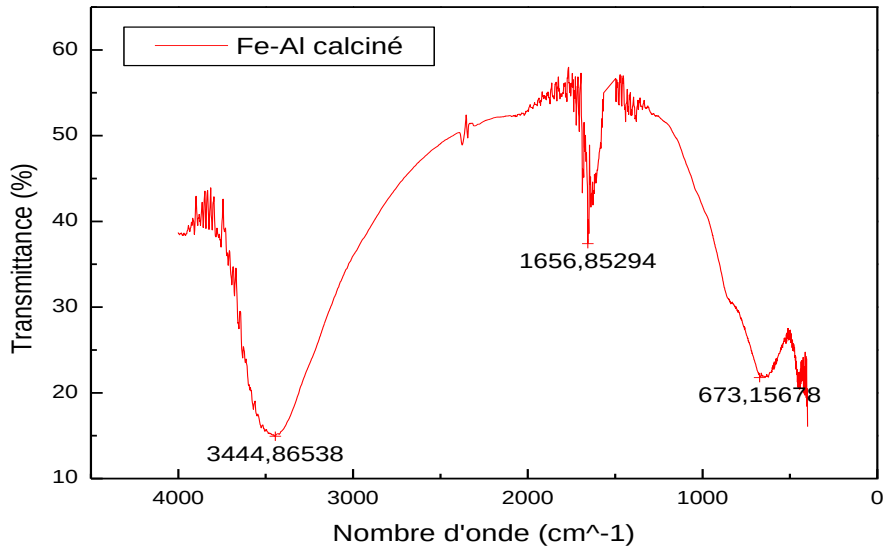

Figure V. 1 : Spectre Infra Rouge de la matrice Fe-Al-HDL calciné

Les principales bandes de vibration que l'on observe sont les suivantes :

- ✓ On observe une large bande à 3444.86 cm^{-1} correspondant à la bande d'absorption des groupements (OH^-).
- ✓ Une réduction bien nette du pic caractérisant l'existence des anions carbonates observés à 1656.85 cm^{-1} pour la phase calcinée, montrant la perte des anions carbonates sous forme de gaz de dioxyde de carbone durant la décarbonation des HDLs.

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.

Les bandes dans la région de basse fréquence (700-400 cm^{-1}) sont attribuées aux vibrations des oxydes métalliques O-Met O-M-O(M = Fe ou Al).

V.2.2. Le pH point de charge nulle (pH_{PCN})

Le pH_{PNC} est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels. De ce fait, la nature de l'HDL préparé peut être acide, neutre ou basique selon le

pH_{PNC}. Le pH_{PNC} dépend de l'origine de l'adsorbant et de la méthode de préparation (chimique ou bien physique), c'est un bon indicateur des propriétés chimique et électronique des groupes fonctionnels **[3].** Les résultats que nous avons obtenus ont été présentés sur les courbes de la figure V.2. D'après nos résultats on peut observer que le pH_{PNC}est de 6.44 pour le Fe-Al-HDL calciné. Rappelant que le point de charge nulle (pH_{PNC}) de l'adsorbant désigne le pH de la solution auquel la charge nette de sa surface est nulle. Lorsque le pH de la solution >pH_{PNC}, l'adsorbant se comporte comme une surface négative et comme une surface positive lorsque le pH de la solution < pH_{PNC}.

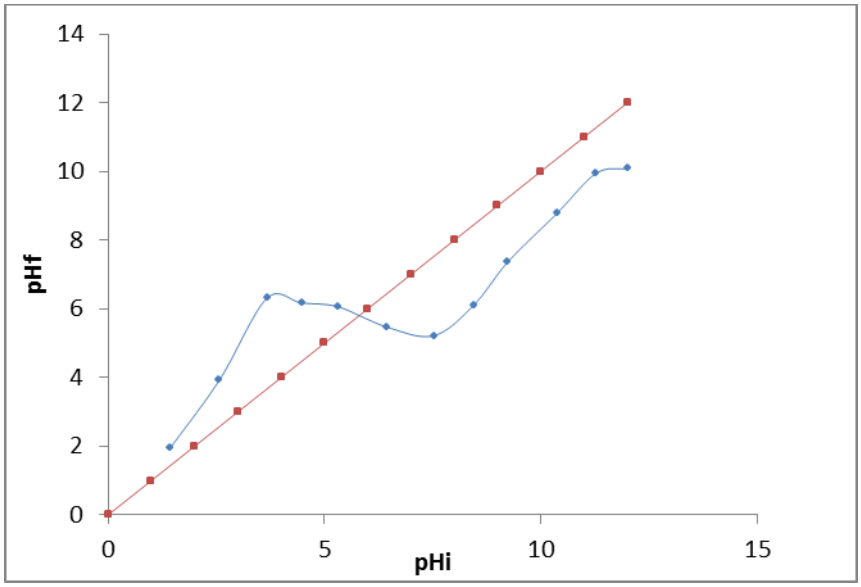

Figure V.2 : détermination du point isoélectrique de l'HDL

V.3. Etude de l'affinité des supports vis-à-vis de l'adsorption du chrome hexavalent

Afin d'étudier l'affinité de chaque support vis-à-vis le chrome et d'apprécier leurs performances, l'étude d'élimination de Cr(VI) sur chaque support indépendamment(Figure V. 3) a donné les courbes ci-dessous.

