

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITÉ SAAD DAHLAB DE BLIDA



Faculté de Technologie
Département de chimie industrielle
MEMOIRE DE MASTER

POUR L'OBTENTION DU DIPLOME DE MASTER II EN CHIMIE
INDUSTRIELLE

Option : TECHNOLOGIE DES MATÉRIAUX

**Etude de l'élimination du vert Malachite en
système continu sur les hydroxydes double
lamellaires (Mg-Al-HDL)**

Réalisé par

MOKDAD Abdennour

Proposé par

Dr LAZHAR Mouloud

Promotion 2013

Dédicace

Je dédie ce modeste travail

*A ma mère; pour ses encouragements durent toutes mes
années d'études*

A mon père pour son aide et pour ses précieux conseils

A mes sœurs

Nachida et Marwa

A mon cher frère

Chihab

A mes amies

MOHAMED; REDHA; AHMED; IHSAN; MERIEM;

HADJER ; MIMI;KHIRA ; ET ROMAISSA.

A mon cher voisin

Aziz et ces petit anges Sara et sirine

A ma famille paternelle et maternelle

MOKDAD ET MIKACHEMI

Remerciements

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire N° 113 de l'absorption atomique, université de SAAD DAHLEB, département de chimie industriel, BLIDA, Algérie ; dirigé par Monsieur LEZHAR Mouloud.

Au terme de cette expérience, je remercie toutes les personnes qui m'ont aidée, encadrée, conseillée, soutenue et sans lesquelles ce travail n'aurait pu aboutir. Les mots ne suffiraient pas pour exprimer toute ma reconnaissance envers tout l'équipe de notre département et spécialement a monsieur LEZHAR et Tahar.

Mes remerciements s'adressent aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'examiner cette thèse.

Enfin, un très grand merci à toute ma famille et mes amies pour leurs encouragements et leur affection lors du travail final de rédaction.

Résumé

ملخص:

هذا العمل هو مساهمة في دراسة الإمتزاز على السرير الثابت للأخضر الملاكيت، و ذلك

بإستعمال Mg-AL-HDL.

تأثير مختلف المعايير العملية كإرتفاع السرير الثابت، للتدفق الحجمي و التركيز الأولي للمحلول على

منحنيات الإنعطاف و القدرة على الإمتزاز.

النتائج التجريبية المحصل عليها بينت أن زمن الإنعطاف يتناقص مع التدفق الحجمي و التركيز الأولي و

عكسا مع إرتفاع السرير الثابت زيادة على ذلك إن القدرة على الإمتزاز عند التوازن ترتفع مع إنخفاض في التدفق

الحجمي و التركيز الأولي.

لتحديد المعايير الخاصة بالسرير الثابت، أجريت معالجة للبيانات التجريبية بإستعمال ثلاث نماذج:

Thoms, Clark, Bost

Résumé:

Ce travail est une contribution à l'étude de l'élimination en réacteur continu du vert malachite sur l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL) sous forme de poudre.

L'influence de différents paramètres opératoires tel que : la hauteur de lit fixe, le débit d'alimentation, et la concentration initiale sur la courbe de percée et la capacité d'adsorption a été étudié.

Les résultats expérimentaux montrent que le temps de percée diminue avec l'augmentation du débit d'alimentation et la concentration initiale ainsi avec la diminution de la hauteur de lit fixe.

De plus les résultats montrent que la capacité de l'adsorption à l'équilibre augmente avec la diminution du débit d'alimentation et avec l'augmentation de la concentration initiale.

Le traitement des données expérimentales a été effectué selon trois modèles : Thomas, Clark et BDST afin de déterminer les paramètres caractéristiques du lit fixe.

Résumé

Abstract:

This work is a contribution to the study of the removal continued reactor of malachite green onto Mg-Al-HDL on shape powder.

The influence of different operating parameters such as the height of fixed-bed, the flow rate, and the initial concentration on the breakthrough curve and adsorption capacity has been studied.

Experimental results show that the breakthrough time decreases with increasing flow rate and initial concentration thus reducing the height of fixed bed.

In addition, the results show that the adsorption capacity to equilibrium increases with the decrease in the flow rate and increasing the initial concentration.

The treatment of experimental data was conducted in three models: Thomas, Clark and BDST, determine the characteristics of fixed-bed.

