

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA 1

Faculté de Technologie

Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GÉNIE DES PROCÉDÉS

Spécialité :procèdes des traitements des effluents et protection de l'environnement

PTEPE

Thème

**Adsorption des espèces métallique d'argent
sur les hydroxydes doubles lamellaires type**

Fe-Al-HDL

**Application aux rejets de l'analyse de la
DCO**

Présenté par:

M^{me} BOUZIDI Bouchra

Encadré par:

M^{me} N. Taoualit

Année universitaire 2015/2016

Dédicace

A l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master, je dédie ce modeste travail à :

Ma très chère mère, qui a toujours été présente pour moi.

Mon très cher mari pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour tous ses conseils.

Mes enfants : Houyame, Adem et Yasser.

A mon cousin Ishak pour son soutien, et son présence dans les moments difficile.

A ma sœur lila et ma belle sœur nadjet .

A mes amis pour leur aide, leur temps, leur encouragement, leur assistance et soutien, Amel, Dahbia, Amin, .Dalila et Hafssa

Remerciements

Nous remercions ALLah le tout-puissant de nous avoir donné le courage, la volonté et la patience de mener à terme ce présent travail.

Ce travail a été réalisé au sein du département de génie des procédés à l'Université de BLIDAI sous la direction de Mme N. Taoualit, maître assistante au département de génie des procédés.

Nous la remercions très chaleureusement pour son encadrement, son aide, ses encouragements et ses conseils.

Un remerciement très spécial à nos parents.

Nous tenons à remercier les membres du jury d'avoir accepté d'examiner ce modeste travail.

Nos remerciements s'adressent aussi et particulièrement à toute la promo 2016 M2 de PTEPE et à tous ceux qui nous ont aidés de près ou de loin à la réalisation de ce travail.

المخلص

الهدف الرئيسي من عملنا هو دراسة الامتزاز لملوث معدني (الفضة) بواسطة الهيدروكسيد مزدوج الطبقات

. Fe-Al-HDL

تم تحضير Fe-Al-HDL بطريقة الترسيب و التي تم وصفها بواسطة خاصية الأشعة السينية DRX و طيف الأشعة الحمراء. IRTF.

امتزاز الملوث يعطي نسبة 77.04 في درجة حرارة ثابتة و كتلة هيدروكسيد مزدوج الطبقات 5 غ و درجة حموضة pH=2 لمدة 6 ساعات.

امتزاز معدن الفضة الموجود عن طريق الانحلال المائي يعطي نسبة 78.45 في درجة حرارة ثابتة و كتلة Fe-Al-HDL 2 غ و درجة حموضة pH=3 لمدة 3 ساعات و علاوة على ذلك قد بينت النتائج عموما ان البيانات الحركية التجريبية تم وصفها بشكل جيد من قبل نموذج الفئة الثانية و توازن الامتزاز يمكن ان يمثل لونغير.

Résumé

Le présent travail consiste à élaborer et caractériser une argile nano-structurée anionique, HDL, et de l'appliquer dans la réduction des éléments métalliques (argent) présents dans le rejet de le DCO au niveaux des laboratoire L'ONA.

La caractérisation du solide Fe-Al-HDL calciné a été effectuée en utilisant plusieurs méthodes physiques d'analyse à savoir la DRX , IRTF , la mesure de la masse volumique, point de la charge nulle et le taux d'humidité .

L'étude cinétique et la détermination des isothermes d'adsorption d'argent sur cet HDL, a été réalisée en système batch à la température ambiante et concentration initiale (1100 mg /l), pour évaluer l'effet du temps de contact, pH de la solution et la masse d'adsorbant sur la rétention d'argent et la capacité d'adsorption des HDL, a fait l'objet d'une partie du présent travail.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré que la rétention d'argent du ,rejet, est de 77.04% sur 5 g d'HDL pendant 6h de contact au pH de 2 Dans le cas de l'adsorption mono composée (argent seul) le rétention atteint 78.45% sur 2 g d'HDL et PH égal a 3 pendant un temps de contact égal a 3h.

De plus, les résultats montrent globalement que les données cinétiques expérimentales sont bien décrites par le modèle de pseudo second ordre et que l'équilibre d'adsorption peut être représenté par le modèle de Langmuir.

Mots clés : adsorption, argent, hydroxydes doubles lamellaires HDL, HDL calcinés. Rejet de DCO.

Summary

This work consists to work out and characterize an anionnano-structures clay, HDL, and to apply it in the reduction of metal element (silver) present in the rejection of the DCO at the laboratory of ONA.

The characterization of the solid calcined Fe-Al-HDL was carried out by using physical methods of analysis by knowing the DRX,IRTF, the measurement of the density, point of zero load and the water content.

The kinetic study and the determination of the isotherms of adsorption of silver on this HDL, were carried out in system batch with ambient temperature and initial concentration (1100mg/l), to evaluate the effect of time contact, pH of the solution and the mass of adsorbent on silver retention of time contact, pH of the solution and the mass of adsorbent on silver retention and the capacity of adsorption of the HDL, was the object of part of this work.

The experimental result that we got showed that the retention of silver, rejection, is 77.04% out of 5g of HDL during 6 hour of contact to the pH of 2 in the case of adsorption of monomade up(silver alone) retention reaches 78.45% out of 2h of HDL and pH equal to 3 during a time of contact equal 3 hour.

Moreover, the results show over all that the experimental kinetic data are well described by the second model of pseudonym order and that the balance of adsorption can be represented by the model of Langmuir.

Keywords: adsorption, silver, hydroxidesdouble lamellate HDL, calcined HDL. Rejection of DCO.

Sommaire

Introduction générale.....	1
----------------------------	---

CHAPITRE 1 Revue bibliographique :

1.1. Introduction	4
1.2. Hydroxydes doubles Lamellaires(HDL).	4
1.2.1. Historiques de la découverte des HDL.....	4
1.2.2. Description de la structure d'hydroxydes doubles Lamellaire.....	4
1.2.2.1. Feuillet de nature M^{II} et M^{III}	5
1.2.2.2. Espèce inter-feuillet.....	5
1.2.3. Application d'hydroxydes double lamellaire :.....	6
1.2.3.1. En catalyse.....	6
1.2.3.2. Médical.....	7
1.2.4 Méthodes de synthèses usuelles des HDL.....	7
1.2.4.1. Co précipitation :.....	7
1.2.4.2.Échange anionique :.....	7
1.2.4.3 Reconstruction :.....	8
1.2.5. Techniques de caractérisations des HDL	8
1.2.5.1. Diffraction des rayons X (DRX) :.....	8
1.2.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	8
1.2.5.3. Microscopie électronique a balayage (MEB).....	8
1.2.5.4. Analyse thermogravimétrique ATG.....	8

1.2.5.5. Surface spécifique BET (BRAUNAUER, EMMET et TELLER)	9
1.2.6. Modélisation des équilibres d'adsorption.....	9
1.2.6.1. Model de LANGMIR.....	9
1.2.6.2. Model de FREUNDLICH.....	10
1.2.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption	10
1.2.7.1. Model de la cinétique du pseudo premier ordre.....	10
1.2.7.2. Model de la cinétique du pseudo second ordre.....	11
1.2.7.3. Model de diffusion intra particulaire	11
1.2.8. Technique d'élimination des métaux lourds	11
1.2.9. Micropolluant inorganique choisi Argent (Ag).....	12
1.2.9.1. Propriétés d'argent.....	12
1.2.9.2. Utilisation et source potentielles d'émission dans environnement	13
1.2.9.3. Effets sur l'environnement et l'homme	13
CHAPITRE 2 : matériel et méthodes	14
2.1. Introductions.....	14
2.2. procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire (Fe, Al, HDL)...	14
2.2.1. Protocoles de synthèse	14
2.2.2. Méthode et technique de caractérisation de Fe-Al-HDL.....	16
2.2.2.1. Diffraction des rayons X	16
2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	16
2.2.2.3. Taux d'humidité	17
2.2.2.4. Point de zéro charge (pHpzc).....	17

2.2.2.5. Mesure de la densité.....	17
2.3 C'est quoi le rejet de DCO ?.....	17
2.3.1. Détermination de la demande chimique en oxygène DCO.....	18
2.4. Méthode de dosage de l'argent	19
2.5. Préparation de la solution synthétique.....	19
2.6. Étude de l'adsorption de l'argent sur Fe-Al-HDL	19
2.6.1. Étude cinétique de l'adsorption de l'argent	19
2.6.1.1. Effet de temps de contact.....	19
2.6.2. Établissement des isothermes	20
2.6.2.1. Effet de masse	20
2.6.2.2. Effet de pH.....	20
CHAPITRE 3 : résultats et discussions	21
3.1. Introduction :.....	21
3.2. Caractérisation de la phase Fe-Al-HDL.....	21
3.2.1. Diffraction des rayons X.....	21
3.2.2. Spectroscopie infrarouge a transformée de Fourier (FTIR).....	22
3.2.3. Mesure de la masse volumique	23
3.2.4. Taux d'humidité	23
3.2.5. Point de charge nulle (PZC).....	23
3.3. Caractéristique physico-chimique de rejet de DCO.....	24
3.4. Adsorption d'argent sur Fe-Al-HDL calciné.....	24
3.4.1. Effet de masse de Fe-Al HDL sur le rendement d'élimination d'argent.....	24
3.4.2. Etude cinétique d'adsorption.....	25

3.4.2.1. Effet du temps de contact.....	25
3.4.2.2. Effet de pH.....	26
3.4.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption d'argent sur L'HDL choisi	28
3.4.3.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	28
3.4.3.2. Modèle pseudo-deuxième ordre.....	28
3.4.5. Modélisation des isothermes	29
Conclusion.....	31

Listes de figures

Figure.1.1 Représentation Schématique de la structure d'une phase de HDL.....	5
Figure.1.2 Divers domaines d'application des HDL.....	6
Figure 1.3 : diagramme E-pH de l'argent tracé à 25°C pour la concentration 0.1 mol. L ⁻¹ de l'ion Ag ⁺ . Les droites (a) et (b) délimitent e domaine de stabilité de l'eau.....	13
Figure 2.1. Résumé des différentes étapes de la préparation des HDLc.....	15
Figure 3.1: Diffractogramme X du solide Fe-Al-HDL.....	22
Figure 3.2 : Spectre infrarouge du solide Fe-Al-HDL calciné.....	23
Figure 3.3: Détermination de point de charge nulle du Fe-Al-HDL.....	24
Figure 3.4: Variation de rendement de rétention d'argent en fonction de la masse.....	25
Figure3.5: Cinétique d'adsorption d'argent sur Fe-Al -HDL en fonction du temps.....	26
Figure 3.6 : Variation de la quantité adsorbée de l'argent à l'équilibre en fonction du pH du milieu.....	26
Figure 3.7. Échantillon d'un rejet de DCO avant et après l'adsorption.....	27

Liste des tableaux

Tableau 3.1: Tableau récapitulatif des paramètres optimaux de l'adsorption d'argent sur Fe- Al-HDLc.....	28
Tableau 3. 2 : Constantes cinétiques d'adsorption pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	29
Tableau 3.3: Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption d'argent à pH constant en système monocomposé.....	30

Liste des symboles

HDL : hydroxyde doubles lamellaire.

