



République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement et de la recherche scientifique



Université Dr Moulay Tahar de Saida

Faculté des sciences

Département de chimie

Mémoire de master

Spécialité chimie

Option chimie inorganique et environnement

Thème

Préparation de matériaux.

Application à la rétention du Pb^{+2} suivie par
spectrophotométrie UV /V

Présentées par : Oukkas souad

Becheref Hassnaà

Ont soutenu le 22 /06/2015

Devant le jury composé de :

M ^{me} Belarbi wassila	M.A.A	U. Saida	Presidente
M ^r Ouazene Mokhtar	M.A.A	U. Saida	Examineur
M ^{me} Ramdani Amina	M.C.B	U. Saida	Examineur
M ^r M'hamed Kaid	M.C.A	U. Saida	Rapporteur

Année universitaire : 2014-2015

Remerciements

Avant tout je tiens à remercier « Allah », qui nous a incités à acquérir le savoir et qui m'a aidé à terminer mon travail.

Je tiens dans un premier temps à remercier Mr M'HAMED KAID Maître des conférences A, mon encadreur à qui je souhaite présenter l'expression de ma profonde gratitude pour m'avoir encadré et guidé durant mon master et mon mémoire de fin d'étude. Je le remercie infiniment pour sa présence, son aide et sa patience.

Je ne saurais trouver les mots pour lui exprimer toute ma gratitude.

Mes vifs remerciements aux membres de jury qui m'ont fait l'honneur d'accepter de juger mon travail.

Mon vif remerciement également aux enseignants du département de chimie de la Faculté des Sciences de l'Université Université de Moulay Taher de Saida.

J'adresse également un grand merci aux personnes du laboratoire de Chimie.

Merci à tous ceux qui ont répondu à mes questions, qui m'ont donné un coup de main....

Dédicace

J'aimerais dédier ce travail :

*À mon cher parent, qui a
toujours consenti pour moi les plus
durs Sacrifices*

*À mon frère ; et ma sœur
Houda pour leur encouragement.*

À mes amis de laboratoire

*À mes amis d'ici et
d'ailleurs,*

qui font partie de ma vie.

OUKAS SOUAD

Résumé

Résumé

Ce présent travail se subdivise en deux principales parties. La première partie consiste en la préparation d'un hydroxyde double lamellaire ZnAlCl selon la méthode de co-précipitation et le greffé à l'acide aminododécylphosphonique synthétisé sous micro ondes.

La caractérisation des produits à été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (DRX, FTIR, UV,...) et physicochimique (pH-métrie). En seconde partie, les matériaux ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Pb(II) et ont montré une très bonne activité et les rendements d'extraction étaient 34% avec 0.1g d'adsorbant à pH = 4.5 et T = 25°C pour HDL non greffé et 83 % avec HDL greffé

L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.

L'étude thermodynamique nous a confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions

Mots clés : HDL, Acide phosphonique, Greffage, Pb²⁺, adsorption

الملخص

ينقسم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين. الجزء الأول يتمثل في إعداد هيدروكسيد مزدوجة الطبقات ZnAlCl₂ وفقا لطريقة (MIYATA) بالترسيب المشترك والمركب الهجين بتثبيت حمض امينو فوسفونيك. تم إجراء توصيف المنتجات باستعمال DRX والفيزيائية (قياس درجة الحموضة). أما الجزء الثاني فيتمثل في استعمال هذه المركبات في امتزاز الرصاص وقد اعطى نتائج مشجعة من المواد 34% مع 0.1g و pH = 4.5 و T = 25 ° . أما المركب الهجين فأعطى 83% مع 0.1g و pH = 4.5 و T = 25 ° ويعتبر هذا الامتزاز ظاهرة ناشرة للحرارة ذو حركية من الدرجة الثانية و من نوع L. وأكدت الدراسة الحرارية ان مختلف الامتزازات عفوية الكلمات المفتاحية: HDL, الامتزاز , ايونات الرصاص , تثبيت , حمض امينو فوسفونيك

Résumé

ABSTRACT

This present work is divided into two main parts: The first part includes the preparation of a layered double hydroxide Zn-Al-Cl, according to co-precipitation method, and a hybrid material obtained by grafting the aminododecylphosphonic acid, synthesized under microwaves, on ZnAlCl₂. The characterization of these products was realized by different spectroscopic methods. Secondly, the obtained materials were used as sorbents of lead cations showing a good activity and the sorption yield was about 34 % with 0.1 g of adsorbant at pH = 4.5 and T = 58.8 °F. The temperature increase diminishes the extraction yield confirming the adsorption exothermic phenomenon following the L isotherm type and second order kinetic's model. Thermodynamic study confirmed us the spontaneous and exothermic characters of the different adsorption realized.

Key words: DLH, phosphonic acids, grafting, Pb²⁺, sorption

SOMMAIRE

Introduction générale	01
Chapitre I Aspects théoriques sur le plomb.....	02
I.1 Introduction.....	02
I.2 Origine de plomb.....	02
I.3 Les caractéristiques et propriétés du plomb.....	02
I.3.1 Caractéristique physico-chimique du plomb.....	02
I.3.2 Corrosion du plomb.....	03
I.3.3 Solubilité du plomb et des composés de plomb.....	03
I.4 Les sources du plomb dans l'environnement.....	04
I.4.1 Les sources naturelles.....	04
I.4.2 Les sources anthropiques.....	04
I.5 Utilisations industrielles.....	05
I.6 Devenir du Pb dans l'environnement.....	06
I.6.1 Pollution atmosphérique par le plomb.....	06
I.6.2 La contamination de l'eau par le plomb.....	06
I.6.2.1 Le plomb dans les organismes aquatiques.....	07
I.6.2.2 Le plomb dans l'eau potable.....	07
I.6.3 Le plomb dans les sols.....	07
I.6.3.1 Bioaccumulation du plomb dans les végétaux.....	08
I.7 La toxicité du plomb.....	08
I.8 Conclusion.....	09
Chapitre II : Généralités sur les HDL	
II.1 Introduction générale.....	10
II.2 Historique.....	10
II.3 Description de la structure des HDL.....	11
II-4 Autres exemples de matériaux type HDL «naturels ou synthétiques».....	12
II-5 Composition des feuilletés.....	13
II-6 Les applications des hydroxydes doubles lamellaires.....	14
II.6.1 les applications médicales.....	14
II.6.1.1. Les agents antiacides et antipepsiniques.....	14
II.6.1.2 Traitement des déficiences en fer.....	15
II.6.1.3 D'autres applications.....	15

II-7 Méthodes de préparation des HDL	16
II.7.1 Les méthodes directes	16
II.7.1.1 La co-précipitation	16
II.7.1.2 L'hydrolyse induite.....	17
II.7.2 Les méthodes indirectes	17
II.7.2.1 L'échange anionique	17
II.7.2.2 Caractéristique " <i>effet mémoire</i> "ou " <i>reconstruction</i> "	18
II.7.3 Influence des conditions de synthèse.....	18
II.7.4. Influence du rapport molaire M^{2+}/M^{3+} du mélange réactionnel.....	19
II.8. Techniques de caractérisations	19
I.8.1. La diffraction des rayons X (DRX).....	19
II.8.2. La Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	20
Chapitre III : Généralités sur l'adsorption	
III.1 Description du phénomène d'adsorption.....	21
III.2 Caractéristiques de l'adsorption.....	22
III.2.1 Adsorption physique	22
III.2.2 Adsorption chimique	22
II-3 Spécificité de l'adsorption	22
II-3-1 Nature du solide.....	23
II-3-2 Nature du soluté.....	23
III.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption.....	23
III.4.1 La température.....	23
II-4-2 pH	23
III.4.3 Facteurs caractérisant l'adsorbat.....	23
III.4.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant.....	24
III.5 Classification des isothermes d'adsorption.....	24
III.5.1 Les isothermes de type C.....	24
III.5.2 Les isothermes de type L.....	25
III.5.3 Les isothermes de type H.....	25
III.5.4 Les isothermes de type S.....	25
III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	26
III.6.1 Le modèle de Langmuir	26
III.6.2 Le modèle de Freundlich.....	27
III.6.3 Isotherme de Temkin.....	27
III.6.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller).....	28

II-7 Les applications de l'adsorption	28
III.8 Conclusion	29
Chapitre IV : Spectroscopie UV/Visible	
Introduction.....	30
IV. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible.....	30
IV.1 Théories et Applications.....	30
IV.2 Linéarité de Beer-Lambert.....	31
IV.3 Spectrophotomètres UV-Visible à double faisceau.....	32
IV. 3 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie.....	33
IV.3. 1 Introduction.....	33
IV.3.2 Propriétés de l'Arsenazo (III).....	33
III.3.3 Réactions de l'Arsenazo III.....	34

Partie expérimentale

PARTIE B :

Chapitre I. Matériel et Réactifs utilisés.....	36
I. 1 Produits chimiques utilisés.....	36
I. 2 les Appareils et verreries utilisés.....	36
I.3 Préparation des produits.....	36
I.3.1 Préparation de la solution d'Arsénazo (III) à 10^{-2} mol .L ⁻¹	36
I.3.2 Préparation d'une solution tampon à pH≈4,5.....	37
I.4.3 Préparation d'une solution de Pb ²⁺ de concentration 10^{-2} mol/l.....	37
Chapitre II Préparation et caractérisation	
II.1 Préparation d'HDL Zn-Al-Cl.....	38
II.1.1 Mode opératoire.....	38
II.2 Caractérisation.....	39
II.2.1 DRX.....	39
II.2 Préparation du matériau hybride.....	39
II.2.1 Mode opératoire.....	40
II.2.1.1 acide aminododécylphosphonique.....	40
II.2.1.2 Greffage par l'acide aminododécylphosphonique.....	40
II.2.2 Caractérisation.....	41
Chapitre III: Etude paramétrique du Pb ²⁺	42
III.1 Courbe d'étalonnage.....	42

III.2 Etude paramétrique de la rétention du Pb^{2+} par ZnAlCl non greffé.....	43
III.2.1 Effet de la vitesse d'agitation.....	43
III.2.2 Effet de la quantité du support	43
III.2.3 Effet du pH sur la rétention du Pb^{2+}	44
III.2.4 Influence de l'effet de la force ionique	45
III.2. 5 Effet de la température.....	46
III.2.6 Effet de Cycle de rétention.....	47
III.2.7 Etude la désorption.....	48
III.2.8 Etude thermodynamique.....	48
III.2 8.1 Energie libre moyenne de l'adsorption	50
III.2.8.2 L'énergie d'activation.....	51
III.2.9 Isotherme d'adsorption.....	52
III.2.9.1 Isotherme de Langmuir.....	42
III.2.9.2 Isotherme de Freundlich.....	53
III.2.10 Modèle cinétique.....	54
III.2.10.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	54
III.2.10.2 Modèle du pseudo second ordre.....	55
III.2.11 Effet de la vitesse d'agitation.....	56
III.2.12 Effet de synergie	57
III.3 Etude paramétrique de la rétention du Pb^{2+} par ZnAl greffé.....	59
III. 3.1 Effet de la vitesse d'agitation du HDL greffe.....	59
III.3.2 Effet de la quantité du support	59
III.3. 3 Effet de pH sur la rétention du $Pb(II)$ avec HDL greffe.....	60
III.3.4 Influence de l'effet de la force ionique	61
III.3.5 Effet de l'ajout d'un sel.....	61
III.3.6 Effet de température	62
III.3.7 Cycle de HDL.....	63
III.3.8 Etude la désorption.....	63
III.3.9 : Etude thermodynamique.....	64
III.3.9.1. L'énergie libre moyenne.....	65
III.3.9.2 Energie d'activation.....	65
III.3.10 Isotherme d'adsorption.....	66
III.3.10.1. Isotherme de Langmuir.....	66

III.3.10.2.Isotherme de Freundlich.....	67
III. 3.11 Modèle cinétique.....	67
III. 3.11 1.Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	67
III. 3.11 .2 Modèle du pseudo second ordre.....	68
III. 3.12.1 Effet de la vitesse d'agitation du HDL greffe1/10.....	68
Conclusion générale et perspective.....	70

Liste des figures

Partie A

Figure II.1. Structure générale des HDLs.	12
Figure II.2 : Médicament contenant de l'HDL.....	15
Figure II.3 : Divers domaines d'applications des HDLs	16
Figure II.4 : Méthodes de synthèse des HDL.....	18
Figure III.1 : Phénomène d'adsorption.....	21
Figure III.2 : Classes des isothermes d'après Gilles <i>et al</i> cité par.....	25
Figure IV.1 : le spectre électromagnétique.....	30
Figure IV.2 Représentation schématique de spectrophotomètres de type double faisceau.....	33
Figure IV.3 : Structure de l'arsénazo III.....	34

Partie B

Figure II.1 : Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.....	38
Figure II.2 : Spectre DRX du HDL non greffé Zn-Al-CL	39
Figure II.3 : Spectre DRX du HDL greffe Zn-Al-CL (Rapport 1/10 et 1/20).....	41
Figure III.1: Courbe d'étalonnage du Pb(II).....	42
Figure III.2.1: Evolution de la quantité extraite du Pb(II) en fonction de la vitesse d'agitation [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	43
Figure III.2.2 : Effet de la masse d' HDL sur la quantité adsorbée [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	44
Figure III.2.3 : Effet du pH de la solution aqueuse du Pb (II) sur la quantité adsorbée [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	44
Figure III.2.4.1 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction adsorbée du Pb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	45
Figure III.2.4.2: Effet de la force ionique sur la quantité adsorbée du Pb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	46
Figure III.2.5 : Effet de la température sur retention du Pb (II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	47
Figure III.2.6 : Effet du nombre de cycle sur la rétention [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	47

Figure III.2.7 : Etude de la désorption du Pb (II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	48
Figure III.2.8 : lnKd en fonction de l'augmentation de température lors de la rétention de plomb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible.....	49
Figure III.2.8.1 : Ln (qe) en fonction de l'augmentation de potentiel de Polanyi lors de la rétention de plomb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	50
Figure III.2.9 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	52
Figure III.2.9.1 : Linéarisation selon Langmuir de la rétention du Pb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	53
Figure III.2.9.2 : linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Pb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	54
Figure III.2.10.1 : Linéarisation du pseudo premier ordre [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	55
Figure III.2.10.2 : Linéarisation du pseudo deuxième ordre [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	56
Figure III.2.11 : Evolution de la quantité extraite du Pb(II) en fonction de la vitesse [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	57
Figure III.2.12.1 : Effet de synergie ZnAlCl/NiAlNO ₃ du Pb(II). [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	57
Figure III.2.12.2 : Effet de synergie NiAlCl/ ZnAlNO ₃ du Pb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	58
Figure III.3.1 : Evolution de la quantité adsorbée du Pb(II) en fonction de la vitesse D'agitation [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	59
Figure III.3.2 : Effet de la masse d' HDL greffe sur la quantité adsorbée [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	60
Figure III.3.3 : effet du pH de la solution aqueuse du Pb(II) sur la quantité du HDL greffe d'extraction [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	60
Figure III.3.4 : effet de la force ionique Pb(II) sur la quantité du HDL greffe d'extraction [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	61
Figure III.3.5 : Effet de sel sur la quantité extraite du Pb(II) [Pb (II)] = 10^{-4} M, T=25°C, Agitation faible	62

Figure III.3.6 : Effet de la température sur l'extraction du Pb (II) de HDL greffe [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	62
Figure III.3.7 : Effet le nombre de cycle du Pb(II) [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	63
Figure III.3.8 : Effet le nombre de cycles désorption sur la rétention du Pb(II) [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	63
Figure III.3.9 : lnKd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de plomb(II) [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	64
Figure III.3.9.1 : Ln (qe) en fonction de l'augmentation de potentiel Polanyi lors de la rétention [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	64
Figure III.3.10 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	66
Figure III.3.10.1 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Pb(II) [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	66
Figure III.3.10.2 : linéarisation selon Freundlich pour rétention du Pb(II) [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	67
Figure III. 3.11.1 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	67
Figure III. 3.11 2 : linéarisation du pseudo deuxième ordre [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	68
Figure III. 3.12.1 : Evolution de la quantité d'extraction du Pb(II) en fonction de la vitesse d'agitation [Pb (II)] =10 ⁻⁴ M, T=25°C, Agitation faible	69

Liste des tableaux

Partie A

Tableau I.1 : Caractéristiques physico-chimiques du plomb	3
Tableau I.2 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb.....	4
Tableau I.3 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb	5
Tableau II.1:Exemples d' HDL naturels (n) et synthétique(s)	13
Tableau II.2 : Effet du rapport molaire R sur la formation HDL.....	19
Tableau IV.1: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III	35

Partie B

Tableau III.2.1: Paramètres thermodynamiques de sorption de Pb(II) par la HDL.....	49
Tableau III.2.2 : Récapitulatif des énergies libres moyennes.....	51
Tableau III.2.3 : Récapitulatif des énergies d'activation.....	51
Tableau III.3.1: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion plomb par la HDL.....	64
Tableau III.3.2: Récapitulatif des énergies libres moyennes de Dubinin-Raduchkovich.....	65
Tableau III.3.3 : Récapitulatif des énergies d'activation.....	65

Liste des abréviations

Liste des abréviations

UV/VIS	: Spectroscopie ultraviolette et visible
A	: L'absorbance
ϵ	: Coefficient d'extinction molaire
I	: Intensité transmise
I_0	: Intensité incidente
K	: Constante de proportionnalité
C	: Constante de la solution en soluté absorbable
L	: Epaisseur de la solution traversée par le flux lumineux
Pb^{+2}	: Ions plomb
Zn^{+2}	: Ions Zinc
Al^{+3}	: Ions Aluminium
HDL	: hydroxyde double lamellaire
Az III	: Arsenazo III Acide 1,8-dihydroxynaphthalene-3,6-disulphonique acide-2,7-bis(azo-2)-phenylarsonique
M	: Métal
M^{+2}	: Métal divalent
M^{+3}	: Métal trivalent
T	: La température
Ce	: concentration du métal a l'équilibre dans la solution en (g/l)
Q	: quantité de soluté adsorbé par unité de masse adsorbée (g/g)
ΔH	: L'enthalpie
ΔS	: L'entropie
ΔG	: L'enthalpie libre
qe	: la quantité
c_i	: concentration initial
c_f	: concentration final

Liste des abréviations

m	: masse de absorbât
M	: masse molaire
V	: volume
R	: rendement
A_i	: absorbance initial
A_f	: absorbance final
μ	: La force ionique.
μ_i	: La force ionique initiale
μ_f	: La force ionique finale

INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Pendant de nombreuses années, la terre a été considérée, d'une part comme un réservoir inépuisable de matières premières, et d'autre part, comme une destination habituelle pour les déchets industriels pouvant constituer un risque pour l'homme et l'environnement.

L'industrie consomme des matières et rejette des déchets qui peuvent être toxiques pour les être vivants. Ces déchets de nature liquide, solide ou gazeux, peuvent de plus en plus modifier le milieu naturel avec des conséquences imprévisibles.

Il est donc indispensable d'éliminer totalement ces déchets et particulier les ions de métaux lourds présents dans les différents effluents industriels ou de réduire leur quantité en dessous des seuils admissibles définis par les normes.

Les modes de traitements sont variés. Ils diffèrent selon les formes de ces rejets. Une variété de matériaux d'origine naturelle ou synthétique a 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, une importante surface spécifique [1].

L'objectif essentiel de notre travail consiste à préparer un HDL et un matériau hybride issu du greffage de l'acide 1,12-aminododecylphosphonique [2] et tester ces deux matériaux vis-à-vis de la sorption du (Pb^{+2}).

partie A

partie théorique

CHAPITRE I

Chapitre I Aspects théoriques sur le plomb

I.1 Introduction

Le plomb est présent naturellement dans l'environnement. Cependant, la plupart des concentrations en plomb que l'on trouve dans l'environnement sont le résultat des activités humaines. Il n'y a pas seulement l'essence au plomb qui augmente les concentrations dans l'environnement, d'autres activités telles que les procédés industriels et la combustion des déchets solides, y contribuent aussi.

L'exposition à long terme à des niveaux de plomb relativement bas ou l'exposition à court terme à des niveaux élevés peuvent affecter gravement la santé humaine [3].

I.2 Origine de plomb

Le plomb est un métal bleu grisâtre, constitue des gisements primaires dans les roches éruptives et métamorphiques où il est alors présent essentiellement sous forme de sulfure (Galène) [4]. Il est redistribué via l'altération dans toutes les roches sous forme de carbonate (Cérosite), de sulfate (anglésite) et peut se substituer au potassium dans les roches silicatées et

Les phosphates. Il s'agit cependant d'un métal dont les composés sont très peu hydrosolubles et de faible mobilité géochimique.

I.3 Les caractéristiques et propriétés du plomb

Le plomb existe sous les états d'oxydation 0, +II et +IV, mais dans l'environnement, il est principalement sous l'état +II. Le degré +IV n'existe que dans des conditions oxydantes. Le degré +II est stable dans pratiquement toutes les conditions environnementales.

Le plomb est rarement sous sa forme élémentaire. Il existe sous forme métallique, inorganique et organique.

Il prend une forme inorganique lorsqu'il est associé à certains composés pour former les sels du plomb. Parmi les sels de plomb les plus fréquemment rencontrés, on retrouve ceux des chlorures, du chromate, du nitrate, des phosphates et des sulfates [5]. Quand au plomb organique, il se présente le plus souvent sous forme de plomb tétraméthyle et de plomb tétraéthyle, deux additifs utilisés pour augmenter l'indice d'octane dans les essences [6].

I.3.1 Caractéristique physico-chimique du plomb

Les principales caractéristiques physico-chimiques du plomb sont données dans le tableau I.1.

Tableau I.1: Caractéristiques physico-chimiques du plomb [7]

Numéro atomique	82
Masse atomique	207,2 g.mol ⁻¹
Electronégativité de Pauling	1,8
Masse volumique	11,34 g.cm ⁻³ à 20°C
Température de Fusion	327 °C
Température d'ébullition	1755 °C
Rayon atomique (Van der Waals)	0,154 nm
Rayon ionique	0,132 nm (+2) ; 0,084 nm (+4)
Isotopes	4
Configuration électronique	[Xe]4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ²
Energie de première ionisation	715,4 kJ.mol ⁻¹
Energie de deuxième ionisation	1450,0 kJ.mol ⁻¹
Energie de troisième ionisation	3080,7 kJ.mol ⁻¹
Energie de quatrième ionisation	4082,3 kJ.mol ⁻¹
Energie de cinquième ionisation	6608 kJ.mol ⁻¹
Potentiel standard	- 0,13 V (Pb ²⁺ / Pb) ; -1,5 V (Pb ⁺⁴ / Pb ⁺²)

I.3.2 Corrosion du plomb

La corrosion chimique du plomb est très lente. Lorsque le plomb est en contact avec de l'air humide, Une fine couche d'oxyde de plomb (PbO) se forme à la surface du métal. Lorsque de l'eau et de l'oxygène sont tous les deux présents, le plomb métallique est converti en hydroxyde de plomb (Pb (OH)₂).

