

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة مولاي الطاهر، سعيدة

Université de Saida Dr MOULAY Tahar



كلية العلوم

N° d'Ordre

Faculté des Sciences

قسم الكيمياء

Département de Chimie

Mémoire pour l'obtention du diplôme de Master

En Chimie

Spécialité : Chimie inorganique

Thème

Etude de la rétention du Ni^{2+} et la fuchsine basique par une phase HDL $CuNiFe-CO_3$ synthétisée

Présenté par :

- Mme: DJELLOULI chaimaa

Soutenu le : 23/06/2022

Devant le jury composé de :

Président

Mr. MEDJAHED BAGHDAD

MCA Université UMTS

Examinatrice

Mme. RAMDANI AMINA

Pr Université UMTS

Rapporteur

Mr. KAID M'HAMED

Pr Université UMTS

Année universitaire 2021/2022

Dédicace

Dédicace

A mon cher père, celui qui a veillé tout au long de ma vie à m'encourager et à me protéger, aucune dédicace ne saurait exprimer l'amour, l'estime et le respect que j'ai toujours eu pour lui.

A la personne la plus chère au monde, le symbole de la tendresse et de la bonté, qui s'est sacrifiée pour mon bonheur et ma réussite, à ma chère mère et ma vie...

A mes très chers sœurs Assia, Khaoula, Hadjer, Soumia « Oumaima »

A mon cher mari et l'amour de ma vie Azzeddine Abdelaziz, que Dieu le protège.

A mon cher frère Faycal.

A chère ma nièce Lina juhaina.

A mon fœtus, que Dieu le garde.

A toutes les personnes proches de mon cœur.

Remerciement

Remerciement

Au terme de ce travail, je tiens à remercier Dieu avant tout.

Je remercie toutes les personnes qui ont été impliquées directement ou indirectement à la réalisation de ce mémoire, et qui l'ont rendu à la fois scientifiquement et humainement passionnante.

En premier lieu, je voudrais remercier Mr. Medjahed Baghdad pour l'honneur qu'elle me fait en président ce jury.

Je suis très honorée par la présence de l'ensemble de mon jury de ce mémoire qui a accepté et pris la peine de lire et de juger mes travaux, notamment le rapporteur Mme. Ramdani Amina pour avoir accepté d'être Examinatrice.

Je tiens à remercier chaleureusement mon encadreur Mr Kaid M'hamed, professeur à l'université de Saida, pour son expertise, sa disponibilité, ses commentaires constructifs et sa guidance qui ont été essentiels à la réalisation de mon travail. La motivation et les connaissances scientifiques qu'il m'a transmises m'ont permis d'avancer et d'apprendre toujours tout au long de ce parcours.

Un grand merci au doctorant Ziani Hanane pour leur aide, soutien, sympathie et enthousiasme.

Je désire aussi remercier les enseignants du département de chimie de la faculté des Sciences de l'Université de Moulay Tahar de Saida, qui m'ont fourni les outils nécessaires

à la réussite de mes études universitaires.

Je remercie énormément ma mère et mon père, pour leur amour, leurs conseils ainsi que leur soutien inconditionnel, à la fois moral et économique, qui m'a permis de réaliser les études que je voulais et par conséquent ce mémoire.

Liste des abréviations

HDL: Hydroxyde Double Lamellaire

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale

HT: Hydrotalcite

Q_a: Quantité adsorbée

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre

m : Masse de l'adsorbant en gramme

V : Volume prélevé de la solution

Q_{max}: Quantité maximale adsorbée ou capacité maximale d'adsorption du solide

b: Constante de Langmuir

RL : Facteur de séparation

K_F: Constante d'équilibre de Freundlich

R_L : Le facteur de séparation de Langmuir

ζ : Le potentiel de Polanyi

E : L'énergie de sorption

V_m : Volume adsorbé au complètement de la monocouche

P₀ : Pression de vapeur saturante du gaz à la température de l'expérience

t: Temps de contact

k₁: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo premier ordre

k₂ : Constante de vitesse d'adsorption du pseudo second ordre

α : Le taux d'adsorption initial

β : La constante de désorption

R: Constante des gaz parfaits **T:** Température

ΔH : Enthalpie

Liste des abréviations

ΔS : Entropie

ΔG : Energie libre

h : Vitesse de sorption initiale

I: Intensité du faisceau émergent **I_0** : Intensité du faisceau incident

A: Absorbance.

ϵ_λ : Coefficient d'extinction molaire

l: Longueur du trajet optique dans la solution traversée

C: Concentration molaire de la solution

UV-Vis: Spectroscopie ultraviolette et visible

XO (III): Xylenol III

R: Rendement

K_L : Constante de Langmuir

Kd: Coefficient de distribution

Liste Tableaux

Figure	Titre	page
01	Classification périodique des éléments	04
02	Les principaux métaux lourds.	06
03	Le nickel	10
04	Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire	19
05	Représentation schématique de l'Hydrotalcite	20
06	Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet	22
07	Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire	23
08	Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace interfeuillet des Hydroxydes doubles lamellaires	24
09	Les différents domaines d'application des HDLs	25
10	Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires	28
11	Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires	32
12	Microscopie électronique de $\text{Cu}_2\text{-Cr-Cl}$ préparé par a) CuO/CrCl_3 hydrolyse induite et b) coprécipitation et $\text{Mg}_2\text{-Al-}$	37

Liste Tableaux

	CO₃ préparé par c) coprécipitation et d) la méthode urée	
13	Représentation du phénomène d'adsorption	39
14	représentation des forces Vander walls (physisorption)	40
15	Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide	40
16	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain	43
17	Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al [45
18	Modèle d'adsorption en monocouche	46
19	Modèle d'adsorption en multicouche	47
20	Courbes d'étalonnages des solutions aqueuses	62
21	Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde	63
22	Schéma d'un spectrophotomètre	63
23	Faisceau de rayonnement UV	64
24	Montage de mélange des réactifs pour la synthèse des HDL	67
25	Spectre IR de l'HDL Cu-Ni-Fe	68
26	la courbe d'étalonnage d'ion nickel	69

Liste Tableaux

27	L'effet de la vitesse d'agitation	70
28	L'effet de la masse du matériau	71
29	L'effet de la concentration du cation	71
30	L'effet de pH	72
31	L'effet d'ajout de sel	73
32	L'effet de température	73
33	Courbe d'Eyring	74
34	Isotherme d'adsorption	75
35	Linéarisation de l'isotherme de Langmuir	76
36	Linéarisation de l'isotherme de Freundlich	76
37	Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	78
38	Modèle cinétique de pseudo second-ordre	78
39	La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique	80
40	L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de la fuchsine basique	80
41	L'effet de la masse du matériau sur l'adsorption de la fuchsine basique	81
42	L'effet de la concentration de la fuchsine basique	82
43	L'effet de pH sur l'adsorption de la fuchsine basique	82

Liste Tableaux

44	Effet de sels	83
45	L'effet de température sur l'adsorption de la fuchsine basique	84
46	Courbe d'Eyring de la fuchsine basique	84
47	Isotherme d'adsorption de la fuchsine basique	85
48	Linéarisation d'isotherme de Langmuir de la fuchsine basique	86
49	Linéarisation d'isotherme de Freundlich de la fuchsine basique	86
50	Modèle cinétique de pseudo premier-ordre de la fuchsine basique	87
51	Modèle cinétique de pseudo second-ordre de la fuchsine basique	88

Liste Schémas

Schéma	Titre	page
01	Structure chimique de la fuchsine basique	15
02	Structure chimique de la néo-fuchsine basique	16
03	Structure de l'orange xylénol	66

Resume

RESUME

Ce présent travail se subdivise en deux principales parties. La première partie consiste en la synthèse d'un hydroxyde double lamellaire Cu-Ni-Fe selon la méthode de coprécipitation.

Le matériau ainsi obtenu a été testé vis-à-vis de la rétention des ions Ni^{2+} et de la fuchsine et a montré un très bon résultat.

Le meilleur rendement de sorption du Ni^{2+} a atteint 75% sous les conditions suivantes :

$[\text{Ni}^{2+}] = 10^{-4}\text{M}$, 5mg d'adsorbant, $\text{pH} = 5.5$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Le meilleur rendement de sorption de la fuchsine est de 99% avec les conditions optimales :

$[\text{Fuchsine}] = 10^{-4}\text{M}$, 100 mg d'adsorbant, $\text{pH} = 6$ et $T = 20^\circ\text{C}$.

Les processus de rétention étaient spontanés, exothermiques et de nature physique. Les adsorptions suivaient l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.

Mots clés : HDL, Adsorption, Fuchsine, Ni^{2+} , coprécipitation

Abstract

ABSTRACT

This present work is subdivided into two main parts. The first part consists in the synthesis of a double lamellar hydroxide Cu-Ni-Fe according to the coprecipitation method.

The material thus obtained was tested towards the retention of Ni²⁺ ions and alkali fuchsine and showed very good results.

The best sorption yield of Ni²⁺ with Cu-Ni-Fe attained 75% under the experimental conditions: [Ni²⁺] = 10⁻⁴M, 5mg of adsorbent, pH = 5.5 et T = 20°C.

The best sorption yield of fuchsine was 99% under the optimal conditions:

[Fuchsine] = 10⁻⁴M, 100 mg d'adsorbant, pH = 6 et T = 20°C. T = 20 ° C.

The retention processes were spontaneous, exothermal and of physical nature. The adsorptions followed L type isotherm and pseudo second order

Keywords: LDH, Adsorption, Alkali fuchsine dye, Ni²⁺, Coprecipitation.

المخلص:

هذا العمل مقسم إلى جزئين رئيسيين. يتكون الجزء الأول من تخليق هيدروكسيد صفائحي مزدوج Cu-Ni-Fe وفقاً لطريقة الترسيب المشترك. تم اختبار المادة التي تم الحصول عليها بهذه الطريقة فيما يتعلق بالاحتفاظ بأيونات Ni^{2+} و fuchsine وأظهرت نتيجة جيدة جداً. وصلت أفضل كفاءة امتصاص Ni^{2+} إلى 75% في ظل الظروف التالية:

$[Ni^{2+}] = 10^{-4}M$ ، 5 ملغ من مادة الامتصاص. $pH = 5.5$ ، و $T = 20$ درجة مئوية.

أفضل كفاءة لامتصاص الفوشسين هي 99% مع الظروف المثالية :

$[fuchsine] = 10^{-4}M$ ، 100 ملغ من مادة الامتصاص ، $PH = 6$ و $T = 20$ درجة مئوية. كانت عمليات

الاستبقاء عفوية، طاردة للحرارة وفيزيائية بطبيعتها. اتبعت الامتزازات متساوي الحرارة من النوع L وخواص الحركة من الدرجة الثانية.

الكلمات الرئيسية: HDL ، الامتزاز ، Fuchsine ، Ni^{2+} ، الترسيب المشترك.

Tableaux Des Matières

	Introduction générale	01
Partie A:Revue bibliographique		
Chapitre I: Aspects théoriques des effluents		
	Introduction	
I-1	Les métaux lourds	03
I-1-1	Généralités sur les métaux lourds	03
I-1-1-1	Définition	03
I-1-1-2	Sources	05
I-1-1-3	Propriétés physico-chimique des métaux lourds	06
I.1.1.4	Toxicité des métaux lourds	07
I.1.2	Le nickel	09
I.1.2.1	Historique	09
I.1.2.1	Généralité	09
I.1.2.2	Description générale	09
I.1.2.3	Origine du nickel	10
I.1.2.4	Propriétés	10
I.1.2.5	Application	12
I.1.2.6	Toxicité	12
I.1.2.6.1	Effet sur la santé	12
I.1.2.6.2	Effet sur l'environnement	13
I.1.3	Les colorants	14
I.1.3.1	Généralités sur Les colorants	14

Tableaux Des Matières

I.1.3.2	Colorant étudié « La fuchsine basique »	14
I.1.3.2.1	Historique	15
I.1.3.2.2	Les types de la fuchsine basique	15
I.1.3.2.3	Application	17
I.1.3.2.1	Toxicité	18
	Conclusion	18
Chapitre II: bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires		19
	Introduction	19
II.1	Historique de la découverte des HDLs	19
II.2	Description structurale et application des hydroxydes doubles lamellaires	20
II.2.1	Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires	21
II.2.1.1	Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}	22
II.2.1.2.	Composition et description du domaine interlamellaire	23
II.2.2	Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires	25
II.3	Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes d doubles lamellaires	29
II.3.1	Les voies directes	29
II.3.2	Les voies indirectes	32
II.4	Influence des conditions de synthèse	33

Tableaux Des Matières

II.4.1	Influence de la nature des couples métalliques (M²⁺ / M³⁺)	33
II.4.2	Influence du rapport molaire M²⁺ / M³⁺	34
II.4.3	Influence des différentes méthodes de synthèse sur la morphologie des phases d'hydroxydes doubles lamellaires	35
II.5	Propriétés des HDLs	37
	Conclusion	38
Chapitre III : Aspects théoriques sur l'adsorption		39
	Introduction	39
III.1	Définition	39
III.2	Types d'adsorption	39
III.2.1	Adsorption physique (Physisorption)	39
III.2.2	Adsorption chimique (chimisorption)	40
III.2.3	Adsorption statique	41
III.2.4	Adsorption dynamique	41
III.3	Les facteurs influençant l'adsorption	42
III.4	Description du mécanisme d'adsorption	43
III.5	Isothermes d'adsorption	43
III.5.1	Classification des isothermes d'adsorption	44
III.5.2	Modèles d'adsorption	45
III.6	Cinétique de l'adsorption	47
III.6.1	Modélisations des cinétiques d'adsorption	47
III.7	Paramètres thermodynamiques	48
II.8	Les grands types d'adsorbants « physiques »	49

Tableaux Des Matières

III.9	Applications	49
III.10	Application industrielle de l'adsorption	50
	Conclusion	50
	Références bibliographiques	51
Partie B: Etude expérimentale		
Chapitre I : matériels et méthodes utilisés		60
	Introduction	60
I.1	Produits chimiques utilisés	60
I.2	Appareils et instruments utilisés	61
I.3.1	Préparation de la solution de Xylénol orange à 10^{-3} mole.L⁻¹	61
I.3.2	Préparation d'une solution tampon à pH≈5,8	61
I.3.3	Préparation d'une solution de Ni²⁺ de concentration 10^{-2} mol.L⁻¹	61
I.3.4	Préparation d'une solution de la fuchsine basique de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹	61
I.4	Dosage des solutions aqueuses par UV-Vis	62
I.4.1	Dosage de l'ion Ni²⁺	62
I.4.2	Dosage de la fuchsine	62
I.5	Spectroscopie ultraviolette	63
I.5.1	Principe	63

Tableaux Des Matières

I.5.2	Loi de Beer-Lambert	64
I.5.3	Applications	65
I.5.4	Avantages	65
I.6	Présentation du xylénol orange (XO)	65
I.7	Procédure d'adsorption	66
Chapitre II Synthèse de l'HDL Cu-Ni-Fe		67
II.1	Mode opératoire	67
II.2	Caractérisation	68
Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention des effluents		69
III.1	Etude paramétrique de la rétention du Ni	69
III.1.1	Etude paramétrique des ions Nickel « Ni²⁺ »	69
III.1.1.1	Courbe d'étalonnage	69
III.1.2	Etude paramétrique de la rétention du Ni par Cu-Ni-Fe	70
III.1.2.1	Effet de la vitesse d'agitation	70
III.1.2.2	Effet de la quantité d'adsorbant	70
III.1.2.3	Effet de la concentration	71
III.1.2.4	Effet de pH	72
III.1.2.5	Effet de la force ionique	72
III.1.2.6	Effet de la température	73

Tableaux Des Matières

III.1.7	III.1.7 Etude thermodynamique	74
III.1.7.1	III.1.7.1 Courbe d'Eyring	74
III.1.7.2	Paramètres thermodynamiques	74
III.1.8	Modélisation des isothermes d'adsorption	75
III.1.8.1	Isotherme d'adsorption	75
III.1.8.1	Linéarisation du modèle de Langmuir	75
III.1.8.1 .2	Isotherme de Freundlich	76
III.1.9	Modèles cinétiques	77
III.1.9.1	Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	77
III.1.9.2	Modèle cinétique de pseudo second-ordre	78
III.2	Etude paramétrique de la rétention de la fuchsine basique	79
	Introduction	79
III.2.1	Courbe d'étalonnage	79
III.2.2	Effet de la vitesse d'agitation	80
III. 2.3	Effet de la quantité d'adsorbant	81
III.2.4	Effet de la concentration	81
III.2.5	Effet de pH	82
III.2.6	Effet de la force ionique	83
III.2.7	Effet de la température	83

Tableaux Des Matières

III.2.8	III.1.7 Etude thermodynamique	84
III.2.8.1	III.1.7.1 Courbe d'Eyring	84
III.2.8.2	Paramètres thermodynamiques	85
III.2.9	Modélisation des isothermes d'adsorption	85
III.2.9.1	Isotherme d'adsorption	85
III.2.9.2	Linéarisation du modèle de Langmuir	86
III.2.9.1 .3	Isotherme de Freundlich	86
III.2.10	Modèles cinétiques	87
III.2.10.1	Modèle cinétique de pseudo premier-ordre	87
III.2.10. 2	Modèle cinétique de pseudo second-ordre	88
	Références bibliographiques	89
	Conclusion générale et perspectives	90

Introduction

générale

Introduction générale

Introduction générale

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

L'utilisation accrue des différents colorants dans de nombreux secteurs industriels (automobile, papeterie, textile, plastique, cosmétiques, alimentation.....) où toutes les gammes de nuances et de familles chimiques sont représentées, entraîne une grande quantité de rejets qui peuvent causer des problèmes environnementaux et de santé.

Afin de diminuer les effets des différents effluents, de nombreuses méthodes et techniques de dépollution sont développées au cours de ces dernières années. Parmi ces techniques, il y a lieu de citer les procédés de précipitation chimique, l'échange d'ions, l'électrolyse, les procédés membranaires et l'adsorption. Divers chercheurs ont ainsi montré qu'une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique avait l'aptitude de fixer des quantités importantes en métaux lourds et en composés organiques à partir de solutions.

Parmi ces matériaux naturels, les HDL qui ont fait l'objet de diverses études pour des applications variées comme l'adsorption. Ces matériaux sont caractérisés par leur capacité d'adsorption et une importante surface spécifique.

L'objectif essentiel de notre travail est de synthétiser une phase HDL et de l'appliquer la rétention de cation Nickel (II) et colorant la fuchsine basique.

Cette étude expérimentale a été menée dans le but de déterminer les conditions optimales d'adsorption de l'ion métallique Ni(II) et en même temps de comparer les valeurs des meilleurs rendements d'adsorption obtenus pour chaque échantillon d'HDL.

Notre travail s'organise en trois parties :

- ✓ Dans la première partie, nous exposons une étude bibliographique sur notre travail, qui est subdivisée en trois chapitres :
 - Chapitre I : Aspects théoriques sur les effluents.
 - Chapitre II : bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires.
 - Chapitre III : Aspects théoriques sur l'adsorption.
- ✓ La seconde partie concerne la partie expérimentale où les réactifs et méthodes d'analyses sont présentés.

Introduction générale

✓ Dans la troisième partie, les résultats et interprétations sont présentés pour chaque cas.

Ce manuscrit est clôturé par une conclusion générale qui résumera l'ensemble de cette étude.

Partie A:
Revue
bibliographique

Partie A:

Chapitre I

Aspects théoriques des effluents

Chapitre I: Aspects théoriques des effluents**Introduction**

Les effluents industriels désignent tous les rejets liquides issus des procédés d'extraction ou de transformation des matières premières en produits industriels [1]. Ces rejets sont hétérogènes, leurs compositions chimiques se changent en fonction du procédé mis en œuvre et spécialement du domaine industriel. Ils regroupent un grand nombre de polluants chimiques de natures différentes: polluants organiques (hydrocarbures, colorants, pesticides...) et inorganiques (métaux lourds, radioéléments, fluorures, phosphore...) à divers degrés de toxicité.

I.1.Les métaux lourds**I.1.1.Généralités sur Les métaux lourds****I.1.1.1.Définition**

Les éléments métalliques sont, sous différentes formes, toujours présents au sein de l'environnement [2]. A l'état de traces, ils sont nécessaires voire indispensables aux êtres vivants. A concentration élevée, en revanche, ils présentent une toxicité plus ou moins forte [3]. La présence de métaux lourds dans l'environnement résulte de causes naturelles et des activités humaines. Elle pose un problème particulier, car les métaux lourds s'accumulent et

Ils ne sont pas biodégradables dans l'environnement [4]. Les métaux lourds constituent un groupe d'éléments très différents. Tous ces éléments peuvent se présenter sous un grand nombre de formes de composés différents. Le Comportement et les risques dépendent fortement des conditions de l'environnement [5]. Certains métaux sont des éléments nutritifs essentiels, d'autres connus comme étant toxiques [6]. Un aspect particulier est que tous les métaux lourds sont naturellement présents dans le sol [7]. Un métal est un élément chimique dont la masse volumique dépasse 5 g/cm³ [8], bon conducteur de chaleur et d'électricité, ayant des bonnes caractéristiques de dureté et de malléabilité, se combinant aisément avec d'autres éléments pour former des alliages utilisés par l'homme depuis l'Antiquité [9]. Dans le milieu aquatique, un métal sera défini comme un élément chimique qui peut Former des liaisons métalliques et perdre des électrons pour former des cations [10]. Ceux-ci sont présents le plus souvent dans l'environnement sous forme de traces : Mercure, Plomb,

Cadmium, Cuivre, Arsenic, Nickel, Zinc, Cobalt, Manganèse. Les plus toxiques d'entre eux sont le Plomb, le Cadmium et le Mercure.

Dans le cadre de la chimie, les métaux lourds sont généralement définis sur la base de leurs propriétés physico-chimiques [11]. En science du sol, il est convenu de parler "d'éléments trace métalliques" qui désignent des composés minéraux présents à très faible Concentration.

En toxicologie, ils peuvent être définis comme des métaux à caractère cumulatif (souvent dans les tissus biologiques) ayant essentiellement des effets très néfastes sur les organismes vivants. En nutrition et en agronomie [12], ils peuvent même être assimilés à des oligo-éléments indispensables à certains organismes, en particulier par leur action catalytique au niveau du métabolisme.

