

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'enseignement supérieur 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

**Étude de la rétention d'Al(III) et du violet de gentiane
par une argile anionique**

Présenté par : Merah Mostefa
Righi Nacera

Soutenu le 23/06/2015, Devant le jury composé de :

Mr MEDJAHED BAGHDAD	M.C.B à l'Univ de Saida	Président
M^{em} KORAT OMRIA	M.C.B à l'Univ de Saida	Examinatrice
M^{em} ZAOUI FATIHA	M.C.B à l'Univ de Saida	Examinatrice
Mr M'HAMED KAID	M.C.A à l'Univ de Saida	Rapporteur

Année universitaire 2014/2015

Remerciement

Avant tous nous tenons à remercier "Allah".

A travers ce modeste travail, nous tenons à remercier vivement notre rapporteur Mr M'hamed Kaid Pour. Pour l'intéressante documentation qu'il a mise à notre disposition, pour ses conseils précieux et pour toutes les commodités et l'assistance qu'il nous a apportées durant notre étude et réalisation de ce travail.

Nos remerciements les plus vifs s'adressent aussi aux messieurs le président et les membres de jury d'avoir accepté d'examiner et d'évaluer notre travail.

Un grand merci au Co-encadreur Mme Mahassene M. pour nous avoir aidés à finaliser de ce mémoire.

Nous exprimons également notre gratitude à tous les enseignants qui ont collaboré à notre formation depuis notre premier cycle d'étude jusqu'à la fin de notre cycle universitaire.

Et enfin, que nos chers parents et familles.

Merah Mostefa

Righi nacera

Dédicace

Dieu me suffit, quel excellent protecteur

Je dédie ce modeste travail à :

- **Mes très chers parents qui ont été toujours à mes coté pour soutenir et m'encourager.**
- **Mes très chers frères.**
- **Toute ma famille (Fida, Malika, Mourad)**
- **Mes amies surtout righi nacera**
- **A toute la promotion chimie inorganique.**

Merah Mostefa

Dédicace

*Avec un énorme plaisir un cœur ouvert et
une immense joie, que je dédie mon travail à :*

A mes très chers parents

A mes frères et mes sœurs

Mes neveux et mes nièces

A tous mes amis proches en préalable :

Mr BELGACEM K., HAFIDA ET MOKHTARI M.

Et mon binôme MERAH M.

NACERA RIGHI

INTRODUCTION GENERALE

PREMIERE PARTIE: ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I : LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)

I.1 Généralité sur les matériaux lamellaires.....	04
I.2 Les hydroxydes doubles lamellaires.....	05
I.2.1 Historique de la découverte des HDL.....	05
I.2.2 Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires.....	05
I.2.2.1 Structure de base.....	05
I.2.2.2 Le feuillet.....	07
I.2.2.3 L'espace interfoliaire.....	07
I.3 Méthodes de synthèse.....	09
I.3.1 Coprécipitation.....	10
I.3.1.1 Coprécipitation à faible sursaturation.....	10
I.3.1.2 Coprécipitation à forte sursaturation.....	10
I.3.2 Echange anionique.....	10
I.3.3. Reconstruction.....	11
I.3.4 Traitement post-synthèse.....	11
I.4 Applications des HDL.....	12
I.4.1 Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption.....	12
I.4.2 Applications en catalyse.....	12
I.4.3 Applications dans le domaine médical.....	13

CHAPITRE II : LES EFFLUENTS 10

II.1 aluminium.....	15
II.1.1 Introduction.....	15
II.1.2 L'origine, la production et les applications.....	15
II.1.3 L'aluminium et ses alliages.....	15
II.1.4 les Propriétés d'aluminium.....	15
II.1.4.1 Caractéristique physico-chimique de l'aluminium.....	15
II.1.5 Les impuretés.....	16
II.1.6 Principes de production.....	16
II.1.6 Utilisations.....	16
II.1.7 Principales sources d'exposition.....	17
II.1.8 Les avantages de l'aluminium.....	18
II.1.9 Comportement.....	19
II.1.9.1 Dans l'eau.....	19
II.1.9.2 Dans les sols.....	19
II.1.9.3 Dans l'air.....	20
II.1.10 La toxicité de l'aluminium.....	20
II.1.10.1 La santé.....	20
II.1.10.2 Environnement.....	20
II.1.10.3 Conclusion.....	22
II.2 les colorants.....	22
II.2.1 Introduction.....	22
II.2.2 Histoire des colorants.....	22

II.2.3 Définition d'un colorant	22
II.2.4 Application des colorants	23
II .2 .5 violet de gentiane	23
II .2 .5.1 Définition	23
II .2 .5.2 Propriétés	24
II .2 .5.3 La toxicité de violet de gentiane	24
II .2 .5.3.1 Effets dangereux pour la santé	24
II .2 .5.3.1 Effets dangereux pour l'environnement	24

CHAPITRE III : GENERALITE SUR L'ADSORPTION 26

III.1 Introduction	26
III.2 Nature de l'adsorption.....	27
III.2.1 L'adsorption chimique.....	27
III.2.2 L'adsorption physique.....	27
III.3 Spécificité de l'adsorption	27
III.3.1 Nature du solide	27
III.3.2 Nature du soluté	27
III.4 Les facteurs influençant l'adsorption.....	27
III.4.1 la température.....	28
III.4.2 pH	28
III.4.3 présence d'espèces compétitives.....	28
III.4.4 Nature de l'adsorbant.....	28
III.4.5 Nature de l'adsorbat.....	28
III.4.6 Orientation des molécules.....	28
III.4.7 Surface spécifique.....	28
III.4.8 distribution des diamètres des pores	28
III.5 Les isothermes d'adsorption.....	29
III.5.1 Isotherme de LANGMUIR.....	29
III .5.2 Isotherme de Freundlich	30
III.5.3 Isotherme de Temkin	31
III.5.4 Isotherme de Brunauer ,Emmett et Teller(B.E.T).....	31
III.6 Les applications de l'adsorption	32
III.7 Conclusion.....	32

CHAPITRE IV : SPECTROPHOTOMETRIE UV /V

IV. 1 Introduction.....	34
IV.2 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible.....	34
IV.2.1 Définition.....	34
IV.2.2 Spectrophotomètres mono-faisceau	36
IV.2.3 Spectrophotomètres à double faisceau	37
IV.2.4 Conclusion.....	37
V Xylenol Orange	39
V.1.Introduction.....	39
V.1.1 Définition	39
V.1.2 Propriétés chimiques.....	39
V.1.3 Utilisation.....	41
V.1.4 Effets potentiels sur la santé.....	41

DEUXIEME PARTIE: ETUDE EXPERIMENTALE

PartieI:Produits et matériels	43
--	----

I.1 Introduction.....	43
I. 2 Produits chimiques utilisés.....	43
I.3 Appareils et verreries utilisés.....	43
I.4 Préparation des produits.....	44
I.4.1 Préparation de la solution Xylenol Orange à 10^{-3} mol.L ⁻¹	44
I.4.2 Préparation d'une solution tampon à pH≈4,4.....	44
I.4.3 Préparation d'une solution d'Al ³⁺ de concentration 10 ⁻³ mol/l.....	44
I.4.4 Préparation d'une solution de violet de gentiane de concentration 10 ⁻² mol/l.....	44
Partie II : Préparation et caractérisation.....	45
II.1 Préparation d'HDL Ni-Al-NO ₃	45
II.1.1 Mode opératoire.....	45
II.2Caractérisation.....	46
II.2.1 DRX du HDL non greffe.....	46
II.2.2 DRX du HDL greffe.....	47
II.3 Préparation du matériau hybride.....	47
II.3.1Mode opératoire.....	47
II.3.2 Greffage par l'acide diaminododécylphosphonique.....	48
Partie III: Etudes paramétriques.....	49
III.1 Etudes paramétrique d'aluminium.....	49
- Courbe d'étalonnage.....	49
- Méthode de titrage d'aluminium.....	49
- Rétention de l'Al ³⁺	50
III.1.2 Etude paramétrique de la rétention d'Al ³⁺ par HDL non greffé.....	50
III.1.2.1 Détermination du temps d'équilibre.....	50
III.1.2.2 Effet de quantité du support.....	51
III.1.2.3 Effet de pH sur la rétention d'Al ³⁺	51
III.1.2.4 Effet de l'ajout d'un sel.....	52
III.1.2.5 Effet de la température.....	53
III.1.2.6 Etude thermodynamique.....	53
III.1.2.7 Isotherme d'adsorption.....	55
III.1.2.7.a Isotherme de Langmuir.....	56
III.1.2.7.b Isotherme de Freundlich.....	57
III.1.2.8 Modèle cinétique.....	58
III.1.2.8.a Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	58
III.1.2.8.b Modèle du pseudo second ordre.....	59
III.1.3.4.b Modèle du pseudo second ordre.....	59
III.1.3.5 Etude de la désorption.....	60
III.1.3 Etude paramétrique de la rétention d'Al ³⁺ par NiAl greffé à l'acide aminododécylphosphonique.....	61
III.1.3.1 Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention.....	61
III.1.3.2 Effet de la quantité du support.....	61
III.1.3.3 Effet du pH de la solution initiale.....	61
III.1.3.4 Effet de l'ajout d'un sel.....	62
III.1.3.5 Effet de température.....	62
III.1.3.6 Etude thermodynamique.....	63
III.1.3.7 Isotherme d'adsorption.....	64
III.1.3.7.a Isotherme de Langmuir.....	64
III.1.3.7.b Isotherme de Freundlich.....	65
III.1.3.8 Modèle cinétique.....	66
III.1.3.8.a Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	66
III.1.3.8.b Modèle du pseudo second ordre.....	66
III.1.3.9 Etude de la désorption.....	67
III.2 Etude paramétrique de la rétention du violet de gentiane.....	67

- Courbe d'étalonnage.....	67
III.2.1 Etude paramétrique.....	68
III.2.1 Effet de la vitesse d'agitation.....	68
III.2.2 Effet de la quantité du support.....	68
III.2.3 Effet du pH de la solution initiale.....	69
III.2.4 Effet de l'ajout du sel NaNO ₃	70
III.2.5 Effet de température.....	71
III.2.6 Etude thermodynamique.....	71
III.2.7 Isotherme d'adsorption.....	73
III.2.7.1 Isotherme de Langmuir.....	73
III.2.7.2 Isotherme de Freundlich.....	74
III.8 Modèle Cinétique.....	75
III.8.1 Modèle du pseudo premier ordre.....	75
III.8.2 Modèle du pseudo second ordre.....	75
Conclusion Générale	77
Bibliographie	

LISTE DES FIGURES

Figure I.1 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$	05
Figure I.2 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire.....	06
Figure I.3 : Les cations pouvant être incorporés dans le feuillet brucitique.....	08
Figure I.4 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL	09
Figure II.2 violet de gentiane	24
Figure III.1:Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse.....	30
Figure IV.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible	34
Figure IV.3 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à..... monochromateur	35
Figure IV.4: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau.....	36
Figure V.1 : La formule chimique de xylénol.....	37
Figure V.2 Structure de l'orange de xylénol solide (sel de tétrasodium) et en solution à pH=4,5	40
Figure II.1: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL.....	45
Figure II.2 : Spectre DRX du HDL non greffe Ni-Al- NO_3	46
Figure II.3 : Spectre DRX du HDL greffe Ni-Al- NO_3	47
Figure III.1 : Courbe d'étalonnage d'Aluminium III.....	49
Figure III.2 : Evolution de la quantité de la rétention d'Al (III) en fonction de la vitesse d'agitation	50
Figure III.3 : Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du $[Al^{3+}]=10^{-4}$, $m_{adsorbant}=0,1$ g, $T=25^\circ$, agitation moyenne	51
Figure III.4 : Effet du pH de la solution aqueuse de l'Al (III) sur la quantité d'extraction $[Al^{3+}]=10^{-4}$, $m_{adsorbant}=0,1$ g, $T=25^\circ$, agitation moyenne	52
Figure III.5 : Effet de la force ionique sur la quantité d'extraction de l'Al (III).....	53
Figure III. 6 : Effet de la température sur l'extraction de l'Al (III).....	53
Figure III.7 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction d'Aluminium	54
Figure III.8 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption	55
Figure III.9 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de l'Al (III).....	56
Figure III.10 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'extraction d'Al(III).....	57
Figure III.11 : linéarisation du pseudo premier ordre.....	58
Figure III.12 : linéarisation du pseudo second ordre.....	59
Figure III.13: Etude de la désorption.....	53
Figure III.14 : Evolution de la quantité de rétention d'Al (III) en fonction de la vitesse d'agitation $[Al^{3+}]=10^{-4}$ M, $m_{adsorbant}=0,1$ g, $T=25^\circ$	60
Figure III.15 : Evolution du rendement de la rétention d'Al (III) en fonction de la quantité du support $[Al^{3+}]=10^{-4}$ M, agitation moyenne, $T=25^\circ$	61
Figure III.16 : Evolution du rendement de la rétention d'Al (III) en fonction du pH de la solution initiale $[Al^{3+}]=10^{-4}$ M, $m_{ads}=0,1$ g, agitation moyenne, $T=25^\circ$	61
Figure III.17 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction d'Al(III) $[Al^{3+}]=10^{-4}$, $m_{adsorbant}=0,1$ g, $T=25^\circ$, agitation moyenne	62
Figure III.18 : Effet de la température sur l'extraction de l'Al (III)	62

$[Al^{3+}] = 10^{-4}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g, $T = 25^\circ$, agitation moyenne

Figure III.19 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction d' Al^{3+}	63
Figure III.20 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption.....	64
Figure III.21 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de l'Al (III).....	64
Figure III.22 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'extraction d'Al(III).....	65
Figure III.23 : linéarisation du pseudo premier ordre.....	65
Figure III.24 : Linéarisation du pseudo second ordre.....	65
Figure III.25 : Désorption d' Al^{3+} du HDL greffé.....	67
Figure III.26: courbe d'étalonnage du violet de gentiane ; $T = 25^\circ C$	67
Figure III.27 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du VG $m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g, $T = 25^\circ C$	68
Figure III.28 : Effet de la quantité du support sur l'extraction du colorant $[VG] = 4.10^{-4}$, $m_{\text{ads}} = 0.1$, $T = 25^\circ C$, agitation moyenne.....	69
Figure III.29 : Effet du pH de la solution colorante sur l'extraction du VG $[VG] = m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g $T = 25^\circ C$	70
Figure III.30: Effet de la force ionique sur l'extraction de VG.....	70
Figure III.31 : Effet de la température sur l'extraction de gentiane. $m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g.....	71
Figure III.32: $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de VG.....	72
Figure III.33 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse.....	73
Figure III.34: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de VG.....	74
Figure III.35: Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction de VG.....	74
Figure III.36 : Linéarisation du pseudo premier ordre.....	75
Figure III.37 : Linéarisation du pseudo second ordre.....	76

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1 : Nom, formule et polytype de quelques minéraux de la famille des HDL.....	07
Tableau II.1 : Principales propriétés de l'aluminium.....	16
Tableau III.1 : Différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques.....	55
Tableau III.2 : paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium par la HDL.....	63
Tableau III.3 : Paramètres thermodynamiques de sorption de gentiane par la HDL.....	72

LISTE DES ABREVIATIONS

Al :	Aluminium
VG	violet de gentiane
XO :	xelenol orange
HDL :	hydroxydes double lamellaires
q :	la capacité de sorption du polluant par la HDL (mg/g)
qe :	la capacité de sorption du polluant par la HDL à l'équilibre (mg/g)
Abs :	Absorbance
R% :	le rendement
R :	coefficient de corrélation
C₀ :	concentration initiale
Ce :	concentration à l'équilibre
Mw :	masse molaire
Ads :	Adsorbant
AADP:	acide aminododicylphosphonique

Introduction Générale

INTRODUCTION GENERALE

L'eau est un élément majeur du monde minéral et biologique et aussi le vecteur de la vie et de l'activité humaine. Ses sources sont diverses et de qualité variable, mais le choix d'une source particulière dépend de l'utilisation que l'on veut faire de l'eau.

Les polluants qui altèrent la qualité des eaux sont divers et diversifiés notamment les métaux lourds et colorants largement employés dans plusieurs domaines [1]. La toxicité remarquablement élevée de ces effluents à inciter les services chargée de la protection de l'environnement à normaliser leurs concentrations dans l'eau afin de réduire leur impacts.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, les hydroxydes doubles lamellaires [1,2]. sont parmi les adsorbants les plus communément employés grâce à leur pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants surtout anioniques.

Ces matériaux, initialement connus comme minéraux naturels et dont quelques analogues synthétiques avaient ensuite été préparés, ont connu depuis maintenant plus de vingt ans un fort regain d'intérêt qui ne se dément pas. En effet, la chimie très riche de cette classe de matériaux lamellaires est très partiellement explorée et leurs propriétés, notamment celles d'échange, d'intercalation, de conduction, de caractère redox et acido-basique,...ouvrent à des applications dans de nombreux domaines: catalyse, batteries, analyse, environnement, médicament, etc....

Notre travail porte sur l'élaboration de phases (HDL) de type Ni-Al-NO₃, et du HDL greffé, Ces matériaux ont été testés vis-à-vis de l'élimination des ions Al(III) et du colorant violet de gentiane.

Chapitre 1

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

CHAPITRE I : LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL)

I.1 Généralité sur les matériaux lamellaires

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique ces dernières années. En effet, ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leur utilisation dans de nombreux domaines, notamment celui de la catalyse. L'organisation particulière des atomes au sein de la structure réside dans une grande hétérogénéité des interactions interatomiques, selon les directions de l'espace considérées. Des liaisons fortes de type iono-covalentes assurent la cohésion du feuillet dans le plan (x,y), alors que des liaisons faibles d'origine électrostatique se développent selon la direction d'empilement (z).

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

Les « argiles » sont probablement les matériaux lamellaires les plus étudiés et les plus utilisés. On peut distinguer deux grandes classes d'argiles :

1. Les argiles « cationiques » : ce sont des minéraux très abondants dans l'environnement. Ils sont constitués de combinaison de feuillets octaédriques et tétraédriques. La charge de ces feuillets peut être modulée par le taux de substitution des cations dans les feuillets (octaédriques ou tétraédriques). L'électroneutralité du matériau est assurée par la présence de cations dans l'espace interfoliaire.
1. Les argiles « anioniques » : ce sont des minéraux peu abondants dans la nature, mais ils sont néanmoins facilement synthétisables en laboratoire. Ils sont constitués de feuillets octaédriques, dont la charge peut être modulée par la substitution de cations divalents par des cations trivalents. Ces hydroxydes doubles sont appelés « hydroxydes doubles lamellaires ». Le domaine interfoliaire comprend des espèces anioniques accompagnées par des molécules d'eau.

I.2 Les hydroxydes doubles lamellaires

I.2.1 Historique de la découverte des HDL

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle, mais leur première description structurale a été établie en 1910 [1, 2]. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il fallut attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [3].

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

nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$. Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite) [4]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques $M(II)$ et $M(III)$ [5, 6]. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxydes de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. Enfin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupes de recherche [7, 8].

I.2.2 Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires

I.2.2.1 Structure de base

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, appartenant au type structural CdI_2 . Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions OH^- , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête. Les ions hydroxyles sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction z pour former une structure tridimensionnelle (**Figure I-1**).

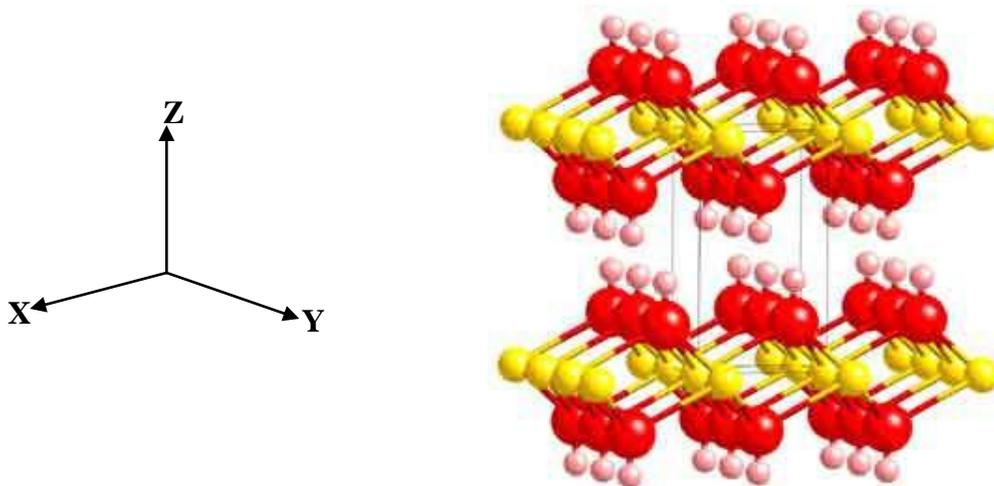


Figure I.1 : Structure de la brucite $Mg(OH)_2$

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents, conférant alors une charge positive au feuillet. L'électro-neutralité du composé est alors restaurée par l'intercalation d'espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvatées par des molécules d'eau (**Figure I-2**). La formule générale peut s'écrire : $[M^{II}_{(1-x)} M^{III}_x (OH)_2]^{x+} [X^{m-}_{x/m} nH_2O]^{x-}$ où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations divalents et trivalents, A^{n-} désigne l'anion interfoliaire. Ainsi, la fraction molaire de trivalent dans le feuillet $x_{\text{feuillet}} = n(M^{III}) / [n M^{II} + n(M^{III})]$, détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions.

