

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



Université Dr Moulay Tahar de Saida
Faculté des sciences et de la technologie
Département de Chimie

Mémoire de Master

Spécialité : Chimie

Option : Chimie inorganique et environnement

Thème

**Etude de la sorption du Ce (III), Nitrites et vert de malachite
par des matériaux HDL suivie par spectroscopie UV/Visible**

Présenté par : Bahoussi Rawia Imane.

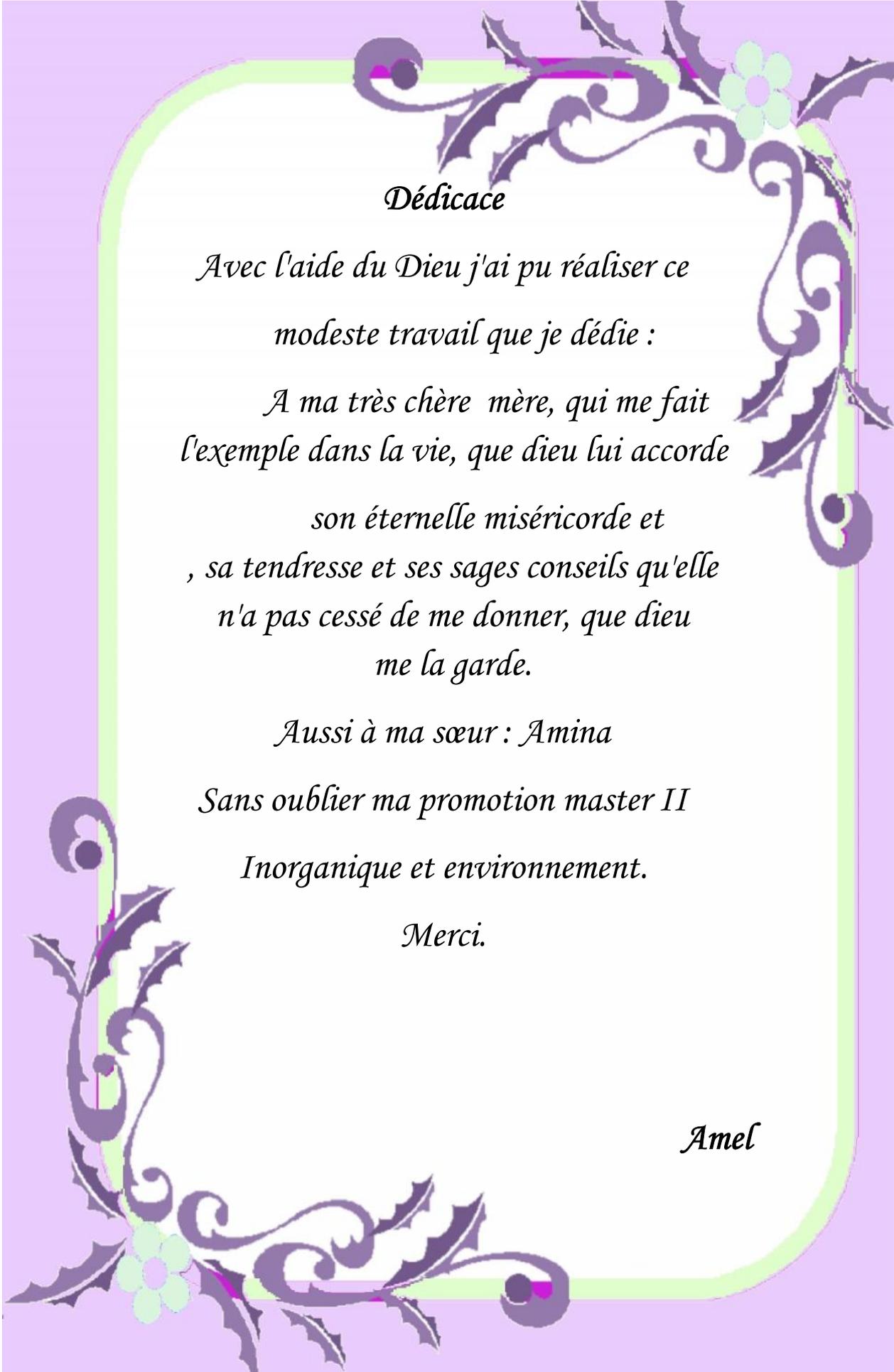
Souidi Amel.

Soutenu le : 04/07/2013

Devant le jury composé de :

Mr Hamani Houari	Président	M.C.B	U. Saida
Mr Adjdir Mahdi	Examineur	M.C.B	U. Saida
Mr Kébir Tahar	Examineur	M.C.B	U. Saida
Mr Kaid Mhamed	Rapporteur	M.C.A	U. Saida

Promotion 2012/2013



Dédicace

*Avec l'aide du Dieu j'ai pu réaliser ce
modeste travail que je dédie :*

*A ma très chère mère, qui me fait
l'exemple dans la vie, que dieu lui accorde
son éternelle miséricorde et
, sa tendresse et ses sages conseils qu'elle
n'a pas cessé de me donner, que dieu
me la garde.*

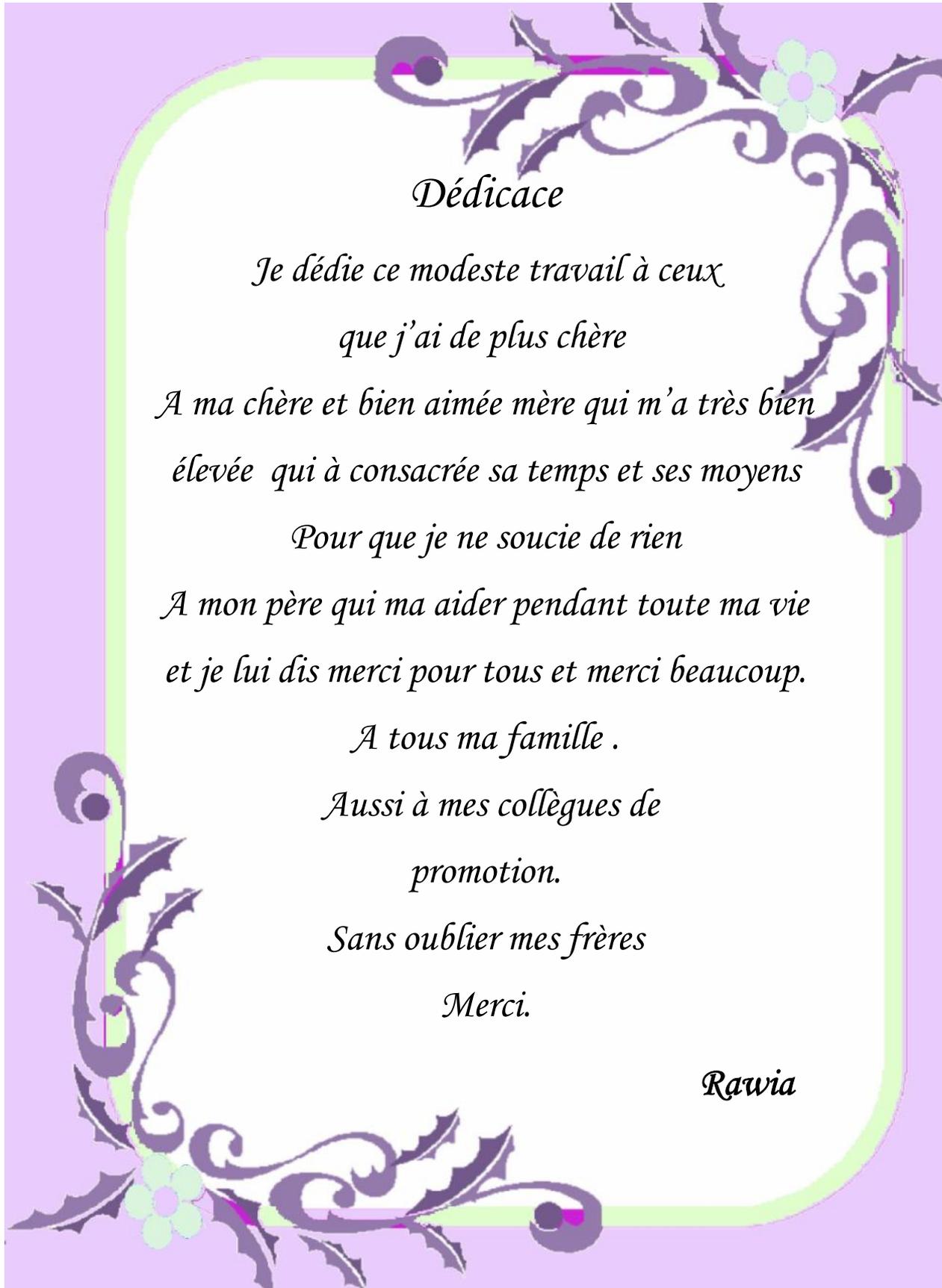
Aussi à ma sœur : Amina

Sans oublier ma promotion master II

Inorganique et environnement.

Merci.

Amel



Dédicace

*Je dédie ce modeste travail à ceux
que j'ai de plus chère*

*A ma chère et bien aimée mère qui m'a très bien
élevée qui à consacrée sa temps et ses moyens*

Pour que je ne soucie de rien

*A mon père qui ma aider pendant toute ma vie
et je lui dis merci pour tous et merci beaucoup.*

A tous ma famille .

*Aussi à mes collègues de
promotion.*

Sans oublier mes frères

Merci.

Rawia

Remerciements

Nous remercions dieu de nous avoir donnée le courage et la patience d'achever notre travail

Nous tenons fermement à remercier tous ceux qui ont contribué de près ou de loin à la réalisation de ce travail, à savoir :

Notre encadreur M^r Kaid Mhamed et M^{elle} Boulenoir Imane pour leurs Aides précieuses et leurs bienveillances durant de longs mois de travail qu'il nous a si généreusement consacré.

Nos professeurs, les membres de notre administration ainsi que les membres de notre département pour nous avoir enseignés et mis à notre disposition tout les moyens pour réussir.

Et aussi notre remerciement que toutes les personnes citées ci-dessus puissent trouver ici le témoignage de nos salutations les plus distinguées et respectueuses.

Sommaire général

Partie théorique

Introduction générale

Chapitre I : les hydroxydes doubles lamellaires

I.1	Généralité sur les matériaux lamellaires.....	1
I.2	Les hydroxydes doubles lamellaires.....	2
I.2.1	Historique de la découverte des HDL.....	2
I.2.2	Aspect structural des hydroxydes doubles lamellaires.....	2
I.3	Méthodes de synthèse.....	5
I.3.1	Coprécipitation.....	6
I.3.2	Echange anionique.....	7
I.3.3	Reconstruction.....	8
I.3.4	Traitement post-synthèse.....	8
I.4	Applications des HDL.....	9
I.4.1	Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption.....	9
I.4.2	Applications en catalyse.....	9
I.4.3	Applications dans le domaine médical.....	9
I.5	Méthodes usuelles de caractérisations des HDL.....	10
I.5.1	Diffraction des rayons X (DRX).....	10
I.5.2	Microscopie électronique à balayage (MEB).....	10
I.5.3	Spectroscopie infrarouge(IR).....	11
I.5.4	Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse.....	11
I.5.5	Résonance magnétique nucléaire (RMN).....	12
I.5.6	Mesure des surfaces spécifiques.....	12
I.6	Références bibliographiques.....	14

Chapitre II : généralités sur l'adsorption

II.1	Introduction.....	17
II.2	Généralistes sur l'adsorption.....	17
II.3	Types d'adsorption.....	18
II.3.1	Adsorption physique.....	18

II.3.2 Adsorption chimique.....	18
II.4 Mécanisme d'adsorption.....	19
II.5 Isothermes d'adsorption.....	20
II.5.1 Isotherme de Langmuir.....	20
II.5.2 Isotherme de Freundlich	22
II.5.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER).....	23
II.5.4 Isotherme de Temkin.....	24
II.6 Éléments influents l'adsorption.....	25
II.7 Les applications de l'adsorption.....	25
II.8 Conclusion.....	26
II.9 Références bibliographiques.....	27

Chapitre III : spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV- visible

III.1 Introduction.....	29
III.2 Rappels théoriques.....	29
III.3 Spectrophotométrie.....	30
III.4 Applications de la Spectroscopie UV-VISIBLE	32
III.5 Références bibliographiques.....	33

Chapitre IV : Polluants

IV.1 Cérium.....	34
IV.2 Aspect théorique du cérium.....	34
IV.2.1 Propriétés physico-chimiques.....	34
IV.2.2 Isotopes.....	34
IV.2.3 Applications.....	35
IV.2.4 Influence sur l'environnement.....	36
IV.3 Nitrite.....	37
IV.3.1 Introduction.....	37
IV.3.2 Définition.....	37
IV.3.3 Effets sur la santé.....	38
IV.3.4 Comment éliminer les nitrites de l'eau.....	38
IV.4 Vert de malachite.....	39
IV.4.1 Propriétés.....	39

IV.4.2 Utilisation.....	39
IV.4.3 Risques sanitaires.....	40
IV.5 Références bibliographiques.....	41

Partie expérimentale

Introduction.....	43
I. Réactifs et matériels utilisés.....	43
I.1 Réactifs.....	43
I.2 Matériels.....	44
II. Préparation des matériaux	45
II.1 Préparation de l'HDL Ni-Al-CO ₃	45
II.1.1 Mode opératoire.....	45
II.1.2 Caractérisation.....	45
II.2 Préparation du matériau hybride.....	45
II.2.1 Présentation de l'acide aminocyclohexylphosphonique	45
II.2.2 intercalation de l'acide aminocyclohexylphosphonique sur l'HDL.....	45
III Extraction du cérium.....	48
III.1 Méthode d'expérimentation.....	48
III.2 Cinétique d'adsorption	50
III.3 Effet de la vitesse d'agitation.....	51
III.4 Effet de la quantité du support	52
III.5 Effet du pH initial de la phase aqueuse (pHi).....	53
III.6 Effet de la concentration initiale du Ce III.....	54
III.7 Effet des ajouts.....	55
III.7.1 Effet d'ajout KNO ₃	55
III.7.2 Effet d'ajout Na ₂ SO ₄	56
III.8 Effet de la température	57
III.8.1 Etude thermodynamique.....	57
II .5 Isotherme d'adsorption.....	59
II.6 Modèle cinétique.....	60
VI. Extraction des nitrites (NO ₂ ⁻)	63
VI.1 La courbe d'étalonnage.....	63
VI.2 Détermination du temps d'équilibre.....	64

VI.3	Effet de la vitesse d'agitation.....	64
VI.4	Effet de la masse d'HDL à different vitesse.....	65
VI.5	Effet de la concentration initiale de nitrite.....	66
VI.6	Détermination des isothermes d'adsorption.....	66
V.	Extraction du vert de malachite.....	68
V.1	La courbe d'étalonnage	68
V.2	Détermination du temps d'équilibre	68
V.3	Effet de la vitesse d'agitation	69
V.4	Effet de la concentration initiale de vert de malachite.....	70
V.5	Effet de l'ajout de Na_2NO_3.....	70
V.6	Détermination des isothermes d'adsorption Vert de malachite.....	71
V.7	Validation des modèles cinétiques.....	72

Conclusion général

Abréviation

HDL : hydroxyde double lamellaire

M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations divalents et trivalents,

Aⁿ⁻ désigne l'anion interfoliaire.

$x_{\text{feuillelet}}$ la fraction molaire de trivalent dans le feuillet,

n : anion

C° : degré celsius

Å : Angstrom

K : kelvin

AEC : capacité d'échange anionique

pH : Le potentiel hydrogène

UV : ultra violet

DRX : Diffraction des rayons X

MEB : Microscopie électronique à balayage

IR :infrarouge

ATG : Analyse thermogravimétrique

RMN : Résonance magnétique nucléaire

RMN du ¹³C : Résonance magnétique nucléaire du carbone ¹³C

BET : Brunauer, Emmett et Teller

V_m : le volume de gaz adsorbé correspondant à une monocouche complète, connaissant

S_m : l'aire développée par chaque molécule

S : la surface spécifique du solide

KJ : killo joule

M : mètre

G : gramme

r : rayon atomique

U(r) : potentiel de paire

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

$(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)

b : paramètre de Langmuir.

x : nombre de grammes de substances adsorbées.

m : nombre de grammes de la substance adsorbants.

(x/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g)

K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

C_s : Concentration de saturation en (mg/l).

A : constante déterminée empiriquement.

K_0 : constante d'équilibre

Q: variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)

I_0 : une lumière d'intensité le(s) soluté(s).

I : L'intensité de la lumière transmise

A : l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde ;

c : La concentration de l'espèce absorbante(en mol.m⁻³) ;

l : la longueur du trajet optique(en m) ;

L :litre

ϵ_λ : (en $\text{mol}^{-1} \cdot \text{m}^2$) le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution.

T : transmutance

Ce : Le Cérium

NO_2^- : Nitrite

$\text{C}_{52}\text{H}_{54}\text{N}_4\text{O}_{12}$: Vert de malachite

Liste des tableaux

Partie théorique

Tableau II.1 : principales différences entre la physisorption et la chimisorption

Tableau IV.1 : Les propriétés atomiques de Ce III.

Tableau IV.2 : les propriétés physiques de Ce III.

Partie théorique

FigureI-1 : structure de la brucite $Mg(OH)_2$	3
FigureI-2 : structure d'un hydroxyde double lamellaire.....	3
Figure I-3 : Les cations pouvant être incorporés dans le feuillet brucitique (Reportés dans la littérature (losange) ; Reportés dans les brevets (triangle) ; Différence de rayon ionique supérieur à 50% par rapport à Mg^{2+} (carré) ; Différence de rayon ionique inférieure à 50% (cercle).....	4
FigureI-4 : schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.....	6
FigureI-5 : différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.....	10
FigureII.1:configurationspatialesdesdifférentes interfaces.....	19
FigureII.2:modèled'unemonocouche.....	20
Figure II.3: les différents types d'isothermes de Langmuir.....	22
FigureII.4:modèledesmulticouches.....	23
Figure III.1 : Domaines spectraux des ondes électromagnétiques.....	29
Figure III.2 : schéma énergétique des phénomènes d'absorption électronique et d'émission de radiation électromagnétique par la matière.....	30
Figure III.3 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau.....	31

Introduction générale

L'eau et l'environnement sont menacés par la pollution qu'elle soit d'origine industrielle, urbaine, ou naturelle. En effet un grand nombre de composés toxiques y sont solubles à des concentrations élevées.

Le cérium (généralement les lanthanides) est vidé dans l'environnement dans beaucoup de différents endroits, principalement par les industries de production pétrolière. Ainsi que les nitrites, connus par leur toxicité, sont d'origine diverses et l'usage des colorants synthétiques qui ne cesse de croître présentent des risques majeurs pour la santé des êtres vivants.