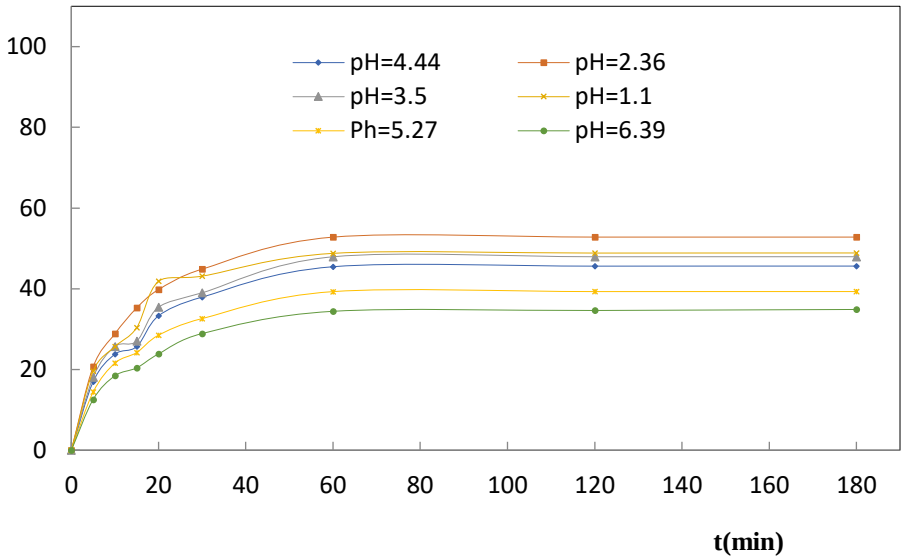

Figure V.3 : L'affinité du NET et RB vis-à-vis de de l'hydroxyde double lamellaire préparé

D'après la figure V.3, il est peut-être remarqué que les ions du chrome hexavalentont une bonne affinité vis-à-vis le support Fe-Al-HDL calciné avec un rendement qui atteigne 52.81 % pour le pHi= 2.36.

V.4. Optimisation des paramètres opératoires

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons varié successivement la concentration initiale du chrome, la masse du support et le pH initial de la solution. Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface …) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la présence des groupements fonctionnels, la polarité, la solubilité…).

Toutes les expériences ont été réalisées dans un système batch agité en mettant en contact une masse de 0,1 g de l'adsorbant avec un volume connu de la solution de Cr(VI) de concertation C_i (mg/l) portée préalablement à la température ambiante et au pH désiré. Après un temps d'agitation donné, la concertation finale est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen du spectrophotomètre UV visible réglé à la longueur d'onde maximale λ_{max}=542 nm.

V.4.1. Influence du temps de contact

L'étude de l'adsorption du Cr(VI) sur le HDL calciné en poudre, implique de toute évidence la détermination du temps de contact, qui correspond à l'équilibre d'adsorption ou à un état de saturation d'adsorbant par le polluant. Dans ce cas, la procédure expérimentale

suivie est simple (Batch méthode) et consiste à mettre en contact, séparément les différentes concentrations de Cr(VI), avec Fe-Al calcinée à 0,1g.

Cette étude nous permettra de déterminer le temps optimum nécessaire pour atteindre l'état d'équilibre d'adsorption du chrome. Les courbes des cinétiques ainsi sont représentées sur la figure V.4 montrent que quel que soit la concentration du chrome dans la solution aqueuse, le processus d'adsorption de Cr(VI) par le Fe-Al-HDL calciné se réalise en deux étapes:

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) est de plus en plus lente jusqu'à atteindre la valeur du rendement à l'équilibre qui est, pour [Cr(VI)]=10ppm dans solution, de 52.81 %. Les temps d'équilibre sont atteints après un temps de contact d'environ 30 min. L'étape rapide est due probablement à la grande disponibilité des sites d'adsorption présents à la surface des particules adsorbants, 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.

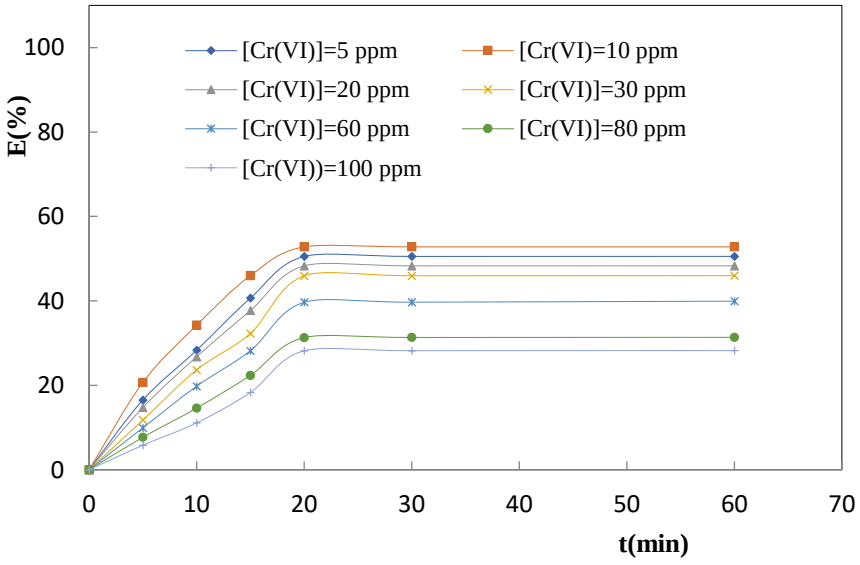

Figure V. 4 : Evolution du rendement d'adsorption dd Cr(VI) par Fe-Al-HDL calciné en fonction du temps de contact à différentes concentration du chrome

V.4.2. Influence du Ph

Le pH initial du polluant influence la capacité de rétention des supports solides, donc modifier le milieu d'étude avec un balayage du pH acide au pH basique s'avère très important

du point de vue exploration et identification du mécanisme de rétention. Le pH du milieu a été ajusté avec l'acide chlorhydrique et la soude caustique. Les résultats obtenus sont regroupés dans la figure suivante.