I.3.3 Solubilité du plomb et des composés de plomb [8]

Le plomb élémentaire ne se dissout pas dans l'eau sous les conditions normales (20 °C, et pression = 1 bar). Le plomb se lie fréquemment au soufre sous forme de sulfure (S²⁻), ou au phosphore sous forme de phosphate (PO₄³⁻). Sous ces formes, le plomb est extrêmement insoluble, et est alors immobilisé dans l'environnement.

Il est résistant à l'acide sulfurique, par contre rapidement dissout par l'acide nitrique et solubilisé par les acides organiques (acide acétique, aliments acides) de même que par l'eau,

surtout si elle contient des nitrates ou des sels d'ammonium. La présence dans l'eau de sels calcaires peut empêcher sa solubilisation.

I.4 Les sources du plomb dans l'environnement

I.4.1 Les sources naturelles

Le plomb est présent dans la croûte terrestre et dans tous les compartiments de la biosphère. La concentration moyenne en plomb de la croûte terrestre serait de l'ordre de 13 à 16 mg/kg. Dans l'air, les émissions de plomb provenant de poussières volcaniques véhiculées par le vent sont estimées entre 540 et 6 000 tonnes/an [9]. D'autres processus naturels, comme la dégradation et l'érosion du sol (contenant entre 50 et 75 mg de plomb par kg de sol) et les feux de forêt, contribuent de façon significative à la libération de plomb. Mais généralement, ces processus naturels ne conduisent que rarement à des concentrations élevées de plomb dans l'environnement.

Tableau I.2 : Émissions atmosphériques naturelles de plomb [10]

Sources	Emissions (en kt/an)
Érosion du sol	0,3 – 7,5
Particules marines	0 – 2,8
Volcans	0,5 – 6,0
Feux de forêts	0,1 – 3,8

I.4.2 Les sources anthropiques

Les émissions du Pb sont généralement anthropiques. Ils proviennent de :

- Transport routier
- Industries de la métallurgie
- Raffineries
- Industries chimiques
- Activités minières,
- Déchets industriels l'incinération des déchets.

Tableau I.3 : Evaluation des émissions atmosphériques de plomb [11]

Origine des émissions (toutes activités, (en tonnes))				
	1990	1994	1998	2002
Transports	4 108	1 415	806	0
Industries	393	322	357	362
Déchets	(76)	80	73	
Métaux ferreux	(258)	(185)	(223)	

I.5 Utilisations industrielles

La demande mondiale de plomb est passée de 4,5 Mt en 1970 à 6,7 Mt en 2003 [12]. Le plomb dispose de propriétés intéressantes, flexibilité, résistance à la corrosion et à certains rayonnements, densité élevée, qui le rendent utile pour des usages variés. Ainsi sa flexibilité et sa température de fusion peu élevée le rendent facile à travailler. Sa capacité de résistance à la corrosion le fait utiliser comme matériau étanche dans le bâtiment (feuilles de plomb pour les toitures, peintures au plomb) et pour des équipements en contact avec des acides (batteries plomb-acide, production d'acides). Sa densité élevée lui permet d'être une protection efficace contre les radiations ou le bruit [13].

Les principales applications du plomb sont les suivantes :

- Batteries plomb-acide;
- Pigment et autres composés (notamment des stabilisants dans certains plastiques et caoutchoucs) ;
- Plaminés et extrudés (feuilles de plomb), utilisés majoritairement dans le secteur de la construction, notamment pour les toits ;
- Munitions ;
- Alliages, principalement les alliages étain-plomb (soudure), surtout dans l'industrie électronique ;
- Verres et céramiques

- Peintures ;
- Gaines de câbles.

I.6 Devenir du Pb dans l'environnement

I.6.1 Pollution atmosphérique par le plomb

Le plomb libéré dans l'atmosphère est une source majeure de contamination environnementale. Une fois déposé sur le sol et sur les plantes ainsi que dans les eaux de surface, il peut s'introduire dans la chaîne alimentaire. Les particules de plomb peuvent être transportées sur des distances considérables dans l'atmosphère, parfois jusqu'à être déposées via les précipitations.

Il transporté par l'air provient des effluents industriels et de l'utilisation des essences au plomb. A cause de l'utilisation de plomb dans l'essence un cycle non naturel de plomb a été créé. Le plomb est brûlé dans les moteurs des voitures, ce qui crée des sels de plomb (chlorures, bromures,). Ces sels de plomb pénètrent dans l'environnement par l'intermédiaire des fumées d'échappement des voitures [14].

Les particules les plus grandes retombent au sol immédiatement et polluent les sols ou les eaux de surface, les particules plus petites parcourent de longues distances dans l'air et restent dans l'atmosphère. Une partie de ce plomb retombe sur terre lorsqu'il pleut. Ce cycle du plomb provoqué par les productions de l'homme est beaucoup plus étendu que le cycle naturel du plomb.

Dans l'atmosphère, le plomb inorganique est principalement sous forme particulaire. Les principales formes du plomb (inorganique) dans l'air sont des carbonates, des oxydes et des sulfates [14].

I.6.2 La contamination de l'eau par le plomb

Le plomb peut être présent dans l'eau, suite à des rejets industriels ou des transferts entre les différents compartiments de l'environnement (sols pollués, retombées atmosphériques, épandage de boues de stations d'épuration...).

Étant un métal peu mobile, il a tendance à s'accumuler. Éliminé de l'eau soit par migration vers les sédiments où il est retenu par adsorption sur la matière organique et les minéraux d'argile, soit par précipitation comme sel insoluble (carbonate, sulfate ou sulfure), ce qui réduit le risque de contamination du milieu aquatique à court terme. La quantité de plomb restant en solution sera fonction du pH [15]. Néanmoins, d'importantes

quantités de plomb stockées dans les sédiments depuis plusieurs années pourraient être libérées à la suite de perturbations climatiques et entraîner une pollution hydrique.

Le plomb dans les rivières est principalement sous forme de particules en suspension. En moyenne les rivières contiennent entre 3 et 30 ppb. L'eau de mer contient de faibles quantités de plomb 2-30 ppt [16].

I.6.2.1 Le plomb dans les organismes aquatiques

Le plomb s'accumule dans le corps des organismes aquatiques. Ils souffrent des conséquences d'un empoisonnement au plomb.

Chez les crustacés, ces effets se font ressentir même si de très petites concentrations de plomb sont présentes. Les fonctions des phytoplanctons peuvent être perturbées lorsque le plomb est présent. Le phytoplancton est une source importante d'oxygène dans les mers et beaucoup d'animaux marins plus gros s'en nourrissent. Le phytoplancton contient environ 5-10 ppm de plomb (masse sèche), les poissons d'eau douce environ 0.5-1000 ppb, et les huîtres environ 500 ppb [17].

I.6.2.2 Le plomb dans l'eau potable [18]

L'eau se charge de plomb au cours de son transport jusqu'au robinet du consommateur de plusieurs façons.

- La présence de canalisations en plomb. C'est le paramètre principal. Les canalisations en plomb ont été utilisées pour alimenter les villes en eau potable dès la période romaine
- D'autres matériaux sont susceptibles d'émettre dans l'eau des quantités significatives de plomb : les alliages de cuivre, qui comportent 5 % de plomb, l'acier galvanisé qui comporte 1 % de plomb, les soudures dites à l'étain, utilisées pour assembler les réseaux en cuivre et qui contiennent 60 % de plomb, et même le PVC stabilisé avec des sels de plomb.

Plus l'eau reste longtemps dans les tuyaux, plus la concentration de plomb dans l'eau du robinet est élevée.

I.6.3 Le plomb dans les sols

Dans les sols, la présence de plomb est naturelle (les teneurs naturelles des sols en plomb sont en moyenne de 32 mg.kg^{-1} [19]). Elle résulte également des retombées atmosphériques et des rejets industriels tels que les fonderies et la pétrochimie.

Le plomb est lié aux phases solides du sol par adsorption, précipitation, formation de complexes ioniques ou chélates. Le plomb présente une forte réactivité vis à vis des oxydes

de fer et de manganèse mais également vis à vis des phosphates et la matière organique [20]. La mobilité du plomb dans le sol est très faible, il a ainsi tendance à s'accumuler dans les horizons de surface et plus précisément dans les horizons riches en matière organique et spécialement pour des sols ayant au moins 5 % de matière organique et un pH supérieur à 5 [21].

La formation de sulfure de plomb, forme très insoluble, explique également l'accumulation du plomb en surface des sols. Les facteurs affectant la mobilité et la biodisponibilité du plomb dans les sols sont donc

- Le pH, en effet à pH acide ou neutre, les ions Pb^{2+} et $Pb(OH)^+$ prédominent dans la solution du sol ; quand le pH augmente, ces formes sont remplacées par $Pb(OH)_2$, $Pb(OH)_3$ et $Pb(OH)_4^{2-}$.
- La texture du sol (surtout la teneur en argile),
- La teneur en matière organique.

I.6.3.1 Bioaccumulation du plomb dans les végétaux

Le plomb est absorbé passivement par les racines et est rapidement immobilisé dans les vacuoles des cellules racinaires ou retenu par les parois des cellules de l'endoderme.

Son accumulation depuis le sol est assez limitée [22]. La quantité de matière organique présente dans le sol et le pH du sol ont une certaine influence sur l'absorption du plomb par les plantes. L'excès de plomb dans les plantes induit des troubles physiologiques et biochimiques diminuant la photosynthèse et la transpiration induisant ainsi un retard de croissance [23]

La voie aérienne est également une voie d'accumulation du plomb dans les plantes

I.7 La toxicité du plomb

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses. Le plomb peut s'accumuler dans le corps, et son exposition, même à de très faibles doses, peut s'avérer dangereuse.

Le plomb est particulièrement nocif pour les nourrissons, les jeunes enfants et les femmes enceintes, et peut nuire de façon permanente au développement des enfants, y compris le développement intellectuel et le développement comportemental [24].

I.8 Conclusion

Le plomb a plusieurs utilités industrielles. Nous sommes exposés au plomb dans l'air, le sol, la poussière domestique, par les aliments, par l'eau potable et par certains produits de consommation. Le plomb est dans l'air en raison des émissions industrielles, des fonderies et des raffineries. Le plomb peut infiltrer certains systèmes d'eau potable en raison de vieux tuyaux de plomb ou de soudure au plomb.

L'exposition au plomb peut entraîner des effets nocifs sérieux sur la santé, et peut même être mortelle à de fortes doses.

CHAPITRE II

Chapitre II Généralité sur HDL

II.1 Introduction générale

Le plus grand danger pour l'environnement et la dégradation des écosystèmes est celui de la pollution des eaux. Quelle soit accidentelle ou volontaire, cette pollution, par les rejets de produits chimiques au niveau des industries ou par des hydrocarbures rejetés par les entreprises de production du pétrole doit être prise en charge par des traitements adéquats.

La pollution d'origine agricole par les pesticides, les phosphates sous forme d'engrais, constitue aussi une source de danger pour les nappes phréatiques.

Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux, c'est surtout le charbon actif qui a été utilisé intensément mais son prix étant assez élevé, l'utilisation d'argiles a remplacé ce matériau dans le traitement de la matière organique et des colorants dissouts dans les eaux de rejets.

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) dénommés aussi par le terme « argiles anioniques » représentent une autre alternative dans le traitement des eaux de rejets par adsorption

II.2 Historique

Les hydroxydes doubles lamellaires ; souvent dénommés par l'acronyme HDL, connaissent un intérêt croissant depuis quelques décennies et aujourd'hui, ils sont largement étudiés par de nombreux laboratoires de recherche. Ils ont d'abord été découverts à leur état de minéraux naturels [25] puis comme matériaux obtenus de manière synthétique par plusieurs méthodes comme, par exemple, la précipitation contrôlée de solution de sels métalliques par une base [26]. Ces matériaux synthétiques appartiennent à la famille appelée « la famille des argiles anioniques » en raison de leurs structures formées par des feuillets. Le plus souvent, ils sont appelés hydroxydes doubles de métaux lamellaires. Le premier minéral naturel découvert a été appelé « hydrotalcite ». [27].

L'hydrotalcite est présente dans la nature sous forme de plaques lamellaires et des masses fibreuses, de couleur blanche ayant pour formule générale : $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3).4H_2O$.

La première synthèse de cette substance a eu lieu en 1935, en faisant réagir des sels métalliques en solution aqueuse diluée avec une base et les quantités obtenues étaient malheureusement faibles [28].

Par la suite, de nombreux chercheurs ont examiné d'autres aspects de synthèse de ces matériaux et ont aussi étudiés leurs caractéristiques en déterminant notamment les paramètres de maille de la structure [27,29,30].

Les hydroxydes doubles lamellaires sont à rapprocher d'une catégorie plus large de composés désignés sous le nom de structures lamellaires à piliers. Ce sont des matériaux nanostructures dans lesquels des espèces moléculaires ou colloïdales peuvent s'insérer dans la structure lamellaire. Leur attrait essentiel est qu'ils constituent l'exemple par excellence de matériaux « à la demande » soit par modification de la composition chimique de la structure hôte, soit par modification chimique ou structurale du domaine des espèces chimiques « à insérer » [31].

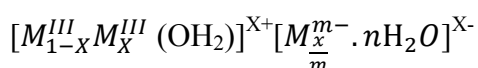
II.3 Description de la structure des HDL

Ce sont des phases lamellaires hydroxylées et hydratées. Leur structure est constituée de feuillets $M(OH)_2$ analogue à ceux de la brucite $Mg(OH)_2$ où des métaux M^{II} et M^{III} sont disposés suivant un réseau hexagonal. Les groupements hydroxyles prennent place, de part et d'autre d'un plan médian, pour former un environnement octaédrique des cations métalliques. Ces octaèdres associés par des arêtes conduisent aux feuillets hydroxylés compacts et chargés positivement en proportion selon le taux « x » de métal trivalent: $x = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}}$

L'électro-neutralité du système est compensés par la présence d'anions compensateurs entre ces feuillets ; ces anions sont généralement solvates, faiblement liés aux feuillets et peuvent donc être échangés par d'autres anions provenant du milieu environnant.

La figure II.1 représente la forme de la structure des ces composés.

Une grande variété d'associations de cations divalents $M(II)$, trivalents $M(III)$ et d'anions (A^{-n}) pouvant être insérés dans la structure donne un grand nombre de nouveaux matériaux type HDL. [31] Généralement les HDL cristallisent en symétrie rhomboédrique ou hexagonale et leur structure est mise en évidence par la formule générale suivante :



La notation abrégée suivante simplifie l'écriture :



Avec : M^{II} et M^{III} désignant les cations divalent et trivalent et X l'anion intercalé.

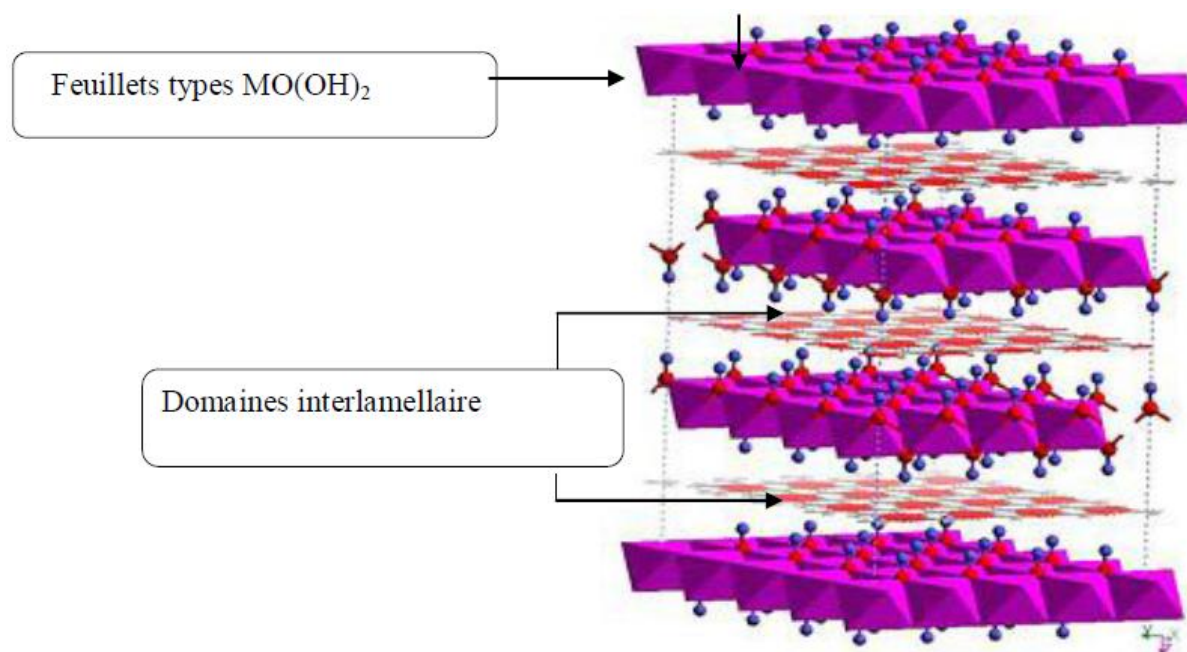


Figure II-1. Structure générale des HDLs.

II-4 Autres exemples de matériaux type HDL «naturels ou synthétiques»

Le tableau II.1 regroupant quelques substances naturelles recensées dans la littérature et qui montre leur grande diversité tant pour la composition chimique que pour les caractéristiques structurales. On remarque que dans la grande majorité des cas, l'anion est un carbonate, d'autres anions tels que les sulfates, les chlorures ou les hydroxyles sont également rencontrés [31].

Tableau II.1Exemples d' HDL naturels (n) et synthétique(s) [31, 32].

<i>Noms (n/s)</i>	<i>[MII-MIII]</i>	<i>Paramètre a (Å)</i>	<i>Paramètre c (Å)</i>
Hydrotalcite (n)	[Mg-Al]	3,05	7,603x3
Manasseite (n)	[Mg-Al]	3,04	7,56x2
Hydrotalcite SO4(n)	[Mg-Al]	3,05	8,83x3
Hydrotalcite Cl(s)	[Mg-Al]	3,06	8,46x3
Mannasseite Cl (n)	[Mg-Al]	3,10	7,75x2
Phase 11 Å (n)	[Mg-Al*]	3,04	11,16
Wermlandite (n)	[Mg-Al,Fe]	3,10	11,28x2
Meixnerite (n)	[Mg-Al]]	3,04	7,64x3
Pyroaurite (n)	[Mg-Fe]	3,11	7,804x3
Sjogrenite (n)	[Mg,-Fe]	3,11	7,80x2
Pyroaurite (n)	[Mg,Ni-Fe]	3,10	7,68x3
Takovite OH (s)	[Al, Fe]	3,02	7,8x3
Takovite OH (s)	[Ni,Cu-Al]	3,05	7,97x3
Takovite OH (s)	[Ni,Al]	3,10	7,73x3

II-5 Composition des feuillets

La composition chimique de ce type de matériaux n'est pas limitée au couple (Mg, Al), car une grande variété de cations métalliques peut convenir. Ainsi existe-il de nombreux exemples de composés formés avec les métaux comme ceux qui suivent :

- ❖ Métaux divalents : Mg^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , ...etc
- ❖ Métaux trivalents : Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} , Mn^{3+} , Co^{3+} , La^{3+} , V^{3+} ...etc.

Le critère de sélection pour que ces cations puissent former des HDL est leur rayon ionique $r(\text{Å})$ et le type d'environnement que peut adopter chaque cation. Les cations divalents qui ont une taille proche de celle de $Mg^{2+}(r=0.72 \text{ Å})$ conviennent, alors que par exemple, $Be^{2+}(r=0.35 \text{ Å})$ est trop petit et que $Ca^{2+}(r=1.00 \text{ Å})$ est considéré comme un peu gros ; les hydroxydes mixtes de ces métaux précipitent avec d'autres types de structures, parfois dérivées de la distorsion des feuillets brucitiques[33]. Toutefois, des HDL naturels et

synthétiques contenant de petites quantités de Ca^{2+} dans les feuillets de type brucite ont été cités et confirmés [34,35]. En ce qui concerne les cations trivalents, ceux dont les rayons ioniques sont compris entre 0,5 Å et 0,8 Å peuvent former ce type de structures.

On peut aussi signaler la présence de quelques exceptions concernant des phases de type hydrotalcite contenant un couple d'ions monovalent-trivalent comme Li-Al ou un couple d'ions divalents-tétravalent comme Co-Ti, comme il est également possible de préparer ce type de phases dont les feuillets contiennent plus de deux cations métalliques différents [26].

Dans les minéraux naturels de type hydrotalcite, le rapport $M^{\text{II}} / M^{\text{III}}$ est souvent proche de 3 [26] ce qui correspond à une valeur de $x=0,25$

avec:
$$\left(x = \frac{M^{\text{III}}}{M^{\text{II}} + M^{\text{III}}} \right)$$

Pour les composés synthétiques, les valeurs de x sont généralement comprises entre 0,20 et 0,33 ($2 < M^{\text{II}} / M^{\text{III}} < 3$) [26]. Ces limites ont été expliquées en raisonnant sur la substitution de M^{2+} par M^{3+} dans les feuillets brucitiques [35]. Chaque substitution d'un cation divalent par un cation trivalent crée une charge résultante "+" et par conséquent la force de répulsion entre cations augmente, limitant ainsi les substitutions et donc la valeur de x . Des auteurs suggèrent que ces limites ne peuvent être atteintes que si M^{II} et M^{III} sont ordonnés et proposent une distribution possible des cations dans les sites octaédriques [26].

II-6 Les applications des hydroxydes doubles lamellaires

Les applications des phases HDL sont variées grâce à leurs propriétés liées à leur structure lamellaire, à la grande variété des associations de cations divalents, trivalents, et d'anions pouvant être insérés dans la structure, à leur important potentiel d'échange anionique ou bien encore à leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique. [33].