DCO : demande chimique en oxygène.

DRX : diffraction des rayons X.

IRFT :infrarouge a transformé de Fourier.

MEB : microscopie électronique à balayage.

***Introduction
générale***

Introduction générale

Avec le développement rapide de l'industrie moderne, la contamination de l'environnement est devenue de plus en plus grave, où de nombreux déchets industriels ont cruellement pollué l'environnement naturel qui était très adéquat à l'habitation humaine dans le passé.

Les rejets de polluants organiques et métalliques dans l'environnement restent un problème sérieux dans plusieurs pays du monde, auquel sont confrontées de nombreuses industries comme celles de l'exploitation minière, de l'hydrométallurgie, pâtes et papiers, de la pétrochimie, du raffinage, des engrais, de la galvanoplastie, traitements de surfaces . . .

Ces déchets sont de nature liquide solide ou gazeuse.

Les effluents liquides sont constitués d'eau chargée de polluants acides ou basiques d'une part, métaux ou éléments toxiques dissous d'autre part.

Étant donné que les métaux lourds ne sont pas biodégradables dans les conditions naturelles, ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants provoquant ainsi diverses maladies et troubles. En outre, la présence d'ions métalliques dans les eaux usées inhibe la biodégradation des polluants organiques qui peuvent être présents dans les eaux usées. Par conséquent, leurs concentrations doivent être réduites à des niveaux acceptables avant de les rejeter dans l'environnement.

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne (UE) ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent, non seulement des recommandations qui tiennent compte des risques mais fixent aussi un seuil de tolérance et une CMA [1].

La pollution de l'eau touche les eaux de surface (océans, rivières, lacs) et les eaux souterraines qui circulent dans le sol. Elle entraîne une dégradation de la qualité de l'eau, ce qui rend son utilisation dangereuse et perturbe beaucoup le milieu aquatique.

Les techniques classiques d'épuration et de rétention des polluants des milieux aqueux et gazeux sont peu efficaces et les techniques sophistiquées s'avèrent très onéreuses pour des pays en voie de développement. D'où la nécessité de recherche de nouveaux procédés dont l'efficacité et le coût seraient intéressants.

L'adsorption est l'un des procédés de séparation qui trouve son application dans de larges domaines (l'extraction, l'épuration, la dépollution, etc). L'adsorption des métaux a fait l'objet de plusieurs recherches.

Les adsorbants les plus utilisés sont : le charbon actif, les argiles cationiques ou anioniques, les bios adsorbants...

Notre travail s'est porté sur l'élaboration et la caractérisation d'argiles nano-structurées; les hydroxydes doubles lamellaires notés HDL et sur l'évaluation de leur potentiel adsorbant.

L'intérêt d'utiliser actuellement les HDL vient de la facilité de modifier leurs propriétés par variation de la composition du feuillet et de l'intercalât [2] ce qui permet par la suite, l'augmentation de leur capacité de rétention des contaminants issues des différents rejets industriels.

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets. Ces matériaux ont été largement étudiés ces dernières années, en raison de leurs propriétés électrochimiques ou d'échange anionique par exemple.

Nous nous sommes intéressés à l'étude de l'adsorption de polluants potentiels des eaux usées tels que le métal d'argent.

Dans ce travail nous présentons la caractérisation de Fe-Al-HDL comme adsorbant et son application pour la rétention des ions d'argents présents dans le rejet de la DCO.

Le présent mémoire est subdivisé en trois chapitres:

- ✓ Dans le premier chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les HDL, leur caractérisations, le domaine d'application et sur le polluant métallique choisi, l'argent.
- ✓ La seconde partie sera consacrée à la présentation du matériel et les méthodes utilisés dans cette étude. De plus, les caractéristiques des appareillages et produits utilisés, les méthodes de caractérisation des solides préparés ainsi que les protocoles expérimentaux utilisés.
- ✓ La troisième partie (chapitre 3) est consacrée à la présentation des différents résultats de:
 - 1) la préparation de Fe-Al-HDL par la méthode de co-précipitation avec un rapport molaire de 2 et leur caractérisation par les deux techniques physiques d'analyse: la FTIR et la DRX.
 - 2) le taux d'humidité
 - 3) la détermination du point de charge nulle PZC
 - 4) la masse volumique
 - 5) l'adsorption des espèces métalliques par les HDL calcinés préparés (Fe-Al- HDL) en étudiant l'influence des conditions caractéristiques de l'adsorption: pH de la solution aqueuse, le temps de contact et la masse de l'HDL.

6) la modélisation de l'adsorption des métaux choisis sur le Fe-Al-HDLc en faisant appel aux différents modèles empiriques.

À partir de l'interprétation des résultats expérimentaux, nous aboutirons à une conclusion générale qui nous permettra d'avoir des perspectives liées à ce travail.

Chapitre 1

Revue

bibliographique

CHAPITRE 1

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

1.1. Introduction

Dans ce chapitre, nous présentons une revue bibliographique sur les HDL, leur caractérisation, le domaine d'application et sur le polluant métallique choisi, l'argent.

1.2. Hydroxydes doubles Lamellaires HDL

1.2.1. Historiques de la découverte des HDL

La découverte des HDL date du milieu du XIXe siècle mais leur première description structurale a été établie en 1930. Les premières publications concernant ces matériaux mentionnaient la présence d'hydroxydes mixtes, mais il a fallu attendre 1920 pour mettre en évidence la présence d'anion [3].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par TEADWEL et BERNASCONI [3, 4], qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{+2} en présence de $Al(OH)_2$ 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 ils n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite).

Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht [3, 5] en ajoutant une solution basique à une solution carénant des cations métalliques $M^{(II)}$ et $M^{(III)}$. La structure fut alors décrite comme des couches successives d'hydroxyde de magnésium et d'hydroxydes d'aluminium. En fin, la structure telle qu'elle est connue aujourd'hui a été mise en évidence dans les années 1970 par différents groupe de recherche [3, 6].

1.2.2. Description de la structure d'hydroxydes doubles Lamellaire.

Les argiles anioniques ou les hydrotalcite, connus aussi sous le nom des hydroxydes doubles Lamellaires HDL, des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [7].

La majorité des matériaux de HDL présente la formule générale $[M^{II}_{1-x}M^{III}_x(OH)_2]^{x+}[X^{y-}_{x/y} \cdot nH_2O]^{x-}$ (figure 1.1) où:

$M^{(II)}$ et $M^{(III)}$ Représente les cations du feuillet.

M^{II} représente un métal bivalent,

M^{III} est un métal trivalent

X^{y-} représente l'anion inter-foliaire de valence y.

Les compositions les plus probables correspondent à une valeur de x comprise entre 0,2 et 0,33.

Les couches principales sont chargées par conséquent positivement, et la densité de charge est proportionnelle au taux de métal trivalent.

$$X = \frac{M^{III}}{M^{II} + M^{III}} \quad \text{Éq. 1}$$

Des hydroxydes doubles Lamellaires avec une valeur de X en dehors de ces limites ont été rapportés dans la littérature, mais sans certitude concernant leur pureté [8].

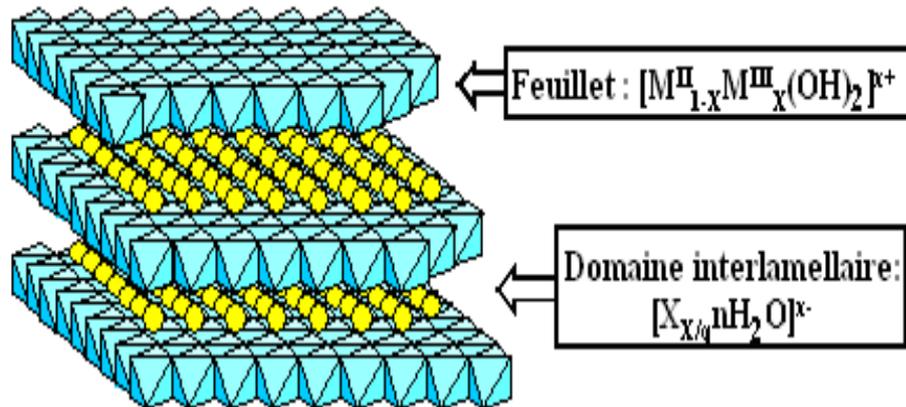


Figure 1.1: Représentation Schématique de la structure d'une phase de HDL

1.2.2.1. Feuillet de nature M^{II} et M^{III}

Les cations des métaux divalents et trivalents des HDL appartiennent principalement à la troisième et quatrième période de la classification périodique des éléments [9]:

- ✓ cation divalent: $Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, \dots$
- ✓ cation trivalent: $Al^{3+}, Cr^{3+}, Fe^{3+}, Mn^{3+}, Co^{3+}, Ni^{3+}, \dots$

1.2.2.2. Espace inter-feuillet

L'espace inter-feuillet contient des molécules d'eau et des anions. Dans les matrices naturelles, l'anion carbonate est toujours présent, c'est en effet l'anion qui possède la plus grande affinité avec les phases hydroxydes doubles lamellaires. Dans les cas des phases synthétiques, une grande variété d'espèces anioniques peut être intercalée par conséquent entre les couches, soit lors de la formation de la structure lamellaire, soit par échange anionique ultérieur. Ces anions peuvent être des anions inorganiques simples : fluorure, chlorure,

Oxo anions : carbonate, nitrates, sulfates, bromates,

Oxo et poly-oxo- metallates : chromates, dichromates. $(\text{MO}_7\text{O}_{24})^{6-}$, $(\text{V}_{10}\text{O}_{28})^{6-}$

Complexe anionique : ferro et ferryanure, $(\text{Pd Cl}_4)^{2-}$

Anions organiques : carboxylates, phosphorâtes, alkyl-sulfate.