Les résultats présentés sur la figure V.5, ont montré que le taux d'adsorption de Cr(VI) a légèrement augmenté dans la région de pHi de 1,5 à 3 et un rendement maximal d'élimination du chrome (VI) avoisinant 52.80 % a été enregistré à pH_i =2,36, après ce point nous avons remarqué une diminution de la capacité de rétention avec l'augmentation du pHi, ce comportement peut être expliqué comme suit:

Dans un milieu acide, la surface de l'adsorbent est très protonée et favorise l'adsorption du Cr (VI) sous sa forme anionique prédominante $HCrO_4^-$. Comme il a été déjà mentionné, le point de charge nulle pH_{PCN} de l'adsorbant Fe-Al-HDL calciné correspond à 2.36, ce qui fait que la charge à la surface de l'adsorbant est positive pour pH <pH_{PCN}. Lorsque le pH augmente, les ions OH^- sont présents dans la solution en compétition avec des ions chromates (CrO_4^{2-}) ce qui diminue la capacité d'adsorption dans cette gamme du pH.

En effet, plus le pHi augmente, plus la solution se concentre en radiaux hydroxyles (OH^-) libres qui sont susceptibles de concurrencer les espèces anioniques de Cr (VI) sur les sites actifs d'adsorption disponible à la surface d'HDL.

Pour l'étude de l'effet des autres paramètres sur le processus d'adsorption, la valeur du pH initial du milieu est fixée à 2.36.

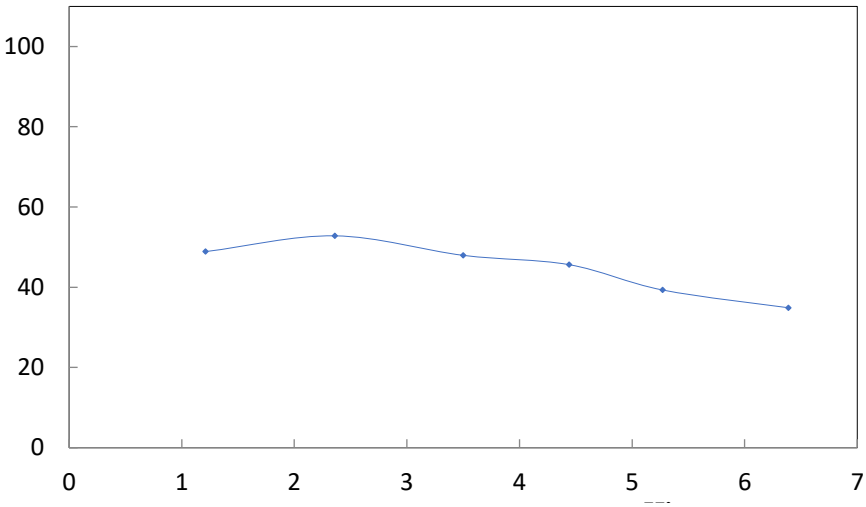

Figure V. 5: Variation du rendement d'adsorption en fonction de pH_i. m=0,1g; [Cr(VI)]=10ppm ; W = 300 tr/min; T=25°C et t=60 min

V.4.3. Effet de la masse d'adsorbant

Pour que l'élimination des ions métalliques par adsorption soit efficace, il est très important d'optimiser la quantité d'adsorbant nécessaire pour éliminer un maximum d'ions métalliques d'une solution aqueuse de concentration connue. Les expériences d'adsorption ont été réalisées à température ambiante, en utilisant le matériau Fe-Al-HDL calciné. Disperser la gamme de masse de 0,025g ; 0,05g ; 0,1g ; 0,15g ; 0,2g ; 0,3g et 0,4g dans une série de flacons contenant un volume connu de solution de Cr(VI) avec une concentration initiale Ci = 10ppm et pHi=2. Les résultats obtenus sont illustrés dans la figure V. 6.

La figure V.6 montre que le rendement d'élimination du chrome augmente avec l'ajout d'adsorbant jusqu'à la masse de 0,1g. À partir de 0,1g de Fe-Al-HDL calciné, le rendement d'adsorption de Cr(VI) n'évolue plus (l'obtention d'un palier).Ce comportement est dû au nombre de sites d'adsorption qui augmente avec l'augmentation de la masse d'adsorbant. La quantité fixée reste constants ; cette constatation est expliquée par l'état d'agrégation accru des plaquettes d'HDL pour des quantités croissantes de solide engendrant une diminution de la surface total des particules de matériau disponible à l'adsorption de Cr(VI).

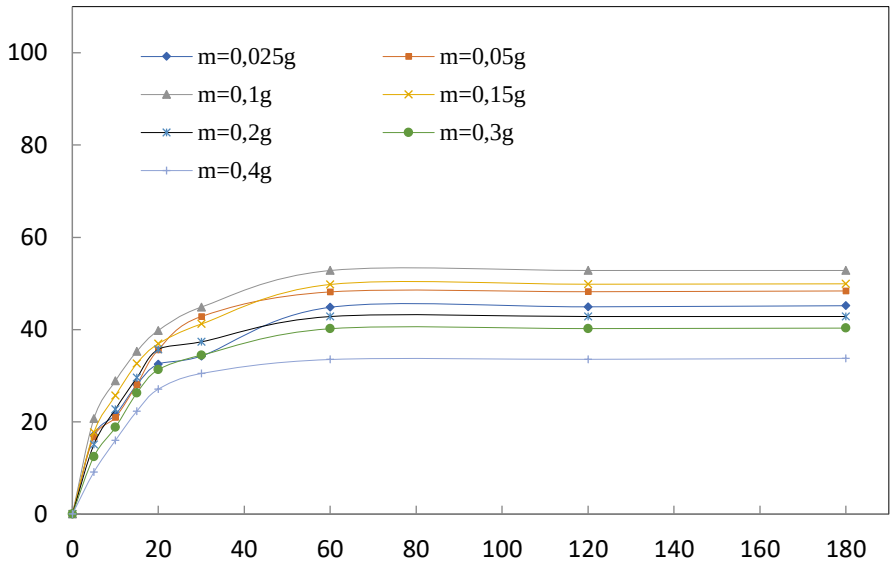

Figure V. 6 : Variation du rendement d'adsorption de Cr(VI) en fonction du temps à différentes masses d'adsorbant. pH_i=2,36; Cr(VI)]=10ppm ; W=300tr/min et t=60min