Ce qui nous a incités à se pencher sur l'élimination ou du moins la limitation de ces rejets par le procédé d'adsorption. Les hydroxydes doubles lamellaires (HDL), appelés aussi argiles anioniques qui s'apparentent à l'hydrotalcite naturelle $Mg_6Al_2(OH)_{16}(CO_3) \cdot 4H_2O$, possédant une grande capacité d'échange d'anions et une capacité de régénération peuvent être utilisés comme adsorbants [10,11].

Au cours de ce travail, nous nous sommes consacré à la préparation des HDLs, une partie d'un HDL intercalé par un acide alkylbisphosphonique et appliquée à l'extraction des ions Ce(III) et l'autre partie testée comme adsorbant des nitrites et d'un colorant.

Chapitre I :

Les hydroxydes doubles lamellaires

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.

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.[1]

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

- Les argiles « cationiques » : 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.
- 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 XIX^e 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 $Mg(OH)_2$. 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 (**Figure I-1**).

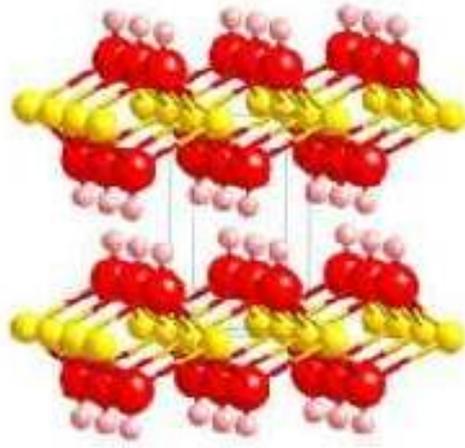
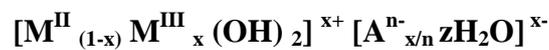


Figure I-1 : structure de la brucite $Mg(OH)_2$. [1]

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 :



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, $x_{\text{feuillet}} = n(M^{II}) / n(M^{III})$ détermine la densité de charge du feuillet, et par conséquent, la quantité de sites interfoliaires pouvant être occupée par des anions.

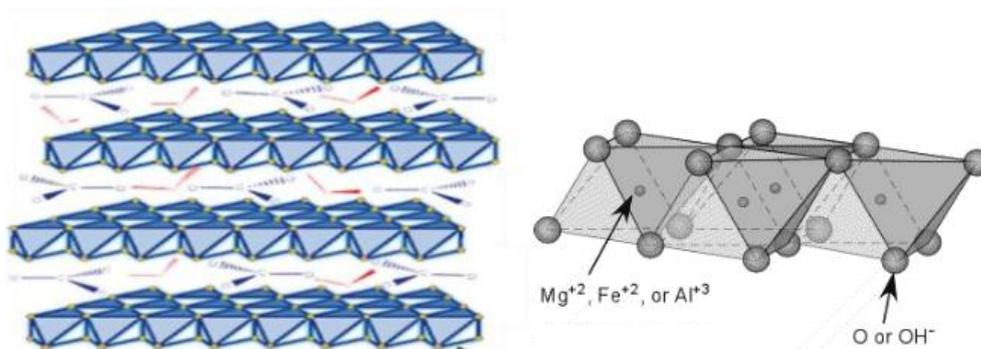


Figure I-2 : structure d'un hydroxyde double lamellaire. [1]

I.2.2.2 Le feuillet

L'intérêt certain pour les HDL réside dans la possibilité de modifier la nature du feuillet, et par 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 [9]. Ainsi, les possibilités sont nombreuses.

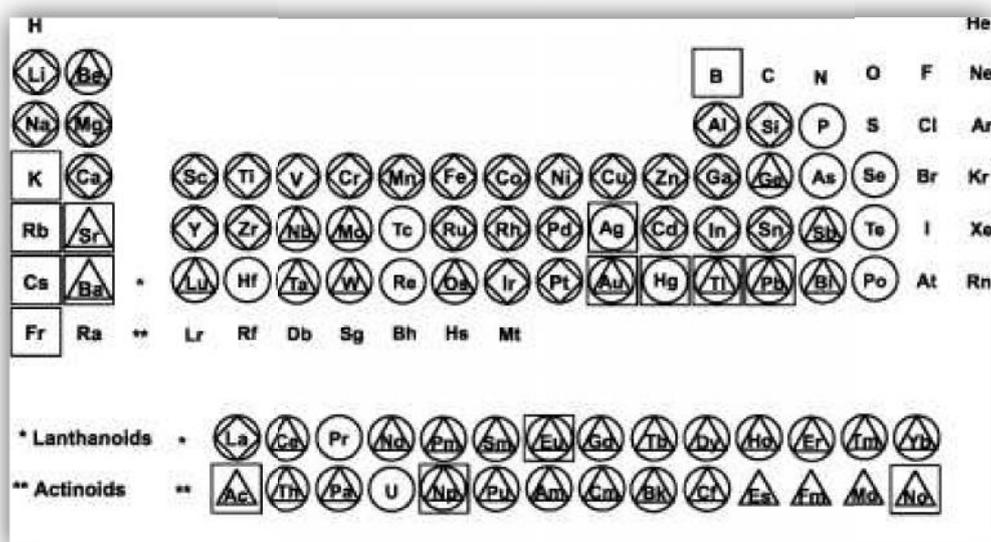


Figure I-3 : Les cations pouvant être incorporés dans le feuillet brucitique (Reportés dans la littérature (losange) ; Reportés dans les brevets (triangle) ; Différence de rayon ionique supérieur à 50% par rapport à Mg²⁺ (carré) ; Différence de rayon ionique inférieure à 50% (cercle) [10].

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 Mn²⁺ [12], Pd²⁺ [13, 14], Cd²⁺ [15], Ca²⁺, Y³⁺ [16] ou encore La³⁺ [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, Ca^{II}/Al^{III}, Rousselot et col 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'interfeuille.

Il est couramment admis que la composition stœchiométrique des HDL se situe dans la gamme $0,20 < x_{\text{feuille}} < 0,33$. Pour une charge x_{feuille} supérieure à 0,33, la présence de liaisons M–O–M est inévitable. [18, 19].

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].

Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés [20]. 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.

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**.

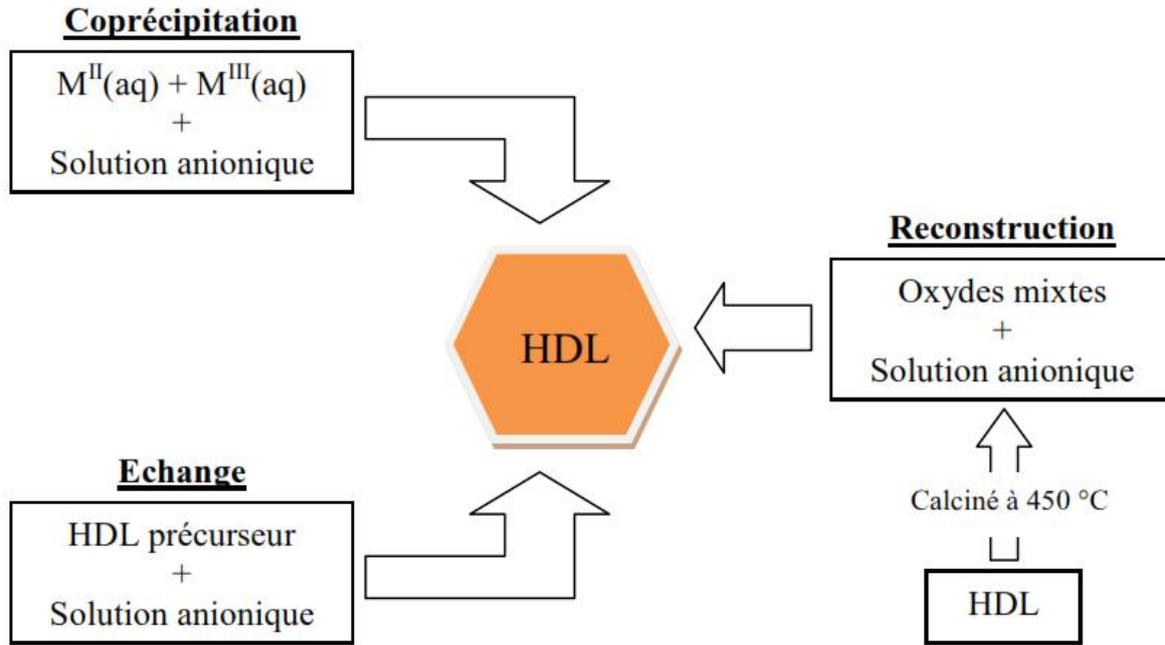


Figure I-4 : schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.

I.3.1 Coprécipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. 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,

crystallinité, ...). 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 [21]: $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. 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 anionique

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 [22].

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'expansé l'espace interfoliaire, et par conséquent, de faciliter les échanges [23,24].

- **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.
- **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.

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 [25-27].

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 [28-30].

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) [31]. Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [21]. 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.

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 m²/g), leurs propriétés basiques directement dépendantes de la nature cationique du feuillet, la dispersion homogène des métaux, etc. [32] 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 NH₃ [33], la déshydrogénation oxydante du n-butane [34] ou encore la synthèse d'isobutyraldéhyde à partir de méthanol et de n-propanol [35].

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 permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques [36].

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 stœchiométrie du feuillet ainsi que de l'interaction anion-feuillet [37].

I.5 Méthodes usuelles de caractérisations des HDL

Dans le cas des composés HDL, diverses techniques de caractérisation peuvent être utilisées (**Figure I-5**). Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets ou sur l'espace interlamellaire, et plus rarement sur les interactions qui existent entre les deux [38].

I.5.1 Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet. Néanmoins, ces matériaux étant la plupart du temps faiblement cristallisés, les pics de diffraction sont larges et asymétriques, et ne permettent pas une indexation des diagrammes.

I.5.2 Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une autre technique assez couramment utilisée. Elle permet d'obtenir des informations sur la texture des grains, celle-ci étant importante en vue d'application des matériaux en catalyse.

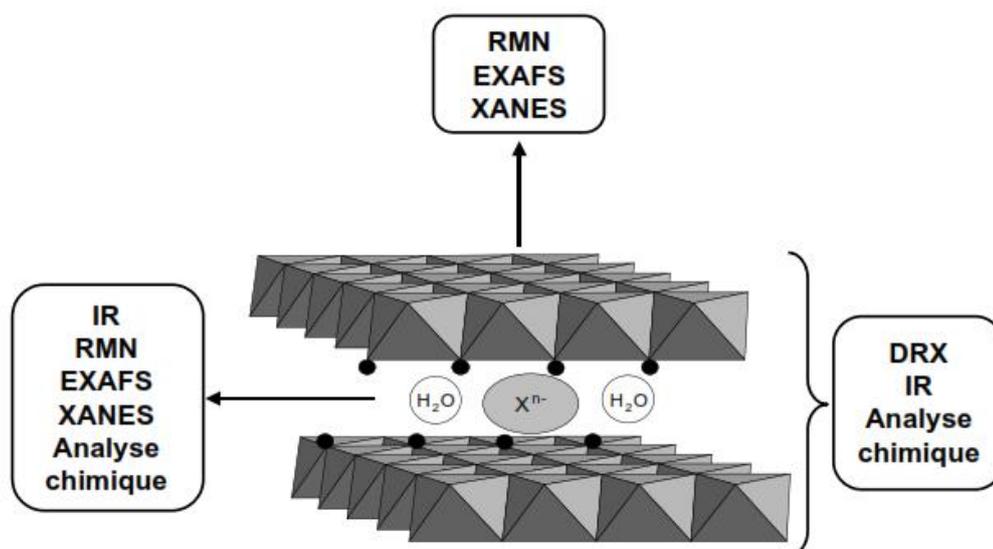


Figure I-5 : différentes techniques utilisées pour la caractérisation des HDL.[38]

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace interlamellaire ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice. Ces dernières sont visibles via les petites variations de nombre d'onde entre l'anion libre et l'anion dans l'espace interfeuillelet. De plus, cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonate indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} .

I.5.3 Analyse thermogravimétrique et spectrométrie de masse

L'analyse thermogravimétrique (ATG) consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon soumis à un traitement thermique. Une thermobalance permet de suivre cette variation en continu, en fonction d'une montée en température programmée. Pour de telles analyses, la vitesse de montée en température reste constante dans le domaine de température étudiée. La courbe thermogravimétrique représente ainsi l'évolution de la masse de l'échantillon en fonction de température.

De plus, l'ATG peut être couplée à un spectromètre de masse, afin d'avoir des renseignements sur les produits issus de la décomposition thermique du matériau. Pour la spectrométrie de masse, cela consiste à amener un capillaire à proximité de l'échantillon, ce dernier étant dans le four de l'ATG. En même temps que s'effectue la décomposition chimique du matériau, les gaz sont introduits dans le spectromètre, ionisés, fractionnés et séparés au moyen de combinaisons variées de champs électriques et magnétiques en fonction de leur rapport masse/charge (par exemple H_2O , OH , H_2 , CO_2 ...).

L'étude couplée ATG / spectrométrie de masse permet d'obtenir des informations sur le mécanisme de destruction des HDL et donc de connaître l'évolution thermique des matériaux, en vue d'une utilisation en catalyse par exemple. Elle permet également d'avoir une approche de stabilité des feuillettes.

I.5.4 Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Dans la littérature, cette technique est décrite comme permettant de caractériser l'environnement des métaux constituant les feuillettes. Elle peut être également utilisée pour caractériser l'espèce intercalée, spécialement lorsque celle-ci est organique, à l'aide de la RMN du ^{13}C [38]. De manière générale, peu de modifications du spectre de RMN sont observées entre l'anion libre et l'anion intercalé. Toutefois, cette technique s'est avérée

excellente pour caractériser les phénomènes couplés de polycondensation / greffage mis en jeu lors de l'obtention des HDL ou lors de traitements thermiques [39].

I.5.5 Mesure des surfaces spécifiques

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

Le principe physique, universellement reconnu pour la détermination de l'aire massique, est basé sur l'adsorption de gaz à basse température (77 K). Il permet :

- une mesure sans modification de la texture géométrique de l'échantillon,
- la détermination de l'aire de la totalité de la surface des particules de poudre, y compris la surface des pores ouverts ou criques en cul-de-sac, accessible aux molécules de gaz extérieures.

Ce phénomène d'adsorption s'effectue grâce à des forces dites faibles (forces de Van Der Waals) à la surface du solide.

La méthode généralement adoptée, connue sous le sigle BET, utilisant l'adsorption physique (ou physisorption) de gaz à basse température est fondée sur les travaux de Brunauer, Emmett et Teller (1938).

Le calcul de la surface spécifique se base sur le traitement analytique de l'isotherme d'adsorption déterminé expérimentalement ; il est en effet possible de mesurer le volume de gaz V_m adsorbé correspondant à une monocouche complète, puis, connaissant l'aire développée par chaque molécule (S_m), de calculer l'aire de cette couche, donc la surface spécifique (S) du solide.

$$S \text{ (en m}^2\cdot\text{g}^{-1}\text{)} = [(6,02310^{23} \times V_m / 22214) \times S_m] / \text{masse de l'échantillon}$$

Les valeurs de l'aire d'une molécule de gaz sont connues. Ainsi, la molécule d'azote est caractérisée par une surface de 16,2 , celle du Krypton de 20,2 et celle de l'argon de 16,6 , pour ne citer que les plus courantes. [40]

I.6 Références bibliographiques

- [1] Brian GREGOIRE. Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires : Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire. Thèse de doctorat 2012.
- [2] Flink, G, Arkiv Kemi Min Geol, 1910. **3**: p. 1-166.
- [3] Flink, G, Z Kryst Min, 1914. **53**: p. 409-420.
- [4] Foshag, W.F, Proc US Nat Museum, 1920. **58**: p. 147-153.
- [5] Treadwell, W.D. and E. Bernasconi, *Versuche zur elektrometrischen Titration von Aluminium- und Magnesiumion nebeneinander*. Helvetica Chimica Acta, 1930. **13**(4): p. 500-509.
- [6] Feitknecht, W, *Über die -Form der Hydroxyde zweiwertiger Metalle*. Helvetica Chimica Acta, 1938. **21**(1): p. 766-784.
- [7] 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.
- [8] Allmann, R., *Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetrahydrate: A discussion* American Mineralogist, 1968. **53**: p. 1057-1059.
- [9] 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.
- [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] Bravo-Suárez, J.J., E.A. Páez-Mozo, and S.T. Oyama, *Review of the synthesis of layered double hydroxides: a thermodynamic approach*. Química Nova, 2004. **27**: p.601-614.
- [12] 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.

[13] Walter T, R., *Synthesis of anionic clay minerals (mixed metal hydroxides, hydrotalcite)*. Solid State Ionics, 1986. **22**(1): p. 135-141.

[14] 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 N₂O*. Catalysis Letters, 1999. **60**(3): p. 133-138.

[15] Pérez-Ramírez, 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.

[16] 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).

[17] Fernández, J.M, et al. *New Hydrotalcite-like Compounds Containing Yttrium*. Chemistry of Materials, 1997. **9**(1): p. 312-318.

[18] 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.

[19] Bellotto, M., et al., *A reexamination of hydrotalcite crystal chemistry* Journal of Physical Chemistry 1996. **100**(20): p. 8527-8534.

[20] 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.

[21] De Roy, A., *Lamellar Double Hydroxides*. Molecular crystals and liquid crystals 1998.**311**: p. 173-193.

[22] Miyata, S., *Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds*. Clays and Clay Minerals, 1983. **31**(4): p. 305-311.

[23] 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.

[24] Hayashi, A. and H. Nakayama, *Intercalation reaction of carbonate MgAl-layered*

- double hydroxide using alcohol as solvent*. Chemistry Letters, 2011. **40**: p. 276-278.
- [25] Hansen, H.C.B. and R.M. Taylor, *The use of glycerol intercalates in the exchange of CO_3^{2-} with SO_4^{2-} , NO_3^- or Cl^- in pyroaurite-type compounds*. Clay Minerals, 1991. **26**: p. 311-327.
- [26] Rocha, J., et al., *Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study*. Journal of Materials Chemistry, 1999. **9**(10): p. 2499-2503.
- [27] Stanimirova, T. and V. Balek, *Characterization of layered double hydroxide Mg-Al- CO_3 prepared by re-hydration of Mg-Al mixed oxide* Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2008. **94**(2): p. 477-481.
- [28] 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.
- [29] 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.
- [30] Géraud, E, et al. *Three dimensionally ordered macroporous layered double hydroxides: Preparation by templated impregnation/coprecipitation and pattern stability upon calcination* Chemistry of Materials, 2008. **20**(3): p. 1116-1125.
- [31] 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.
- [32] Clearfield, A., *Role of ion exchange in solid-state chemistry*. Chemical Reviews, 1988. **88**(1): p. 125-148.
- [33] 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.
- [34] 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.

[35] 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.

[36] 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.