II.6.1. Les applications médicales

II.6.1.1. Les agents antiacides et antipepsiniques

Des hydrotalcites $[\text{Mg-Al-CO}_3]$ sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère



Figure II.2 : Médicament contenant de l'HDL

II.6.1.2 Traitement des déficiences en fer

Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées d'excellents médicaments pour le traitement de maladies associées à des déficiences en fer.

II.6.1.3 D'autres applications

Plus récemment, l'utilisation de composés de type hydrotalcite en tant que phases lamellaires à piliers, par analogie avec les argiles cationiques à piliers, a ouvert la voie à de nouvelles applications industrielles de ces matériaux (Figure II-3). [33]. L'insertion des anions de grande taille entraîne une augmentation de la distance interfeuillet et la formation de piliers entre les couches octaédriques, pouvant ainsi accroître la surface spécifique et donc l'activité catalytique de ces matériaux et surtout en leur conférant des propriétés texturales susceptibles de conduire à des effets intéressants au niveau de la sélectivité dans certaines réactions.

La grande surface spécifique de ce type de composés (pouvant aller jusqu'à $300 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) et l'importante variété de cations divalents et trivalents et d'anions pouvant être insérés dans la structure, permettent l'utilisation de ces matériaux dans le secteur industriel en tant que catalyseurs pour de nombreuses réactions comme :

- la catalyse basique,
- le reformage d'hydrocarbures,
- les réactions d'hydrogénation, de déshydrogénation et alkylation
- les réactions d'oxydation,

- les supports pour catalyseurs.
- les réactions de polymérisation, ou les réactions de condensation,

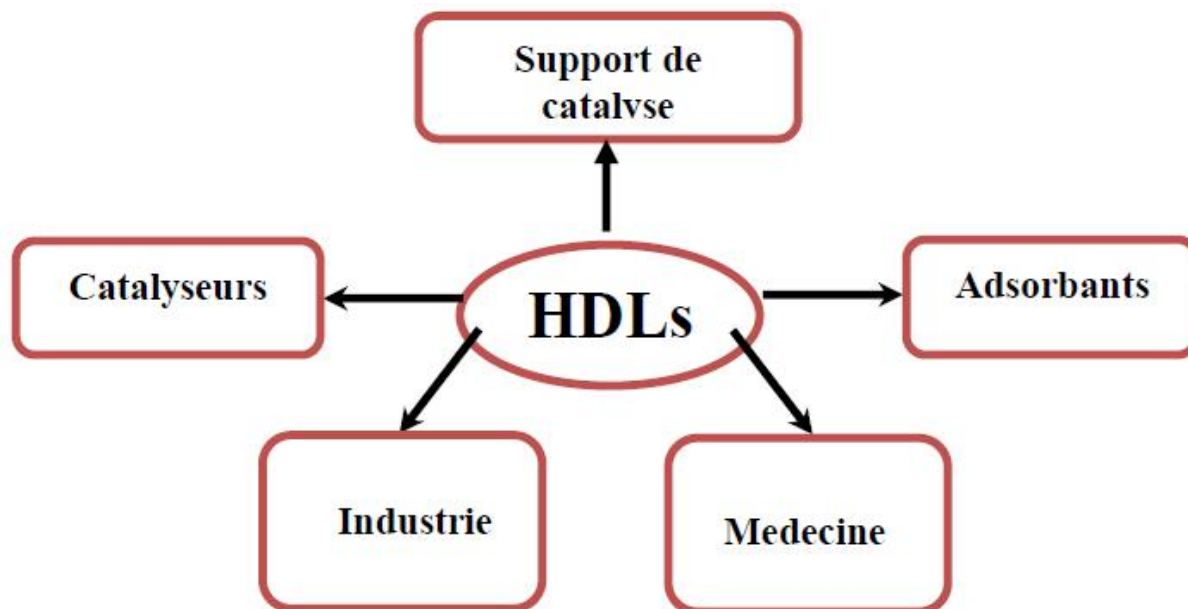


Figure II-3. Divers domaines d'applications des HDLs [33].

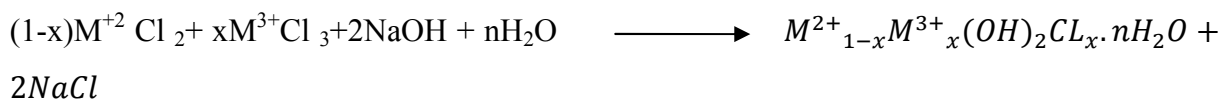
II-7 Méthodes de préparation des HDL

II.7.1 Les méthodes directes

II.7.1.1 La co-précipitation

Elle consiste à précipiter de façon contrôlée une solution des sels des métaux divalents et trivalents en proportions adéquates par une base. Les sels métalliques sont ajoutés à débit constant dans le milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée avec le pH maintenu constant grâce à l'addition simultanée d'une solution basique d'hydroxydes et de carbonate de sodium.

Dans le cas de l'addition d'hydroxydes de sodium à une solution de chlorures métalliques la réaction globale s'écrit :



Tout au long de la réaction, le solide formé est maintenu en suspension par agitation mécanique.

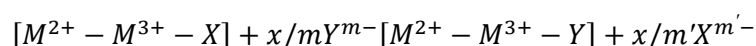
II.7.1.2 L'hydrolyse induite

Le cation trivalent est d'abord précipité, par hydrolyse, à pH constant maintenu à une valeur légèrement inférieur au pH de précipitation du deuxième cation ; par ailleurs, la solution contenant le sel du métal divalent est amenée séparément au même pH que la solution précédente. Le précipité, en suspension, est alors ajouté à la solution contenant le deuxième cation tout en maintenant le pH constant par ajout d'une solution basique d'hydroxyde ou de carbonate de sodium induisant ainsi l'hydrolyse du premier cation et la précipitation d'un hydroxyde des deux sels métalliques.

II.7.2 Les méthodes indirectes

II. 7.2.1 L'échange anionique

Le principe est de transformer une phase HDL carbonatée de départ $[M^{2+}-M^{3+}-X]$ en conservant la matrice hydroxylée par une réaction du type :



Avec : X et Y les cations

x : la composition en métal trivalent dans la matrice

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

II.7.2.2 Caractéristique "effet mémoire" ou "reconstruction"

La méthode a été utilisée au début dans le cas des HDL (Mg-Al) et a permis de synthétiser des phases contenant des anions aussi divers que le p-toluènesulfonate, les ions de $\text{H}_2\text{W}_{12}\text{O}_{40}^{6-}$ et $\text{SiW}_{11}\text{O}_{39}^{8-}$ ou les polyoxométallates $\text{V}_{10}\text{O}_{28}^{6-}$ et $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ à partir d'un précurseur calciné.

Le processus est le suivant :

La phase de départ [Mg-Al-X] (X étant généralement Cl^- ou CO_3^{2-}) est calcinée à 540°C pendant quelques heures ce qui conduit à la formation des oxydes basiques qui sont ensuite mis en suspension dans une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler.

Dans ce cas, il s'agit surtout de trouver les bonnes conditions de calcination, par exemple des auteurs ont aussi utilisées la phase Mg-Al- CO_3 pouvait être calcinée lentement de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 500°C

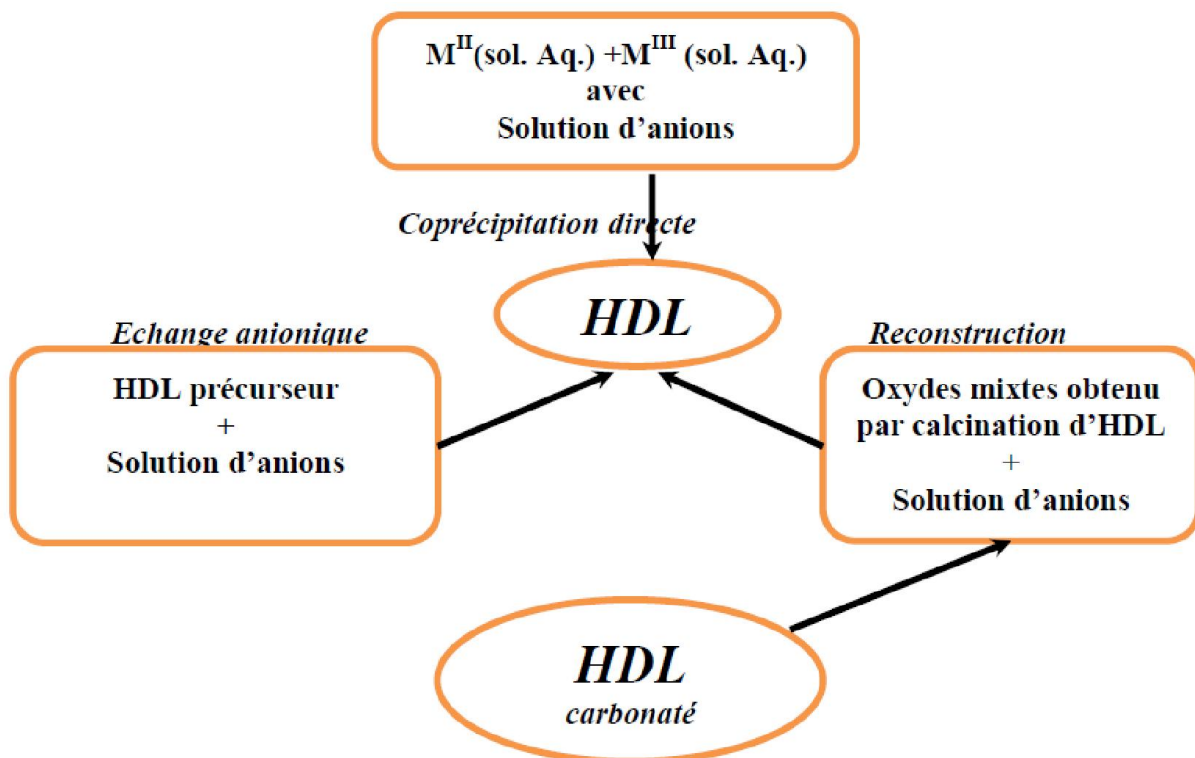


Figure II-4 Méthodes de synthèse des HDL.

II.7.3 Influence des conditions de synthèse [33,35]

La structure des HDL est influencée par plusieurs conditions, parmi lesquelles on peut citer, la nature des couples métalliques, leurs rapports molaire $R = \text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$, le pH de la solution et la température de cristallisation.

II.7.4. Influence du rapport molaire $\text{M}^{2+} / \text{M}^{3+}$ du mélange réactionnel [36]

La bibliographie monte que la synthèse des HDL dépend du rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ du mélange réactionnel [36] En effet, pour un même système, les mêmes conditions de synthèse de l'HDL n'est obtenue que pour un rapport molaire $R=M^{2+}/M^{3+}$ comprise entre 2 et 4 pour les systèmes Mg^{2+}/Al^{3+} et Mg^{2+}/Fe^{3+} . En dehors de cet intervalle, les hydroxydes de métaux cristallisent en même temps que l'HDL.

Tableau II.2 Effet du rapport molaire R sur la formation HDL

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

II.8. Techniques de caractérisations :

Les méthodes d'investigation des HDL sont orientées vers l'identification de ces espèces argileuses, on peut citer :

I.8.1. La diffraction des rayons X (DRX)

C'est une technique d'étude de la structure des matériaux cristallins ; on fait appel à cette technique d'analyse le plus souvent pour déterminer la nature des HDL pour vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillets.

L'analyse est effectuée essentiellement sur poudre ; la diffraction des rayons X par ces poudres donne un diagramme de diffraction X (diffractogramme) qu'on peut exploiter.

Le type d'appareil utilisé pour cette méthode dans notre travail est un diffractomètre utilisant la radiation monochromatique $K\alpha$ du cuivre ($\lambda_{CuK\alpha1} = 1.5406 \text{ \AA}$).

L'identification des phases HDL, à partir des diagrammes de DRX se fait par comparaison avec les fichiers A.S.T.M (*American Society of Testing Materials*).

Si on considère des plans réticulaires parallèles (hkl) d'une même famille et équidistants d'une valeur de dhkl exprimé en \AA , et une onde plane incidente de longueur d'onde λ et de vecteur d'onde K, faisant avec les plans réticulaires un angle θ angle de Bragg ; tout les points

d'un même plan réticulaire diffusent des ondes en phase dans une direction K correspondant aux conditions de réflexion selon Bragg : $n\lambda=2d\sin\theta$

La loi de Bragg donne deux paramètres expérimentaux : λ (Å) et (θ°), dont un seul peut être fixé arbitrairement afin de réaliser la condition de diffraction sur une famille de plan (hkl). Dans le cas de Mg-Al-CO₃, les différentes distances inter-réticulaires et leurs indexations selon les plans hkl sont présentées sur le tableau 1-5.

Les réflexions (110) et (003) permettent de calculer les paramètres a (Å) et c (Å) respectivement.

II.8.2. La Spectroscopie infrarouge (IRTF)

La spectroscopie infra rouge est considérée comme une technique complémentaire à celle de la diffraction des RX pour l'étude de la structure des HDL. Le principe est basé sur la connaissance de la position des bandes de vibration de certains groupements caractéristiques et la présence de liaisons chimiques telles que : (Si-O, Al-OH, Al-O...etc.)

CHAPITRE III

Chapitre III Généralités sur l'adsorption

Introduction

Une des techniques très fréquemment adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels est l'adsorption. Son principe repose sur la propriété qu'ont les solides à fixés sur leurs surfaces certains polluants tels que les métaux lourds.

III.1 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption [37] est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du fluide. Elle est traduite par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure III.1.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption.

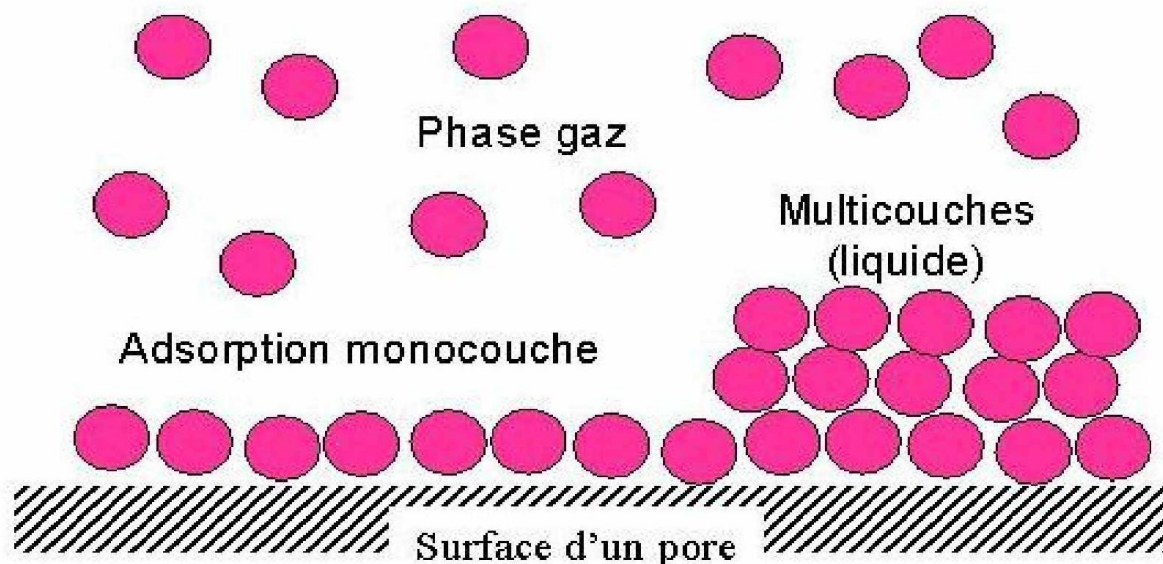


Figure III.1 : Phénomène d'adsorption [38]

III.2 Caractéristiques de l'adsorption

III.2.1 Adsorption physique [39]

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waal. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waal.

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères [40].

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température.
- L'adsorption Physique est complètement réversible.
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

III.2.2 Adsorption chimique [41]

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mole. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes.

La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat.

II-3 Spécificité de l'adsorption

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbantes vis à vis d'un très grand nombre de corps. D'autres au contraire présentent des spécificités assez marquées. Alors l'adsorption dépend essentiellement de la nature du solide et du soluté; le solvant peut avoir éventuellement une influence. On se base sur deux facteurs la nature du solide et celle du soluté.

II-3-1 Nature du solide

La capacité d'adsorption du solide dépend de la surface développée ou surface spécifique du matériau. Les solides dans les milieux naturels (argiles, silice...) possédant des

surfaces spécifiques variables avec l'état physico-chimique du milieu aqueux (PH, Nature des cations liés, Saturation de la surface par des molécules organiques...).

II-3-2 Nature du soluté

Puisque les forces de Van Der Waals sont responsables de l'adsorption. On peut admettre que les composés les plus polarisables, ceux qui ont des groupements polaires, et ceux pouvant donner des liaisons hydrogène, sont facilement adsorbés.

Le degré d'adsorption est proportionnel au nombre de doubles liaisons.

De même les composés saturés sont faiblement adsorbés.

III.4 Facteurs influençant le phénomène d'adsorption

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants, la température, la nature de l'adsorbant et de l'adsorbé.

III.4.1 La température

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus, l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures.

II-4-2 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'adsorbé ainsi que le mécanisme d'adsorption. Ce facteur dépend de l'origine des eaux à traiter et du procédé de leur traitement (coagulation, floculation, oxydation...), donc il est judicieux de connaître l'efficacité de l'adsorption à différents pH.

III.4.3 Facteurs caractérisant l'adsorbé

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

- ♦ de l'énergie de liaison de la substance à adsorber,
- ♦ de sa structure et taille des molécules ; un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbé ;
- ♦ de sa solubilité ; moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée ;
- ♦ de sa concentration

III.4.4 Facteurs caractérisant l'adsorbant

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimique, mécanique et géométrique, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

➤ **La surface spécifique**

La surface spécifique une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

➤ **La structure de l'adsorbant**

L'adsorption d'une substance croit 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 a une grande affinité pour le composé. La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

➤ **La polarité**

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires.

III.5 Classification des isothermes d'adsorption

Gilles et coll. (1974) ont proposé les modèles d'adsorption, dont quatre types particuliers sont maintenant considérés comme les quatre formes principales d'isothermes généralement observées [42]. Ces classes sont représentées sur la Figure III.2. Le type d'isotherme obtenu permet de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions, entre l'adsorbat et l'adsorbant, dont les plus importantes sont les suivantes [43] :

- la forme de l'isotherme;
- l'existence de paliers sur les isothermes;
- le type d'adsorption (mono ou poly moléculaire);
- l'orientation des molécules adsorbées.

III.5.1 Les isothermes de type C

Les courbes sont sous forme de ligne droite avec le zéro comme origine. Elles signifient que le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée est le même à n'importe quelle concentration. Ce rapport est appelé coefficient de distribution K_d ($l \cdot kg^{-1}$) [42]. Elles

concernent les molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores.

III.5.2 Les isothermes de type L

Le modèle de Langmuir « standard », indique une adsorption à plat de molécules bifonctionnelles [44]. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant [42].

III.5.3 Les isothermes de type H

C'est un cas particulier de l'isotherme de type L. Ceci se distingue des autres parce que le soluté montre parfois une affinité si élevée pour le solide que la pente initiale ne peut pas être distinguée de l'infini, même si cela n'a pas de sens du point de vue thermodynamique.

III.5.4 Les isothermes de type S

La courbe est sigmoïdale et elle présente un point d'inflexion. Ce type d'isotherme est toujours le résultat d'au moins deux mécanismes opposés. Les composés organiques non polaires sont un cas typique; ils ont une basse affinité avec les argiles, mais dès qu'une surface d'argile est couverte par des composés, d'autres molécules organiques sont adsorbées plus facilement ce phénomène est appelé l'adsorption coopérative [42].

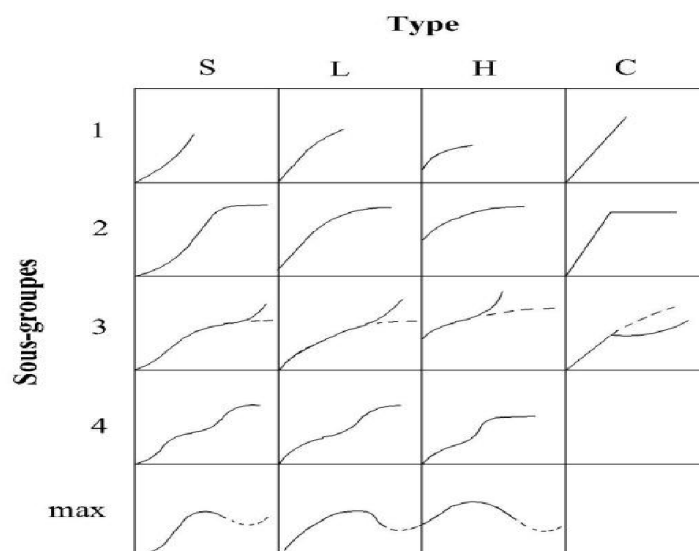


Figure III.2 : Classes de isothermes d'après Gilles et al. citées par [43].

III.6 Modélisation des isothermes d'adsorption

L'isotherme décrit la relation existant à l'équilibre pour une température donnée, entre la concentration de l'adsorbé dans la phase liquide et celle adsorbée à la surface de l'adsorbant [45]. Plusieurs théories ont été proposées pour décrire ces isothermes. Les trois isothermes les plus connus sont ceux de Langmuir, Freundlich et BET (modèle de Brunauer, Emmett et Teller). Les deux premiers modèles sont appliqués pour l'adsorption en monocouche. Par contre celui de BET est mieux adapté à l'adsorption en multicouche.

III.6.1 Le modèle de Langmuir

La théorie de Langmuir [46] permet de rendre compte d'un isotherme de type I de l'isotherme d'adsorption. Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté à la surface monocouche d'un adsorbant ;

C'est un modèle simple qui est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

- l'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini ;
- chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbée ;
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres
- espèces déjà adsorbées sur des sites voisins ;

Il est décrit par l'expression suivante :

$$Q_e = Q_m \left[\frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \right] \quad (3.1)$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale d'adsorption théorique exprimée en (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption.

Dans le cas d'une faible adsorption le terme $K_L C_e$ tend vers 0 car il est très inférieur à 1 et peut être donc négligé, dans ce cas la relation de Langmuir deviendra : $Q_e = Q_m K_L C_e$

Dans le cas d'une forte quantité de soluté adsorbée, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1 ce qui implique que Q_e tend vers Q_m . La linéarisation de l'équation donne

$$\frac{C_e}{Q_e} = \left[\frac{1}{Q_m} \right] \cdot C_e + \frac{1}{(K_L \cdot Q_m)} \quad (3.2)$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $1/Q_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/(K_L \cdot Q_m)$

III.6.2 Le modèle de Freundlich

L'isotherme représentée selon le modèle de Freundlich peut convenir dans toutes les situations pour décrire l'adsorption en solution.