- Tant que les quantités d'HDL ajoutées à la solution du Cr(VI) sont faibles, les cations du Cr(VI) peuvent accéder facilement aux sites d'adsorption. L'ajout du support permet d'augmenter le nombre de sites d'adsorption mais les cations du Cr(VI) ont plus de difficultés à approcher ces sites à cause de l'encombrement ;

- Une grande quantité d'HDL crée des agglomérations de particules, d'où une réduction de la surface totale d'adsorption et, par conséquent, une diminution de la quantité d'adsorbat par unité de masse d'adsorbant.

Nous avons décidé, dans la suite de notre travail, d'étudier la réaction d'élimination du Cr(VI) en présence de la masse optimale de 0,1 g de Fe-Al calcinée.

V.4.4. Effet de la concentration initiale de 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'effet de la concentration initiale du chrome (5-100 ppm) sur le processus d'adsorption est illustré par la figure V.7.

Comme le montre cette figure, le rendement d'élimination de Cr(VI) en solution par la matrice Fe-Al-HDL calciné 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 Cr(VI) 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.

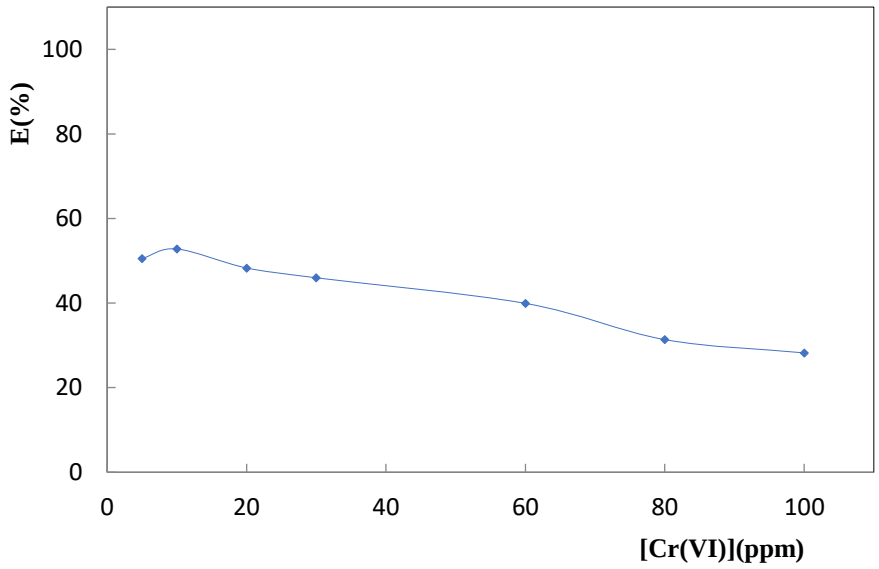

Figure V. 7 : Effet de la concentration initiale de Cr(VI) sur le pourcentage d'adsorption par Fe-AL-HDL calciné. m=0,1g; w=300tr/min; pH_i=2,36 et t=60min.

V.5. Modélisation de la Cinétique d'adsorption

Le processus d'adsorption en général, dépend fortement de temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbat. La cinétique d'adsorption pour un système quelconque traduisant un transfert interfacial est assez complexe. La cinétique peut donc être régie par une ou plusieurs étapes cependant, la vitesse de processus d'adsorption est gouvernée par l'étape la plus lente et afin d'interpréter les résultats expérimentaux, il est nécessaire d'identifier l'étape qui gouverne tout le processus.

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, pour donner des informations essentielles pour l'utilisation de ces matériaux dans le domaine d'adsorption. Nous avons adopté trois modèles cinétiques.

Ces modèles sont : modèles de pseudo-premier-ordre (PPO), de pseudo-second-ordre (PSO), et la diffusion intra-particulaire.

V.5.1. Modèle de pseudo-premier ordre

La cinétique d'adsorption des ions Cr(VI) est principalement régie par le transfert de masse à l'interface solide/liquide. Les données expérimentales pour la cinétique l'adsorption du Cr(VI) pour différentes concentrations initiales (5 – 30ppm) ont été enregistrées pendant 30 minutes. Le pseudo-premier ordre a donc été examiné en traçant $(q_e - q_t)$ en fonction de t (figure V. 8).

Selon la répartition des différents points, le modèle cinétique pseudo-premier ordre ne parait pas être applicable.