[37] Ookubo, A. K. Ooi, and H. Hayashi, *Hydrotalcites as potential adsorbents of intestinal phosphate*. Journal of Pharmaceutical Sciences, 1992. **81**(11): p. 1139-1140.

[38] Choy, J.H, et al. *Inorganic Layered Double Hydroxides as Nonviral Vectors*. Angewandte Chemie International Edition, 2000. **39**(22): p. 4041-4045.

[39] V. Prevot, Thesis, University of Blaise Pascal (1999). (1997) 1231.

[40] M. Ménétrier, K. S. Han, L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, *Inorg. Chem.* 36 (1997) 2441.

[41] G. Aminoff and B. Broomè, *Kungl. Sven. Vetensk. Handl.* 9, 3, n° 5 (1930) 23.

Chapitre II :

Généralités sur l'adsorption

II.1 Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre, nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption.

II.2 Généralités sur l'adsorption

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KAYSER, en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une absorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse [1].

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité.

L'adsorption est la fixation des molécules dissoutes par la phase solide. Cette fixation est due à l'établissement de liaisons secondaires de surface entre l'adsorbant et la molécule adsorbée : liaison dipôle-ion, ou dipôle-dipôle ou liaison de Van Der Waals [2].

Dans le domaine de traitement des eaux, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent à l'état de traces [3]. Les composés adsorbables sont donc en très faible concentration lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint [4].

L'adsorption est parfois différenciée en adsorption physique et adsorption chimique. Dans l'adsorption physique, les forces de Van Der Waals agissent entre le composé adsorbé et l'adsorbant. Ce processus dégage une chaleur entre 8 et 21 KJ/mole. En chimisorption, un lien chimique s'établit entre la substance adsorbée et l'adsorbant ; des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 KJ/mole.

L'équilibre d'adsorption, entre adsorbant et adsorbât, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont le pH, la porosité, la température, la concentration, la nature de l'adsorbant (composition, structure, porosité et état granulométrique) et la nature de l'adsorbât [5].

II.3 Types d'adsorption

II.3.1 Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les substances adsorbées. Elle repose sur le potentiel de paire $U(r)$, décrivant l'énergie potentielle de deux particules, identique ou non. Ce potentiel est relié aux forces intermoléculaires, ces forces mises en jeu se résument en :

- *forces de dispersion de London*, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés, ces forces (énergies) varient en $1/r^6$.
- *forces de Keesom*, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et qui varient également en $1/r^6$.
- *forces d'induction de Debye*, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent, elles varient aussi en $1/r^6$.
- *forces de répulsion*, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules. Ces forces agissent à courtes distances.

II.3.2 Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec le gaz adsorbé. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat. Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons : (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ; (b) soit une liaison covalente.

Le tableau (II.1) permet une comparaison rapide entre les deux phénomènes.

Tableau II.1 : principales différences entre la physisorption et la chimisorption [1, 6, 7].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Température du Processus	Relativement basse	Plus élevée
Liaison entre liquide et solide	Physique, type Van Der Waals	Chimique, type covalent plus caractère ionique
Effet à distance	Adsorption en plusieurs couches possible	Adsorption en mono-couche
Energie	Faible	Plus élevée
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Très rapide	Très lente

II.4 Mécanisme d'adsorption

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle des liquides et elles sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface : on dit qu'elles s'adsorbent.

La force qui retient une molécule adsorbée dépend de la configuration spatiale de l'interface [8,9].

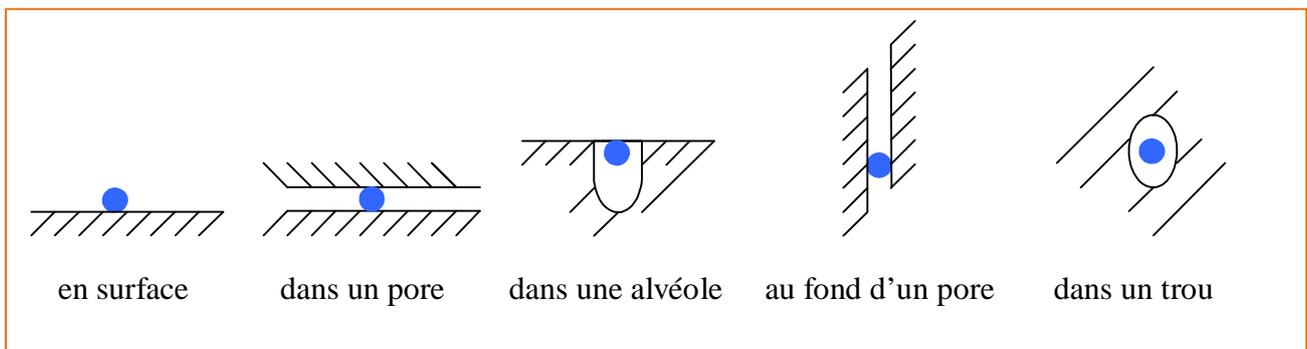


Figure II.1 : Configuration spatiale des différentes interfaces.

II.5 Isothermes d'adsorption

La capacité des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constitue le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant, pour pouvoir concevoir et dimensionner les procédés d'adsorption. Les quantités adsorbées à l'équilibre sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée [10].

On peut classer les équations d'adsorption en mode statique, selon leur ordre chronologique d'apparition et également par ordre de complexité théorique et mathématique, comme suit : l'équation de Langmuir, Freundlich et BET (Brunauer, Emmett et Teller). Par la suite d'autres équations ont été développées [11].

II.5.1 Isotherme de Langmuir

L'isotherme de Langmuir est proposée en 1918. C'est un modèle simple et largement utilisé. L'équation de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [1] :

- On admet que seule une couche monomoléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide, chaque site ne pouvant recevoir qu'une particule de gaz.
- Tous les sites sont thermodynamiquement identiques, et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées, ceci implique que la chaleur d'adsorption est indépendante du degré de recouvrement de la surface.

Tout ceci revient à dire que l'adsorption ne concerne qu'une monocouche [12].

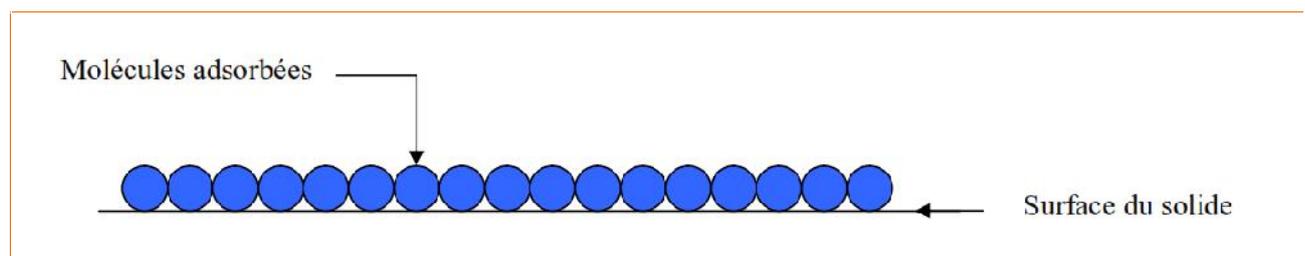


Figure II.2 : Modèle d'une monocouche.

L'équation de l'isotherme de Langmuir est la suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{b\left(\frac{x}{m_0} \cdot Ce\right)}{1+bCe} \quad (\text{II.1})$$

- C_e : concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l)
- (x/m) : quantité adsorbée à l'équilibre, en (mg/g)
- $(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g)
- b : paramètre de Langmuir.

L'équation est linéarisable de la manière suivante :

$$\frac{Ce}{\frac{X}{m}} = \frac{1}{b\left(\frac{X}{m}\right)_0} + \frac{Ce}{\left(\frac{X}{m}\right)_0} \quad (\text{II.2})$$

L'équation obtenue est une droite de pente $1 / (x/m)_0$ et d'ordonnée à l'origine $1/b (x/m)_0$; ce qui permet de déterminer deux paramètres d'équilibre de la relation : $(x/m)_0$ et b .

Ce modèle peut présenter quatre types d'isothermes liés aux divers modes de fixation du soluté sur le solide [13] :

- **Type S** : indique une adsorption verticale de molécules monofonctionnelles polaires, sur un adsorbant polaire et dans un solvant polaire.
- **Type L** : indique une adsorption à plat de molécule bifonctionnelle.
- **Type H** : ne commence pas par zéro mais à une valeur positive, indique une haute affinité. Signifie qu'aux faibles concentrations l'adsorption est totale.
- **Type C** : ligne droite croissante, signifie qu'il y a compétition entre le solvant et le soluté pour occuper les sites, avec toujours le même partage (partage constant) ; concerne des molécules flexibles pouvant pénétrer loin dans les pores pour y déplacer le solvant.

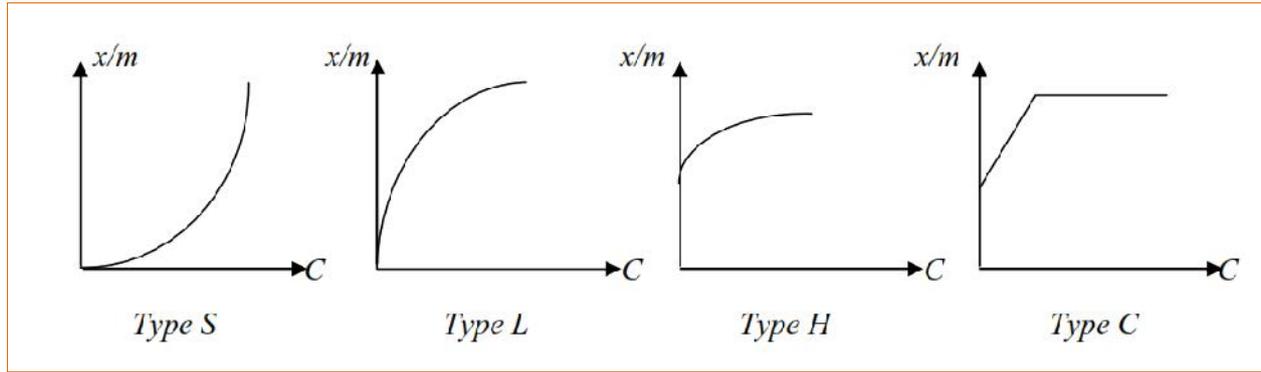


Figure II.3: Les différents types d'isothermes de Langmuir.

II.5.2 Isotherme de Freundlich

En 1926, Freundlich a établi une isotherme très satisfaisante qui peut s'appliquer avec succès à l'adsorption, mais qui a été principalement utilisée pour l'adsorption en solution [14]. Elle repose sur l'équation empirique suivante:

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{II.3})$$

Où :

- x : nombre de grammes de substances adsorbées.
- m : nombre de grammes de la substance adsorbants.
- (x/m) : quantité adsorbée par gramme de solide en (mg/g).
- C_e : concentration à l'équilibre en mg/l.
- K_F et n : paramètres de Freundlich, caractéristiques de la solution et de l'adsorbant, déterminés expérimentalement.

Cette équation peut être décrite dans sa forme logarithmique :

$$\ln x/m = \ln K_F + 1/n \ln C_e \quad (\text{II.4})$$

On obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln K_F$, d'où on tire les constantes de Freundlich K_F et n .

II.5.3 Isotherme de BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER)

L'isotherme de BET, proposée en 1938, repose sur les hypothèses suivantes:

- plusieurs couches successives de molécules peuvent être fixées sur l'adsorbant
- les sites d'adsorption sont distribués uniformément à la surface de l'adsorbant
- chaque site est indépendant des sites voisins.
- l'énergie d'adsorption retient la première couche de molécules, alors que l'énergie de condensation retient les molécules successives suivantes.

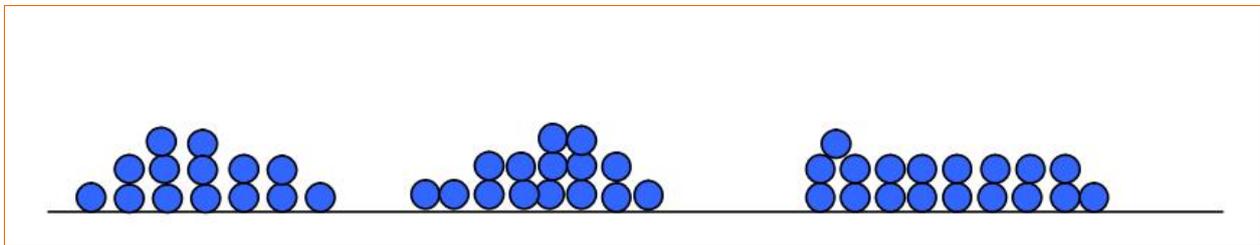


Figure II.4: Modèle des multicouches.

L'équation de l'isotherme d'adsorption de BET s'écrit:

$$\frac{C}{(C_S - C)(x/m)} = \frac{1}{A(x/m)_0} + \frac{A-1}{A(x/m)_0} \frac{C}{C_S} \quad (\text{II.5})$$

Où :

- C_S : Concentration de saturation en (mg/l).
- (x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g).
- $(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption de la monocouche, en (mg/g).
- A : constante déterminée empiriquement.

II.5.4 Isotherme de Temkin

Temkin se base 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 [15].

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

$$\theta = \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } K_0 C \quad (\text{II.6})$$

: représente le taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant, il est donné par la relation :

$$\theta = \frac{x/m}{(x/m)_0} \quad (\text{II.7})$$

Où :

- C_e : concentration à l'équilibre en (mg/l)
- K_0 : constante d'équilibre
- Q : variation de la chaleur d'adsorption (kJ/mole)
- (x/m) : quantité adsorbée, en (mg/g)
- $(x/m)_0$: capacité maximale d'adsorption, en (mg/g)

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

$$\left[\frac{x}{m} \right] = \left[\frac{x}{m} \right]_0 \frac{RT}{\Delta Q} \cdot \text{Ln } K_0 + \left[\frac{x}{m} \right]_0 \frac{RT}{\Delta Q} \text{Ln } C \quad (\text{II.8})$$

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

II.6 Éléments influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbât dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

- **Température:** l'adsorption physique est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [13].
- **Concentration :** l'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toute fois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement.
- Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait 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.
- Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé.
- **Surface spécifique :** par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbât donné [16].

II.7 Les applications de l'adsorption

Les applications de l'adsorption sont nombreuses. Nous avons déjà rappelé que le phénomène d'adsorption des substances réagissantes par un catalyseur solide joue habituellement un rôle décisif dans la catalyse hétérogène, tant en milieu gazeux qu'en solution.

De nombreux procédés industriels de purification et d'assèchement de divers gaz, ainsi que les processus de clarification et de décoloration des solutions dans la production des sucres, du glucose, des produits pétroliers. De même on peut récupérer de l'or qui se trouve dans une solution aqueuse sous forme d'un complexe de chlorure d'or III par adsorption sur une alumine, silice, kaolin.

Les phénomènes d'adsorption sont très importants pour des processus de coloration. Ainsi lorsqu'on teint la laine, il se produit d'abord une adsorption du colorant, suivie d'une réaction chimique en surface.

II.8 Conclusion

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différentes isothermes d'adsorption et exposé les différents paramètres qui peuvent influencer le procédé d'adsorption.

II.9 Références bibliographiques

- [1] C.E. CHITOUR, Chimie des surfaces, introduction à la catalyse, 2^{ème} Edition, Alger, 1981.
- [2] W.J.MASSCHELEIN, Processus unitaires du traitement de l'eau potable, Edition CEBEDOC, Liège, p.345 ,1996.
- [3] J.C. KRUTHOF et al, Drinking waters production from surface water in the 1990s, J water SRT-Aqua, vol 43, 2 47-57, 1994.
- [4] Y.RICHARD, Les traitements d'oxydation et d'adsorption pour la production d'eau, conférence université de Limoges, 1980.
- [5] F.EDLINE, L'épuration physico-chimique des eaux, théorie et technologie, Edition CEBEDOC, 2^{ème} Edition, Liège, p.252 1992.
- [6] N.SEGHAIRI, S.ACHOUR, Possibilités de rétention des matières organiques par adsorption sur bentonite, communication séminaire national d'hydraulique, vol 3, p 306-318, Biskra, Déc. 1994.
- [7] D.M. RUTHVEN, principes of adsorption and adsorption process, Ed. J. Wiley, NewYork, 1984.
- [8] K. FURU SAWA. K and Anzaic colloid and surfaces vol 63, p 111, 1992.
- [9] TECHNIQUE DE L'INGENIEUR, Traité génie des procédés, adsorption, aspect théorique J2730-4.
- [10] J. FRIPIAT, A .JELLI, J .CHAUSSIDON. Chimie physique des phénomènes de surface, application aux oxydes et silicates.
- [11] ACARR, A. MALCHARE. Non-dispersive interaction at liquid/liquid and liquid/solid interfaces, J. colloid interfaces sci, p 149- 379, 1992.
- [12] I.ZKINALY, J.DEKANY. Chem. Soc, Farady Trans 1-85, 1989.
- [13] P. LAFRANCE, M. MAZET, Représentation graphique d'une nouvelle forme linéarisée de l'équation de Langmuir, Wat. Res, vol 20, p 123-129, 1986.

[14] C.ABDELOUAHAB, H. AIT AMAR, Fixation sur des argiles bentonitiques d'ions métalliques dans les eaux résiduaires, Revue. Int, Sci de l'Eau, vol 3, p 33-40, 1987.

[15] D.LEMARCHAND et al, Etude de la rétention des substances humiques sur charbon actif, Env. Tech, 1982.

[16] D.LEMARCHAND, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques dans l'eau potable sur charbon actif, Thèse de Docteur-Ingénieur, Rennes, 1981.

Chapitre III :

Spectrophotométrie d'absorption moléculaire UV- visible

III.1 Introduction

Parmi les nombreuses méthodes instrumentales utilisées pour déterminer la concentration d'une espèce chimique en solution, les méthodes les plus courantes sont celles basées sur la mesure de l'intensité d'absorption ou d'émission (spectrophotométrie) d'un rayonnement électromagnétique par les espèces à doser. Les rayonnements les plus souvent utilisés sont l'ultraviolet (UV), la lumière visible et l'infrarouge (IR). Le domaine du visible et de l'UV a été abondamment étudié et ce depuis longtemps. Mais s'il est indispensable pour une approche expérimentale de la nature de la liaison chimique, il est pauvre en information structurale. Son emploi est de plus en plus réservé à l'analyse quantitative via la loi de Beer-Lambert.