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace inter-feuillet ne dépasse pas 15°A , et les espèces organiques.

L'épaisseur de l'espace inter feuillet est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxydes du feuillet [10].

1.2.3. Application des hydroxydes doubles lamellaires

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

La figure 1.2 représente les domaines d'utilisation des HDL [11].

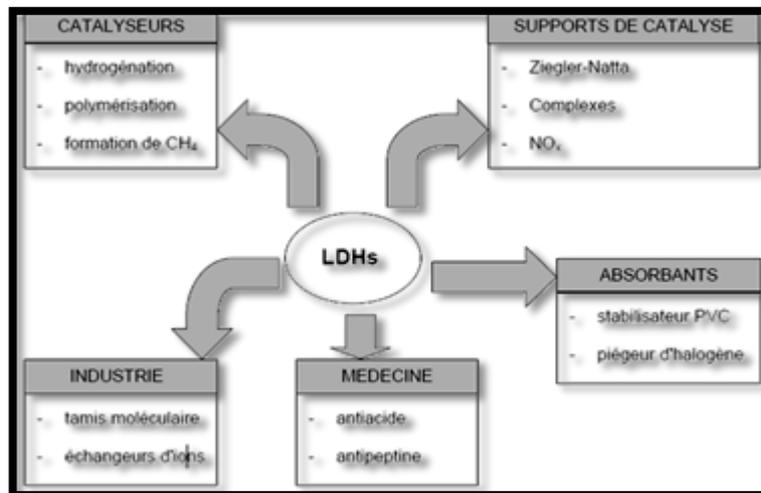


Figure 1.2: Divers domaines d'application des HDL

1.2.3.1. En catalyse

Les composés utilisés en catalyse sont issues des HDL et possèdent les propriétés suivantes :

- Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- Non stœchiométrie des phases spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ. Cette non stœchiométrie est due à un excès d'anions par apport à la valeur attendue dans la phase spinelle.

- Formation d'oxyde de métaux mixe homogène (solution solide d'oxyde de métaux) avec une taille cristalline très petite, conférant une surface spécifique élevée, ils sont également stables en traitement thermique.
- Effet mémoire qui permet la reconstruction de la structure lamellaire quand le produit calciné est mis en contact avec des aqueux contenant les anions à intercaler [12].

1.2.3.2. Domaine médical

Des hydrotalcites [Mg-Al, CO₃] sont utilisées pour maîtriser l'action de l'acide chlorhydrique et celle de la pepsine dans l'estomac. C'est un traitement efficace de l'ulcère gastrique.

Des phases à base de Mg-Al et Fe ont révélé d'excellents médicaments pour le traitement des maladies associées à des déficiences de fer [9].

1.2.4 Méthodes de synthèses usuelles des HDL

Les trois méthodes de synthèses les plus utilisées sont :

1.2.4.1. Co précipitation

La méthode de copréciptation est largement utilisée pour la synthèse directe de HDL contenant différents types de cations et d'anions intercalaires de stoechiométries variées. De plus cette méthode est facilement transposable pour produire de grandes quantités d'HDL dans un procédé industriel [13].

La méthode de copréciptation consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler) de façon à maintenir le pH à une valeur constante. Il est généralement nécessaire de se placer dans les conditions de sursaturation afin de grandir la précipitation des cations métalliques, et ainsi, que la composition de phase HDL est celle souhaitée.

Il existe deux types de copréciptation : la copréciptation à forte sursaturation et la copréciptation à faible sursaturation [14].

1.2.4.2.Échange anionique :

Le procédé d'échange anionique est basé sur les propriétés des anions des interfeuilletts.

Cette méthode est particulièrement utile lorsque la méthode de copréciptation n'est pas applicable pour accéder à une phase intercalée par des anions spécifiques, c'est le cas par exemple où l'anion à intercaler est instable, insoluble ou encor complexant.

D'un point de vue thermodynamique, l'échange anionique dans les HDL dépend principalement des interactions électrostatiques entre les feuilletts et les anions échangeables.

L'énergie libre associée aux changements d'hydratation peut également jouer un rôle [13].

1.2.4.3 Reconstruction

Cette dernière méthode est basée sur une calcination des phases HDL car elles ont la propriété de pouvoir se régénérer après la calcination et formation d'oxydes mixtes.

Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il est peut être remplacé par un autre anion.

Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, se combinent pour former une nouvelle phase HDL, [15].

1.2.5. Techniques de caractérisations des HDLs

Diverses techniques sont utilisées pour connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, on peut citer:

1.2.5.1. Diffraction par les rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide [16], on fait appel à cette technique d'analyse le plus souvent pour déterminer la nature des HDL, pour vérifier la bonne cristallinité et mesurer la distance réticulaire séparant les feuillets [17].

1.2.5.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Comme chaque anion possède son propre spectre infrarouge, cette technique permet de mettre en évidence la présence de l'anion dans l'espace inter lamellaire 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 inter feuillet. De plus cette technique est très puissante pour détecter la présence d'anions carbonates indésirables, via la bande de vibration caractéristique $\nu_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} [9].

1.2.5.3. Microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique est principalement utilisée pour lier des propriétés physicochimiques aux propriétés morphologiques [3].

1.2.5.4. Analyse thermogravimétrique ATG

La thermogravimétrie TG consiste à mesurer la variation de poids d'un échantillon soumis à un traitement thermique. C'est donc une analyse quantitative. Elle permet d'étudier les phénomènes chimiques ou physicochimiques qui se traduisent sous l'effet de la température et sous atmosphère contrôlé par une variation de poids [15].

1.2.5.5. Surface spécifique BET

La connaissance de l'aire massique d'un échantillon, appelée couramment surface spécifique présente une grande importance physico chimie, notamment dans les domaines de catalyse, de l'adsorption et de la séparation des phases gazeuses ou liquides

La mesure de la surface spécifique est régie par la relation de BET (BRAUNAUER, EMMET et TELLER) [16].

$$\frac{P_0}{N(P-P_0)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad \text{éq. 2}$$

Où :

P : pression d'adsorption (mmHg)

P₀ : la pression de vapeur saturante (mmHg)

V : volume de gaz adsorbé à la pression P (cm³, CNTP)

V : volume d'adsorbant correspondant à la monocouche (cm³, CNTP)

C : constante

1.2.6. Modélisation des équilibres d'adsorption

La modélisation des équilibres d'adsorption consiste, non seulement à décrire les résultats expérimentaux à l'aide d'équations mathématiques théoriques ou semi empiriques, mais vise aussi à dégager les paramètres permettant de comparer l'efficacité des différents matériaux.

La capacité d'adsorption à l'équilibre est définie par l'équation suivante [18]:

$$Q_e = V(C_0 - C_e) / m \quad \text{éq.3}$$

Où:

Q_e : Représente la capacité d'adsorption à l'équilibre (mg. mg⁻¹)

C_e : Concentration en soluté dans la phase liquide à l'équilibre (mg. L⁻¹)

C₀ : Concentration initiale de la solution (mg. L⁻¹)

m : Masse d'adsorbant (g)

V : volume de la solution (mL)

1.2.6.1. Model de LANGMIR

Ce model est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ les molécules sont adsorbées sur des sites bien définis à la surface de l'adsorption,
- ✓ tous les sites sont identiques,
- ✓ chaque site ne peut fixer qu'une seule molécule, donc l'adsorption s'effectue suivant une couche mono moléculaire,

- ✓ La réaction est réversible c'est-à-dire il ya équilibre entre l'adsorption et la désorption,
- ✓ l'absence d'interaction entre les molécules adsorbées [19].

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

$$Q_{eq} = Q_m \times K \times C_{eq} (1 + K \times C_{eq}) \quad \text{éq. 4}$$

Avec :

Q_{eq} : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg d'adsorbat /g d'adsorbant),

Q_m : La capacité maximale d'adsorption en monocouche (mg d'adsorbat /g d'adsorbant),

K : La constante le LANGMUIR (L. mg⁻¹).

1.2.6.2. Model de FREUNDLICH

Ce model est basé sur les hypothèses suivantes :

- ✓ utilisé dans le cas des solutions diluées.
- ✓ les molécules adsorbées forment plus d'une couche mono moléculaire (existence de multicouches)
- ✓ pas de phénomènes de saturation (possibilité d'une adsorption infinie)
- ✓ possibilité d'interaction entre les espèces adsorbées [20].
- ✓ distribution hétérogène des énergies d'adsorption (énergie de fixation)
- ✓ surface hétérogène

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

$$Q_{eq} = K_f \times C_{eq}^n \quad \text{éq. 5}$$

K_f (L. g⁻¹) et n (adimensionnelle) sont des constantes empiriques.

1.2.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés pour modéliser le mécanisme d'adsorption d'un corps dissous (soluté) sur un adsorbant, et pour interpréter les données expérimentales.

1.2.7.1. Model de la cinétique du pseudo premier ordre

LAGERGREN a supposé dans ce model que la vitesse de sorption à l'instant t est proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la quantité adsorbée à cet instant. Autrement dit, la sorption est de temps plus rapide que le système est loin de l'équilibre [11].

La loi de vitesse s'écrit:

$$Q_t = Q_e (1 - e^{-Kt}) \quad \text{éq. 6}$$

La forme linéaire

$$\ln(Q_e - Q_t) = \ln(Q_e) - Kt \quad \text{éq. 7}$$

Où:

Q_e : représente la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$).

Q_t : représente la quantité de polluant adsorbée à l'instant t ($\text{mg} \cdot \text{mg}^{-1}$)

Kt : Constante de vitesse (temps^{-1})

1.2.7.2. Model de la cinétique du pseudo second ordre

Ce model suggère l'existence d'une chimisorption, un échange électrons par exemple entre une molécule d'adsorbat et d'adsorbant solide, il est représenté par la formule suivante [11].

$$Q_t = Q_e^2 K_t t / 1 + (Q_e K_t) \quad \text{éq. 8}$$

Avec

K_t : la constante de vitesse pour une cinétique du pseudo deuxième ordre ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre ($\text{mg adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$)

Q_t : la quantité adsorbée à l'instant t ($\text{mg adsorbat} / \text{g d'adsorbant}$)

La forme linéaire :

$$1/Q_t = (1/Q_e) t + 1/(Q_e^2 K_t) \quad \text{éq. 9}$$

1.2.7.3. Model de diffusion intra particulaire

L'équation de Weber et Morris [21] permet la détermination de la vitesse de diffusion dans les pores en utilisant l'équation suivante :

$$Q_t = K_d t^{0.5} + C_d \quad \text{éq.10}$$

K_d : Constante de vitesse de diffusion dans les pores ($\text{mg} \cdot \text{g} \cdot \text{min}^{1/2}$),

C_d : ordonné à l'origine ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$).