Les métaux lourds présents dans l'eau et dans les sédiments sont absorbés par les plantes et les animaux marins, le dépassement d'une quantité donnée, dans ces espèces, provoque leur accumulation dans les organismes et tout au long de la chaîne alimentaire. Ils peuvent atteindre des concentrations menaçantes la survie de certaines populations naturelles et Présenter des dangers pour le consommateur de produits marins du fait de leur possibilité de Concentration dans les espèces marines [13], de leur élimination difficile et de leur large répartition dans le milieu aquatique.

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

Figure 1: Classification périodique des éléments.

I.1.1.2.Sources

Les métaux lourds peuvent provenir de plusieurs sources d'origine naturelles ou anthropiques.

a. Sources naturelles

- Activité volcanique.
- Altération des continents.
- Incendies de forêts.

b. Sources anthropogènes

Parmi les sources anthropiques de métaux lourds, nous pouvons signaler :

- l'activité minière.
- l'industrie métallurgique et sidérurgique [14].
- les engrais et pesticides appliqués dans la culture des sols.
- les incinérateurs et cendres d'incinération des déchets.
- les déchets médicaux.
- Les décharges de déchets ménagers
- les déchetteries de villes.
- les émissions des usines et moteur à explosion.
- les effluents des égouts et boues d'épuration.
- Effluents industriels (production de peintures, tannerie, pesticides, insecticides).
- Electrolyse.
- Activités pétrochimiques.
- Les transports
- L'agriculture
- Corrosion des canalisations

Le tableau ci-dessous présent quelques exemples de sources industrielles et agricoles d'où peuvent provenir les métaux présents dans l'environnement.

Tableau1: Sources industrielles et agricoles des métaux présents dans l'environnement

[15].

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

I.1.1.3. Propriétés physico-chimique des métaux lourds

Un métal est une matière, issue le plus souvent d'un minerai ou d'un autre métal, dotée d'un éclat particulier, bon conducteur de chaleur et d'électricité. On retrouve, dans la bibliographie, l'appellation de « métal pesant » [15].

Quarante et un métaux correspondent à cette définition générale auxquels il faut ajouter cinq metalloïdes. La figure 2 ci-après montre les principaux métaux lourds avec leurs températures de fusion, températures d'ébullition et leurs densités.

26 2750 1535 7,86 Fe Fer	55,847	27 2870 1495 8,9 Co Cobalt	58,933	28 2732 1453 8,9 Ni Nickel	58,71	29 2567 1083 8,96 Cu Cuivre	63,54	30 906 419,5 7,14 Zn Zinc	65,37
44 4900 2360 12,44 Ru Ruthénium	101,07	45 3727 1966 12,41 Rh Rhodium	102,91	46 2970 1554 12 Pd Palladium	106,4	47 2212 961,8 10,5 Ag Argent	107,87	48 765 320,9 8,65 Cd Cadmium	112,41
76 5027 3045 22,57 Os Osmium	190,2	77 4527 2410 22,42 Ir Iridium	192,2	78 3827 1772 21,45 Pt Platine	195,09	79 2807 1064,3 19,3 Au Or	196,97	80 356 -38,7 13,54 Hg Mercure	200,59

Figure2: Les principaux métaux lourds.

I.1.1.4.Toxicité

Chaque année, des millions de tonnes de métaux « en trace » sont extraits du sol et ensuite dispersés dans la biosphère [16]. La circulation croissante des métaux toxiques à travers les sols, l'eau et l'atmosphère, et leur passage inévitable dans la chaîne alimentaire humaine, constituent un problème qui entraîne des risques de santé inconnus pour les générations futures.

Les champs, les forêts, l'eau et la biodiversité sont les éléments fondamentaux du paysage rural. Ils font l'objet de nombreuses études agraires, écologiques, biologiques et hydrologiques. La plus grande partie du paysage rural est constituée de cultures arables, soumises à de nombreux traitements techniques agricoles et agrochimiques, qui forment la couche supérieure du sol [17]. Les métaux lourds font partie des éléments toxiques pour la santé qui passent des champs vers les eaux des écosystèmes. On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques, et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb) [18].

On pensait jusqu'alors que les engrais minéraux et les composés chimiques utilisés pour la protection des plantes étaient source d'oligo-éléments de corps simples dans les terres, particulièrement à la surface des sols. Des doses élevées d'engrais au phosphore ont enrichi le sol en cadmium. L'utilisation à long terme de certains composés chimiques pour la protection

des plantes a mène a l augmentation des quantités de cuivre, de mercure, de cadmium et de plomb dans les sols [19].

Le risque sur la santé humaine est d'abord associé aux propriétés des métaux lourds à polluer les eaux, l'atmosphère, les aliments et les sols. Et dépendent également de l'état chimique de leur forme, de leur concentration, du contexte environnemental, de la possibilité de passage dans la chaîne du vivant. Quelques métaux lourds, comme Zn, Cu, Mn et Fe, sont indispensables à la croissance et au bien-être des organismes vivants [20].

On peut néanmoins s'attendre à ce qu'ils aient des effets toxiques quand les organismes sont exposés à des niveaux de concentration supérieurs à ceux qu'ils requièrent normalement.

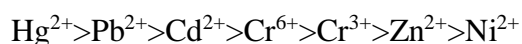
D'autres éléments, comme Pb, Hg et Cd, ne sont pas indispensables aux activités métaboliques et manifestent des propriétés toxiques. Le tableau suivant montre les principaux effets des métaux lourds sur la santé.

Tableau2: Principaux effets des métaux lourds [21].

Eléments	Effet sur la santé
As	Toxique, possible cancérigène
Cd	Hypertension, dommage sur le foie
Cr	Cancérigène sous forme de Cr (VI)
Cu	Peu toxique envers les animaux, toxique envers les plantes et les algues à des niveaux modérés
Hg	Toxicité chronique et aigue
Ni	Allergies de peau, maladie respiratoires possible cancérigène
Pb	Toxique
Se	Essentielle à faible doses, toxique à doses élevées
Zn	Toxique pour les végétaux à fortes teneurs

Partie A: Chapitre Aspects théoriques des effluents

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



Les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- Ils sont non dégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

Le tableau 3 donne une idée de l'étendue du problème [22]

Tableau3: Emission anthropogène de quelques métaux lourds dans L'environnement (milliers de tonne/an).

	A s	C d	C r	C u	H g	Ni	P b	Z n
r Ai	18	7, 6	31	35	3, 6	56	33 2	13 2
au E	41	9, 4	14 2	12	4, 6	11 3	13 8	22 6
ol S	82	22	90 6	95 4	8, 3	32 5	79 6	13 72
otal T	41 1	39	10 69	10 01	16 ,5	49 4	12 66	17 30

Le tableau 4 présente les normes de rejet d'effluents, à titre indicatif, par rapport aux métaux lourds en Algérie.

Tableau4: Normes de rejets d'effluent en Algérie

Métal	Concentration (mg.L ⁻¹)
Al	3
Cd	0,2
Cr (total)	0,5
Fe	3
Mg	1
Hg	0,01
Ni	0,5
Pb	0,5
Cu	0,5
Zn	3

I.1.2.Le nickel

I.1.2.1.Historique

Le nickel est aujourd'hui utilisé pour la confection de monnaie et en alliage dans l'industrie. Le nickel est plus dur et plus tenace que le fer, a été isolé en 1751 à partir d'arséniures de nickel Et fréquemment associé au cobalt dans les dépôts miniers, il est particulièrement apprécié pour les alliages qu'il forme. Longtemps confondu avec l'argent ou le cuivre. L'utilisation du nickel est très ancienne, attestée jusque 3500 av. J.-C. Des bronzes trouvés en Syrie possèdent une teneur en nickel jusqu'à 2 %. D'anciens

manuscrits chinois suggèrent que « le cuivre blanc » était utilisé en Chine entre le XVIII^e et le XV^e siècle av. J.-C.

I.1.2.2. Description générale

Le nickel « Ni » est un métal blanc, brillant et dur présent en faible quantité dans la croûte Terrestre, surtout sous forme de minerais sulfurés, oxydés et silicatés. Il est couramment utilisé pour fabriquer des alliages de métaux solides et durables (aluminium, cuivre et fer). Il est retrouvé dans de nombreux objets courants comme les casseroles inoxydables, les piles Rechargeables, les batteries nickel-cadmium.



Figure3: Le nickel.

I.1.2.3. Origine du nickel

Le nickel (Ni) est un métal qui a un poids atomique de 58,71 g.mole⁻¹. Sa concentration moyenne dans la croûte terrestre est estimée à 60-90 mg/kg mais sa présence est relativement faible dans les roches acides et fortes dans les roches basiques et les roches ultrabasiques.

Le nickel a un rayon ionique et une électronégativité égaux à ceux du cobalt, du fer et du magnésium et peut donc se substituer à ces éléments dans divers minéraux. Les sulfures sont particulièrement importants du point de vue commercial, les principaux producteurs européens étant la Norvège, la Finlande, la République démocratique allemande, l'Albanie et la Grèce. Des détails supplémentaires sur la géochimie et la chimie du nickel ont été publiés par Nriagu (1980) et par le National Research Council of Canada (1981).

I.1.2.4. Propriétés

Le nickel est un métal blanc argenté, parfois légèrement grisâtre. Classé comme un métal de transition, c'est un corps solide assez dur, le plus dur des métaux après le chrome, tenace, ductile, malléable.

Le nickel est bon conducteur de la chaleur et de l'électricité et stable à l'air et à l'eau ne s'oxyde pas facilement à l'air humide et à l'air froid, l'oxydation existe à l'air très chaud, et d'autant plus importante avec la température croissante.

Le métal nickel pulvérulent est un super-adsorbant de molécules gazeuses, Les "mousses de nickel", mises au point au cours des années 1980, ont révolutionné la catalyse, notamment en hydrogénation, de même que l'électrochimie.

Le tableau suivant résume les propriétés du nickel.

Tableau5 : Propriétés du nickel physicochimique

Nom	Nickel
Symbole	Ni
Numéro atomique	28
Groupe, période et bloc	10,4, d
Série chimique	Métaux de transition
Masse volumique (g.cm⁻³)	8,902
Volume molaire (m³.mole⁻¹)	6,59×10 ⁻⁶
Densité	8,9
Dureté	4
Masse atomique (g.mole⁻¹)	58,71
Rayon atomique (pm)	135 (149)
Rayon covalence (pm)	124 ± 4

Configuration électronique	[Ar] 3d ⁹ 4s ¹
Electrons par niveau d'énergie	2, 8, 16, 2
Structure cristalline	Cubique à faces centrées
Etats d'oxydation	+II, +I
Electronégativité (Pauling)	1,91
Etat ordinaire	Solide
Solubilité	Insoluble dans l'eau (1,13 mg/L à 37 °C) et dans les solvants organiques. Se dissout lentement dans les acides forts.
Pression de vapeur	133 Pa à 1810 °C
Température de fusion (K)	1455 °C
Température d'ébullition (K)	2730 °C
Chaleur massique (J.kg⁻¹.K⁻¹)	440
Conductivité thermique (W.m⁻¹.K⁻¹)	90,7
Conductivité électrique (S.m⁻¹)	14,3×10 ⁶
Isotopes	⁵⁶ Ni, ⁵⁸ Ni, ⁵⁹ Ni, ⁶⁰ Ni, ⁶¹ Ni, ⁶² Ni, ⁶³ Ni, ⁶⁴ Ni

I.1.2.5.Application

- Production d'aciers inoxydables et d'autres aciers spéciaux, la présence de nickel dans ces produits améliorant leurs propriétés mécaniques et leur résistance à la corrosion et à la chaleur.
- Préparation d'alliages non ferreux (avec le cuivre, le chrome, l'aluminium, le molybdène...), notamment pour la fabrication de pièces de monnaie, d'outils, de pièces pour l'industrie aérospatiale et d'ustensiles de cuisine et de ménage.
- Revêtement électrolytique des métaux (nickelage).
- Catalyse en chimie organique (hydrogénation d'huiles et de graisses, désulfuration de produits pétroliers, polymérisation ou décomposition d'hydrocarbures, réduction d'oxydes d'azote).
- Fabrication de :
 - ✓ noyaux magnétiques (aimants, ferrite).
 - ✓ batteries alcalines Nickel-Cadmium.
 - ✓ pigments minéraux pour émaux et céramiques.

Le nickel à usage métallurgique est fourni soit sous forme massive de nickel pur (cathodes, billes), soit sous forme massive de ferronickel (25 à 35 % de nickel), soit encore sous forme d'oxyde de nickel brut.

I.1.2.6.Toxicité

I.1.2.6.1. Effet sur la santé

Le corps humain contiendrait moins de 500 microgrammes (μg) de nickel. Cet oligo-élément semble très sélectif, il joue un rôle au niveau pulmonaire. Mais sa présence excessive est nocive.

Le Centre international de recherche sur le cancer classe le nickel dans les substances possiblement cancérigènes pour l'homme. L'exposition chronique au nickel est un facteur de risque du cancer du poumon [23].

L'intoxication aiguë est responsable par inhalation (poussières de nickel) de troubles respiratoires à type de détresse respiratoire, par ingestion (sels solubles) de troubles essentiellement digestifs et neurologiques, les deux pouvant conduire au décès. Les intoxications aiguës les plus graves sont décrites avec le tétracarbonyle de nickel, se

caractérisant par des effets précoces respiratoires et neurologiques suivis d'une amélioration puis d'effets différés. Certains composés solubles du nickel sont irritants pour la peau. Le nickel est un sensibilisant cutané (eczéma) et à moindre mesure respiratoire (rhinite, asthme). L'inhalation répétée provoque des atteintes respiratoires (bronchite chronique, altération des fonctions respiratoires). Des atteintes rénales tubulaires ont également été décrites. Le nickel et ses composés présentent des résultats disparates dans les études de génotoxicité, ils provoquent néanmoins un risque accru de cancers des cavités nasales et des poumons. Quelques études rapportent une association entre des troubles du développement fœtal et une exposition au nickel chez la mère, mais les données restent limitées. Les études des effets potentiels du nickel sur la fertilité ne permettent pas de conclure.

I.1.2.6.2.Effet sur l'environnement

La présence conséquente de nickel d'origine naturelle est toxique : c'est le cas sur les sols ultramafiques. Les sols contaminés massivement par le nickel deviennent stériles et la végétation rare, mises à part quelques rares espèces végétales à grande résistance. Il existe ainsi des plantes hyper-accumulatrices, comme l'Alyssum murale, qui peut récupérer à la terre souillée 120 kg/ha [24]. En très faible quantité et sous des formes assimilables par l'organisme, le nickel est considéré comme un oligo-élément pour les animaux, également indispensable à la croissance des plantes.

Ses effets écotoxiques sont peu étudiés, bien que ce métal présente une forte affinité pour les ligands organiques comportant une fonction thiol (SH-) [25], ce qui explique que sa toxicité est diminuée en présence de ligands [26]. Elle l'est aussi en présence de carbone organique dissous (COD) [26] et de matières en suspension (MES) [26].

Son écotoxicité est aussi modulée par le pH du milieu, la présence d'autres métaux ou polluants (qui peuvent avoir des effets synergiques ou non) et selon le mode et la voie d'exposition (nourriture, eau, sédiment), dont chez les mollusques aquatiques [26], qui le bioconcentrent (de 1 à quelques dizaines de $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$) [25]. Chez les escargots aquatiques d'eau douce *Hyalena azteca* et *Lymnaea stagnalis*, le nickel se montre le moins toxique pour l'animal quand il n'est présent que dans l'eau. Il est plus toxique pour l'escargot dans le sédiment et le plus toxique quand il est présent comme contaminant à la fois dans les 3 compartiments (eau, sédiment et nourriture).

Chez l'huître, le développement larvaire est perturbé à 349 $\mu\text{g/L}$ de sulfate de nickel et à 891 $\mu\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$ chez la moule qui y semble donc moins sensible [25]. Les moules d'eau douce (p.ex. : moule zébrée) peuvent aussi en accumuler une quantité considérable dans leur coquille.

I.1.3.Les colorants

I.1.3.1.Généralités sur Les colorants

a. Définition

Un colorant est une matière colorée par elle-même, capable de se fixer sur un support. La coloration plus ou moins intense des différentes substances est liée à leur constitution chimique. En fait, un colorant est un corps susceptible d'absorber certaines radiations lumineuses et de réfléchir alors les couleurs complémentaires. Ce sont des composés organiques comportant dans leurs molécules trois groupes essentiels : le chromophore, l'auxochrome et la matrice.

Le site actif du colorant est le chromophore, il peut se résumer à la localisation spatiale des atomes absorbant l'énergie lumineuse. Le chromophore est constitué de groupes d'atomes dont les plus classiques sont le nitro ($-\text{NO}_2$), le diazo ($-\text{N}=\text{N}-$), le nitroso ($-\text{N}=\text{O}$), le thiocarbonyl ($-\text{C}=\text{S}$), le carbonyl ($-\text{C}=\text{O}$), ainsi que les alcènes ($-\text{C}=\text{C}-$). L'absorption des ondes électromagnétiques par le chromophore est due à l'excitation des électrons d'une molécule. La molécule qui les contient devient chromogène. La molécule chromogène n'a des possibilités tinctoriales que par l'adjonction d'autres groupements d'atomes appelés «auxochromes». Ces groupes auxochromes permettent la fixation des colorants et peuvent modifier la couleur du colorant. Ils peuvent être acides (COOH , SO_3 , OH) ou basiques (NH_2 , NHR , NR_2). Le reste des atomes de la molécule correspond à la matrice, la troisième partie du colorant [27].

I.1.3.2.Colorant étudié « La fuchsine basique »

Dans ce travail, nous nous sommes intéressés à l'étude du colorant fuchsine (Violet de base 14). C'est un dérivé de colorant triphénylméthane.

I.1.3.2.1 Historique

a. Description générale

La fuchsine est un colorant rouge violacé surtout utilisé en microbiologie et en histologie. Ce composé intervient dans la coloration de Gram, mais aussi dans les milieux de culture bactériens. Dans un tout autre domaine, la fuchsine est aussi utilisée pour faire des tracés à la peau (aussi appelés « tatouages ») persistants notamment en radiothérapie externe.

François-Emmanuel Verguin déposa le 8 avril 1859 un brevet pour cette substance qu'il avait réussi à synthétiser, et le vendit la même année à la société Renard Frères qui la mit sur le marché sous le nom commercial de magenta, tandis que d'autres producteurs la nommaient « fuchsine » évoquant la couleur des fleurs de fuchsia [28]

Un certain nombre de colorants présente un caractère toxique sur le milieu aquatique provoquant la destruction directe des communautés aquatiques. La fuchsine, en concentration supérieure à 1 mg/L, exerce un effet de ralentissement sur l'activité vitale des algues [29, 30, 31].

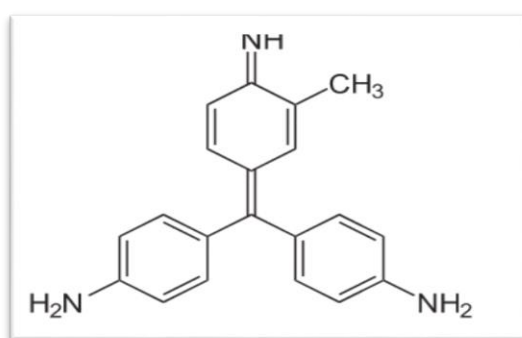


Schéma1: Structure chimique de la fuchsine basique.

I.1.3.2.2 Les types de la fuchsine

On distingue deux types de la fuchsine :

1. Néo-fuchsine basique

Elle est utilisée dans la fuchsine de Ziehl (coloration de Gram, coloration de Ziehl-Neelsen) ou la fuchsine de Kinyoun (coloration de Kinyoun). Sa structure est présentée dans le Schéma 2.

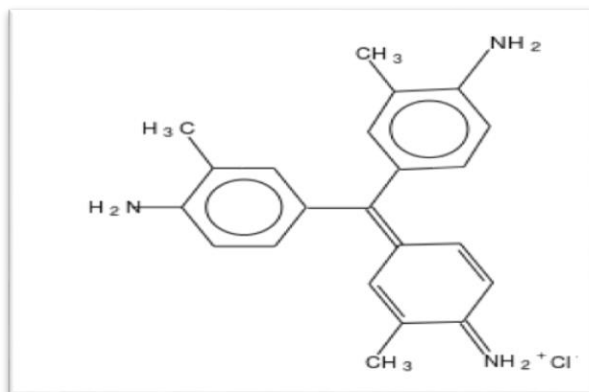


Schéma2 : Structure chimique de la néo-fuchsine basique.

Tableau6: Composition de la néo-fuchsine basique.

Composition de la fuchsine de Ziehl		Composition de la fuchsine de Kinyoun	
Fuchsine basique	10 g	Fuchsine basique	33.3 g
Phénol	50 g	Phénol	66.6 g
Éthanol	100 mL	Éthanol	166 mL
Eau distillée	1 L	Eau distillée	1 L

2. Fuchsines acides

Elles sont incolores. En effet, ce sont des leucodérivés (c'est-à-dire des dérivés blancs) de la fuchsine basique obtenue par réaction avec cette dernière et de l'oxyde de soufre. Elles prennent une coloration rose en cas de réduction. Exemples d'utilisation :

- la réaction de Schiff pour mettre en évidence les aldéhydes.
- la coloration à l'acide périodique utilisée en histologie utilisant le même principe.

Tableau7: Fiche technique de la fuchsine

Nom	Violet de base 14	
Synonymes	La Fuchsine basique ; C.I. 42510 ; MAGENTA, FUCHSINE	
Marque	XCWY	
Formule moléculaire	C ₂₀ H ₂₀ N ₃ .HCl	
Masse molaire	337,86 g/mol	
Numéro de Registre CAS	632-99-5	
EINECS	211-189-6	
pH	5.6	
Propriétés	Point de fusion	250 °C
	Point d'éclair	200 °C
	Solubilité dans l'eau	4 g/L (25 ° c)

I.1.3.2.3 Application

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un secteur capital de la chimie. Les colorants ont pour but d'améliorer l'aspect des produits mis en marché, ils sont employés pour la teinture des fibres textiles, fourrure, cuir (textiles à usage vestimentaires, de décoration, du bâtiment, du transport, textiles à usage médicale...), que l'industrie de textile reste l'un des principaux secteurs d'utilisation (la gamme produite est complète, unique et identifiable). Les supports naturels (soie, coton, laine) valorisent admirablement ces colorants et offrent aux coloristes un vaste champ de possibilités) [32]. Ils servent aussi à préparer des peintures, des vernis et trouvent un emploi comme additifs de produits alimentaires (Une alimentation sans additifs est désormais inconcevable. Les aliments à l'état brut paraîtraient aux yeux des consommateurs comme « moins bons ». La couleur, l'aspect de la nourriture ont une influence psychologique sur le goût perçu des aliments) [33].