L'équation de Freundlich est donnée sous la forme :

$$Q_e = K_L \times C_e^{1/n} \quad (3.3)$$

Avec

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

K_F : constante de Freundlich caractérisant le pouvoir adsorbant du solide

$1/n$: constante de Freundlich caractérisant l'affinité du produit pour adsorbant

L'isotherme de Freundlich est généralement représentée sous sa forme linéarisée :

$$\ln Q_e = \ln K_L + 1/n \ln C_e \quad (3.4)$$

La forme de l'isotherme dépendra de la valeur de $1/n$ et pourra donner des informations capitales quant aux mécanismes régissant l'adsorption du composé sur le solide.

Selon la valeur de $1/n$, différents les allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ l'isotherme concave de type S ;
- $1/n < 1$ l'isotherme convexe de type L
- $1/n \ll 1$ l'isotherme de type H.

Plus $1/n$ est important plus la soluté a de l'affinité pour l'adsorbant [47 ; 48].

III.6.3 Isotherme de Temkin

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ;

Cette linéarité [49] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(RT)}{\Delta Q \cdot \ln K_0 C_e} \quad (3.5)$$

Avec

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à

$$Q_e = \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln C_e + \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln K_0 \quad (3.6)$$

En traçant $Q_e = f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 .

III.6.4 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, et Teller)

Cette théorie a été développée en 1938 par Brunauer, Emmett, et Teller dont les initiales des noms conduisent à l'abréviation BET. Elle envisage l'adsorption en multicouche et prend compte de type II et III des isothermes d'adsorption.

On modélise la surface comme un ensemble de sites localisés. Chaque site peut recevoir une molécule. Une fois la molécule adsorbée, cette molécule peut elle-même devenir un site qui peut recueillir une autre molécule et ainsi de suite. Les sites sont indépendants les uns des autres [50].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante

$$Q_e = a c X_0 / (C_s - C) [1 + (a - 1) C / C_s] \quad (3.7)$$

Avec

X_0 : masse adsorbée par la première couche, par unité de solide

C_s : concentration de saturation

a : constante déterminée empiriquement.

III.7 Les applications de l'adsorption :

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- ✓ Séparation gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air et du gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- ✓ séparation liquide : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers et des solutions aqueuses de sucre
- ✓ traitement des eaux issues des différentes industries (agroalimentaire, textiles etc).

III.8 Conclusion

Le phénomène d'adsorption présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements de divers effluents. La modélisation des isothermes d'adsorption permet d'apporter des informations thermodynamique sur la surface spécifique et la structure poreuse du solide, qui sont deux paramètres qui influent sur l'adsorption.

CHAPITRE IV

Introduction

Les métaux peuvent être analysés par des méthodes chimiques classiques (volumétriques et gravimétriques) et/ou par des méthodes instrumentales (méthodes spectroscopiques, ...).

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques d'analyse qui permettent de connaître la composition chimique beaucoup plus rapidement que les dosages classiques. Elles permettent des analyses simultanées de divers composants avec une grande rapidité, sur une faible quantité d'échantillon, récupérable si nécessaire, et avec un coût relativement faible [51].

Les plus utilisées actuellement sont: UV/Visible, spectrométrie d'émission atomique à plasma induit (ICP), spectrométrie de masse (SM), spectrophotométries d'absorption atomique à flamme (SAA) et électrothermique (SAAE), ... [52].

IV. Dosage par spectrophotométrie UV/Visible

IV.1 Théories et Applications

La spectrophotométrie UV/Visible repose sur l'interaction du rayonnement électromagnétique et la matière dans le domaine s'étendant du proche UV au très proche IR soit entre 180 et 1100 nm. Cette partie du spectre est relativement pauvre en informations sur la structure des composés moléculaires. En revanche, l'absorbance des composés dans le proche UV et le visible est exploitée en analyse quantitative par application de la loi de Beer-Lambert. La méthode s'applique non seulement aux composés qui présentent une absorption mais également aux composés dont un dérivé obtenu par une réaction chimique présente une telle absorption.

Le domaine spectral concerné est subdivisé en trois plages appelées proche UV, visible et très proche IR (185 - 400; 400 - 800; 800 - 1100 nm; (Figure. 09). La plupart des spectrophotomètres commerciaux recouvrent la gamme allant de 190 à 950 nm .

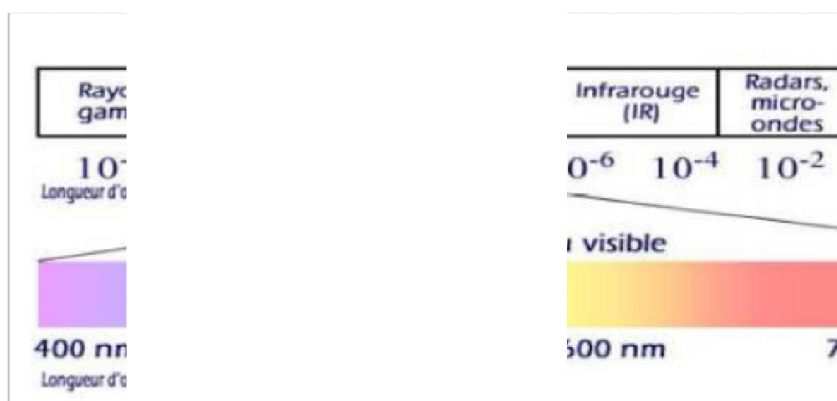


Figure IV.1 : le spectre électromagnétique

IV.2 Linéarité de Beer-Lambert

De nouvelles techniques basées sur la spectroscopie d'absorption ont commencé à se développer depuis une dizaine d'années, et subissent aujourd'hui un regain d'intérêt grâce aux riches possibilités qu'elles offrent. Elles sont basées sur une loi toute simple appelée loi de Beer-Lambert qui lie linéairement le taux d'absorption à la concentration de l'espèce absorbante. Cependant, cette linéarité est conditionnée en pratique par la résolution du spectromètre ainsi que par le produit de la concentration par la longueur d'absorption. L'écart

par rapport à certaines valeurs de ces deux paramètres conduit à la déviation de la loi d'absorption par rapport à sa linéarité.

Si un faisceau de photon d'intensité initiale I_0 traverse une cuve de longueur L (généralement 1 cm) contenant une solution de concentration C (mol.L^{-1}), l'intensité I une fois la cuve traversée aura comme relation [53]:

$$I = I_0 e^{-\epsilon l c}$$

ϵ est appelé le coefficient molaire d'absorption.

L'intensité lumineuse n'est pas toujours l'information la plus intéressante à traiter, c'est pourquoi on définit la transmittance (T), souvent exprimée en pourcentage est définie comme suite:

$$T = I/I_0$$

C'est la grandeur que l'on retrouve en ordonnée des spectres IR.

On rencontre aussi l'absorbance, unité utilisée en spectrophotométrie UV-visible, définie par:

$$A = \log(I_0/I) = -\log T$$

L'absorbance peut donc s'écrire sous la forme:

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Où A est l'extinction, l'absorbance ou densité optique, L = épaisseur de la cuve toujours exprimé en cm, et ϵ est le coefficient d'extinction molaire ou d'absorption molaire, c'est une grandeur intrinsèque d'un composé dans des conditions données, dépend de la nature du corps absorbant, de la longueur d'onde, de la température et indépendant du solvant, il s'exprime en $\text{L.mol}^{-1}.\text{cm}^{-1}$ et C est la concentration de l'analyse exprimée en mol.L^{-1} .

- Si ϵ et L sont donnés, l'absorbance est en principe proportionnelle à la concentration. Deux facteurs peuvent modifier cette proportionnalité: la concentration et la sensibilité du détecteur.

- Si la solution est trop concentrée, il peut y avoir des interactions soluté-solvant voire soluté-soluté,
- La loi n'est vérifiée que dans un domaine limité de l'absorbance, entre 0 et 2,
- utilisée pour de nombreux dosages d'espèces chimiques colorés. Pour des composés incolores, il est parfois possible de préparer des complexes colorés.

A une longueur d'onde donnée, et en faisant la mesure avec des cuvettes de même épaisseur (l), on aura une proportionnalité entre l'absorbance mesurée et la concentration du corps absorbant.

La loi de Beer- Lambert n'est vérifiée rigoureusement que sous les conditions suivantes:

- La lumière utilisée doit être monochromatique,
- La concentration de la substance absorbante ne doit pas être trop élevée (risque d'avoir réflexion de lumière),
- Solutions sans troubles et non fluorescentes,
- La dilution ne déplace pas l'équilibre de la réaction (un échantillon coloré est un complexe et sa réaction est réversible),
- L'analyse est déterminée par comparaison à une courbe d'étalonnage déterminée expérimentalement.

On choisira toujours la longueur d'onde qui correspond à une absorption maximale. Tous les corps en solution absorbent la lumière, aussi bien que le verre des cuves. Il est donc nécessaire de déterminer cette absorption parasite par un essai à blanc dans lequel on mesure l'absorption d'une solution contenant tous les constituants sauf le corps à analyser. Les conditions d'analyse doivent être les mêmes (température, pH, manipulateur.....).

IV.3 Spectrophotomètres UV-Visible à double faisceau

Les spectrophotomètres à double faisceau (Figure IV.2), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus [54]. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

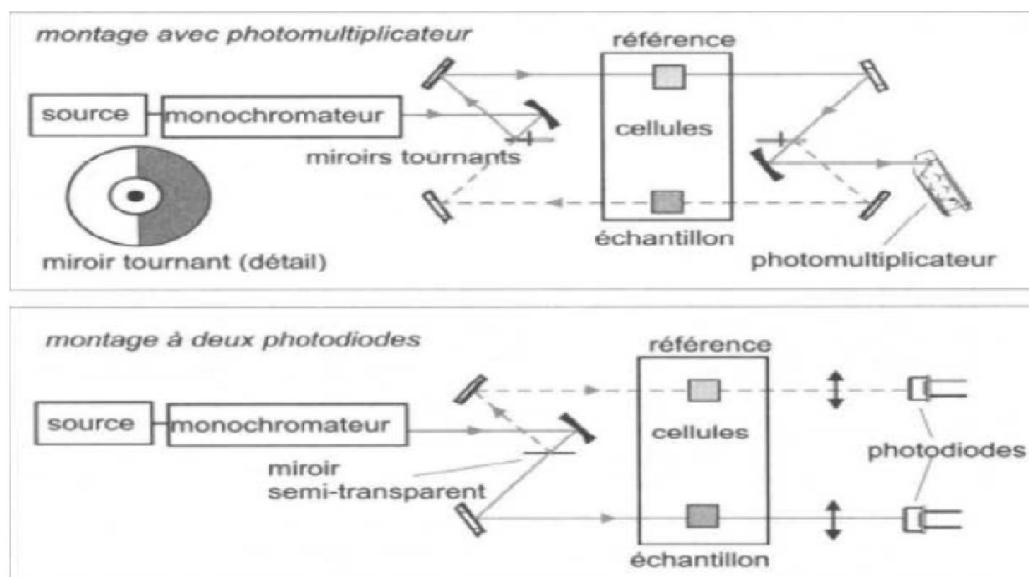


Figure IV.2 : Représentation schématique de spectrophotomètres de type double faisceau

IV. 3 Dosage spectrophotométrique UV-Visible par complexométrie

IV.3. 1 Introduction

Les complexes azotés basés sur l'acide chromotrope sont largement répandus commercialement pour la détermination photométrique de divers éléments. Particulièrement utiles et universellement applicables sont les réactifs contenant le groupe arséneux- AsO_3H_2 . L'Arsenazo a été synthétisé pour la première fois en 1941 [55]. Plusieurs analogues de l'Arsenazo ont été synthétisés tels que : l'Arsenazo (II) qui est une double molécule d'arsenazo [56], l'Arsenazo (III) qui est un complexe bis-diazo basé sur l'acide chromotrope et l'acide 3-o-aminophénylarsonique [57]. Ce dernier est particulièrement approprié à la détermination de l'uranium, thorium, zirconium, et de quelques autres éléments par spectrophotométrie UV Visible.

IV.3.2 Propriétés de l'Arsenazo (III)

L'Arsenazo (III) est généralement obtenu sous la forme d'un sel cristallin disodique (voir figure IV.3). Il a une coloration rouge foncée, soluble dans l'eau et les acides faibles; et insoluble dans les acides concentrés, les solutions saturées de chlorure de sodium, l'acétone et l'éther diéthylique. Le réactif est stable à sec, aussi bien que sous sa forme dissoute. Ses propriétés ne s'altèrent pas même lorsqu'il est stocké durant de longues années. Les agents d'oxydation (H_2O_2 , Cl_2 , Br_2) et de réduction forts (Na , S , O , Ti (III)) attaquent le réactif ; c'est pourquoi les solutions dans lesquelles des éléments doivent être dosés doivent être exemptes d'agents d'oxydation et de réduction.

La couleur des solutions aqueuses d'Arsenazo (III) dépend du pH de milieu. Elle est rosâtre ou rouge cramoisie selon la concentration, en milieu acide chlorhydrique 4 à 10N et qui est la condition habituelle pour la détermination de la plupart des éléments. A pH = 5 et plus, la couleur devient bleue ou violette, la couleur est verte en milieu acide sulfurique concentré.

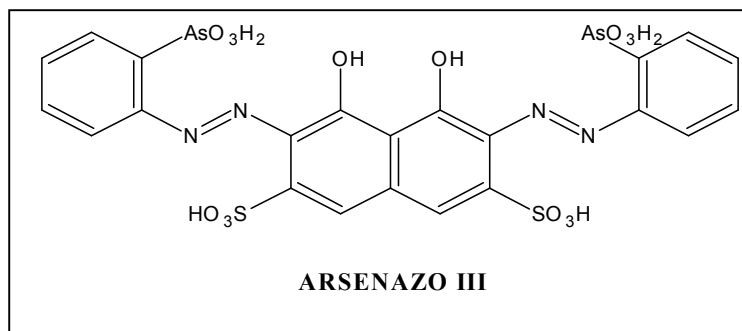


Figure IV.3 : Structure de l'arsénazo III

III.3. 3 Réactions de l'Arsenazo III

La réaction de l'Arsenazo III avec certains éléments donne diverses colorations (Tableau IV.1). Du fait de la stabilité des complexes formés, on peut doser divers éléments dans des milieux fortement acides et en présence de sulfates, fluorures, phosphates, oxalates et autres complexes formés par les anions.

La sensibilité des colorations est d'un degré suffisamment élevé (0,01 - 0,1 µg/ml de l'élément à doser) en utilisant un spectrophotomètre. Des quantités de 0,5 µg/ml ou plus de l'élément peuvent être observées visuellement. La sensibilité est grande pour la détermination du thorium, zirconium, uranium et les éléments de terre rare; mais moins sensible pour le plomb, le bismuth, le fer, le cuivre, le calcium et le baryum.

Tableau IV.1: Colorations de divers complexes formés avec Arsenazo III [58]

L'élément	Conditions de détermination	Couleur du complexe	Eléments qui inhibent la détermination
Arsenazo III libre	4-10 N HCl	Rosâtre-cramoisis	*
Th	0.01-10 N HCl	Verte	Th*
U ^{IV}	0.05-10 N HCl	Verte	Th
Zr	0.2-10 N HCl	Verte	Zr, terres rares, Ca [†]
UO ₂ ²⁺	pH=4-1	Verte	Th, Zr, U, Ca, Cu
Sc	pH=4-1	Violette	Th, Zr, U, Ca, Cu
La	pH=3-4	Verte (bleue-verte)	Th, Zr, U, Ca, Cu
Y et autres éléments Lanthanides	pH=3-4	Verte (bleue-verte)	
Bi	pH=4.5-1.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Pb	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Fe ^{III}	pH=3-1.5	Lilac-violette	Plusieurs éléments [‡]
Cu	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]
Ba	pH=5-4.5	Bleue-violette	Plusieurs éléments [‡]
Ca	pH=5-4	Bleue	Plusieurs éléments [‡]

PARTIE B
PARTIE EXPERIMENTALE

CHAPITRE I

Partie B Etude expérimentale

Chapitre I. Matériel et Réactifs utilisés

Introduction

Ce chapitre est consacré aux différents appareils et réactifs utilisés durant les différentes synthèses du présent travail.

I. 1 Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:

- Arsénazo(III) d'Aldrich
- AlCl_3 de masse molaire $M_w = 133,34 \text{ g/mol}$ (PROLABO), ZnCl_2 de masse molaire $M_w = 136,29 \text{ g/mol}$ (PANREAC).
- NaOH de masse molaire $M_w = 40 \text{ g/mol}$ (RIEDEL –DE HAËN)
- CH_3COOH de masse molaire $M_w = 60,05 \text{ g/mol}$, CH_3COONa de masse molaire $M_w = 82,03 \text{ g/mol}$
- L'acide aminidodécylphosphonique $M_w = 576 \text{ g/mol}$ (LCMT Caen)
- $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire $M_w = 331,20 \text{ g/mol}$ (PANREAC)
- HNO_3 de masse molaire $M_w = 63,01 \text{ g/mol}$ (RIEDEL –DE HAËN)
- Acétone de masse molaire $M_w = 58,08 \text{ g/mol}$ (BOCHEN)

I. 2 les Appareils et verreries utilisés

- pH mètre (Adwa) muni d'une électrode en verre combinée
- Balance analytique (DENVER INSTRUMENT),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (OPTIZEN 3220),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (IKAMAG RTC),
- Centrifugeuse Hettich
- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon tricol, burette,) et demesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,).

I.3 Préparation des produits

I.3.1 Préparation de la solution d'Arsénazo (III) à $10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$

Dans une fiole jaugée de 10 ml, introduire une masse d'arsénazo (III) = 0,0788g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de

jauge. Les solutions de concentrations inférieures sont obtenues par dilution de cette solution mère.

I.3.2 Préparation d'une solution tampon à $\text{pH} \approx 4,5$

- Préparation d'une solution de CH_3COOH et CH_3COONa 0,1 M de volume de 500 mL
- $V \text{CH}_3\text{COOH} = 1.15 \text{ ml} / 200 \text{ ml}$
- $V \text{CH}_3\text{COONa} = 1.67 \text{ g} / 200 \text{ ml}$

I.3.3 Préparation d'une solution de Pb^{2+} de concentration 10^{-2} mol/l

- $m \text{Pb}^{2+} = 0.83 \text{ g} / 250 \text{ ml}$

CHAPITRE II

Chapitre II Préparation et caractérisation

II.1 Préparation d'HDL Zn-Al-Cl

II.1.1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Zn-Al-Cl) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant (Miyata et col). La solution de chlorure métallique avec $Zn/Al=2$ est ajoutée dans un réacteur contenant 100 mL de H_2O chauffée à 373 K (figure II.1), sous agitation, contrôlant soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 9 et 10. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension a été vieillie à la température ambiante pendant 24 h.

Le précipité est filtré et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions excédentaires (OH^- , Na^+ etc.). Le matériau, noté HDL, est séché à l'aire libre et broyé. [59]

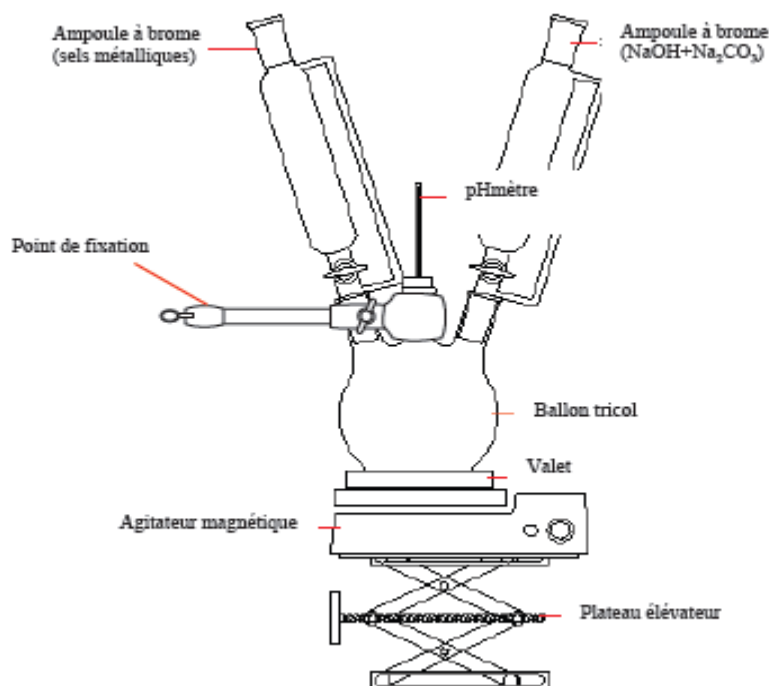


Figure II.1: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.

II.1.2 Caractérisation

II.1.2.1 Diffraction aux rayons X

Le spectre DRX présenté sur la figure II.2 .1 est typique de ce qui est généralement observé pour les phases HDL.