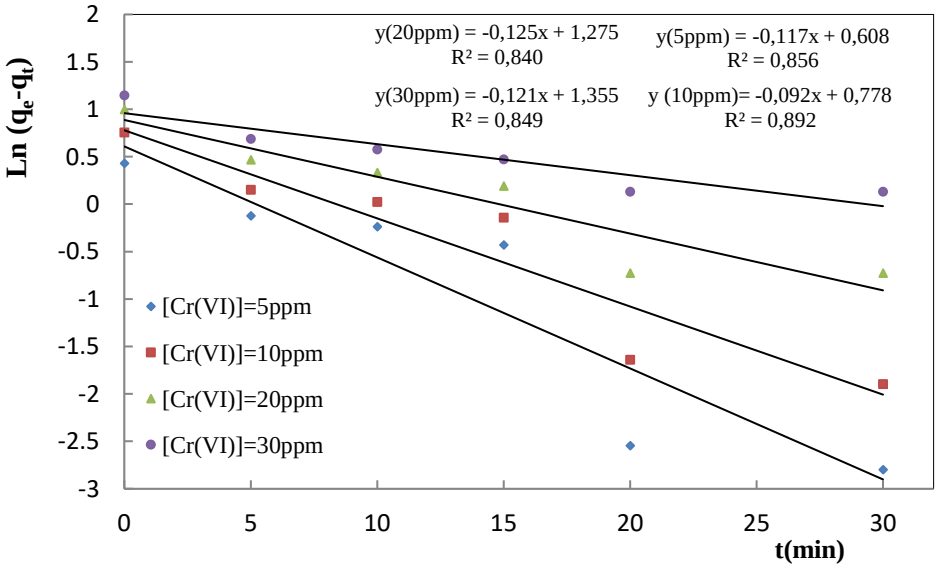

Figure V. 8: Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (PPO)pour l'adsorption du Cr (VI) sur L'HDL calcinée.

V.5.2.

Le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption). Ce modèle 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 à faible énergie.

La modélisation linéaire des cinétiques de sorption du chrome en utilisant le modèle de pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales est présentée par la figure V. 9.

Les paramètres du modèle et les coefficients de corrélations sont présentés dans le tableau V. 1. Les résultats consignés dans le tableau V. 1 montrent que :

- Le modèle de pseudo-second ordre est adéquat pour l'adsorption de Cr(VI) par Fe-Al-HDL calciné puisque la linéarisation est de bonne qualité pour les concentrations initiales (5 et 30 mg/L),
- Les coefficients de corrélation sont très bons ($R^2 \geq 0,990$) et aussi les fonctions d'erreurs sont faibles,
- Les valeurs de la quantité sorbée à l'équilibre déterminées théoriquement sont proches aux valeurs expérimentales

Tableau V. 1 : Paramètres cinétiques selon le pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cr(VI).

C_0 (ppm)	Fe-Al calcinée		
	K_2(L/mg.min)	q_e (mg/g)	R^2
5	0,47587208	2,69128452	0,996
10	0,10923001	5,65967824	0,997
20	0,03348708	9,91765898	0,993
30	0,0174182	13,9846719	0,996

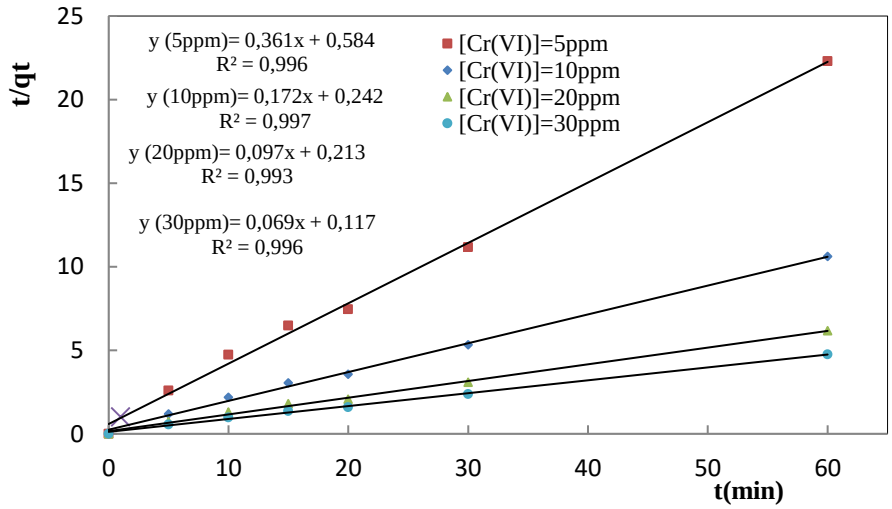

Figure V. 9 : Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption du Cr (VI) sur l'HDL calcinée

V.5.3. Modèle de la diffusion intra-particulaire

Afin d'identifier le mécanisme de diffusion, les résultats cinétiques ont été analysés en utilisant le modèle de diffusion intra-particulaire. La représentation graphique de $q_t$en fonction de $t^{1/2}$ illustré sur la figure V.10 donne des droites multilinéaires pour chaque concentration étudiée.

La première portion représente l'étape d'adsorption progressive ou diffusion intra-particulaire qui représente l'étape limitante du mécanisme d'adsorption. Et la seconde linéaritée représente l'état d'équilibre adsorption-désorption pour les deux systèmes.

Les droites des courbes de diffusion intra-particules du chrome(VI) sur nos adsorbants ne passent pas par l'origine ce qui suggère que le mécanisme d'adsorption des ions de chrome est complexe et que la diffusion intra-particulaire intervient dans le processus d'adsorption.
Le fait que les courbes ne passent pas par l'origine indique aussi que la diffusion intra particule n'est pas la seule étape de contrôle de la vitesse.