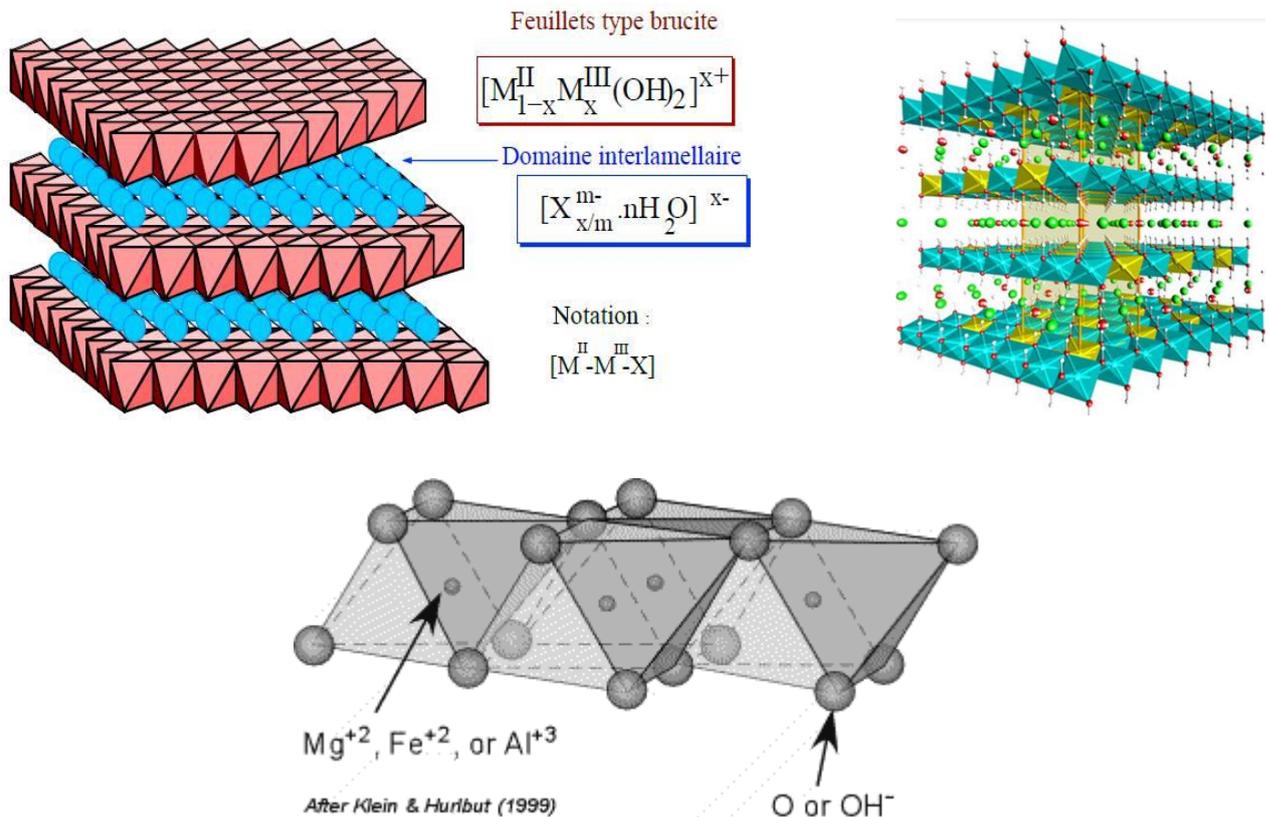


Figure I.2 : Structure d'un hydroxyde double lamellaire.

La nomenclature minéralogique, de nombreux composés analogues à l'hydrotalcite ont été reportés. Ces minéraux diffèrent par leur composition cationique ou anionique, et par leur séquence d'empilement, conduisant à des symétries hexagonales ou rhomboédriques. Nous avons reporté dans le **Tableau I-1**, quelques phases HDL naturelles afin d'illustrer l'importante variabilité de nom dans la littérature. Nous constatons alors que 5 critères sont utilisés pour nommer différemment un minéral :

- La nature des cations dans le feuillet.
- La stoechiométrie du feuillet
- La séquence d'empilement des feuillets.
- La nature de l'anion interfoliaire.
- La quantité d'eau dans le milieu interfoliaire

Nous pouvons constater qu'un tel système de nomenclature n'est pas satisfaisant et génère de nombreuses confusions. Par conséquent, il serait nécessaire de rationaliser ces noms. Dans ce sens, Bish *et al.* ont proposé que seule la variabilité cationique et la stoechiométrie du feuillet devrait être les critères à conserver [9].

Tableau I.1 : Nom, formule et polytype de quelques minéraux de la famille des HDL.

Nom	Formule Chimique	Symétrie d'empilement	Référence
Hydrotalcite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R	[7]
Manasseite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	2H	[16]
Meixnerite	$[Mg_6Al_2(OH)_{16}][(OH)_{0.5}, 4H_2O]$	3R	[17]
Quintinite	$[Mg_4Al_2(OH)_{12}][CO_3, 4H_2O]$	2H/3R	[18]
16.5A phase	$[Mg_8Al_4(OH)_{24}][(CO_3)(SO_4), 6H_2O]$	1H	[14]
18.5A phase	$[Mg_8Al_4(OH)_{24}][(CO_3)(SO_4), 13H_2O]$	1H	[14]
Wermlandite	$[Mg_7(Al_{0.57}Fe_{0.43})_2(OH)_{18}]$ $[(Ca_{0.6}Mg_{0.4})(SO_4)_2, 12H_2O]$	2H	[19]
Pyroaurite	$[Mg_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3, 4.5H_2O]$	3R	[20]
Reevesite	$[Ni_6Fe_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R	[21]
Takovite	$[Ni_6Al_2(OH)_{16}][CO_3, 4H_2O]$	3R	[22]

1.2.2.2 Le feuillet

Conséquent, de conférer des propriétés physicochimiques particulières au matériau. Ainsi, de nombreuses études portent sur les possibles couples de cations pouvant être incorporés dans la structure et sur leurs proportions. Certains groupes se sont également intéressés à la synthèse des HDL ternaires voire même quaternaires [10]. Ainsi, les possibilités sont nombreuses

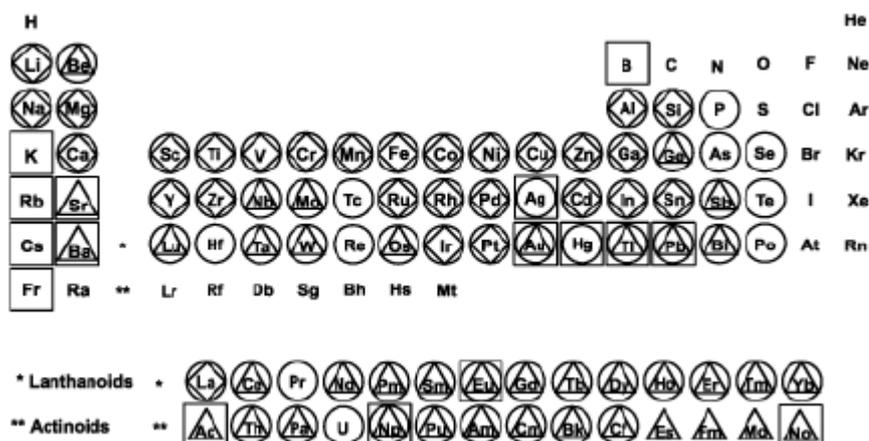


Figure I.3 : Les cations pouvant être incorporés dans le feuillet brucitique

La nature des cations incorporés dans la structure brucitique peut s'avérer très hétéroclite (**Figure I-3**). Généralement, des cations de rayons ioniques similaires sont facilement associés dans le feuillet [11] bien que de nombreuses exceptions soient mentionnées. En effet, de volumineux cations tels que Mn^{2+} [12], Pd^{2+} [13, 14], Cd^{2+} [15], Ca^{2+} , Y^{3+} [16] ou encore La^{3+} [13, 14, 17] peuvent s'insérer dans les sites octaédriques du feuillet en modifiant la géométrie de la structure. Par exemple, dans la famille de l'hydrocalumite, $\text{Ca}^{\text{II}}/\text{Al}^{\text{III}}$, Rousselot *et al.* ont reporté que les octaèdres s'ouvrent sur le domaine interfoliaire de sorte à accepter une coordinence supplémentaire avec une molécule d'eau de l'interfeuillet.

Il est couramment admis que la composition stoechiométrique des HDL se situe dans la gamme $0,20 \leq X_{\text{feuillet}} \leq 0,33$. Pour une charge X_{feuillet} supérieure à 0,33, la présence de liaisons $\text{M}^{\text{III}}-\text{O}-\text{M}^{\text{III}}$ est inévitable et hautement défavorable en termes de répulsions électrostatiques [18, 19]. Quelques cas particuliers peuvent néanmoins être différenciés comme pour les rouilles vertes (phase $\text{Fe}^{\text{II}}/\text{Fe}^{\text{III}}$) pour lesquelles il est possible de faire varier la fraction molaire de Fe^{III} de façon continue jusque $X_{\text{feuillet}} = 1$. Il a alors été montré que l'augmentation de la concentration des cations trivalents dans le feuillet s'accompagne d'une deshydroxylation, de telle sorte que la charge globale du matériau reste constante (autrement dit, que la quantité d'anion interfoliaire n'évolue pas) [20-21].

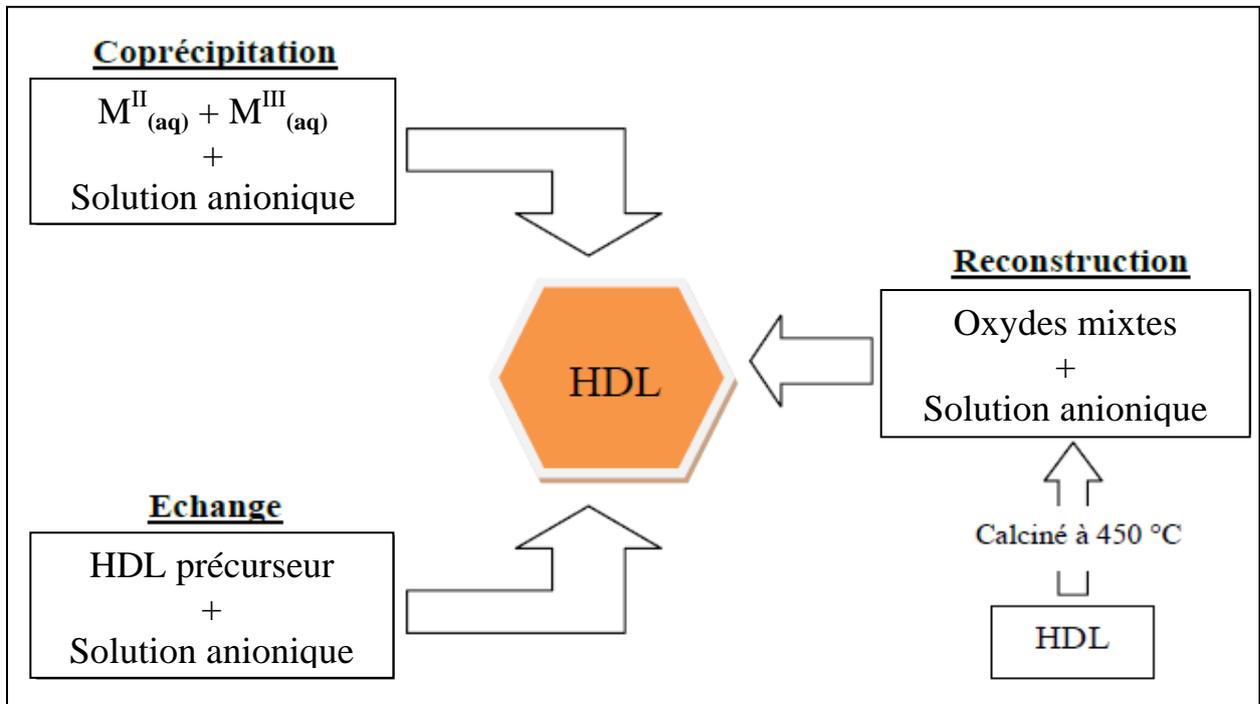
1.2.2.3 L'espace interfoliaire

Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Cette région est également appelée « espace de Van der Waals ». Une description structurale précise de l'espace interfoliaire est difficile du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interfoliaires [11]. Pour certains anions structurant tels que des diacides, un sous réseau interfoliaire se met en place, et des réflexions supplémentaires apparaissent lors des analyses de diffraction des rayons X. Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés [22]. Cependant, d'un point de vue plus expérimental, il est primordial que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires. Ainsi, de simples anions inorganiques/organiques aux ligands macrocycliques sans oublier la famille des polymères peuvent s'insérer entre les feuillets. Par conséquent, la distance interfoliaire peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å.

De nombreux paramètres influencent l'espacement interfoliaire. Par exemple, la symétrie de l'anion, son orientation, sa charge ou encore la structuration et la quantité d'eau peuvent largement contribuer aux changements structuraux observés. Cela explique en partie que des légères variations des paramètres de maille soient observées bien que les matériaux aient été synthétisés identiquement avec la même nature cationique et anionique.

I.3 Méthodes de synthèse

De nombreuses méthodes d'obtention de la phase HDL ont été développées, permettant d'exalter une propriété particulière comme la taille des cristallites (pouvant varier de quelques nanomètres à plusieurs microns), leur morphologie, l'aire spécifique, la cristallinité, etc. Seules les trois voies de synthèse les plus utilisées sont détaillées ici, et schématiquement représentées sur la **Figure (I-4)**



I.3.1 Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en oeuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Il est généralement nécessaire de se placer dans des conditions de sursaturation afin de garantir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de la phase HDL est celle souhaitée. Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de coprécipitation : la coprécipitation à forte sursaturation et la coprécipitation à faible sursaturation.

I.3.1.1 Coprécipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion [23]: CO_3^{2-}

$> \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous.

I.3.1.2 Coprécipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.

I.3.2 Echange anioniq

L'échange anionique est un mécanisme topotactique dans lequel l'anion initialement présent dans la structure est échangé par un autre anion compétiteur. Cette méthode trouve tout son intérêt lorsque les techniques de coprécipitation ne sont pas applicables, par exemple lorsque l'anion et le métal forment un précipité plus stable que la phase HDL.

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange [24].

Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :
L'affinité de l'anion à intercaler : plus l'anion est chargé et plus son rayon ionique est petit, plus la capacité d'échange est grande.

Le milieu réactionnel : en choisissant un solvant adéquat, il est possible, d'expanser l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges [25,26].

Le pH du milieu : Dans le cas où une base est initialement intercalée dans la phase précurseur, une diminution du pH conduit à une diminution des interactions entre l'anion et la matrice hôte, et ainsi, favorise l'insertion d'un autre anion. Par exemple, dans le cas de phases HDL carbonatées, la baisse du pH favorise la formation de l'acide carbonique, dont l'expulsion de l'espace interfoliaire est favorisée par un bullage et la présence d'un anion compensateur. Cependant, le domaine de stabilité des HDL est tel que la réaction ne peut avoir lieu à des pH inférieurs à 4.

La composition chimique de la couche cationique : La nature cationique du feuillet peut influencer la densité de charge du feuillet ainsi que l'état d'hydratation de l'interfeuillet, modulant ainsi la capacité d'échange de l'HDL correspondant.

Lors du processus d'échange, la cristallinité de la phase précurseur est généralement conservée. Ainsi, idéalement, la phase précurseur contient l'anion carbonate, dont sa symétrie est parfaitement adaptée à celle des sites interfoliaires. Par conséquent, le matériau ainsi produit possède une très bonne cristallinité,

avec peu de déformations turbostratiques. Iyi *al.* Ont proposé différentes méthodes afin de désintercaler les anions carbonate interfoliaire [27-28].

I.3.3. Reconstruction

La méthode de reconstruction se base sur une propriété très intéressante des HDL dénommée « Effet mémoire ». Lors du traitement thermique d'une phase HDL (à une température n'excédant pas 450 °C), l'eau interfoliaire, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaire doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. La mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler permet de reconstruire la matrice hydroxyde et la structure lamellaire [29-30].

Le succès de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination. De ces paramètres dépendent la cristallinité finale et la pureté du matériau nouvellement formé [31-32].

I.3.4 Traitement post-synthèse

Les traitements hydrothermaux sont généralement utilisés après une synthèse, afin d'améliorer le rendement et la cristallinité de la phase HDL. Certaines méthodes de synthèses nécessitent obligatoirement un recuit pour l'obtention du matériau. La distribution en taille des particules peut également être modulée par ces traitements hydrothermaux. Les meilleurs résultats sont obtenus en autoclave sous pression autogène.

I.4 Applications des HDL

I.4.1 Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC) [33]. Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [23].

Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [34]. La littérature étant extrêmement riche sur ce sujet, seuls quelques exemples remarquables sont détaillés ici.

Les propriétés de piégeage ont été largement exploitées dans le cas d'oxoanions (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} etc...) ou encore d'anion monovalent (F^- , Cl^- , Br^- , I^-) [35-36].

Généralement, les méthodes par reconstruction d'HDL calciné sont plus efficaces que les méthodes par échange. Goswamee *et al.*

Il est également possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDL. Par exemple, Lazaridis *et al.* ont étudié la capture de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des HDL carbonatés Mg^{II}/Al^{III} calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés [37]. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides etc ...

I.4.2 Applications en catalyse.

Les oxydes mixtes issus des phases HDL ont trouvé de nombreuses applications en catalyse. En effet, de nombreuses propriétés nouvelles sont induites telles que leurs grandes surfaces spécifiques (100-300 m^2/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. [38] La catalyse basique ayant prouvé toute son efficacité dans des réactions de chimie fine, les HDL se sont imposés dans de nombreux domaines (chimie organique, chimie environnementale, conversion de gaz naturel, etc.)

Ces matériaux sont utilisés comme support pour la condensation aldolique, l'estérification ou encore la polymérisation d'oléfine. Le support des métaux de transition sur des oxydes mixtes favorise la réduction catalytique sélective des NO par NH_3 [39], la déshydrogénation oxydante du n-butane [40] ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [41]. L'immobilisation d'enzyme conduit à la conception de biocapteur puisque l'activité enzymatique n'est pas altérée et la résistance de l'enzyme est accrue. L'activité enzymatique peut alors être modulée en modifiant la densité de charge du feuillet [42, 43].

I.4.3 Applications dans le domaine médical

Les propriétés « antiacides » des HDL ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux. Leurs propriétés de capture anionique permet également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [44]. Ces mêmes propriétés sont exploitées pour le relargage contrôlé de substance active intercalée en raison de la biocompatibilité et de la basicité des HDL. Le milieu interfoliaire joue un rôle essentiel dans la protection du principe actif (contre l'oxygène, les rayonnements UV etc.), en accroissant sa viabilité tout en maintenant son efficacité. Le relargage s'effectue ensuite par échange anionique. La vitesse d'échange est dépendante de la stoechiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [43]. La difficulté réside tout de même dans la voie d'administration car leur caractère basique entraîne une dissolution immédiate si l'administration s'effectue par voie orale. Dans ce sens, de nouveaux composites ont alors été mis au point avec des polymères afin de protéger le matériau, sans en altérer la fonction.

Chapitre II

Les effluents

CHAPITRE II : LES EFFLUENTS

II.1 ALUMINIUM [46-50]

II.1.1 Introduction

« L'aluminium issu de sources naturelles et anthropiques est répandu dans l'environnement canadien. Dans certaines parties du pays, son absorption par les humains et les concentrations atmosphériques ambiantes sont proches de celles pour lesquelles des effets sur le développement et les poumons ont été observés dans des études animales. Des études épidémiologiques ont indiqué un lien possible entre l'exposition à l'aluminium dans l'environnement et des effets chez les humains. Les composés d'aluminium sont bioaccumulables et peuvent entraîner des effets écologiques néfastes, surtout dans les milieux acides. La commission a déterminé trois composés d'aluminium particulièrement préoccupants. Une évaluation est requise pour établir le poids de la preuve des divers effets, l'ampleur de l'exposition et les composés d'aluminium en cause. L'évaluation pourrait s'étendre à d'autres composés d'aluminium, le cas échéant. »

II.1.2 L'origine, la production et les applications

L'aluminium (Al) est le métal le plus abondant de la lithosphère, où il se trouve en combinaison avec l'oxygène, le fluor, la silice, etc., mais jamais sous forme métallique. La bauxite est la principale source d'aluminium. Elle est composée d'un mélange de minéraux qui se sont constitués par l'altération superficielle de roches aluminifères. Les bauxites sont la forme la plus riche parmi ces minerais altérés, renfermant jusqu'à 55% d'alumine. Certains minerais latéritiques (renfermant des pourcentages de fer plus élevés) contiennent jusqu'à 35% d'oxyde d'aluminium (Al_2O_3).

II.1.3 L'aluminium et ses alliages

L'aluminium est un élément chimique de symbole Al et de numéro atomique 13. Il est extrait de la bauxite, où il est présent sous forme d'oxyde hydraté dont on extrait l'alumine (Al_2O_3).

II.1.4 les Propriétés d'aluminium

Les propriétés du matériau, telles que légèreté associée à une haute robustesse et résistance à la corrosion, contribuent à une faible charge environnementale. Après le fer, l'aluminium est aujourd'hui le métal le plus largement utilisé au monde.

II.1.4.1 Caractéristique physico-chimique de l'aluminium

Ses principales propriétés sont présentées dans le **Tableau II.1**.

Tableau II.1 : Principales propriétés de l'aluminium

Numéro atomique	13
Rayon atomique	142 pm
Masse molaire	27 g/mole
Structure cristalline	c.f.c
Groupe d'espace	Fm3m
Paramètre de maille	0.404 nm
Masse volumique	2698 kg/m ³
Point de fusion	660 °C
Coefficient de dilatation	2.5.10 ⁻⁵ / °C
Conductivité thermique	237 W/m.K

II.1.5 Les impuretés

II.1.5.1 Dans l'aluminium, du fer, du cuivre et de la silice peuvent être présents à des concentrations pouvant atteindre 1 %. Les autres impuretés dont la présence est possible sont le silicium, le titane, le vanadium, les carbures d'aluminium et de fer, les nitrures d'aluminium et de fer (HSDB 2003).

II.1.5.2 Dans le chlorure d'aluminium, les teneurs en chlorure ferrique, en chlorure de silicium et en chlorure de sodium sont respectivement de l'ordre de 0,08 %, 0,02 % et 0,02 % (HSDB, 2003).

II.1.5.3 Dans le sulfate d'aluminium, de l'oxyde ferrique peut être présent à la concentration maximale de 0,5 % (HSDB, 2003).

II.1.5.4 Dans le sulfate de sodium et d'aluminium, la présence de soude, de silicate de sodium et de sulfate de potassium est signalée par HSDB (2003).

II.1.6 Principes de production

L'aluminium est élaboré en trois étapes:

- _ Raffinage du minerai (bauxite) pour produire de l'alumine (Al₂ O₃)
- _ Réduction électrolytique de l'alumine en aluminium
- _ Fusion et moulage de l'aluminium sous forme de lingots.

II.1.6 Utilisations

L'aluminium produit est utilisé en grande partie (85 à 90 %) pour la fabrication d'alliages (Alpax, Duralumin). Il est très utilisé du fait de sa légèreté et de son inaltérabilité à l'air humide. Ses domaines d'utilisation sont divers : construction immobilière (portes et fenêtres), automobile, aéronautique, construction navale, construction ferroviaire.

Il est également employé pour la fabrication de câbles électriques aériens, de panneaux de signalisation routière, d'ustensiles de cuisine, de boîtes pour le conditionnement des boissons (plus de 95 % des bières et boissons gazeuses).

En feuille, il est utilisé en cuisine pour les plats préparés et pour la conservation des aliments.

En poudre, il est employé en pyrotechnie et dans certaines peintures.

II.1.6.1 Le bromure d'aluminium : est utilisé comme catalyseur en synthèse organique.

II.1.6.2 Le chlorhydrate d'aluminium : est un ingrédient actif des anti-transpirants et des déodorants.

II.1.6.3 Le chlorure d'aluminium : est employé comme catalyseur en synthèse organique, comme catalyseur de polymérisation et pour la protection des bois.

II.1.6.4 L'hydroxyde d'aluminium : est employé comme intermédiaire chimique. Il est utilisé dans les plastiques, le verre (pour augmenter la résistance aux chocs thermiques, à l'usure et aux produits chimiques), les céramiques, le caoutchouc, les encres.

Il est également utilisé dans les cosmétiques, les antitranspirants et les dentifrices.