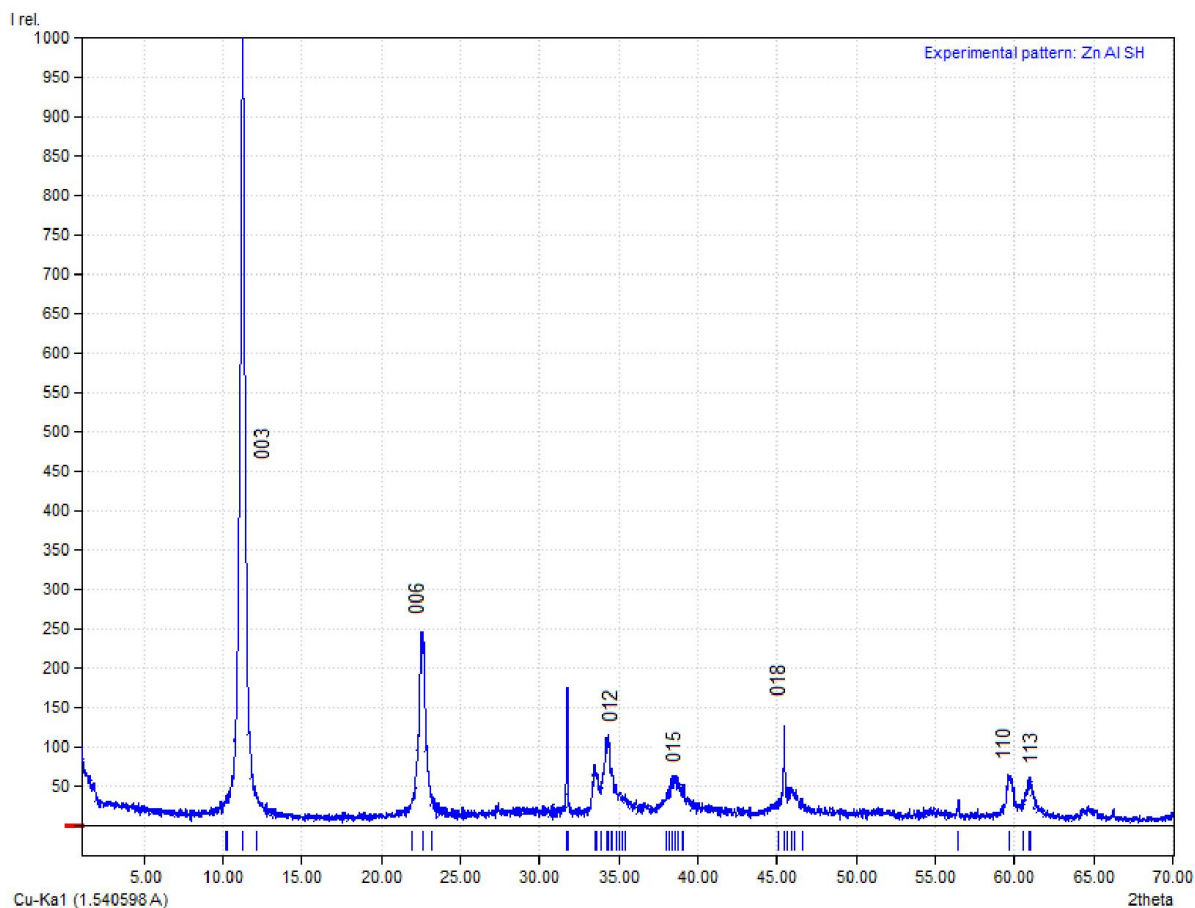


Figure II.2: Spectre DRX du HDL non greffe Zn-Al-Cl

Les résultats de diffraction rayon X sont représentés dans la figure (II.2). Les pics de diffraction correspondant à la forme des hydroxydes double lamellaire sont observés [59] à 11.8, 23.6, 39.45, 46.9, 60.4 et 61.8 ayant les valeurs d (Å) : 7.55, 3.77, 2.28, 1.94, 1.53 et 1.50 respectivement avec des indices de Miller (hkl) : (003), (006), (015), (118), (110) et (113). La symétrie du Zn-Al-Cl est rhomboédrique avec un groupe d'espace R-3m. [59]

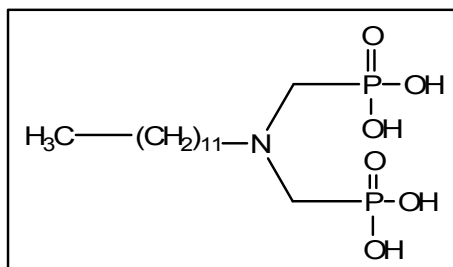
II.2 Préparation du matériau hybride

Sachant que les acides phosphoniques sont de très bons chélatants testés dans différentes extractions liquide-liquide, nous avons voulu les utiliser supportés sur notre HDL. Les matériaux hybrides obtenus seront étudiés vis-à-vis de la rétention du même cation. Nous avons entrepris deux greffages (rapport 1/10 et 1/20)

II.2.1 Mode opératoire

II.2.1.1 acide aminododécylphosphonique

3.34g d'acide phosphoreux (40mmol), 3 mL d'eau et 3 mL d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 0.85 ml (20mmol) du dodécylamine placé dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 2 mn à 240W. 3.17 mL de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 28 mn à 240W. Le produit précipite directement dans le tube. Il est alors filtré et rincée à l'acétone et à l'eau.



Rdt : 92 %

Aspect: poudre blanche

Tf: >240 °C

RMN ^1H (D_2O , Na_2CO_3): 1.35 (s, 4H, CH_2), 1.75 (m, 12H, CH_2), 3.125 (d, $^2J_{\text{HP}}=8.92$ N CH_2 -P), 3.35 (m, 2H, N- CH_2)

RMN ^{31}P (D_2O , Na_2CO_3): 8.78

RMN ^{13}C (D_2O , Na_2CO_3): 13.5 (s, C_1), 17.14(s, C_2), 30 (s, C_3), 50 (d, $^2J_{\text{CP}}=138.7$, N CH_2 -P)

IR ($\bar{\nu}$ cm^{-1}): 2750 (f, L), 1324(f), 1120 (F), 1015 (F), 966(F)

pKi: 3,25 8,4 9,3

II.2.1.2 Greffage par l'acide aminododécylphosphonique

L'acide aminododécylphosphonique (1.73×10^{-3} mol, 1 g) est dissout dans l'eau (50ml) et mélangé avec 20 g (Rapport 1/20) ou avec 10 g (Rapport 1/10) de [Zn-Al-Cl].

Le mélange réactionnel est laissé sous agitation pendant 24 heures. Il est filtré et séché pendant 48 heures à température ambiante.

II.2.2 Caractérisation

Les spectres DRX sont réalisés à l'aide d'un diffractomètre PAN Analytical X'pert Pro

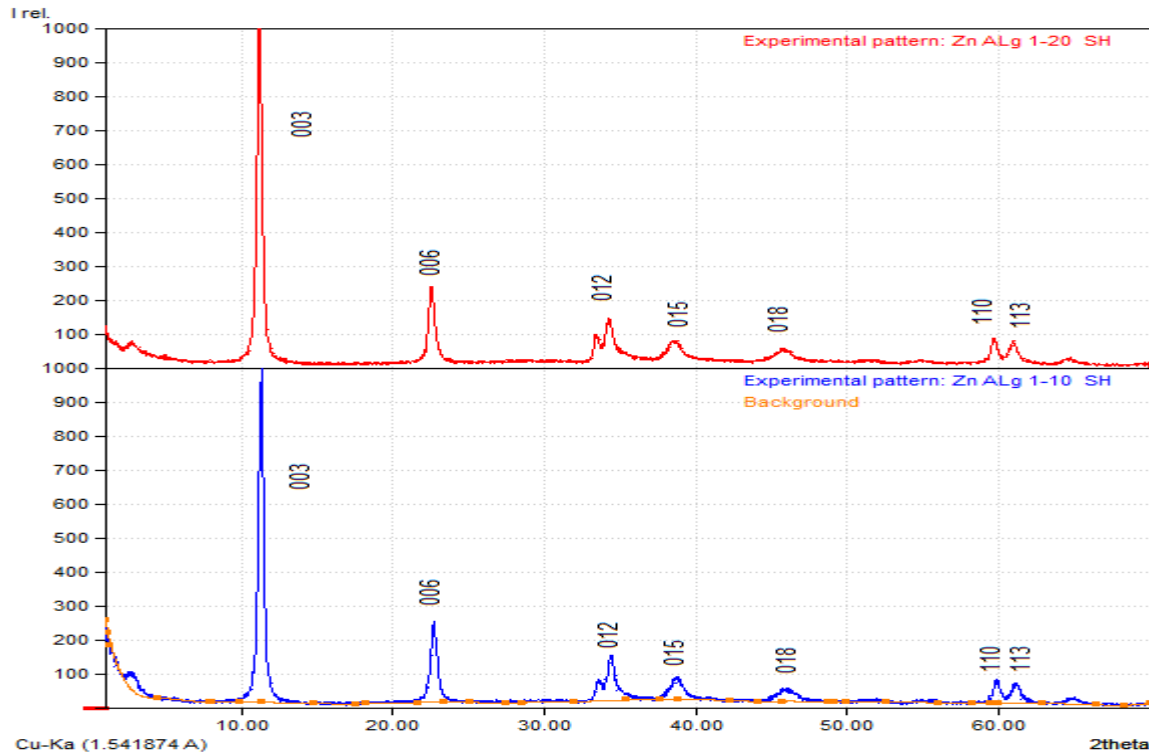


Figure II.3 Spectre DRX de l'HDL Zn-Al-Cl greffé à l'acide aminododécylphosphonique

Rapport 1/10 et 1/20

La figure (II.3) montre que la forme générale des hydroxydes double lamellaire est présente avec des pics caractéristiques situés vers d : 7.86, 3.77, 2.28, 1.94, 1.53 et 1.50 avec une légère augmentation de l'espace inter foliaire.

L'intercalation des acides phosphoniques a pour but d'améliorer le rendement de rétention du Pb (II) sans toucher à la forme générale des hydroxydes double lamellaire.

CHAPITRE III

Partie B Chapitre III: Etude paramétrique du Pb²⁺

Introduction

La quantité et le rendement d'extraction R, définis par les relations :

$$q_e = \frac{c_i - c_f}{m} \times M \times V \quad (\text{III.1})$$

$$\text{et } R = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100 \quad (\text{III.2})$$

Sont ceux utilisés tout au long de notre étude.

Méthode de titrage du plomb

Le Pb (II) a été préparé à partir de la solution aqueuse Pb (NO₃)₂

Le volume de 1 ml du polluant (concentration 10⁻⁴ M) auquel on ajoute 2 mL de solution tampon pH = 4.5 et 1 mL d'Arsénazo (III) de même concentration que celle du plomb. Les absorbances seront enregistrées à $\lambda_{\text{max}} = 550 \text{ nm}$ [60].

III.1 Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée permettant la détermination de la concentration du polluant, en utilisant l'arsénazo III en spectroscopie UV/Visible. On a réalisé un dosage à des différentes concentrations connues de plomb (II) avec précisions (10⁻⁴, 4.5×10⁻⁵, 2×10⁻⁵, 3×10⁻⁵, 10⁻⁵, 5×10⁻⁵, 4×10⁻⁵ mol.L⁻¹) utilisant l'arsénazo (III), afin de déterminer une concentration optimale du polluant qui sera utilisée le long de cette étude.

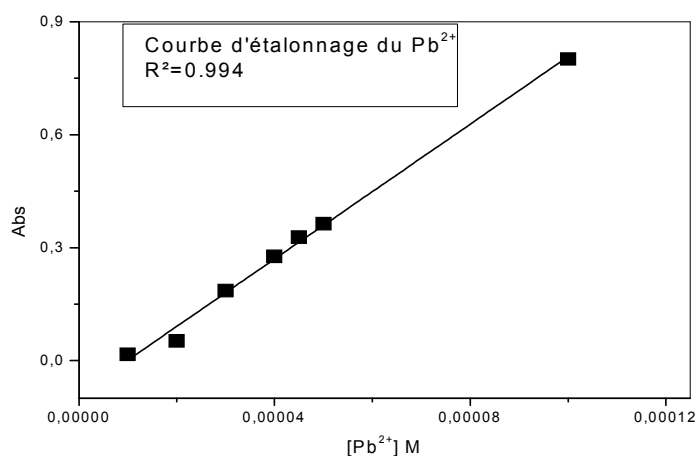


Figure III.1: Courbe d'étalonnage du Pb(II)

III.2 Etude paramétrique de la rétention du Pb²⁺ par ZnAlCl non greffé

Afin d'optimiser les conditions d'extraction de plomb, les effets de plusieurs facteurs physico-chimiques sont étudiés.

III.2.1 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet prépondérant sur la rétention des polluants ; pour ce faire, nous avons choisi trois vitesses. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 240 minutes avec une masse d'adsorbant non greffé de 0,1 g

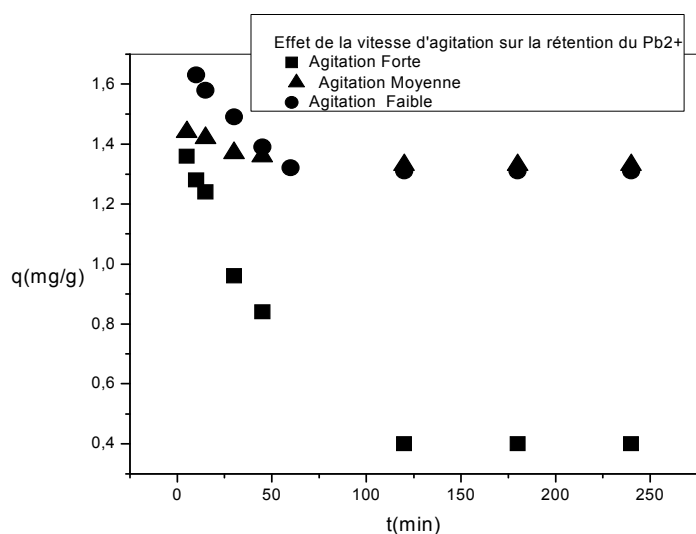


Figure III.2.1: Evolution de la quantité extraite du Pb(II) en fonction de la vitesse D'agitation [Pb²⁺]= 10⁻⁴ M, m_{adsorbant} = 0,1 g, T=25°C

L'agitation faible nous a donnée un rendement maximum de 34 % après 5 minutes d'agitation. Une agitation forte, défavorise la rétention de cet effluent, va être utilisée lors des tests de dés extraction.

III.2.2 Effet de la quantité du support

La masse de l'adsorbant affecte la rétention, c'est pour cela que nous avons étudié ce paramètre. Nous avons choisi trois masses du support, ce qui nous a donné les résultats suivants :

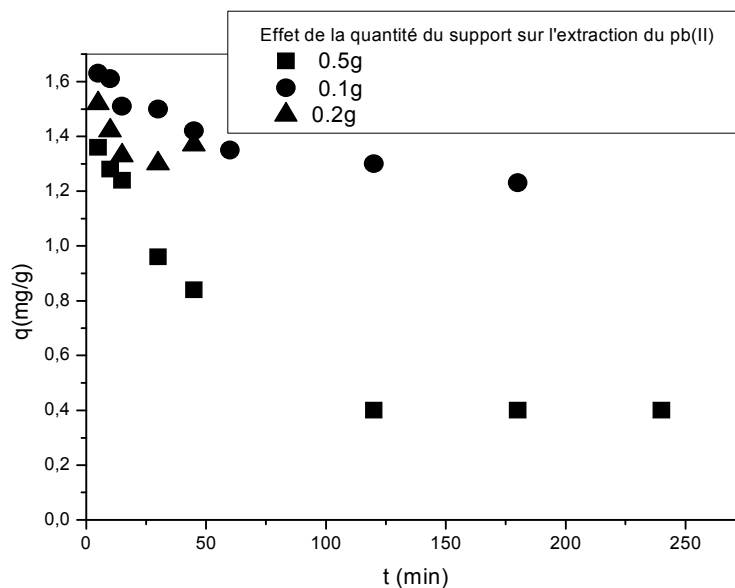


Figure III.2.2 : Effet de la masse d' HDL sur la quantité adsorbée, $[\text{Pb (II)}] = 10^{-4} \text{ M}$, $T = 25^\circ\text{C}$, Agitation faible

Le rendement maximum de 34 % est obtenu avec 0.1 g de support et avec une agitation faible.

III.2.3 Effet du pH sur la rétention du Pb^{2+}

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de Pb(II) est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=2, 3, 4 et 4.5) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.2.3

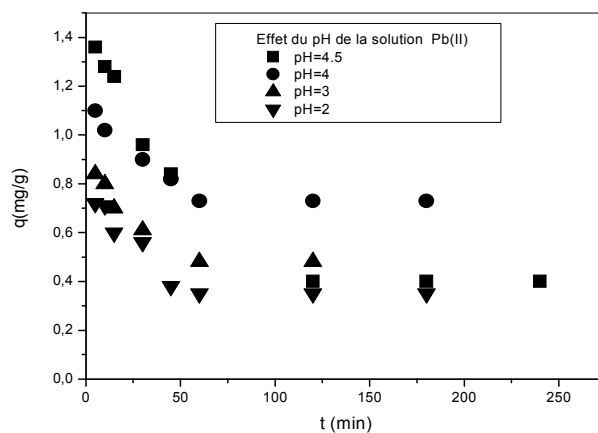


Figure III.2.3 : Effet du pH de la solution aqueuse du Pb (II) sur la quantité adsorbée $[\text{Pb (II)}] = 10^{-4} \text{ M}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ\text{C}$, agitation faible

les HDL est ne sont pas stables en milieu acide et leur structure se dégrade. Plus le milieu est acide, plus le rendement décroît.

III.2.4 Influence de l'effet de la force ionique

Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition de nitrate de sodium. La force ionique est déterminée suivant la formule de **D. Huckel** :

$$\mu = 1/2 \sum C_i Z_i^2 \quad (III.3)$$

Avec :

μ : la force ionique de la phase aqueuse.

C_i : la concentration de l'ion "i".

Z_i : sa charge.

Les concentrations en nitrate de sodium sont prises égales à 0.01 M (0,085g), 0.1 (0.85g) M et 1 M (8.5g). Les conditions opératoires sont fixées comme précédemment.

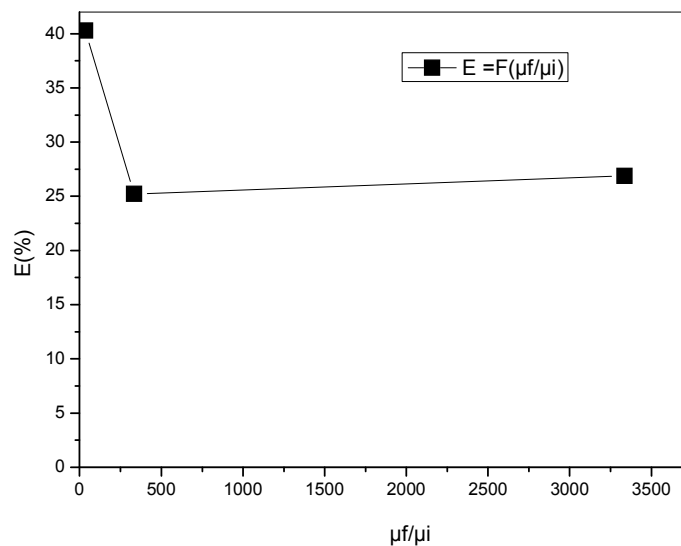


Figure III.2.4.1 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction adsorbée du Pb(II)

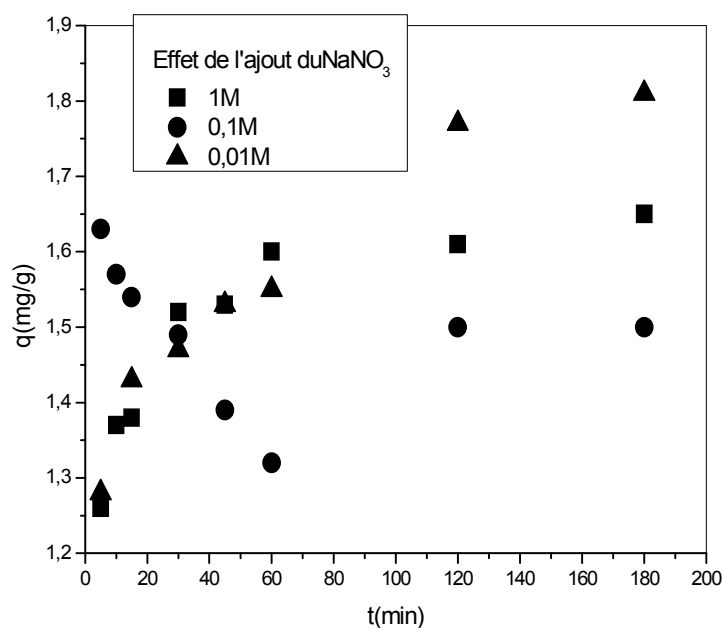


Figure III.2.4.2: Effet de la force ionique sur la quantité adsorbée du Pb(II)
 $[\text{Pb(II)}] = 10^{-4} \text{ M}$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^\circ$ agitation faible.

Le meilleur rendement est obtenu après ajout de 0,01 g de nitrate de sodium. L'augmentation de la force ionique de la solution initiale a un effet néfaste sur la rétention du Pb (II) ; ceci est dû à une probable compétition entre les deux cations en solution et c'est l'ion de sodium qui l'emporte [61].

III.2. 5 Effet de la température

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact intime une quantité d'HDL (0,1g) et 10 mL de la solution du plomb (II) de concentration 10^{-4} mol/L et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont 25, 50 et 60 et 80 et 100 °C. Les résultats représentés sur la Figure III.2.5

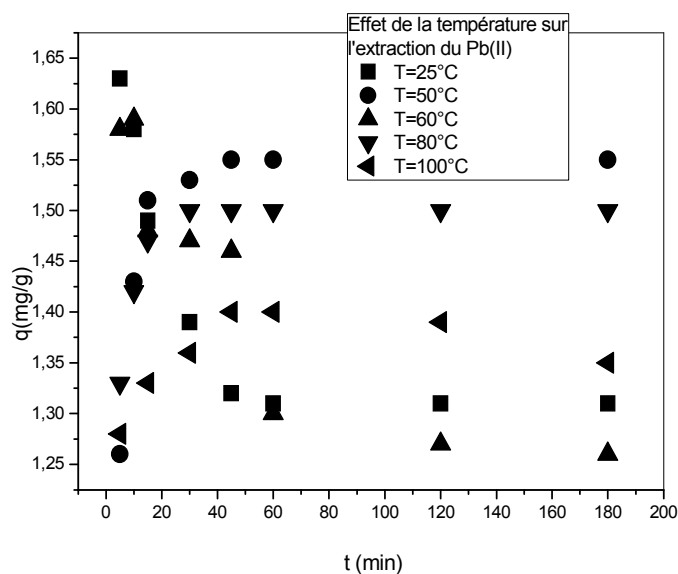


Figure III.2.5 : Effet de la température sur rétention du Pb (II)

$[\text{Pb (II)}] = 10^{-4} \text{ M}$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$ agitation faible.

Les résultats obtenus étaient prévisibles car l'adsorption est un phénomène exothermique et donc plus la température est basse plus le rendement est élevé.