Le tableauV.2 présente les constantes de diffusion intra-particulaires (K_{d1} et K_{d2}) Comme prévu, la constante de vitesse de diffusion (K_{d1}) dans la première étape est plus élevée que dans la seconde étape (K_{d2}). Les ions de chrome (VI) sont d'abord adsorbés par la surface externe de sorte que la vitesse d'adsorption est très élevée (modèle de Boyd). Une fois que la surface externe est complètement saturée, les molécules du Cr(VI) diffusent dans les pores internes au sein des particules, et est finalement adsorbée par la surface interne de l'adsorbant. Lorsque les molécules du Cr(VI) diffusent à travers les pores internes ou le long de la paroi de surface des pores dans les particules, la résistance à la diffusion augmente, ce qui entraîne une diminution de la vitesse de diffusion **[5].**

Ainsi, nous constatons que la constante c, qui est une constante liée à l'épaisseur de la couche limite, est plus importante dans la seconde étape, ce qui signifie que l'effet de la couche limite sur le transfert de matière n'est pas important.

Tableau V. 2 : Paramètres cinétiques selon la diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Cr(VI) sur le support Fe-Al-HDL calcinée.

C_0 (ppm)	Etape 1			Etape 2		
	K_{d1}	C	R^2	K_{d2}	C	R^2
5	0,229	1,414	0,984	0	2,684	0,976
10	0,425	3,281	0,998	0,006	5,608	0,976
20	1,168	3,705	0,882	0,002	9,901	0,986
30	1,134	7,448	0,923	0,003	13,95	0,97

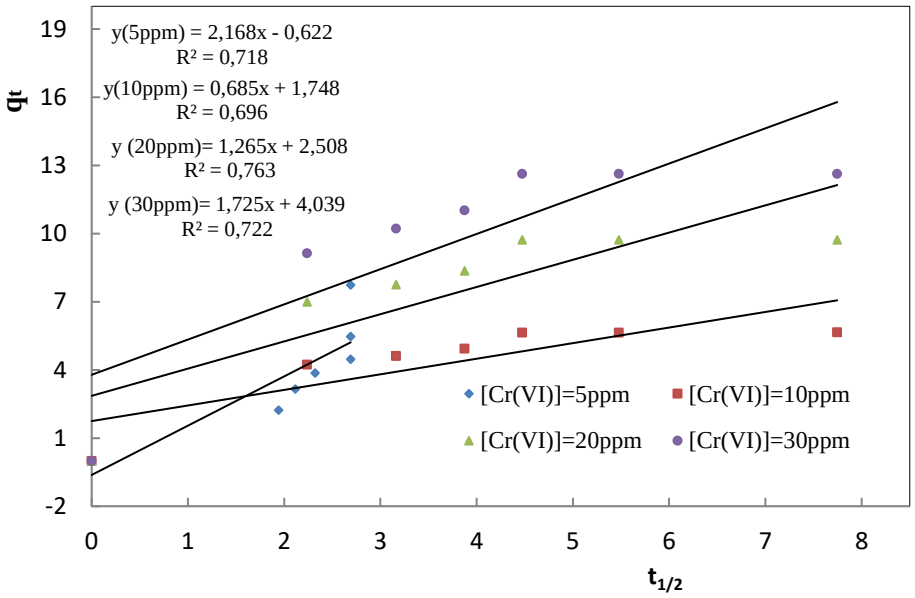

Figure V. 10 : Modèle dela diffusion intra-particulaire pour l'adsorption du Cr (VI) sur L'HDL calciné.

L'exploitation des résultats nous montre que la cinétique de l'élimination du chrome (VI) est de second ordre. Cela est confirmé par les valeurs de coefficient de corrélation.

On peut déduire donc que le processus d'adsorption du chrome (VI) sr la matrice Fe-Al calciné est mieux décrit par le modèle de pseudo second ordre.

V.6. Isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption est un outil simple mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant. Ces isothermes fournissent des informations sur l'affinité adsorbant/adsorbat et une idée sur l'énergie des liaisons entre l'adsorbat et l'adsorbant et sur la capacité d'adsorption, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption : adsorption en monocouche ou en multicouche, interaction latérales entre molécules ou non.

Pour anticiper la quantité maximale du Cr(VI) adsorbé par nos matériaux, nous avons analysé les isothermes d'adsorption. Les résultats expérimentaux de la variation de la quantité adsorbée (q_e) en fonction de la concentration à l'équilibre (C_e) sont représentés dans la figure V.11.Les isothermes montrent que le recouvrement de la surface augmente de manière continue avec l'augmentation de la concentration initiale du métal sans atteindre la saturation.

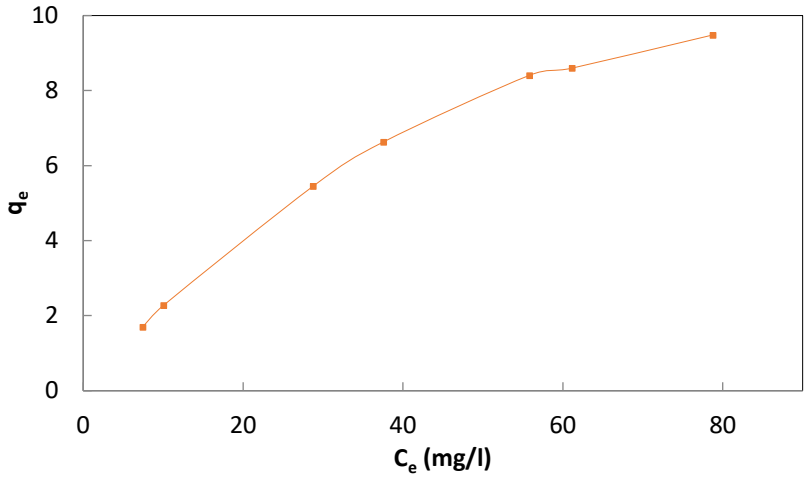

Figure V. 11 : Isothermes d'adsorption du Cr (VI) par Fe-Al-HDL calcinée.