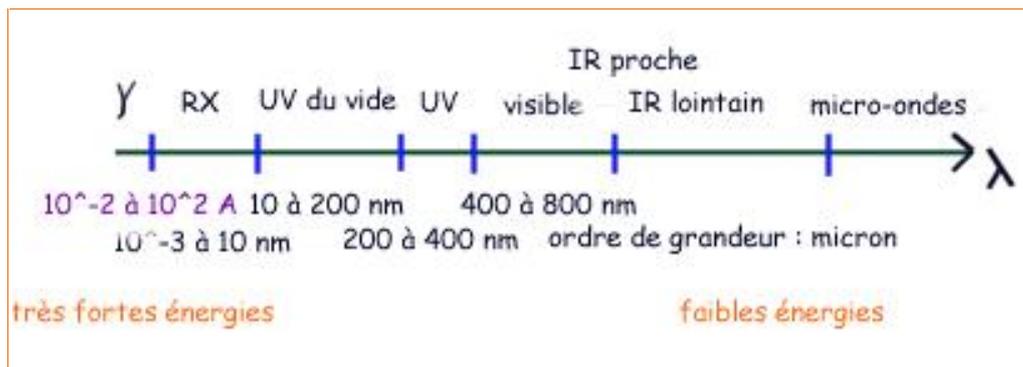


Figure III.1 : Domaines spectraux des ondes électromagnétiques.[1]

III.2 Rappels théoriques

Les méthodes spectroscopiques sont des techniques basées sur l'interaction entre un photon et un atome ou plus généralement une molécule. L'énergie du photon est absorbée par une molécule (ou un atome) se trouvant dans son état fondamental (niveau d'énergie le plus bas) et se retrouve alors dans un état excité d'énergie plus élevée. Selon l'énergie du photon, plusieurs types de processus d'excitation peuvent être engagés. La mécanique quantique nous a appris que les sauts d'énergies (passage d'un état quantique à un autre) sont quantifiés.

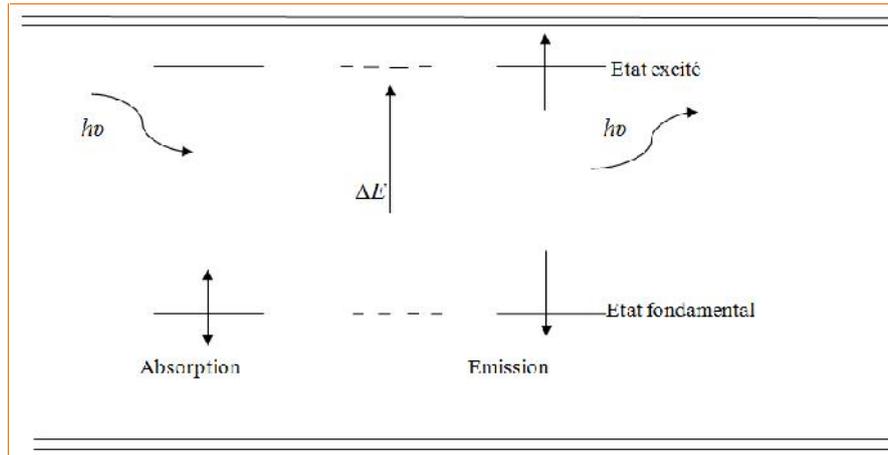


Figure III.2 : schéma énergétique des phénomènes d'absorption électronique et d'émission de radiation électromagnétique par la matière.

III.3 Spectrophotométrie

La spectrophotométrie est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'absorbance ou la densité optique d'une substance chimique donnée en solution.

III.3.1 Principe

Lorsqu'une lumière d'intensité I_0 passe à travers une solution, une partie de celle-ci est absorbée par le(s) soluté(s). L'intensité I de la lumière transmise est donc inférieure à I_0 . On définit l'absorbance de la solution comme :

$$A = \log \left(\frac{I_0}{I} \right)$$

On parle aussi de transmittance définie par la relation : $T = I / I_0$

C'est-à-dire que
$$A = - \log T$$

L'absorbance est une valeur positive, sans unité. Elle est d'autant plus grande que l'intensité transmise est faible.

La relation de Beer-Lambert décrit que, à une longueur d'onde donnée, l'absorbance d'une solution est proportionnelle à la concentration des espèces de la solution, et à la longueur du trajet optique (distance sur laquelle la lumière traverse la solution).

Alors, pour une solution limpide contenant une seule espèce absorbante :

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} l c$$

- A_{λ} est l'absorbance ou la densité optique (sans unité) de la solution pour une longueur d'onde ;
- c (en $\text{mol}\cdot\text{m}^{-3}$) est la concentration de l'espèce absorbante ;
- l (en m) est la longueur du trajet optique ;
- ϵ_{λ} (en $\text{mol}^{-1}\cdot\text{m}^2$) est le coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution. Il rend compte de la capacité de cette espèce à absorber la lumière, à la longueur d'onde .

III.3.2 Spectrophotomètre

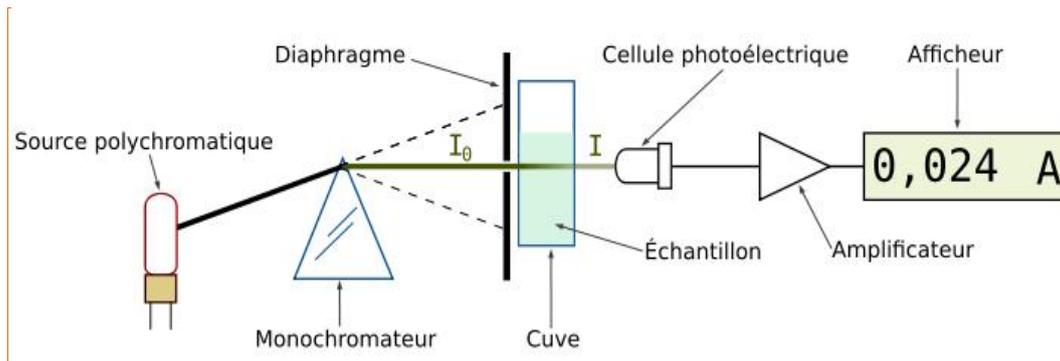


Figure III.3 : Schéma de principe du spectrophotomètre UV-visible monofaisceau.

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée. Le spectrophotomètre peut être utilisé pour mesurer de manière instantanée une absorbance à une longueur d'onde donnée, ou pour produire un spectre d'absorbance (spectrophotomètre à balayage). Dans ce dernier cas, le dispositif monochromateur décrit en un temps court l'ensemble des longueurs d'onde comprises entre deux valeurs choisies par l'opérateur.

III.3.3 Limites

Plusieurs facteurs peuvent dégrader la loi de Beer-Lambert et limiter la validité de la spectrophotométrie :

- Le domaine de mesure idéal est pour les valeurs de T situées entre 20 et 60%.
- Plusieurs aberrations optiques liées à la diffusion, la réflexion et la diffraction de la lumière peuvent fausser la mesure [2].
- Les phénomènes de fluorescence ainsi que d'autres particularités chimiques liées aux espèces absorbantes peuvent interférer.
- Plus la densité du soluté est importante, plus le faisceau de lumière incident sera réfracté avec une valeur donnée. Cette tendance est normalement infime mais devient plus prononcée avec les hautes concentrations. Ainsi, la réfraction réduit l'intensité de la lumière transmise et l'instrument indique faussement une absorbance plus élevée. Généralement, ce phénomène peut être évité en travaillant avec des concentrations inférieures à $0,01 \text{ mol.l}^{-1}$.

III.4 Applications de la Spectroscopie UV-VISIBLE

III.4.1 Analyse qualitative

Les spectres UV fournissent généralement peu de renseignements sur la structure moléculaire des composés comparés aux spectres IR. Néanmoins, on les utilise soit pour une confirmation soit pour une identification grâce aux règles empiriques.

III.4.2 Analyse quantitative

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très employée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) grâce à l'utilisation de la loi de Beer-Lambert.

Comme applications, on peut citer :

- Dosage du fer dans l'eau ou dans un médicament [3]
- Dosage des molécules actives dans une préparation pharmaceutique [4].
- Dosage du benzène dans le cyclohexane

III.5 Références bibliographiques

- [1] Agence Française de Sécurité Sanitaires et des Produits de Santé (AFSSAPS). Bonnes Pratiques de Préparations. 03.12.2007.
- [2] S. Watt, D. Antier, V. Jacques, J. Grassin. Validation et mise en place d'un nouveau programme de contrôle-qualité des cytotoxiques reconstitués en unité centralisée. Journal de Pharmacie Clinique. Volume 21, Numéro 3, 179-82, Septembre 2002
- [3] Guermazi H., Vazquez R., Guerrault-Moro MN., Brossard D., Crauste-Manciet S. Utilisation d'un nouvel appareil de d'identification et de dosage, Multispec® Microdom, pour les contrôles qualités des préparations hospitalières. Communication Congrès Hopipharm. Mai 2009.
- [4] P. Hild, F. Lagarce, P. Leynia de la Jarrige et J. Vigneron. Contrôle qualité des préparations d'anticancéreux. Atelier GERPAC Octobre 2008.

Chapitre IV :

Polluants

IV.1 Cérium

IV.1.1 Aspect théorique du cérium

Le Cérium était le premier élément des terres rares à être identifié. Il a été découvert en Suède par Jöns Jakob Berzelius et Von Wilhelm Hisinger, et indépendamment en Allemagne par Martin Heinrich Klaproth en 1803. Il a été nommé ainsi par Berzelius après la découverte de l'astéroïde Cérès deux ans avant. [1]

Le Cérium est l'élément le plus abondant des lanthanides (0.0046% de la croûte terrestre approximativement) et le plus réactif à l'exception de l'Europium. Avec un symbole "Ce" et nombre atomique 58, il a été isolé pour la première fois en 1839 par le chimiste suédois Carl Gustav Mosander et le premier préparé comme métal en 1875 par Hillebrand et Norton. [2]

Le Cérium est un métal malléable, doux, ductile de couleur fer-gris, il est très réactif et se ternit aisément dans l'air, il s'oxyde lentement dans l'eau froide et rapidement dans l'eau chaude. Il dissout dans les acides et peut se brûler quand il est chauffé ou gratté avec un couteau. [3]

IV.1.2 Propriétés physico-chimiques

Le Cérium est particulièrement intéressant à cause de sa structure électronique variable. L'énergie du niveau 4f intérieur est presque la même comme celle de l'électron de valence, et seulement des petites quantités d'énergie sont exigée pour changer l'occupation relative de ces niveaux électroniques. Cela engendre des états divalents. Par exemple, un changement du volume d'approximativement 10% se produit quand le cérium est soumis à hautes pressions ou températures basses. Il paraît que la valence change de 3 à 4 quand il est refroidi ou est comprimé. [4]

IV.1.3 Isotopes

Naturellement, le cérium est composé de 4 isotopes stables; ^{136}Ce , ^{138}Ce , ^{140}Ce , et ^{142}Ce avec ^{140}Ce qui est le plus abondant (88.48% d'abondance naturelle), ^{136}Ce et ^{142}Ce sont prédits pour être bêta double actif mais aucuns signes d'activité ont jamais été observés (pour ^{142}Ce , la limite inférieure de la période est 5×10^{16} années).

26 radio-isotopes ont été caractérisés tel que ^{144}Ce le plus durable avec une période de 284.893 jours, ^{139}Ce avec une période de 137.640 jours, et ^{141}Ce avec une demi-vie de 32.501 jours. Tous les isotopes radioactifs restants ont des demi-vies qui sont moins de 4 jours et la majorité de ceux-ci ont des demi-vies qui sont moins de 10 minutes. [5] Les principales propriétés du cérium sont regroupées dans les tableaux suivants:

Propriétés atomiques	
Nom, symbole, nombre atomique	Cérium, Ce, 58
Série	Lanthanides
Période, bloc	6, f
Densité, dureté	6689 kg/m ³ , 2.5
Apparence	Blanc argenté
Masse molaire	140.116 gr/mole
Rayon atomique	185 pm
Configuration électronique	[Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s ¹
Etats d'oxydation	3,4

Propriétés physiques	
Etat de matière	Solide
Point de fusion	1071 k
Point d'ébullition	3699 k
Enthalpie de vaporisation	414 kJ/mol
Enthalpie de fusion	5.46 kJ/mol

Tableau -IV.1- : Les principales propriétés du cérium.

IV.1.4 Applications [9, 10, 11,12]

Dans la métallurgie:

- Le cérium est employé en faisant des alliages d'aluminium et quelques aciers et fers.

- L'ajout du cérium aux fontes s'oppose à la graphitisation et produit une fonte malléable.
- Le cérium est employé en acier inoxydable comme agent de précipitation durcissant
- L'oxyde de cérium est en grande partie utilisé dans l'industrie du verre comme abrasif de polissage, comme composant et comme agent de décolorisation. L'oxyde de cérium tient compte de l'absorption sélective de la lumière UV en verre.
- Les composés du Cérium (III) et cérium (IV) ont des utilisations comme catalyseurs dans les synthèses organiques.

IV.1.5 Influence sur l'environnement

Le cérium est vidé dans l'environnement dans beaucoup de différents endroits, principalement par les industries de production pétrolière. [6] Le cérium s'accumulera graduellement dans les sols et les sources d'eau et ceci amène par la suite à des fortes augmentations de la concentration dans le corps chez l'homme et les animaux et ainsi les particules de sol. [7]

Le cérium peut endommager les membranes de cellules chez les animaux injectés avec de grandes doses de cérium ce qui a plusieurs influences négatives sur la reproduction et sur les fonctions du système nerveux et dans plusieurs cas cause la mort en raison de l'effondrement cardio-vasculaire. [8]

IV.2 Nitrite

IV.2.1 Introduction

L'eau est une ressource menacée par la pollution qu'elle soit d'origine industrielle, urbaine, ou naturelle. En effet un grand nombre de composés toxiques y sont solubles à des concentrations élevées. Il est important de noter qu'au cours des 30 dernières années la pollution des eaux de surface causée par les rejets industriels de substances toxiques ont diminué de 70%. Cette diminution résulte du développement de technologies moins polluantes et de l'application de règles plus strictes [13].

Les nitrites sont des composés naturellement présents dans l'environnement, ils résultent de la nitrification de l'ion ammonium, qui est oxydé en nitrite par les bactéries du genre *Nitrosomonas*. [14] Ces dernières décennies l'activité humaine a bouleversée la biodisponibilité de l'azote notamment par l'élevage intensif et l'utilisation massive d'engrais azotés (essentiellement nitrate d'ammonium), en effet seul 25 à 30% de l'azote utilisé pour l'agriculture est assimilé par les plantes, le reste par lessivage des sols, se retrouve dans les eaux de surfaces ou souterraines et engendre une forme de pollution [15].

IV.2.2 Définition

Le nitrite est le radical univalent NO_2^- ou un composé le contenant, comme un sel ou un ester de l'acide nitreux.

IV.2.3 Description

Nom Chimique	Nitrite
Formule Moléculaire	NO_2^-
Poids Moléculaire	46 g/mol

Tableau –IV.2 .1-: description du nitrite.

IV.2.4 Effets sur la santé

Lorsque les nitrites entrent dans le courant sanguin, il réagit avec l'hémoglobine et forme un composant appelé méthémoglobine. Ce composé réduit la capacité sanguine pour transporter l'oxygène. Le niveau d'oxygène diminue, et les bébés montrent des signes de la maladie appelée méthémoglobinémie, également connu sous le nom de maladie du "bébé bleu". [16]

Les symptômes les plus manifestes de la méthémoglobinémie sont l'apparition de nuances bleues sur la peau, particulièrement autour des yeux et de la bouche. Si elle est découverte rapidement, cette maladie peut être traitée avec succès par une injection de bleu de méthylène, qui recharge la méthémoglobine et hémoglobine. L'affection peut devenir extrêmement sérieuse si elle n'est pas traitée: la mort arrive lorsque 70 pour cent de l'hémoglobine du corps a été converti en méthémoglobine.

Pouvoir cancérigène : le nitrite est facilement absorbé dans l'estomac et peut réagir avec les composés nitrosables, comme les amides et les amines pour former des nitrosamines. Ces composés de N-nitrosés sont de puissants cancérigènes chez l'animal. [17]

Chez l'homme, de nombreuses études ont recherché d'éventuelles corrélations entre le taux de nitrites dans l'eau de boisson et la survenue de cancer, digestifs essentiellement. Leurs résultats ne permettent pas de conclusions définitives. [18]

IV.2.5 Comment éliminer les nitrites de l'eau

Une solution simple pour éliminer les nitrites de l'eau est de les oxyder en nitrates (comme nous avons dit précédemment, les nitrates sont beaucoup moins toxiques que les nitrites). Ceci peut être effectué par une injection d'ozone dans l'eau. L'ozone est un composant chimique très oxydant qui oxydera tous les nitrites en nitrates, éliminant ainsi la toxicité causée par les nitrites. [19]

IV.3 Vert de malachite

Le **vert de malachite** (ou vert d'aniline, ou vert de diamant B) est un produit chimique toxique principalement connu pour ses qualités de colorant bleu-vert. Le nom de « Vert de Malachite » provient du nom d'un carbonate minéral : la Malachite

IV.3.1 Propriétés

La solution aqueuse du vert Malachite a un goût légèrement amer. Une caractéristique intéressante du vert Malachite est sa propriété d'indicateur coloré de pH en chimie (Il possède deux zones de virages, une en milieu très acide et une en milieu très basique). Le tableau suivant présente quelques propriétés.

Données physiques et chimiques	
Formule chimique	$C_{46}H_{50}N_4 * 2 C_2HO_4 * C_2H_2O_4$
Masse molaire	927.01 g/mol
Etat physique	poudre cristallin
Point de fusion [°C]	163-164
Solubilité dans l'eau	40 g/l (24 °C)

Tableau –IV.3.1-: description du nitrite.

IV.3.2 Utilisation

Outre comme colorant, en tant que toxique à large spectre, il a aussi été employé comme pesticide antiparasitaire, comme fongicide contre les infections fongiques de certains animaux et comme bactéricide pour le traitement d'infections bactériennes (des poissons et des œufs de poisson en pisciculture notamment).[20]

IV.3.3 Risques sanitaires

En 1992 il a été démontré au Canada que ce produit présente un risque sanitaire significatif pour les humains qui ont mangé des poissons contenant du vert de Malachite et le composé a été répertorié en classe II.[21]

Il s'est avéré que la molécule était toxique pour les cellules humaines et qu'il existait une possibilité qu'elle soit la cause de la formation de tumeurs du foie. Cependant, en raison de sa facilité de préparation et du faible coût de sa synthèse, il est encore employé dans certains pays avec des lois moins restrictives ne concernant pas l'aquaculture.