III.2.6 Effet de Cycle de rétention

Afin d'éliminer le maximum d'effluent présent en solution, nous tentons de réaliser plusieurs cycles (Figure III .2.6)

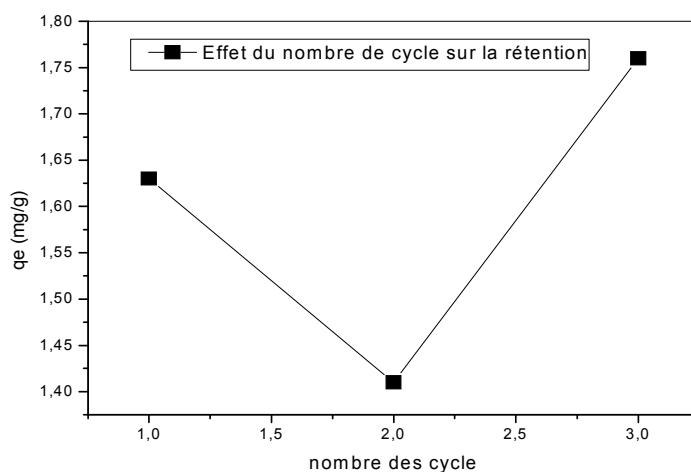


Figure III.2.6 : effet du nombre de cycle sur la rétention
 $[\text{Pb (II)}] = 10^{-4} \text{ M}$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^{\circ}\text{C}$, Agitation faible

Nous remarquons qu'après 3 cycles, la quantité adsorbée en effluent est complètement adsorbée.

III.2.7 Etude la désorption

Pour rentabiliser notre process, une étude de désorption a été réalisée.

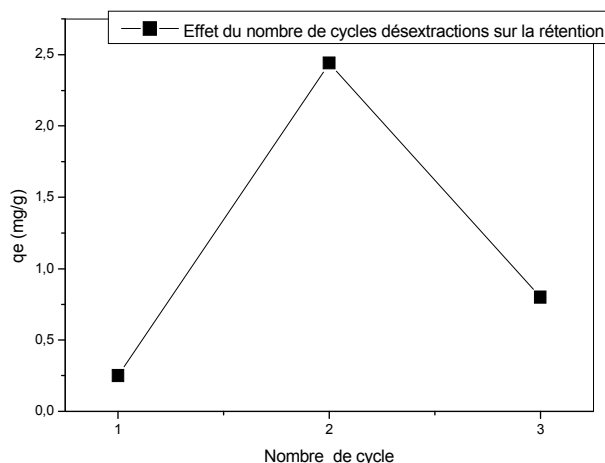


Figure III.2.7 : Etude de la désorption du Pb (II)

$[Pb(II)] = 10^{-4} M$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 g$, $T = 100^{\circ}C$, Agitation forte

Après trois cycles, tous les cations adsorbés peuvent être récupérés. Ceci permettra de rentabiliser ce procédé.

III.2.8 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH^0 , ΔS^0 et ΔG^0) de l'extraction de plomb (II) par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta H^{\circ} - T\Delta S^{\circ} \quad (\text{III.4})$$

$$\ln \Delta G^{\circ} = -RT \ln K_{\text{ad}} \quad (\text{III.5})$$

De ces deux équations, on tire l'expression suivante:

$$\ln k_{\text{ad}} = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{III.6})$$

Avec

$$K_{\text{ads}} = \frac{q_e \left(\frac{m}{V} \right)}{[C_0 - q_e \frac{m}{V}]} \quad (\text{III.7})$$

La capacité de sorption (q) du plomb (II) par la HDL est déterminée par la relation suivante:

$$q(\text{mg/g}) = \frac{(C_0 - C_e).V.M}{m} \quad (\text{III.8})$$

q_e la capacité de sorption à l'équilibre

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations de plomb II à l'état initial et à l'équilibre

En mol /L

V est le volume de la solution de plomb (II) traitée (10 mL).

M est la masse molaire de $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 = 331.2$ g/mol.

m est la masse de la HDL (0,1 g).

R constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution de

Pb (II) entre les deux phases, aqueuse et solide.

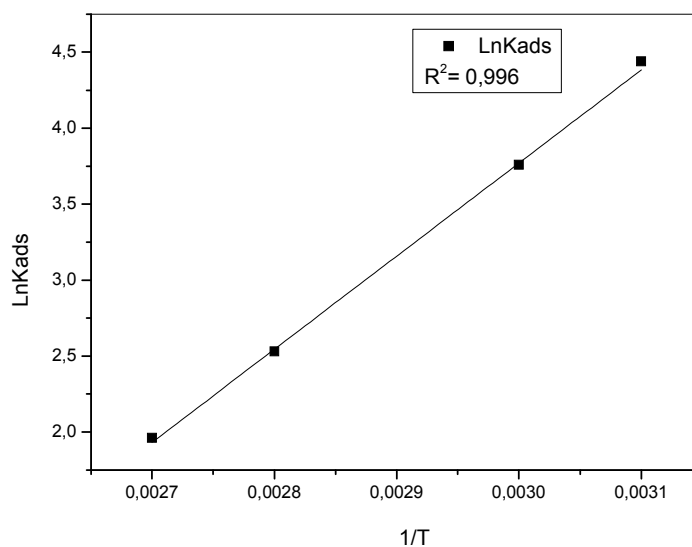


Figure III.2.8 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de la rétention de plomb(II)

La courbe de la figure III.2.8. est une droite d'équation : $\ln K_d = -14.62 + 49301/T$

Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

Tableau III.2.1: Paramètres thermodynamiques de sorption de Pb(II) par la HDL

Paramètres Thermodynamiques	ΔH , (kcal .mol ⁻¹)	ΔS , (cal .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG , (kcal mol ⁻¹)		
			Température (K)		
			298	323	353
Valeurs	-9.86	-29.24	-1.14	-0.41	-0.46

La valeur de ΔH étant inférieure à 10 kcal/ mol indiquant qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique.

La valeur faible et négative de ΔS indique l'existence de l'ordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur négative de ΔG confirme l'effet spontané du processus d'adsorption.

III.2 8.1 Energie libre moyenne de l'adsorption

L'énergie libre moyenne de la sorption E représente l'énergie libre moyenne de la sorption par molécule du l'adsorbat. Quand elle est rapportée à la surface de l'adsorbat de l'infini, elle est calculée à partir de l'équation :

$$E = (-2K_E)^{-1/2} \quad (\text{III.9})$$

Ou K_E est la constante reliée à l'énergie de sorption ($\text{mol}^2 \cdot \text{kJ}^2$) et calculée utilisant l'équation de Dubinin-Radushkevick (D-R). Dans cette équation, q_m est la capacité de la monocouche (mol/g), ε^0 est le potentiel de Polanyi qui est déterminé à partir de :

$$\ln q_e = \ln q_m - K_E \varepsilon^{02} \quad (\text{III.10})$$

$$\varepsilon^0 = RT \ln \left(1 + \frac{1}{c_e} \right) \quad (\text{III.11})$$

K_E et ε^0 sont calculés à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de $\ln q_e = f(\varepsilon^{02})$

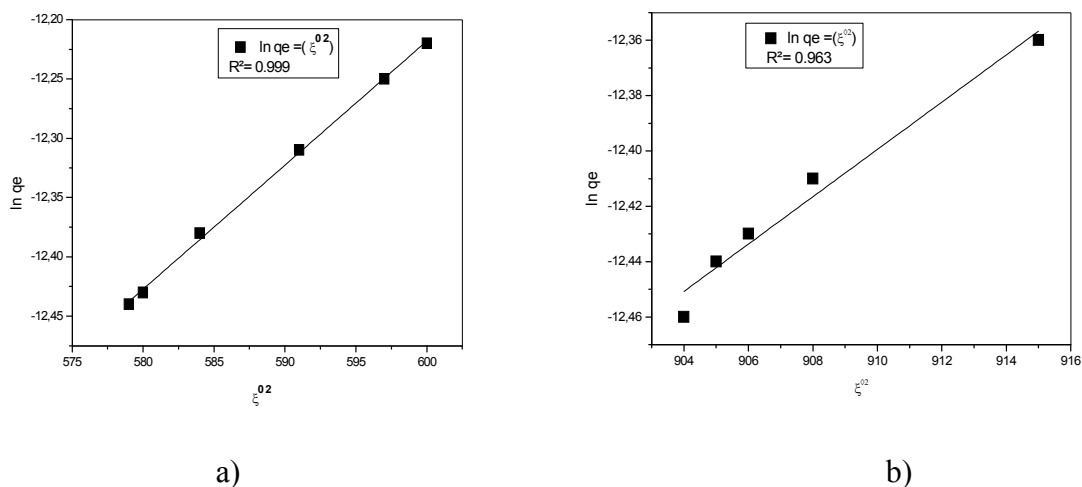


Figure III.2.8.1 : Ln (q_e) en fonction de l'augmentation de potentiel de Polanyi lors de la rétention de plomb(II) $[\text{Pb (II)}] = 10^{-4}$ m adsorbant = 0,1 g, Agitation faible
a) T = 25°C b) 100°C

De la figure III.2.8.1 on obtient les résultats rassemblés et présentés au tableau III.2.2

Tableau III.2.2 : Récapitulatif des énergies libres moyennes

Température (°C)	25	100
Energie (D-R) en KJ /mol	8.13	9.19

L'énergie libre moyenne (D-R) est comprise dans l'intervalle (8- 20 kJ/ mol), ce qui nous confirme que le phénomène d'adsorption du Pb par HDL non greffé se fait selon un mécanisme d'échange ionique [62]

III.2.8.2 L'énergie d'activation

Un autre critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption est l'énergie d'activation qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius [63]:

$$K = Ae^{-Ea/RT} \quad (III.12)$$

Où

k: la constante de vitesse d'adsorption

Ea : l'énergie d'activation

Dans l'adsorption physique les besoins énergiques sont faibles et l'énergie d'activation généralement n'est que de 4.2 kJ/mol, parce que les forces impliquées sont faibles. Cependant, l'adsorption chimique est spécifique et implique des forces plus fortes [64].

Pour accéder à ce critère il faut étudier la cinétique d'adsorption à différentes températures. La courbe ci-dessous présente le résultat et indique que l'allure de la capacité de rétention est presque la même pour les deux valeurs, mais quantitativement une différence légère est remarquée.

Tableau III.2.3 : Récapitulatif des énergies d'activation

Ea (kJ /mol)			
Température (K)			
298	323	333	353
-2.6796	-2.9539	-3.0454	-3.2283

Dans l'adsorption physique les besoins énergiques sont faibles et l'énergie d'activation généralement n'est que de 4.2 kJ/mol, parce que les forces impliquées sont faibles. Cependant, l'adsorption chimique est spécifique et implique des forces plus fortes [65].

III.2.9 Isotherme d'adsorption

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L.

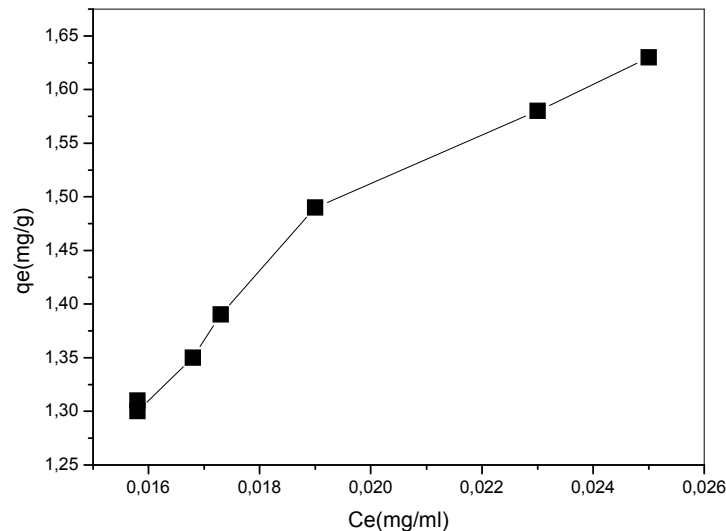


Figure III.2.9 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

Ce type d'isotherme signifie adsorption à plat de molécules bi fonctionnelles. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente, décrivant ainsi une courbe concave, cette courbe suggérant une saturation progressive de l'adsorbant.

III.2.9.1 Isotherme de Langmuir

L'application de l'équation (III.13) à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Pb(II) sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans la figure (III.2.9.1)

$$\frac{1}{X/m} = \frac{1}{q_m b C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (\text{III.13})$$

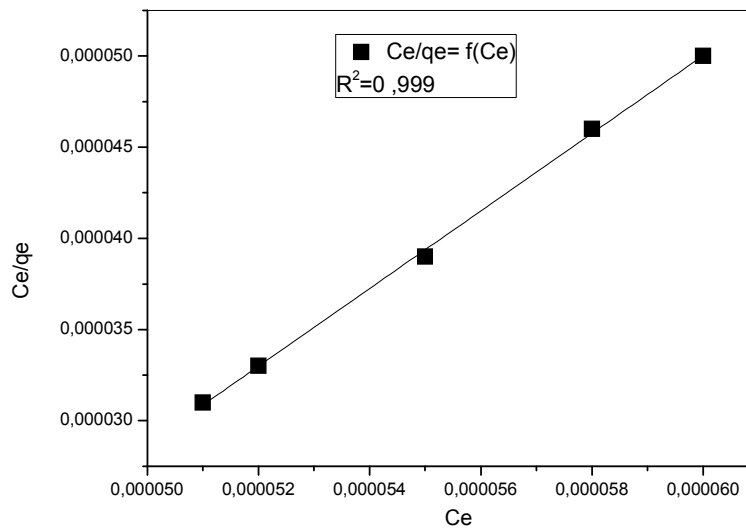


Figure III.2.9.1 : Linéarisation selon Langmuir de la rétention du Pb(II)

La figure III.2.9.1 est une droite (d'ordonnée à l'origine -7,77), ce qui nous indique de l'équation de Langmuir décrit les données expérimentales de la rétention du Pb par HDL non greffé.

$R_1 = 1 / (1 + bC_0) = 1 / (1 - 7,77 \times 0,0001) = -0,23 < 1$ (Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions Pb(II) étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL non greffé.

III.2.9.2 Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion cérium sur notre matériau fonctionnalisée. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure III.9.2

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.14})$$

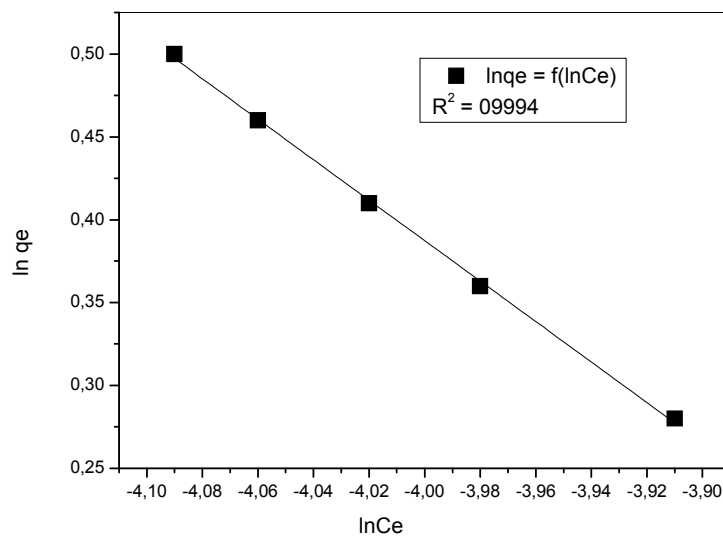


Figure III.2.9.2 : linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Pb(II)

L'équation de Freundlich ne décrit pas l'adsorption du plomb (II) par HDL non greffé.

III.2.10 Modèle cinétique

III.2.10.1 Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de Lagergren), on suppose que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre (q_e) et la quantité (q_t) adsorbée à cet instant et que l'adsorption peut être réversible

La loi de vitesse s'écrit:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{III.15})$$

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre représente la relation qui lie la différence entre la capacité de rétention à l'équilibre et la capacité de rétention à un temps inférieur au temps d'équilibre et le temps d'agitation de l'extractant.

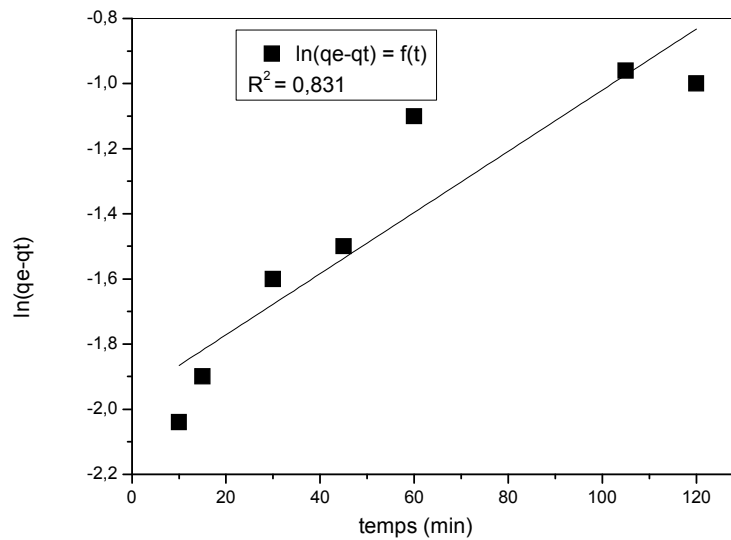


Figure III.2.10.1 : Linéarisation du pseudo premier ordre

III.2.10.2 Modèle du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre a pour équation mathématique la relation linéaire suivante:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_{eq}^2} + \frac{1}{q_{eq}^2} t \quad (\text{III.16})$$

Le modèle cinétique du pseudo second ordre représente la relation qui lie le rapport entre le temps d'agitation et la capacité de rétention à ce temps, inférieur au temps d'équilibre, et le temps de contact entre l'extractant et le plomb.

La courbe t/q_t de en fonction de t est présentée dans la figure III.2.10.2

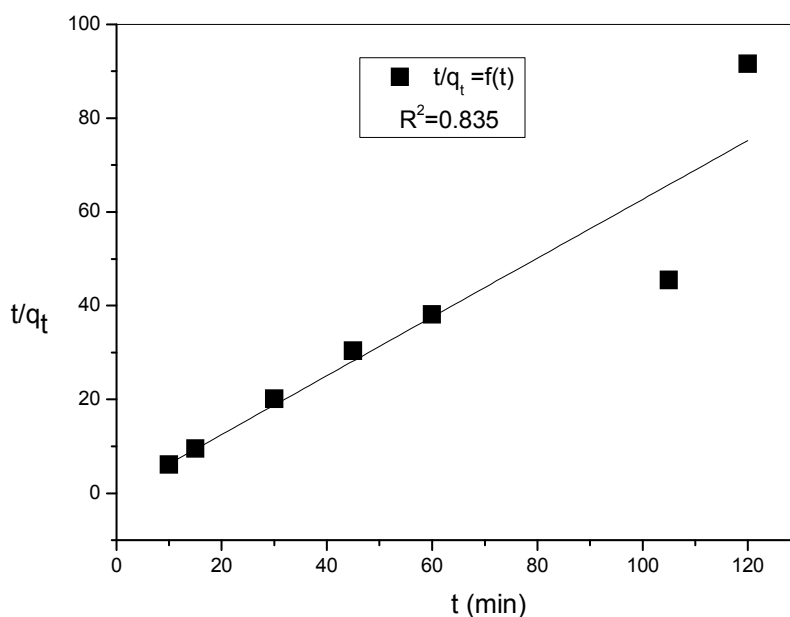


Figure III.2.10.2 : Linéarisation du pseudo deuxième ordre

Dans cette figure III.2.10.2, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,835) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion du plomb par HDL non greffé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie

III.2.11 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet prépondérant sur l'extrahibilité des polluants ; pour ce faire, nous avons choisi trois vitesses. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 180 minutes avec une masse d'adsorbant non greffé de 0,1 g de HDL Ni /Al

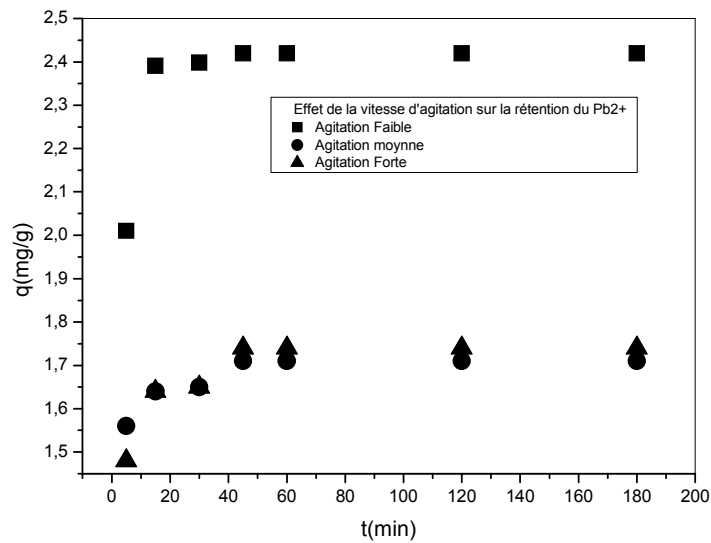


Figure III.2.11 : Evolution de la quantité extraite du Pb(II) en fonction de la vitesse

$[Pb^{2+}] = 10^{-4}$ M d'agitation $m_{adsorbant} = 0,1$ g, $T = 25^{\circ}C$

III.2.12 Effet de synergie

Nous avons voulu étudier la rétention du Pb^{2+} en mélangeant deux HDL à savoir ZnAl et NiAl et quel rapport donnera une amélioration du rendement ?