Ils sont utilisés aussi dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (colorations des préparations microscopiques), les indicateurs colorés de pH, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, anti malariques, etc.). Dans le domaine de

l'industrie de peinture et des bâtiments, les colorants sont utilisés pour toutes les techniques de la peinture ainsi que pour la préparation des couleurs à la chaux pour les précolorations et enduits sur bâtiments.

Les colorants sont utilisés aussi dans le domaine de l'impression des papiers peints, la teinture du papier et du parchemin ainsi que la préparation des encres pour but d'améliorer et optimiser le colorant imprimé. Les pigments et colorants sont parmi les constituants les plus importants de l'encre, puisqu'ils lui confèrent ses caractéristiques optiques. Ce sont eux qui portent le message, créent le décor, apportent la couleur, le brillant, etc. La plupart des pigments utilisés aujourd'hui dans les encres d'imprimerie sont des pigments organiques de synthèse. Les pigments sont sélectionnés suivant leurs propriétés et leur prix, qui peut représenter jusqu'à 65 % du prix « matière » de l'encre [34].

I.1.3.2.1 Toxicité

a. Effet sur la santé

Les effets toxicologiques de la fuchsine basique sont plus dangereux, que ce soit du point de vue de l'écologie ou de la santé humaine ; comme les triphénylméthanes ont une nature cancérigène, elle peut causer une toxicité aiguë par voie orale qui est estimée à plus de 2000 mg/kg. En cas d'ingestion, elle peut causer des brûlures graves de la bouche et de la gorge, ainsi que des risques de perforation de l'œsophage et de l'estomac.

Une toxicité aiguë par inhalation estimée à plus de 20 mg/l pendant 4 h; vapeur, a des conséquences possibles : irritation des muqueuses, toux, insuffisance respiratoire, lésions des voies respiratoires. Toxicité aiguë par voie cutanée estimée à plus de 2000 mg/kg pouvant entraîner une irritation de la peau, Irritation des yeux : le mélange provoque de graves lésions oculaires, danger de perte de la vue dans la plupart des cas.

b. Effet sur l'environnement

Les rajouts des déchets de colorants provenant d'usines dans les océans et dans la mer ont provoqué une perturbation ; un impact sur l'écosystème, la fuchsine est facilement dégradable de manière à provoquer une toxicité pour les poissons et pour les organismes aquatiques.

Conclusion

En raison de la toxicité des polluants organiques et inorganiques et leurs impacts sur l'environnement, plusieurs techniques performantes ont été investies afin de les éliminer.

Partie A:

Chapitre II

Bibliographie sur les

Hydroxydes doubles

lamellaires

Chapitre II: bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

Introduction

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom d'hydroxydes doubles lamellaires (**HDLs**), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [35]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [36]

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents, et d'interfeuillets d'anions hydratés [37] (Voir Figure4).

Dans ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires pour justifier le travail que nous avons entrepris.

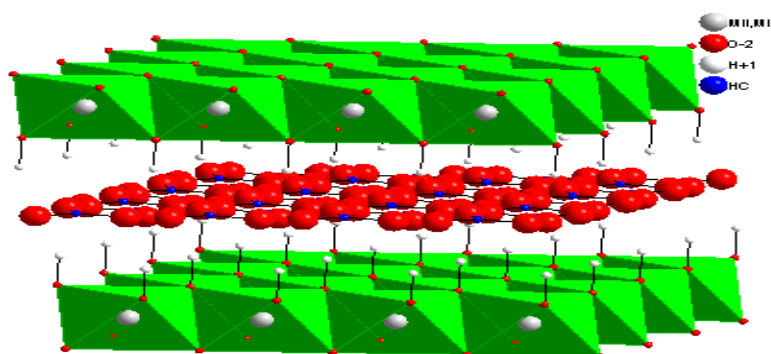


Figure4: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire

II.1 Historique de la découverte des HDLs

Les hydroxydes doubles lamellaires, également appelés argiles anioniques [38,39] sont connus depuis plus de 160 ans avec la découverte de l'hydrotalcite en 1842 par le minéralogiste **Hochstetter** [40], Elle se présente dans la nature avec une couleur blanche nacréée sous la forme de plaques lamellaires et / ou de masses fibreuses.

La stœchiométrie de l'hydrotalcite, $[Mg_6Al_2(OH)_{16}] [CO_3 \cdot 4H_2O]$ a été correctement déterminée pour la première fois en 1915 par **Manasse** [41]. En 1935, **Feitknecht** a été le

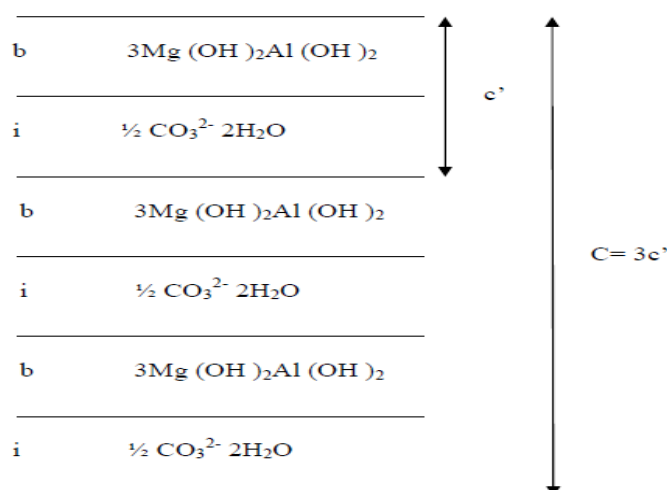
Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

premier chercheur qui a synthétisé cette substance. Au début, il a préparé de petites quantités d'hydrotalcite, en faisant réagir des sels métalliques aqueux dilués avec une base [38]. En revanche, ce n'est qu'à partir des années 1960 que la structure des hydroxydes doubles lamellaires a été décrite par **Almann** [42] et **Taylor** [43, 44].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné l'aspect synthèse de ce produit, tout en étudiant ses caractéristiques structurales, et en déterminant les paramètres de la maille hexagonale, $a = b = 3.1\text{Å}$ et $C = 3c' = 23.4\text{Å}$, c' : étant l'épaisseur d'une couche constituée d'un feuillet et d'un espace interfeuillet (voir Figure 5). Les plus connus sont **Mortland et al** [45] **Brindley et al** [46] et en particulier **Miyata et al** [47-49]. En ce qui concerne les propriétés générales de ce type de matériaux, elles ont été examinées en particulier par **Miyata et al** [50, 51, 52, 53].

II.2.Description structurale et application des hydroxydes doubles lamellaires

Depuis la fin des années soixante, les hydroxydes doubles lamellaires font l'objet d'un intérêt croissant en raison de leurs propriétés d'échange anionique, leurs propriétés magnétiques et électrochimiques, leurs utilisation en catalyse hétérogène et leurs applications pharmaceutiques [39]. C'est pour quoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouveaux composés et de la mise en œuvre de nouvelles méthodes de préparation.



b = feuillet de pseudo-brucite.
i = espace interfeuillet.

Figure 5: Représentation schématique de l'Hydrotalcite

II.2.1.Description structurale des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3)_4 \cdot 4H_2O$, sont des composés solides formés d'un empilement de feuillets contenant des cations métalliques entre lesquels peuvent s'intercaler des espèces anioniques et des molécules d'eau. Leur structure est basée sur celle de la brucite $Mg(OH)_2$, dans laquelle une partie des ions divalents est aléatoirement substituée par des ions trivalents, [37] conférant ainsi au plan d'octaèdres un excès de charge positive.

Afin d'assurer la neutralité électrique globale, cet excédent de charge est compensé par les charges négatives d'anions intercalés dans les interfeuillets.

Des molécules d'eau sont également présentes dans ces espaces interlamellaires [54,55], dont le nombre dépend des conditions de température et d'hygrométrie du milieu [56].

Les feuillets cationiques sont composés d'octaèdres de type $M(OH)_6$, où M est un cation divalent ou trivalent qui sont liés entre eux par les arrêtes de façon coplanaire, à l'origine de la structure en feuillets. Dans ce cas, la cohésion de la structure résulte, d'une part des interactions électrostatiques entre les feuillets métalliques, oxygène et anions et d'autre part d'un réseau de liaisons hydrogène s'établissant entre les molécules d'eau, les anions interlamellaires et les groupements hydroxyles des feuillets.

Dans le cas d'une composition à deux cations métalliques, on définit le composé d'hydroxyde double lamellaire, par la formule suivante : $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+} [A_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$, où M^{II} et M^{III} sont respectivement les cations di et trivalents du feuillet et A est l'espèce anionique interfoliaire [57]. Pour les composés naturels, le rapport M^{II}/M^{III} est généralement proche de 3, et on trouve $x = [M^{III}] / ([M^{III}] + [M^{II}])$, taux de métal trivalent, de l'ordre de 0,25. Dans les matériaux synthétiques, les proportions relatives des cations di et trivalents peuvent varier et x prend généralement des valeurs comprises entre 0,20 et 0,33 [58, 59].

Cette formulation fait apparaître la structure des phases hydroxydes doubles lamellaires, constituée de deux parties bien distinctes : le feuillet $[M_{1-x}^{II} M_x^{III} (OH)_2]^{x+}$ et l'interfeuillet $[X_{x/m}^{m-} \cdot nH_2O]^{x-}$, et montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

composés avec des stœchiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de deux anions différents.

La Figure 06, montre une structure schématique d'un hydroxyde double lamellaire.

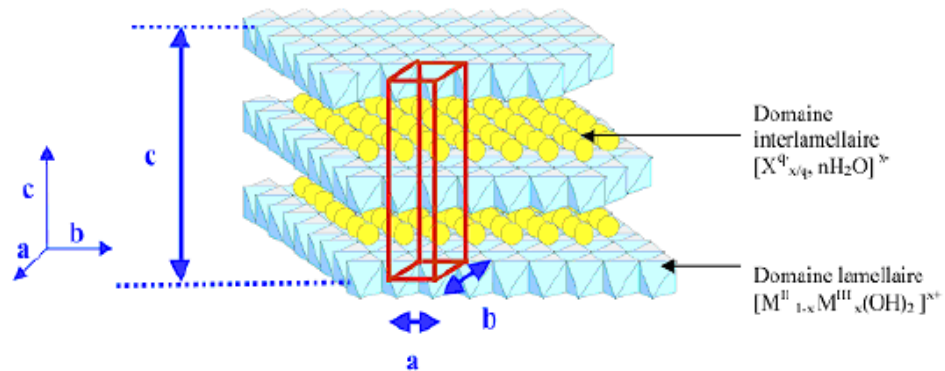


Figure6: Structure générale d'un HDL, Avec a : distance Métal-Métal, b : distance Métal-Oxygène, c : 3 fois la distance inter feuillet [60]

Ces composés ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitation, ainsi que la nature de l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet.

II.2.1.1.Composition des feuillets : nature de M^{II} et M^{III}

Les hydroxydes doubles lamellaires diffèrent par leur composition chimique d'où on trouve un nombre important de composés en raison des différentes associations possibles entre les ions di- et trivalents occupant d'une façon aléatoire les centres d'octaèdres $M(OH)_6$ qui sont liés par des arêtes et formant ainsi une chaîne de feuillet infinie.

Les composés les plus couramment synthétisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'Hydrotalcite naturelle. Cependant, les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'un hydroxyde double lamellaire.

Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite.

Parmi ces métaux qui peuvent être associés : Zn^{2+} , Ni^{+2} , Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ca^{2+} et, Cr^{3+} , Mn^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{+3} [61]

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

La Figure 7, présenté ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type hydroxyde double lamellaire, comme recensés dans la littérature.

H	Layers : $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}$																He
Li	Be	M ²⁺ M ³⁺ M ³⁺ M ³⁺										B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	Ac	Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu	
			Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr	

Figure7: Combinaisons possibles entre cations métalliques pour la constitution du feuillet hydroxyde double lamellaire [62]

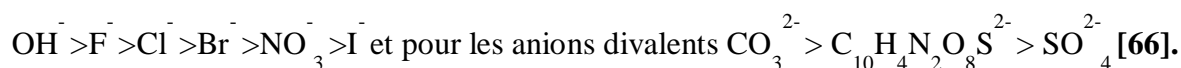
II.2.1.2.Composition et description du domaine interlamellaire

Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie en raison des liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, et faibles pour la cohésion entre les feuillets.

Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'espèces chimiques, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau [63, 64, 65].

Il est possible d'intercaler des molécules organiques chargées négativement dans les HDL, soit par une réaction d'échange, soit par une réaction de coprécipitation en présence de l'anion organique à intercaler sous atmosphère inerte (N_2) afin d'éviter l'intercalation de carbonates.

L'affinité des anions monovalents pour les feuillets HDL varie dans le sens



Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide ; on peut donc dire que, généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [36]. L'espace interfeuille est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions et la littérature rapporte l'intercalation d'une grande variété d'espèces anioniques dans l'espace interfeuillets

- Anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , NO_3^- ...
- Cyanocomplexes: $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$...
- Oxométalates: Chromate, Vanadate,...
- Anions organiques ou polymère : Sulfonate, Acides adipique, Oxalique,...

De façon générale, l'épaisseur de l'espace inter feuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets. Dans le cas des anions avec des chaînes n-alkyles, la distance interfeuillets varie généralement de façon linéaire avec le nombre de carbones de la chaîne [61, 67, 68, 69, 70, 71].

Plusieurs types d'arrangement des chaînes n-alkyles sont possibles : arrangement en monocouche ou arrangement en bicouche (Voir Figure 8)

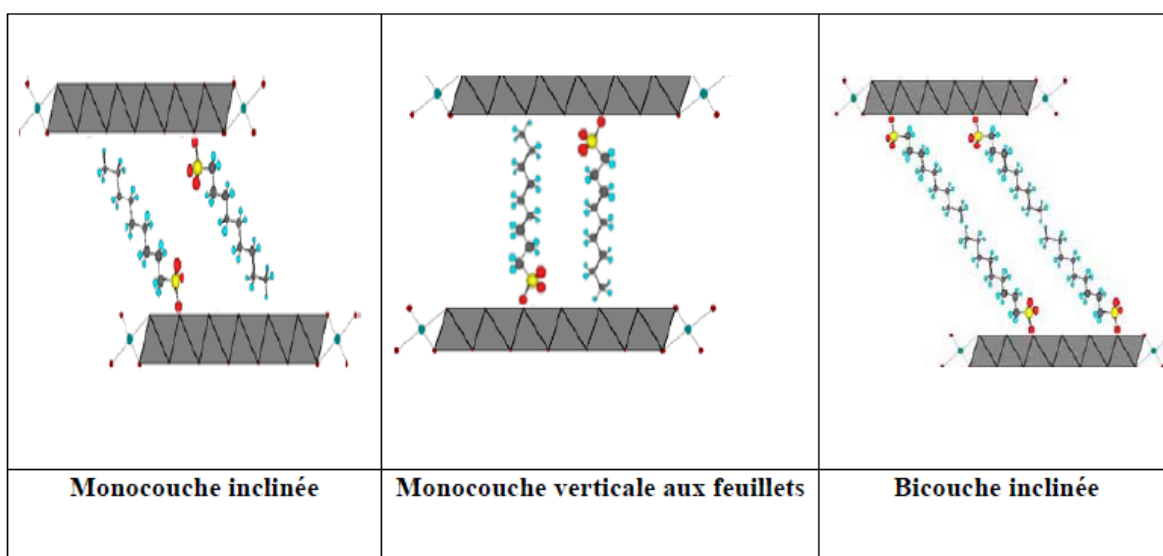


Figure8: Différents types d'arrangement des chaînes alkyles dans l'espace interfeuillets des Hydroxydes doubles lamellaires [72]

II.2.2.Différentes applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires tels qu'ils sont ou après décomposition thermique, constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques et physicochimiques uniques (composition variée, synthèse facile, faible coût, faible toxicité, surface spécifique élevée,...), ce qui leur confère des potentialités d'application larges et diverses. 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 [73, 74, 75, 76]

(Voir Figure 8), parmi lesquels on peut citer :

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 [36].

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) [78].

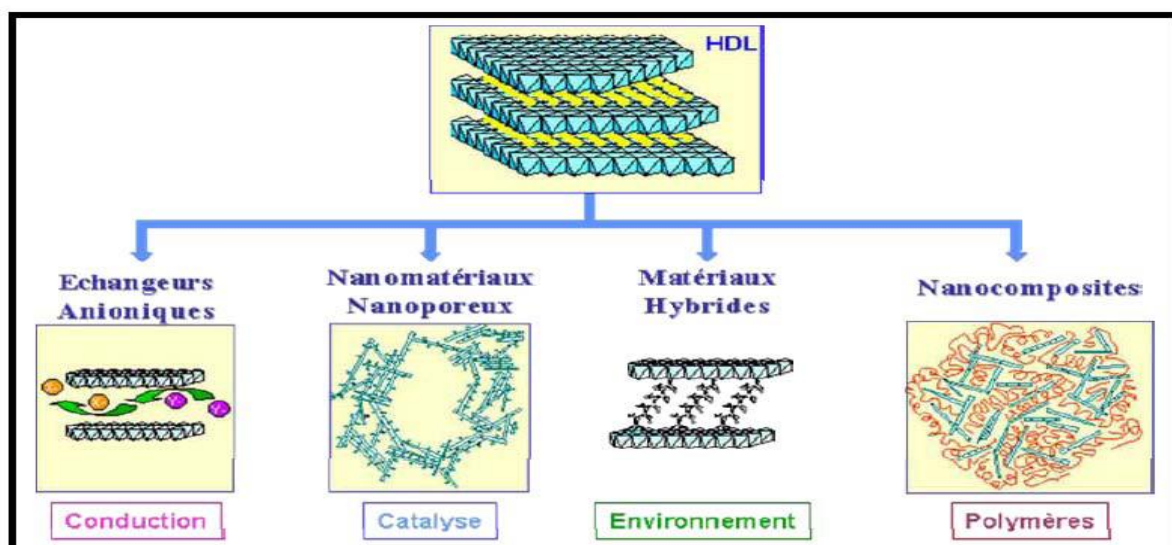


Figure9: Les différents domaines d'application des HDLs [77]

Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de $100-200 \text{ m}^2/\text{g}$ et résultent de la présence de mésopores intercristallites.

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les hydroxydes doubles lamellaires en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux [79, 80, 81,82], par exemple leur utilisation comme catalyseurs dans des réactions organiques telles que la polymérisation et la condensation aldolique [83, 84].

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 [83, 84, 85].

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [86].

2. Applications environnementales

Les hydroxydes doubles lamellaires 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 [87, 88].

Cette aptitude à piéger des anions trouve son application dans le domaine de la dépollution des sols ou des eaux.

De même les produits issus de leur calcination sont aussi susceptibles de piéger des anions organiques ou inorganiques par l'intermédiaire de réactions d'échange ionique et de reconstruction [89, 90, 91, 92].

L'efficacité de ces composés dans le traitement des eaux polluées par des anions nitrates, phosphates ou chromates a déjà été démontrée [93, 94], ainsi que le piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA82 etc....) [95] et de même pour la sorption du Ni sur le minéral pyrophyllite [96].

Dans une autre étude, **Seida et al, 2000** démontrent l'efficacité des hydroxydes doubles lamellaires riches en fer pour l'élimination de la substance humique [97].

3. Applications médicales

Grace à leurs propriétés acido-basiques, les hydroxydes doubles lamellaires, sont utilisés comme médicament pour le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique [98], et pour

lutter contre les ulcères. Par exemple l'hydrotalcite $MgAlCO_3$ est utilisée comme agent antiacide, en ramenant le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6 après une administration par voie orale [99]. De même la phase [Mg-Al, Fe] s'avère très efficace pour la prévention et le traitement des maladies associées à des déficiences en fer [49, 100, 101].

4. Applications biochimiques

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire [102].

Afin de leur permettre d'acquérir une stabilité vis-à-vis de la lumière, de la chaleur, les vitamines A, C et E sont intercalés dans des hydroxydes doubles lamellaires à base de Zn-Al par la méthode de coprécipitation [65].

5. Application pour l'immobilisation d'enzymes

Les hydroxydes doubles lamellaires sont également très intéressants comme matrices d'immobilisation d'enzymes [103, 104,105].

Ils apparaissent comme des matériaux uniques pour cette application qui présentent dans la majorité des cas des points isoélectriques bas et des charges de surfaces globalement négatives. Comme le montre la Figure 9, différents procédés sont décrits dans la littérature pour la préparation des nanohybrides Enz-HDL en fonction des matrices HDL, des enzymes et de leur application [106].

Le principe consiste à l'immobilisation d'une grande quantité d'enzyme avec le maintien de son intégralité structurale et donc de son activité et de permettre la diffusion du substrat de l'enzyme. La versatilité de propriétés acido-basiques, dépendante du couple M^{II}/M^{III} , permet de choisir la matrice d'immobilisation la mieux adaptée au pH d'activité optimum de l'enzyme. Ces différentes méthodes d'immobilisation peuvent être résumées comme étant :

1. L'adsorption des biomolécules à la surface des plaquettes d'hydroxyde double lamellaire du type ZnAl-Cl, MgAl-Cl ou HDL-dodecylsulfate et dodecylsulfonate. L'utilisation de particules colloïdales d'HDL (MgAl-lactate, NiAl- NO_3) favorise l'adsorption des biomolécules. La biomembrane peut être stabilisée par une étape supplémentaire de réticulation chimique des biomolécules. Des composites HDL/ (chitosan, polyacrylic acide-co-acrylamide) ont également été utilisés comme matrices d'immobilisation d'enzymes.

2. Les méthodes de reconstruction à partir de phases hydroxydes doubles lamellaires délaminiées ou calcinées.
3. Le greffage chimique avec un hydroxyde double lamellaire intercalé par du glutamate.
4. Le confinement des biomolécules lors de la préparation du matériau par coprécipitation ou électrogénération.