IV.4 Références bibliographiques

- [1] P. Kafarski, B. Lejczak, *Curr. Med. Chem. Anti-Cancer Agents* 1, 2001.
- [2] I.A. Natchev, *Liebigs Ann. Chem.* 9, 1988.
- [3] L. Maier, H. Sporri, *Phosphorus, Sulfur Silicon Relat. Elem.* 61 .1991.
- [4] Emilia D. Naydenova , Petar T. Todorov , Margarita N. Topashka-Ancheva,Georgi Ts. Momekov , Tsvetelina Z. Yordanova , Spiro M. Konstantinov,Kolio D. Troev, Novel N-(phosphonomethyl) glycine derivatives: Design, characterization and biological activity,science direct,august 2007.
- [5] V. K. Ahluwalia, M. Kidwai, *New Trends in Green Chemistry*, illustrated 2004.
- [6] André Loupy, *Microwaves in Organic Synthesis*, Wiley-VCH 2006.
- [7] Dariusz Bogdal and Jan Pielichowski microwave assisted synthesis, crosslinking, and processing of polymeric materials, Department Chemistry and Technology,Politechnika Krakowska, Poland no date.
- [8] *Better Pharmaceutical Chemistries with Microwave Synthesis*, J Doug Ferguson, Division Manager, Life Sciences Business Unit at CEM Corporation no date.
- [9] Manoj Gupta, Eugene Wong Wai Leong, Wai Leong Wong, *Microwaves and Metals*, illustrated, Wiley-Interscience publication 2007.
- [10] V. K. Ahluwalia, M. Kidwai, *New Trends in Green Chemistry*, illustrated, Springer publication 2004.
- [11] Dariusz Bogdal, Marcin lukasiewicz, *Microwave-Assisted Oxidation of Alcohols Using Aqueous Hydrogen Peroxide*, Synlett 2000.
- [12] *Microwave Synthesis Conditions*,materials research laboratory, univ of California.
- [13] Raquel B.R. Mesquita, Antonio O.S.S. Rangel, *A review on sequential injection methods for water analysis*, 2009.

[14] Groupe scientifique sur l'eau (2003), *Nitrates/Nitrites*, Dans *Fiches synthèses sur l'eau potable et la santé humaine*, Institut national de santé publique du Québec, 12 p.2003

[15] R. Ribeiro Mesquita, M. T. Soares O Barbosa Ferreira et al. Development of a sequential injection system for the determination of nitrite and nitrate in waters with different salinity: Application to estuaries in NW Portugal, 2009.

[16] L'hirondel, J. (1993), Les méthémoglobinémies du nourrisson. Données nouvelles, *Cahiers de nutrition et de diététique*, 28, 35-40.1993

[17] National Toxicology Program (2001), *NTP technical report on the toxicology and carcinogenesis studies of sodium nitrite (CAS No. 7632-00-0) in F344/N rats and B6C3F1 mice (drinking water studies)*, U.S. Department of Health and Human services, Public Health Service, National Institutes of Health, 14 p.2001

[18] Kyrtopoulos, S. A., Pignatelli, B., Karkanias, G., Golematis, B. et Esteve, J. (1991), Studies in gastric carcinogenesis. V. The effects of ascorbic acid on N-nitroso compound formation in human gastric juice *in vivo* and *in vitro*, *Carcinogenesis*, 12(8), 1371-1376.1991

[19] Santé Canada, *Questions et réponses sur les dispositifs de traitement de l'eau de consommation*, Mai 2003.

[20] Sabine Chierici, Fascicules de TP de chimie organique de l'UE CHI232 "Chimie expérimentale", UJF, 2006

[21] DGCCRF (ministère de l'agriculture), Bilan 2010 des plans de surveillance et de contrôle mis en œuvre par la DGAL [archive] . 2010.

Partie expérimental

INTRODUCTION

Ce travail comporte trois parties :

-Synthèse d'un hydroxyde double lamellaire de type takovite $[\text{Ni}_6\text{Al}_2(\text{CO}_3, \text{OH})(\text{OH})_{16}4\text{H}_2\text{O}]$ par coprécipitation directe est l'intercalé par un acide phosphonique.

-Caractérisation de ce matériaux lamellaire par :

❖ Spectroscopie Infrarouge

-L'étude de la sorption de différent polluant à partir d'une solution aqueuse par l'HDL suivie d'une spectrophotométrie UV /visible.

Plusieurs tests d'adsorption ont été réalisés pour étudier les effets des paramètres suivants sur la sorption du polluant :

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

I. Réactifs et matériels utilisés

I.1 Réactifs

Les réactifs utilisés dans les différentes étapes de cette étude sont :

HDL	
Réactifs utilisés	Fournisseur
$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	Riedel De Haen
$\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	Panreac
Na_2CO_3	Riedel De Haen

Cérium (CeIII)	
Réactifs utilisés	Fournisseur
Ce (NO ₃) ₃	Biochem
ArsenazoIII	
CH ₃ COONa	Riedel De Haen
CH ₃ COOH	Riedel De Haen
HNO ₃	Panreac
KNO ₃	Panreac
Na ₂ SO ₄	Panreac

Nitrite (NO₂⁻)	
Réactifs utilisés	Fournisseur
Réactif	Pyrosulfate de potassium
NaNO ₂	Panreac
HCL	Riedel De Haen

Vert de malachite oxalate (C.I42000)	
Réactifs utilisés	Fournisseur
C ₅₂ H ₅₄ N ₄ O ₁₂	biochem
NaNO ₃	Riedel De Haen
HNO ₃	Panreac

I.2 Matériels

- Spectrophotomètre UV/visible modèle « Shimadzu,UV mini-1240».
- pH-mètre modèle «BANTE».
- Agitateur magnétique avec plaque chauffante.
- Agitateur magnétique «HANNA».
- Balance analytique.
- Centrifugeuse modèle « Hettich».
- Four modèle «Nabertherm 0-3000°C ».
- Four «Heraeus».

II Préparation des matériaux

II.1 Préparation de l'HDL Ni-Al-CO₃

II.1.1 Mode opératoire

L'hydroxyde double lamellaire (Ni-Al-CO₃) a été obtenu par la méthode de co-précipitation à pH constant (Miyata et al). 0,75 M de Ni (NO₃)₂.6H₂O et 0.25 M de Al (NO₃)₂.9H₂O ont été dissous dans 250 mL d'eau distillée, 2 M de Na₂CO₃ ont été dissous dans 250 mL d'eau distillée. Les deux solutions ont été chauffées à 353K. 100 mL de H₂O chauffés à 353K ont été introduit dans un ballon tricol, et une petite quantité de la solution de carbonate a été ajoutés afin d'obtenir un pH de 8. Les deux solutions ont été ensuite introduites dans le récipient, contrôlant soigneusement le taux d'addition afin de maintenir le pH entre 7 et 8. Après l'achèvement de la précipitation, la suspension a été vieillie à la même température pendant 15 minutes.

Le précipité est filtrée et le solide obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer les ions excédentaires (NO₃⁻, Na⁺ etc.). Le matériau, noté HDL, est séché à 383K pendant 18h puis broyé.

II.1.2 Caractérisation

Le spectre IR de ce matériau est typique des HDL

IR (, cm⁻¹) : 3530 (db OH, L), 1620 (H₂O), 1360 (CO₃⁻), 707(-), 440(- -)

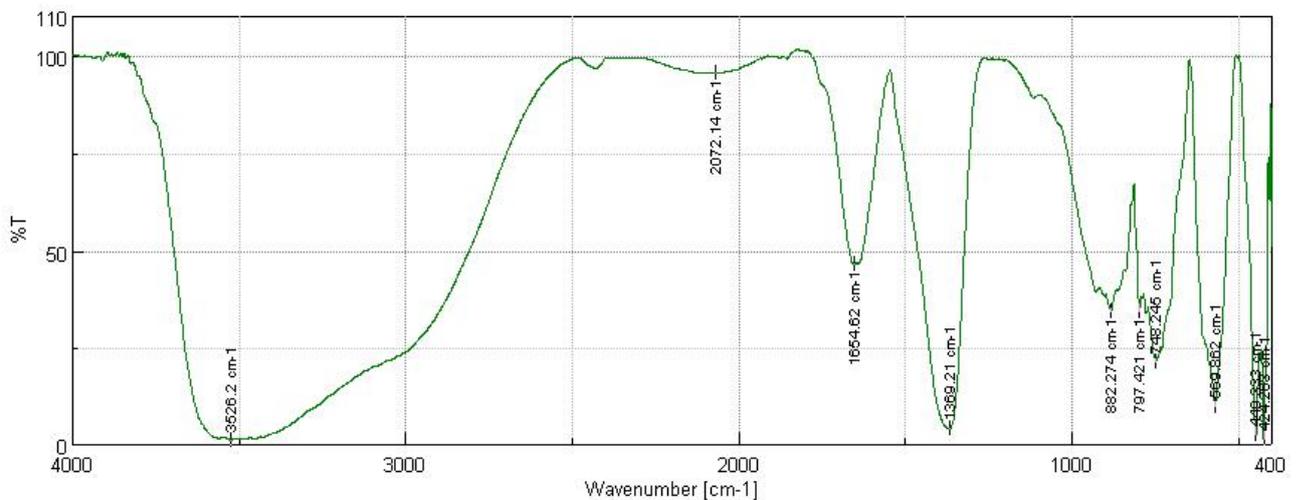


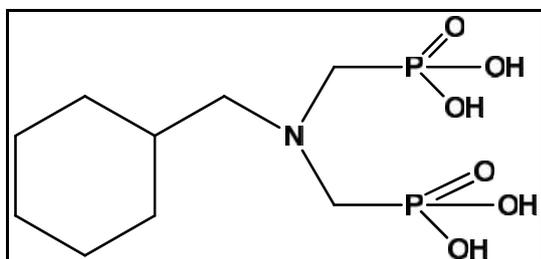
Figure -A- : Spectre IR de l'HDL CO₃

II.2 Préparation du matériau hybride

II.2.1 Présentation de l'acide aminocyclohexylphosphonique :

a) Mode opératoire et caractérisation

6.7 g (80 mmol) d'acide phosphoreux, 3 ml d'eau et 3 ml d'acide chlorhydrique concentré sont ajoutés à 4.63 ml (40mmol) de cyclohexylamine et placés dans un tube en quartz. L'ensemble est irradié pendant 3 mn à 240W. 6.35 ml de formaldéhyde est ajouté rapidement au mélange initial et le tout est irradié pendant 22 mn à 240W. Le produit est cristallisé avec l'isopropanol[1].



Rdt: 62 %

Aspect: poudre blanche

Mp: >240 °C

Mw (C₉H₂₁NO₆P₂): 301,21 g /mol

- RMN ¹H (D₂O, Na₂CO₃): 1 (m, 10H, 5CH₂) 3.1(d, ²J_{HP} = 9.42, NCH₂-P), 3.8 (q, 1H, CH)
- * RMN ³¹P (D₂O, Na₂CO₃): 8.8
- * RMN ¹³C (D₂O, Na₂CO₃): 24.79 (s, C₁), 26.58(s, C₂), 48.53 (s, C₃), 50.72, 66.5 (s, C₄)
- * IR (cm⁻¹): 2560 (f, L), 1667(f), 1168 (F), 1001 (tF), 932(F)
- * pKi: 3.25 8.4 9.3

Cet acide a été synthétisé sous micro ondes au LCMT. Caen. France

II.2.2 intercalation de l'acide aminocyclohexylphosphonique sur l'HDL

Pour intercalé l'acide aminocyclohexylphosphonique dans l'hydroxyde double lamellaire, une masse de 20 g de HDL-CO₃ a été mise en contact dans 100 ml d'eau distillée avec 1g d'acide dissous dans 100 ml d'eau distillée. Les deux solutions ont été mélangées et agitées pendant 24 h. Le mélange est filtré puis séché à 383 K.

Le spectre IR nous confirme que l'intercalage de l'acide sur l'HDL par l'apparition des bandes à CH_2 .

IR (, cm^{-1}) : 2930 (CH_2), 2857(N- CH_2), 1119 (P=O), 1060 (P-O)

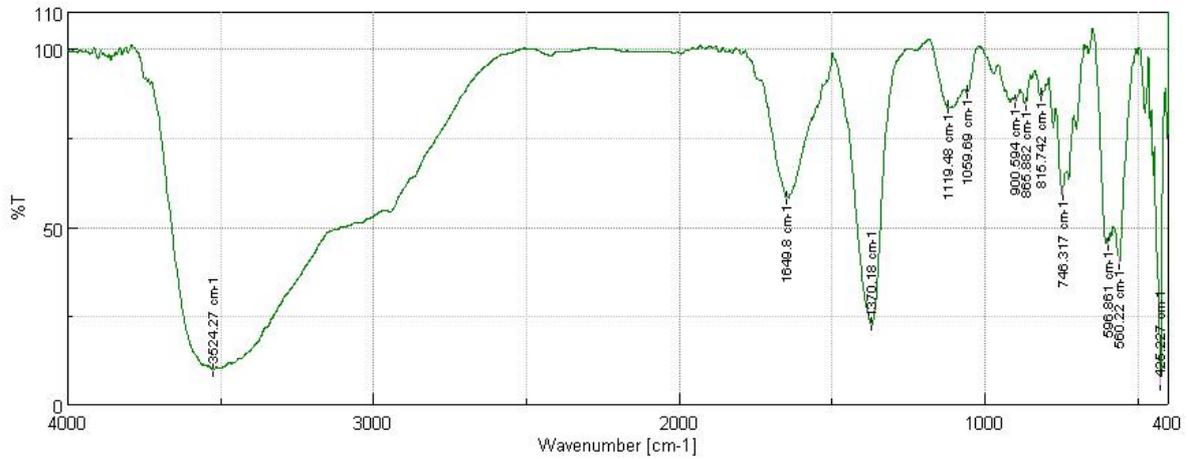


Figure -B- : Spectre IR de l'HDL intercalé à l'acide aminocyclohexylphosphonique

III Extraction du cérium

III.1 Méthode d'expérimentation

La détermination du paramètre optimal de sorption du polluant sur le matériau a été réalisée sur une quantité de support entre 0,1 et 0,5g dans 10 mL de solution du Ce (III), pour des temps de contact allant de 5 à 300 min. A la fin du temps imparti, chaque suspension est centrifugée. La concentration résiduelle dans le surnageant est mesurée par spectrophotométrie par l'ajout d'arsenazo III avec un tampon (pH= 3) a une longueur d'onde 652 nm .

L'Arsenazo III [a]. Est un dérivé bis-azo d'acide chromotrope utilisé intensivement pour l'analyse spectrophotométrique. Sa sensibilité élevée, basse sélectivité et capacité de former des complexes stables avec une grande variété d'ions dans une large gamme de pH et en acide concentré, ont eu comme conséquence de nombreuses utilisations [b].

Dans la formule structurale, on peut voir que les réactifs de ce groupe ont au moins deux groupes fonctionnels analytiques qui participent à la formation des complexes avec les éléments. Ce sont le groupe X1-azo-OH et le groupe de X2-azo-OH. La nature du substituant X constitue une base pour la classification de cette catégorie des réactifs. [c]

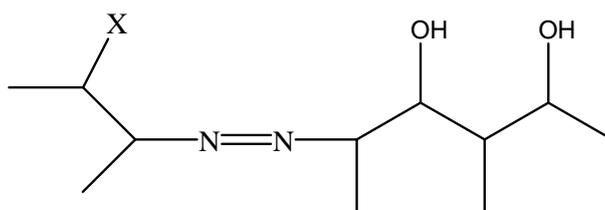


Figure -C-: Groupe fonctionnel responsable de complexation

[a] Hans Rohwer, Neale Collier, Eric Hosten, Spectrophotometric study of arsenazo III and its interactions with lanthanides, *Analytica Chimica Acta* (314) 1995

[b]S. B. SAWIN, ANALYTICAL .USE OF ARSENAZO III DETERMINATION OF THORIUM, ZIRCONIUM, URANIUM AND RARE EARTH ELEMENTS, *talanta*, Pergmon Press Ltd april 1961

[c]G.E.Collins, Q.Lu; *Analytica Chimica Acta*. 2001, 436, pp.182

Dans les solutions acides, le maximum d'absorption de l'arsenazo III dans la région visible est situé à 540 nm. Les spectres d'absorption des complexes de l'arsenazo III avec les éléments ont deux maximums dans la région de visible $\lambda_2=655$ à 675 nm et $\lambda_1=605$ à 610nm (figure 8). La présence de ces deux maximums est peut être reliés à la présence de deux systèmes chromophores dans une molécule simple du réactif. [c]

Au cours de cette étude on a utilisé l'arsenazo III, $[Az(III)]=10^{-4}$ a un $pH = 3.2$, la longueur d'onde d'absorption maximale 652 nm.

Les quantités du polluant retenues par unité de masse de solide (q, en mg/g) à l'instant t (t, en min) sont calculées comme suit (équation 1):

$$q = [(C_0 - C_t)] \cdot V \cdot 10^{-3} / m \quad (1)$$

Nous avons réalisé une courbe d'étalonnage qui nous permettra de déterminer la concentration du cérium(III) après adsorption. Pour cela, nous avons préparé des solutions de nitrate de cérium à différentes concentration $[10^{-6}$ à $10^{-4}M]$. La courbe d'étalonnage est obtenue en portant sur l'axe des Y les valeurs d'absorbance qui correspondent aux concentrations prisent (axe des X).

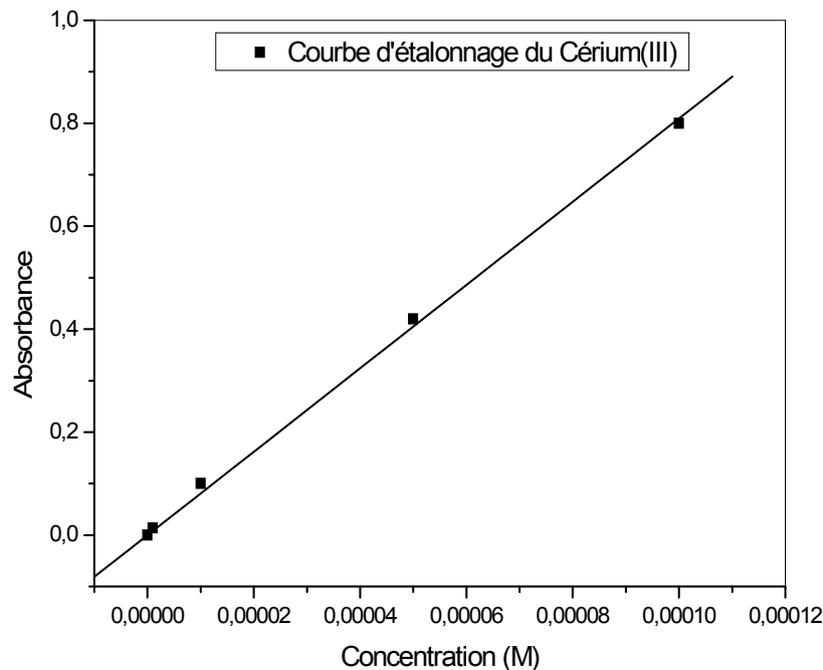


Figure -1- : Courbe d'étalonnage du (Ce III)

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

La droite de cette figure a comme équation la relation suivante :

$$\text{Absorbance}=7962,895[\text{Ce (III)}] \quad (2)$$

D'où on peut tirer l'expression qui donne la concentration en Ce III en mol/l pour n'importe quelle concentration située dans l'intervalle $[10^{-6}$ à $10^{-4}]$ directement

$$[\text{Ce (III)}]=1,2558.10^{-4} \text{ Absorbance} \quad (3)$$

Nous avons choisi la valeur de $[\text{Ce III}]=10^{-4}$ M.