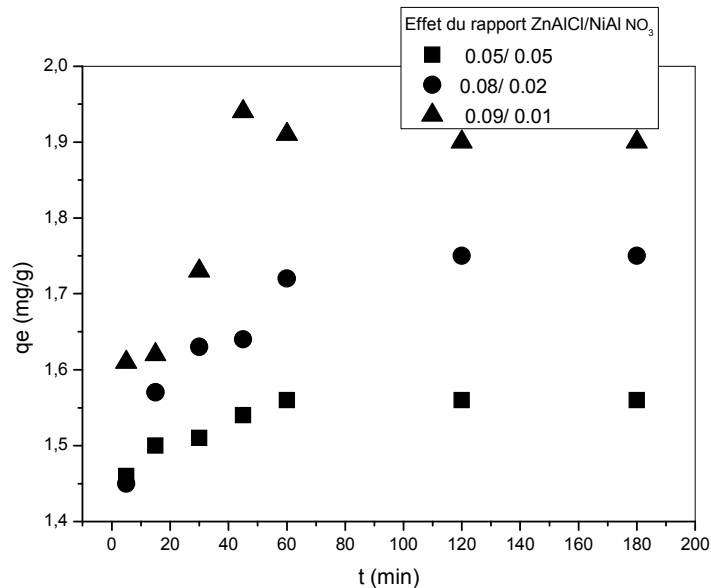


Figure III.2.12.1: Effet de synergie ZnAlCl/NiAlNO₃ du Pb(II)

$[Pb^{2+}] = 10^{-4}$ M $m_{adsorbant} = 0,1$ g, $T = 25^{\circ}C$, Agitation faible

Nous remarquons que le rapport massique 9/1 du ZnAl/NiAl améliore légèrement le rendement de rétention du Pb(II) (38 %). On ne peut pas tirer des conclusions car l'anion de compensation n'est pas le même ce qui gênera la bonne interprétation

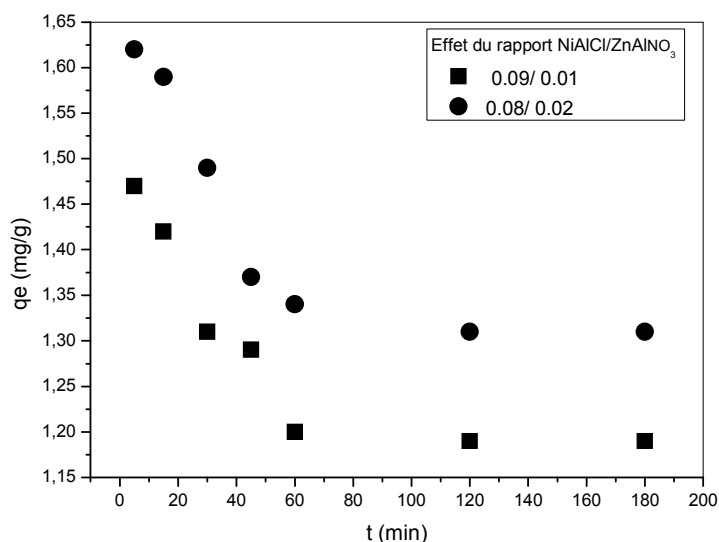


Figure III.2.12.2: Effet de synergie NiAlCl/ ZnAlNO₃ du Pb(II)
 $[Pb^{2+}] = 10^{-4} M$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^{\circ}C$, Agitation faible

La figure ci-dessus présente la quantité de Pb(II) adsorbée par un mélange des HDL avec un rapport NiAl : ZnAl de 8/2 est moins importante qu'au premier cas (27 %). Ceci peut être dû à cause du volume important des nitrates par rapport aux chlorures ce qui gênera l'incorporation des ions Pb (II). Une étude plus approfondie est nécessaire pour en tirer les bonnes conclusions.

III.3 Etude paramétrique de la rétention du Pb²⁺ par ZnAl greffé

Afin d'améliorer le rendement de rétention du Pb(II), nous avons greffé notre HDL avec l'acide aminododécylphosphonique un chélatant synthétisé sous micro ondes.

III. 3.1 Effet de la vitesse d'agitation du HDL greffe

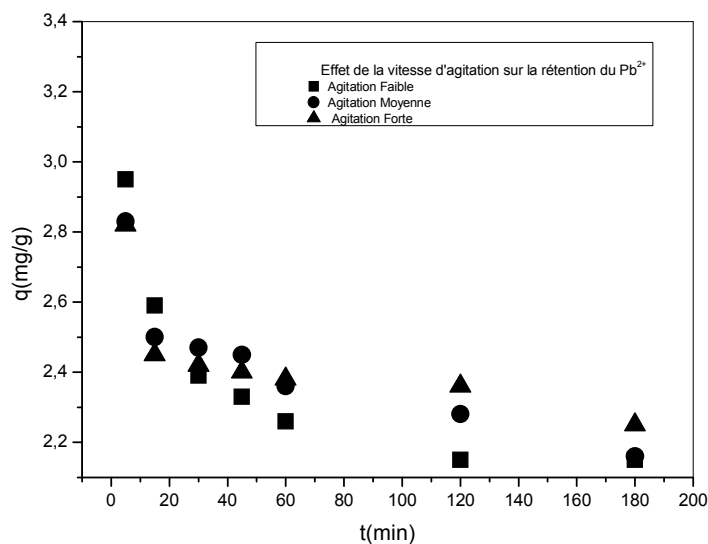


Figure III.3.1 : Evolution de la quantité adsorbée du Pb(II) en fonction de la vitesse D'agitation
 $[Pb^{2+}] = 10^{-4} M$ $m_{adsorbant} = 0,1 g$, $T = 25^{\circ}C$

L'agitation faible nous a donnée une quantité maximale de 2.95 mg/g (soit 83%) après 5 minutes d'agitation. Ceci est dû probablement à la présence de l'acide phosphonique qui présente des propriétés chélatantes très importante avec les métaux lourds.

III.3.2 Effet de la quantité du support

La masse de l'adsorbant affecte la rétention, c'est pour cela que nous avons étudié ce paramètre. Nous avons choisi trois masses du HDL greffé support, ce qui nous a donné les résultats suivants :

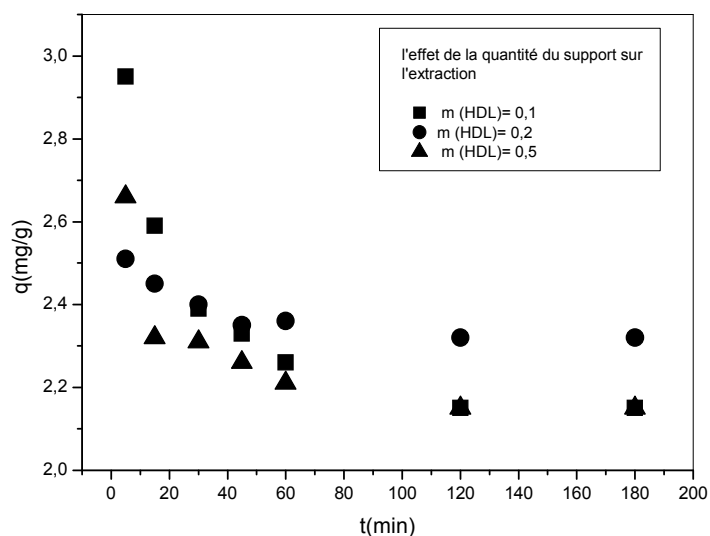


Figure III.3.2 : Effet de la masse d' HDL greffe sur la quantité adsorbée
 $[Pb(II)] = 10^{-4} M$, $T = 25^{\circ}C$, Agitation faible

La quantité maximale 2.95 (mg/g) est obtenu avec 0.1 g de support et avec une Agitation faible

III.3. 3 Effet de pH sur la rétention du Pb(II) avec HDL greffe

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction de plomb est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=2, 4, 3 et 4.5) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.3.3

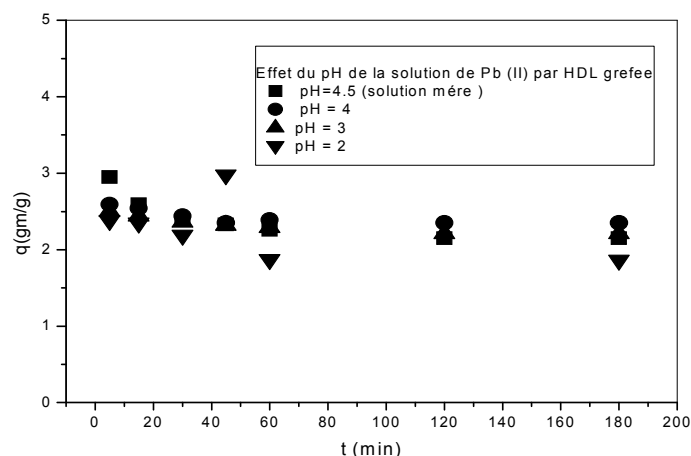


Figure III.3.3: effet du pH de la solution aqueuse du Pb(II) sur la quantité du HDL greffe d'extraction

$[Pb^{2+}] = 10^{-4} M$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 g$, $T = 25^{\circ}C$ Agitation faible

L'acidité défavorise la rétention ; en plus de la possibilité de dégradation de l'HDL ; il y aura compétition entre le proton et le cation en question.

III.3.4 Influence de l'effet de la force ionique

Pour vérifier l'influence de la force ionique sur le rendement d'extraction, nous l'avons fait modifier dans la phase aqueuse par l'addition du nitrate de sodium. (Voir III.2.4)

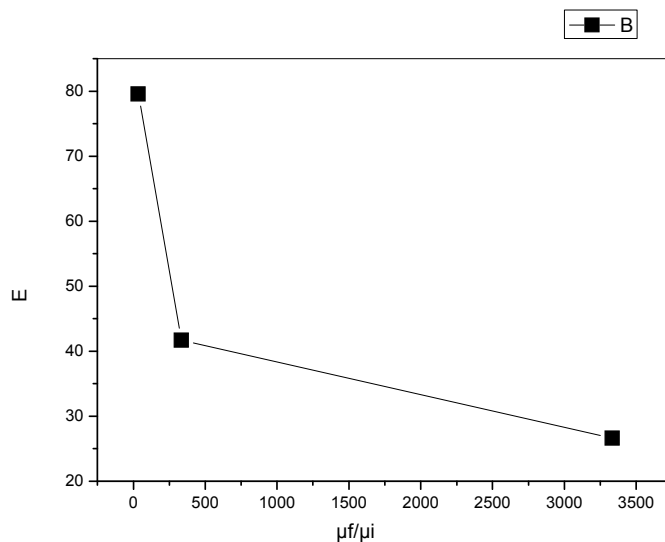


Figure III.3.4 : effet de la force ionique Pb(II) sur la quantité du HDL greffe d'extraction $[Pb^{2+}] = 10^{-4} M$ $m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$, $T = 25^{\circ}C$ Agitation faible

Nous remarquons que plus la force ionique n'augmente ; moins la rétention est bonne. Ceci est dû à la compétition entre Na^{+} et Pb^{2+} .

III.3.5 Effet de l'ajout d'un sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de Pb(II) est réalisée en variant la concentration de $NaNO_3$ (0,01, 0,1 et 1M). Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.3.5

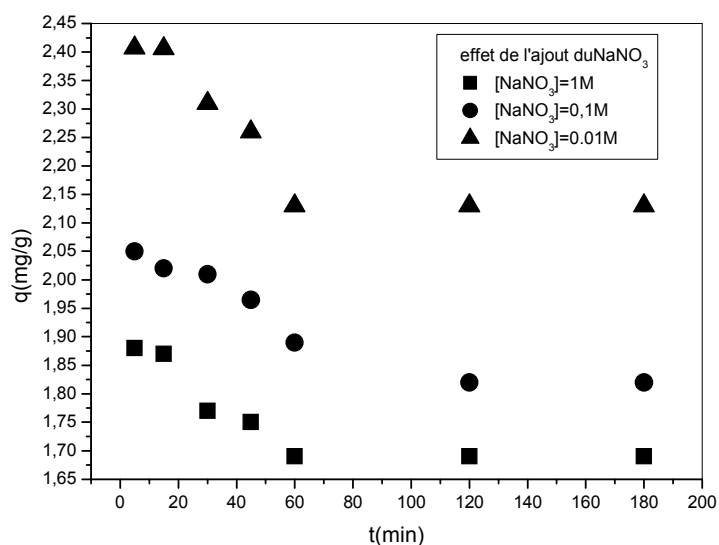


Figure III.3.5: Effet de sel sur la quantité extraite du Pb(II)
 $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ madsorbant = 0,1 g, $T = 25^\circ\text{C}$ Agitation faible

Quelque soit la quantité de sel ajoutée, le rendement de la rétention est inférieur à celui sans ajout.

III.3.6 Effet de température

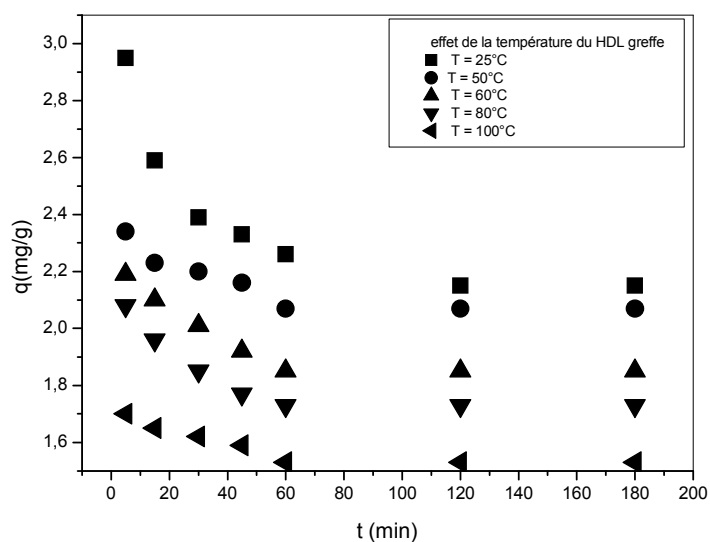


Figure III.3.6 : Effet de la température sur l'extraction du Pb (II) de HDL greffe

$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M}$ m adsorbant = 0,1g Agitation faible

La rétention est favorisée à faible température car généralement l'adsorption est un phénomène exothermique (Figure III.3.6)

III.3.7 Cycle de HDL

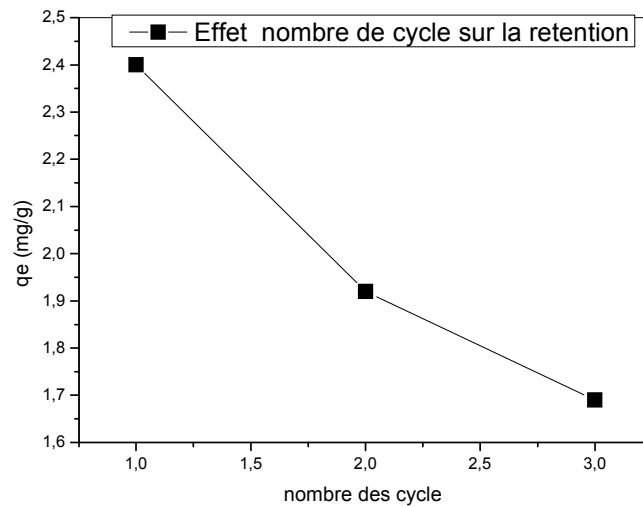


Figure III.3.7 : effet le nombre de cycle du Pb(II)
[Pb²⁺] = 10⁻⁴ M m adsorbant = 0,1 g, T = 25°C, Agitation faible

L'élimination complète de l'effluent se fera après trois cycles.

III.3.8 Etude la désorption

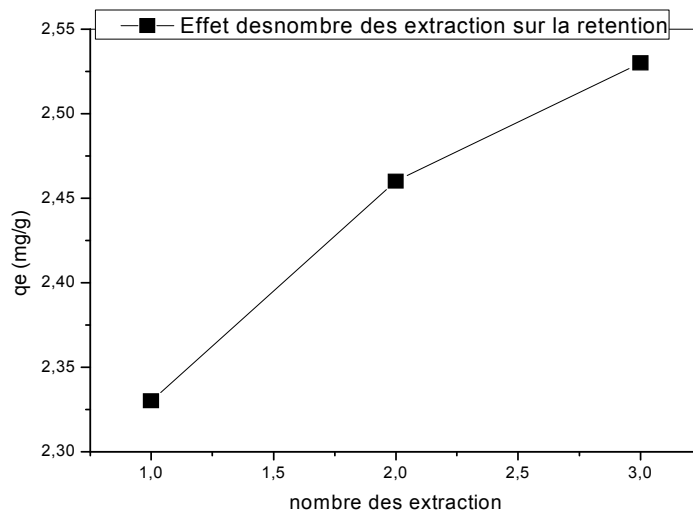


Figure III.3.8 : Effet le nombre de cycles de désorption sur la rétention du Pb(II)
[Pb²⁺] = 10⁻⁴ M m adsorbant = 0,1 g, T = 100°C agitation fort

Après trois cycles, la quantité adsorbée est complètement récupérée. Ceci nous permettra de rentabiliser le procédé.

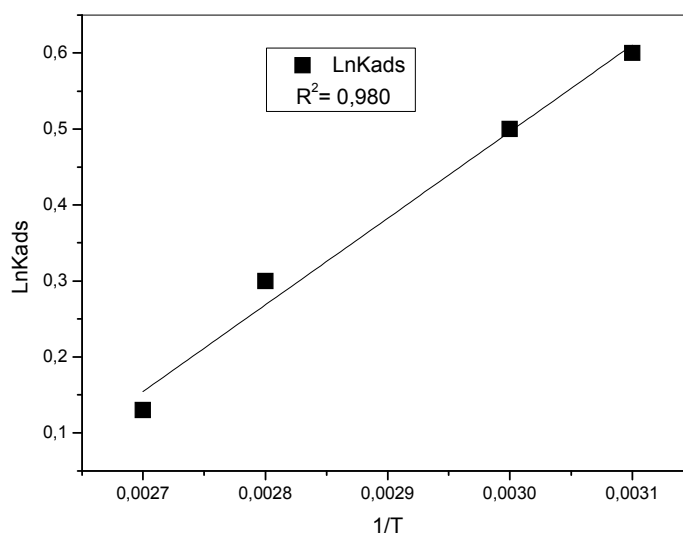
III.3.9 : Etude thermodynamique (voir III.2.8)

Figure III.3.9 : lnKd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de plomb(II)

La courbe de la figure III.3.9 est une droite d'équation : $\ln K_d = -2.9235 + 11401/T$.

Les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau III.3.1

Tableau III.3.1: paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion plomb par la HDL

Paramètres Thermodynamiques	ΔH , (kcal .mol ⁻¹)	ΔS , (cal .mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG , (kcal mol ⁻¹)		
			Température (K)		
Valeurs	-2.280	- 5.85	298	323	353
			-1.74	-0.33	-0.21

La valeur de ΔH étant inférieure à 10 kcal/ mol indique qu'on est en présence d'une physisorption et à caractère exothermique. La valeur faible et négative de ΔS indique l'existence du désordre entre la phase solide (adsorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

L'effet spontané du processus d'adsorption est confirmé par la valeur négative de ΔG

III.3.9.1. L'énergie libre moyenne (voir III.2.8.1)

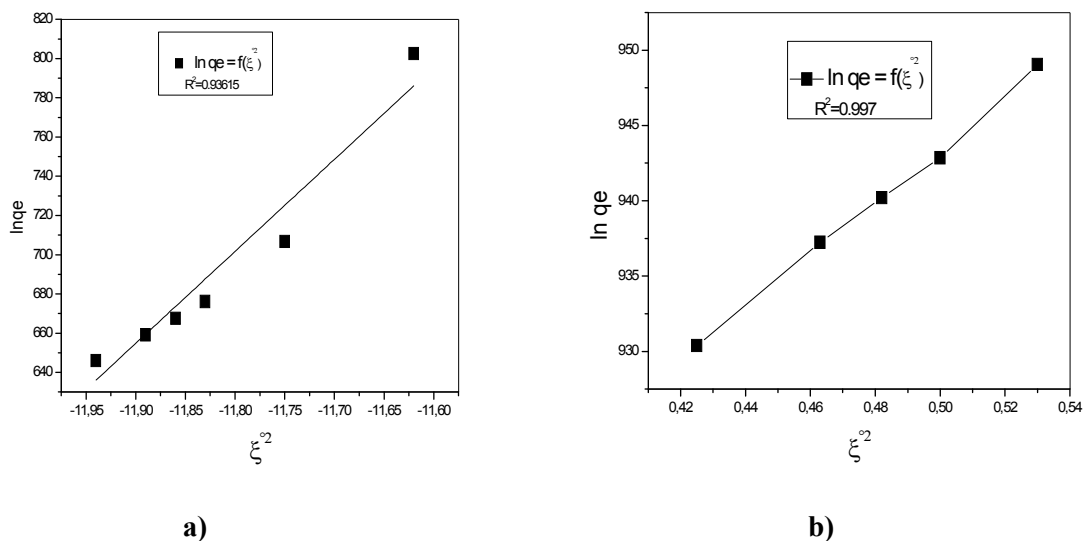


Figure III.3.9.1 $\ln(q_e)$ en fonction de l'augmentation de potentiel Polanyi lors de la rétention $[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4}$ M de plomb (II) $m = 0.1$ g, agitation faible a) 25°C b) 100°C

Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau III.3.2

Tableau III.3.2: Récapitulatif des énergies libres moyennes de Dubinin-Raduchkovich

Temperature °C	25	100
E (D-R) kJ/mol	0,032	0,0535

Nous observons que l'énergie libre moyenne est inférieure à 8 kJ/mol, ce qui signifie qu'il ya complexations entre le cation et l'acide greffe

III.3.9.2 Energie d'activation (voir III.2.8.2)

Tableau III.3.3 : Récapitulatif des énergies d'activation

Ea (kJ /mol)			
Température (k)			
298	323	333	353
1.8334	1.9872	2.0487	2.1

Les énergies d'activation obtenus sont inférieures à 4,2 kJ/mol, ce qui confirme le phénomène de physisorption.

III.3.10 Isotherme d'adsorption

III.3.10.1. Isotherme de Langmuir

La représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse à l'équilibre montre que l'isotherme est du type L (type I).

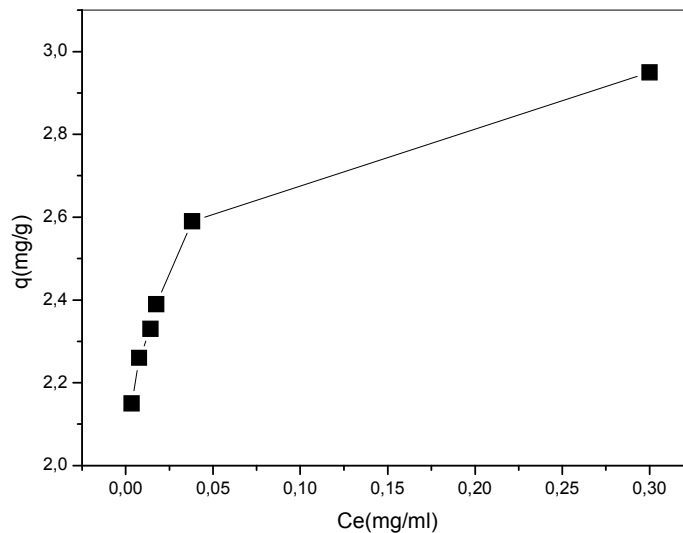


Figure III.3.10 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

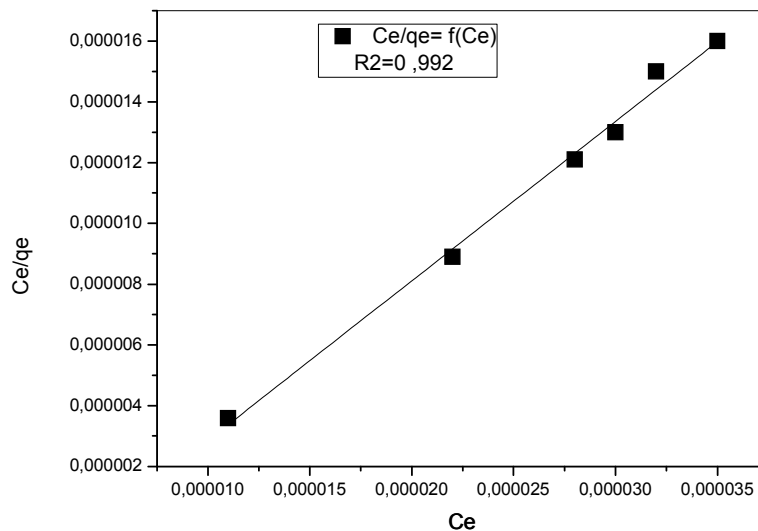


Figure III.3.10.1: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction du Pb(II)

La figure précédente montre que la courbe Ce/qe en fonction de Ce est une droite d'ordonnée à l'origine $b = 0$ d'où $R1 = 1$. Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions Pb (II) étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est linéaire sur l'HDL greffé.