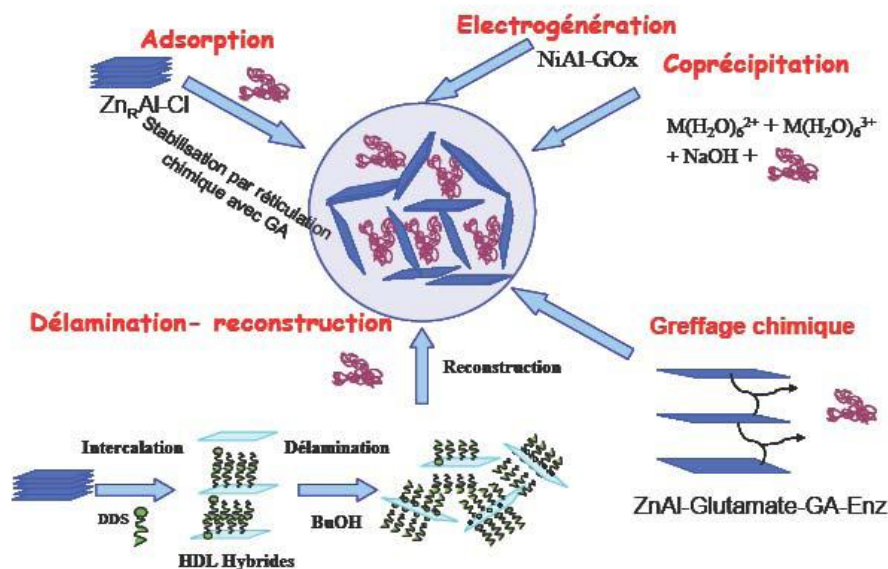


Figure10: Méthode d'immobilisation des enzymes dans les hydroxydes doubles lamellaires

6. Autres applications

D'autres études sont également menées sur les hydroxydes doubles lamellaires en vue d'une utilisation très variée, par exemple dans le cas des argiles cationiques qui sont des matériaux à pilier [107, 108], et qui représentent des précurseurs de catalyseurs microporeux pour certaines réactions, les hydroxydes doubles lamellaires sont aussi étudiés en tant qu'argiles anioniques à pilier [109, 110, 111].

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'hydroxyde double lamellaire, car l'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence [112]. L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les « MDFC » (Macro Defect Free Cement) [113].

Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux ($\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$)-acétate de polyvinyle alcool qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée

de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposites [114, 115].

Hawthorne et al, 1974 ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral [116]. **Kato et al, 1979** rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite [117].

Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées [118, 119, 120].

Des récents travaux consacrés à l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme nanocharges, montrent une augmentation de 43% de la résistance à la rupture pour des matériaux ne contenant que 5% en masse de charge pour un nanocomposite HDL organomodifié / polyimide (PI). La température de transition vitreuse augmente également [121].

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type hydroxyde double lamellaire [122].

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL, cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. **Leroux et al, 2004** ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL $[Zn_2-Al]$ modifie sa texture initiale en lui conférant une morphologie tubulaire. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de gluconate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique [123].

II.3. Différentes méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les méthodes usuelles conçues pour la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires sont au nombre de trois [124]. Les deux méthodes les plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. La troisième méthode de synthèse dite de reconstruction est moins courante.

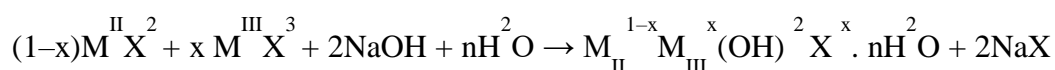
II.3.1 Les voies directes

a. Coprécipitation directe

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

La coprécipitation est la méthode la plus utilisée pour la préparation des hydroxydes doubles lamellaires. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques, par ajout d'une espèce basique à une solution de sels de chlorures ou de nitrates pris en proportions adéquates [125, 126, 127]. Les meilleurs résultats s'obtiennent en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante [45, 48, 49, 50].

Afin d'éviter l'intercalation des carbonates, la synthèse est réalisée sous atmosphère exempte de CO₂, selon la réaction suivante :



1. Construction de la charpente hydroxylée

Ce processus est basé sur la précipitation contrôlée de solutions ou de suspensions aqueuses contenant à la fois les cations métalliques destinés à prendre place dans la charpente hydroxylée et les anions destinés à occuper les domaines interlamellaires.

Dans ces conditions il y a simultanément construction des domaines inter lamellaires constituées d'anions et de molécules d'eau et du feuillet. Les conditions de préparation affectent énormément la cristallinité et la morphologie des HDL (contrôle de pH, Température, vitesse d'ajout des réactifs.....) [128]. Le choix du pH de précipitation est primordial, il doit être supérieur ou égal au pH pour lequel l'hydroxyde le plus soluble précipite.

Il est généralement entre 8 et 12 [129], une gamme pour laquelle, la plupart des hydroxydes de métaux usuels précipitent. La formation d'une phase solide à partir d'une solution fait intervenir deux processus qui sont la nucléation et la croissance cristalline.

Selon la théorie de cristallisation, la vitesse de nucléation ou de formation de germes du précipité est directement proportionnelle à la sursaturation du milieu [129].

Un faible niveau de sursaturation conduit à la formation d'un nombre peu élevé de germes (un faible nombre de centres de croissance cristalline) et par conséquent, on aura la formation d'un précipité de grosses particules. Inversement, des degrés plus élevés de sursaturation, conduisent à la formation d'un nombre plus élevé de germes, donc le précipité est formé de particules de taille plus faible.

2. Cristallisation

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

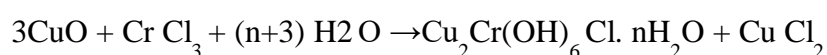
Grâce à l'étape de maturation qui consiste à un mûrissement ou vieillissement du gel à la température ambiante ou par un traitement hydrothermal, la transformation de la phase amorphe en une phase cristalline est réalisée. Ce traitement hydrothermal conduit à des produits de synthèse nettement mieux cristallisés, il peut être réalisé à des températures inférieures ou supérieures à 100°C [130].

Parfois cette méthode est limitée et certains hydroxydes doubles lamellaires ne peuvent pas être obtenus par coprécipitation; cela est dû notamment à la complexation des métaux présents dans la solution [131]. La préparation se fait alors par d'autres voies indirectes telles que celle de l'échange anionique.

b. Méthode « Sel+Oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm et al [132, 133] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition $[Cu_2-Cr]$ donnant lieu à des produits bien cristallisés [134].

La réaction peut s'écrire de la façon suivante :



c. Méthode de Sol - Gel

Segal, 1984, définit cette méthode comme la fabrication 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 étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel [135].

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'acétylacétonate du métal trivalent [136].

En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acétylacétonate 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 [137]. Récemment, certains hydroxydes doubles lamellaires ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [138].

d. La méthode Urée

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

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 avec les sels métalliques. Plus la température est élevée et plus la précipitation de la phase hydroxyde double lamellaire sera rapide. Cette méthode permet un contrôle cinétique de la coprécipitation. L'inconvénient majeur de cette méthode provient de la génération in situ d'anions carbonates facilement intercalés dans les hydroxydes doubles lamellaires [139].

II.3.2 Les voies indirectes

a. Echange anionique

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topotactique [36], C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont rompues (Voir Figure 11).

Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $\text{CO}_3^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ [76, 140].

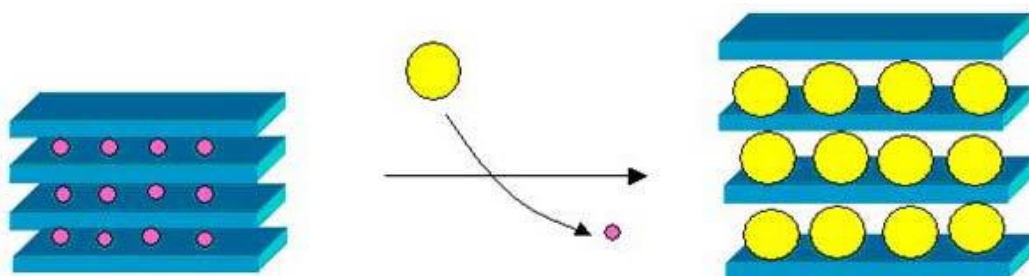


Figure11: Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires

b. Calcination - Reconstruction

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

En général, après calcination à une température de l'ordre de 450°C et formation d'oxydes mixtes, il a été démontré que les hydroxydes doubles lamellaires ont la propriété de pouvoir se régénérer par simple remise en solution aqueuse. On parle alors, de "l'effet mémoire" des hydroxydes doubles lamellaires [141, 142].

Pour cela, il faut que l'espèce anionique présentée initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase hydroxyde double lamellaire précurseur le plus adapté est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler. Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [78].

c. Traitement hydrothermal

On distingue la synthèse hydrothermale et le traitement hydrothermal post synthèse.

1. Synthèse hydrothermale

Ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par **Paush et al, 1986** [143]. Pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa. Les auteurs rapportent ainsi l'obtention de la phase HDL [Mg_R-Al-CO₃] dans des domaines de composition où le degré de substitution R varie entre 1,3 et 3.

2. Recristallisation hydrothermale

L'objectif consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes ou indirects décrites précédemment afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène.

II.4.Influence des conditions de synthèse

La structure des argiles anioniques, est souvent influencée par plusieurs conditions, parmi lesquelles on peut citer, la nature des couples métalliques et leurs rapports molaires M^{2+}/M^{3+} , le pH de la solution et la température de cristallisation.

II.4.1.Influence de la nature des couples métalliques (M^{2+}/M^{3+})

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

L'obtention de l'hydrotalcite pure nécessite un choix judicieux du couple métallique ($M^{2+} - M^{3+}$). D'après les résultats de la bibliographie [76], rassemblés dans le Tableau 8, on peut remarquer que la combinaison de certains couples métalliques ne conduise pas à la formation de l'argile anionique comme pour le cas des métaux de transition (Co^{2+}, Cr^{3+}) et (Ni^{2+}, Cr^{3+}), où le produit synthétisé est sous forme d'un mélange d'oxyde et d'hydroxyde.

Les cations métalliques qui s'oxydent facilement à l'air tels que le Mn^{2+} , Fe^{2+} et Cr^{2+} doivent être manipulés sous atmosphère inerte.

Tableau8 : couples métalliques M^{2+} / M^{3+}

M^{2+}/M^{3+}	Al	Cr	Fe	Sc
Mg	b)	b)	b)	b)
Fe	b) a)	c)	a)	
Co	b)	c)		
Ni	b)	c)		
Zn	b)	b)		
Cu	b)	c)		
Mn	b) a)	d)	d)	
Cr	b) a)	d)	d)	

- a) atmosphère non oxydante,
- b) hydrotalcite formé,
- c) formation des oxydes et des hydroxydes
- d) pas de formation d'hydrotalcite.

II.4.2. Influence du rapport molaire M^{2+} / M^{3+}

Les résultats de la bibliographie [76] résumés dans le Tableau 9 montrent que la synthèse des argiles anioniques dépend aussi du rapport molaire M^{2+} / M^{3+} du mélange réactionnel.

En effet, pour un même système, et dans les mêmes conditions de synthèse l'hydrotalcite à l'état pure n'est obtenu que pour un rapport molaire M^{2+} / M^{3+} compris entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+} / Al^{3+} et Mg^{2+} / Fe^{3+} . Le Tableau 10, tiré de la bibliographie, résume les différents rapports que peuvent adopter certaines matrices.

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

En dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'hydrocalcite. La même remarque peut être faite en ce qui concerne les deux autres systèmes étudiés, exceptés que le domaine de formation de l'argile anionique à l'état pure est cette fois ci plus restreint.

Tableau9: influence du rapport molaire R pour la formation des HDLs

$R=M^{2+} / M^{3+}$	1	2	3	4	5
Mg/Al	HT+ Al(OH) ₃	HT	HT	HT	HT +Mg(OH) ₂
Co/ Al	HT+ Al(OH) ₃	HT	HT	HT+β -Co(OH) ₂	HT +β -Co(OH) ₂
Ni/ Al	HT+ Al(OH) ₃	HT	HT	HT+ Ni(OH) ₂	HT+ Ni(OH) ₂
Mg/Fe	HT+ Fe(OH) ₃	HT	HT	HT	HT + Mg(OH) ₂

Tableau10: Rapport molaire M^{II} / M^{III} des HDLs [28]

Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} ajustable
[Zn-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Ni-Al]	$1.0 \leq R \leq 3.0$
[Cu-Al]	$1.0 \leq R \leq 5.0$
[Mg-Fe]	$2.7 \leq R \leq 5.6$
[Zn-Fe]	$2.0 \leq R \leq 4.0$
[Co-Fe]	$1.0 \leq R \leq 4.0$
[Ni-Fe]	$2.0 \leq R \leq 3.0$
Matrice	Rapport M^{II}/M^{III} fixé
[Zn-Cr]	2
[Mg-Cr]	2

II.4.3.Influence des différentes méthodes de synthèse sur la morphologie des phases d'hydroxydes doubles lamellaires

La morphologie des particules d'hydroxydes doubles lamellaires dépend aussi de la méthode de synthèse. Lors de la préparation de ces phases par coprécipitation, le recouvrement des

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

étapes de nucléation et de croissance entraîne une précipitation hétérogène. Il s'ensuit la formation de petites particules hexagonales agrégées en cristallites secondaires de formes variées (rose de sable). Dans le cas où ces étapes sont séparées (méthode urée), la formation de grosses plaquettes de forme hexagonale est obtenue [139].

Les conditions de contrôle du pH au cours de la précipitation ont aussi un effet important sur les propriétés texturales des hydroxydes doubles lamellaires et en particulier sur les propriétés de porosité. Par exemple, la coprécipitation à pH croissant de la phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3]$ provoque la précipitation de petites plaquettes de forme mal définie, rugueuses mais avec une surface spécifique élevée. Au contraire, les particules préparées à pH constant sont idéalement hexagonales, bien définies, lisses et de taille plus grande. La première méthode engendre une distribution de pores entre 80 et 250 Å alors que la seconde conduit à une distribution d'un rayon proche de 20 Å [144]. Les propriétés texturales dépendent aussi de la composition chimique des feuillets.

En effet, une phase $[\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3]$ préparée par coprécipitation a tendance à montrer une morphologie de rose des sables, alors que la phase $[\text{Cu}_2\text{-Cr-Cl}]$ montre un empilement en forme de château de cartes des plaquettes HDL (Figure 11).

Une étude a été réalisée sur l'effet de la substitution partielle du fer et du cuivre dans une phase $[\text{Mg-Al-CO}_3]$. Les produits substitués montrent une conservation de la structure lamellaire mais la morphologie subit des modifications importantes.

La présence de cuivre entraîne une augmentation de taille des pores tandis que le fer diminue leur taille par rapport à la phase non-substituée. Par conséquent, la surface spécifique est modifiée et progresse de la façon suivante : $\text{Cu-HDL} < \text{Mg-HDL} < \text{Fe-HDL}$. Ce changement serait provoqué par le type d'interconnexions et d'agglomérations des particules [145].

A la fin de cette partie, on peut dire que la plupart de ces méthodes sont difficiles à mettre en œuvre car elles supposent un contrôle strict du pH. De plus, la synthèse en milieu aqueux sous air entraîne souvent une contamination des composés par les anions carbonates. Dans le chapitre I de la partie II, nous décrivons une nouvelle méthode de synthèse de ces hydroxydes doubles lamellaires, permettant d'éviter ces deux inconvénients. Il s'agit d'une méthode basée sur l'hydrolyse forcée en milieu polyol, méthode que nous avons utilisée pour l'élaboration de nouveaux hydroxydes doubles lamellaires à partir des métaux de transition.

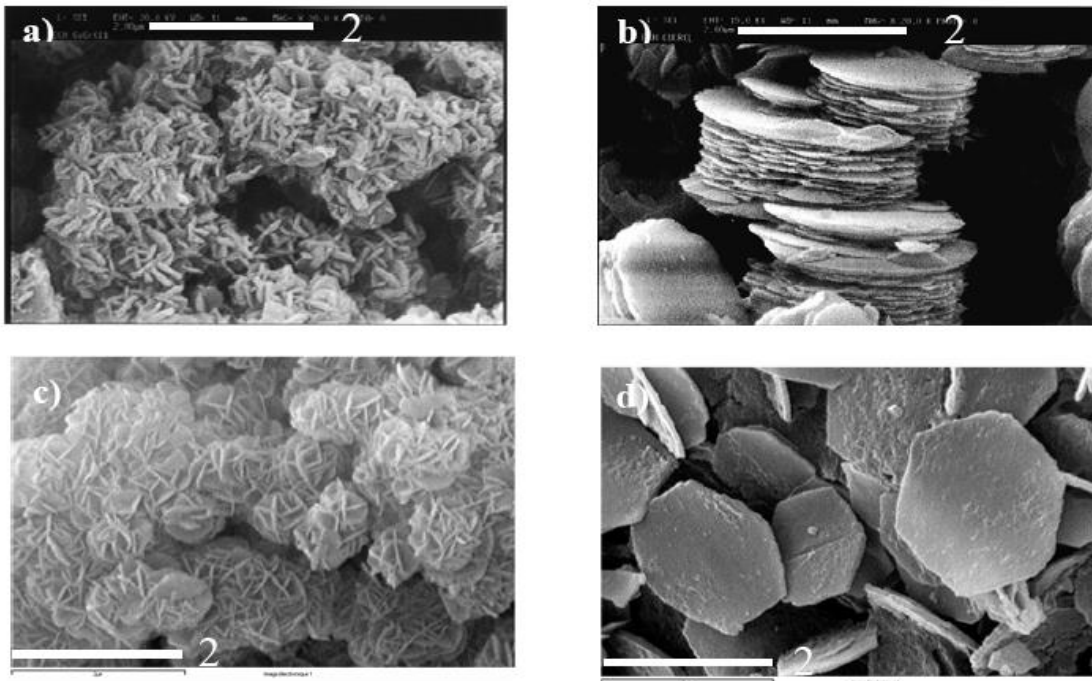


Figure12: Microscopie électronique de $\text{Cu}_2\text{-Cr-Cl}$ préparé par **a)** CuO/CrCl_3 hydrolyse induite et **b)** coprécipitation et $\text{Mg}_2\text{-Al-CO}_3$ préparé par **c)** coprécipitation et **d)** la méthode urée [62]

II.5.Propriétés des HDLs

Les propriétés les plus intéressantes des HDLs peuvent être résumées comme suit :

- Une haute surface spécifique (entre 100 et 300 m^2/g).
- Une dispersion homogène des ions métalliques thermiquement stables.
- Effets synergétiques entre les éléments, dus à la dispersion intime qui favorise, par exemple, le développement des propriétés de base ou hydrogénantes peu communes. Elle vaut de noter que les propriétés de base dépendent de manière significative de la composition et de la température de calcination.
- « Effet mémoire », qui autorise la reconstruction sous conditions douces (après calcination jusqu'à 500°C) de la structure originale par contact avec des solutions qui contiennent plusieurs anions.
- Une bonne capacité d'échanges anioniques, cette propriété est liée à la structure bidimensionnelle des HDLs et à la nature des interactions faibles entre la charpente lamellaire et l'anion de compensation de charge. Elle est définie comme étant le nombre de quantité total d'anions échangeables monovalents qu'il est possible de

Partie A:Chapitre II Bibliographie sur les Hydroxydes doubles lamellaires

substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles, elle est plus grande que les argiles cationiques, elle varie entre 2-5 mmole.g-1.

- Une stabilité thermique élevée, et au-delà de 250°C, il est en général possible d'observer l'apparition de phases amorphes correspondant aux oxydes.
- Les HDLs et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques. La basicité est principalement une basicité de type Bronsted due à la présence de groupements $-OH$, $-O^-$ et $-O^{2-}$. La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO_2 ou titration par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz acides (SO_2 , CO_2) ou plus généralement des molécules acides.

Conclusion

Ce chapitre tient compte de la diversité des domaines d'applications des HDLs et leurs propriétés intéressantes, le fait de leur faible coût, facilité de préparation et non-toxicité.

Partie A:

Chapitre III

Aspects théoriques sur l'adsorption

Chapitre III : Aspects théoriques sur l'adsorption

Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

III.1.Définition

L'adsorption est un phénomène physico-chimique de transfert de matière d'un fluide vers la surface d'un solide. La substance qui se fixe est appelée adsorbat, le solide qui est le siège de l'adsorption est nommé adsorbant. Ce phénomène spontané provient de l'existence, à la surface du solide des forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique. Elle se traduit en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles (gaz/solide ou liquide/solide) [146].

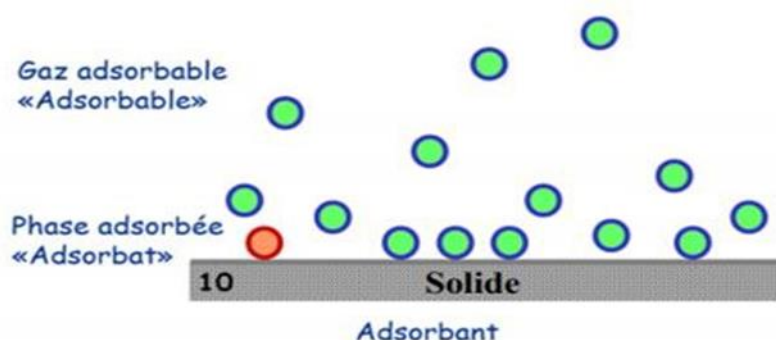


Figure13: Représentation du phénomène d'adsorption.

III.2.Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, nous distinguons deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

III.2.1.Adsorption physique (Physisorption)

L'adsorption physique est un phénomène réversible gouverné par des forces attractives de nature physique, comprenant les forces de Van Der Waals. Ces forces ne détruisent pas l'individualité des molécules adsorbées et lorsqu'elles opèrent, elles correspondent à des

énergies faibles qui sont de l'ordre de 10 Kcal par mole. Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [147].