Si $Q_t = f(t^{0.5})$ est une droite, la pente de cette droite sera égale à K_d .

Si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption, nous devons obtenir une droite. Cette étape est l'étape limitante si la droite passe par l'origine.

1.2.8. Technique d'élimination des métaux lourds

Pour éliminer les composés inorganiques comme les espèces métalliques dissoutes dans les eaux, on a recourt à des procédés comme l'adsorption, la séparation par membrane,

l'échange d'ions, la précipitation, la coagulation-floculation et la filtration [22]. L'adsorption repose sur une rétention surfacique qui entraîne une variation de la composition de mélange solvant soluté à la surface de l'adsorbant.

Un bon pouvoir extraction est obtenu avec des matériaux présentant une grande surface spécifique. Les plus utilisés sont les charbons actifs, mais on emploie aussi de l'alumine, des argiles, des gels de silice ou des résines spécifiques.

Les méthodes biologique de récupération de métaux, appelées la bio sorption, reproduisent les phénomènes d'autoépuration existant dans la nature.

Les bactéries sont acteurs fondamentaux de la dégradation directe ou indirecte et de l'immobilisation des polluants, ainsi que remobilisation des molécules toxiques ou indésirables [23].

1.2.9. Micropolluant inorganique choisi Argent (Ag)

1.2.9.1. Propriétés d'argent

- Un élément chimique de nombre atomique 47.
- Une masse atomique de 107.868, il fait partie du groupe des cuivres.
- Un métal précieux de couleur blanche.
- Un éclat fort, forgeable, ductile.
- Température de fusion 961.93°C .
- Température de brisement 2212°C .
- Densité 10.49g

Dans l'environnement, on rencontre très rarement l'argent à l'état pur. L'argent apparaît le plus souvent avec d'autres éléments comme le soufre, l'arsenic, un antimoine formant des minéraux;

D'autre part, l'argent de quantité 0.01-0.03% ou même 0.1% est toujours accompagné de minerais de cuivre et de plomb.

L'argent se caractérise par une grande malléabilité au contact de l'air, sa surface de composants sulfureux, il brunit ou noircit rapidement ce qui est provoqué par la création du sulfure d'argent [24].

1.2.9.2. Utilisation et source potentielles d'émission dans environnement

- ✓ Photographie (en chute rapide avec le développement de la photo numérique) et imprimerie.
- ✓ Argenterie et bijouterie
- ✓ Électronique et électricité
- ✓ Peinture
- ✓ Principalement émis dans les rejets urbains et industriels, sous forme de thiosulfates, sulfures et chlorures.

1.2.9.3. Effets sur l'environnement et l'homme

Les données concernant la forme la plus toxique : l'ion Ag^+ (figure 1.4), mais sa complexation en générale rapide et durable contribue à diminuer sa toxicité. En particulier, son affinité pour le chlore rend les eaux marines protectrices. La dureté de l'eau, les pH basiques et les fortes teneurs en matière organique dissoute ont le même effet [25].

L'intoxication chronique se caractérise par des troubles digestifs, une coloration grise de la peau et un liseré gingival.

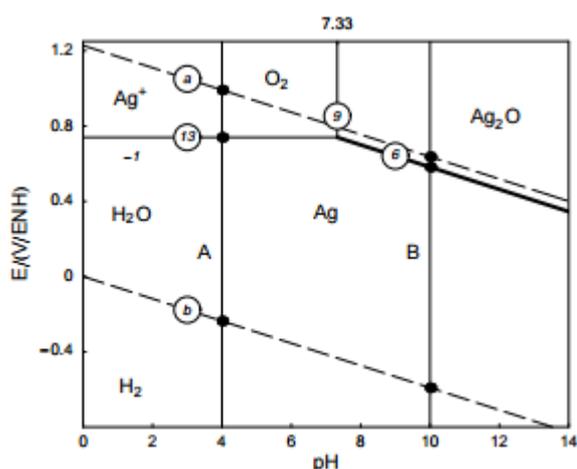


Figure 1.3 : diagramme E-pH de l'argent tracé à 25°C pour la concentration 0.1 mol. L^{-1} de l'ion Ag^+ . Les droites (a) et (b) délimitent le domaine de stabilité de l'eau

Chapitre 2
Matériel et
méthodes

CHAPITRE 2

MATERIEL ET METHODES

2.1. Introduction

Nous présentons dans cette partie d'étude le protocole de préparation de l'HDL Fe-Al-HDL et les techniques de caractérisations.

L'application de cette argile anionique à l'adsorption d'une charge polluante métallique contenue dans un rejet appartenant aux stocks de rejets issus de ceux de la détermination de la DCO des laboratoires de l'office national de l'assainissement ONA.

Nous décrivons alors dans le présent travail, comment obtenir le rejet de la demande chimique en oxygène DCO au niveau des laboratoires de l'ONA ainsi que leur nature et leur exposition avant l'adsorption.

2.2. procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire Fe-Al-HDL

2.2.1. Protocoles de synthèse

Les HDL peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simple à synthétiser dans le laboratoire. En général il ya plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la co précipitation de deux sels de Fe^{+2} et Al^{+3} en respectant un rapport molaire de $R = M^{+2}/M^{+3} = 2$ et d'une solution basique de NaOH et Na_2CO_3 selon la méthode décrite dans la littérature .

Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés est réalisée à pH constant à 10.

À 100 ml d'une solution de $Fe (Cl_2) 6H_2O$ et $Al(Cl_3) 6H_2O$ est ajoutée une solution de NaOH 2M et de la Na_2CO_3 1M dissous dans 100 ml d'eau distillée.

L'addition se fait goutte à goutte sous une forte agitation pendant 90 min tout en maintenant le pH a 10 (pH =constant), le gel obtenu est ensuite mis à reflux à 60°C pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Enfin le précipité obtenu a été lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorure et contenu en sodium (test négatif au chlorure). Après purification l'échantillon a été séché à l'étuve à 70°C durant une nuit avant d'être broyé et obtenir une poudre homogène. La figure 2.1 résume les étapes de la préparation des HDLc Fe-Al-HDL.

La réaction qui a lieu pendant la formation de notre HDL est :



La poudre obtenue a été calcinée à 600° pendant 4heures avec une montée de température de 5°C /min.

Les produits finaux sont caractérisés par différents techniques physico-chimique d'analyse.

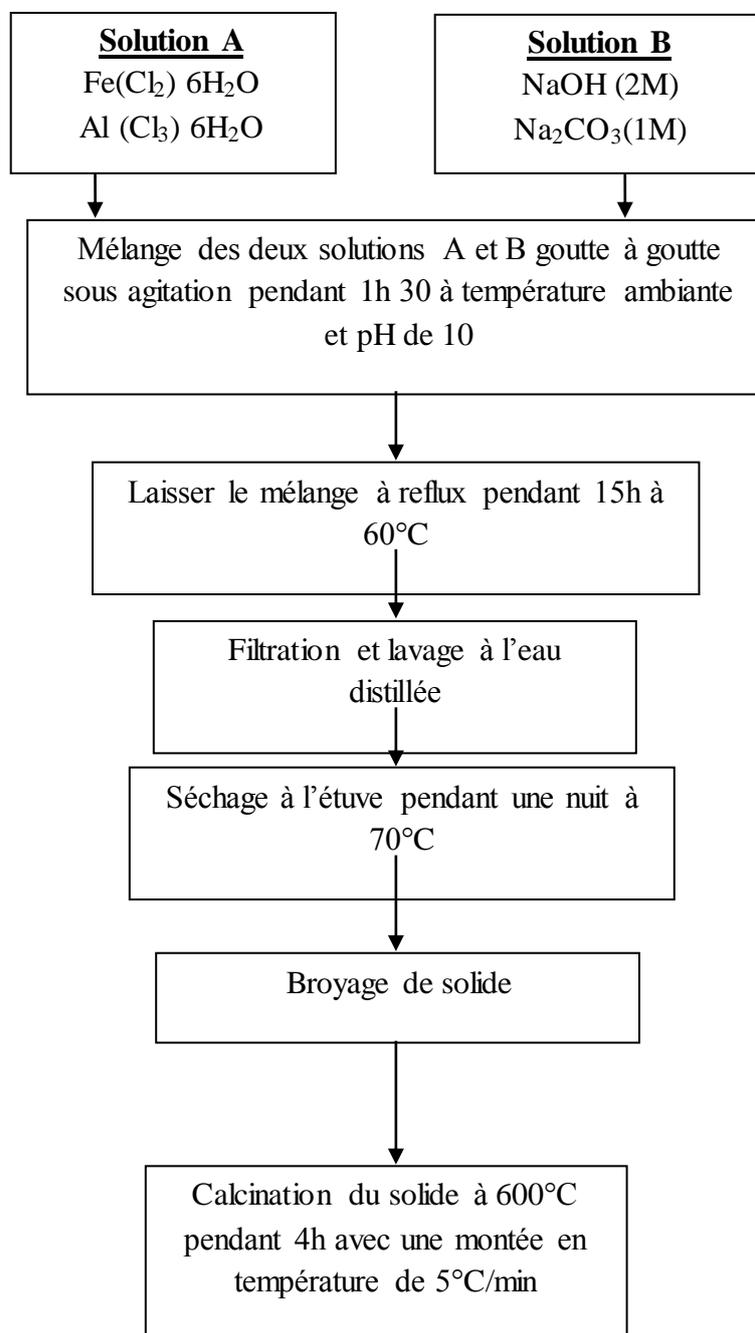


Figure 2.1. Résumé des différentes étapes de la préparation des HDLc

2.2.2. Méthodes et techniques de caractérisation de Fe-Al-HDL

L'efficacité d'un procédé d'adsorption dépend essentiellement de la qualité de l'effluent à traiter et de la surface de l'adsorbant et de ses fonctions de surface. Il est donc essentiel, lorsque nous voulons prévoir les résultats d'un traitement par un adsorbant ou pour pouvoir expliquer les résultats, de procéder à des essais de laboratoire pour mieux comprendre la structure chimique de la surface des matériaux.