Il existe de nombreux modèles permettant de décrire, une isotherme d'adsorption. Les plus connus et utilisés sont les modèles corrélatifs de type adsorption, par exemple le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Ces isothermes sont établies à une température ambiante et sous les conditions opératoires optimisées précédemment.

V.6.1. Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir suppose que l'adsorption des ions métalliques se produit sur une surface homogène par adsorption monocouche sans aucune interaction entre les ions adsorbés.

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 (qe) en fonction de la concentration d'adsorbat dans la solution à l'équilibre (Ce). Ensuite, les données expérimentales peuvent être ajustées à l'équation de l'isotherme de Langmuir :

$$q_e = q_m \frac{b \times C_e}{(1 + b \times C_e)} \qquad (V.1)$$

Où

q_e : Quantité de soluté adsorbé par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

b : Constante de Langmuir (l/mg).

Ce : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg/L)

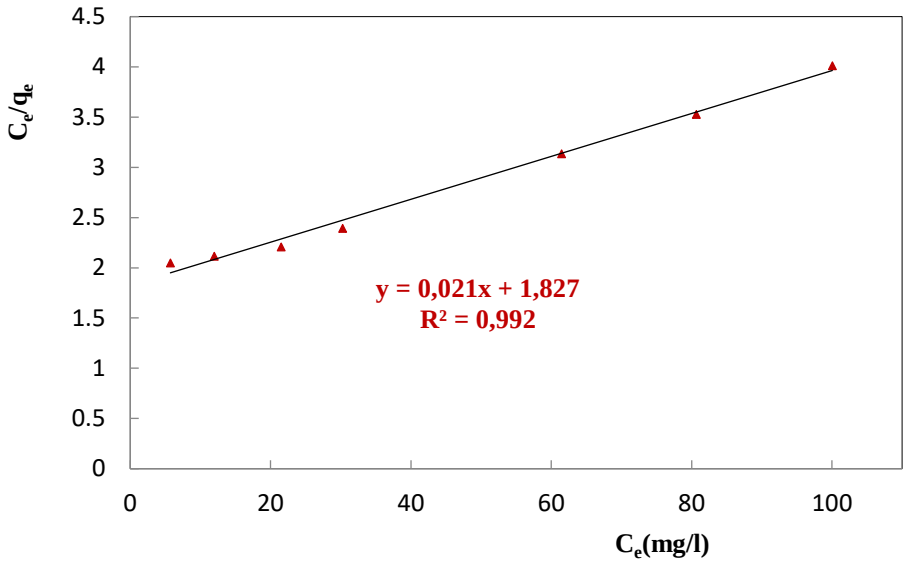

Figure V. 12 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

L'appréciation de la validité des résultats expérimentaux est basée sur la valeur de coefficients de corrélation R^2 en premier lieu : plus ce coefficient est proche de l'unité, plus les résultats sont en adéquation avec le modèle considéré.

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du colorant cationique par la matrice Fe-Al-HDL calcinée obéit au modèle de Langmuir.

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

$$R_L = \frac{1}{1 + bC_0} \qquad (V.2)$$

Avec :

q_m =47,619 (mg/g)
b=0,01149 (l/ mg)
C_0=100 ppm
R^2= 0,992

⟹ **R_L= 0,465**

La valeur de R_L, est comprise entre 0 et 1, indiquant que le processus d'adsorption est favorable pour l'élimination des ions du chrome hexavalent en solution aqueuse

V.6.2. Isotherme de Freundlich

C'est un modèle qui est aussi très utilisé pour décrire l'adsorption des solutés à l'interface liquide–solide. Il décrit l'adsorption hétérogène non-idéale sur une surface

multicouche avec des niveaux d'absorption différents. Le modèle est représenté par une équation empirique suivante :

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \qquad (V.3)$$

Avec :

K_f: Constante de Freundlich (L/mg)

n : facteur d'hétérogénéité

Le modèle de Freundlich a été testé pour évaluer la capacité d'adsorption du chrome sur L'HDL synthétisé. Les résultats obtenus sont représentés sur la Figure V. 13.

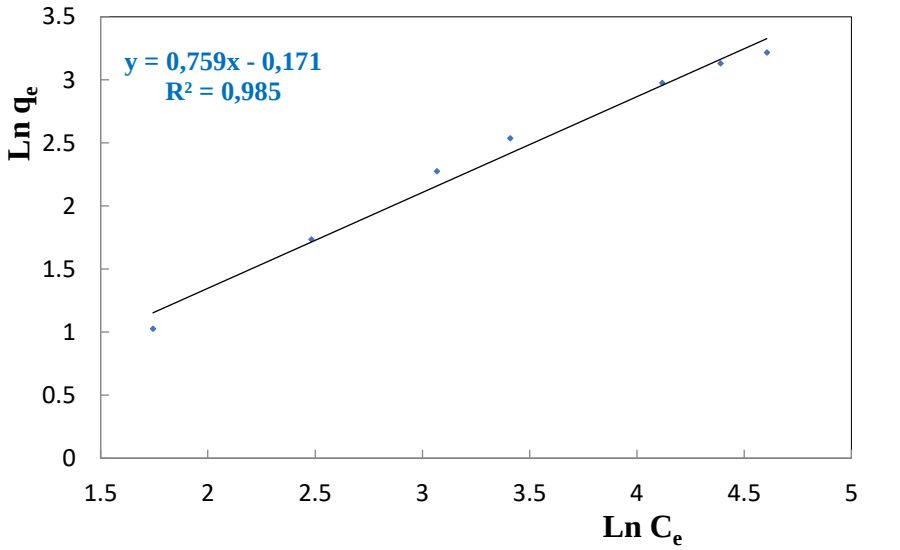

Figure V. 13 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich

D'après la figure V. 13, la courbe illustrée est une droite dont la pente est 1/n.