III.2 Cinétique d'adsorption

Effet du temps de contact Pour déterminer le temps d'agitation, on a effectué la cinétique de transfert du soluté (Ce(III)) d'une phase à l'autre (HDL intercalé) jusqu'à atteindre l'équilibre. les résultats obtenus sont représentées dans Figure -2- nous montre l'évolution du rendement d'adsorption du cérium (III) pour une concentration $[\text{Ce III}]=10^{-4}$ M en fonction du temps d'agitation.

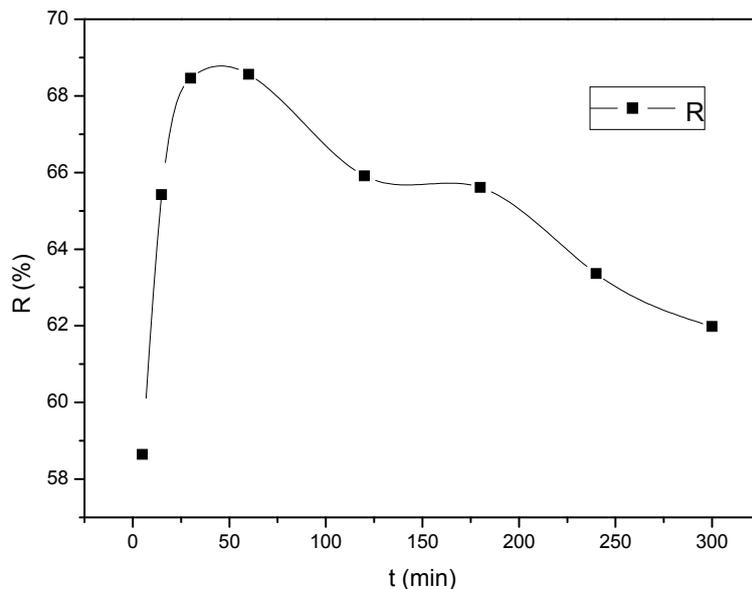


Figure -2- : Variation du rendement de l'extraction de Ce III en fonction du temps, $[\text{Ce III}] = 10^{-4}$ M, V=10 ml, HDL=0.1g, T=25°C, pH=6.39.

De cette figure, le rendement d'extraction du Ce (III) avoisine 69% ce qui très intéressant pour la suite.

III.3 Effet de la vitesse d'agitation

La vitesse d'agitation a un effet prépondérant du l'extrabilité des polluant ; pour ce faire, nous avons choisi trois vitesses.

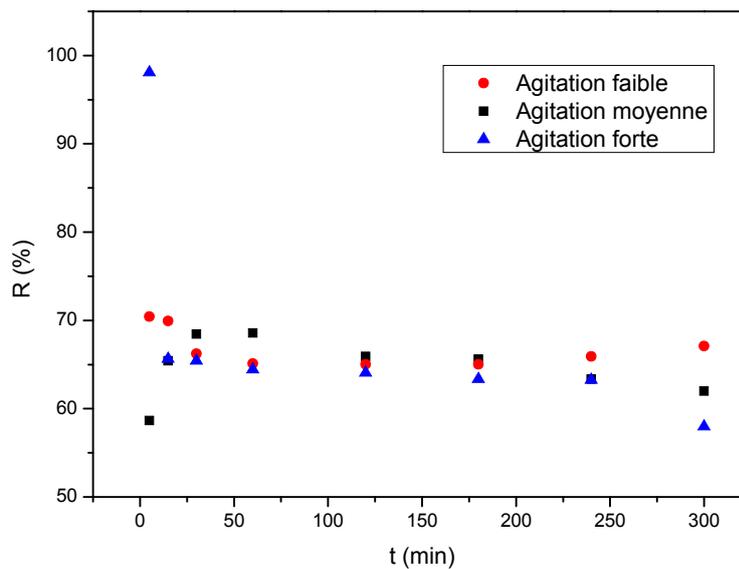


Figure –3- : l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction [Ce III]= 10^{-4} , V=10 ml, HDL=0.1g, T=25°C, pH=6.39.

L'agitation forte nous a donnée un rendement maximum après 5minutes d'agitation, puis une chute drastique causée par la desextraction des cations sous l'effet de la vitesse. La vitesse moyenne est intéressante car un palier est obtenu jusqu'à 200 minutes avec 65 %.

III.4 Effet de la quantité du support

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

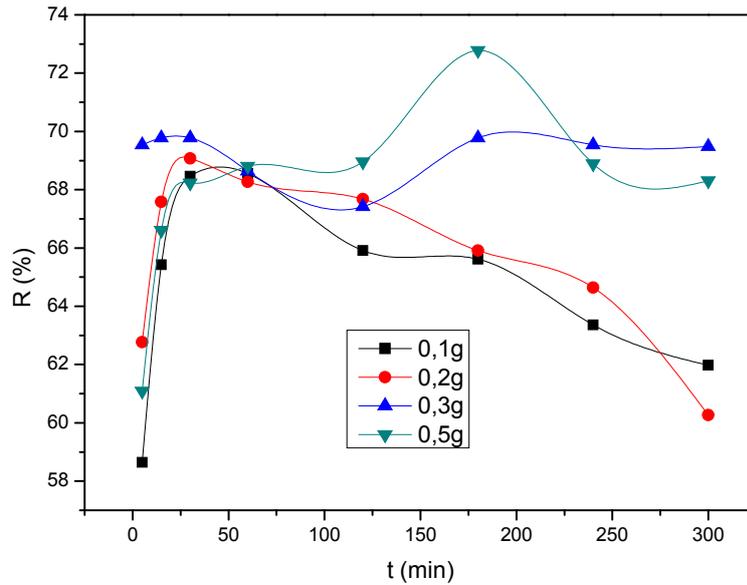


Figure -4- : Effet de la masse d' HDL sur le rendement d'extraction, $[Ce\ III]=10^{-4}$, $V=10\ ml$, $T=25^{\circ}C$, $pH=6.39$.

La masse de 0,3 g d'adsorbant reste de loin celle qui extrait mieux notre polluant. Le phénomène de colmatage (forme pâteuse) du HDL sous l'effet de l'agitation inhibe l'extraction.

III.5 Effet du pH initial de la phase aqueuse (pHi)

Le pH en phase aqueuse est un facteur important. L'étude de l'effet de pH initiale sur l'adsorption de Ce(III) a été réalisée en variant le pH entre 2 et 6,39. Les résultats obtenus sont donnés dans la **Figure -5-** :

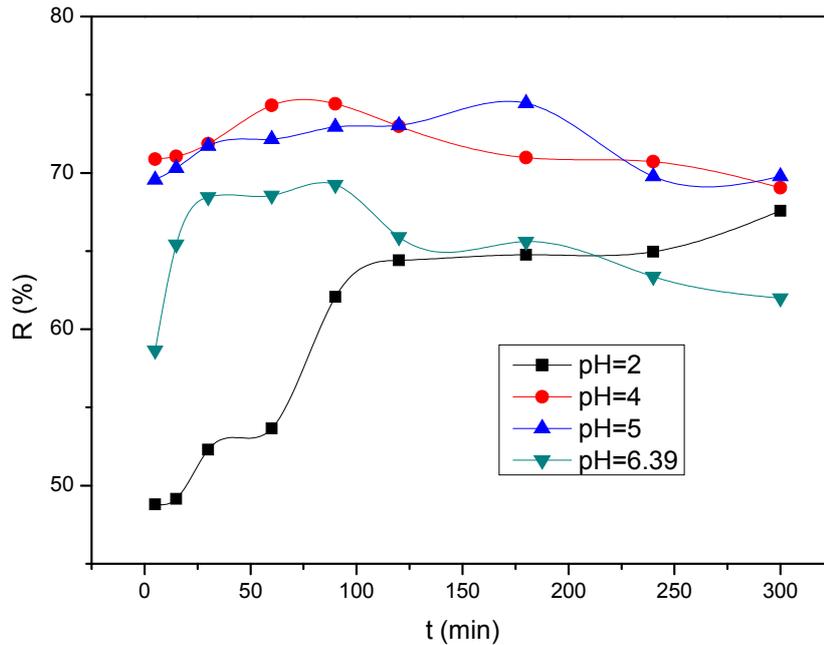


Figure.-5- : Evolution du rendement d'adsorption de Ce(III) en fonction de pH initial,

$[Ce\ III]=10^{-4}$, $V=10\ ml$, $HDL=0.1g$, $T=25^{\circ}C$.

La solution très acide créée d'une part, le phénomène de compétition entre les protons et le Ce III, et empêche l'acide de complexé le cation de l'autre part.

III.6 Effet de la concentration initiale du Ce III

Cette étude à été réalisé avec une masse du support égal à 0,1g dans 10ml de la solution aqueuse à température ambiante ($25 \pm 2^\circ\text{C}$), en faisant varier la concentration initiale du cérium (III). Les résultats sont regroupés dans la **Figure -6-**.

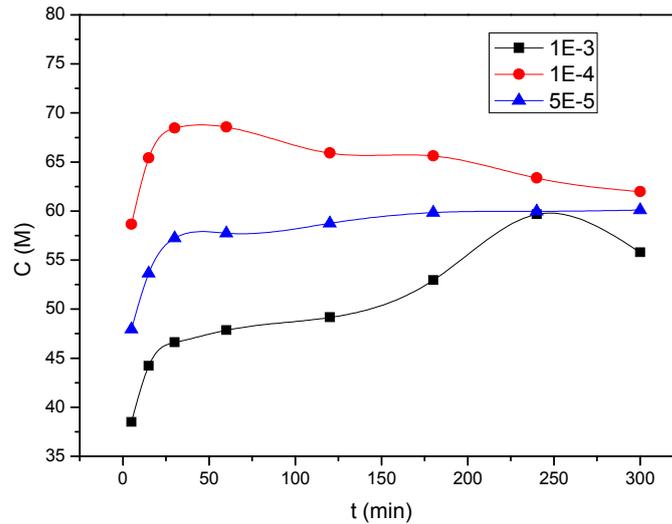


Figure -6- : l'effet de la concentration initiale du Ce III sur le rendement d'extraction,

$V=10$ ml, HDL=0.1g, $T=25^\circ\text{C}$.

Nous remarquons que plus la concentration du Ce III est élevée est plus le rendement diminue ceci est dû aux interactions adsorbat-adsorbat et donc les forces de répulsions entre cations s'intensifient.

III.7 Effet des ajouts

III.7.1 Effet d'ajout KNO_3

Pour étudier l'influence de l'ion commun sur le rendement d'adsorption, nous avons modifié la phase aqueuse par l'addition du nitrate de potassium (KNO_3) à la solution aqueuse de Ce(III) (10^{-4}). on additionne le KNO_3 à différentes concentrations [0,01M, 0,1M et 1M]. les résultants sont représentés dans la **Figure -7-**:

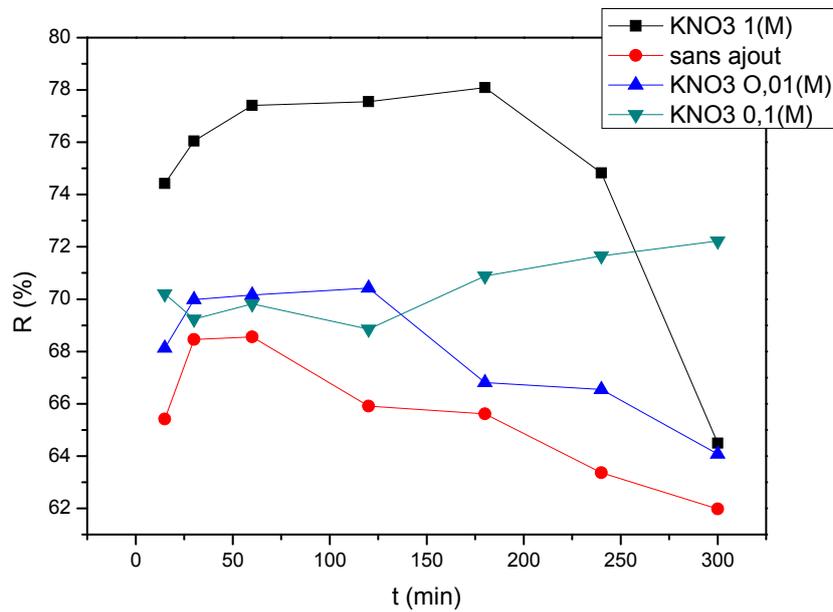


Figure -7 - : Evolution des rendements d'adsorption du Ce III en fonction de la concentration du KNO_3 . $[\text{Ce III}] = 10^{-4}$, $V = 10$ ml, $\text{HDL} = 0.1$ g, $T = 25^\circ\text{C}$.

La force ionique booste le rendement (78%) surtout avec l'ajout de 1M de KNO_3 , rendant le milieu faiblement basique favorisant l'extraction.

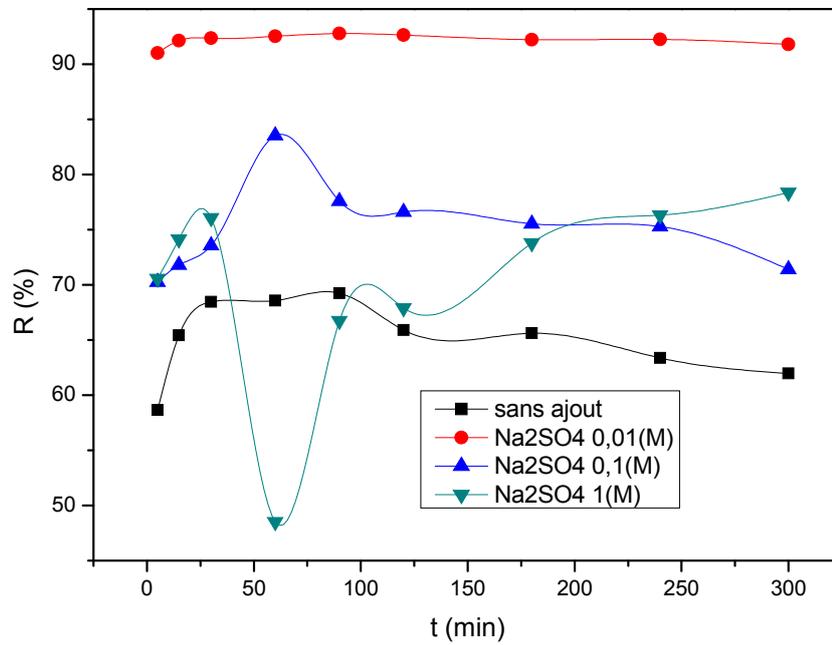
III.7.2 Effet d'ajout Na_2SO_4 

Figure - 8- : Evolution des rendements d'adsorption du Ce III en fonction de la concentration du Na_2SO_4 . $[\text{Ce III}] = 10^{-4}$, $V = 10$ ml, $\text{HDL} = 0.1$ g, $T = 25^\circ\text{C}$.

Les résultats obtenus avec cet ajout confirment ceux avec ajout de KNO_3 . Si le milieu est très basique le rendement chute de nouveau.

III.8 Effet de la température :

Pour l'étude de ce paramètre, le même procédé opératoire est suivi. On met en contact intime une quantité d'HDL (0,1g) et 10mL de la solution du cérium III de concentration 10^{-4} mol/L et sous les mêmes conditions opératoires mais à différentes températures en utilisant une plaque agitatrice chauffante avec régulateur de température. Les températures prises sont 25, 35 et 45°C. Les résultats représentés sur la **figure -9-**.

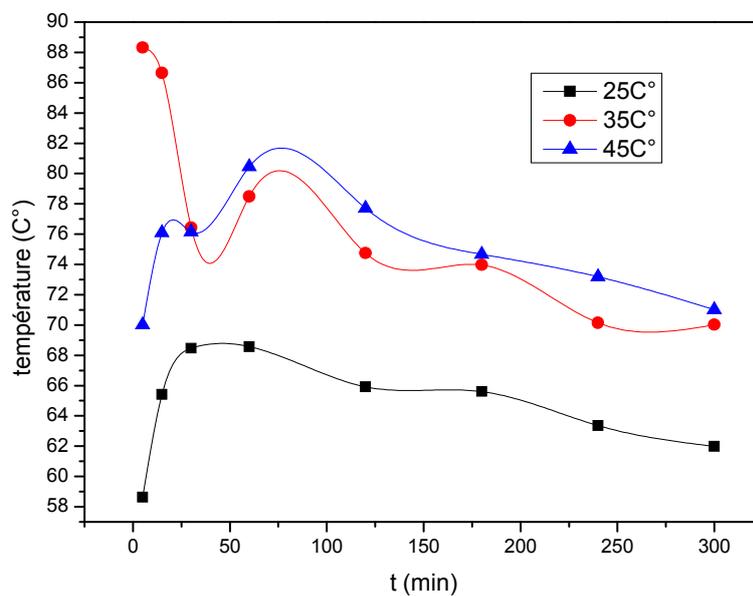


Figure -9- : Effet de la température sur l'adsorption du cérium III.
 $[Ce\ III]=10^{-4}$, $V=10\ ml$, $HDL=0.1\ g$, $pH=6.39$.

III.8.1 Etude thermodynamique

La détermination des paramètres thermodynamiques (H^0 , S^0 et G^0) de l'extraction de cérium III par l'application, sur l'équilibre d'extraction, des relations thermodynamiques suivantes:

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

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

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

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

Avec

$$K_{ads} = \frac{qe\left(\frac{m}{v}\right)}{[C_0 - qe\frac{m}{v}]} \quad (7)$$

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

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

qe la capacité de sorption à l'équilibre

C_0 et C_e sont respectivement les concentrations de cérium III à l'état initial et à l'équilibre en mol.l^{-1} .

V est le volume de la solution de cérium III traitée (10 ml).

M est la masse molaire de $(\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 = 434,22 \text{ g/mol})$.

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

R constante des gaz parfaits ($R = 8,314 \text{ J.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$), Kd est le coefficient de distribution de Ce III entre les deux phases, aqueuse et solide.

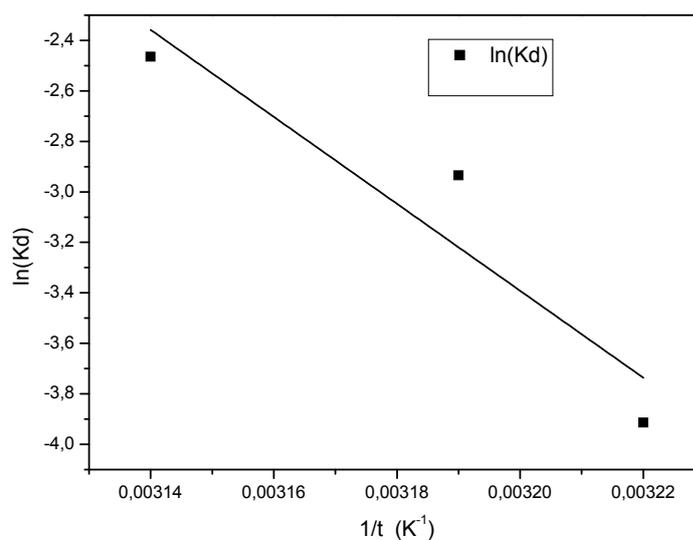


Figure -9.1- : Evolution de Ln Kd en fonction de l'augmentation de température lors de l'extraction du cérium III.