Pour cela, le point de charge zéro (PZC), le taux d'humidité et la densité sont déterminés. Les spectres infrarouge à transformée de Fourier des matériaux étudiés sont également établis ainsi que la diffractions par les rayons X (DRX) a été appelée aussi.

2.2.2.1. Diffraction des rayons X (DRX)

L'analyse DRX est basée sur le principe que les corps cristallins peuvent être considérés comme des assemblages de plans réticulaires. Ces plans sont séparés par des distances caractéristiques (d) selon la nature du cristal ou du minéral considéré. Trois ou quatre distances réticulaires bien choisies permettant une reconstitution du réseau cristallin du minéral.

Avec un rayonnement de longueur d'onde suffisamment petit, on peut obtenir des diffractions par les plans réticulaires.

Un faisceau de rayon X incident de longueur d'onde λ en sera réfléchi par une famille de plans (h,k,l) que dans la mesure où il rencontre ces plans un certains angle θ dite angle de Bragg, tel que :

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad \text{éq. 11}$$

Où:

λ : la longueur d'onde du rayonnement (\AA)

d : distance réticulaire

θ : l'angle de diffraction

n : ordre de la diffraction

2.2.2.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)

Les spectres infrarouges ont été réalisés avec un appareil PERKIN Elmer dans le domaine situe $4000-400^{-1}$.

Cette technique est très puissante pour mettre en évidence les bandes de vibrations des liaisons formant le matériau lamellaire et elle permet aussi de détecter la présence d'anions carbonates, via la bande de vibration caractéristique $V_3(\text{CO}_3)$ aux alentours de 1360 cm^{-1} .

2.2.2.3. Taux d'humidité

Un échantillon de Fe-Al-HDL de masse (m) est pesé et mis en étuve à 105°C jusqu'à l'obtention de masse constante.

La teneur en humidité est calculée par la formule suivante

$$T(\%) = (m_0 - m_f) 100/m \quad \text{éq. 12}$$

Où:

M_0 = masse initiale de Fe-Al-HDL en poudre (g)

M_f = masse finale de Fe-Al-HDL en poudre (g)

2.2.2.4. Point de zéro charge (pHpzc)

Les phénomènes d'adsorption sont régis par des facteurs multiples, parmi lesquels les forces électrostatiques qui jouent un rôle important. Celles-ci dépendent bien entendu de la charge superficielle du matériau.

Le pH au point zéro charge a été déterminé par la méthode d'addition de solide. Le pH_i initial de Nitrate de Calcium KNO_3 de concentration de 0.1N est ajusté au pH de 3 à 11 par l'ajout d'HCL ou NaOH (0,1 N).

Nous ajoutons à chaque 50 ml de KNO_3 dans des flacons, une masse de 0,1g de poudre à base de Fer et d'Aluminium (0,1g de Fe-Al-HDL) puis les solutions obtenues sont soumises à une agitation pendant 30min. Le pH final sera ensuite mesuré.

La différence entre le pH_i initial et le pH_f final sera tracé en fonction du pH_i initial et le point qui a été pris en tant que pHpzc , c-à-d. $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$

2.2.2.5. Mesure de la densité

La mesure de la densité réelle de Fe-Al-HDL en poudre a été réalisée par la méthode de déplacement volumétrique.

La méthode consiste à peser une quantité (m) de Fe-Al-HDL et placer dans une éprouvette graduée de volume mesuré, l'augmentation du volume après l'ajout de Fe-Al-HDL a été mesurée et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

2.3 C'est quoi le rejet de DCO ?

Dans la partie introduction, nous avons précisé que notre objectif secondaire, après la synthèse et la caractérisation de Fe-Al-HDL, est d'effectuer l'adsorption d'un micropolluant métallique, l'argent, se trouvant dans le rejet liquide issu de la détermination de la DCO en présence d'autres composants.

Dans ce qui suit, nous expliquerons comment le rejet de la DCO est-il obtenu au niveau des laboratoires de l'ONA de BARAKI, Alger, Algérie ?

2.3.1 Détermination de la demande chimique en oxygène DCO

Les laboratoires d'analyse de l'ONA consistent à effectuer des analyses de contrôle physico-chimiques de différents échantillons provenant de plusieurs sources de la région d'Alger.

Parmi ces analyses physico-chimiques, il y a lieu de citer la détermination de la demande chimique en oxygène DCO.

Le mode opératoire de cette analyse est décrit comme suit:

1. Transverse 10 ml de l'échantillon pour l'analyse (dilué, si nécessaire) dans la fiole de l'appareil à reflux et ajouter 5,00 ml+0,01 ml de la solution de dichromate de potassium et quelques régulateurs de d'ébullition à la prise d'essai (toujours 10 ml) et agiter soigneusement
2. Ajouter soigneusement et avec précaution 15 ml d'acide sulfurique – sulfate d'argent et raccorder immédiatement la fiole du réfrigérant,
3. Amener le mélange réactionnel à l'ébullition en 10 min et continuer l'ébullition pendant encor 110 min,
4. La température du mélange réactionnel doit être de $148\pm 3^{\circ}\text{C}$,
5. Refroidir la fiole immédiatement dans l'eau froide a environ 60° et rincer le réfrigérant avec un petit volume d'eau. Enlever le réfrigérant et diluer le mélange réactionnel a environ 75ml et le refroidir a la température ambiante,
6. Titrer l'essai de dichromate avec la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium en présence de 1 ou 2 gouttes de la solution d'indication à la ferroïne .
7. La demande chimique en oxygène DCO exprimer en mg/l et donné par la formule :

$$\frac{8000 * c * (v1 - v2)}{V0}$$

Ou

C : est la concentration en quantité de matière, exprimée en mol/l, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium.

V0 : est le volume en millilitre, de la prise d'essai avant dilution (s'il y a lieu).

V1 : est le volume en millilitres, de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium, utilisé pour l'essai à blanc.

V2 : est le volume, en millilitre de la solution de sulfate de fer(II) et d'ammonium utilisée pour la détermination.

8000 est la mass molaire en milligrammes.

2.4. Méthode de dosage de l'argent

La méthode de dosage que nous avons utilisé pour analyser l'argent dans les adsorbats est la spectrophotométrie d'absorption atomique avec flamme. Cette technique analytique est basée sur une mesure pratiquée sur des éléments à l'état d'atomes libres grâce à une température élevée.

L'élément est dosé en mesurant l'intensité des raies émises. Le choix de cette méthode, nous a été dicté pour sa précision et la disponibilité du spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme (Analytik Jena s5) au niveau des laboratoires de l'ONA.

Le spectrophotomètre d'absorption atomique avec flamme est équipé d'une lampe à cathode creuse de l'argent, d'un ensemble nébuliseur air acétylène et d'un enregistreur.

Les lectures sont effectuées à la longueur d'onde $\lambda=217.9$ nm.

2.5. Préparation de la solution synthétique

Dans le but de suivre et de déterminer les mécanismes régissant le phénomène d'adsorption sur Fe-Al-HDL de l'argent provenant du rejet déjà indiqué plus haut (multicomposé), nous avons envisager de comparer cette adsorption à celle de l'argent seul en solution aqueuse synthétique (monocomposé). Pour cela, une préparation de la solution synthétique est nécessaire.

Une masse de 1.1g de Ag_2SO_4 est dissoute dans 1L d'eau distillée pour obtenir une solution aqueuse de concentration 1100 mg. L^{-1} .

Les étalons ont été préparés avec les mêmes caractéristiques (pH...).

2.6. Étude de l'adsorption de l'argent sur Fe-Al-HDL

2.6.1. Étude cinétique de l'adsorption de l'argent

2.6.1.1. Effet de temps de contact

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250 ml fermés à bouchant, contenant tous les mêmes masse de Fe-Al-HDL (0.5g) aux quelles sont ajoutés séparément les mêmes volumes ($v=100$ ml) de solution (du rejet ou synthétique) contenant l'argent à une concentration initial fixe et pour un pH constant.

L'ensemble est placé sous agitation sur une table oscillante et à la température ambiante.

Des prélèvements sont ainsi effectués à différents intervalles de temps variant de 0 à 24 heures de contact. Après filtration, les adsorbats sont analysées directement par spectrophotomètre d'absorption atomique à la longueur d'onde $\lambda=217.9$ nm.

La cinétique d'adsorption d'argent est obtenue en traçant la courbe $Q_e = f(t)$.

2.6.2. Établissement des isothermes

2.6.2.1. Effet de masse

Des masse de Fe-Al-HDL variant (0.01, 0.02, 0.05, 0.08, 0.1, 0.4, 0.8, 1, 2, 3, 5) sont mélangées avec des même volumes de rejet ou de solution synthétique ($V=100$ ml, $C=1100$ mg/l) dans des flacons de 250 ml fermés à bouchant.

Ils sont placés sur un agitateur à oscillation horizontal pendant 24 heures au pH de la solution et à température ambiante.

Les adsorbats sont analysés dans les mêmes conditions par spectrophotométrie d'absorption atomique à la longueur d'onde $\lambda=217.9$ nm.

2.6.2.2. Effet de pH

Le principe consiste à préparer plusieurs flacons en verre de 250ml fermés à bouchons, contenant tous les mêmes masses de Fe-Al-HDL, $m=5$ g, aux quelles sont ajoutés séparément les même volumes $V=100$ ml de solution de rejet de DCO ou synthétique à la concentration fixe en argent égale à 1100 mg. L^{-1} . L'ensemble est placé sous agitation pendant 24 heures sur une table oscillante à la température ambiante.

La gamme de pH choisie dans le cas du rejet est acide (0.1.2.3) à cause du problème de la précipitation aux valeurs de pH les plus élevées (diagramme de spéciation de l'argent sur la figure 1.4), alors que pour la solution synthétique, le chois de la gamme de pH a été plus large, jusqu'à 7.

L'ajustement de pH est effectué goutte à goutte en ajoutant soit quelles que gouttes de solution d'acide chlorhydrique (0.1N) ou d'hydroxyde de sodium (0.1N).