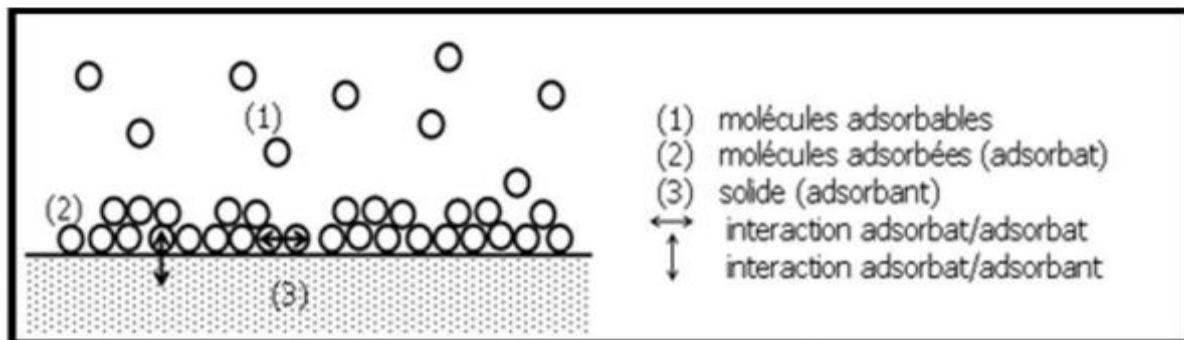


Figure14: représentation des forces Vander walls (physisorption) [148].

III.2.2 Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique est un phénomène irréversible géré par des interactions chimiques (liaisons covalentes) qui provoque un transfert ou une mise en commun d'électrons entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. On assiste donc à une destruction de l'individualité des molécules adsorbées et la formation de nouveaux composés à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une énergie élevée variant de 10 à 100 Kcal par mole [147, 149].

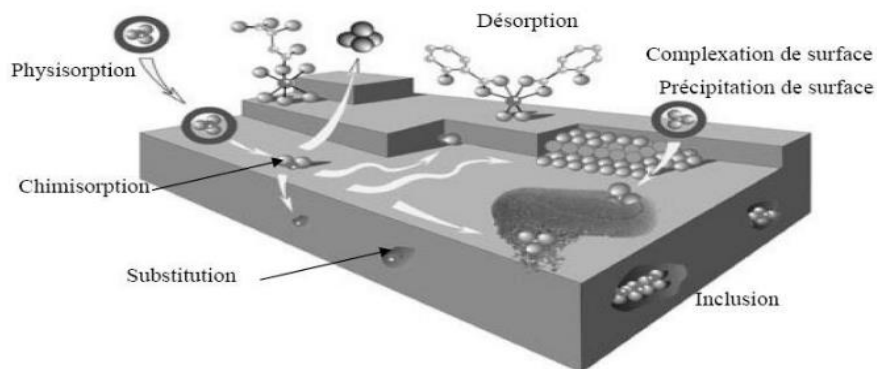


Figure15: Principales interactions entre un atome ou une molécule et un solide à l'interface solide/liquide [150].

Les majeures caractéristiques des deux types d'adsorption sont résumées dans le tableau suivant :

Tableau11: Caractéristiques d'adsorptions physique et chimique.

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	10 à 100 Kcal/mole
Température	Basse	Elevée
Nature de liaison	Physique (Wander Waals)	Chimique (covalente)
Nature du support	Le rendement dépend de l'adsorbant plus que l'adsorbat.	Dépend du support et de l'adsorbat (affinité spécifique).
Energie d'activation	Non appréciable	Importante
Cinétique	Très rapide, réversible	Lente, irréversible
Etat de surface	Formation de multicouches	Formation d'une monocouche
Désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile

III.2.3 Adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans la quelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant.

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivant:

$$Q_a = \frac{C_0 - C_e}{m} \cdot V \quad (01)$$

Où:

Q_a : Quantité adsorbée en mg/g ou mmole.g⁻¹.

C₀ : Concentration initiale de l'adsorbat.

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

m : Masse de l'adsorbant en gramme.

V : Volume prélevé de la solution en litre.

III.2.4 Adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbat percole en continu à travers un lit de l'adsorbant, contenu dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire.

En conditions dynamiques, l'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbé dépend de tous les paramètres vus au cours de l'adsorption statique mais aussi d'autres facteurs tels que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption-désorption, on est aussi amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner l'adsorbé et ceci en faisant des prélèvements des échantillons à différents niveaux tout le long de la colonne.

III.3. Les facteurs influençant l'adsorption

a. Nature de l'adsorbé

Les propriétés physico-chimiques de l'adsorbé sont déterminantes et jouent un rôle primordial lors de son adsorption sur une surface. La structure moléculaire est l'un des principaux paramètres qui influence la rétention des adsorbés. Plus la structure moléculaire est volumineuse plus sa rétention par certaines phases solides est difficile. En outre, l'adsorption des solutés dépend ainsi de la composition de la solution puisqu'en présence simultanée de plusieurs espèces il se produit une concurrence vis à-vis des sites d'adsorption surtout pour celles qui possèdent une structure similaire.

b. Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant, elle est exprimée en ($m^2.g^{-1}$).

c. Porosité

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant à une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

d. Polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [151,152].

e. pH

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption du fait qu'il peut influencer à la fois la structure de l'adsorbant et de l'adsorbat ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leurs traitements (coagulation, floculation, oxydation...). Donc, il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH [153].

f. Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent, plus la température est faible, plus la quantité adsorbée est élevée. Par contre, l'augmentation abaisse le taux de saturation.

III.4. Description du mécanisme d'adsorption

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbat vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes (Figure 15) dont une ou plusieurs peuvent être déterminante de la cinétique globale du processus :

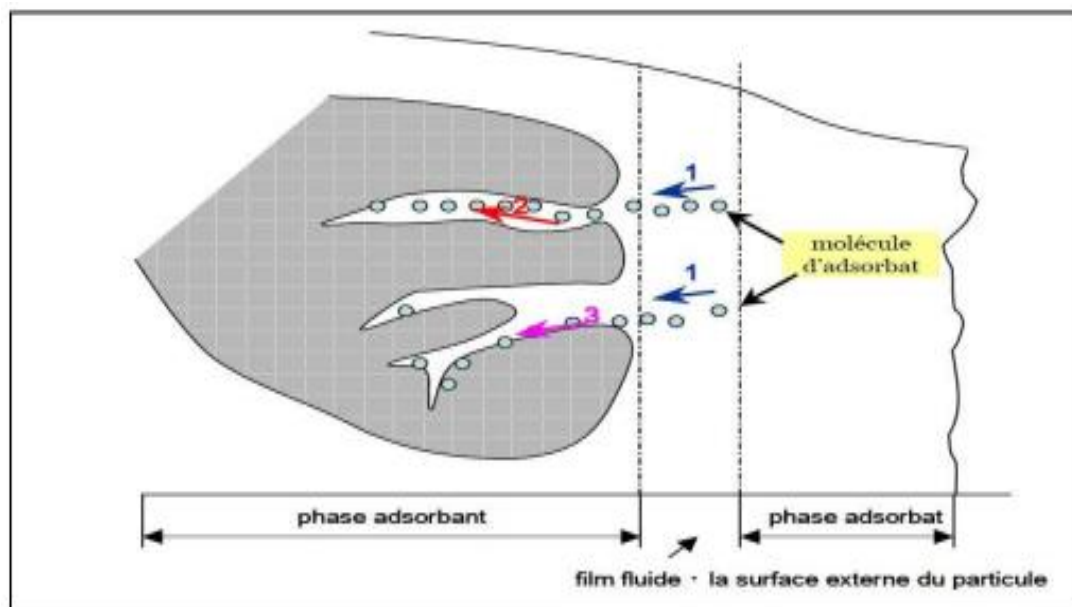


Figure16: Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain [154].

1. Diffusion externe : elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules. Le transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques, de l'écoulement du fluide dans le lit d'adsorbant et de l'épaisseur de la couche limite formée entre l'adsorbat et l'adsorbant.

2. Diffusion interne : les particules de fluide pénètrent à l'intérieur des pores. Elle dépend du gradient de concentration du soluté.

3. Diffusion de surface : elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Cette diffusion de surface englobe deux phénomènes, l'adsorption et la réaction chimique.

III.5. Isothermes d'adsorption

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

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} = \frac{X}{m} \quad (02)$$

Sachant que :

C_0 : Concentration initiale de soluté (mg/L)

C_e : Concentration de soluté à l'équilibre (mg/L)

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

X : Quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg); $X = (C_0 - C_e) \cdot V$

m : Masse d'adsorbant (g)

V : Volume de la solution (L)

III.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption représente les quantités adsorbées de soluté en fonction de la concentration de ce dernier en solution à une température donnée (Figure 16). L'allure de la courbe d'isotherme varie selon le couple adsorbat-adsorbant étudié. Les isothermes d'adsorption des solutés ont été classées par Giles et coll. en quatre principales classes [155] :

a) isothermes de type S (dite sigmoïde): Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

b) **isothermes de type L** (dite Langmuir): sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbant sont orientées à plat.

c) **isothermes de type H** (haute affinité) : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

d) **isothermes de type C** sont sous forme de ligne droite, ce type de courbe est obtenu lorsqu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites de l'adsorbant.

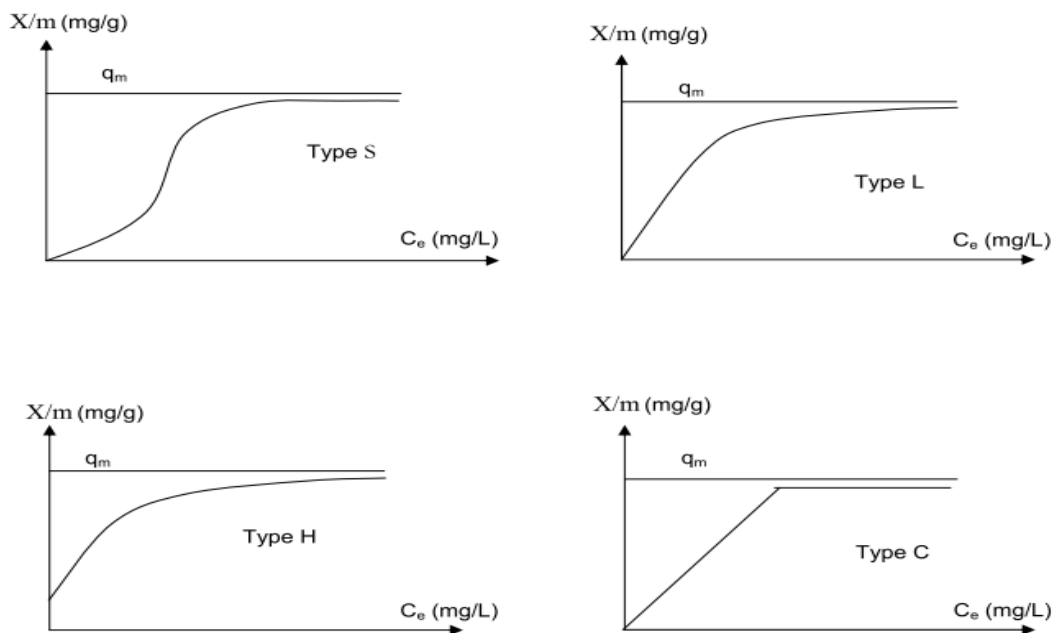


Figure17: Représentation des différentes isothermes d'adsorption selon Giles et al [156].

III.5.2 Modèles d'adsorption

Différents modèles mathématiques ont été établis pour représenter l'équilibre d'adsorption. Les modèles les plus souvent utilisés sont :

a. Modèle de Langmuir

Etabli en 1918, ce modèle d'adsorption en monocouche est basé sur les hypothèses suivantes [157] :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant.
- Tous les sites sont identiques.
- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule (couche mono-moléculaire).

Partie A: Chapitre III Aspects théoriques sur l'adsorption

- Absence d'interaction entre les sites adjacents.
- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

Da ce fait, l'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation (03) suivante :

$$q_e = \frac{X}{m} = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (03)$$

Où :

$\frac{X}{m}$: Quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

q_m : Quantité maximale de soluté par gramme d'adsorbant nécessaire pour couvrir la surface d'une couche mono-moléculaire (mg/g).

K_L : Constante de Langmuir, elle indique l'affinité de l'adsorbât pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir (03) permet de déduire la capacité ultime (q_m) et la constante de Langmuir K_L . Cette linéarisation est donnée par la relation (04) suivante :

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{c_e}{q_m} + \frac{1}{q_m K_L} \quad (04)$$

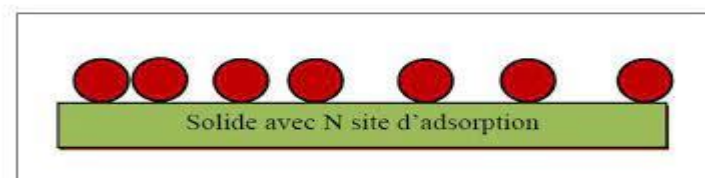


Figure18: Modèle d'adsorption en monocouche.

b. Modèle de Freundlich

Ce modèle établit une relation entre la quantité d'impureté adsorbée et la quantité restante en phase liquide, cette équation est basée sur une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption, elle s'exprime par la relation (05) suivante :

$$\frac{X}{m} = K_f C_e^{\frac{1}{n}} \quad (05)$$

K_f et $\frac{1}{n}$: Constantes de Freundlich, leur détermination se fait à l'aide de l'équation (06) suivante :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (06)$$

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression. En général, même si elle est peu satisfaisante pour des concentrations élevées, elle représente bien l'adsorption des composés dilués dans le solvant, ce qui est le cas des pesticides dans l'eau. Contrairement à la modélisation de Langmuir, l'adsorption selon Freundlich est en multicouches.

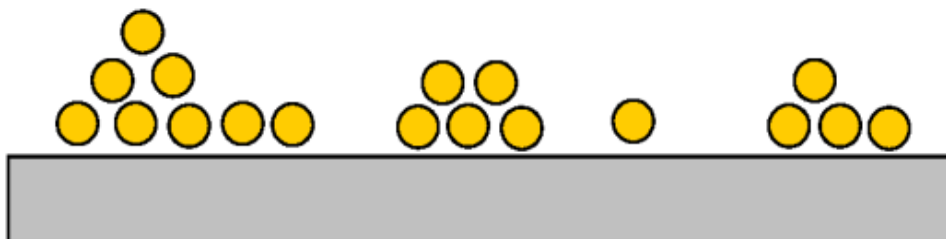


Figure19: Modèle d'adsorption en multicouche.

c. Autres expressions

Langmuir et Freundlich sont deux des équations les plus citées et appliquées pour décrire et modéliser les isothermes d'adsorption des colorants sur différents adsorbants. D'autres équations sont aussi utilisées et développées dans la littérature, parmi lesquelles on cite : Temkin, Toth, Elovitch, Redlich-Peterson et Dubinin-Radushkevich [158, 159, 160,161].

III.6.Cinétique de l'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [162,163].

III.6.1.Modélisations des cinétiques d'adsorption

Les modèles cinétiques fréquemment utilisés pour prévoir le mécanisme décrivant le phénomène de sorption tel que la vitesse d'adsorption et la diffusion intra particulaire sont le modèle du pseudo premier ordre de Lagergren et celui du pseudo second ordre de

Ho et McKay.

a. Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre est toujours exprimé par l'équation de Lagergren de la forme [164].

$$\frac{dQ}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \quad (07)$$

Après intégration et l'application des conditions aux limites ($t = 0, Q_t = 0$) et ($t = t, Q = Q_t$), on obtient l'équation linéaire suivante :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{K_1}{2.303} t \quad (08)$$

Où :

Qt: Quantité adsorbée (mg/g) du soluté par unité de masse de l'adsorbant au temps t.

Qe: Quantité adsorbée (mg/g) du soluté à la saturation en monocouche.

t: Temps de contact (min ou h).

k1: Constante de vitesse d'adsorption du pseudo-premier ordre (min^{-1} ou h^{-1}).

Le tracé de $\ln(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps t est représenté par une droite linéaire dont sa pente égale à $(-k_1/2,303)$ et son ordonné à l'origine $\ln Q_e$, nous permet de calculer les valeurs de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e .

Sous une autre formulation ce modèle est exprimé par:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{K_1}{q_m} \cdot \frac{1}{t} + \frac{1}{q_m} \quad (09)$$

Le tracé de $1/Q_t$ en fonction de $1/t$ donnera une droite de pente k_1/Q_m et d'ordonnée à l'origine $1/Q_m$. Les valeurs obtenues nous permettront de calculer

la constante de vitesse k_1 et Q_m (quantité maximale adsorbée).

b. Modèle de la cinétique du pseudo-second ordre

Ce modèle peut être exprimé par une équation de la forme suivante [165]:

$$\frac{dq}{dt} = K_2(q_e - q)^2 \quad (10)$$

Après l'intégration suivie de la linéarisation, l'équation devient sous la forme suivante:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (11)$$

Q_e et Q_t : représentent les quantités adsorbées (mg.g^{-1}) du soluté par unité de masse de l'adsorbant respectivement à l'équilibre et au temps t .

t : temps de contact (min).

k_2 : constante de vitesse d'adsorption du pseudo-second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

Le tracé de la courbe donne une droite de pente ($1/Q$) et l'ordonnée à l'origine. Les valeurs obtenues permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et quantité

adsorbée du soluté par unité de masse de l'adsorbant à la saturation Q_e .

La vitesse de sorption initiale peut être obtenue quand le rapport Q_t/t tend vers zéro:

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (12)$$

Où h est la vitesse de sorption initiale exprimée en $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1}$

III.7. Paramètres thermodynamiques

D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un processus thermique qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) ou endothermique ($\Delta H > 0$) [166]. La mesure de la chaleur d'adsorption ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption. La chaleur d'adsorption ΔH est donnée par la relation de Gibbs-Helmholtz [167] :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (13)$$

$$\Delta G^\circ = -RT \cdot \text{Ln}K_e \quad (14)$$

$$\text{Ln}K_e = (\Delta S^\circ/R) - (\Delta H^\circ/RT) \quad (15)$$

Où :

ΔG° : l'énergie libre; ΔH° : l'enthalpie ; ΔS° : l'entropie.

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

K_e : la constante thermodynamique de l'équilibre de l'adsorption.

$$K_e = C_{ae}/C_e \quad (16)$$

C_{ae} : La masse en mg de l'adsorbat adsorbée par litre de solution à l'équilibre.

Partie A: Chapitre III Aspects théoriques sur l'adsorption

Cae : C° -Ce, Ce : la concentration de la solution de l'adsorbat à l'équilibre.

Si nous portons graphiquement **Ln Ke** en fonction de **1/T**, nous aurons une droite de pente

$-\Delta H^{\circ}/R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^{\circ}/R$.

II.8. Les grands types d'adsorbants « physiques » [168]

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

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

III.9. Applications

Les principales utilisations de l'adsorption sont:

- Les séparations gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquide : Ce processus conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, les fractionnements des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre.
- Traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaires, textiles...etc.)[169].

III.10. Application industrielle de l'adsorption

Les applications industrielles concernant le traitement des solutions diluées (Purification et Extraction) sont nombreuses. Les traitements les plus importants concernent :

- La décoloration des liquides.
- Les purifications des divers produits pétroliers et de matières grasses animales et végétales.
- Le traitement des eaux.
- Le raffinage des produits pétroliers.

- La catalyse de contact.
- La déshumidification et la désodorisation de l'air.
- La dessiccation de produits organiques industriels.

Conclusion

Au cours de ce chapitre, il était possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et d'aborder ses différents types à savoir la physisorption et la chimisorption. On a présenté aussi les différents paramètres qui peuvent influencer ce procédé, les isothermes et la cinétique de l'adsorption et leurs modélisations ainsi que les paramètres thermodynamiques liés à l'adsorption et l'avantage de pouvoir être appliqué au traitements de divers effluents. Enfin, on a cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répandus, on trouve les hydroxydes doubles lamellaires, les charbons actifs, les bentonites et les alumines activées.

Partie B:

Etude

Expérimentale

Partie B:
Chapitre I
matériels et
méthodes utilisés

Chapitre I : Matériels et méthodes

Introduction

Ce chapitre est consacré à la description du protocole expérimentale et dédiée aux différents réactifs et matériels utilisés lors des différentes expériences.

I.1. Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors de l'étude expérimentale sont cités dans le tableau suivant:

Tableau12: Réactifs utilisés

Réactif	Formule brute	Masse molaire (g.mol ⁻¹)	Fournisseur
Chlorure de cuivre(II)	CuCl ₂	170.48	Riedel-De Haen
Chlorure de fer(III)	FeCl ₃	162.20	Honeywell
Chlorure de nickel (II) hexahydraté	NiCl ₂ .6H ₂ O	237.69	BIOCHEM Chemopharma Analytical Reagent
Carbonate de sodium	Na ₂ CO ₃	105.99	BDH laboratory reagents
Hydroxyde de sodium	NaOH	40	BIOCHEM Chemopharma laboratory reagents

Nitrate de nickel	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$	290.79	Sigma Aldrich
Acétate de sodium	CH_3COONa	82.03	Riedel-De Haen
Acide acétique	CH_3COOH	60.05	Panreac
Xylénol orange	$\text{C}_{31}\text{H}_{28}\text{N}_2\text{Na}_4\text{O}_{13}\text{S}$	672.67	Sigma Aldrich
Chlorure de potassium	KCl	74,55	Riedel-De Haen
Nitrate de sodium	NaNO_3	84.99	Panreac
Acide nitrique	HNO_3	63.01	Panreac
Fuchsine basique	$\text{C}_{20}\text{H}_{20}\text{N}_3\text{Cl}$	337.84	Sigma Aldrich

I.2.Appareils et instruments utilisés

Tableau13: Matériels utilisés

Matériel	Fournisseur
Balance analytique	SCALTEC BC1
Plaque agitatrice avec régulateur de température	IKAMAG RTC
pH mètre muni d'une électrode en verre combinée	CONSORT (C863) multi paramètre analyser

Spectrophotomètre UV-Visible	OPTIZEN 3220 UV
Centrifugeuse	HETTICH

- ✓ Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette, Mortier en pilon)
et de mesure (Fiole jaugée, pipette, éprouvette,.....).

I.3.Préparation des solutions aqueuse

I.3.1.Préparation de la solution de Xylénol orange à 10^{-3} mole.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 50 ml, introduire une masse Xylénol orange = 0.033g.

Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge.