En pharmacie, il est employé comme traitement contre l'acidité pour l'estomac et pour abaisser le niveau de phosphore dans le plasma des patients atteints de dysfonctionnement rénal.

II.1.6.5 Le lactate d'aluminium : est utilisé dans les poudres d'extincteurs et dans les matériaux d'impression dentaire.

II.1.6.6 Le nitrate d'aluminium : est utilisé pour le tannage du cuir, comme inhibiteur de corrosion, dans la fabrication des filaments incandescents, dans les éléments chauffants des tubes à rayons cathodiques, comme mordant pour les textiles, pour l'extraction de l'uranium, comme agent de nitration et dans les produits contre la transpiration.

II.1.6.7 L'oxyde d'aluminium : est utilisé dans la production d'aluminium, dans la fabrication d'abrasifs, de réfractaires, de céramiques, d'isolants électriques, de catalyseurs, de papier, de bougies, de creusets, de pierres précieuses artificielles, de fibres résistant à la chaleur. Il est employé également comme adsorbant en chromatographie, pour la fabrication de membranes filtrantes et en dosimétrie pour le personnel exposé aux rayonnements.

II.1.6.8 Le phosphore d'aluminium : constitue une source d'hydrogène phosphoré, il est utilisé dans la fabrication des semi-conducteurs et dans la signalisation maritime. Il est également employé comme rodenticide.

II.1.6.9 Le sulfate d'aluminium : est utilisé pour le traitement des eaux et des boues d'épuration, comme floculant dans l'industrie du papier, dans l'imperméabilisation et l'ignifugation des tissus, comme mordant en teinturerie, pour le tannage du cuir, dans la synthèse de pesticides et de sels d'aluminium, dans les pesticides agricoles, dans les cosmétiques et le savon. Il sert également à augmenter l'acidité des sols. En solution saturée, il est considéré comme caustique léger. A des concentrations de 5 à 10 %, des

solutions ont été utilisées en applications locales sur des ulcères et pour stopper la sécrétion de muqueuses.

II.1.7 Principales sources d'exposition

La présence d'aluminium dans l'environnement est naturelle et anthropique.

L'aluminium est l'élément métallique naturel le plus abondant de l'écorce terrestre dont il représente environ 8 %. Il n'y est présent que combiné avec l'oxygène, le silicium, le fluor ou autres éléments. On le trouve sous forme d'alumine Al_2O_3 ou hydratée

La bauxite qui constitue le principal minerai contient de 40 à 60 % d'alumine (oxyde d'aluminium). L'émission par les sols ou les roches de particules contenant de l'aluminium ainsi que l'activité volcanique, constituent les principales sources naturelles d'exposition à l'aluminium.

La production d'aluminium et de ses composés ainsi que les industries liées aux multiples utilisations sont les principales sources anthropiques de pollution. L'industrie minière, l'agriculture, la combustion du charbon, les fonderies et les échappements des automobiles contribuent également à la contamination de l'environnement par l'aluminium.

- Concentrations ubiquitaires

Milieu	Concentration
Air	5 à 180 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ (1)
- eau douce de surface	< 0,1 mg/L (2)
- eau de mer	< 1 $\mu\text{g}/\text{L}$ (3)
- eau souterraine	< 100 $\mu\text{g}/\text{L}$ (3)
Sols	0,7 à 100 g/kg (3)

(1) Données américaines anciennes (1970) (ATSDR 1999)

(2) Pour un $\text{pH} > 5,5$. Dans des régions riches en sulfures où l'eau est fortement acide ($\text{pH} < 3,5$), des niveaux en aluminium soluble supérieurs à 50 mg/L ont été relevés (ATSDR, 1999) ATSDR (1999)

II.1.8 Les avantages de l'aluminium

- **a) Son poids :** La densité de l'aluminium (2,7) équivaut à 1/3 de celui de l'acier (7,8). Poids de la carrosserie réduit d'environ 40% pour une rigidité équivalente à celle d'une carrosserie acier.
- **b) Sa rigidité :** Elle est plus élevée que l'acier, car les sections sont plus importantes et les matériaux permettent des profilés plus adaptés que l'acier.
- **c) La résistance à la corrosion :** L'aluminium exposé à l'air se couvre d'une fine couche naturelle d'oxyde qui le protège efficacement contre la corrosion. Pour le fer par exemple, la couche d'oxyde que vous connaissez sous le terme de rouille n'adhère pas à la surface du métal, si bien que le fer continue à rouiller.

- Formation de l'oxyde sur une surface d'aluminium

- Formation de l'oxyde sur une surface de fer

- **d) Le recyclage :** Les alliages d'aluminium peuvent être facilement revalorisés et retraités (recyclage). Le retraitement ne requiert que 5% des besoins en énergie nécessaire à la fabrication de l'aluminium primaire. L'aluminium peut être recyclé plusieurs fois.

II.1.9 Comportement

II.1.9.1 Dans l'eau

L'aluminium élémentaire est insoluble dans l'eau froide ou chaude (HSDB, 2002).

Pour des pH acides, inférieurs à 4, la spéciation dominante de l'aluminium correspond à son seul état d'oxydation Al^{3+} , généralement sous forme de complexe hydraté $Al(H_2O)_6^{3+}$. Pour un pH compris entre 5 et 6, les espèces $Al_2(OH)_2^{4+}$ et $Al(OH)_5^{2-}$ dominent. La forme insoluble $Al(OH)_3$ est prédominante dans la gamme comprise entre 5,2 et 8,8. Au-delà d'un pH de 9, l'espèce soluble $Al(OH)_4^-$ est dominante. C'est la seule espèce présente à des pH supérieurs à 10 (ATSDR, 1999).

Du fait du comportement de ses hydroxycomplexes, l'aluminium est considéré comme amphotère.

A des pH basiques, et dans des conditions de non-équilibre, il est également possible que l'aluminium se polymérise pour former des poly cations comme $Al_2(OH)_2(H_2O)_8^{4+}$, voire $Al_{13}(OH)_{32}^{7+}$ (Habs *et al.*, 1997). Ces structures peuvent devenir suffisamment importantes pour précipiter et entraîner avec elles l'aluminium, ce qui réduit alors la mobilité de l'élément. De façon générale, les composés d'aluminium monomères sont plus réactifs et plus labiles que les composés polymères.

II.1.9.2 Dans les sols

Le comportement de l'aluminium dans les sols est très similaire à celui dans l'eau. Cependant, dans les sols, l'aluminium entre dans la composition de nombreux minéraux (Habs *et al.* 1997). L'acidification du milieu contribue à augmenter la solubilité de l'aluminium. Ainsi, pour des pH inférieurs à 5,5, l'aluminium est très mobile, sous forme de Al^{3+} hydraté et associé à des sulfates, des fluorures ou des ligands organiques, selon les caractéristiques du milieu. Les formes les plus solubles de l'aluminium dans un sol acide sont les complexes organiques en l'absence de silice (Habs *et al.* 1997). La solubilité des hydroxydes d'aluminium est faible, surtout dans une gamme de pH entre 5 et 8 (Kabata-Pendias et Pendias, 1992).

La présence d'argiles peut contrôler la mobilité de l'aluminium par les réactions d'adsorption ou de désorption de cet élément à la surface des particules. Le degré de saturation de la surface argileuse détermine si l'argile joue le rôle d'un récepteur ou d'une source d'aluminium mobile (ATSDR, 1999).

II.1.9.3 Dans l'air

L'aluminium est transporté dans l'atmosphère sous forme de particules. Dans ces particules, il est présent sous forme de silicates, d'oxydes et d'hydroxydes (ATSDR, 1999). Ces composés ne peuvent pas être oxydés, ce qui exclut toute transformation chimique lors de leur transport atmosphérique. La majorité de l'aluminium est associée à des particules de diamètre supérieur à 2 μm , et est donc déposée au sol à proximité de la source d'émission

(ATSDR, 1999 ; Habs *et al.*, 1997).

II.1.10 La toxicité de l'aluminium

II.1.10.1 La santé

L'aluminium est l'un des métaux les plus utilisés, et aussi l'un des composés les plus abondants dans l'écorce terrestre. De ce fait, l'aluminium est communément utilisé comme un composé innocent. Pourtant, lorsqu'on est exposé à de fortes concentrations, il peut engendrer des problèmes sur la santé. La forme soluble dans l'eau de l'aluminium, c'est-à-dire les ions, est la plus nocive. En général, on trouve ces ions aluminiums en combinaison avec d'autres ions, par exemple sous forme de chlorure d'aluminium. L'aluminium est quasiment insoluble dans l'eau à des pH supérieurs à 6. En revanche, sa solubilité croît rapidement en milieu acide.

On peut absorber l'aluminium par l'intermédiaire de la nourriture, en respirant, ou par contact avec la peau. Une absorption pendant une longue période peut entraîner de sérieux problèmes sur la santé, tels que:

- Dommages au niveau du système nerveux central
- Démence
- Tremblements
- Apathie
- Alzheimer
- neuromusculaire
- Ostéomalacie
- Anémie
- Asthme
- Hypersensibilité à l'aluminium liée aux vaccins
- Hypersensibilité liée à l'immunothérapie Aluminium
- Cancer
- Diabète
- Dystrophie musculaire
- Autisme

L'aluminium est un danger dans certains lieux de travail tels que les mines, où on peut le trouver dans l'eau. Les personnes travaillant dans des usines où l'aluminium est utilisé pendant le processus de production peuvent souffrir de problème aux poumons si elles respirent de la poussière d'aluminium. L'aluminium peut poser des problèmes aux reins s'il pénètre dans le corps lors d'une dialyse.

II.1.10.2 Environnement

Les effets de l'aluminium sur l'environnement ont attiré notre attention, principalement à cause des problèmes d'acidification des sols. Dans un sol acide, l'aluminium peut être soluble et il possède alors une

forte activité biocide. Il peut s'accumuler dans les plantes. Il peut donc être consommé par les animaux et provoquer des problèmes de santé chez ces derniers. La concentration en aluminium est plus élevée dans les lacs acidifiés, par conséquent, dans ces lacs, le nombre de poissons et d'amphibiens diminue car il y a des réactions entre les ions aluminium et les protéines des œufs des poissons et les embryons des grenouilles. Des concentrations élevées en aluminium ont aussi des conséquences néfastes sur les oiseaux et les animaux qui mangent ces poissons, ainsi que sur les insectes contaminés et les animaux qui respirent l'aluminium dans l'air. Les conséquences pour les oiseaux sont la production de coquilles d'œufs plus fines, et des poussins dont le poids à la naissance est plus faible. Les animaux respirant de l'aluminium souffrent de problèmes aux poumons, de pertes de poids et d'un déclin d'activité.

Un autre aspect négatif de l'aluminium pour l'environnement est que ces ions réagissent avec les phosphates, ce qui rend ces phosphates moins disponibles pour les organismes de l'eau.

On peut trouver des concentrations importantes d'aluminium ailleurs que dans les lacs acidifiés et dans l'air, par exemple dans les eaux souterraines des sols acidifiés. On pense qu'il peut alors endommager les racines des plantes.

II.1.10.3 Conclusion

L'utilisation de l'aluminium est le dénominateur commun de toutes les entreprises Sapa. Près de 8 % de la croûte terrestre consistent en aluminium sous forme de différents minéraux. Ainsi, l'aluminium se révèle comme l'un des rares métaux dont les réserves en matière première sont quasi illimitées. est aujourd'hui le métal le plus largement utilisé au monde. L'aluminium peut être réutilisé pour les mêmes applications presque indéfiniment. À l'inverse de nombreux autres matériaux, l'aluminium ne perd rien de ses uniques propriétés.

Aujourd'hui, l'aluminium représente un important secteur industriel ; avec plus de 30 millions de tonnes annuelles, il est le métal le plus consommé après le fer.

II.2 LES COLORANTS

II.2.1 Introduction

Les colorants constituent un groupe très diversifié de composés ayant en commun la propriété de colorer d'une manière permanente les tissus, cuirs ou papiers. Tous ces colorants sont des composés aromatiques dont les électrons très délocalisés peuvent absorber la lumière pour certaines longueurs d'ondes [51]. Les propriétés colorantes des composés organiques dépendent de leur structure et de leur composition chimique. En général, les produits utilisés comme colorants sont des composés organiques insaturés et aromatiques [52].

Les colorants rejetés par les industries textiles et les officines de nettoyage des vêtements, sont peu ou pas biodégradables et résistent bien aux traitements classiques d'épuration. Ils créent surtout une nuisance visuelle dans les eaux contaminées bien qu'un certain nombre d'entre eux est mutagène et cancérigène [53].

II.2.2 Histoire des colorants

Il y a environ 40 000 ans que l'on utilise des terres colorées (jaunes, ocre, bistre ou violettes) et des extraits de plantes et d'insectes pour teindre.

Les premières techniques de teinture semblent avoir été élaborées il y a plusieurs millénaires et perfectionnées par les Egyptiens qui utilisaient la gaude, la garance, l'indigo, le kermès et la pourpre. Progressivement, les procédés d'extraction des colorants naturels et leurs applications s'améliorèrent et atteignirent dès le 17^{ème} siècle un haut degré de perfection.

La synthèse, par Perkin en 1856, de la mauvéine [54] marque le début du règne des colorants synthétiques qui sont actuellement pratiquement les seuls utilisés. Peu de temps après, les premiers colorants azoïques furent obtenus par Griess en 1860 (Peters, 1975) et ce par diazotation des amines primaires aromatiques. En 1869, c'était la synthèse de l'alizarine, principe colorant de la garance, et en 1894 les premiers colorants au soufre par Vidal. Depuis se succèdent les nouvelles synthèses de colorants synthétiques et, à l'heure actuelle, il existe sur le marché plus de 5 000 de ces composés.

II.2.3 Définition d'un colorant

Un colorant est une substance chimique colorée capable de transmettre sa coloration à d'autre corps. Il est souvent un composé organique insaturé et aromatique. Les premières matières colorantes étaient d'origines végétale (garance, indigo, gaude..) ou même animales (carminé tiré de la cochenille). A l'heure actuelle, presque la totalité des matières colorantes employées sont des dérivées des hydrocarbures contenus dans le goudron de houille [55].

II.2.4 Application des colorants

Les colorants présentent de nombreuses applications dans différents domaines, dont on peut citer:

- Teinture et impression sur fibre et tissus de tous genres ;
- Teinture du bain de filage des fibres chimiques ;
- Teinture du cuir et des fourrures ;
- Teinture du papier et du parchemin ;
- Teinture des caoutchoucs, des feuilles et des matières plastiques ;
- Colorants pour toutes les techniques de la peinture.

Les colorants cationiques (ou basiques) sont généralement très toxiques et résistent à toute oxydation. En effet, d'autres études ont montré que le colorant cationique (sandocryl orange) est très

toxique pour les micro-organismes. En effet, après un temps de contact de 5 jours, le taux d'inhibition a été de l'ordre de 96,5%. Ce taux, est cependant plus faible avec le colorant acide, le Lanasyne Black (32,8%) et pratiquement nul avec un autre colorant de cette même famille, le sandolan [50,55]. Donc le traitement des effluents chargés en colorants s'avère indispensable pour la sauvegarde de l'environnement.

On s'intéresse dans ce travail au violet de gentiane

II .2 .5 VIOLET DE GENTIANE

II .2 .5.1 Définition

Le violet de gentiane (parfois appelé violet de cristal) est un colorant violet de la famille des "violets de méthyle". Il est notamment employé comme outil. Le violet de gentiane possède également de grandes vertus antiseptiques : il permet en particulier de traiter le muguet buccal (maladie parasitaire due à un champignon *Candida*) du nourrisson.

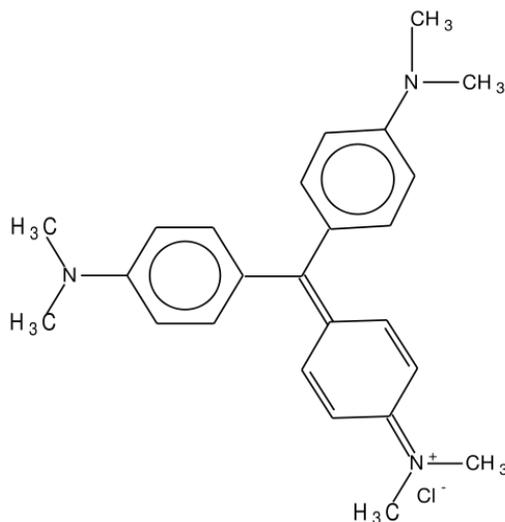


Figure II.2 violet de gentiane

II .2 .5.2 Propriétés

Le cristal violet $C_{25}H_{30}N_3Cl$ est synthétisé à partir de diméthylaniline $C_8H_{11}N$ et de tétrachlorure de carbone CCl_4 . Il se forme également du chlorure d'hydrogène HCl .



- ✓ Le cristal violet peut être utilisé comme indicateur coloré acido-basique.

II .2 .5.3 La toxicité de violet de gentiane

II .2 .5.3.1 Effets dangereux pour la santé [56]

- Par inhalation de la poussière: Irritation des muqueuses, difficultés respiratoires
- Par ingestion: nausées, vomissements, troubles intestinaux, maux de tête, vertige, troubles gastro-intestinaux.

- Peut entraîner des effets irréversibles sur les yeux, tels que des lésions des tissus oculaires ou une dégradation grave de la vue.(destruction de la cornée, une opacité persistante de la cornée, une inflammation de l'iritis).
- Effet cancérigène suspecté pour l'être humain.
- Il contient : de l'éthanol : très inflammable; du violet de gentiane : toxique et irritant du phénol : très toxique et corrosif, il est rapidement absorbé par la peau.
- L'agent réactif est facile à utiliser, mais il est TRES TOXIQUE en cas d'ingestion ou d'absorption par la peau. Il convient donc de prendre le plus grand soin lors de son utilisation et de porter les vêtements protecteurs appropriés. Ce produit ne peut en aucun cas être utilisé en grandes quantités.

II .2 .5.3.1 Effets dangereux pour l'environnement

Dangereux pour l'environnement (Toxicité chronique pour le milieu aquatique) [57]

Les rejets d'effluents des industries textiles, chargés en colorants, dans les rivières, peuvent nuire grandement aux espèces animales, végétales ainsi qu'aux divers microorganismes vivant dans ces eaux. Cette toxicité, donc pourrait être liée à la diminution de l'oxygène dissout dans ces milieux. Par ailleurs, Leur très faible biodégradabilité, due à leur poids moléculaire élevé et à leurs structures complexes, confère à ces composés un caractère toxique pouvant être élevé ou faible. De ce fait, ils peuvent persister longtemps dans ce milieu, engendrant ainsi des perturbations importantes dans les différents mécanismes existant dans la flore (pouvoir d'auto épuration des cours d'eau, inhibition de la croissance des végétaux aquatiques...) et dans la faune (destruction d'une catégorie de poissons, de microorganismes...).

Chapitre III

Généralité sur l'adsorption

CHAPITRE III : Généralité sur l'adsorption

III.1 Introduction

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. Il existe cinq types d'interfaces selon la nature des deux phases contiguës : Gaz / liquide, gaz/solide, liquide/liquide, liquide/solide, solide/solide, et, pour chacun de ces types d'interfaces, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges.

Il sera examiné dans cette étude que les phénomènes d'adsorption se rapportant aux interfaces liquide/solide, à savoir donc l'adsorption des liquides, purs ou en mélange, par les solides considérés généralement comme des phases pures.

Cette technique a le même principe que l'extraction liquide-liquide sauf que les molécules qui retiennent les solutés sont greffées ou adsorbés sur une phase stationnaire. Comme pour l'extraction liquide-liquide, le soluté se partage entre les deux phases et un équilibre s'établit:



$[A]_l$ et $[A]_s$ représentent la concentration du soluté A respectivement dans la phase liquide (phase mobile M) et dans la phase solide (phase stationnaire s).

L'adsorption par un solide peut être définie comme étant le phénomène physique de fixation de molécule à la surface du solide par des forces d'interaction faible de type (Van Der Waals). Elle permet d'extraire un soluté d'un solvant liquide ou gazeux. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant, ou simplement adsorbant. Le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

Par rapport à l'extraction liquide-liquide, cette technique d'extraction présente quelques avantages notables:

- rapidité (pas de longues agitations et séparation des phases)
- sélectivité (un choix large des phases stationnaires et des solvants)
- économie (faible consommation de solvants)
- reproductibilité (aucune émulsion à éliminer)
- enrichissement de traces (même en présence de grands volumes d'échantillons)
- couplage en ligne avec une séparation chromatographique.

III.2 Nature de l'adsorption

On distingue deux types d'adsorption :

II.2.1 L'adsorption chimique

Dite chimie sorption est un phénomène irréversible due à une liaison chimique forte de type covalente entre les atomes superficiels du solide et les molécules adsorbées, ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol. D'après WEBER [57].

III.2.2 L'adsorption physique

Dite physisorption, est un phénomène réversible et rapide due à l'existence des forces d'attractions intermoléculaires entre les solides et la substance adsorbée d'origine électrostatique de type "Van Der Waals". L'énergie mise en jeu dans ce cas est faible, elle est de l'ordre de 2 à 10 K cal/ mol. L'adsorption physique ne permet pas d'expliquer la totalité des phénomènes de fixation.

III.3 Spécificité de l'adsorption

Il y a des solides qui possèdent des propriétés adsorbants 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.

III.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...).

III.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 Les facteurs influençant l'adsorption

La quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont:

III.4.1 la température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé à basse température.

III.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'adsorbat 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 présence d'espèces compétitives

En générale, la présence de la compétition diminue la capacité de chaque espèce sur l'adsorbant.

III.4.4 Nature de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée

III.4.5 Nature de l'adsorbat

Pour qu'il y'ait une bonne adsorption, il faut qu'il y'ait d'abord une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires, adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires, adsorbent préférentiellement des substances non polaires et l'affinité pour le substrat croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

III.4.6 Orientation des molécules

L'orientation des molécules adsorbées en surface dépend des interactions entre la surface et les molécules adsorbées en solution. Il est difficile de prévoir l'orientation des molécules d'adsorbat sur le solide.

III.4.7 Surface spécifique

La surface spécifique est une donnée essentielle de la caractérisation des solides et des matériaux poreux. Il est clair que l'on cherche à conférer aux adsorbants une grande surface spécifique, cette grandeur désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids

III.4.8 distribution des diamètres des pores

La porosité d'un matériau adsorbant joue un rôle très significatif dans l'adsorption des composés organiques aromatiques d'adsorbant.

III.5 Les isothermes d'adsorption

III.5.1 Isotherme de LANGMUIR

Moyennant les hypothèses suivantes :

- Les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorbant
- Tous les sites sont identiques

- Chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire

- L'énergie de chaque molécule adsorbée est indépendante de sa position sur la surface.

L'équation empirique donnée par Langmuir est représentée par la relation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{qm \cdot b \cdot Ce}{1 + bCe} \quad (\text{III.2})$$

d'où

X/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g)

qm : capacité d'adsorption ultime (mg/g).

Ce : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

b : la constante d'équilibre caractéristique de l'adsorbant ; elle indique également l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant.