Avec : 1/n =0,759 et n=1,317 ;

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 convienne pour décrire le phénomène de fixation des ions de Cr(VI) sur le matériau étudié.

Le modèle de Freundlich ne semble pas être adéquat pour décrire ce processus d'adsorption malgré le coefficient de corrélation empiriques élevé (R=0,98), cela est confirmé par la valeur de la constante n qui est très proches de 1 et qui nous laisse dire que le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour d'écrire 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 matériaux testé. En effet, l'équation de Langmuir est généralement applicable pour des adsorbants présentant des surfaces possédant des sites d'adsorption homogènes.

Références

[1] : MERZOUG, N. Nait. Application des tiges de dattes dans l'adsorption de polluants organiques. MÉMOIRE de Magister, Université Mohamed Cherif Massaadia Souk-Ahras,Alger.(2013-2014). P (12-14), 2014

[2]: LASHEEN, M. R., EL-SHERIF, Iman Y., SABRY, Dina Y., et al. Removal of heavy metals from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes: equilibrium, isotherms, and kinetics. Desalination and Water Treatment, 2015, vol. 53, no 13, p. 3521-3530.

[3] : KOBYA, Mehmet, DEMIRBAS, E., SENTURK, E., et al. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. Bioresource technology, 2005, vol. 96, no 13, p. 1518-1521.

[4] : MEKHALEF BENHAFSA, Fouad, KACHA, Smail, LEBOUKH, Abdelkader, et al. Étude comparative de l'adsorption du colorant Victoria Bleu Basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois. Revue des Sciences de L'eau, 2018, vol. 31, no 2, p. 109-126.

[5] :FAYOUD, N., YOUNSSI, S. Alami, TAHIRI, S., et al. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption de bleu de méthylène sur les cendres de bois (Kinetic and thermodynamic study of the adsorption of methylene blue on wood ashes). J. Mater. Environ. Sci, 2015, vol. 6, no 11, p. 3295-3306.

[6] : DJEBRI, Nassima, BOUTAHALA, Mokhtar, CHELALI, Nacer-Eddine, et al. Enhanced removal of cationic dye by calcium alginate/organobentonite beads: modeling, kinetics, equilibriums, thermodynamic and reusability studies. International Journal of Biological Macromolecules, 2016, vol. 92, p. 1277-1287.

[7] : TAN, I. A. W., HAMEED, B. H., et AHMAD, A. L. Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon. Chemical engineering journal, 2007, vol. 127, no 1-3, p. 111-119.

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 Co-précipitation directe des sels métalliques divalents et trivalents à pH contrôlé. Les matériaux synthétisés sont à base de fer (Fe), d'aluminium (Al^{3+}), symbolisés par [Fe-Al] avec un rapport molaire choisi R=M^{2+}/M^{3+} =2, puis une partie de ces HDL a été calciné à 500 °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, la diffusion intraparticulaire, 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 2,36 pour le support Fe-Al.
- Le temps de contact a été estimé à 60 minutes dont le rendement d'adsorption de Cr(VI) atteint son maximum de 52,81% pour l'HDL.
- L'étude de l'effet de la masse a permis de fixer la masse optimale à 0,1g d'adsorbant pour les deux supports avec une concentration initiale en Cr(VI) de 10 ppm et une vitesse d'agitation de 300 tr/min.
- Le modèle du pseudo deuxième ordre est le plus adéquat pour déterminer l'ordre de la cinétique d'adsorption du Cr(VI) sur nos différents adsorbants car son coefficient de corrélation R^2 est proche de l'unité.

- La modélisation des isothermes a révélé que le modèle de Langmuir décrit d'une manière satisfaisante le présent processus d'adsorption.

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.
- Etudier 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.
- Evaluer 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

Au fil des années, la pollution de l'eau due principalement aux rejets de métaux lourds toxiques provenant des activités industrielles a augmenté et a constitué un défi majeur dans notre quête visant à fournir de l'eau potable à des millions de personnes à travers le monde. De nombreux techniques et méthodes ont été développées pour le traitement des eaux usées contaminées par métaux lourds. Parmi ces technologies, l'adsorption est la plus économique et la plus efficace. Dans cette étude, les HDL ont été utilisées pour éliminé le chrome(VI). Des essais en batch ont été réalisés afin d'étudier l'effet de la masse d'adsorbant, du pH, du temps de contact, de la concentration initiale sur l'adsorption. Les résultats d'adsorption du chrome (VI) ont montré qu'elle est maximale à pH=2,36 pour l'HDL. L'étude cinétique a été réalisée en utilisant les modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre, et le modèle de diffusion-intra particulaire. Nos résultats ont été traités par deux modèles d'isotherme à savoir Langmuir, Freundlich.

Mots clés: Adsorption, Chrome hexavalent, HDL, Equilibre.

Abstract

Over the years, water pollution due primarily to the discharge of toxic heavy metals from industrial activities has served as a major challenge in our quest to provide clean drinking water to millions of people across the world.

Numerous cheap and environmentally friendly methods and technologies have been developed for the treatment of wastewater contaminated with heavy metals. Key among these technologies, adsorption is the most economical and efficient.

In this study, HDL was used to remove chromium(VI). Batch tests were conducted to study the effect of the adsorbent mass, pH, contact time, , initial metal ion concentration on adsorption. The adsorption results of chromium show that it is at its maximum at pH=2,36 for the HDL. The kinetic study was carried out using the pseudo-first order, pseudo-second-order models, and the intraparticle-diffusion model. Our results were processed by two isotherm models namely Langmuir, Freundlich.

Keywords: Adsorption ,Hexavalent Chromium ,HDL ,Equilibrium.