I.3.2.Préparation d'une solution tampon à pH≈5,8

On prépare une solution tampon à pH=5,8 de volume 250 ml par l'addition le mélange de (CH₃COOH 0.01M, CH₃COON_a 0.1M), on complète avec l'eau distillée jusqu'à le trait de jauge d'une fiole de 250 ml en utilisant: $pH = pKa - \log \left[\frac{Sel}{Acide} \right]$.

I.3.3.Préparation d'une solution de Ni²⁺ de concentration 10^{-2} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100 mL, introduire 0,29079 g de nitrate de nickel, on ajoute un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge, les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

I.3.4.Préparation d'une solution de la fuchsine basique de concentration 10^{-3} mol.L⁻¹

Dans une fiole jaugée de 100mL, introduire 0,033784 g de la fuchsine basique. Ajouter un minimum d'eau distillée pour dissoudre et compléter jusqu'au trait de jauge. Les

Solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

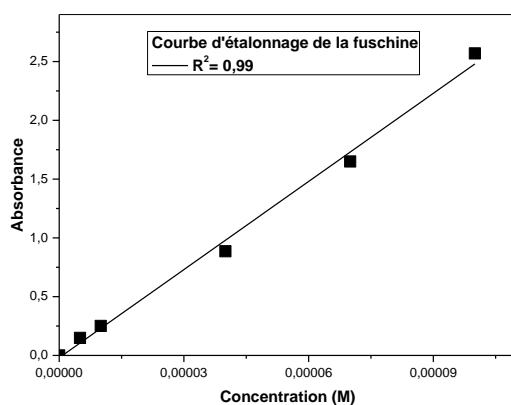
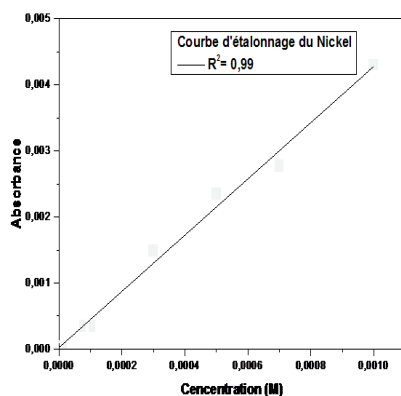
I.4.Dosage des solutions aqueuses par UV-Vis

I.4.1.Dosage de l'ion Ni²⁺

Plusieurs solutions de Ni^{2+} à différentes concentrations (de 10^{-4} M à 10^{-3} M) sont préparées par dilution des volumes calculés de la solution mère de Ni^{2+} (0,01 mol/l). De chaque solution, 1 ml sont prélevés et mis dans des tubes à essai avec 2 mL de la solution tampon (pH=5.8), puis, on ajoute 1 mL de la solution de xylénol orange et on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 575$ nm) par spectrophotométrie UV-Visible.

I.4.2. Dosage de la fuchsine

Diverses solutions filles de pesticide à différentes concentrations ont été préparées à partir de la solution mère (0,01) M. on mesure leurs absorbance à la longueur d'onde d'absorption maximale ($\lambda_{\text{max}} = 545$ nm) Par spectrophotométrie UV-Visible.



Figure(a) : Courbe d'étalonnage de

Ni^{2+}

Figure (b) : Courbe d'étalonnage de la fuchsine

Figure20: Courbes d'étalonnages des solutions aqueuses

I.5. Spectroscopie ultraviolette

La spectroscopie UV-visible est une technique de spectroscopie optique qui mesure l'absorption de la lumière dans les régions du spectre correspondant aux rayonnements proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), c'est-à-dire entre 180 et 1100 nm. Elle est considérée comme une technique d'analyse quantitative et non pas qualitative car elle ne permet pas d'identifier un produit ou sa structure mais plutôt sa concentration et le groupement chromophore qu'il contient [1].

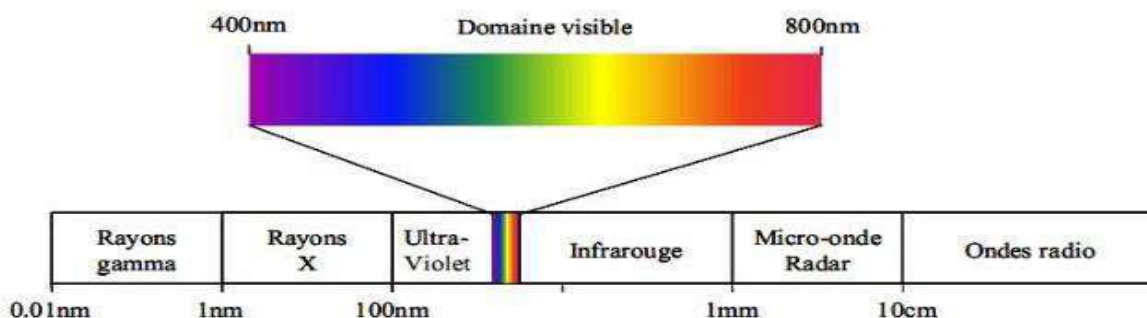


Figure21: Domaine du rayonnement électromagnétique en fonction de la longueur d'onde.

I.5.1.Principe

La spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un électron d'un état fondamental vers un état excité grâce à une interaction avec une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre état électronique d'énergie plus élevée nécessite l'absorption d'énergie (sous forme de photons) correspondante au domaine UV-visible.

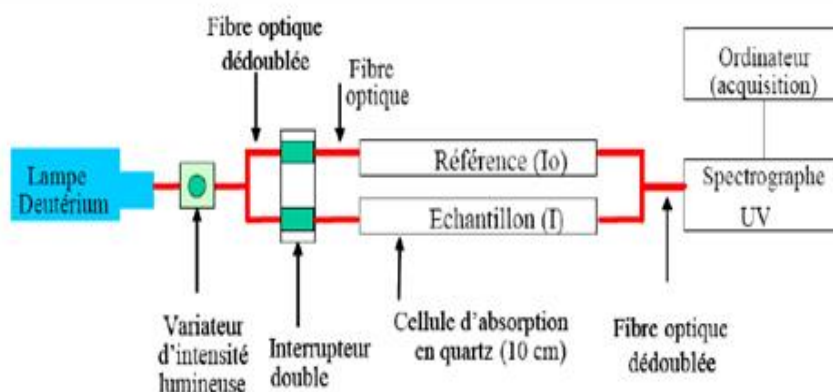


Figure22: Schéma d'un spectrophotomètre [2]

I.5.2 Loi de Beer-Lambert

La loi de Beer-Lambert indique que l'absorbance d'une solution est proportionnelle à sa concentration et à l'épaisseur l de l'échantillon. La spectroscopie UV-visible peut donc être utilisée pour déterminer cette concentration. Cette détermination se fait dans la pratique soit à partir d'une courbe d'étalonnage qui donne l'absorbance en fonction de la concentration, soit quand le coefficient d'extinction molaire est connu. La technique d'analyse est souvent utilisée dans un mode quantitatif pour déterminer la concentration d'une entité chimique en solution, en utilisant la Loi de Beer-Lambert [3] comme suit :

$$A_{\lambda} = - \log_{10} \frac{I}{I_0} = \epsilon_{\lambda} l . C \quad (17)$$

Où:

I: Intensité du faisceau émergent

I₀: Intensité du faisceau incident

A: est l'absorbance ou densité optique à une longueur d'onde λ .

ϵ_{λ} : est le coefficient d'extinction molaire (en $L \cdot mol^{-1} \cdot cm^{-1}$). Il dépend de la longueur d'onde, de la nature chimique de l'entité et de la température.

l: est la longueur du trajet optique dans la solution traversée, elle correspond à l'épaisseur de la cuvette utilisée (en cm).

C: est la concentration molaire de la solution (en $mol \cdot L^{-1}$).

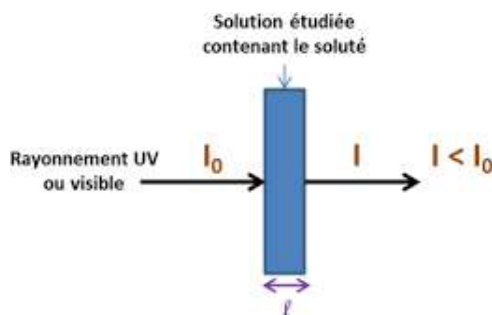


Figure23: Faisceau de rayonnement UV.

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchiée, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes:

- ✓ La lumière utilisée doit être monochromatique.
- ✓ La solution ne doit être homogène.
- ✓ Le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière).

I.5.3.Applications

La spectroscopie UV-visible est utilisée notamment en:

- ✓ Laboratoire pour établir un tracé quantitatif d'un spectre d'absorption ou de réflexion en fonction de la longueur d'onde.
- ✓ Analyse industrielle afin de déterminer la composition d'un échantillon ou pour mesurer des paramètres (couleur, turbidité, ...).

I.5.4.Avantages

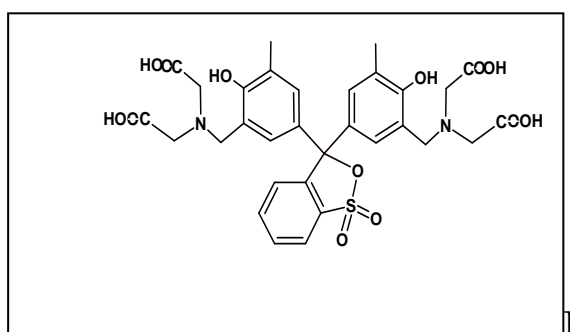
Plusieurs avantages sont notés, on cite quelques-uns:

- ✓ Différents domaines d'applications: en chimie minérale, organique, biochimie, médecine...etc.
- ✓ Une grande sensibilité: les limites de détection atteignent couramment 10^{-4} à 10^{-5} M et jusqu'à 10^{-6} M après certaines modifications.
- ✓ Une sélectivité largement adaptable: il existe souvent une longueur d'onde que seul le corps à doser absorbe, ce qui dispense d'une séparation chimique des composants.

- ✓ Une grande précision: les erreurs ne dépassent pas 5% et peuvent être réduites à quelques dixièmes de pour-cent sous certaines précautions.
- ✓ La simplicité et la rapidité d'utilisation.

I.6. Présentation du xylénol orange (XO)

L'orange de xylénol possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm, cette dernière variant légèrement en fonction de la concentration en ions.



I.7. Procédure d'adsorption

Soit une solution de volume $V(1)$ contenant un soluté i à la concentration C_{i0} (mg/l) mise en contact avec une masse m (g) de solide adsorbant.

A un instant donné, t , si la concentration de la solution est C_i (mg/l), alors la quantité de soluté passant de la phase liquide vers le solide, est donnée par la différence $V(C_{i0} - C_i)$ (mg).

La quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t est alors :

$$q_t = \frac{V(C_0 - C_t)}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad (18)$$

et

$$R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (19)$$

Ce sont les paramètres utilisés tout au long de notre étude.

Avec:

q_t : Quantité fixée de l'adsorbat par gramme d'adsorbant (mg/g) au temps t .

C_0 : Concentration initiale en adsorbat (mg/l).

C_t: Concentration en adsorbat au cours du temps (mg/l).

V : Volume de la solution utilisée (l).

m : Masse d'adsorbant utilisé (g).

R : Rendement d'adsorption.

Partie B:
Chapitre II
Synthèses et
caractérisation
des matériaux

Chapitre II Synthèse de l'HDL Cu-Ni-Fe

II.1. Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (**Cu-Ni-Fe**) a été obtenu par la méthode de coprécipitation à pH constant (Miyata et al) [5]. Dans un réacteur contenant environ 50mL d'H₂O sous agitation, une solution de chlorures métallique avec un rapport Cu/Ni=3 est ajoutée au même temps avec une solution basique. On contrôle soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension est laissée murir à température ambiante pendant quelques jours (4 à 5 jours). Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé avec une solution de NaOH 0,01M afin d'éliminer les ions excédentaires (OH⁻, Na⁺ etc.). Le matériau, noté HDL, est séché à l'étuve (70°).

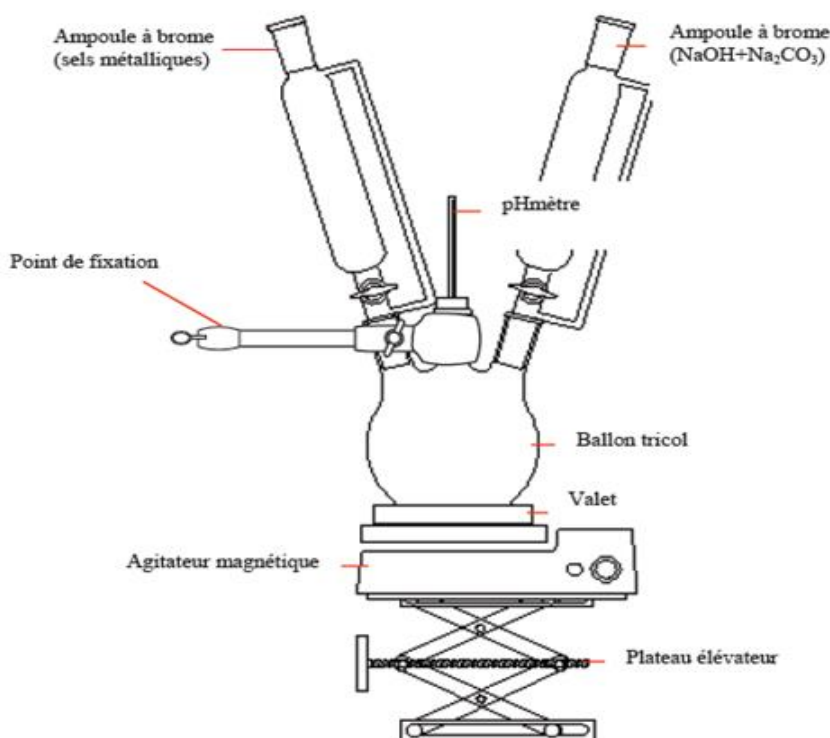


Figure24: Montage de mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

II.2.Caractérisation

La figure 24 représente Le spectre infrarouge de l'HDL Cu-Ni-Fe

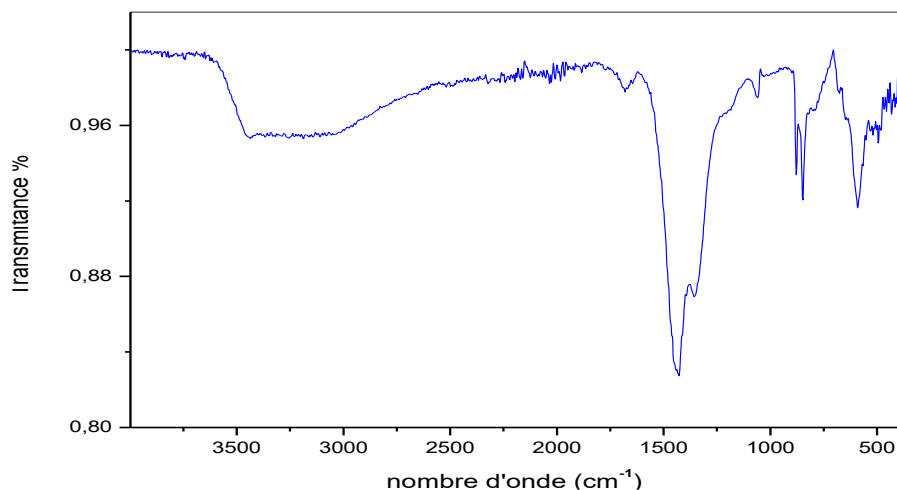


Figure25: Spectre IR de l'HDL Cu-Ni-Fe

La bande large entre 3100 cm⁻¹ et 3500 cm⁻¹ est attribuée à vibration de valence des groupements hydroxyles OH des couches de HDL et des molécules d'eau inter-couches. Le pic à 1435 cm⁻¹ est due au mode de déformation hydroxyle de l'octaèdre couches et molécules d'eau intercalées et le la bande à 1334 cm⁻¹ appartient au mode de vibration des ions CO₃²⁻ dans l'intercalaire des HDL. Des pics d'adsorption dans la plage de 500 à 800 cm⁻¹ sont associés aux vibrations M-O, O-M-O et M-O-M-M (M = Ni et Fe).

Partie B:

Chapitre III

**Etude
paramétrique de
la rétention des
effluents**

Chapitre III: Etude paramétrique de la rétention des effluents

Notre travail concerne l'étude de la sorption de l'ion présent en solution aqueuse par une HDL synthétisé

L'extraction liquide-solide est la technique utilisée, lors de cette étude, pour la rétention du polluant.

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption des polluants par nos adsorbant (Cu-Ni-Fe), et qui sont:

- Effet du temps d'agitation.
- Effet de la quantité d'adsorbant.
- Effet de la concentration initiale de la phase aqueuse.
- Effet du pH initial de la phase aqueuse.
- Effet de la force ionique de la phase aqueuse.
- Effet de la température.

III.1: Etude paramétrique de la rétention du Ni

III.1.1 Etude paramétrique des ions Nickel « Ni²⁺ »

III.1.1.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue (figure 25) effectuée sous les conditions citées dans la partie expérimentale est une droite dans le domaine des concentrations en en ions nickel.

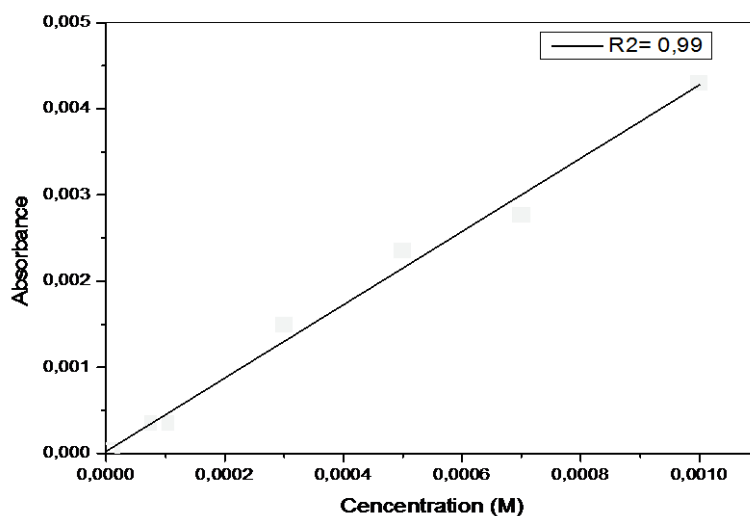


Figure 26 : la courbe d'étalonnage d'ion nickel

La loi de Beer-Lambert est vérifiée sur le domaine présenté. La concentration de 10^{-4} M est retenue pour la suite de notre travail.

III.1.2 Etude paramétrique de la rétention du Ni par Cu-Ni-Fe

III.1.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

Afin de déterminer la vitesse d'agitation utilisée pour avoir des bons résultats, plusieurs vitesses d'agitation ont été testés (faible, moyenne et forte) dans cette étude en fonction du temps. La figure représente graphiquement les résultats de l'influence de cet effet.

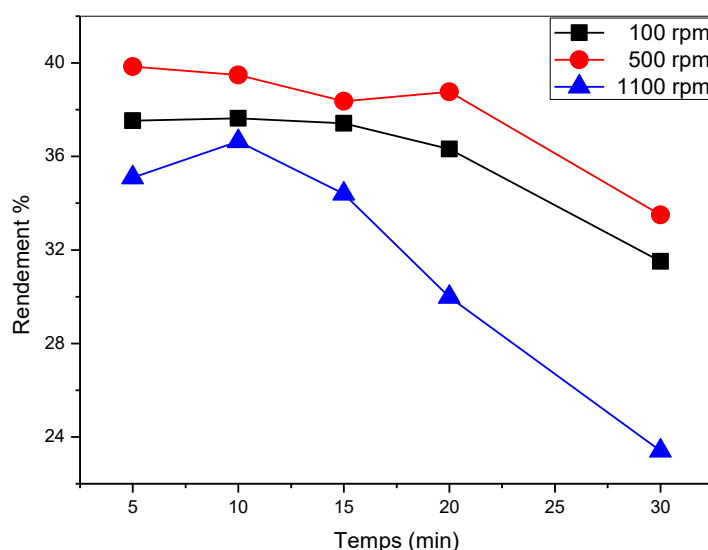


Figure 27 : L'effet de la vitesse d'agitation

- ❖ D'après la représentation graphique des résultats obtenus, on trouve que notre adsorbant a d'excellentes performances quand la vitesse d'agitation est moyenne qui sera utilisée.

III.1.2.2 Effet de la quantité d'adsorbant

L'influence de la masse de l'adsorbant sur la fixation du polluant a été étudiée dans l'intervalle 2-50 milligrammes. La figure traduit les résultats de l'effet de masse du notre support adsorbant sur la rétention d'ion nickel.

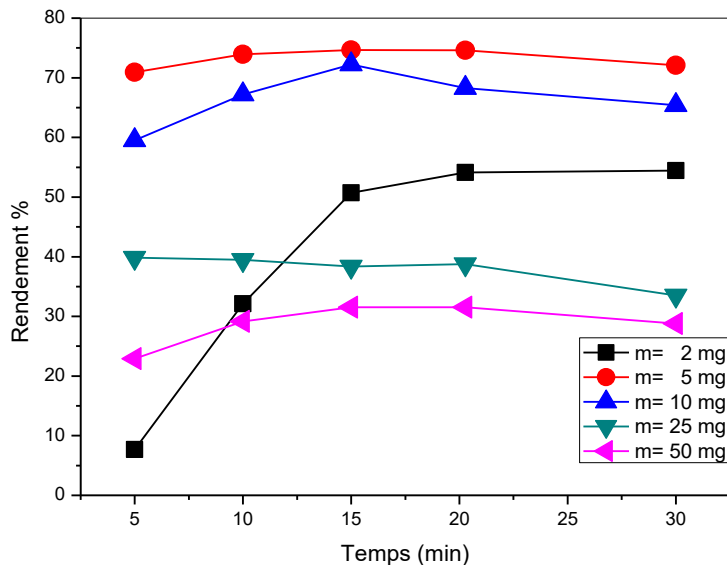


Figure 28: L'effet de la masse du matériau

❖ Une masse de 5 milligrammes d'HDL est capable de fixer jusqu'à 75%.

III.1.2.3 Effet de la concentration

Pour bien choisir entre une variété de concentrations, on a été obligé de testé en fonction du temps plusieurs concentrations $10^{-4}M$, $8.10^{-5}M$, $5.10^{-5}M$ et $2.10^{-5}M$, en ajoutant une masse d'HDL prise égale à 5 milligrammes. Les suspensions sont mélangées sous une agitation moyenne. La figue illustre les résultats de l'étude de l'effet de concentration de l'adsorbant sur le phénomène d'adsorption.