La linéarisation de l'équation de Langmuir permet de déduire la capacité ultime (qm) et la constante de Langmuir $Kd = \frac{1}{b}$ (Kd indique aussi la constante de dissociation de l'adsorbant)

Cette linéarisation est donnée par la relation suivante :

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{qm \cdot b \cdot ce} + \frac{1}{qm} \quad (\text{III.3})$$

Si on trace $\frac{Ce}{x/m}$ en fonction de Ce on trouve une droite de pente $\frac{1}{qm}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{qm \cdot b}$.

Plusieurs types d'isothermes qui sont reliés assez précisément à divers modes de fixation de l'adsorbant sur l'adsorbant.

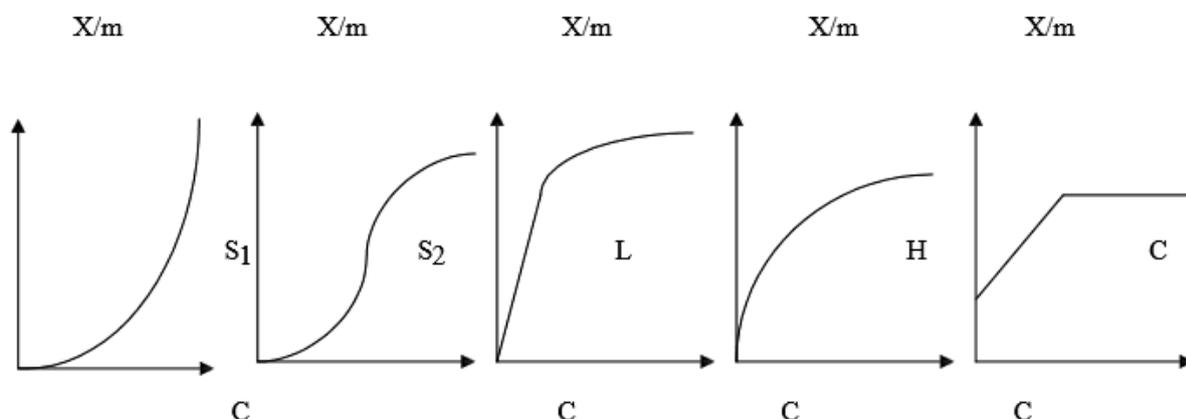


Figure III.1: Les différents types d'isothermes de Langmuir en phase aqueuse

Type S:

Indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires sur un adsorbant polaire. Ici le solvant rivalise avec le soluté pour l'occupation des sites de l'adsorbant.

Type L:

Langmuir normal, indique l'adsorption à plat de molécules bifonctionnelles. Dans ce cas l'adsorption du solvant est faible et celle du soluté sur le solide se fait en monocouche.

Type H:

Ne commence pas à zéro mais à une valeur positive, et indique une haute affinité souvent observée pour des solutés adsorbés sous forme de micelles. Cela signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.

Type C:

Ligne droite, cela signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, toujours avec le même partage.

III .5.2 Isotherme de Freundlich

La relation empirique de Freundlich a été largement utilisée pour les systèmes hétérogènes et en particulier pour le phénomène d'adsorption des composés organique .l'isotherme est décrite par l'équation empirique suivante :

$$\frac{x}{m} = K C_e^{1/n} \quad (\text{III.4})$$

x/m : quantité de soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K et n sont des constantes qu'il faut évaluer pour chaque température respectivement de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbant .leur détermination se fait à l'aide de l'équation suivante:

$$\ln \frac{x}{m} = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (\text{III.5})$$

Cette équation est celle d'une droite de pente $1/n$, et d'ordonnée à l'origine $\log K$. En général $1/n > 1$ On a une forte adsorption tandis que pour $1/n < 1$ on a une faible adsorption

Le modèle de Freundlich n'est valable que pour des solutions diluées pour les quelles il est recommandé.

III.5.3 Isotherme de Temkin

Temkin s'est basé sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement; cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées.

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

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \ln K_0 \quad (\text{III.6})$$

θ : représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation: $\theta =$

$$\frac{x/m}{(X/m)_0} \quad \text{D'où :}$$

C_e : concentration à l'équilibre, en (mg/l)

K_0 : constante d'équilibre;

ΔQ : variation de l'énergie d'adsorption; (X/m) : quantité du soluté fixée par unité de masse du solide (mg/g);

$(X/m)_0$: capacité initiale d'adsorption, en (mg/g).

La linéarisation du modèle de Temkin donne l'équation suivante:

$$(X/m) = (X/m)_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } K_0 + (X/m)_0 \cdot \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } C_e \quad (\text{III.7})$$

Si on trace $(X/m) = f(\text{Ln } C_e)$, on obtient une droite de la pente et d'ordonnée à l'origine qui nous permettent le calcul de K_0 et ΔQ .

III.5.4 Isotherme de Brunauer ,Emmett et Teller(B.E.T):

B.E.T ont proposé une généralisation de la théorie de Langmuir appliquée à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Ces auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celle émises par Langmuir. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. Ce modèle est exprimé par l'équation suivante:

$$X = \frac{Q_m \cdot A \cdot C_e}{(C_s - C_e) \left[1 + \frac{(A-1)C_e}{C_s} \right]} \quad (\text{III.8})$$

D'où

X : quantité de soluté adsorbée (mg)

C_e : concentration du soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg/l).

C_s : concentration du soluté en phase liquide à la saturation de l'adsorbant (mg/l)

A : constante liée à l'énergie d'interaction avec la surface.

Q_m : quantité ultime du soluté adsorbée (mg).

III.6 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, textilesetc).

III.7 Conclusion

Afin d'évaluer les quantités adsorbées, on utilise la spectrophotométrie UV/V .

Chapitre IV

Spectrophotometrie

UV visible

CHAPITRE IV : SPECTROPHOTOMETRIE UV- visible

IV. 1 Introduction

La spectroscopie d'absorption moléculaire dans ultraviolet, UV- visible et l'infrarouge est largement utilisée pour l'identification et le dosage d'innombrables espèces inorganiques et organiques. La spectroscopie d'absorption ultraviolet-visible est surtout employée en analyse quantitative et est probablement plus utilisée que toutes les autres méthodes dans les laboratoires d'analyses chimiques ou médicales du monde entier [57].

IV.2 Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV visible

IV.2.1 Définition

La spectrophotométrie correspond à l'étude des variations de grandeurs photométriques spectrales ou de leur équivalent énergétique résultant de l'interaction du rayonnement avec une substance placée sur le faisceau [58].

Le domaine de longueur d'onde de l'UV se situe entre 10 nm à 400 nm, celui du visible se situe entre 400 nm à 800 nm (Figure IV.1)

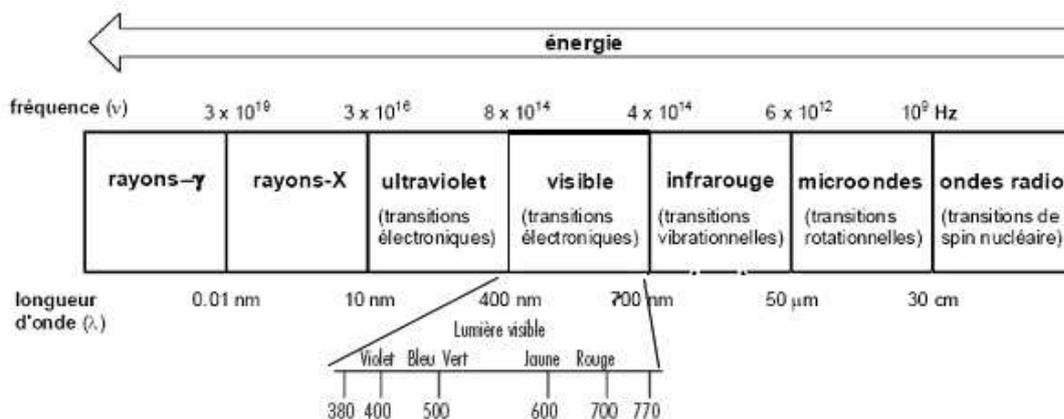


Figure IV.1 : Spectre électromagnétique de la lumière et domaine UV-visible (d'après [59-61])

Le terme photométrie signifie que l'on mesure une densité de photons. En spectrophotométrie d'absorption moléculaire, on sélectionne des photons de fréquence ν_0 absorbables par la molécule à étudier. Ainsi, lorsqu'un faisceau d'intensité I_0 traverse une solution de molécule absorbante, le faisceau transmis présente une intensité I inférieure à I_0 .

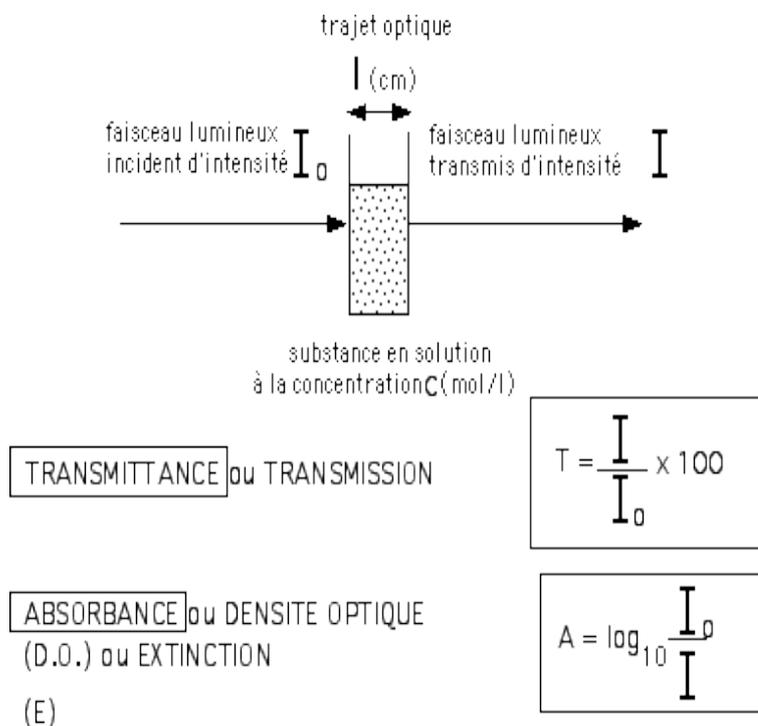


Figure IV.2 : Principe de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire (d'après [60])

L'application analytiques de la spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV-visible concernent les molécules en solution; elles peuvent être qualitatives ou (et) quantitatives. Dans les deux cas, elles font appel à la loi de Beer-Lambert qui établit la relation existante entre intensité transmise I et intensité incidente I_0 .

Il a été démontré que :

$$I = I_0 e^{-KCL}$$

I = intensité transmise

I_0 = intensité incidente

K = constante de proportionnalité

C = constante de la solution en soluté absorbable

L = épaisseur de la solution traversée par le flux lumineux

Le phénomène d'absorption ne peut être évalué que par le rapport entre intensité incidente I_0 et intensité transmise I du faisceau transmis dans la même direction.

L'absorbance (A) ou densité optique se définit par :

$$A = \log_{10} (I_0/I) = \epsilon Cl$$

$$\text{ou} \quad \varepsilon = K/2,303$$

Et ou ε est le coefficient d'extinction de la molécule, qui s'exprime de façon différente selon les unités choisies pour exprimer la concentration.

IV.2.2 Spectrophotomètres mono-faisceau

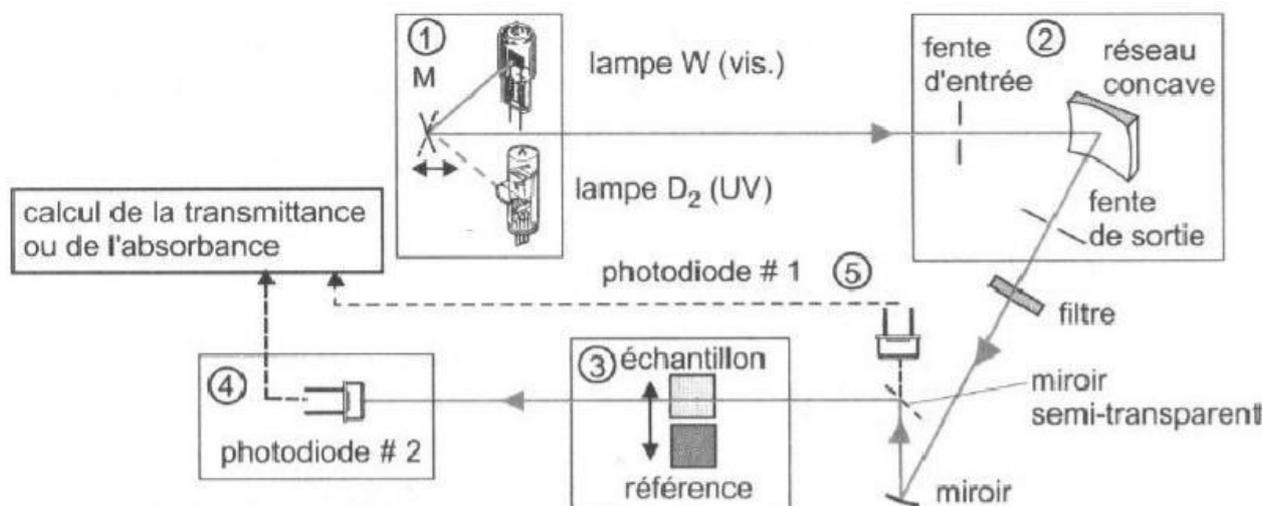
Il

existe dans le commerce différents modèles de spectrophotomètres. Tout d'abord les spectrophotomètres de type mono-faisceau dont un schéma de principe est représenté sur la figure IV.3

Lorsqu'une espèce chimique est solubilisée dans un solvant et placée dans une cellule de mesure, l'absorption mesurée correspond à trois absorptions différentes :

- l'absorption due à la cellule qui peut être en verre, en quartz ou en polymère,
- l'absorption due au solvant,
- l'absorption due à l'espèce chimique dissoute.

Les deux premières absorptions ne sont pas dues à l'espèce analysée. Il faut donc les retrancher. Pour ce faire, on mesure l'absorbance de la cellule avec du solvant et on soustrait l'absorbance ainsi obtenue (le blanc) à l'absorbance mesurée avec l'espèce que l'on veut étudier. Ceci est rendu possible par l'additivité des absorbance. Il est nécessaire de faire un blanc lorsqu'on utilise un appareil mono-faisceau.



Figure

IV.3 : Représentation schématique d'un spectrophotomètre de type mono faisceau à monochromateur

IV.2.3 Spectrophotomètres à double faisceau

Les

spectrophotomètres à double faisceau (Figure IV.4), avec lesquels il n'est pas nécessaire de faire des blancs ou des lignes de bases, sont les plus répandus. Un faisceau traverse le compartiment échantillon et le second le compartiment référence. La soustraction du blanc est faite automatiquement par le logiciel de traitement.

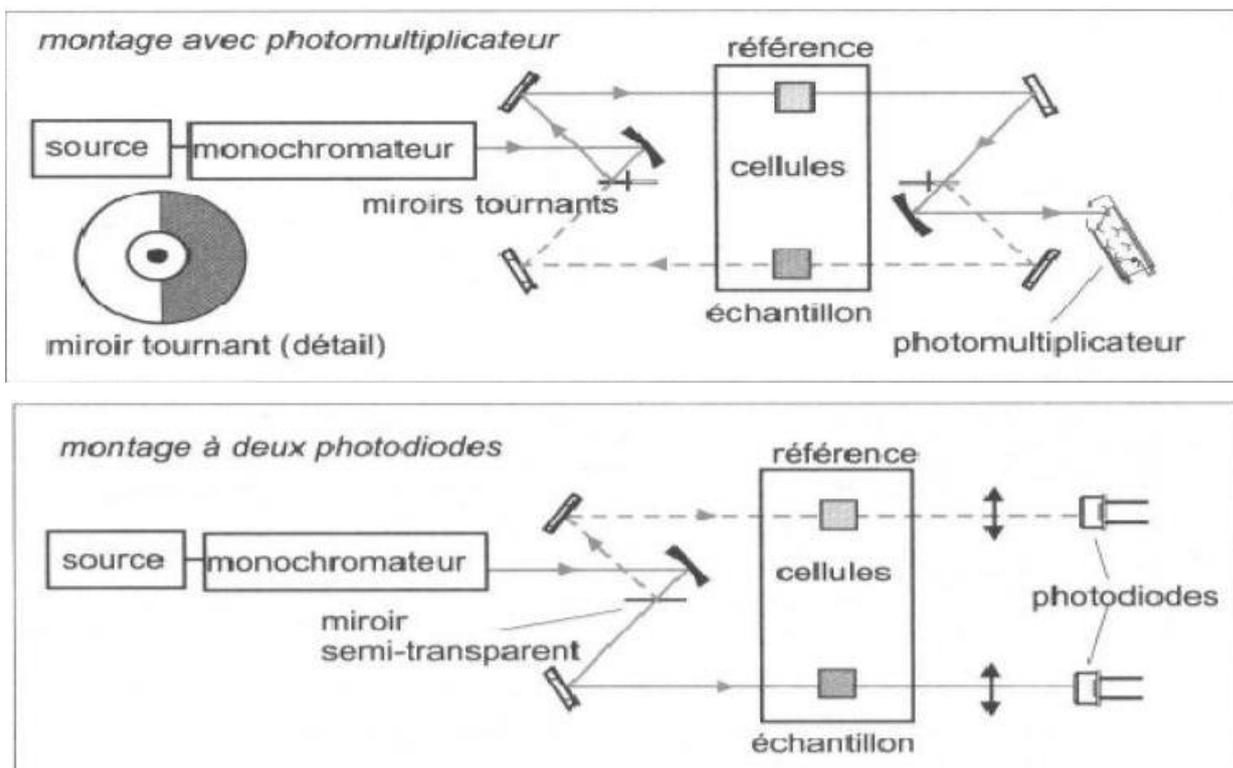


Figure IV.4: Représentations schématiques de spectrophotomètres de type double faisceau

IV.2.4 Conclusion

Afin d'utiliser cette méthode, on a recourt soit à un indicateur coloré si la solution est incolore ou à la solution elle-même si elle colorée initialement.

V. Orange de xylénol

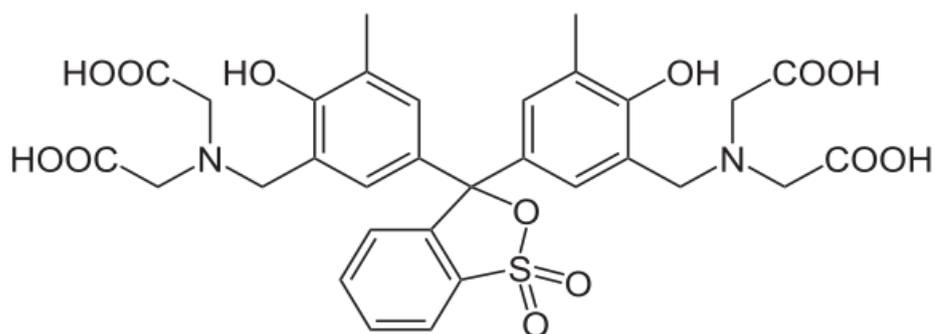
V.1 Introduction

L'orange de xylénol, c'est-à-dire 3,3'-bis-[N, N-di (carbo-ymethyl) aminomethyl 1-o-cresol sulphonephthalein (abbr. DCAC), les formes (formulaires) ont coloré chelates avec beaucoup d'ions métalliques dans la solution acide et ont été suggérées comme un indicateur (clignotant) dans des titrations complexometrie. La possibilité de l'utilisation de DCAC pour la détermination spectrophotométrique d'éléments rares de la terre est devenue apparant quand Pra] asnar 1, a rapporté son utilisation dans la détermination de Sm (III). La détermination de Sc (III) a été décrite par Volodarslcaya et Derevyanko 2 qui a prolongé (étendu) leur méthode au determination de scandium dans des alliages a Ces travailleurs (ouvriers) ont noté qu'à $p \sim 1.5$ les terres rares et plusieurs autres métaux - ne se sont pas immiscés. Procédures pour la détermination d'entre certains d'autre rare

V.1.1 Définition

L'orange de xylénol est un colorant de la famille des triarylméthane et des sulfonephthaléines. C'est l'analogue sulfuré du violet de phthaléine. Il est notamment utilisé comme indicateur pour des titrages par complexométrie.

Formule brute $C_{31}H_{32}N_2O_{13}S$, masse molaire $672,656 \pm 0,036$ g/mol



V.1.2 Propriétés chimiques

L'orange de xylénol possède une fonction acide sulfonique (sous la forme de sultone, pouvant être hydrolysée), quatre groupes carboxyle, deux groupes amine, et deux fonctions alcool phénolique, pouvant chacune être protonée ou déprotonée. À $\text{pH} \approx 4,5$, l'orange de xylénol prend une teinte jaune dorée. [57] Sous cette forme, il peut se former avec des nombreux ions métalliques des complexes allant du rouge faible au rouge soutenu, voire au rouge violacé. Ces complexes peuvent alors être détruits par l'ajout d'un autre ligand, comme l'EDTA. [62]

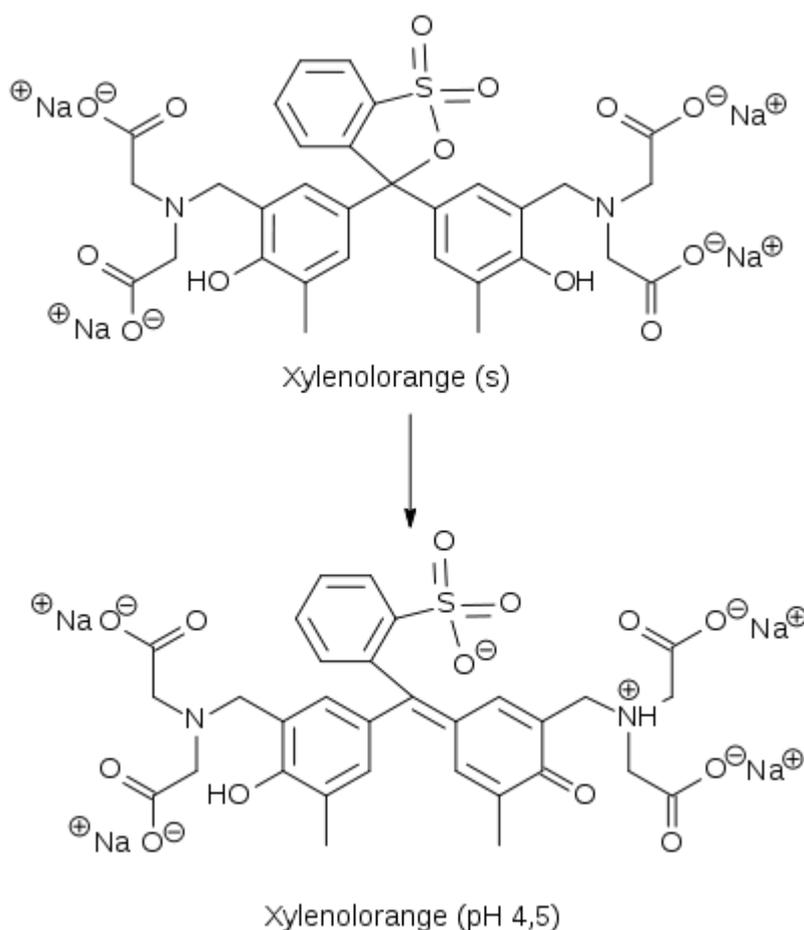


Figure V.2 Structure de l'orange de xylénol solide (sel de tétrasodium) et en solution

à

$\text{pH}=4,5$

Une solution à 1 % en orange de xylénol a un pH de 8,1[63].