III.3.10.2. Isotherme de Freundlich (voir III.2.9.2)

L'équation de Freundlich (III.14) est appliquée pour l'adsorption de l'ion du plomb sur notre HDL greffé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure III.3.10.2

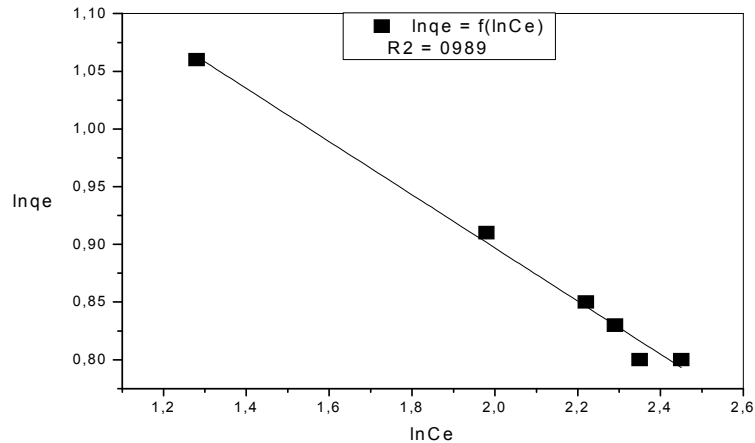


Figure III.3.10.2: linéarisation selon Freundlich pour rétention du Pb(II)

L'équation de Langmuir décrit fidèlement les données expérimentales de l'adsorption du plomb (II) par HDL greffé.

III. 3.11 Modèle cinétique

III. 3.11 1.Modèle cinétique du pseudo premier ordre (voire III.2.10.1)

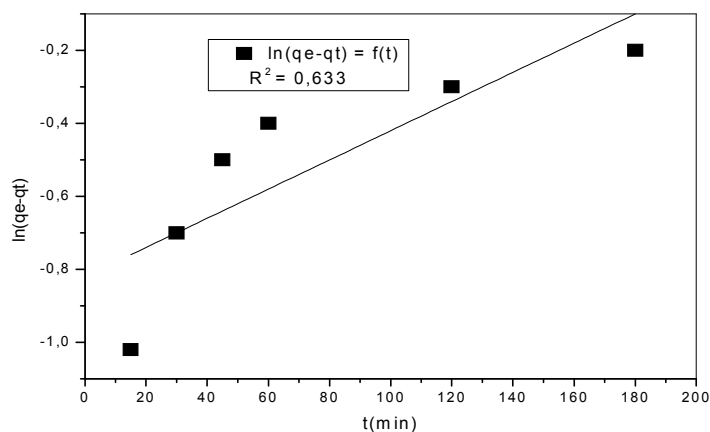


Figure III. 3.11.1 : Linéarisation de l'équation du pseudo premier ordre

III. 3.11 .2 Modèle du pseudo second ordre (voir III.2.10.2)

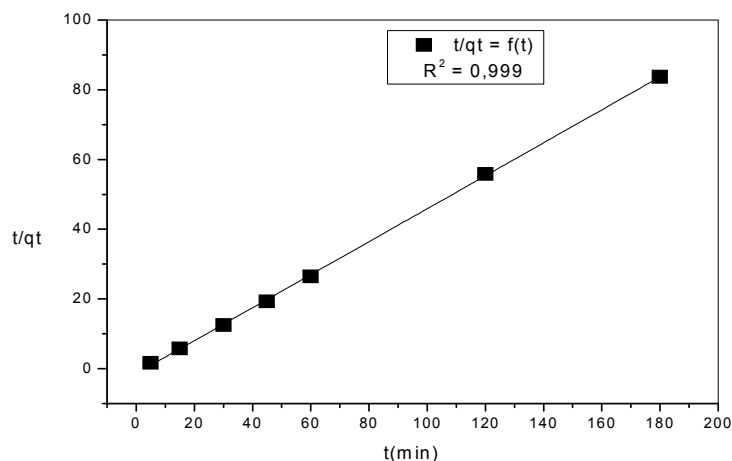


Figure III. 3.11 2: linéarisation du pseudo deuxième ordre

Dans la figure III. 3.11 2, on remarque que la courbe est une droite de coefficient de corrélation (0,992) plus élevé par rapport à celui de premier ordre (0,633), ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'adsorption de l'ion plomb (II) par HDL greffé. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie

III. 3.12.1 Effet de la vitesse d'agitation du HDL greffe1/10

Une étude précédente avec un rapport AP : HDL de 1/20, nous a donné de très bons résultats. D'autres essais avec d'autres rapports nous ont permis d'affirmer que ce rapport peut être le meilleur pour ce genre d'étude. Pour confirmer ceci nous avons utilisé le rapport AP : HDL de 1/10 [66]

L'HDL greffé ainsi obtenu a été testé vis-à-vis la rétention du Pb (II) et les résultats sont résumés par la figure III. 3.12.1

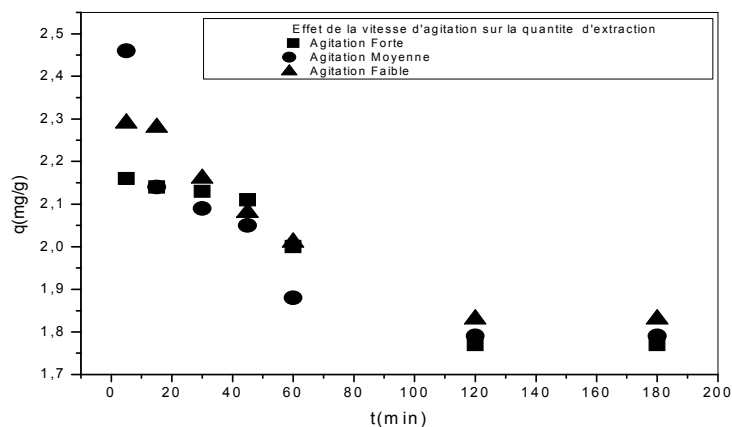


Figure III. 3.12.1 : Evolution de la quantité d'extraction du Pb(II) en fonction de la vitesse D'agitation

$$[\text{Pb}^{2+}] = 10^{-4} \text{ M } m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g, } T = 25^{\circ}\text{C agitation moyenne}$$

Le meilleur rendement de 59.71 % sous agitation moyenne alors avec le rapport 1/20 était de 83 %. Ceci confirme les travaux antérieurs et est dû au gêne stérique créée par le nombre de greffons

CONCLUSION GENERALE



Conclusion générale et perspectives

En conclusion, on peut dire que dans cette étude, nous nous sommes fixés la préparation d'un HDL, et d'un matériau hybride issu du greffage de l'acide aminododécylphosphonique.

Les travaux réalisés précédemment au laboratoire ont permis de mettre au point une méthode de greffage.

Les deux matériaux ont été testés comme adsorbants solide - liquide des cations Pb(II) suivi par spectroscopie UV/V en utilisant l'arsénazo(III) comme indicateur coloré. Les matériaux ont montré une bonne activité vis-à-vis de l'adsorption du cation et les résultats obtenus concordent bien avec les différents travaux réalisés auparavant.

Le Zn-Al-Cl non greffé nous a donné un rendement de 34 % avec une concentration de 10^{-4} M en Pb^{2+} , 0,1g d'HDL, 25°C et sous une faible agitation comme paramètres optimaux.

En deuxième partie, l'HDL greffé par l'acide aminododécylphosphonique Le rendement de rétention du HDL greffé a atteint 83% sous les paramètres optimaux : $T = 25^{\circ}C$, $[Pb^{+2}] = 10^{-4}M$, agitation faible, 0,1g d'HDL greffé

Le matériau hybride greffé à 1/20 a montré de très bonnes dispositions vis-à-vis de la rétention du Pb^{2+} par rapport à celui au 1/10 (59 %)

Les paramètres thermodynamiques nous ont confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions réalisées.

Perspectives

Les résultats obtenus nous permettent de prévoir l'utilisation des HDL et leurs homologues greffés dans le domaine des traitements des eaux. Ceci va nous amener à étendre nos recherches vers d'autres HDLs.

Pour les mener à bien, ces travaux nécessiteront :

- Greffage de nouvelles molécules sur différents matériaux pour améliorer les résultats obtenus.
- Une étude de sélectivité pourra se faire en utilisant de différents matériaux avec différents effluents.
- Une étude synergique qui a été initiée pourra être menée avec d'autres HDL et d'autres proportions

Références bibliographiques

- [1] L. Amrouche: Etude du pouvoir de sorption du Cuivre (II), du Zinc (II) et des polyphénols par les bentonites sous l'effet des irradiations micro-ondes. Mémoire de magister. 2011
- [2] Didier Villemin; Bernard Moreau; M'hamed Kaid; Mohamed Amine Didi. Rapid One-pot Synthesis of Alkane-alpha,omega-diylbisphosphonic Acids from Dihalogenoalkanes under Microwave Irradiation. *Phosphorus, Sulfur, and Silicon and the Related Elements.*, 185:8,1583-1586 2010
- [3] Naseem R and Tahir S.S., Removal of Pb(II) from aqueous/acidic solutions by using bentonite as an adsorbent. *Wat. Res.*, 33(11) 3982–3986. (2001).
- [4] Bodek I., Lyman W., Reehl W. and Rosenblatt D. *Environmental Inorganic Chemistry : Properties, Processes and Estimation Methods.* SETAC Special Publications Series. New York, Pergamon Press. B. Walton and R. Conway. (1988).
- [5] Kabata A. and Pendias H. *Trace elements in soils and plants*, C.R.C. Press. 2nd Ed. (1992).
- [6] Hewitt. C.N, Rashed. MB. Organic lead compounds in vehicles. *Exhaust. Apple. organoment. Chem2*, p. 25-100. (1988).
- [7] International chemical safety card. Lead chromate (VI). Luxembourg, CEC, IPCS, ICSC 0003, (1991).
- [8] Lauwerys R. *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 3e édition, Masson, Paris. (1990).
- [9] AFNOR, Prélèvement et dosage du plomb dans les aérosols. Paris-La Défense, sept 1988.
- [10] Weiss, D., Shotyk, W., Kempf, O. *Archives of Atmospheric Lead Pollution. Natur Wissenchaften.* (1999).
- [11] MATE. Principaux rejets industriels en France. Bilan de l'année 1998 février 2000 .
- [12] Othmer K. *Encyclopaedia of Chemical Technology*, 4e éd, vol. 15. New York, Wiley Interscience Publ., pp. 69-157. 1995.
- [13] Tukker, A., Buijst, H., van Oers, L., van der Voet, E. *Risks to Health and the Environment Related to the Use of Lead in Products.* TNO, report STB-01-39 (Final). (2001).
- [14] Thornton, I., Rautiu, R., Brush, M. *Lead - The facts.* IC Consultants Ltd. (2001).
- [15] M. Schuhmacher, S. Granero, M. Bellés, J. Llobet et J. L. Domingo. *Levels of metals in soils and vegetation in the vicinity of a municipal solid waste incinerator.* (1995).
- [16] Pichard .A. *Plomb et ses dérivés.* Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N°

Référence biographique

code 257-Version2. Doc, p. 1-83. (2002).

[17] Micak N. Total and organic lead distribution in water, sediment and organism from the eastern Adriatic coast. Chemical speciation and bioavailability; (1314), p 121-128. (2001).

[18] Desnous S. Le plomb dans les réseaux de distribution d'eau potable. Mem. DUESS, DEP, univ. Picardie, Amiens, 52 p. (1998).

[19] Harter. R.D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc and nickel soil. SOC, Am jour, 47, p.47-51.(1983).

[20] Marcos. L. Etude expérimentale et modélisation du transfert du zinc et du plomb dans les milieux sableux modèles. Thèse de doctorat, université de Nantes., p. 281. (2001).

[21] Morin. G. Determination of chemical from lead in smelter contaminated soils, Importance of adsorption process. American mineralogist, vol, 84, p, 420-434. (1999).

[22] Cobb G.P., Sands K., Waters M., Wixson B.G. and Dorward-King E. Accumulation of heavy metals by vegetables grown in mine wastes. Environ ToxicolChem, 19, 3, 600-607. (2000).

[23] Alloway B. Heavy metals in soils, Blackie Academic and Professional. 2nd Ed. (1995).

[24] Jacques VARET, BRGM. Communication au colloque « Santé-Environnement, les risques cachés. 29 septembre (1999).

[25] N. Drici, mémoire de magistère ; USTO (2004).

[26] J. Levisalles, B. Castro, P. Caubère, M. Josefowicz, Ed. Flammarion Sciences, Paris 6e, 232-235. (1974)

[27] K. Winnacker, L. Kucheler, "Chimie organique" 3ème partie, Ed. Eyrolles, Paris, 5 (1968)

[28] H. Nozet, Textiles Chimiques et Fibres Moderne, Editions Eyrolles, Paris, (1976)

[29] H. Roques, Fondements théoriques du traitement chimiques des eaux, Techniques et documentation – Lavoisier, Paris, (1991)

[30] M. Mioque, C. CombetFarnoux, H. Moskowitz, Abrégé de Chimie Organique, tome 2, 2^{ème} Ed. Masson, Paris, pp. 211-222

[31] M. Capon, V. Courilleau, C. Valt, Edition F.O.F, Berlin Spinger, 14, 1996

[32] D. Benchrif ; mémoire de PFE ; USTO 2005.

[33] S. Yariv, H. Cross, In « Organo-Clay Complexes and Interactions », (S. Yariv, H. Cross, Eds), Marcel Dekker, New York, p. 463-566. (2001)

[34] J. MAJAULT, « *Textiles chimiques, fibres modernes* ». Ed. Eyrolles, 161, pp.3-4. (2010).

Référence biographique

- [35] M. Lemonnier, M. Viguié, «*Les textiles et leur entretien*». Ed. Jacques Lanore, Paris 7e, 2002, 104-105. 3ème partie, Ed. Eyrolles, Paris 5e, 165-166. (1968)
- [36] A. Khenifi ; mémoire de Magistère ; USTO (2003).
- [37] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D.; In: Meunier F Editor, «*Fundamentals of Adsorption. FOA-6*», Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [38] Laurette S. Utilisation des fibres de carbone activé comme catalyseurs de O- et Nglycosylation Application à la synthèse d'analogues de saponines et de nucléosides. Thèse de doctorat ; université de Limoge, (2004).
- [39] Suzuki M. Adsorption engineering. Elsevier. 1990.
- [40] Slasli M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale; Université de Neuchâtel, 2002.
- [41] Statterfield. C. N. Heterogeneous catalysis in practice ; cours dispensé au Massachusetts institut of technology, (1978).
- [42] LIMOUSIN G, GAUDET J.P, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHÈSE V. et KRIMISSA M. Sorption isotherms : a review on physical bases, modelling and measurement, Applied Geochemistry, vol.22 , pp.294-275. 2007
- [43] NAIB N. Etude du procédé d'adsorption du phénol sur du charbon actif à base de grignon d'olive, modélisation par les plans d'expérience, Mémoire de Magister, Université M'Hamed Bougara, Boumerdes, 2006.
- [44] EDELINE F. L'épuration physico-chimique, théorie et technologie des eaux. Ed. Cebedoc Sprl, Liège, 1998.
- [45] R. Desjardins, Le traitement des eaux, 2ème édition Revue améliorée. Ing/professeur à l'école polytechnique de Montréal.
- [46] M. Bouvet. Transfert dans des sols routiers des métaux lourds issus de l'utilisation de déchets, Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Lorraine, Ensaia, 2005
- [47] V. Lenoble. Élimination de l'arsenic pour la production de l'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants, Thèse de doctorat, université de Limoge, (2003).
- [48] F. Stoeckli, A. Slasli, A. Guillot, D. Hugi-Cleary; Microporous and Mesoporous Materials 51, 197, (2002).
- [49] A. Slygin ; A.A. Frumkin. Acta. phys. Chim. URSS ; 3, 791, (1935)
- [50] Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).

Référence biographique

- [51] D.Baylocq-Ferrier, A.Baillet-Guffroy, F.Pellerin , Méthodes d'analyse quantitative – Complexométrie, Techniques de l'ingénieur, PE 320.
- [52] O.Abderrahim, Thèse de doctorat: Etude de l'extraction liquide-solide de différents métaux par des résines imprégnées de D2EHPA/TOPO et par l'acide polyéthyléniméthylène phosphonique, Université de Tlemcen, 2006.
- [53] H.TRAD, thèse de doctorat, Développement de la Technique
- [54] Analyse Chimique, Méthodes et techniques instrumentales modernes, 6ème édition F.Rouessac, A.Rouessac, D.Cruché ; Dunod, Paris (2004).
- [55] V. I. Kuznetsov, Doklady Akad. Nauk USSR, 31 ; 895. (1941)
- [56] Elizabeth ROWATT and Robert J. P. WILLIAMS, The interaction of cations with the dye Arsenazo III, Biochem. J. 259, 295-298. (1989)
- [57] S. B.Savvin, Doklady Akad. Nauk USSR, 1271231. (1959)
- [58] S.B.Savvin, Talanta. Pergamon Press Ltd. 8 ; 673e de Spectroscopie.(1961)
d'Absorption UV, pour l'Etude de l'Emission de NO dans la Chambre de Combustion d'un Moteur à Allumage Commandé, Soutenue le 20 décembre 2004, à l'Ecole Polytechnique de l'Université d'Orléans.
- [59] A.Ennadi,*¹X-Ray diffraction pattern simulation for thermally treated [Zn-Al-Cl] Layered Double Hydroxide ; journal of solid state chemistry 152,568-572(2000)
- [60] Michaylova V, Kuleva N. Arsenazo III as a spectrophotometric reagent for determination of lead. Talanta., 27(1):63-6. 1980
- [60] Z. Kolarik, Gmelin Handbook of Inorganic Chemistry (8^{ed}.)Springer-Verlag, Berlin, 34 227 .1982
- [61] Itodo A.U and Itodo H.U. Sorption Energies Estimation Using Dubinin-Radushkevich and Temkin Adsorption Isotherms. Life Science Journal, Volume 7, Issue 4, 2010
- [62] Mehmet Emin Argun ,Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics, Journal of Hazardous Materials, 141 77–85. (2007)
- [63] K. Fujiwara et al., Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin, J. Hazard. Mater. (2006);
- [64] E.I. Unuabonah, K.O. Adebawale, B.I. Olu-Owolabi, Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate modified kaolinite clay. J. Hazard. Mater. (2006).
- [65] M. Kaid. Thèse de doctorat. Univ de Tlemcen. 2009

Résumé

Ce présent travail se subdivise en deux principales parties. La première partie consiste en la préparation d'un hydroxyde double lamellaire ZnAlCl selon la méthode de co-précipitation et le greffé à l'acide aminododécylphosphonique synthétisé sous micro ondes.

La caractérisation des produits à été réalisée par différentes méthodes spectrométriques (DRX, FTIR, UV,...) et physicochimique (pH-métrie). En seconde partie, les matériaux ainsi obtenus ont été testés vis-à-vis de la rétention des ions Pb(II) et ont montré une très bonne activité et les rendements d'extraction étaient 34% avec 0.1g d'adsorbant à pH = 4.5 et T = 25°C pour HDL non greffé et 83 % avec HDL greffé

L'élévation de la température a eu un effet défavorisant confirmant le phénomène exothermique de l'adsorption qui suit l'isotherme du type L et une cinétique du deuxième ordre.

L'étude thermodynamique nous a confirmé le caractère spontané et exothermique des différentes adsorptions

Mots clés : HDL, Acide phosphonique, Greffage, Pb²⁺, adsorption

ABSTRACT

This present work is divided into two main parts: The first part includes the preparation of a layered double hydroxide Zn-Al-Cl, according to co-precipitation method, and a hybrid material obtained by grafting the aminododecylphosphonic acid, synthesized under microwaves, on ZnAlCl. The characterization of these products was realized by different spectroscopic methods. Secondly, the obtained materials were used as sorbents of lead cations showing a good activity and the sorption yield was about 34 % with 0.1 g of adsorbant at pH = 4.5 and T = 58.8 °F. The temperature increase diminishes the extraction yield confirming the adsorption exothermic phenomenon following the L isotherm type and second order kinetic's model. Thermodynamic study confirmed us the spontaneous and exothermic characters of the different adsorption realized.

Key words: DLH, phosphonic acids, grafting, Pb²⁺, sorption

المخلص

ينقسم هذا العمل إلى قسمين رئيسيين. الجزء الأول يتمثل في إعداد هيدروكسيد مزدوجة الطبقات ZnAlCl وفقا لطريقة (MIYATA) بالترسيب المشترك والمركب الهجين بتثبيت حمض امينو فوسفونيك. تم إجراء توصيف المنتجات باستعمال DRX والفيزيائية (قياس درجة الحموضة). أما الجزء الثاني فيتمثل في استعمال هذه المركبات في امتزاز الرصاص وقد اعطى نتائج مشجعة من المواد 34% مع 0.1g و pH = 4.5 و T = 25 °. أما المركب الهجين فأعطى 83% مع 0.1g و pH = 4.5 و T = 25 ° ويعتبر هذا الامتزاز ظاهرة ناشرة للحرارة ذو حركية من الدرجة الثانية و من نوع L.

وأكدت الدراسة الحرارية ان مختلف الامتزازات عفوية
الكلمات المفتاحية: HDL, الامتزاز, ايونات الرصاص, تثبيت, حمض امينو فوسفونيك