La courbe de la figure -9.1- est une droite

$$\ln K_d = 51,72 - 17223,46 * 1/T$$

de coefficient de corrélation, $R = 0,87$

La valeur positive de S indique l'augmentation du désordre entre la phase solide (sorbant) et la solution aqueuse pendant l'extraction.

La valeur positive de H montre le caractère endothermique de l'extraction.

II .5 Isotherme d'adsorption

a) Linéarisation de Langmuir

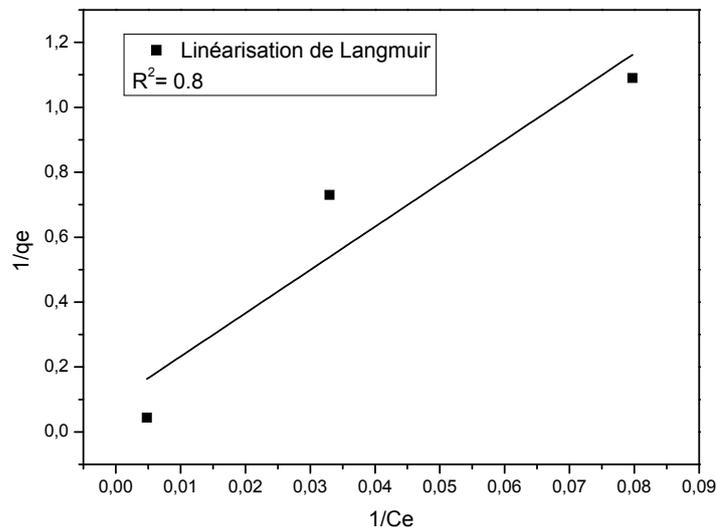


Figure -9-: Représentation graphique de la linéarisation de Langmuir

b) Linéarisation de Freundlich

L'équation de Freundlich est appliquée pour l'adsorption de l'ion cérium sur notre matériau fonctionnalisée. Les résultats expérimentaux obtenus à température ambiante sont présentés dans la figure -10-

$$\ln q_e = \ln K + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (9)$$

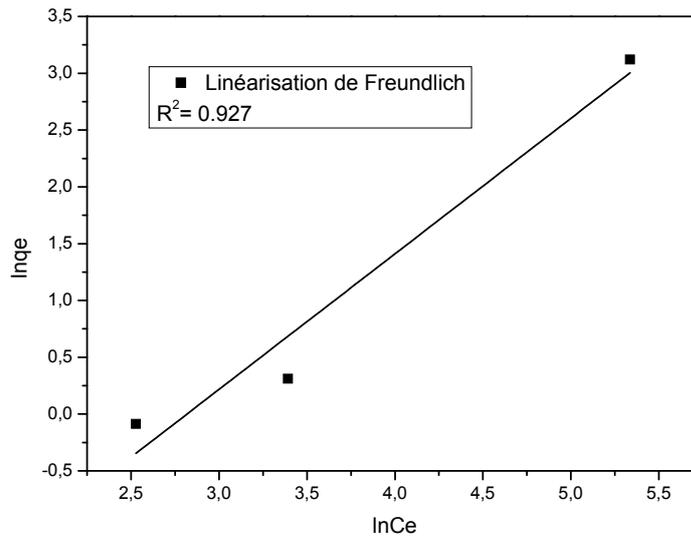


Figure -10- : linéarisation selon Freundlich pour l'extraction du Ce(III)

La courbe de $\ln q_e$ en fonction de $\ln c_e$ pour des concentrations initiales de Cérium III différentes est une droite de forme : $\ln q_e = -3,36 + 1,19 \ln c_e$

Alors $\frac{1}{n} = 1,19 > 1$ c'est une forte adsorption

L'adsorption est confirmée par le modèle de Freundlich.

II.6 Modèle cinétique

a) Modèle cinétique du pseudo premier ordre

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

La loi de vitesse s'écrit:

$$\ln (q_e - q_t) = \ln(q_e) - k_1 t \quad (10)$$

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

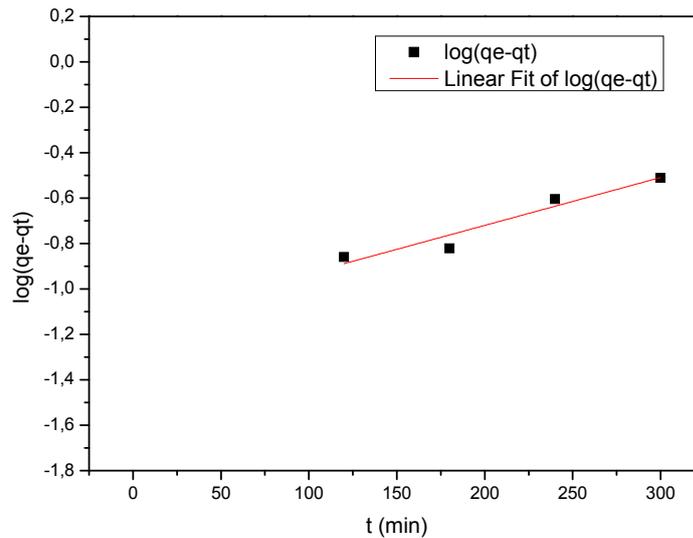


Figure -11-: linéarisation du pseudo premier ordre

Coefficient de corrélation $R^2 = 0.906$

b) **Modèle du pseudo second ordre**

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{(qe2.K)} + \frac{t}{qt} \quad (11)$$

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

La courbe de $\frac{t}{qt}$ en fonction de t est présentée dans la figure -11-

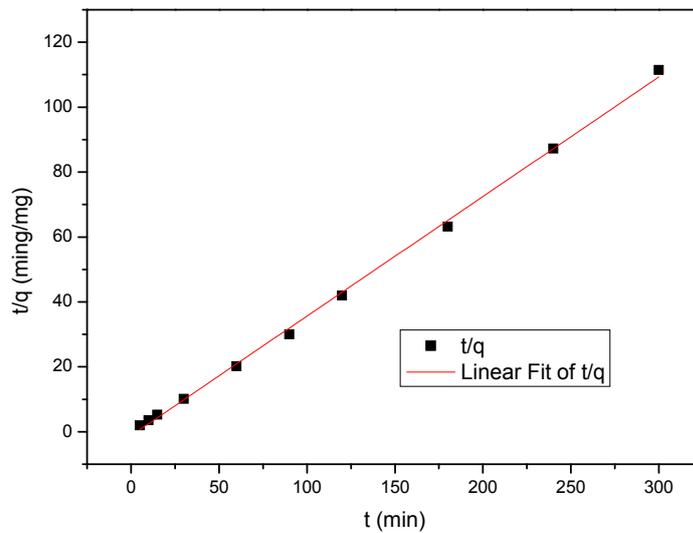


Figure -12- : linéarisation du pseudo second ordre

Dans cette figure 12, on remarque que la courbe est une droite. Le coefficient de corrélation obtenu (0,998) est élevé par rapport à celle de premier ordre, ce qui indique que le modèle du pseudo second ordre est plus convenable pour décrire la cinétique de l'extraction de l'ion du cérium III par HDL préparée. Le modèle du second ordre décrit une adsorption rapide sur les sites réactifs et une adsorption lente sur les sites de faible énergie.

IV Extraction des nitrites (NO₂⁻)

Le même procédé expérimental est suivi. Le réactif utilisé pour déterminer la teneur en nitrite est celui des stations d'épuration « Pyrosulfate de potassium » a 585 nm .

IV.1 La courbe d'étalonnage

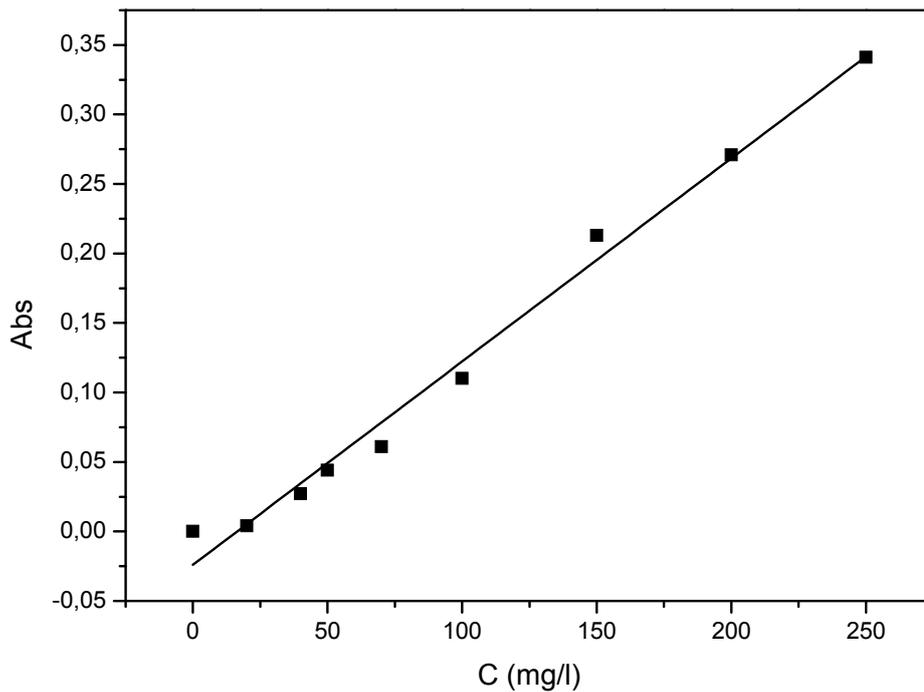


Figure -13- : Courbe d'étalonnage du (NO₂⁻)

Obtention d'une droite vérifiant la loi de Beer Lambert. On a choisi une concentration de 200 mg/l appartenant à cette droite avec $R^2 = 0.98$.

IV.2 Détermination du temps d'équilibre

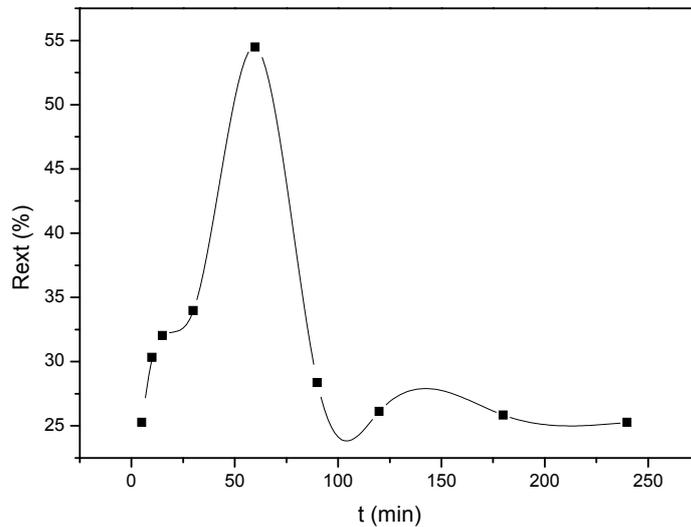


Figure -14- : la variation du rendement de l'extraction du nitrite en fonction du temps $[\text{NO}_2^-]=200 \text{ mg/l}$, $V=10 \text{ ml}$, $\text{HDL}=0.1\text{g}$ $T=25^\circ\text{C}$.

Le meilleur rendement est atteint après 1heure d'agitation atteignant 55 %.

IV.3 Effet de la vitesse d'agitation

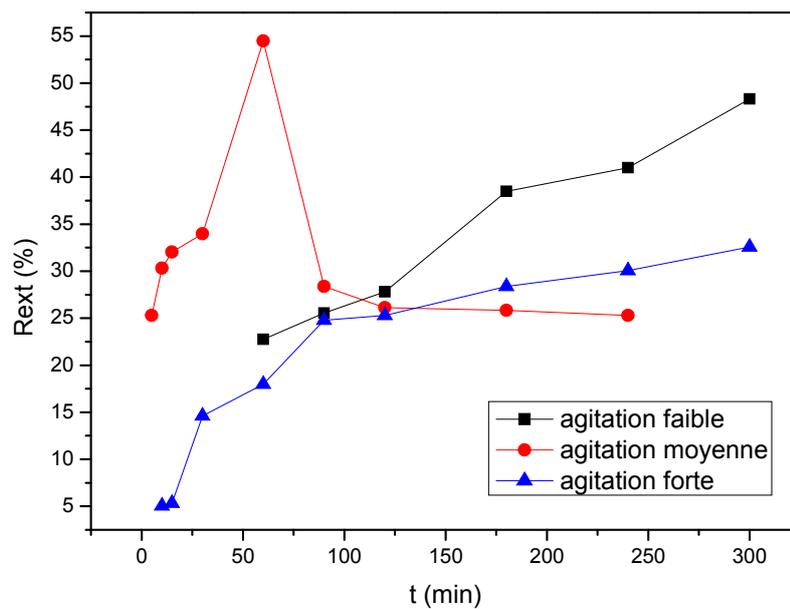
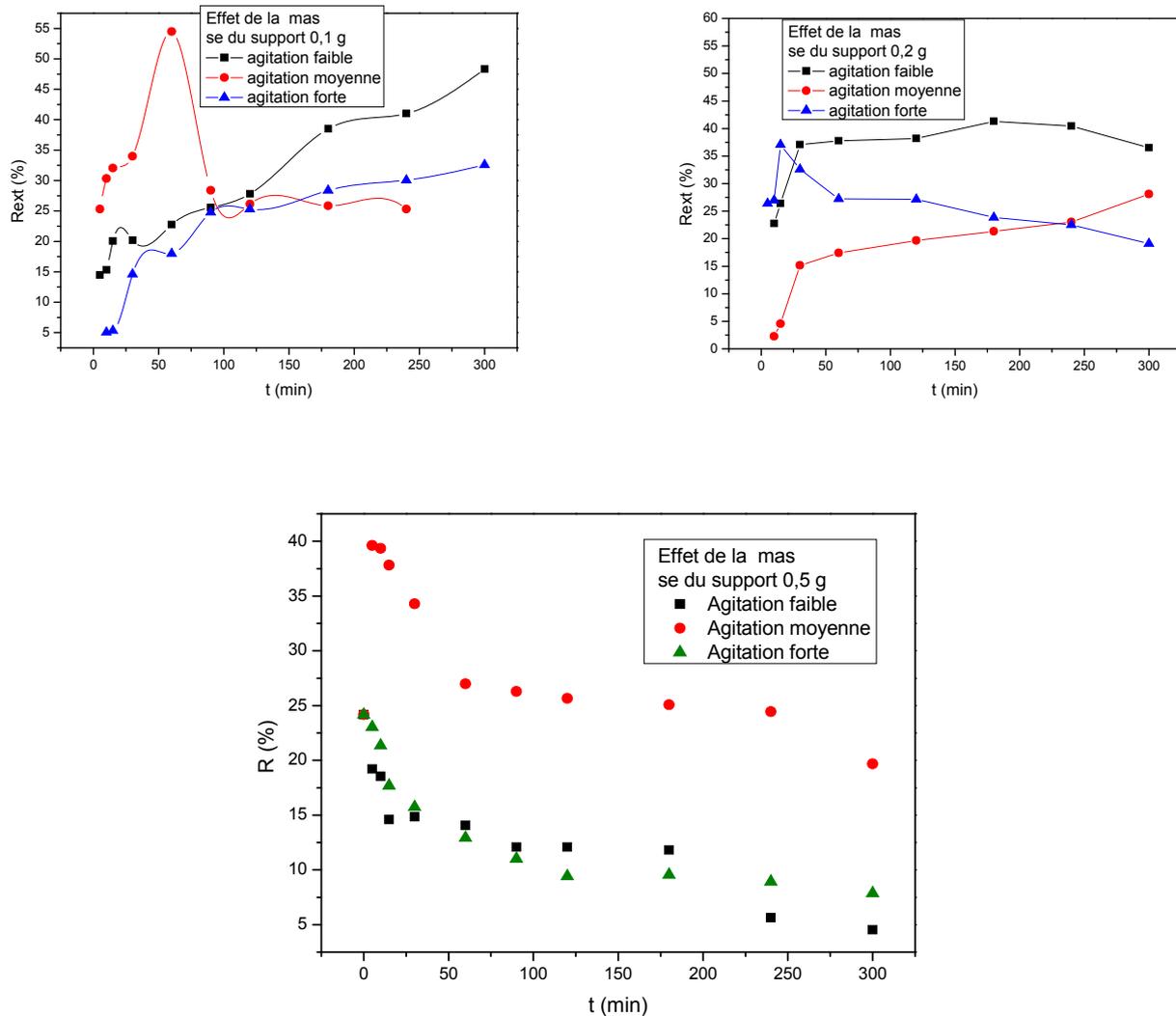


Figure -15- : l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction $[\text{NO}_2^-]=200 \text{ mg/l}$, $V=10 \text{ ml}$, $\text{HDL}=0.1\text{g}$ $T=25^\circ\text{C}$.

L'agitation moyenne est favorable à 1 heure, alors que la vitesse faible est préférable.

IV.4 Effet de la masse d'HDL à différent vitesse

a) Effet de la quantité du support : 0,1. 0,2 . 0,5 g



Figures -16- : Effet de la masse du support sur l'extraction des nitrites.

De ces trois graphes, nous observons que plus la masse augmente plus le rendement chute. Ceci a été constaté avec tous les HDL et qui peut être expliqué par le rassemblement des particules du matériau sous l'effet de l'agitation et de l'hydratation en une pâte rendant l'accessibilité difficile pour les nitrites.

IV.5 Effet de la concentration initiale de nitrite

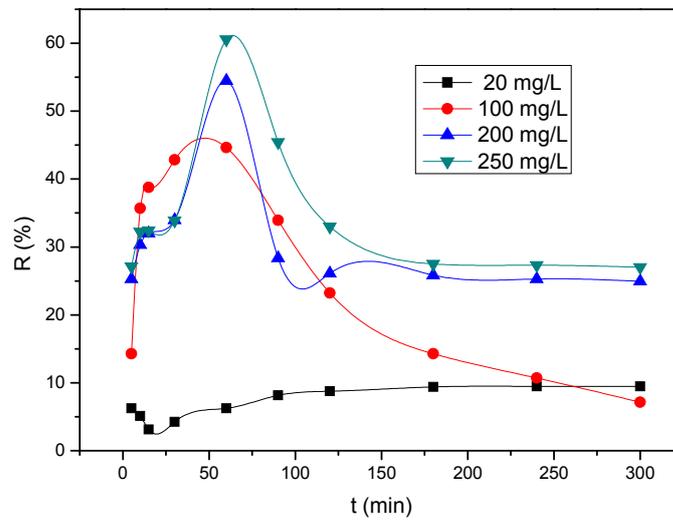


Figure -17- : l'effet de la concentration initiale de nitrite sur le rendement d'extraction, $V=10$ ml , $HDL=0.1g$ $T=25^{\circ}C$.