L'orange de xylénol possède un maximum d'absorption près de 546 nm et un maximum d'émission vers 580 nm. [64]. cette dernière variant légèrement en fonction de la concentration en ions.

V.1.3 Utilisation

L'orange de xylénol, sous forme de sel de tétrasodium, comme indicateur coloré pour le titrage d'ions métalliques, en particulier le bismuth et le plomb. Contrairement au noir ériochrome T, le titrage est plus précis en milieu acide modéré (pH entre 4 et 5).

L'orange de xylénol est aussi utilisé en biologie, dans des opérations de réparation de l'os in vivo, car il colore les os nouvellement constitués. [65]. Il permet aussi de visualiser des microfissures à la surface des os, car des ions métalliques libres se lient alors à la surface. [66].

V.1.4 Effets potentiels sur la santé. [67-68].

Yeux : Peut provoquer une irritation.

Peau : Peut être nocif par contact cutané.

Inhalation : Peut être nocif par inhalation.

Ingestion : Peut être nocif par ingestion.

L'impact de ce produit sur l'environnement n'a pas été entièrement étudié.

Étude Expérimentale

Partie I : Produits et matériels

I.1 Introduction

Cette étude a pour objectif, en premier lieu, l'extraction liquide-solide des ions métalliques d'aluminium à partir d'une phase aqueuse de $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ avec un HDL « hydroxyde double lamellaire » non greffé et greffé par un extractant et suivie par spectromètre UV/Vis en utilisant un indicateur coloré (xylénol orange), puis en deuxième partie, l'extraction de le violet de gentiane avec un HDL non greffé suivie aussi par spectromètre UV/Vis.

Différents paramètres ont été mis en évidence afin d'étudier leur effet sur la capacité de sorption, et qui sont:

- Effet de temps d'agitation.
- Effet de la vitesse d'agitation
- Effet de concentration de polluant.
- Effet de support.
- Effet de pH.
- Effet de l'ajout de sel.
- Effet de température

I. 2 Produits chimiques utilisés

Les réactifs utilisés lors du travail expérimental sont:

- Xylenol Orange $M_w = 373.09 \text{ g/mol}$
- $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ de masse molaire $M_w = 375,13 \text{ g/mol}$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ de masse molaire $M_w = 290,81 \text{ g/mol}$, NaOH de masse molaire $M_w = 40 \text{ g/mol}$, HNO_3 de masse molaire $M_w = 63.01 \text{ g/mol}$ sont de Reidel –de Haen
- Na_2CO_3 de masse molaire $M_w = 105.99 \text{ g/mol}$, CH_3COONa de masse molaire $M_w = 82.03 \text{ g/mol}$ sont de Biochem Chemopharma
- L'acide acétique CH_3COOH $M_w = 60.05 \text{ g/mol}$ sont de Biochem Chemopharma
- Violet de Gentiane de masse molaire $M_w = 407.524 \text{ g/mol}$
- NaNO_3 de masse molaire 84.99 g/mol sont de Monplet and Estebansa Barcelone Espana
- L'acide aminidodécylphosphonique (LCMT Caen)

I.3 Appareils et verreries utilisés

- pH mètre (Bante instrument) muni d'une électrode en verre combinée.
- Balance analytique (DENVER INSTRUMENT),
- Spectrophotomètre UV-VISIBLE (OPTIZEN 3220),
- Plaque agitatrice avec régulateur de température (HOTPLATE STIRRER),
- Centrifugeuse SIGMA 6-9, EBA 20 Hettich (Zentrifugen)

- Verreries ordinaires (bêcher, erlenmeyer, ballon triols, burette,) et de
- mesure (fiolle jaugée, pipette, éprouvette,).

I.4 Préparation des produits

I.4.1 Préparation de la solution Xylenol Orange à 10^{-3} mol .L⁻¹

Dans une fiolle jaugée de 25 ml , introduire une masse d'OX = 0,0165g. Dissoudre dans un minimum d'eau distillée puis compléter jusqu'au trait de jauge. Les solutions de concentrations inferieures sont obtenues par dilution de cette solution.

I.4.2 Préparation d'une solution tampon à pH≈4,4

Préparation d'une solution de CH₃OOH et CH₃OONa 0,1 M de volume de 400ml

- V CH₃OOH= 1.14ml/200ml
- V CH₃OONa= 1.64g/200ml

I.4.3 Préparation d'une solution d'Al³⁺ de concentration 10^{-3} mol/l

- m Al³⁺ = 0.018g/50ml

I.4.4 Préparation d'une solution de violet de gentiane de concentration 10^{-2} mol/l

- m gentiane = 0.4 g/100ml

Partie II : Préparation et caractérisation

II.1 Préparation d'HDL Ni-Al-NO₃

II.1.1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Ni-Al-NO₃) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant (Miyata et al). 0.066 M de Ni (NO₃)₂ et 0.033 M de Al(NO₃)₃.9 H₂O ont été dissous dans 100 ml d'eau distillée, 0.2 mol de NaOH, 0.05 mol Na₂CO₃ ont été dissous dans 100 mL d'eau distillée.. 100 mL de H₂O introduit dans un ballon tricol, a été ajoutés afin d'obtenir un pH de 9. Les deux solutions ont été ensuite introduites dans le récipient, 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 même température pendant 24h.

Le précipité est filtrée 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'étuve 30⁰C puis le broyé.

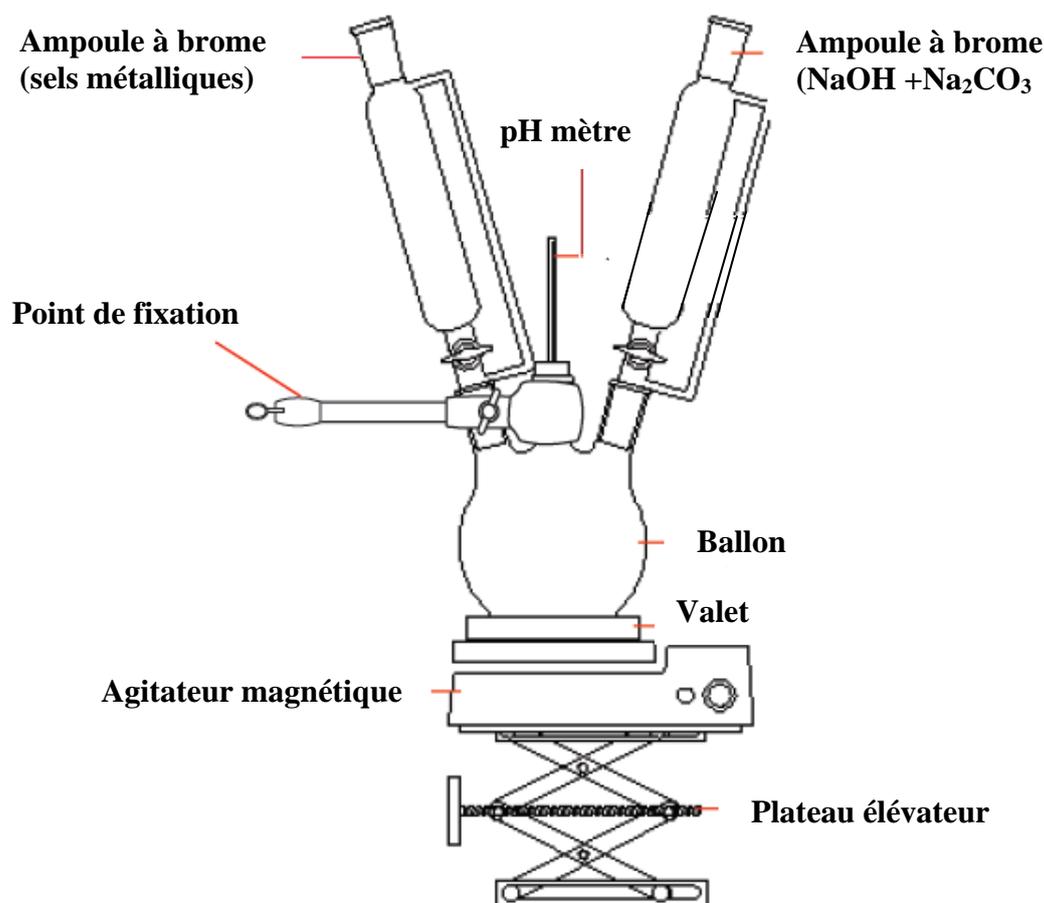


Figure II.1: Montage du mélange des réactifs pour la synthèse des HDL

II.2 Caractérisation

II.2.1 DRX du HDL non greffe

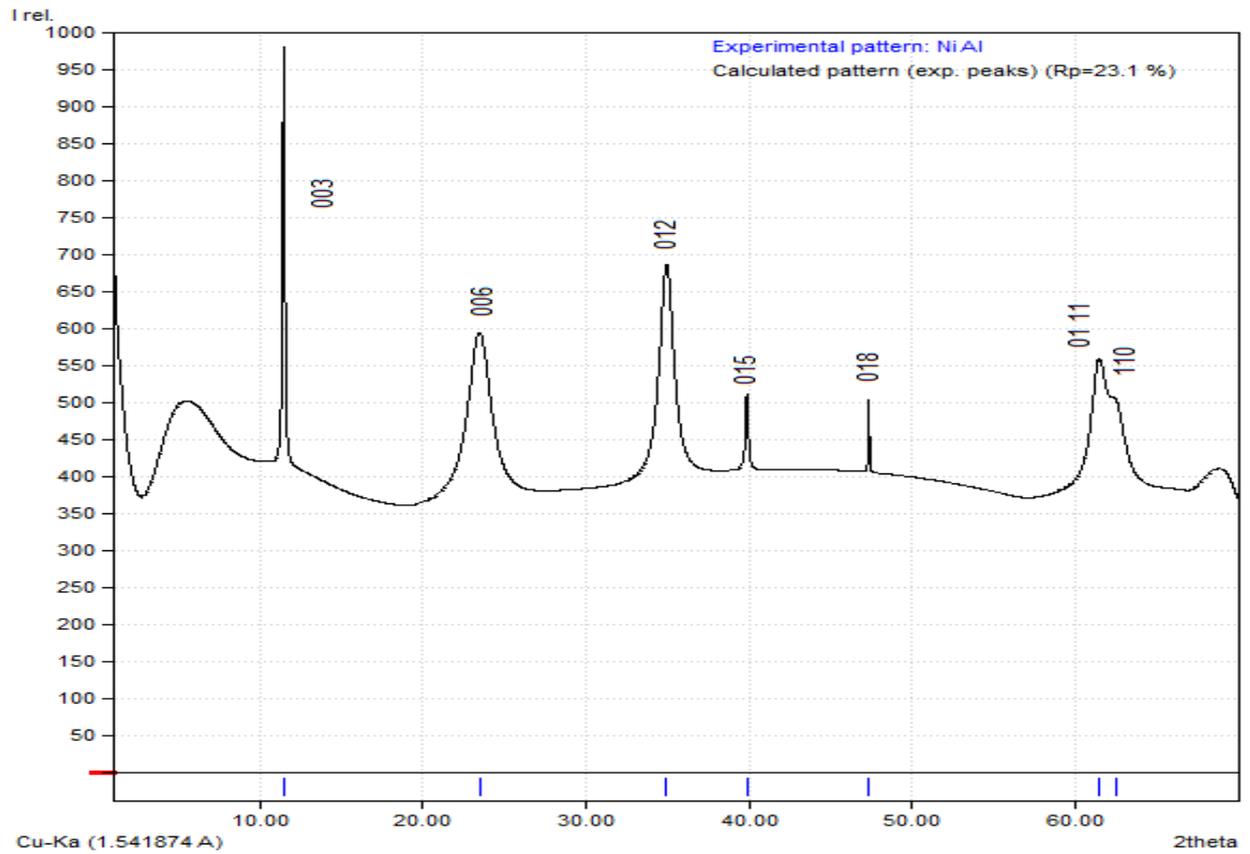


Figure II.2 : Spectre DRX du HDL non greffe Ni-Al-NO₃

Il est évident que les pics caractéristiques des HDLs sont observés dans la figure II.2 un espace interfoliaire de 7.70\AA . La symétrie de notre HDL est rhomboédrique avec un groupe d'espace R3m.

II.2.2 DRX du HDL greffe

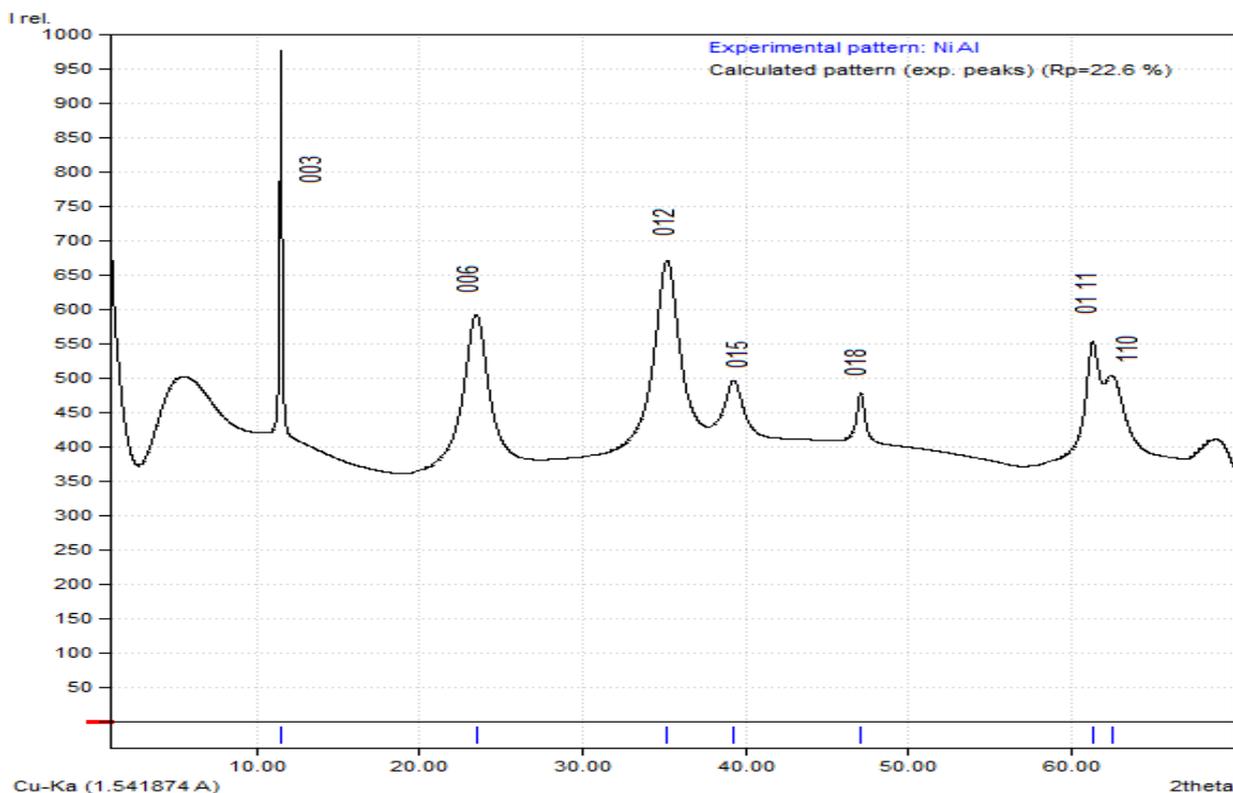


Figure II.3 : Spectre DRX du HDL greffe Ni-Al-NO₃

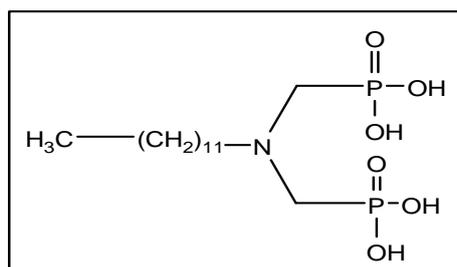
Le spectre RX du Ni-Al- AADP présente les mêmes pics caractéristiques du Ni-Al sauf une légère différence de l'espace interfoliaire $d = 7.75 \text{ \AA}$ due à l'intercalation de l'acide phosphonique

II.3 Préparation du matériau hybride

II.3.1 Mode opératoire

a) acide aminododécylphosphonique

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



Rdt : 92 %
Aspect: poudre blanche
Tf: >240 °C
Mw (C₁₄H₃₃O₆P₂N) : 343 g

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)

pK_i: 3,25 8,4 9,3

Cette synthèse et sa caractérisation ont été réalisées au LCMT Caen (France)

III.3.2 Greffage par l'acide diaminododécylphosphonique

L'acide diaminododécylphosphonique ($1,73 \cdot 10^{-3}$ mol, 1 g) est dissout dans l'eau (50ml) et mélangés avec 20 g pour HDL Ni-Al- NO_3 (Rapport 1/20).

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

Chapitre III: Etudes paramétriques

III.1 Etudes paramétrique d'aluminium

Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage a été réalisée afin de détermination la concentration du polluant, en utilisant le XO en spectroscopie UV/Visible. On a réalisé des différentes concentrations connues avec précisions (10^{-4} , $4,5 \times 10^{-5}$, 2×10^{-5} , 3×10^{-5} , 10^{-5} , 5×10^{-5} , 4×10^{-5} mol.l⁻¹) utilisant la mole à mole de l'XO aluminium (III), afin de déterminer une concentration optimale du polluant qui sera utilisée le long de cette étude 10^{-4} mol/l.

Méthode de titrage d'aluminium

L'Al (III) a été préparé à partir de la solution aqueuse $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ elle est préparée dans l'eau distillée.

Le volume de 1 ml du polluant (concentration 10^{-4} M) auquel on ajoute 2 ml de solution tampon pH =4.4 et 1 ml de XO de même concentration que celle du aluminium et de $\lambda_{\text{max}} = 555$ nm.

Après usage de ce titrage, il apparait une couleur jaune pale

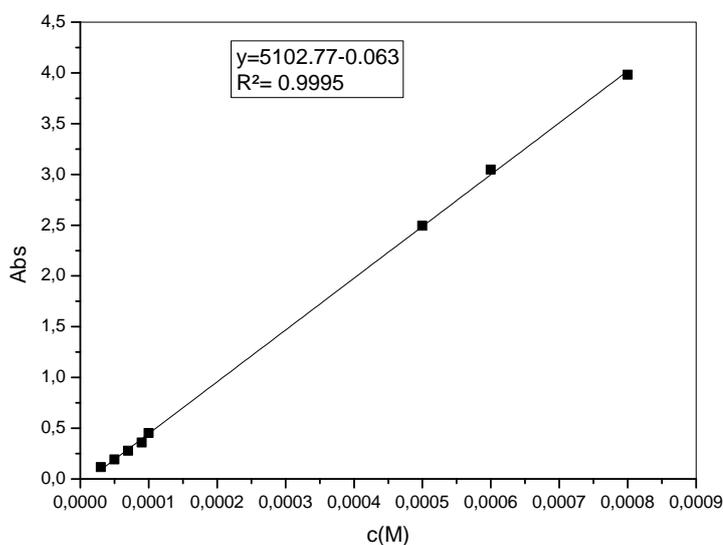


Figure III.1 : Courbe d'étalonnage d'Aluminium III

La courbe ci-dessus Figure III.1 est linéaire sur l'intervalle de concentration choisi, donc la loi de Beer – Lambert est vérifiée.

Une concentration en Al (III) est prise égale à 10^{-4} M appartenant à la droite.

Rétention de l'Al³⁺

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

$$q_e = \frac{c_i - c_f}{m} \times M \times V$$

et
$$R \% = \frac{A_i - A_f}{A_i} \times 100$$

Sont ceux utilisés tout au long de notre étude.

III.1.2 Etude paramétrique de la rétention d' Al^{3+} par HDL non greffé

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

III.1.2.1 Détermination du temps d'équilibre

L'effet du temps de contact entre les deux phases est parmi les paramètres les plus importants dans une extraction. Dans ce travail, l'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 5 jusqu'à 180 minutes avec une masse d'HDL 0,1 g.

Les résultats sont résumés et représentés sur la figure III.3.2

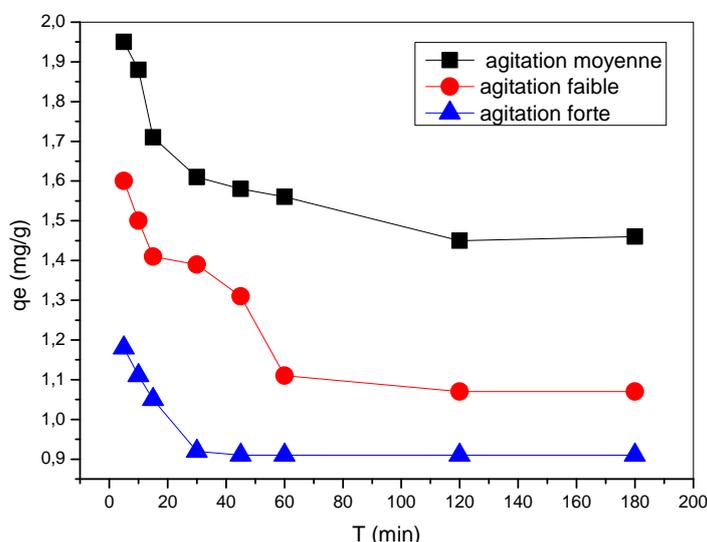


Figure III.2 : Evolution de la quantité de la rétention d' Al (III) en fonction de la vitesse d'agitation

$$[Al^{3+}] = 10^{-4}, m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}, T = 25^\circ$$

Au vu des résultats obtenus, la vitesse moyenne est de loin celle qui donne le meilleur rendement soit 98 %.

III.1.2.2 Effet de quantité du support

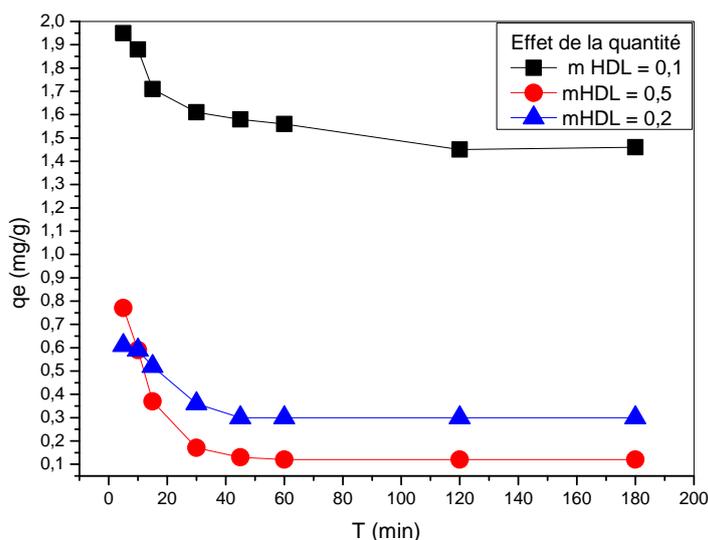


Figure III.3 : Etude de l'effet de la quantité du support sur l'extraction du

$[Al^{3+}] = 10^{-4}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g, $T = 25^\circ$, agitation moyenne

La quantité de support de 0,1 g de notre HDL paraît la meilleure. L'apparition de la forme pâteuse défavorise l'adsorption.