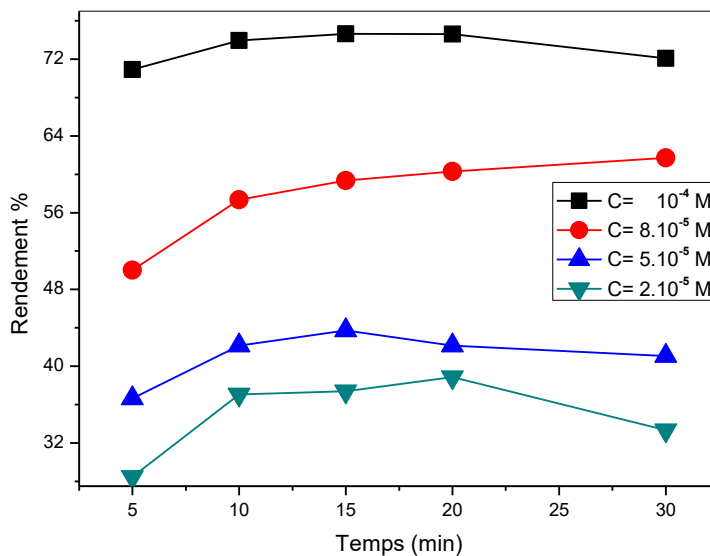


Figure 29 : L'effet de la concentration du cation

❖ La concentration $10^{-4}M$ donne les meilleurs résultats.

III.1.2.4 Effet de pH

Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé. Puisque le pH du colorant est égal à $pH=5,5$, donc cet effet a été testé pour deux pH différents ($pH=4$ et 5) inférieur à celui du cation.

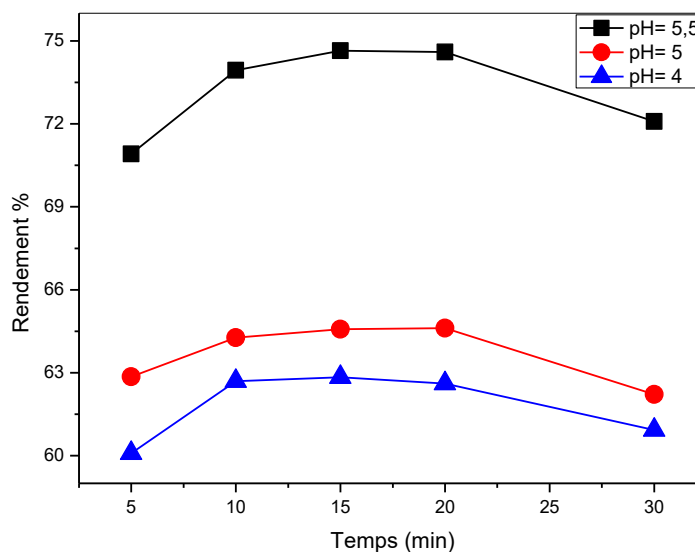


Figure 30 : L'effet de pH

❖ d'après la figure, on remarque que le taux d'élimination des ions nickel est meilleur pour un pH égal à celui du polluant.

III.1.2.5 Effet de la force ionique

L'élimination des ions nickel en présence de sel est faite par l'ajout de différentes quantités d'un sel.

- Le sel utilisé est le nitrate de sodium ($NaNO_3$).
- Les masses des sels ajoutées sont 10 mg, 100 mg et 500 mg.

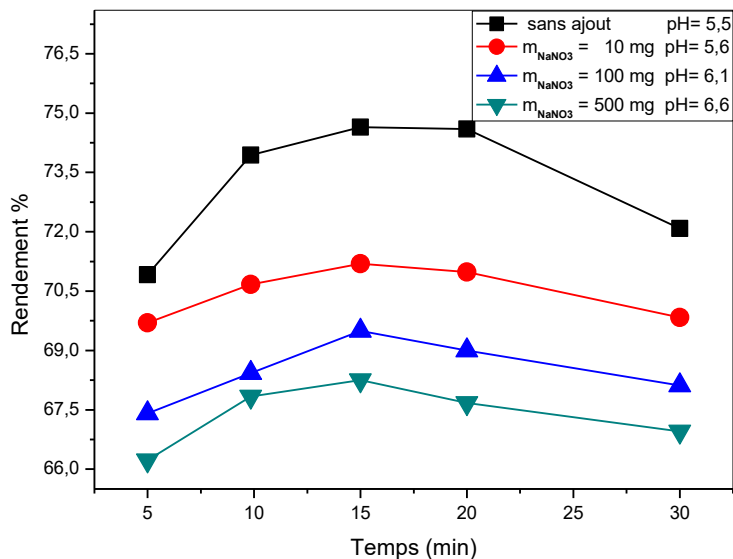


Figure 31 : L'effet d'ajout de sel

- ❖ Dans les conditions de pH basiques, on trouve que les taux de fixation du nickel subit une diminution en augmentant la quantité de sel ajouté.
- ❖ Les résultats montrent que la rétention est favorisée et efficace sans ajout de sel ; ceci à cause probablement de la compétition entre Na⁺ et Ni²⁺.

III.1.2.6. Effet de la température

L'effet de la température sur la fixation des ions nickel sur notre matériau adsorbant est étudié à des températures comprises entre 20 et 50°C, en fixant la masse, la concentration de l'adsorbat et la vitesse de l'agitation selon les résultats déjà mentionnées.

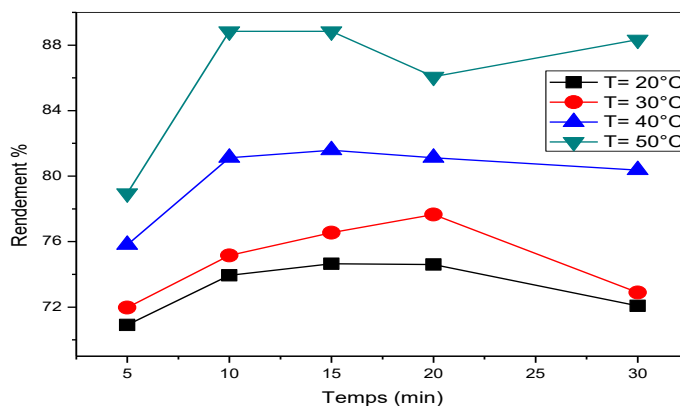


Figure 32 : L'effet de température

- ❖ On remarque que l'augmentation de la température améliore les taux de fixation de l'adsorbat par l'HDL.

III.1.7 Etude thermodynamique

III.1.7.1 Courbe d'Eyring

L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption repose sur la détermination des coefficients de distribution calculés à des temps d'équilibre. Leur représentation logarithmique graphique nous permet de savoir le type, la nature de processus, l'existence de l'ordre entre les espèces présentes dans le système étudié et spontanéité de phénomène.

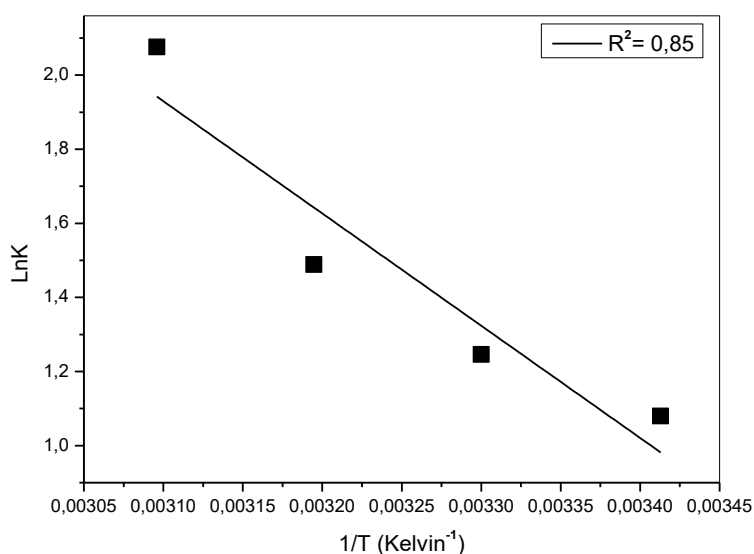


Figure 33 : Courbe d'Eyring

III.1.7.2 Paramètres thermodynamiques

Dans le tableau ci-dessous sont regroupés Les valeurs de l'enthalpie, l'entropie et l'énergie Gibbs. On a :

Tableau 14: les paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel à 293 K

R^2	$\Delta H^\circ (j/mol)$	$\Delta S^\circ (j/mol)$	$\Delta G^\circ (j/mol)$
0,85	25,17	0,09	-2,63

D'après les résultats présentés dans le Tableau :

Le processus de rétention du Ni^{2+} est spontané, endothermique et de nature physique

III.1.8. Modélisation des isothermes d'adsorption

III.1.8.1 Isotherme d'adsorption

Le tracé des quantités de soluté adsorbées par unité de masse de matériau adsorbant à l'équilibre en fonction des concentrations résiduelle de ce même soluté aussi à l'équilibre dans le mélange [$Q_e = f(C_e)$] représente le graphique d'isotherme d'adsorption.

L'intérêt de cette représentation graphique est la détermination du type du matériau adsorbant dans notre système adsorbant-adsorbat.

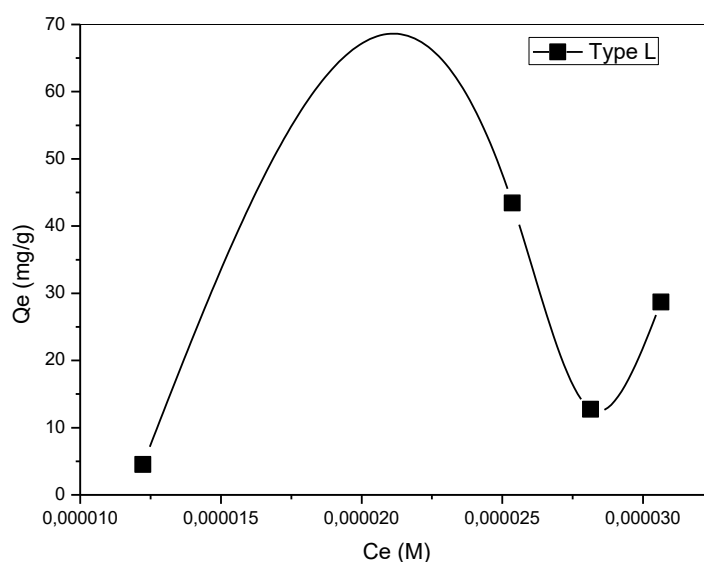


Figure 34 : Isotherme d'adsorption

- ❖ La représentation graphique de l'isotherme d'adsorption ordre du nickel sur la phase HDL pour les différentes concentrations a révélé que cette courbe est du type L.

III.1.8.1.1. Linéarisation du modèle de Langmuir

Dans le but de vérifier la validité du modèle de Langmuir, nous avons tracé la variation des $(1/Q_e)$ en fonction de leurs $(1/C_e)$. Les résultats de ce modèle sont présentés sur la figure

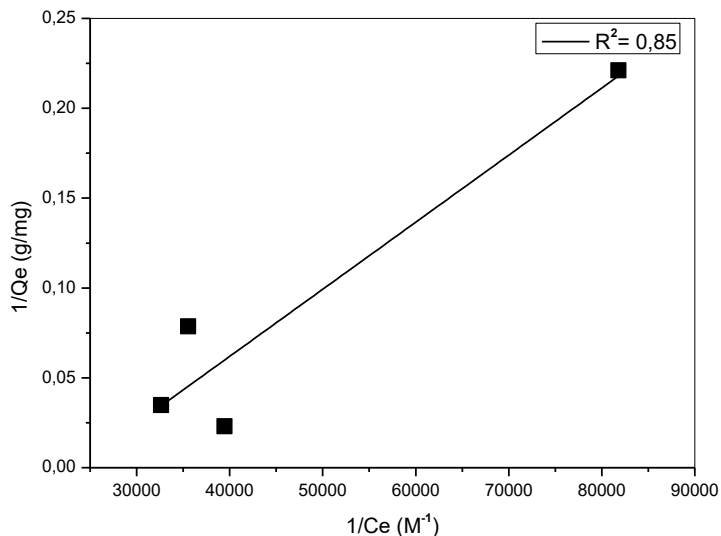


Figure 35 : Linéarisation de l'isotherme de Langmuir

Dans le tableau sont regroupés les valeurs de la quantité adsorbée maximale (Q_{max}), les constantes caractéristique de l'isotherme et les coefficients de régression (R^2).

III.1.8.1.2. Isotherme de Freundlich

La courbe ($\ln Q_e = \ln C_e$) obtenue pour l'adsorption des ions nickel sur les particules de l'hydroxyde double lamellaire est représentée par la figure suivante.

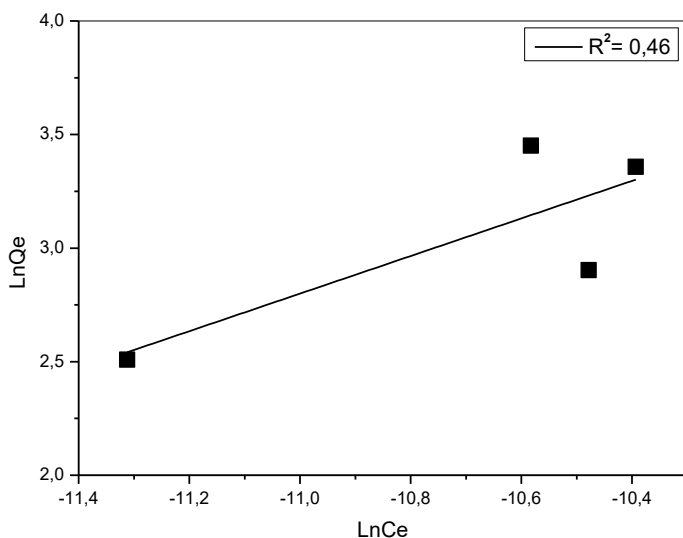


Figure 36 : Linéarisation de l'isotherme de Freundlich

Nous consignons les différents paramètres de la linéarisation de l'isotherme de Freundlich dans le tableau suivant.

Tableau 15: les paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir et Freundlich.

Modèle	Langmuir	Freundlich	
R^2	0,85	R^2	0,46
$Q_{max} (mg/g)$	11,44	$\frac{1}{n}$	0,83
$K_L (L/mg)$	23405,21853	K_f	147576,2 101
R_L	0,3		

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation des ions nickel par l'HDL utilisé est favorable.
- $\frac{1}{n} < 1$: La valeur de la pente supérieure à 1 indique que notre adsorbant est efficace.

Au vu des résultats récoltés de l'application de l'équation des deux isothermes, il paraît que d'après les valeurs de (R^2) Langmuir décrit l'adsorption mieux que Freundlich.

III.1.9. Modèles cinétiques

Afin d'étudier les différents mécanismes de diffusion impliqués pendant l'adsorption, plusieurs modèles cinétiques ont été testés.

III.1.9.1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

En appliquant l'équation de Lagergren ($\ln(Q_e - Q_t) = f(t)$), on obtient la représentation graphique du modèle cinétique de pseudo premier-ordre.

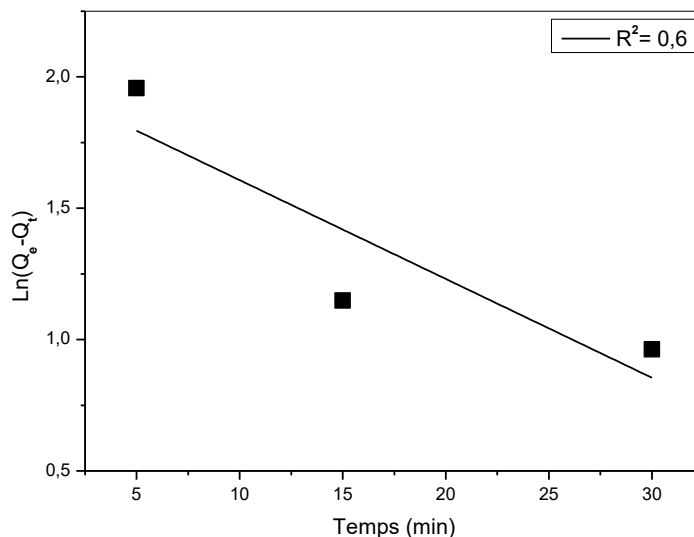


Figure 37 : Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

III.1.9.2. Modèle cinétique de pseudo second-ordre

La cinétique du modèle de pseudo second-ordre est représentée selon la relation Ho et McKay ($\frac{t}{Q_t} = f(t)$) dans la figure suivante.

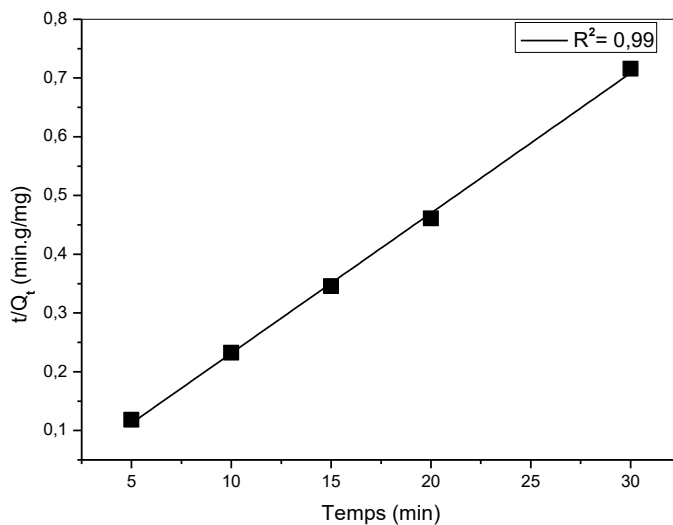


Figure 38: Modèle cinétique de pseudo second-ordre

- o Le modèle cinétique de pseudo second-ordre décrit bien l'adsorption.

Le tableau ci-dessous résume les paramètres cinétiques des modèles cinétiques de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

Tableau 16 : paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre.

	Paramètre	valeur
Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	R^2	0,6
	$Q_e(\text{mg/g})$	7,26
	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,0376
Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre	R^2	0,99
	$Q_e(\text{mg/g})$	41,95
	$K_2(\text{g/mg.min})$	0,084

Les deux modèles cinétiques sont valides car on a obtenu des droites linéaires. La linéarité des courbes des deux modèles cinétiques testés montre que le modèle de la cinétique de pseudo-second ordre concorde le mieux avec les données expérimentales.

III.2 : Etude paramétrique de la rétention de la fuchsine basique

Introduction

Lors de cette étude, on s'intéresse à l'élimination d'un colorant anionique, la fuchsine basique, par la même phase HDL [Cu-Ni-Fe] en utilisant la technique d'adsorption.

L'étude est réalisée en variant tous les paramètres influençant le phénomène d'adsorption.

III.2. 1 Courbe d'étalonnage

Pour obtenir une courbe d'étalonnage d'un colorant, on réalise une suite de dilutions de ce même colorant avec des concentrations connues en mesurant leurs absorbances. L'intérêt du dosage par étalonnage est de choisir une concentration favorable.

La fuchsine basique absorbe dans le domaine UV-Visible avec $\lambda_{\text{max}} = 545\text{nm}$ et elle a une couleur rouge violacé, sa pigmentation va diminuer avec chaque dilution.

La figure représente la courbe d'étalonnage de la fuchsine basique.

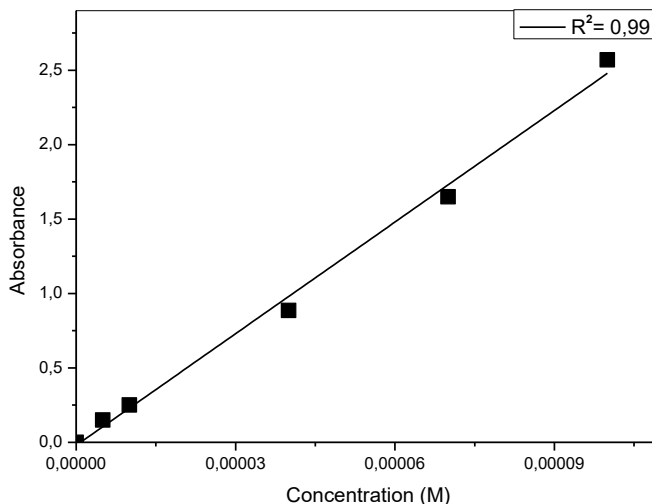


Figure 39 : La courbe d'étalonnage de la fuchsine basique

La loi de Beer-Lambert est validée dans ce domaine et une concentration de 10^{-4} M est choisie pour la suite des expériences.

III.2.2 Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de l'effet de tournes est conçue en variant la vitesse d'agitation (faible, moyenne et forte) et le temps d'un mélange de 10 mL du colorant et une masse d'HDL. La figure suivante montre que la vitesse faible est de loin la meilleure pour cette étude.

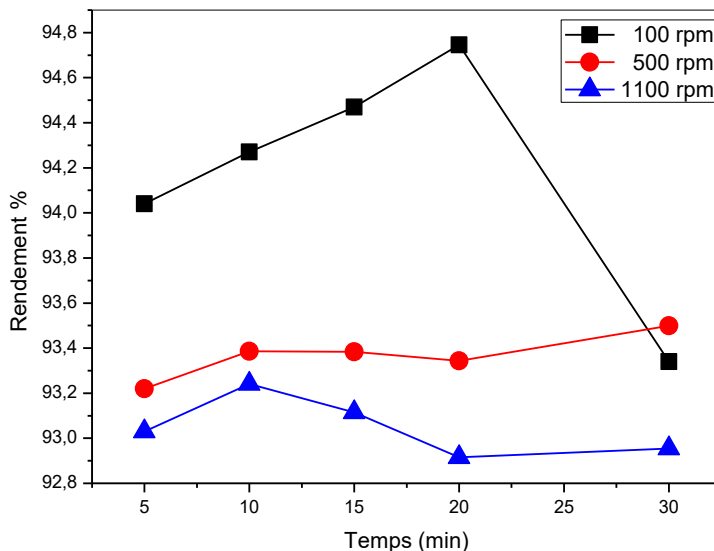


Figure 40 : L'effet de la vitesse d'agitation sur l'adsorption de la fuchsine basique

III.2.3 Effet de la quantité d'adsorbant

L'influence de ce paramètre en fonction du temps a été étudiée en variant la masse de la phase d'HDL.