La substitution anionique est plus forte que la concentration en nitrite est élevée. Ce qui force les carbonates à s'échanger.

IV.6 Détermination des isothermes d'adsorption

Afin de connaître lequel des modèles décriront l'adsorption des nitrites, nous avons tracé l'isotherme suivante :

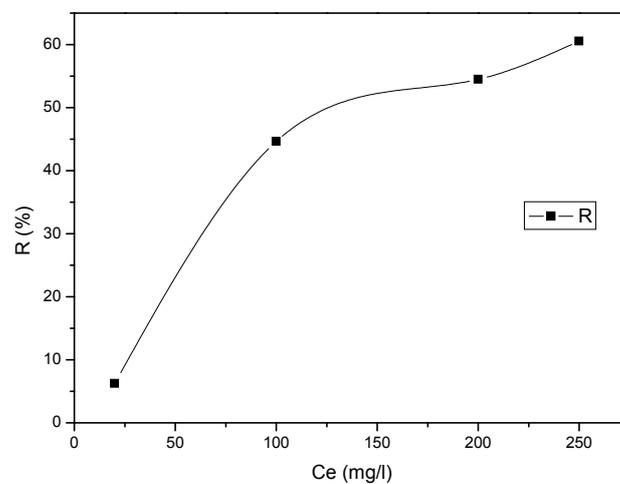


Figure -18- : Effet de la concentration initiale du NO_2^- sur le rendement $R=F(Ce)$

Cette isotherme est du type L indiquant une adsorption à plat de molécule bifonctionnelle. Les figures suivantes représentent les formes linéarisées de Langmuir et de Freundlich .

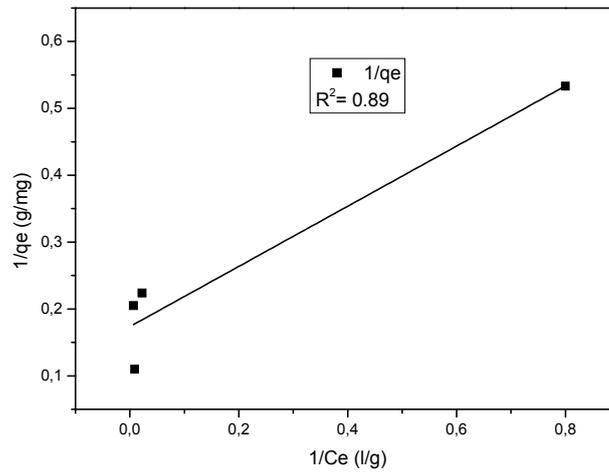


Figure -19- : Linéarisation de Langmuir $1/q_e = F(C_e)$

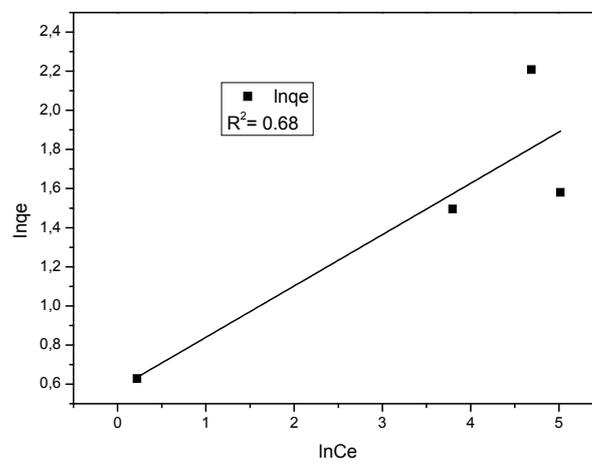


Figure -20- : Linéarisation de Freundlich

Il paraît que l'équation Langmuir décrit notre adsorption.

V Extraction du vert de malachite

V.1 La courbe d'étalonnage

La même méthodologie a été suivie afin de choisir la concentration du colorant.

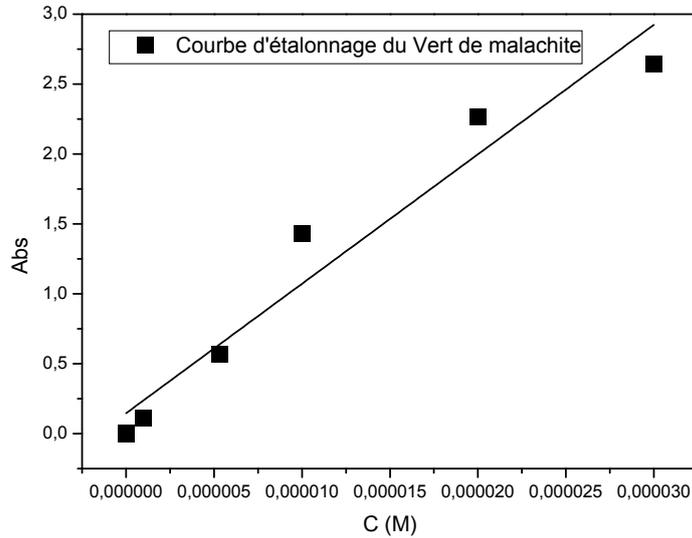


Figure -21- : droite d'étalonnage du vert de malachite ($R^2 = 0.98$)

Une concentration de 5×10^{-6} m a été choisie appartenant à la droite.

V.2 Détermination du temps d'équilibre

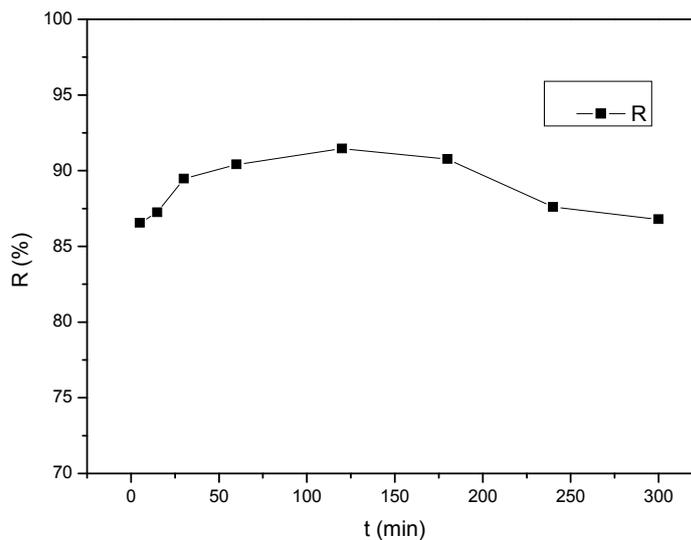


Figure -22- : la variation du rendement de l'extraction du vert du malachite en fonction du temps [$C_{C_{52}H_{54}N_4O_{12}} = 5 \cdot 10^{-6} M$, $V = 10$ ml, $HDL = 0.1$ g, $T = 25^\circ C$.

Après 120 minutes le vert de malachite est extrait à plus de 90 %. Dans ce cas l'utilisation d'un HDL fera l'affaire quant à l'élimination de ce genre de colorant,

V.3 Effet de la vitesse d'agitation

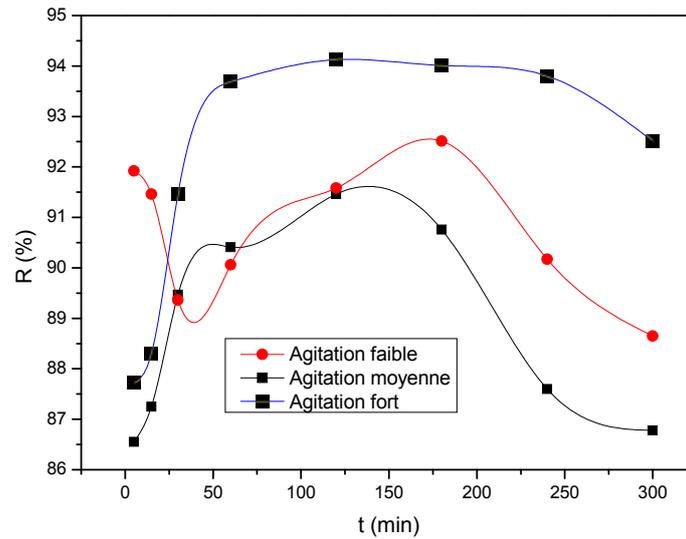


Figure -23- : l'effet de la vitesse d'agitation sur le rendement d'extraction,

$$[C_{52}H_{54}N_4O_{12}] = 5.10^{-6}M, V=10 \text{ ml}, HDL=0.1g T=25^{\circ}C.$$

Il parait que la vitesse d'agitation forte est préférable pour l'élimination du vert malachite car le rendement atteint 94 %.

V.4 Effet de la concentration initiale de vert de malachite

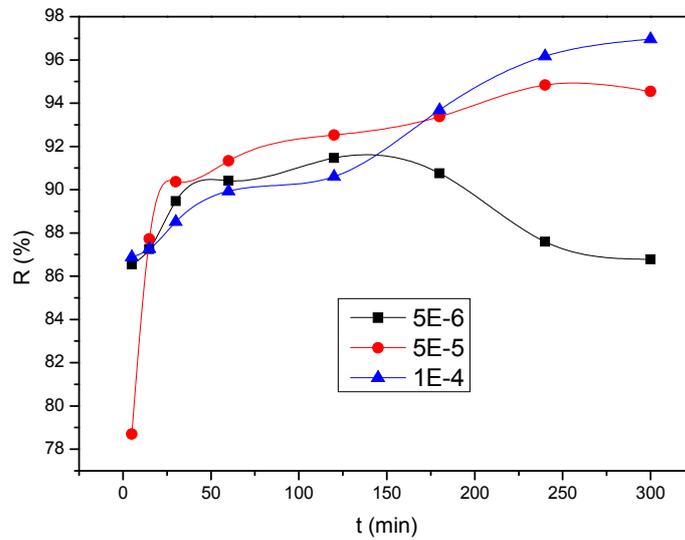


Figure -24- : l'effet de la concentration du V.M sur le rendement d'extraction, $V=10$ ml, $HDL=0.1$ g, $T=25^{\circ}C$.

Ce matériau extrait plus de 96% d'une $[VM]=10^{-4}$ M. Ce qui nous permettra de prévoir une suite à ce travail.

V.5 Effet de l'ajout de $NaNO_3$

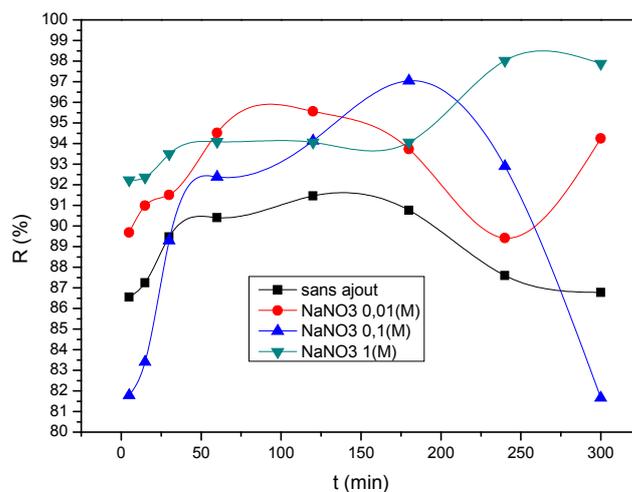


Figure-25- Effet de l'ajout de $NaNO_3$ sur le rendement d'adsorption du vert de malachite, $pHi = 6,40$, $[C_{52}H_{54}N_4O_{12}] = 5.10^{-6}M$, $V=10$ ml, $HDL=0.1$ g, $T=25^{\circ}C$.

Cet ajout augmente le pH de la solution ce qui aidera à extraire plus mais à des intervalles différents.

V.6 Détermination des isothermes d'adsorption Vert de malachite

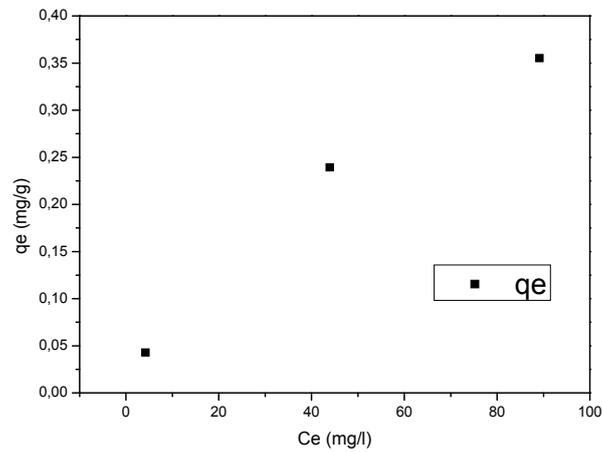


Figure -26- : Isotherme d'adsorption $m=0.1g$ $T=25\text{ C}^\circ$ $q_e=F(C_e)$

L'isotherme est du type L indiquant une adsorption à plat de molécule bifonctionnell

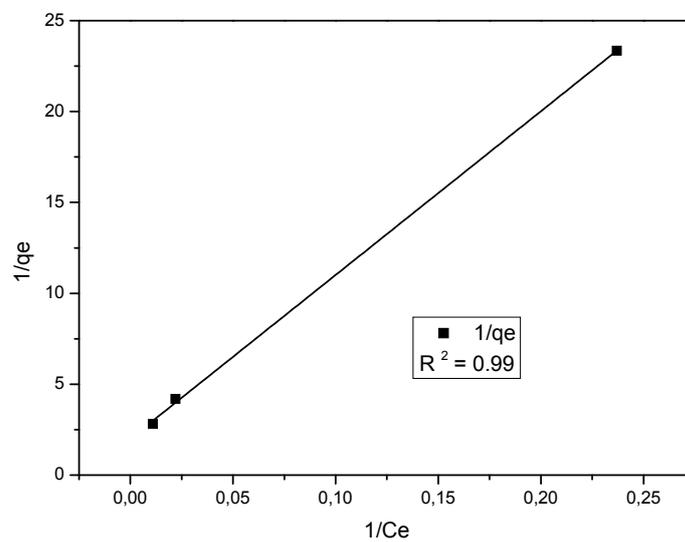


Figure -27- : Linéarisation de Langmuir $1/q_e=F(1/C_e)$

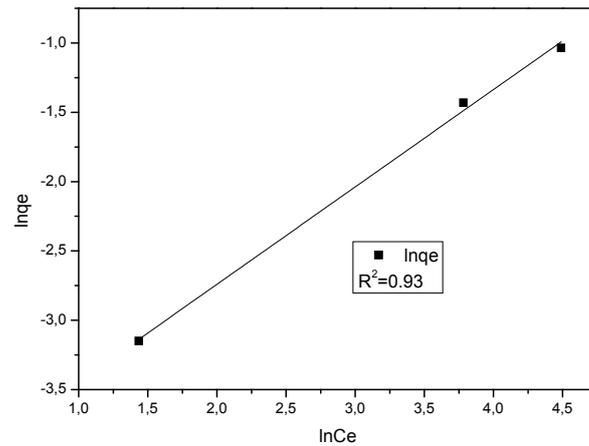


Figure -28- : Linéarisation à la loi de Freundlich

Des deux linéarisations, celle de Langmuir est une droite parfaite et donc son équation décrit cette adsorption

V.7 Validation des modèles cinétiques

a. Modèle de pseudo premier ordre

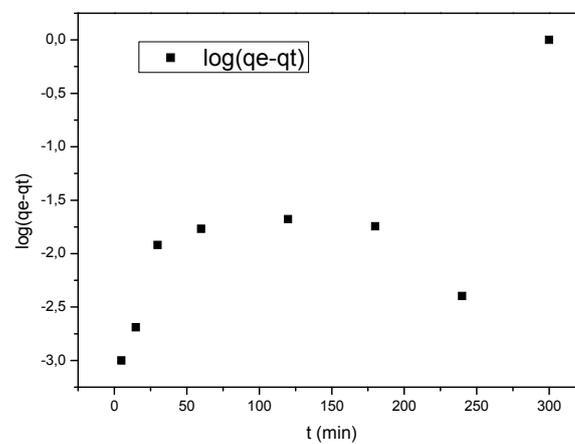
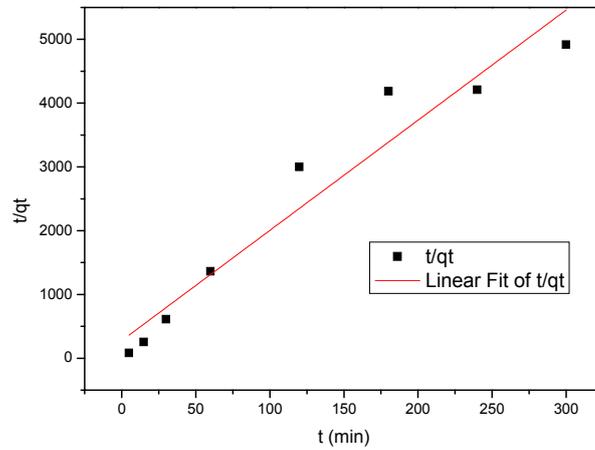


Figure -29- : Modèle du premier ordre

b. Modèle de pseudo deuxième ordre**Figure-30- : Modèle de pseudo deuxième ordre $R^2=0.93$**

Notre adsorption suit le modèle du second ordre d'après la forme linéaire obtenu .

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de notre étude était d'étudier les possibilités d'utiliser les propriétés spécifiques d'adsorption des HDLs vis-à-vis du Cérium III, des nitrites et du vert malachite

L'élimination de la pollution par le traitement conventionnel n'est pas suffisante, sur tout pour les eaux contaminées.

Il nous a semblé intéressant d'étudier la rétention de ces substances par adsorption sur des matériaux soit hybrides soit HDL

Nos tests ont eu pour objectif de déterminer les paramètres optimaux de l'élimination de chaque polluant. Les résultats obtenus au cours de cette étude ont permis de montrer que les possibilités de rétention de ces composés par les matériaux préparés sont importantes.

Les résultats expérimentaux obtenus pour :

- Le cerium par HDL greffé : 92%
- Pour les nitrites par HDL : 54%
- Pour le vert malachite par HDL : 99%

En résumé, l'utilisation des propriétés adsorbants des HDLs pour l'élimination ou la réduction de ces polluants, nous semble être une solution intéressante pour l'avenir

Perspectives

- Finaliser le travail déjà entamé,
- Développer l'axe de la synthèse des matériaux hybrides,
- Tester d'autres HDLs vis-à-vis de l'extraction d'autres contaminants.