III.1.2.3 Effet de pH sur la rétention d' Al^{3+}

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur l'extraction d'aluminium est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) et ajuster le pH (pH=1,2, 3, 4.6) et en gardant tous les autres paramètres constants. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.4

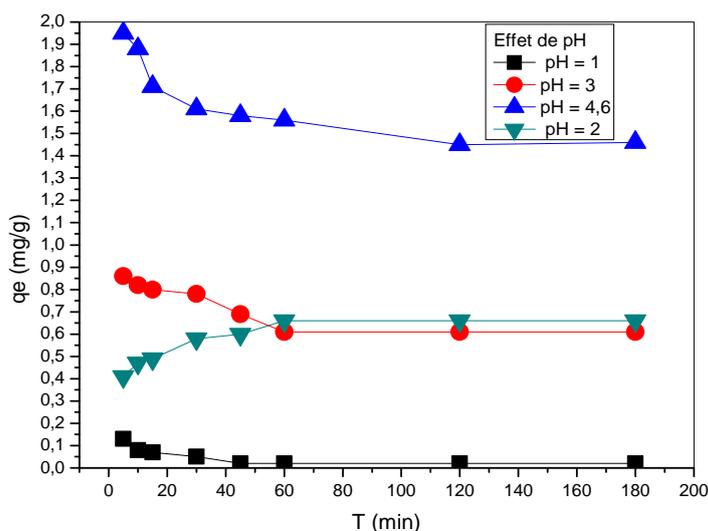


Figure III.4 : Effet du pH de la solution aqueuse de l' Al (III) sur la quantité d'extraction

$[Al^{3+}] = 10^{-4}$, $m_{\text{adsorbant}} = 0,1$ g, $T = 25^\circ$, agitation moyenne

Les résultats obtenus confirment le fait que les HDL se dégradent à des pH bas.

III.1.2.4 Effet de l'ajout d'un sel

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de l'aluminium est réalisée en variant la concentration de NaNO_3 (0.01, 0.1 et 1M). Les résultats obtenus sont concis et représentés sur la figure III.5

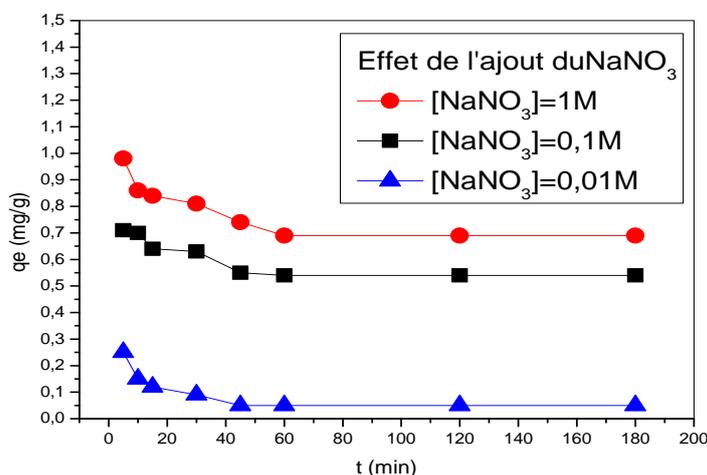


Figure III.5 : Effet de la force ionique sur la quantité d'extraction de l'Al (III)

$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-4}$, $m_{\text{ads}} = 0,1$ g, $T = 25^\circ$, agitation moyenne

L'ajout de NaNO_3 n'a pas l'effet escompté d'améliorer le rendement de rétention

III.1.2.5 Effet de la température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion aluminium est étudié aux températures 25, 40, 60 et 80 °C, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par la figure III.6

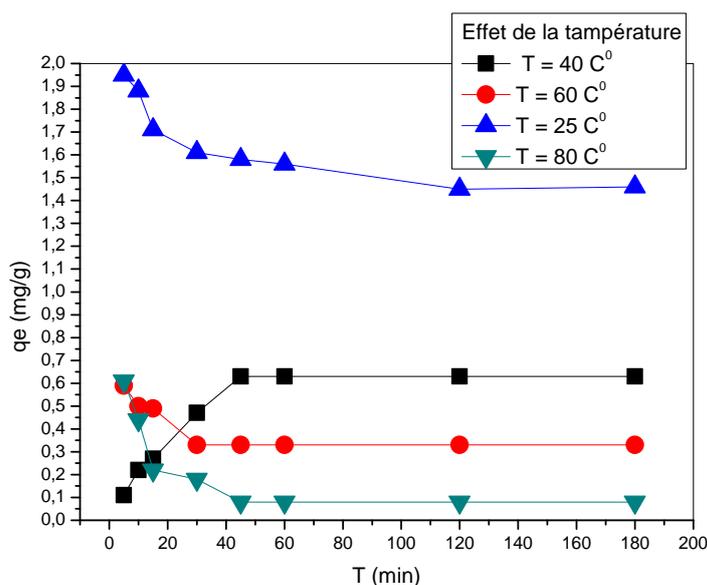


Figure III. 6 : Effet de la température sur l'extraction de l'Al (III)

$$[Al^{3+}] = 10^{-4}, m_{ads} = 0,1 \text{ g}, T = 25^{\circ}, \text{ agitation moyenne}$$

La rétention de l'(III) est favorisée à température basse car l'adsorption est un phénomène exothermique ce qui est confirmé par les résultats de la figure III.6

III.1.2.6 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction d'aluminium (III) des relations thermodynamiques suivantes:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.1})$$

$$\Delta G = -nR \ln K_d \quad (\text{III.2})$$

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

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{T \Delta H}{R} \quad (\text{III.3})$$

Avec

$$\ln K_d = \frac{qe \left(\frac{m}{v}\right)}{\left[C_0 - qe \frac{m}{v}\right]} \quad (\text{III.4})$$

La capacité de sorption (q) d'aluminium par le HDL est déterminée par la relation suivante:

$$q(mg/g) = \frac{(C_0 - C_e) \cdot v \cdot m}{m} \quad (\text{III.5})$$

qe la capacité de sorption à l'équilibre

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations d'aluminium à l'état initiale et à l'équilibre en mol.l^{-1} .

V est le volume de la solution d'aluminium traitée (10 ml).

M est la masse molaire de $(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O) = 375.13 \text{ g/mol}$.

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

R constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), K_d est le coefficient de distribution d' Al^{+3} entre les deux phases, aqueuse et solide.

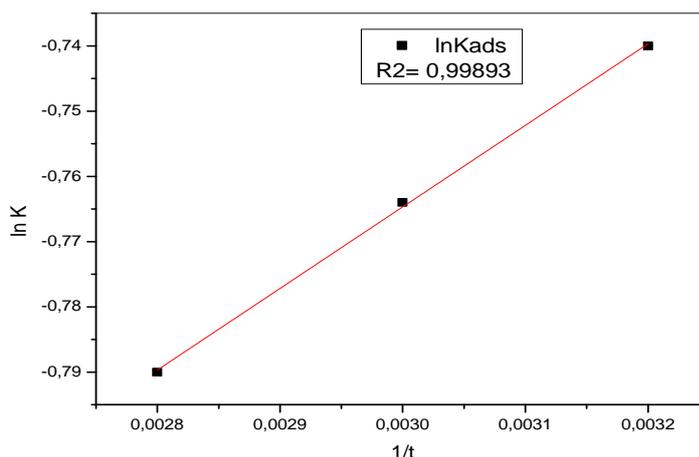


Figure III.7 : lnKd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction d'Aluminium

La courbe de la figure III.7 est une droite d'équation :

$$\ln K_d = - 1.139 + 125 / T.$$

Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

Tableau III.1 : Différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

Paramètres Thermodynamiques	ΔH ,(kcal/mol)	ΔS (Kcal./mol1.K)	ΔG (kcal/mol)		
Température (K)			313	333	353
Valeurs	- 0.25	- 0.0022	- 0.43	- 0.48	- 0.52

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 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.1.2.7 Isotherme d'adsorption

L'application de l'équation à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Al^{3+} sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le la figure III.8

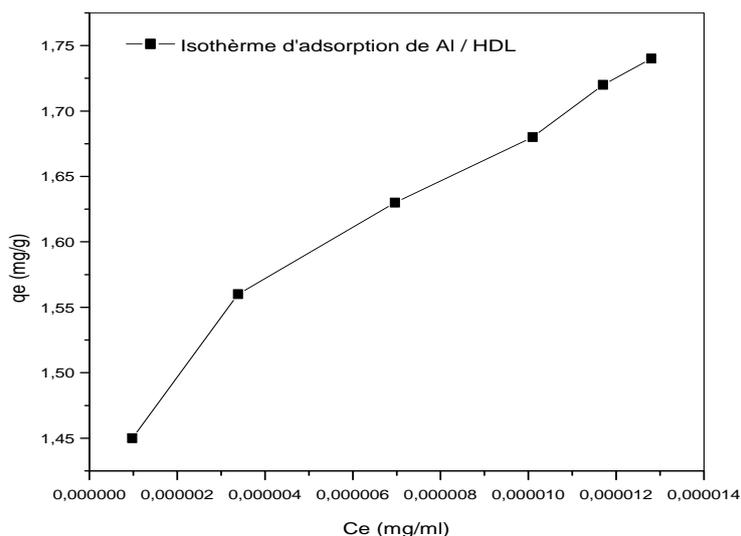


Figure III.8 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption

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 qui signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites. Avec toujours le même partage Il concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

III.1.2.7.a Isotherme de Langmuir

Les équations

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{qm \cdot b \cdot Ce} + \frac{1}{qm} \tag{III.6}$$

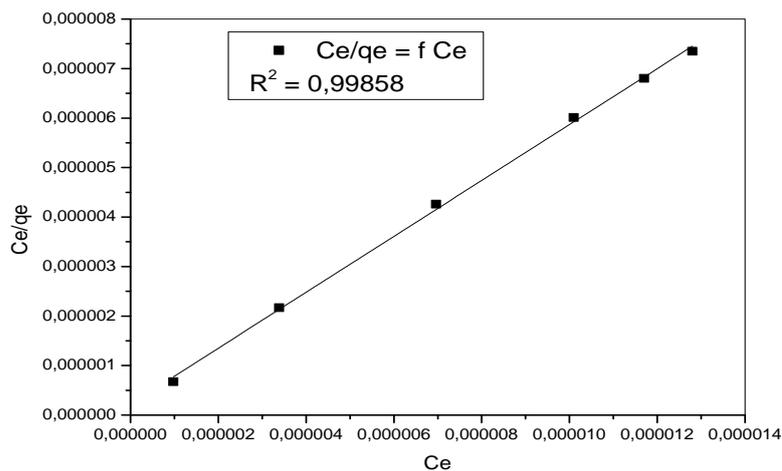


Figure III.9 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de l'Al (III)

La figure III.9 précédente montre que la courbe Ce/qe en fonction de Ce est une droite d'ordonné à l'origine b = 2.19966 et R1= 0.62 < 1(Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions Al(III) étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL.

III.1.2.7.b Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion d'Aluminium sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure III.10

Equations

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

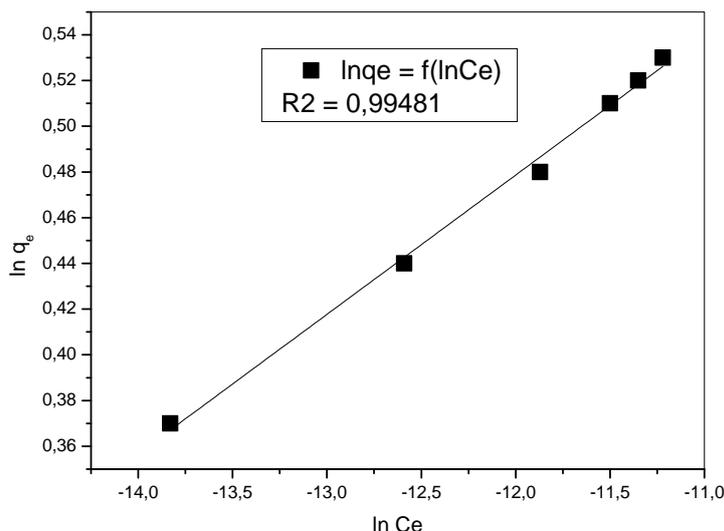


Figure III.10 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'extraction d'Al(III)

La courbe de $\ln(q_e)$ en fonction de $\ln(C_e)$ pour des concentrations initiales d'Aluminium différentes est une droite de forme : $\ln q_e = 1.21 + 0.06 \ln C_e$

Alors $1/n = 0.06 > 1$ c'est une forte adsorption

L'adsorption est confirmée par Lagmuir ($R=0,998$) alors qu'avec Freundlich ($R=0,994$).

III.1.2.8 Modèle cinétique

III.1.2.8.a Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Dans ce modèle (modèle de l'équation 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:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (\text{III.8})$$

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. Autrement dit, la sorption est d'autant plus rapide que le système est loin de l'équilibre. La courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation est représentées dans la figure III.11

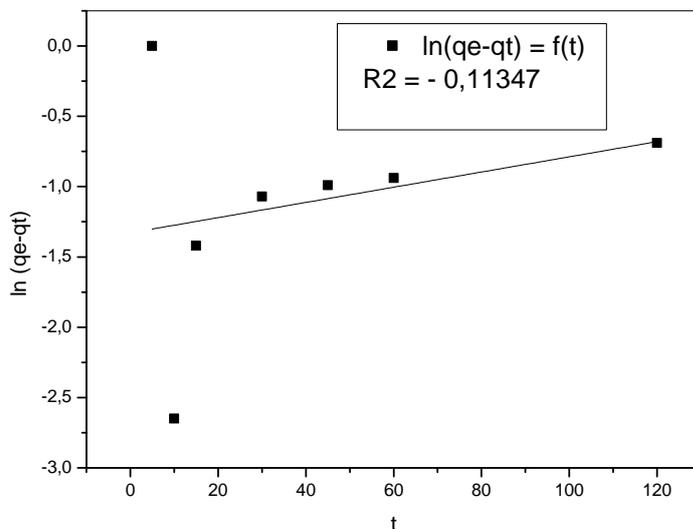


Figure III.11 : linéarisation du pseudo premier ordre

D'après la figure III.11 il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention d' Al^{3+} sur le support étudié.

III.1.3.4.b Modèle du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e 2.K} + \frac{t}{q_t} \quad (\text{III.9})$$

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 l'Aluminium.

La courbe de t/q_t en fonction de t est présentée dans la figure III.12

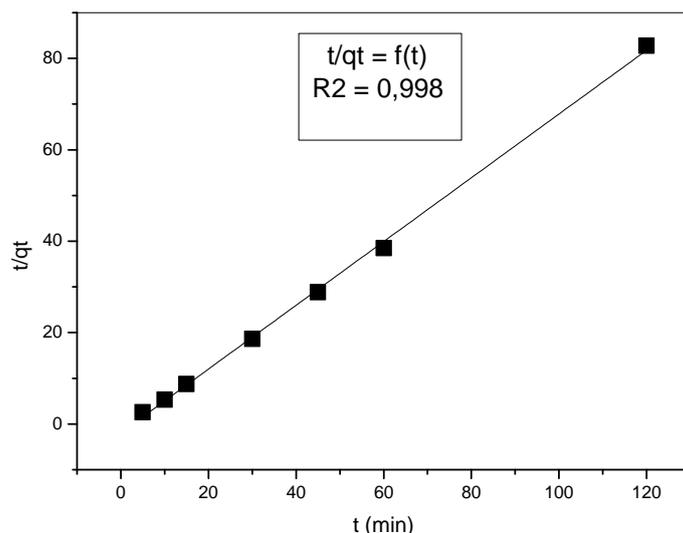


Figure III.12 : linéarisation du pseudo second ordre

La Figure III.12 montre que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre.

Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie

III.1.3.5 Etude de la désorption

Cette étude permettra de tester la réversibilité du système.

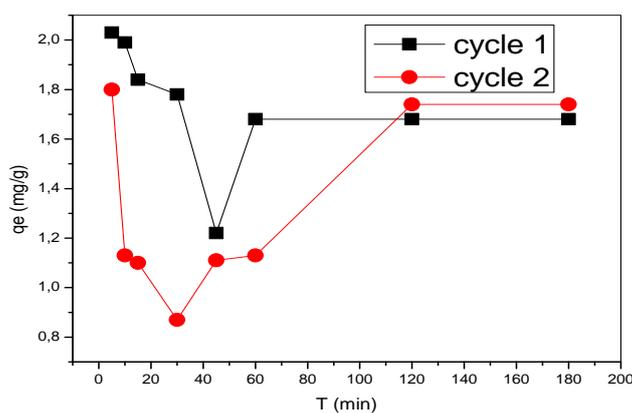


Figure III.13 : Etude de la désorption

Il apparaît de la figure III.13 que tout Al^{3+} retenu par l'HDL peut être complètement récupérer et donc on peut rentabiliser notre procédé.

III.1.3 Etude paramétrique de la rétention d' Al^{3+} par NiAl greffé à l'acide aminodicyclophosphonique

III.1.3.1 Effet de la vitesse d'agitation sur la rétention

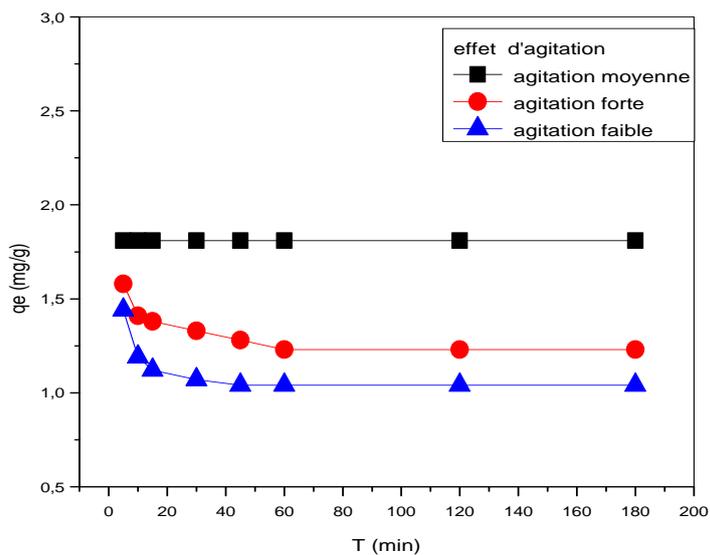


Figure III.14 : Evolution de la quantité de rétention d'Al (III) en fonction de la vitesse d'agitation

$$[\text{Al}^{3+}] = 10^{-4} \text{ M}, m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}, T = 25^{\circ}$$

Figure III.14 nous permet d'affirmer que l'agitation moyenne est celle qui donne le meilleur rendement de rétention soit (81 %).

III.1.3.2 Effet de la quantité du support

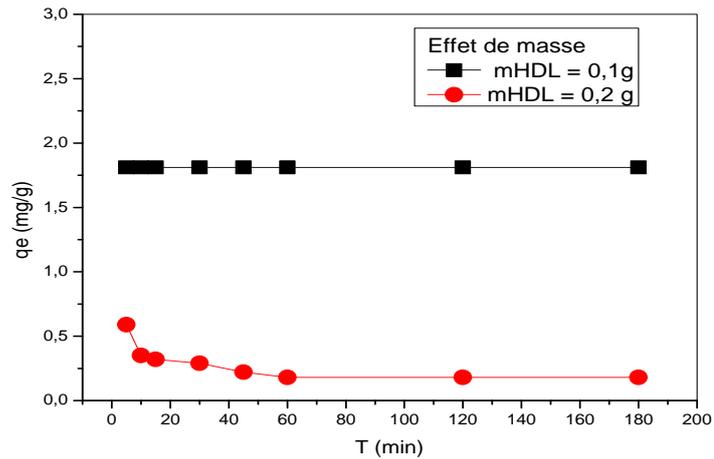


Figure III.15 : Evolution du rendement de la rétention d'Al (III) en fonction de la quantité du support

$[Al^{3+}] = 10^{-4} M$, agitation moyenne, $T = 25^{\circ}$

Plus la quantité du support est élevée, moins la rétention est bonne. Ceci est dû probablement à la formation de pates et donc défavorable à l'adsorption.

III.1.3.3 Effet du pH de la solution initiale

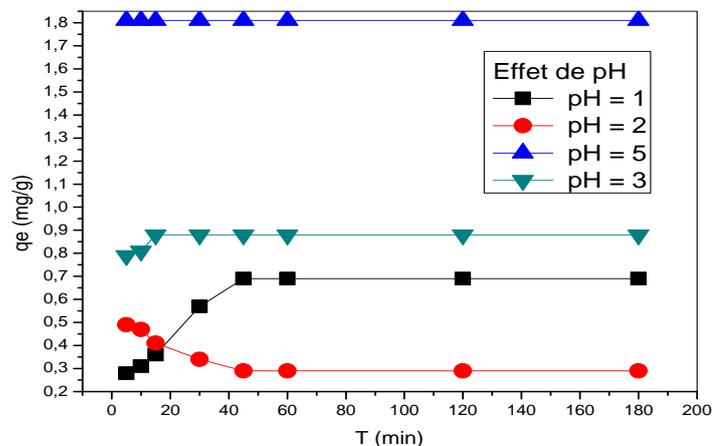


Figure III.16 : Evolution du rendement de la rétention d'Al (III) en fonction du pH de la solution initiale

$[Al^{3+}] = 10^{-4} M$, $m_{ads} = 0,1 g$, agitation moyenne, $T = 25^{\circ}$

Plus la solution est acide, moins les ions de Al^{3+} sont extraits ceci est probablement dû la compétition entre les deux cations en solution (Al^{3+} et H^+) et il apparaît que les protons l'emportent.