Les différents résultats obtenus ont été exprimés sous forme de courbe donnant la capacité d'adsorption en fonction de pH.

Chapitre 3
résultats et
discussion

CHAPITRE 3

RESULTATS ET DISCUSSION

3.1. Introduction

L'objectif de cette partie est de montrer et interpréter les résultats expérimentaux liés à la caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés d'une part, et les résultats de l'adsorption d'argent sur l'hydroxyde double lamellaire (Fe-Al-HDL) d'autre part.

3.2. Caractérisation de la phase Fe-Al-HDL

L'hydroxyde double lamellaire Fe-AL-HDL a été caractérisé par la diffraction des rayons X, la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (IRTF), la détermination de PZC, le taux d'humidité et la densité.

3.2.1. Diffraction des rayons X

La diffraction des rayons X permet d'identifier la nature des phases cristallines et les paramètres de la maille élémentaire d'un solide.

Dans notre cas, les diffractogrammes sont représentés sur la figure 3.1.

L'allure générale du spectre est typique aux composés de type hydrotalcite. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le premier pic situé à $2\theta=11^\circ$ a été indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003}=4.97\text{Å}$ selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace inter feuillet. Elle permet de calculer le paramètre de la maille c avec $c=3d_{003}$.

Le deuxième pic caractéristique se situe aux valeurs de 2θ plus élevées a été indexé comme étant (110) et correspond à $d_{110}=1.51$. Cette réflexion de base correspond à la distance intermétallique a , avec $a=2d_{110}$.

Les paramètres de la maille c et a sont respectivement 14.91 et 3.02 nm. Ces valeurs sont en accord avec celles relevées de la littérature.

Selon les résultats, le solide Fe-Al-HDL est bien de forme cristalline ayant un diffractogramme X type hydrotalcite.

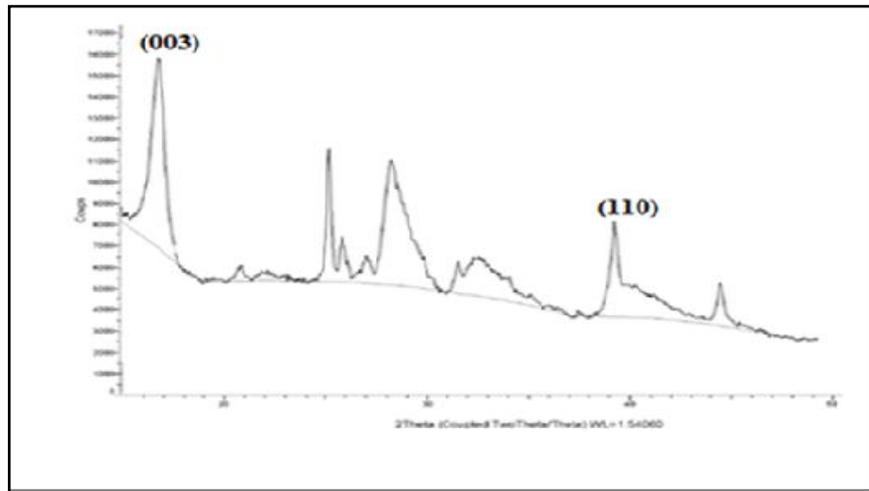


Figure 3.1: Diffractogramme X du solide Fe-Al-HDL

3.2.2. Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR)

Le spectre obtenu par spectroscopie infrarouge, pour l'échantillon Fe-Al-HDL donné sur la figure 3.2, montre les différentes bandes caractéristiques enregistrées entre 4000-400 cm^{-1} de Fe-Al-HDL préparé. [9]

L'examen du spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes :

- Une large bande de vibration observée au voisinage de 3500-3400 attribuée aux groupements hydroxydes (OH) présents dans les couches et les molécules d'eaux intercalées et/ou absorbées.
- Une bande de vibration observée au voisinage de 2500 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules OH. [9]
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1380 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates inter-lamellaires (CO_3^{-2}).
- Au bas nombre d'onde ($<800\text{cm}^{-1}$) se manifestent les vibrations propres aux feuillets ou vibrations ν (M-O) et δ (O-M-O) du feuillet de Fe-Al-HDL (M représente le métal divalent ou trivalent, ici Fe ou Al. [11]
- Disparition des pics aux environs de 3000 cm^{-1} et 1000 cm^{-1} liée probablement à une décarboxylation de la surface.

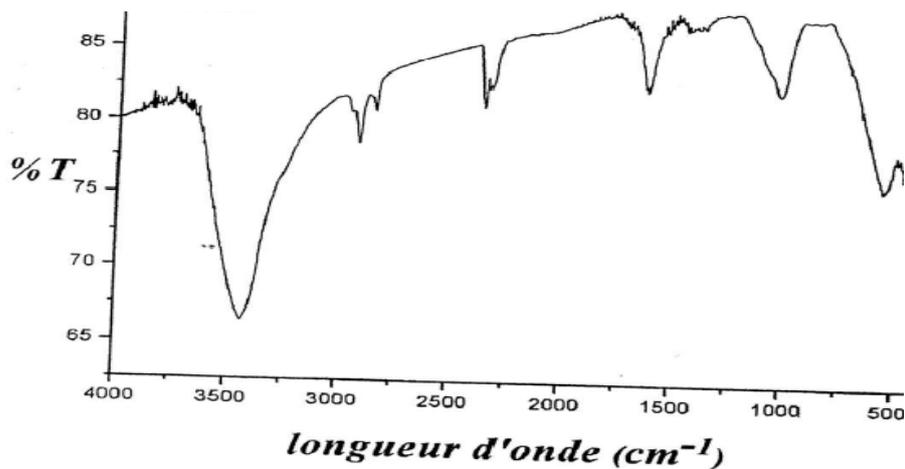


Figure 3.2 : Spectre infrarouge du solide Fe-Al-HDL calciné.

3.2.3. Mesure de la densité

Dans notre cas la masse volumique de Fe-Al-HDL a été calculée à partir de la masse et le volume.

$$p = m/v \quad m = 1g \quad V = 0.8cm^3 \quad p = 1.25g/cm^3$$

3.2.4. Taux d'humidité

La quantité d'eau présentée dans notre solide Fe-Al a été déterminée.

$$M_0 = 0.5 g$$

$$M_f = 0.42 g$$

$$H = 16\%$$

3.2.5. Point de charge nulle (PZC)

Sur la figure 3.3 nous avons tracé la courbe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ et le point où $pH_f - pH_i = 0$ est pris comme étant que le pH_{pzc} .

$$\text{Donc } pH(PZC) = 6,8.$$

Nous constatons alors que l'HDL présente une surface non chargée. Par contre, pour des valeurs de pH supérieure à celle de PZC, la surface du matériau est chargée négativement, alors qu'elle est positive aux pH inférieurs à PZC.

La valeur de pH_{PZC} obtenue permet de déterminer le caractère acide ou basique du matériau étudié et de connaître, selon le pH de la solution, sa charge nette de surface.

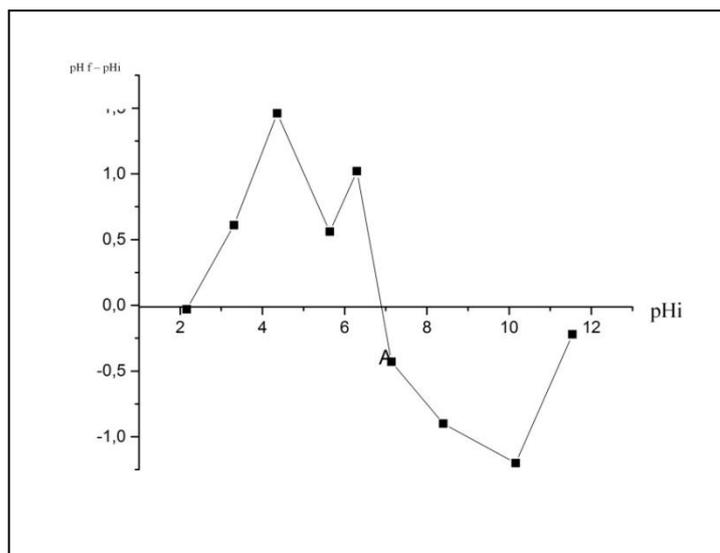


Figure 3.3: Détermination de point de charge nulle du Fe-Al-HDL

3.3. Caractéristique physico-chimique du rejet de DCO

Un échantillon modèle a fait l'objet d'une analyse par absorption atomique à la longueur d'onde $\lambda=217.9$ nm en utilisant le spectroscope Analytik Jena S₅. Les résultats obtenus ont révélé une concentration en argent égale à 1099 mg. L⁻¹.

Pour cela, la solution synthétique d'argent est préparée ayant les mêmes caractéristiques que celle du rejet.

3.4. Adsorption d'argent sur Fe-Al-HDL calciné

D'après la recherche bibliographique, nous avons constaté que les hydroxydes doubles lamellaires non calcinés présentent des adsorptions très faibles par rapport aux phases calcinées.

Plusieurs travaux montrent que les anions CO₃⁻² initialement intercalés dans l'espace interlamellaire et qui sont difficilement échangeables et responsables de la faible adsorption des ions Ag⁺, ce sont ceux des phases calcinées seulement.

Pour cette raison, notre étude d'adsorption d'argent s'est effectuée sur l'hydroxyde double lamellaire Fe-Al-HDL calciné.

3.4.1. Effet de masse de Fe-Al HDL sur le rendement d'élimination d'argent

La figure 3.4 illustre la variation du pourcentage d'élimination d'argent par adsorption sur Fe-Al-HDL en fonction de la masse au pH constant de la solution aqueuse préparée.

En effet le rendement d'élimination augmente respectivement jusqu'à 77% en système multicomposé lorsque la masse varie de 0 à 5g et 78% avec une masse de 2g.

Pour des masses plus élevées, le rendement de rétention continue à augmenter. Ce comportement résulte vraisemblablement du fait que le nombre de sites actifs disponibles est d'autant plus important que la masse soit grande (g), ce qui favorise l'adsorption d'une importante quantité d'argent.