➤ La figure montre les résultats de l'étude de cet effet.

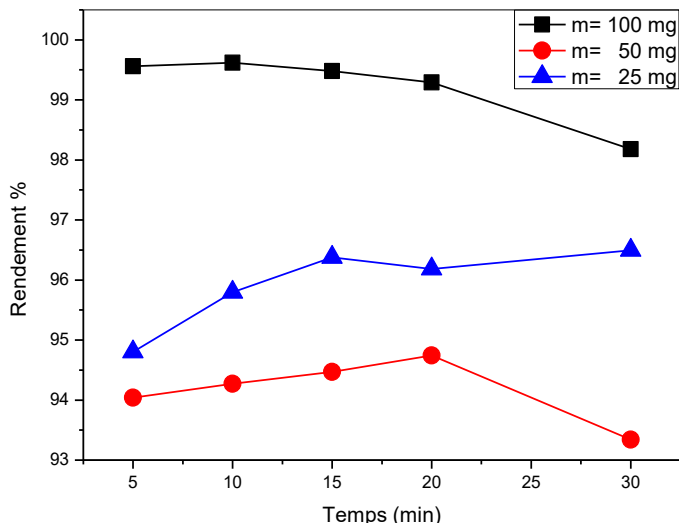


Figure 41 : L'effet de la masse du matériau sur l'adsorption de la fuchsine basique

❖ Les bons résultats ont été obtenus avec une masse d'HDL égale à 100 mg. 99,62% est le meilleur rendement.

III.2.4 Effet de la concentration

Ce paramètre a été testé par l'étude du même volume des solutions avec différentes concentrations. En variant la durée d'agitation, ces volumes sont mis sous une agitation et une masse d'HDL fixées.

➤ Les concentrations utilisées sont 10^{-4} , 8.10^{-5} , 5.10^{-5} et 2.10^{-5} M.

La figure ci-dessous illustre les résultats de l'étude de l'effet de concentration de l'adsorbant sur le phénomène d'adsorption.

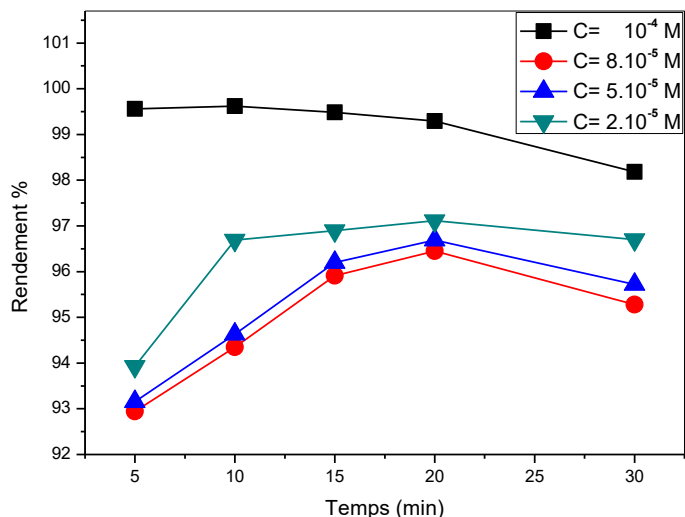


Figure 42 : L'effet de la concentration de la fuchsine basique

- ❖ Parmi toutes les concentrations utilisées, la concentration 10^{-4} M donne le meilleur rendement qui est de 99,62%.

III.2.5 Effet de pH

Cette étude est faite par l'ajout de quelques gouttes d'acide afin d'ajuster le pH à des valeurs de pH inférieures à celle du colorant utilisé.

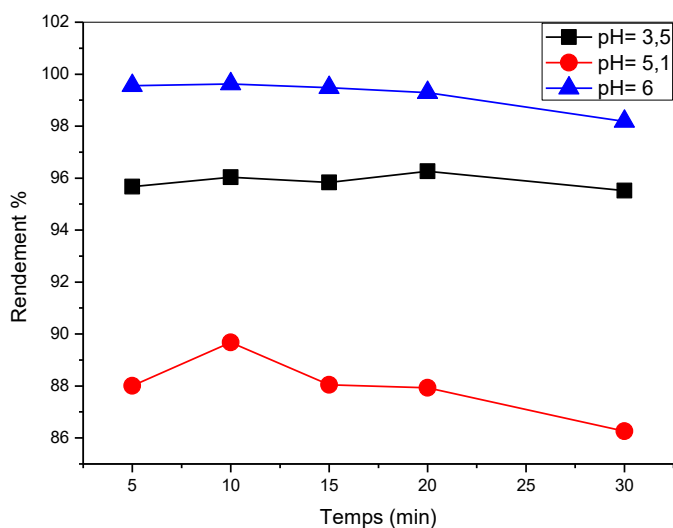


Figure 43 : L'effet de pH sur l'adsorption de la fuchsine basique

- ❖ Les résultats montrent que les bons rendements sont obtenus quand il y a aucun changement dans le pH du milieu ; ceci est due à la formation d'autres espèces non adsorbables.

III.2.6 Effet de la force ionique

L'élimination du colorant en présence de sels est faite par l'ajout de différentes quantités d'une variété de sels.

- Les sels utilisés sont le chlorure de potassium (KCl) et l'acétate du sodium (CH_3COONa).

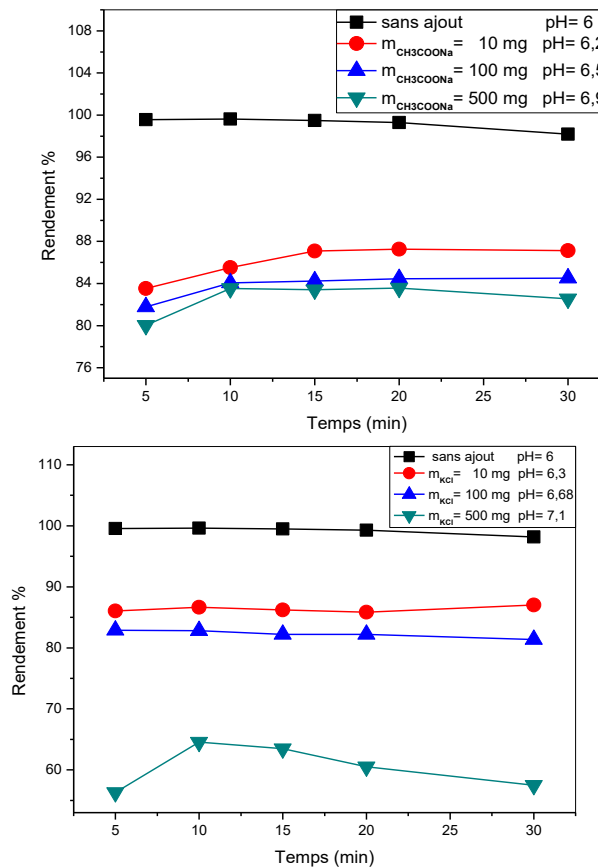


Figure (a) : L'effet d'ajout du (CH_3COONa) **Figure (b) :** L'effet d'ajout du (KCl)

Figure 44 : Effet de sels

- ❖ Les graphiques montrent que l'extraction de la fuchsine basique est favorable et efficace sans ajout des sels. La compétition entre les ions diminue le rendement de rétention de la fuchsine

III.2.7 Effet de la température

L'étude de l'adsorption du colorant à différentes températures est réalisée par la variation de température du mélange en fixant la masse d'adsorbant, la concentration du colorant à 10^{-4} M et la vitesse d'agitation.

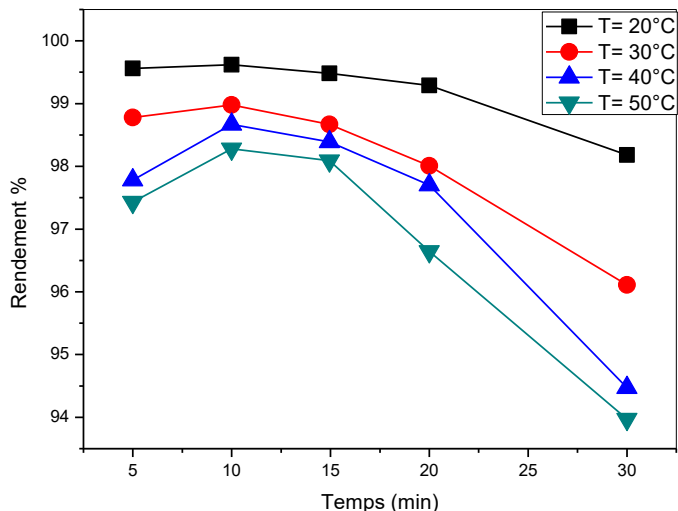


Figure 45 : L'effet de température sur l'adsorption de la fuchsine basique

L'effet de température montre qu'on est en présence d'un phénomène exothermique.

III.2.8 Etude thermodynamique

III.2.8.1 Courbe d'Eyring

L'étude thermodynamique du phénomène d'adsorption repose sur la détermination des coefficients de distribution calculés à des temps d'équilibre.

- Le tracé peut se traduire sous la forme linéaire $\ln K_{Ads} = f\left(\frac{1}{T}\right)$

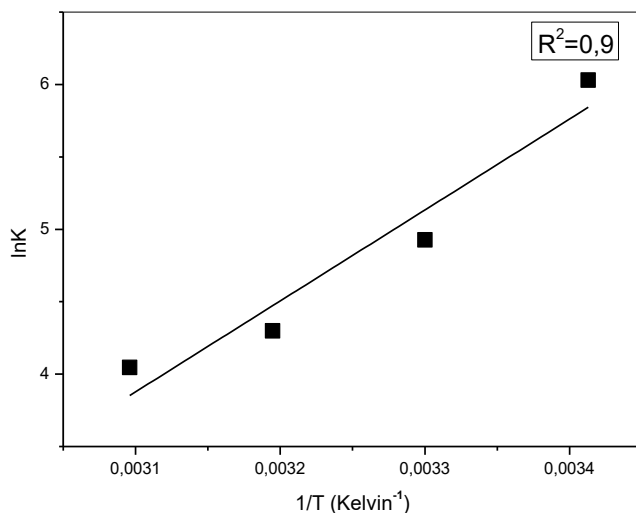


Figure 46 : Courbe d'Eyring de la fuchsine basique

III.2.8.2 Paramètres thermodynamiques

Les tableaux ci-dessous représentent les valeurs de l’enthalpie, l’entropie et l’énergie libre. On a :

Tableau 17: les paramètres thermodynamique de l’adsorption de la fuchsine basique.

T (K°)	R ²	ΔH° (j/mol)	ΔS°(j/mol)	ΔG°(j/mol)
293	0,9	-52,18	-0,13	-14,68
303				-12,40
313				-11,18
323				-10,85

L’énergie de Gibbs indique la spontanéité et exothermicité de l’adsorption et la valeur négative de l’entropie désigne l’ordre entre les phases présentes.

III.2.9 Modélisation des isothermes d’adsorption

III.2.9 .1 Isotherme d’adsorption

L’intérêt de cette représentation graphique est la détermination du type de l’isotherme d’adsorption dans notre système adsorbant-adsorbat.

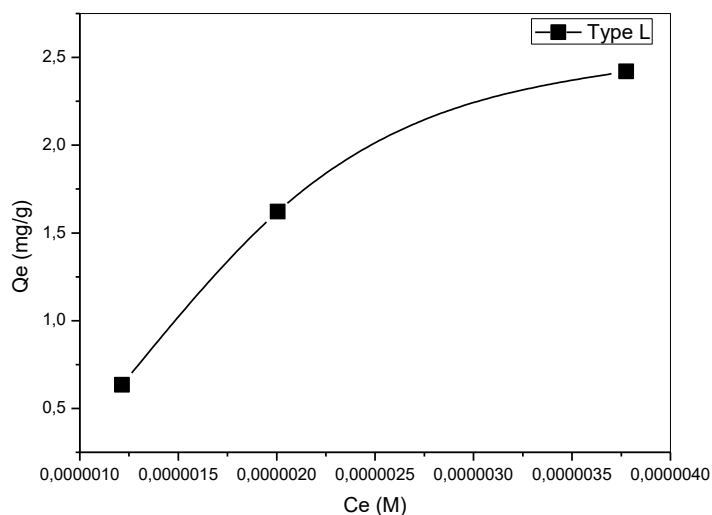


Figure 47 : Isotherme d’adsorption de la fuchsine basique

L’isotherme de l’adsorption de la fuchsine basique sur notre matériau est du type L.

III.2.9.2 Linéarisation du modèle de Langmuir

La représentation graphique des isothermes d'adsorption du modèle de Langmuir est présentée par la figure suivante.

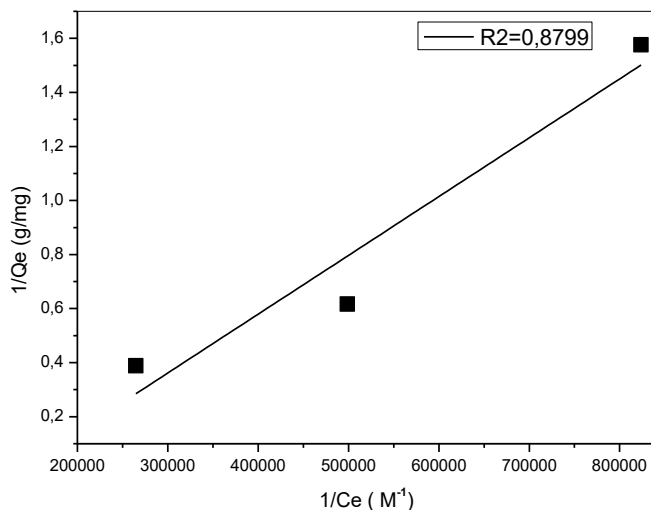


Figure 48 : Linéarisation d'isotherme de Langmuir de la fuchsine basique

III.2.9.3 Isotherme de Freundlich

Les résultats de l'ajustement linéaire des données expérimentales suivant le modèle de Freundlich étudié sont présentés dans la figure ci-dessous

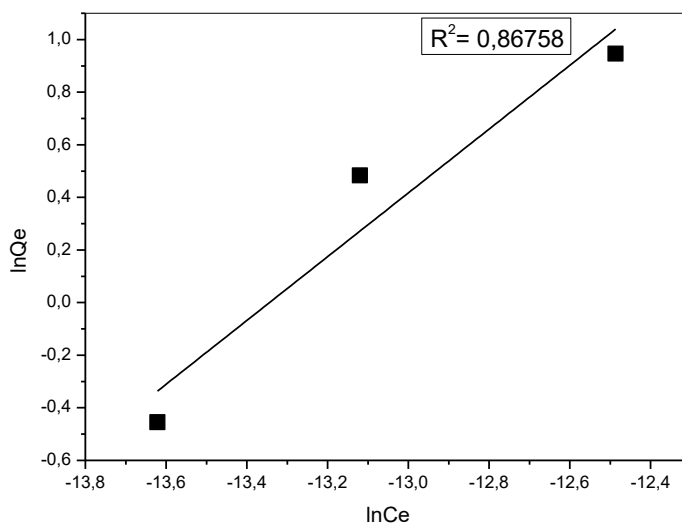


Figure 49: Linéarisation d'isotherme de Freundlich de la fuchsine basique

Tableau 18 : les paramètres caractéristiques du modèle de Langmuir et Freundlich

Modèle	Langmuir	Freundlich	
R²	0,8799	R ²	0,86758
Q_{max} (mg/g)	3,43	$\frac{1}{n}$	0,48
K_L (L/mg)	133974,16 03	K _f	10657,66
R_L	0,069		

D'après les résultats obtenus, on a :

- $0 < R_L < 1$: La constante caractéristique de Langmuir indique la fixation de la fuchsine basique par l'HDL utilisé est favorable.

Les deux modèles sont validés pour les deux colorants à cause d'obtention des droites.

- ✓ Les deux modèles Langmuir et Freundlich décrivent l'adsorption de la fuchsine basique.

III.2.10 Modèles cinétiques

A l'instant des équilibres des processus d'adsorption, la détermination des concentrations résiduelles des solutions présentes permet l'étude cinétique de la fixation du polluant par notre adsorbant en fonction du temps [6]. Il existe plusieurs modèles cinétiques.

III.2.10. 1 Modèle cinétique de pseudo premier-ordre

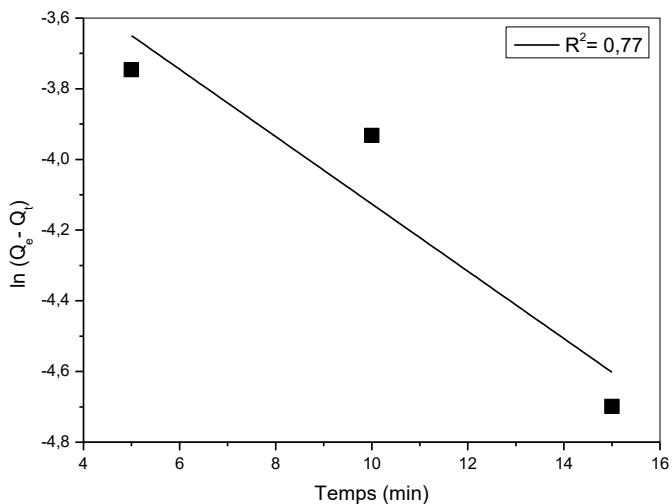


Figure 50 : Modèle cinétique de pseudo premier-ordre de la fuchsine basique

III.2.10.2 Modèle cinétique de pseudo second-ordre

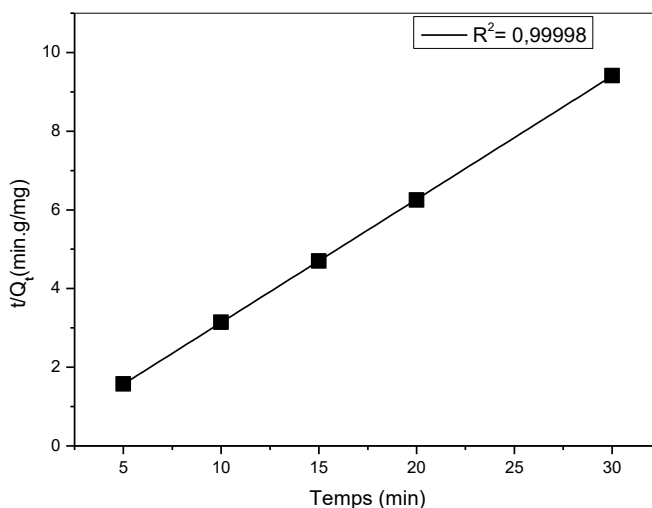


Figure 51 : Modèle cinétique de pseudo second-ordre de la fuchsine basique

- Le modèle cinétique de pseudo second-ordre décrit bien l’adsorption des deux colorants.

Les tableaux ci-dessous résument les paramètres cinétiques des deux modèles cinétiques.

Tableau 19: paramètres cinétiques des modèles de la cinétique de pseudo premier-ordre et de pseudo-deuxième ordre de la fuchsine basique.

Paramètre	Valeur
-----------	--------

Modèle cinétique de pseudo-premier ordre	R^2	0,77
	$Q_e(\text{mg/g})$	0,042
	$K_1(\text{min}^{-1})$	0,09525
Modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre	R^2	0,999
	$Q_e(\text{mg/g})$	3,19
	$K_1 \left(\frac{\text{g}}{\text{mg} \cdot \text{min}} \right)$	27,45

Les deux modèles cinétiques sont validés car on a obtenu des droites linéaires. La cinétique de l'adsorption du colorant par la phase HDL Cu-Ni-Fe est selon le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

[1] Weber Jr, W. J., & Van Vliet, B. M. (1981). Synthetic adsorbents and activated carbons

for water treatment: overview and experimental comparisons. Journal-American Water Works

Association, 73(8), 420-426.

[2] Reyes Perez, E. (2009). Chimie multiphasique des pesticides dans l'air: distribution et

photoréactivité (Doctoral dissertation, Strasbourg).

[3] Roussac, F., & Roussac, A. Analyses chimiques. Méthodes et techniques instrumentales

modernes. 6e édition. Dunod Ed., Paris, 462.

[4] Belleza, O. J. V., & Villaraza, A. J. L. (2014). Ion charge density governs selectivity in

the formation of metal–Xylenol Orange (M–XO) complexes. Inorganic Chemistry

Communications, 47, 87-92.

[5] Miyata, S. (1975). 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, 23(5),

369-375.

[6] Boulaiche, W., Hamdi, B., & Trari, M. (2019). Removal of heavy metals by chitin:

equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. Applied Water Science, 9(2), 1-10.

Conclusion

générale

Et

Perspectives

Conclusion

En conclusion, on peut dire que cette étude s'est fixé la synthèse d'une phase HDL CuNiFe. Le matériau ainsi obtenu a été testé comme extraction solide - liquide des ions Ni(II) et de la fuchsine suivi par spectroscopie UV/V.

Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention des ions Ni²⁺ sont : une moyenne d'agitation, pH=5.5, une concentration de 10⁻⁴ M, 20°C et 5mg d'HDL nous a donné un rendement de 75 %.

En deuxième partie, Les paramètres optimaux obtenus pour la rétention de la fuchsine sont : Les rendements de rétention de ce colorant atteignent 99 % et les paramètres optimaux sont : T = 20°C sous une faible d'agitation et pH = 6, une concentration de 10⁻⁴ M du Fuchsine et 100 mg d'HDL.

Le matériau a montré de très bonnes dispositions vis-à-vis de la rétention du Ni²⁺ et de la fuchsine.

Perspectives

Pour être menées à bien ces travaux nécessiterons.

- Greffage des molécules organiques sur différents matériaux pour obtenir des matériaux hybrides et améliorer les résultats obtenus.
- Une étude approfondie pourra suivre quand à l'utilisation d'un mélange d'HDLs greffés ou non vis-à-vis de la rétention des différents polluants.
- Une étude de sélectivité pourra se faire en utilisant de différents matériaux.
- Une étude synergique pourra être menée.
- Préparer d'autres HDLs.
- Préparation des matériaux composites à base d'HDL.
- Etudier l'efficacité antibactérienne et antimicrobienne de ces matériaux.