III.1.3.4 Effet de l'ajout d'un sel

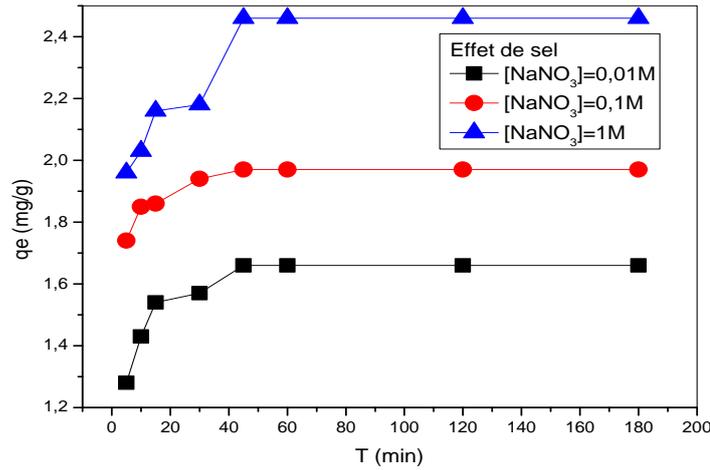


Figure III.17 : Effet de la force ionique sur le rendement d'extraction d'Al(III)

[Al³⁺]=10⁻⁴, m_{adsorbant}=0,1 g, T=25°, agitation moyenne

L'ajout de 1M de NaNO₃ favorise nettement la rétention d'Al³⁺

III.1.3.5 Effet de température

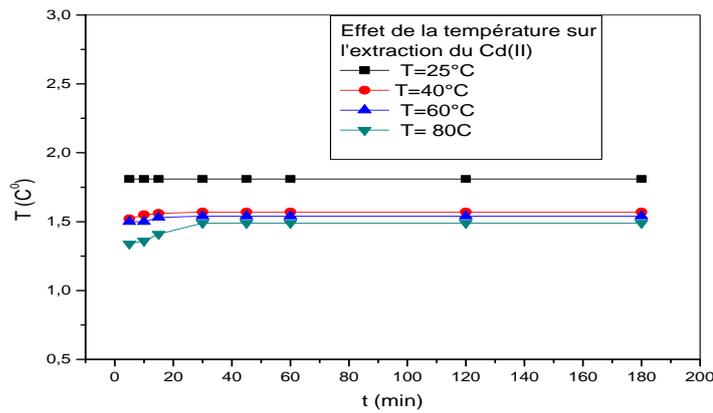
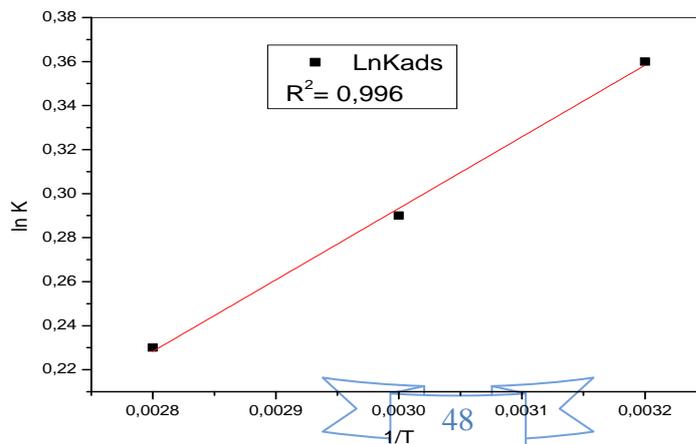


Figure III.18 : Effet de la température sur l'extraction de l'Al (III)

[Al³⁺]=10⁻⁴, m_{adsorbant}=0,1 g, T=25°, agitation moyenne

Le phénomène d'adsorption est exothermique ce qui est confirmé par les résultats obtenus pour la

rétention d'Al³⁺ par notre HDL greffé



III.1.3.6 Etude thermodynamique

Figure III.19 : $\ln K_d$ en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction d' Al^{3+}

Le tableau récapitule les différentes valeurs des différents paramètres thermodynamiques

Tableau III.2 : paramètres thermodynamiques de sorption de l'ion cadmium par la HDL

Paramètres Thermodynamiques	$\Delta H,$ (kcal.mol ⁻¹)	$\Delta S,$ (Kcal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	$\Delta G,$ (kcalmol ⁻¹)		
Température (K)			313	333	353
Valeurs	- 0.650	- 0.0013	- 0.244	- 0.218	- 0.192

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 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.1.3.7 Isotherme d'adsorption

L'application de l'équation à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en Al^{3+} sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le la figure III.20

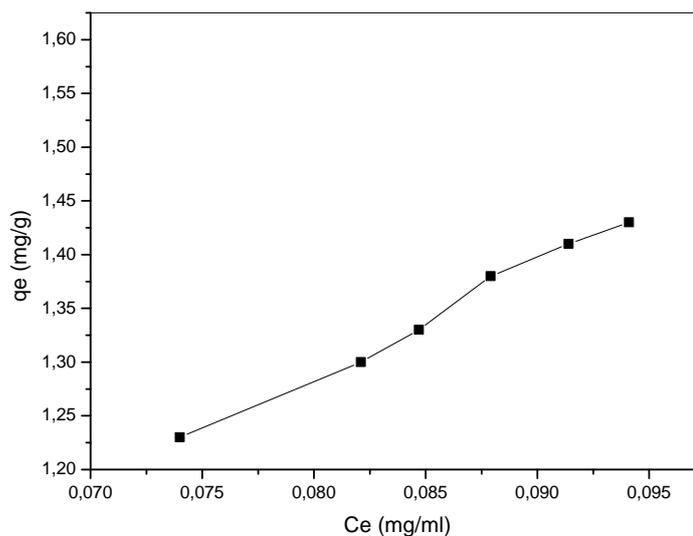


Figure III.20 : Représentation graphique de l'isotherme d'adsorption

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 (type I)

III.1.3.7.a Isotherme de Langmuir

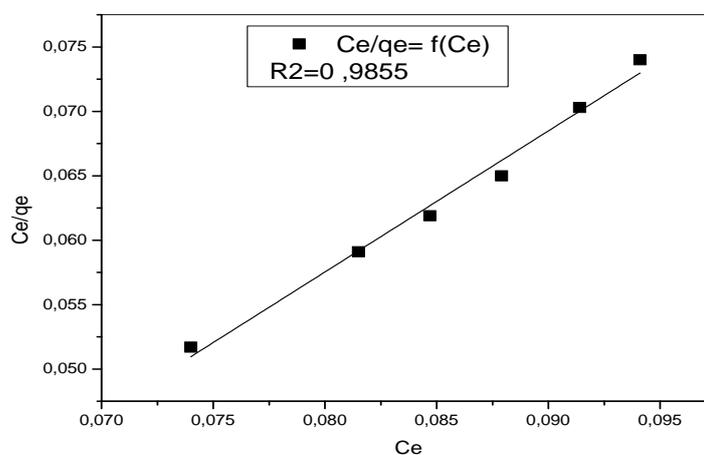


Figure III.21 : Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de l'Al (III)

La figure précédente montre que la courbe Ce/qe en fonction de Ce est une droite Intersection $b = -0,0301$ et $R1 = 1 / (1 + bC0) = 1 / (1 - 0,0301 \cdot 0,305) = 1 < 1$ (Hasnain Isa, 2007). Compte tenu de la valeur de R obtenue pour les ions $Cd(II)$ étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur l'HDL greffé.

III.1.3.7.b Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion d'Aluminium sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure III.22

Equations

$$\ln q_e = \ln k + \frac{1}{n} \ln C_e$$

III.10

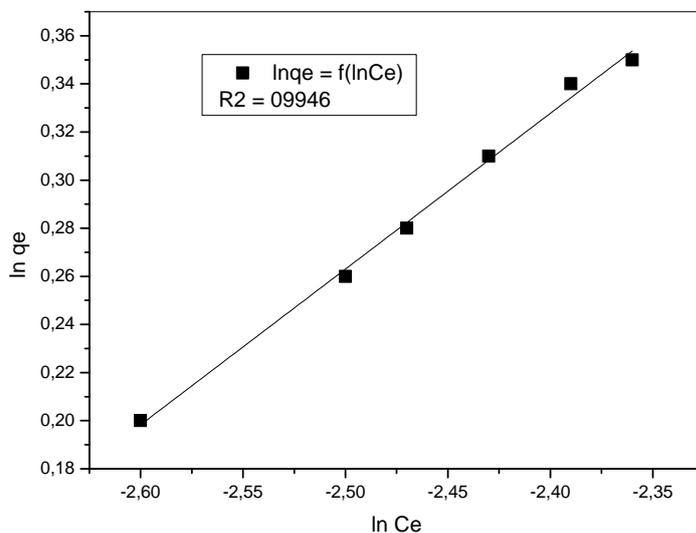


Figure III.22 : Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'extraction d'Al(III)

La courbe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$ pour des concentrations initiales d'aluminium différentes est une droite de forme : $\ln q_e = 1.881 + 0.647 \ln C_e$

Alors $1/n = 1,28 > 1$ c'est une forte adsorption

L'adsorption est confirmée par les deux modèles

III.1.3.8 Modèle cinétique

III.1.3.8.a Modèle cinétique du pseudo premier ordre

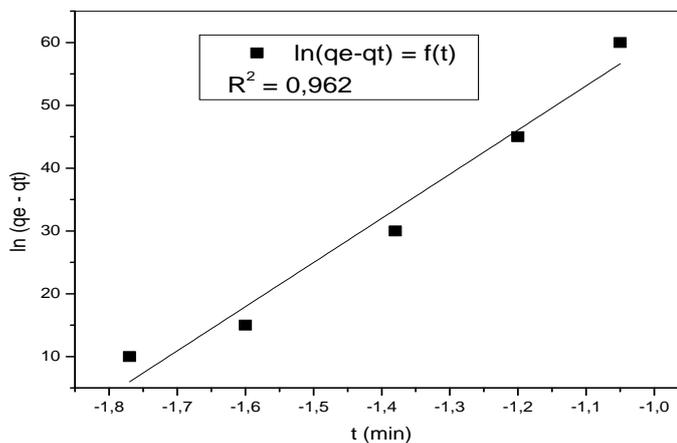
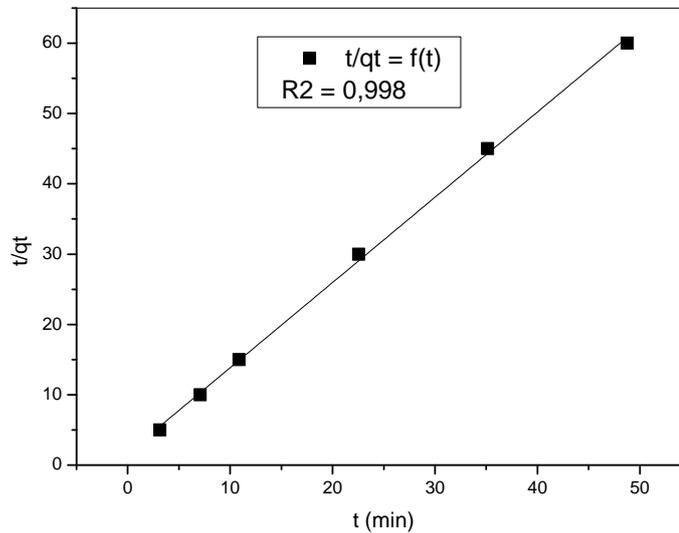


Figure III.23 : linéarisation du pseudo premier ordre

La courbe $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps d'agitation est représentée dans la figure III.23 est une droite de coefficient de corrélation 0,962

III.1.3.8.b Modèle du pseudo second ordre

**Figure III.24 : Linéarisation du pseudo second ordre**

Dans cette **figure III.24**, on remarque que la courbe est une droite de coefficient de corrélation 0,998 (supérieur à celui du pseudo premier ordre 0,962). Ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion d'aluminium (III) 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.1.3.9 Etude de la désorption

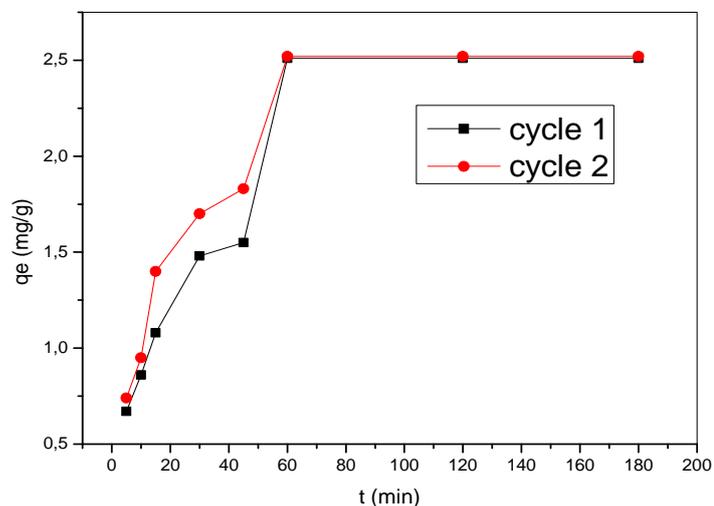


Figure III.25 : Désorption d' Al^{3+} du HDL greffé

Tous les cations Al^{3+} peuvent être récupérés et éliminer le risque de cet effluent et aussi de rentabiliser le procédé.

III.2 Etude paramétrique de la rétention du violet de gentiane

Courbe d'étalonnage

La courbe d'étalonnage obtenue figure IV est une droite dans le domaine des concentrations (10^{-4} , $2 \cdot 10^{-4}$, $2,5 \cdot 10^{-4}$, $3 \cdot 10^{-4}$, $4 \cdot 10^{-4}$) en Violet de Gentiane qui sera utilisé dans nos extractions.

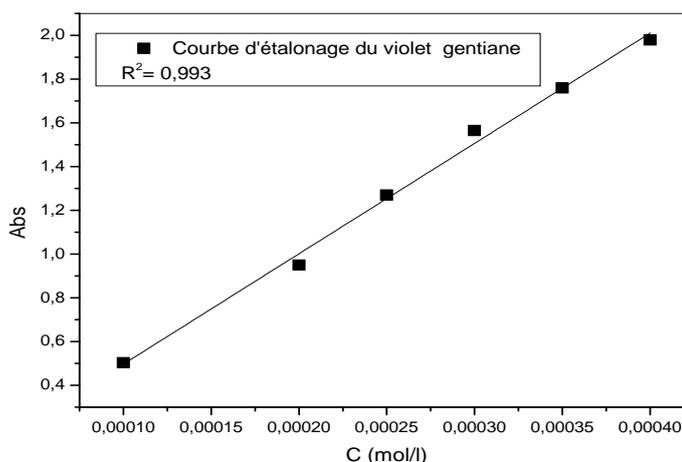


Figure III.26: courbe d'étalonnage du violet de gentiane ; T=25°C

Une concentration de $4 \cdot 10^{-4}$ a été choisie appartenant à la droite

III.2.1 Etude paramétrique

III.2.1.1 Effet de la vitesse d'agitation

L'étude de ce paramètre est réalisée à des temps allant de 0 jusqu'à 180 minutes et avec une masse d'adsorbant en l'occurrence HDL de 0,1 g et des vitesses d'agitation différentes. Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.27

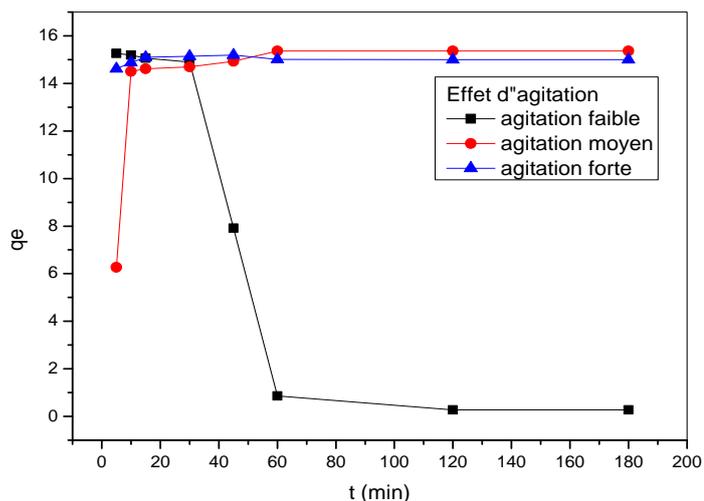


Figure III.27 : Effet de la vitesse d'agitation sur l'extraction du VG
m adsorbant =0,1 g, T=25°C

D'après la figure III.27 ci-dessus, on remarque que pour VG, la capacité de rétention est influencée par la vitesse d'agitation. La rétention est mieux favorisée au bout de l'agitation moyenne.

III.2.1.2 Effet de la quantité du support

De même façon, on prend une solution de gentiane de concentration de 4.10^{-4} mol.L⁻¹ de même volume (10 ml) et de différentes quantités de HDL soit (0.1 et 0.2 g), Les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.28

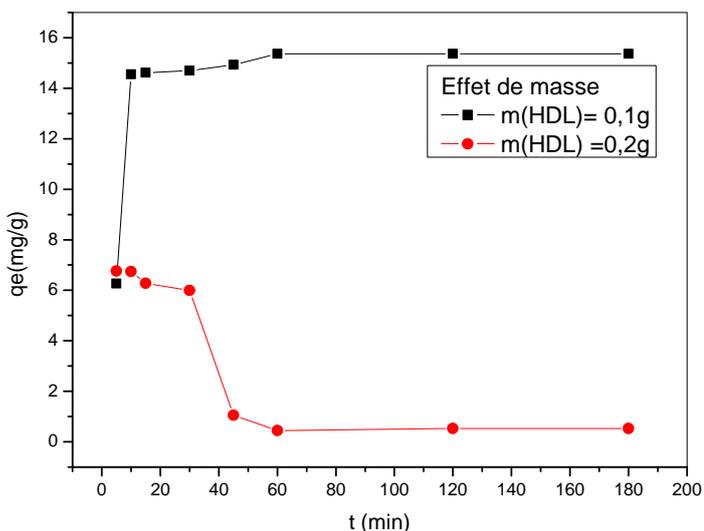


Figure III.28 : Effet de la quantité du support sur l'extraction du colorant
[VG]= 4.10^{-4} , m ads=0.1, T = 25°C, agitation moyenne

Il peut être remarqué que l'influence de l'augmentation de la quantité du support est négative sur le rendement de la rétention d'après la figure III.28. Ceci est attribué à la formation d'une forme pâteuse.

III.2.1.3 Effet du pH de la solution initiale

L'étude de l'effet du pH initial de la phase aqueuse, sur la rétention du VG est réalisée par l'ajout d'une solution d'acide (HNO_3) en ajustant le pH (pH=2, 3 et 4.19) et en gardant tous les autres paramètres constants, les résultats obtenus sont résumés et représentés sur la figure III.29

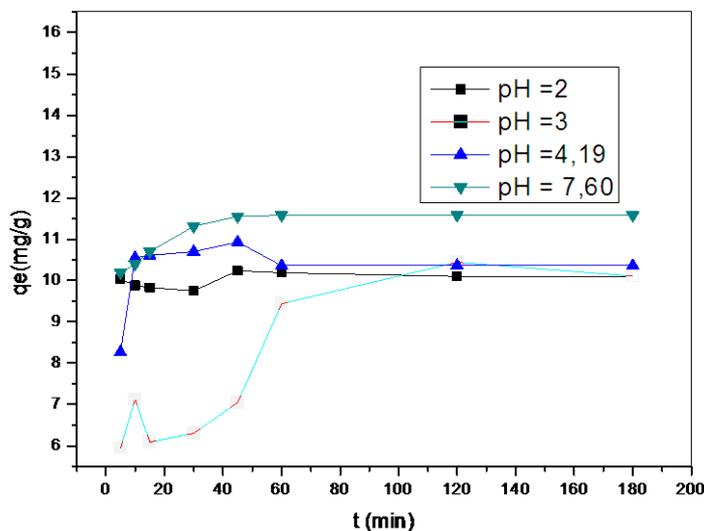


Figure III.29 : Effet du pH de la solution colorante sur l'extraction du VG
 $[\text{VG}] = m \text{ adsorbant} = 0,1 \text{ g } T = 25\text{C}^\circ$

Il peut être remarqué que suite à la rétention du VG, à toujours pH de 7.60 le meilleur rendement est obtenu (99%), alors qu'à des pH plus acide, des ions H^+ sont aussi co-adsorbés.

III.2.1.4 Effet de l'ajout du sel NaNO_3

L'étude de l'effet de sel sur l'extraction de gentiane 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.30

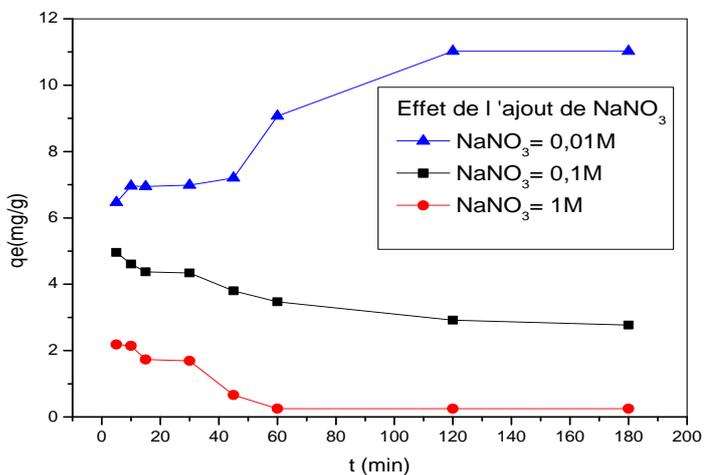


Figure III.30: Effet de la force ionique sur l'extraction de VG.

La rétention de la gentiane est favorisée à une force ionique minimale. Une force ionique élevée peut entraîner une compétition et un gêne.

III.2.1.5 Effet de température

L'effet de la température sur l'extraction de l'ion cadmium est étudié aux températures 25, 40, 60 et 80 C °, les résultats obtenus sont rassemblés représentés par les figures III.31

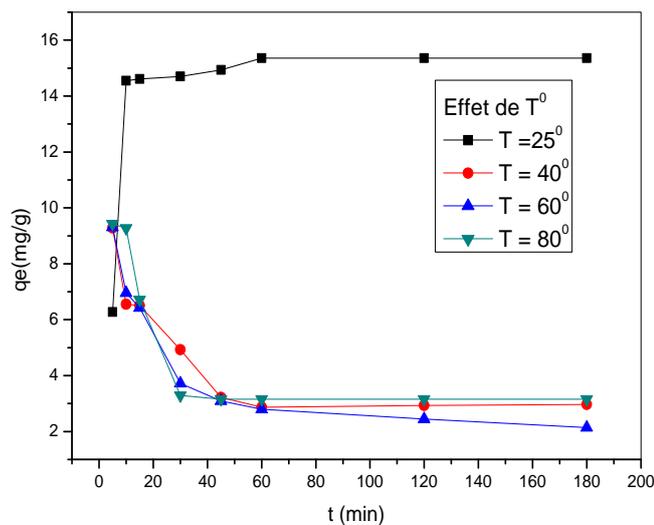


Figure III.31 : Effet de la température sur l'extraction de gentiane.