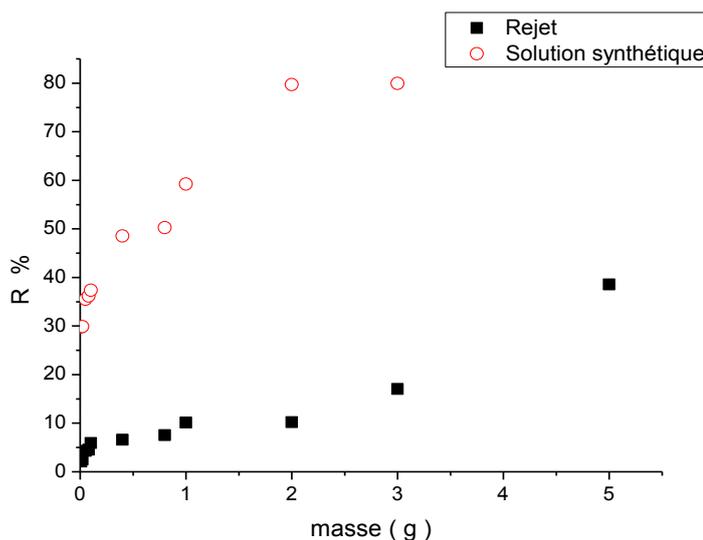


Figure 3.4: Variation de rendement de rétention d'argent en fonction de la masse

3.4.2. Étude cinétique d'adsorption

3.4.2.1. Effet du temps de contact

La figure 3.5 représente l'évolution des quantités adsorbées d'argent sur Fe-Al -HDL en fonction du temps.

En effet la quantité adsorbée augmente avec le temps jusqu'à ce que l'équilibre soit atteint à partir de 6h dans le rejet et 3h dans la solution synthétique respectivement.

Un temps de contact respectifs de 6h et de 3h sont jugés suffisant pour que l'adsorption de l'argent soit optimale en système multicomposé et monocomposé.

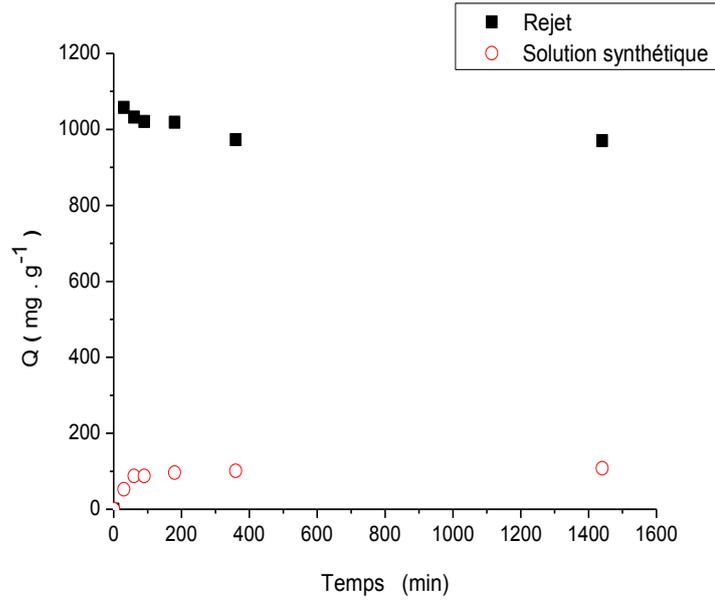


Figure 3.5: Cinétique d'adsorption d'argent sur Fe-Al-HDL en fonction du temps

3.4.2.2. Effet de pH

La figure 3.6 représente la variation de la quantité adsorbée de l'argent à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

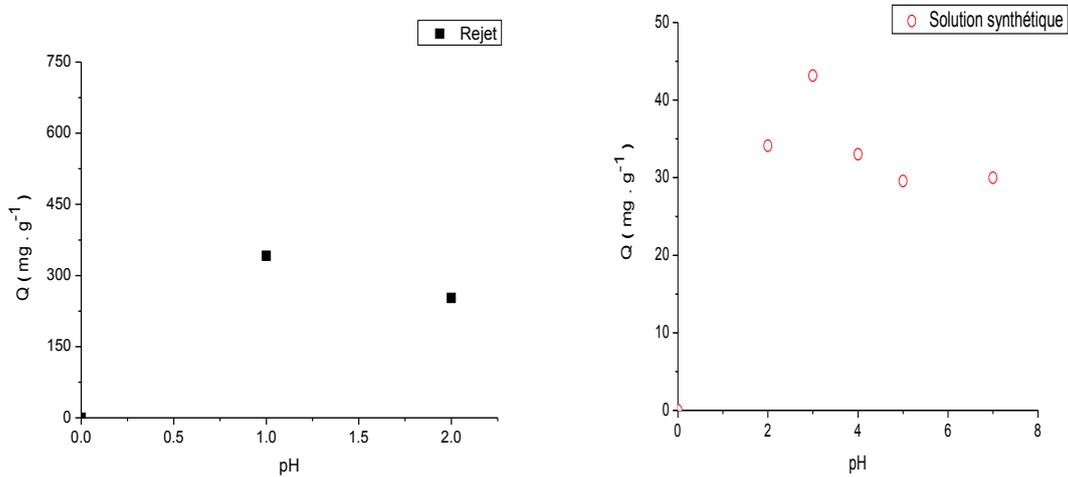


Figure 3.6 : Variation de la quantité adsorbée de l'argent à l'équilibre en fonction du pH du milieu

Nous remarquons que les pH acides favorisent l'adsorption de l'argent par l'argile anionique Fe-Al-HDL que se soit dans le système multicomposé ou monocomposé.

En effet une adsorption maximale est observée au $\text{pH} \approx 2$ dans le rejet, alors qu'il est de 3 dans la solution synthétique. Une augmentation supplémentaire jusqu'à 7 de pH (de la solution synthétique) entraîne une diminution de la quantité adsorbée d'argent dû probablement aux espèces d'argent prédominant dans la gamme de pH choisie.

Par ailleurs et selon le digramme de spéciation d'argent (figure 1. 3), nous remarquons bien que la forme ionique Ag^+ est mieux adsorbée au pH acide par le biais des forces électrostatiques qui peuvent se manifester avec les ions carbonates CO_3^{2-} qui sont très difficilement échangeable. À cause de l'ajustement de pH , les protons, aux pH acides, neutralisent les ions OH^- libérés par le Fe-Al-HDL chargé positivement à ces valeurs de pH .

L'augmentation excessive de pH conduit à la précipitation de l'argent. Par la suite un pH très acide est recommandé pour une bonne adsorption.

Remarque:

Nous avons remarqué que le pH de la solution du rejet est très acide et très concentré en argent et l'adsorption sur le matériau du rejet, n'a pas été effectuée directement, l'échantillon a subit d'abord une dilution jusqu'à avoir le résultat désiré.

La figure 3.7 illustre l'aspect de deux échantillons successivement, celui à gauche du rejet avant d'être traité par adsorption et l'autre à droite, après adsorption sur Fe-Al-HDL.

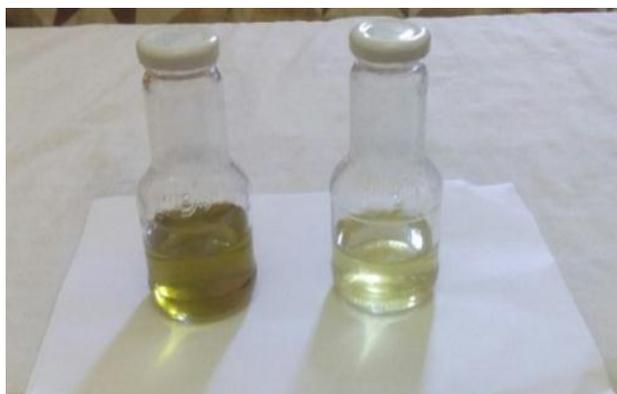


Figure 3.7. Échantillon d'un rejet de DCO avant et après l'adsorption

Dans le tableau 3.1, nous avons récapitulé les différents résultats obtenus lors de l'étude de l'optimisation de l'adsorption d'argent sur l'HDL calciné choisi.

Tableau 3.1: Tableau récapitulatif des paramètres optimaux de l'adsorption d'argent sur Fe-Al-HDLc

Paramètres	Valeur optimale	
	Rejet	Solution synthétique
Efficacité de l'adsorption (%)	77.04	78.45
Quantité d'adsorbant (g)	05	02
Temps de contact (h)	03	06
pH	02	03
Concentration initiale en Ag (mg. L ⁻¹)	1099	1100
Capacité d'adsorption (mg.g ⁻¹)	16,93	43,15

3.4.3 Modélisation de la cinétique d'adsorption d'argent sur L'HDL choisi

La cinétique d'adsorption d'argent sur l'HDL calciné choisi a été modélisée par deux modèles, modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre en utilisant le logiciel Pro Origine 8.

3.4.3.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren [26], le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation 6.

3.4.3.2. Modèle pseudo-deuxième ordre

Ce modèle est développé par Ho et al. [27] pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation 8

Les résultats de cette étude sont rassemblés dans le tableau 3.2.

Tableau3. 2 : Constantes cinétiques d'adsorption pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre

	Modèle du pseudo-premier ordre					
	Solution synthétique			Rejet réelle		
Adsorbant	K (min ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	R ² (%)	K (min ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	R ² (%)
Fe-Al-HDLc	0,025	102	98	0,001	24,592	92
	Modèle du pseudo-deuxième ordre					
	Solution synthétique			Rejet réelle		
Adsorbant	K (min ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	R ² (%)	K (min ⁻¹)	Q (mg.g ⁻¹)	R ² (%)
Fe-Al-HDLc	54,5612	22,70	97	2792	6,2679	52

3.4.5. Modélisation des isothermes

Les données expérimentales en batch ont été analysées par les modèles de Langmuir (équation 4) et Freundlich (équation 5) dans le cas des ions d'argent seuls (synthétique).

Pour le cas de mélange, l'argent se trouve en présence d'autres éléments, le mercure ou autres. La modélisation nécessite l'emploi de modèles empiriques spécifiques en fonction des données expérimentales relatives aux autres composés, et qui ne sont pas connues à notre niveau. Pour cela nous nous sommes contentés de travailler uniquement en système monocomposé et le multicomposé fera l'objet d'une future étude.

Les résultats sont rassemblés dans le tableau 3.3.

Tableau 3.3: Résultats de la modélisation de l'isotherme d'adsorption d'argent à pH constant en système monocomposé

	Modèles des isothermes					
	Modèle de Freundlich			Modèle de Langmuir		
	K	N	R ²	Q _{max}	K	R ²
	mg ¹⁻ⁿ .L ⁿ .g ⁻¹		%	mg.g ⁻¹	L.mg ⁻¹	%
Effet de masse	5.10 ⁻²⁵	10	80	231	1,8.10 ⁻²	86

Les résultats d'ajustement sont présentés en termes de valeurs des paramètres caractéristiques de chaque modèle.

Le nombre important de ces modèles nous a amené à sélectionner ceux qui sont les plus représentatifs, caractérisés par le meilleur coefficient de corrélation (R²), d'une part, et représentant des paramètres caractéristiques ayant une signification physique, d'autre part

Vue les valeurs de R² (tableau 3.3) obtenues, l'adsorption de l'argent suit bien l'isotherme de Langmuir avec $K = 1.8.10^{-2} \text{ mg. g}^{-1} (\text{L. mg}^{-1})$ qui prévoit dans ce cas une surface homogène du solide et des sites d'adsorption identiques pour les ions Ag⁺.

Conclusion

Conclusion

Le présent travail a pour objectif principale de préparer par la méthode de co-précipitation une argile anionique calcinée semblable aux hydrotalcites à base de fer et d'aluminium, Fe-Al-HDL, avec un rapport molaire de 02 et de les appliquer à l'adsorption de é l'argent contenu dans le rejet de la DCO.

La caractérisation des matrices par la technique de DRX nous a révélé une bonne concordance avec les hydrotalcites de structure cristalline.

L'examen des spectres LR obtenus, montre clairement l'apparition des pics caractéristiques des phases HDL non calcinées.

Le point de zéro charge pHpZç est de 6.5.

Le temps de contact de l'adsorption pour atteindre l'équilibre adsorbant/adsorbat du rejet (en présence d'autres métaux) sur l'HDLc est égal à 6 heures, alors qu'il est de 3h en système mono composé.

Le rendement d'élimination atteint 77.04 % pour une masse de 5 g d'HDL au pH du milieu 2-3 dans le système multi composé. Il atteint 78.45% sur 2 g de Fe-Al-HDL au pH optimal voisin de 3 en système mono composé.

Les données des cinétiques expérimentales, de l'adsorption de l'argent sur les HDLc considérés, sont bien décrites par le modèle de pseudo second ordre.

Le modèle de Langmuir s'adapte bien pour décrire l'adsorption de l'argent sur F e-Al-HDL puisque la valeur du coefficient de corrélation R^2 est proche de 1. Ce modèle nous renseigne sur la nature et la texture de la surface du solide qui serait homogène, avec des sites énergétiquement identiques, capables de recevoir les ions Ag^+ en monocouche, sans interaction entre les espèces chimiques adsorbées.

En perspectives, nous pouvons proposer d'appliquer ces HDLs préparés à l'étude de l'adsorption des autres métaux contenus dans le même rejet afin de comparer les résultats et d'essayer de résoudre le problème des stocks des eaux usées issus de la détermination de la DCO au niveau des laboratoires de l'ONA.

Références

bibliographie

Référence

- [1] F. Zermane, « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », thèse de doctorat, Blida (2010).
- [2] R. Lahkale, R. Sadik, E. Sabbar, « Elimination du chrome trivalent d'un rejet de tannerie par un hydroxyde double lamellaire calciné », J. Mater. Environ. Sci. 5 (S2), 2403-2408 (2014).
- [3] B. GREGOIRE, « relation composition-structure des hydroxydes doubles lamellaire. Effet de la charge de feuillet et la nature de l'anion interfolier » thèse de doctorat 2012
- [4] WD Treadwell, And E Bernasconi, "Versace zur elektrametrisher titratin von aluminium-and magnesiumia neberinander". Helvetica chimica Acta, 1930.13(4): p.500-509.
- [5] W Feitknecht, , Uber die a-from der Hydroscyde zweinvertiger metalle. Helvitice chimica Acta, 1938,21(1) ; p.766-784
- [6] JR Allman, , Magnesium aluminum carbonate hydroxide tetra hydroxide ; A discusia American mineralogist,1968.53 ;p.1057-1059
- [7] E. GERAUD, « Elaboration et caractérisation de matrice hydroxyde double lamellaire macroporeuse » thèse de doctorat (2006).
- [8] H.Loumi, , « Oxydation catalytique du limonène par des catalyseur a bas des hydroxydes double lamellaire FE-Al-HDL » , mémoire master 2 ,(2015)
- [9] A.Bouda, , « Etude de l'élimination des acides humique sur l'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-HDL » , mémoire master 2, BLIDA (2013)
- [10] L BEGEy, C. Depége, A de Royen J.P Besse , J phy 3^{eme}, France 7, colloque (1997).949
- [11] F.Nadjari, « Contribution a l'étude d'élimination (vert malachite) sur l'hydroxyde double lamellaire » , mémoire de master, BLIDA (2012)

- [12]C.S.Swamy,S.Kannan and S.Velu,in main groupe. "Eléments and thier compound", Norosa publishing house (1996).New Delhi.
- [13]S.Touati, « Elaboration d'aérogels d'hydroxydes doubles lamellaires et de bio nano composite a base d'alginate », thèse doctorat ,(2013).
- [14]B.I,Intorre and A.E Martel,J AM.chem.soc 82(1960)358.
- [15]S.Amamra, , « Synthèse et caractérisation et d'encapsulation d'espèce active dans des structures cationiques et anioniques ,application à des biomolécules », mémoire magistère, (2009)
- [16]F.Goumri, « Synthèse et caractérisation d'argiles cationiques et anioniques organophile, élimination des chlorophynole », mémoire magistère ,(2010)
- [17]A.Mendiboure and shollhorn, Rev.chin Miner, 23(1986)819.
- [18]S.Zerman, « purification de l'acide phosphorique .cas des métaux lourd et matière organique ». Constantine (2010).
- [19]Grini,Pm.Badot, « Traitement et opération des eaux industrielle polluées procèdes membranaire bio adsorption et oxydation chimique ». Paris (2007).
- [20]L.Naidja, , « Elimination des colorants orange 2 en solution aqueuse par voie photochimique et par adsorption », mémoire magistère, (2014).
- [21]J Bourjois. « Traitement chimique et physico chimique des déchets, technique de l'ingénieure G 200700_9 ».(2000).
- [22]F.Z.Bouchakour Moussa, « Contribution a l'étude de la bio sorption des métaux lourd sur les grainons l'Olivers », mémoire de master, BLIDA (2013).
- [23]Argent PDF, élaborer en 1999 par WEC-votre Joaillier d'après Z.lotnictwo,Probiernictwo,F.Zaxtawniak .
- [24]PDF, argent, www.diamant-wec.com/xphp/ .
- [25]Fiche technique des laboratoires de l'ONA.

[26]S LAGERGREN, «Zur theorie der sogenannten adsorption geioster stoffe kunglinga svenska vetenskapskademiens ». handlingar (1998) V.24,1-39.

[27]HO,Y,S, GMckay, «the kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solution by shagnum's moss peat » can , Eng, (1998), V76, 822- 827

ANNEXE

1- Effet de temps de contact de l'adsorption de l'argent en système multi composé

Co =1099mg /l V=100ml Masse de Fe-Al-HDL=0.5g

Tableau 1 : étude cinétique d'adsorption d'argent en système multi composée

Temps(min)	30	60	90	180	360	1440
[Ag] (mg L ⁻¹)	1057.5	1032	1020.5	1019	973	970
Qe (mg g ⁻¹)	8.3	13.4	15.7	15.9	25.2	25.8
R _{ads} (%)	4.150	6.096	7.142	7.27	11.46	11.191

2- Effet de la masse de l'adsorption de l'argent en système multi composé.

Temps= 24h V=100ml

Tableau 2 : influence de la masse de Fe-Al-HDL sur l'adsorption de l'argent en système multi composé

Masse(g)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1	0.4	0.8	1	2	3	5
[Ag] (mg L ⁻¹)	1076	1071	1052	1049	1034	1026.5	1016	988	987	912	675
Qe (mg g ⁻¹)	230	140	94	62.5	65	18.125	10.375	11.1	5.6	6.23	8.42
R _{ads} (%)	2.09	2.547	4.276	4.549	5.91	6.596	7.552	10.10	10.19	17.01	38.58

3- Effet de pH de l'adsorption de l'argent en système multi composé.

Masse de Fe-Al-HDL=5g v=100 ml t= 6 h

Tableau 3 : influence de pH sur l'adsorption de l'argent en système multi composé

Ph	0	1	2
[Ag] (mg L ⁻¹)	669.5	341.5	252.5
Qe (mg g ⁻¹)	8.52	15.15	16.93
R _{ads} (%)	39.080	68.92	77.04

4- Effet de temps de contact de l'adsorption de l'argent en système mono composé :

Co=1100 mg/l V=100ml Masse de Fe-Al-HDL =5g de

Tableau 4 : étude cinétique d'adsorption d'argent en système mono composé

Temps(min)	30	6	90	180	360	1440
[Ag] (mg L ⁻¹)	838.5	663.5	663.5	619.5	594.5	560
Qe (mg g ⁻¹)	52.3	87.3	87.4	96.1	101.1	108
R _{ads} (%)	23.772	39.681	39.681	43.681	45.954	90.18

5-Effet de la masse de l'adsorption de l'argent en système mono composé.

Temps =3h V= 100 ml

Tableau 5 : influence de la masse de Fe-Al-HDL sur l'adsorption de l'argent en système mono composé

Masse(g)	0.01	0.02	0.05	0.08	0.1	0.4	0.8	1	2	3
[Ag] (mg L ⁻¹)	772	771.5	709.5	702	689	566	547	448.5	223.5	220.5
Qe (mg g ⁻¹)	3280	1642.5	781	497.5	411	133.5	69.125	65.15	43.825	28.31
R _{ads} (%)	29.818	29.263	35.5	36.181	37.363	48.545	50.272	59.227	79.681	79.954

6- Effet de pH de l'adsorption de l'argent en système mono composé

Masse de Fe-Al-HDL=2g temps= 3h v= 100ml

Tableau 3 : influence de pH sur l'adsorption de l'argent en système mono composé

pH	2	3	4	5	7
[Ag] (mg L ⁻¹)	418	237	439.5	508.5	500.39
Qe (mg g ⁻¹)	34.1	43.15	33.025	29.575	29.98
R _{ads} (%)	62	68.45	60.045	53.77	54.51