$m_{\text{adsorbant}} = 0,1 \text{ g}$

Plus la température augmente plus l'extrabilité du VG diminue. Ce qui prouve que l'adsorption est un phénomène exothermique

III.2.1.6 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (ΔH , ΔS et ΔG) de l'extraction de VG par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques

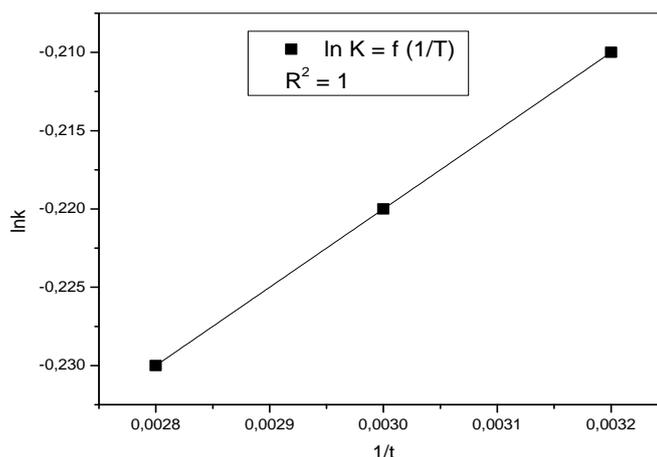


Figure III.32: lnKd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction de VG

La courbe de la figure III.32 est une droite d'équation : $\ln Kd = -0.37 + 50/T$. Les paramètres thermodynamiques sont rassemblés dans le tableau III.2

Tableau III.2 : Paramètres thermodynamiques de sorption de gentiane par la HDL

Paramètres Thermodynamiques	ΔH , (kcal.mol ⁻¹)	ΔS , (Kcal.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG , (kcalmol ⁻¹)		
Température (K)			313	333	353
Valeurs	- 0.1	- 0.00074	- 0.130	- 0.146	- 0.161

La valeur négative de l'énergie libre de Gibbs indique la spontanéité et la faisabilité du processus d'adsorption.

La valeur de $\Delta H < 10$ Kcal /mol indique le caractère exothermique du processus.

La valeur de ΔS obtenue est négative ceci peut être expliqué par la redistribution de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, le violet de gentiane près de la surface de l'adsorbant est dans un état plus ordonné.

III.2.1.7 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 (type I)

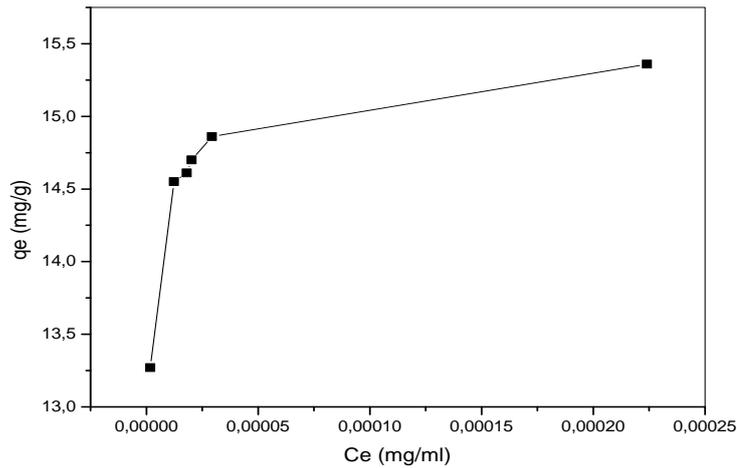


Figure III.33 : Représentation graphique des quantités adsorbées en fonction des concentrations de la solution aqueuse

III.2.1.7.a Isotherme de Langmuir

L'application de l'équation à nos résultats expérimentaux de l'étude de l'effet de la concentration initiale en cadmium sur la capacité de sorption (q) a donné les résultats présentés dans le la figure III.34

$$\frac{1}{x/m} = \frac{1}{Q_m \cdot b \cdot C_e} = \frac{1}{q_m} \tag{III.11}$$

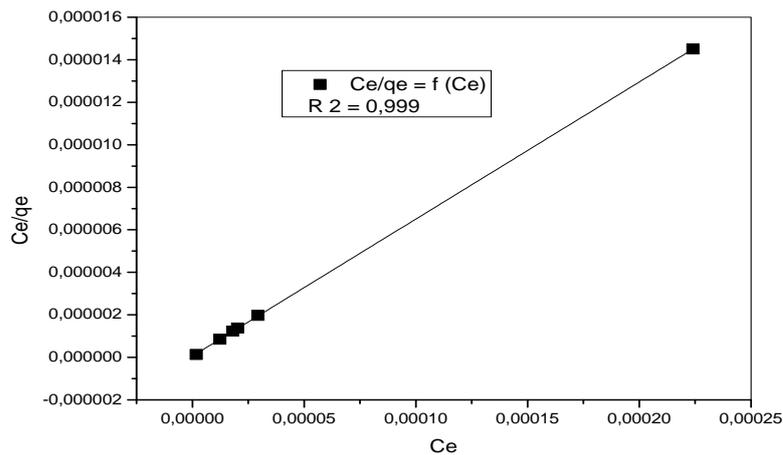


Figure III.34: Linéarisation selon Langmuir pour l'extraction de VG

La figure précédente montre que la courbe Ce/qe en fonction de Ce est une droite avec L'intersection b = 3.1020

$R_1 = 1/(1+bC_0) = 1/(1+3.1020 \cdot 1.882) = 0.15 < 1$ Compte tenu de la valeur de R obtenue pour le colorant étudiés, nous pouvons considérer que leur adsorption est favorable sur notre HDL

III.2.1.7.b Isotherme de Freundlich

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de VG sur notre HDL préparé. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure III.34

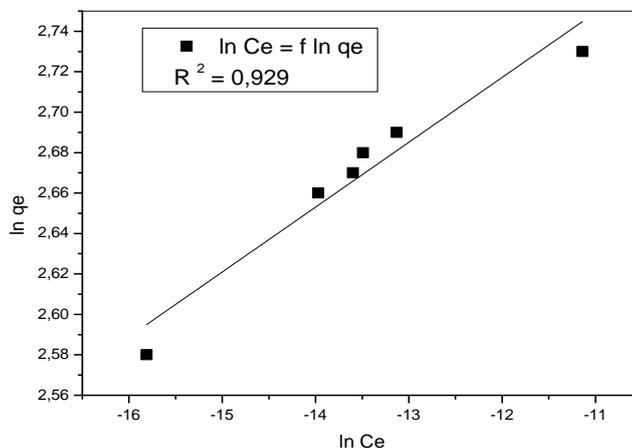


Figure III.35: Linéarisation selon Freundlich pour l'extraction de VG

L'adsorption suit le modèle de Langmuir.

III.2.1.8 Modèle Cinétique

III.2.1.8.a Modèle 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:

$$\ln(q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t$$

III.12

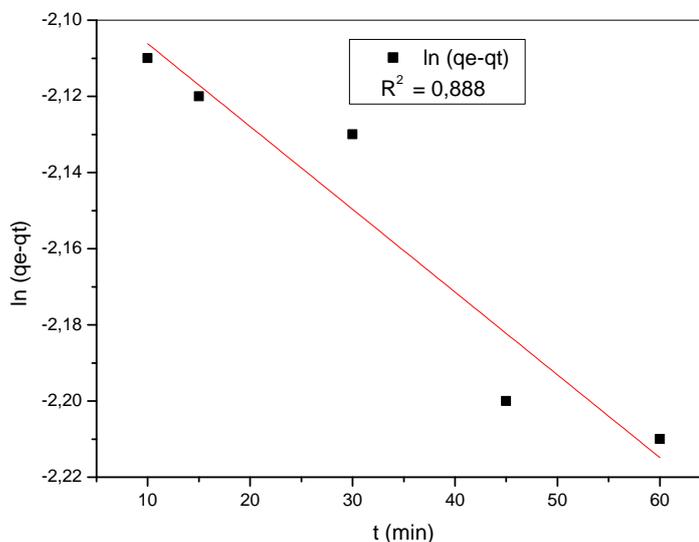


Figure III.36 : Linéarisation du pseudo premier ordre

La courbe $\ln(q_e - qt)$ en fonction du temps d'agitation est représentée dans la figure III.36 est une droite de coefficient de corrélation 0,888

III.2.1.8.b Modèle du pseudo second ordre

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{q_e 2.K} + \frac{t}{qt} \quad \text{III.13}$$

La courbe de t/qt en fonction de t est présentée dans la figure III.36

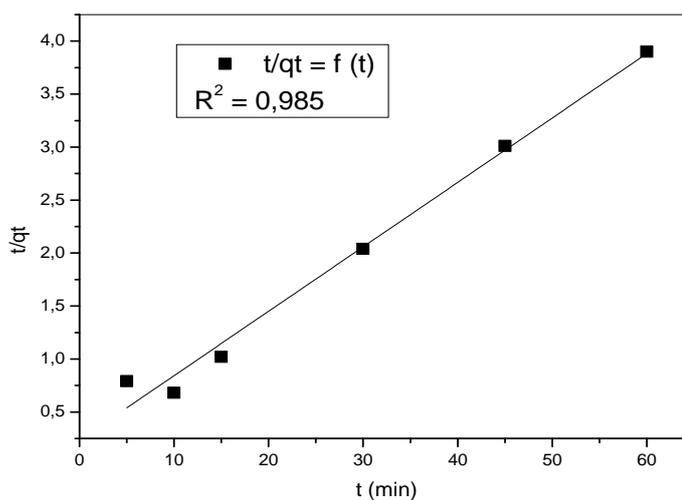


Figure III.37 : Linéarisation du pseudo second ordre

La Figure III.37 indique que les résultats expérimentaux obtenus suivent parfaitement la variation linéaire donnée par l'équation représentative d'une cinétique de pseudo second ordre avec un coefficient de corrélation 0.985.

Conclusion Générale

CONCLUSION GENERALE ET PERSPECTIVES

Ce travail avait pour objectif une contribution à l'étude de l'élimination des ions d'aluminium et d'un colorant basique *violet de gentiane* susceptible d'être présent dans les eaux usées.

Ainsi, notre travail comporte deux volets. Le premier s'est axé sur la synthèse et la caractérisation d'HDL et le greffé a un acide phosphonique. Tandis que, dans le deuxième volet nous sommes intéressés à l'adsorption des ions Al(III) et un colorants du sur ces deux matériaux.

- Nous avons synthétisé Ni-Al-NO₃, et greffe a l'acide aminododecylphosphonique

Pour l'extraction de l'Al avec l'HDL nu on a un rendement très élevés de 98% a un temps de 5 min et de température de 25C et qu'il va diminuer dans 3 heures. Tandis que pour l'HDL greffe on a un rendement de 81% mais avec une stabilisation pour des différents temps jusqu'à 3 heures, qui indique que l'HDL greffe est un bon extractant par apport que l'HDL nu.

Les rendements de rétention des colorants atteignent 99% et les paramètres optimaux

Sont : à T = 25°C et pH = 7 R = 91%, pour m adsorbant = 0.2g, R = 65%, pour [NaNO₃] = 0,01M le rendement est de = 49%.

Bibliographie

Références bibliographiques

1. Flink, G., Arkiv Kemi Min Geol, 1910. **3**: p. 1-166.
2. Flink, G., Z Kryst Min, 1914. **53**: p. 409-420.
3. Foshag, W.F., Proc US Nat Museum, 1920. **58**: p. 147-153.
4. Treadwell, W.D. and E. Bernasconi, Versuche zur elektrometrischen Titration von *Aluminium*
- und *Magnesiumion* nebeneinander. Helvetica Chimica Acta, 1930. **13**(4): p. 500-509.
5. Feitknecht, W., *Über die α -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle*. Helvetica Chimica Acta 1938. **21**(1): p. 766-784.
6. Feitknecht, W. and M. Gerber, *Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und basischen Doppelsalze III. Über Magnesium-Aluminiumdoppelhydroxyd*. Helvetica Chimica Acta, 1942.
25(1): p. 131-137.
7. Allmann, R., *Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion* American Mineralogist, 1968. **53**: p. 1057-1059.
8. Ross, G.J. and H. Kodama, *Properties of a synthetic magnesium-aluminum carbonate hydroxide and its relation ship to magnesium-aluminum double hydroxide, manasseite and hydrotalcite* American Mineralogist, 1967. **52**: p. 1036-1047.
9. Drits, V.A., et al., *New members of the hydrotalcite-manasseite group*. Clays and Clay Minerals, 1987. **35**: p. 401-417.
10. Marchi, A.J. and C.R. Apesteguía, *Impregnation-induced memory effect of thermally activated layered double hydroxides*. Applied Clay Science, 1998. **13**(1): p. 35-48.
11. 28. Khan, A.I. and D. O'Hare, *Intercalation chemistry of layered double hydroxides: recent developments and applications*. Journal of Materials Chemistry, 2002. **12**(11): p. 3191-3198.
12. Walter T, R., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.
13. Pérez-Ramírez, J., F. Kapteijn, and J. Moulijn, *High activity and stability of the Rh-free Co-based ex-hydrotalcite containing Pd in the catalytic decomposition of N_2O* . Catalysis Letters, 1999. **60**(3): p. 133-138.
14. Pérez-Ram rez, J., et al., *Structural promotion and stabilizing effect of Mg in the catalytic decomposition of nitrous oxide over calcined hydrotalcite-like compounds*. Applied Catalysis B: Environmental, 1999. **23**(1): p. 59-72.
15. Vichi, F.M. and O.L. Alves, *Preparation of Cd/Al layered double hydroxides and their intercalation reactions with phosphonic acids*. Journal of Materials Chemistry, 1997.**7**(8).

16. Fernández, J.M., et al., *New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(1): p. 312-318.
17. Armor, J.N., et al., *Calcined hydrotalcites for the catalytic decomposition of N₂O in simulated process streams*. Applied Catalysis B: Environmental, 1996. **7**(3-4): p. 397- 406.
18. Bellotto, M., et al., *A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry* Journal of Physical Chemistry 1996. **100**(20): p. 8527-8534.
19. Vucelic, M., W. Jones, and G.D. Moggridge, *Cation ordering in synthetic layered double hydroxides* Clays and Clay Minerals, 1997. **45**(6): p. 803-813.
20. Aissa, R., et al., *Formation and crystallographical structure of hydroxysulphate and hydroxycarbonate green rusts synthesised by coprecipitation*. Journal of Physics and Chemistry of Solids, 2006. **67**(5-6): p. 1016-1019.
21. Mullet, M., Y. Guillemin, and C. Ruby, *Oxidation and deprotonation of synthetic Fe^{II}-Fe^{III} (oxy)hydroxycarbonate Green Rust: An X-ray photoelectron study*. Journal of Solid State Chemistry, 2008. **181**(1): p. 81-89.
22. De Roy, A., *Lamellar Double Hydroxides*. Molecular crystals and liquid crystals 1998. **311**: p. 173-193.
23. Miyata, S., *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.
24. Prasanna, S.V. and P.V. Kamath, *Anion-exchange reactions of layered double hydroxides: interplay between coulombic and h-bonding interactions* Industrial and Engineering Chemistry Research, 2009. **48**(13): p. 6315-6320.
25. Hayashi, A. and H. Nakayama, *Intercalation reaction of carbonate MgAl-layered double hydroxide using alcohol as solvent*. Chemistry Letters, 2011. **40**: p. 276-278.
26. Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, *The use of glycerol intercalates in the exchange of CO₃²⁻ with SO₄²⁻, NO₃⁻ or Cl⁻ in pyroaurite-type compounds*. Clay Minerals, 1991. **26**: p. 311-327.
27. Iyi, N., H. Yamada, and T. Sasaki, *Deintercalation of carbonate ions from carbonatetype layered double hydroxides (LDHs) using acid-alcohol mixed solutions*. Applied Clay Science, 2011. **54**(2): p. 132-137.
28. Iyi, N., et al., *Deintercalation of Carbonate Ions from a Hydrotalcite-Like Compound: Enhanced Decarbonation Using Acid-Salt Mixed Solution*. Chemistry of Materials, 2004. **16**(15): p. 2926-2932.
29. Rocha, J., et al., *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ²⁷Al MAS NMR study*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(10): p. 2499-2503.
30. Pérez-Ramírez, J., S. Abelló, and N.M. van der Pers, *Memory Effect of Activated Mg-Al*

- Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction*. Chemistry - A European Journal, 2007. **13**(3): p. 870-878.
31. Klemkaite, K., et al., *Synthesis and characterization of layered double hydroxides with different cations (Mg, Co, Ni, Al), decomposition and reformation of mixed metal oxides to layered structures*. Central European Journal of Chemistry, 2011. **9**(2): p. 275-282.
 32. Perez-Ramirez, J., S. Abello, and N.M. vanderPers, *Influence of the Divalent Cation on the Thermal Activation and Reconstruction of Hydrotalcite-like Compounds*. Journal of Physical Chemistry C, 2007. **111**(9): p. 3642-3650.
 33. Clearfield, A., *Role of ion exchange in solid-state chemistry*. Chemical Reviews, 1988. **88**(1): p. 125-148.
 34. Dimotakis, E.D. and T.J. Pinnavaia, *New route to layered double hydroxides intercalated by organic anions: precursors to polyoxometalate-pillared derivatives*. Inorganic Chemistry, 1990. **29**(13): p. 2393-2394.
 35. Châtelet, L., et al., *Competition between monovalent and divalent anions for calcined and uncalcined hydrotalcite: anion exchange and adsorption sites*. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, 1996. **111**(3): p. 167-175.
 36. Constantino, V.R.L. and T.J. Pinnavaia, *Basic Properties of $Mg_{2+1-x}Al_{3+x}$ Layered Double Hydroxides Intercalated by Carbonate, Hydroxide, Chloride, and Sulfate Anions*. Inorganic Chemistry, 1995. **34**(4): p. 883-892.
 37. Lazaridis, N.K., *Sorption Removal of Anions and Cations in Single Batch Systems by Uncalcined and Calcined Mg-Al-CO₃ Hydrotalcite*. Water, Air, & Soil Pollution, 2003. **146**(1): p. 127-139.
 38. Debecker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, *Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis*. Chemistry – A European Journal, 2009. **15**(16): p. 3920-3935.
 39. Pasel, J., et al., *Transition metal oxides supported on active carbons as low temperature catalysts for the selective catalytic reduction (SCR) of NO with NH₃*. Applied Catalysis B: Environmental, 1998. **18**(3–4): p. 199-213.
 40. López Nieto, J.M., A. Dejoz, and M.I. Vazquez, *Preparation, characterization and catalytic properties of vanadium oxides supported on calcined Mg/Al-hydrotalcite*. Applied Catalysis A: General, 1995. **132**(1): p. 41-59.
 41. Dinka, P., K. Prandová, and M. Hronec, *Reaction of methanol and n-propanol over hydrotalcite-like catalysts containing vanadium oxide*. Applied Clay Science, 1998. **13**(5–6): p. 467-477.
 42. Ren, L., et al., *Some factors affecting the immobilization of penicillin G acylase on calcined layered double hydroxides*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2001. **16**(2): p. 65

43. Ren, L., et al., *Immobilization of penicillin G acylase in layered double hydroxides pillared by glutamate ions*. Journal of Molecular Catalysis B: Enzymatic, 2002. **18**(1– 3): p. 3-11.
44. Ookubo, A., K. Ooi, and H. Hayashi, *Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1992. **81**(11): p. 1139-1140.
45. Choy, J.-H., et al., *Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(22): p. 4041-4045.
46. **Alfrey A.C., Hegg A. and Craswell P.** (1980) - Metabolism and toxicity of aluminum in renal failure. *Am J Clin Nutr*, **33**, 7, 1509-1516.
47. Andreoli S.P., Bergstein J.M. and Sherrard D.J. (1984) - Aluminum intoxication from aluminum-containing phosphate binders in children with azotemia not undergoing dialysis. *N Engl J Med*, 310, 17, 1079-1084.
48. **ATSDR** (1999) - Toxicological Profiles for aluminium. Agency for Toxic Substances and Disease Registry, Atlanta, GA: U.S department of Health and Human Services, Public Health Services.
49. **Bast C.B.** (1993) - Toxicity summary for aluminum. Risk Assessment Information System. Oak Ridge, Tennessee, 16pp.
50. **Benett R.W., Persaud T.V. and Moore K.L.** (1975) - Experimental studies on the effects of aluminum on pregnancy and fetal development. *Anat Anz*, **138**, 5, 365-378.
51. **Bengtsson B.E.** (1978) - Use of a harpacticoid copepod in toxicity tests. *Mar Pollut Bull*, **9**, 9,238-241.
52. J.A. Moore, «Chimie organique moderne, travaux pratiques :. Université de Delaware – Traduit par Colette et Alain Staub. Editions HRW LTEE, Montréal, Toronto – Distributeur exclusif pour l'Europe, MASSON, 1975.
53. K. Mehdjoubi, M. Belmimouni , « Essais d'élimination d'un colorant basique en solution aqueuse synthétique par certains matériaux déchets traités». Mémoire de fin d'études DEUA Chimie, Université de Tlemcen, 2010.
54. F. Ramade, « Dictionnaire encyclopédique des pollutions ». Editions Ediscience International, Paris, 2000, 110.
55. Peters, R. H. Textile chemistry, Vol. III, The physical chemistry of dyeing, Elsevier Scientific Publishing Company, 1975
56. R. PERRIN, J. PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, 1999, M.C. Baquero, L. Giraldo, J.C. Moreno, F. Suarez-Garcia, A. Martinez-Alonso, J.M.D.Tascon: Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 70 (2003) 779-784.
57. W. J. WEBER., B. M. VANVIELT., *Ann. Arbor. Sci. Publ.*, Ann. Arbor, 1, 15, 1980.

58. [Douglas A. Skoog](#), [Donald M. West](#), [F. James Holler](#) - 1997 - Science - 996 pages
59. M. Le moniteur de l'internat. Tome 1. Toxicologie Sciences Mathématiques, Physiques et chimiques. Ed : Wolters Kluwer. 2005
60. Richard Giasson. Cours de chimie de l'université de Montréal. Spectroscopie infrarouge. <http://www.chimie.umontreal>.
61. Lafont R. Université Pierre et Marie Curie - UFR de Biologie. Méthodes physiques de séparation et d'analyse et méthodes de dosage des biomolécules C-Techniques spectroscopiques. <http://www.snv.jussieu.fr/bmedia/lafont/spectro/C1.html>
Consulte le 05.10.09
62. Masse molaire calculée d'après « [Atomic weights of the elements 2007](#) » [archive], sur www.chem.qmul.ac.uk.
63. [UNI Saarland: Skriptum zur Komplexometrie](#) [archive].
Rahn und Perren: "Xylenol orange, a fluorochrome useful in polychrome sequential labelling of calcifying tissues", in: *Stain Technol.*, 1971, 46, S. 125–129.
64. Lee et al., "Sequential labelling of microdamage in bone using chelating agents", in: *J Orthop Res*, 2000, 18, S. 322–325.
8 SC-206020 - Xylenol Orange tetrasodium salt Date de révision 11-août-2014
65. Yamaoka T, Abe M and Tsuji M., Mat. Res. Bull., 24, 1183 (1989).
66. Kanazaki. E, Solide State Ionics, 106, 279 (1988).
67. Rachid MOSTARIH. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfate: Etude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique.
Doctorat. Université Blaise Pascal. p 48. 2006
68. Rachid MOSTARIH. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires **intercalant** des anions sulfate: Etude de leur évolution structurale thermique et hygrométrique.
Doctorat. Université Blaise Pascal. p 46. 2006.