TABLE DES MATIERES

INTRODUCTION.....	1
CHAPITRE I	
I.1.1. Introduction.....	3
I.1.2. Généralités sur les hydroxydes double lamellaires.....	3
I.1.2.1. Structure des hydroxydes double lamellaires.....	3
I.1.2.1.1. Composition chimique des feuillets.....	4
I.1.2.1.2. Composition chimique de l'interfeuillets.....	5
I.1.3. Synthèse des hydroxydes double lamellaires.....	5
I.1.3.1. Synthèse des HDL par co-précipitation.....	6
I.1.3.2. Synthèse des HDL par échange anionique.....	7
I.1.3.3. Synthèse des HDL par reconstruction.....	7
I.1.4. Propriétés fondamentales des HDL.....	7
I.1.4.1. Capacité d'échange anionique.....	8
I.1.4.2. Propriétés acido-basique.....	8
I.1.4.3. Morphologie.....	9
I.1.4.4. Porosité et surface.....	9
I.1.5. Application d'hydroxyde double lamellaire.....	10
I.1.5.1. En catalyse.....	10
I.1.5.2. Echangeurs anionique et adsorbants.....	11
I.1.5.3. Electrolytes, conducteurs protoniques.....	11
I.1.5.4. Applications médicales.....	12
I.1.6. Utilisation des hydroxydes double lamellaires dans le traitement des eaux usées.....	12
I.2. Adsorption dynamique.....	14
I.3. Modélisation de l'adsorption en système continu.....	16
I.3.1. Modèle d'adsorption de Thomas.....	17
I.3.2. Modèle d'adsorption de Clark.....	17
I.3.3. Modèle Bed Depth Service Time (BDST).....	18

TABLE DES MATIERES

CHAPITRE II	
II.1. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire(Mg-Al-HDL).....	19
II.2. Méthodes et techniques de caractérisation.....	19
II.2.1. Taux d'humidité.....	19
II.2.2. Etude granulométrique.....	20
II.2.3. Etude de Mg-Al-HDL par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourrie.....	20
II.2.4. Point de zéro charge (pH PZC).....	21
II.2.5. Mesure de la densité.....	21
II.3. Application à l'adsorption en système continu.....	21
II.3.1 Choix du micropolluant.....	21
II.3.2 Méthode de dosage.....	22
II.3.3. Effet de pH sur la capacité d'adsorption.....	24
II.3.4. Isotherme d'adsorption en système discontinu.....	24
II.3.5. Protocole expérimental de l'adsorption dynamique.....	24
II.3.6. Influence des conditions opératoires.....	26
II.3.6.1. Influence de la vitesse d'alimentation.....	26
II.3.6.2. Influence de la hauteur du lit.....	26
II.3.6.3. Influence de la concentration initiale.....	26
CHAPITRE III	
III.1. Caractérisation de Mg-Al-HDL.....	27
III.1.1. Densité et taux d'humidité.....	27
III.1.2. Analyse granulométrique.....	27
III.1.3. Spectroscopie infrarouge.....	28
III.1.4. Point de zéro charge PHPZC.....	29
III.2. Application à l'adsorption du vert malachite en système continu.....	30
III.2.1. Effet du pH.....	30
III.2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption.....	31
III.2.3. Courbe de percée.....	33
III.2.3.1. Influence de la hauteur du lit.....	33

TABLE DES MATIERES

III.2.3.2. Influence de la concentration initiale.....	35
III.2.3.3. Influence de la vitesse d'alimentation.....	37
III.2.4. Modélisation	38
III.2.4.1. Application du modèle de Thomas.....	39
III.2.4.2. Application du modèle de Clark.....	42
III.2.4.3. Application du modèle Bed Depth Service Time (BDST).....	45
Conclusion.....	48

1

Bonjour Madame monsieur les jurys, j'ai l'honneur de vous présenter aujourd'hui mon travail de mémoire de fin d'étude qui a pour thème l'étude de l'élimination du vert Malachite en système continu sur les hydroxydes double lamellaires (Mg-Al-HDL)

2

Pour cela nous avons adopté pour cette étude le plan de travail suivant : une introduction, préparation des hydroxydes double lamellaires par co-précipitation, une caractérisation physico-chimique ainsi qu'une application a la décoloration des eaux polluées par vert Malachite en système continu, en fin une conclusion.

3

L'industrie du textile consomme des quantités considérables d'eau, la présence de matières colorantes dans les rejets textiles cause des dégâts à l'environnement puisqu'ils sont toxiques et difficilement biodégradable.

Donc il est nécessaire de traités ces eaux pollué par dégradation ou élimination du polluant avant les rejets dans la nature.

4

Par mis les procédés classique utilisé dans la décoloration des eaux situons par exemple : adsorption sur charbon actif, oxydation avancée et dégradation catalytique....ext.

Ces méthodes sont couteuses et la boue qui résultent est difficilement a gérer ;Actuellement le charbon actif est l'adsorbant le plus employer grâce a son pouvoir d'adsorbant vis a vie les colorants, mais l'inconvénient est que le charbon actif coute chère et demande un grand investissement (oxydation, activation, broyage, tamisage, conditionnement...).

5

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de préparer un support adsorbant (HDL) compétitif au charbon actif.

Les hydroxydes double lamellaires ce sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale cristalline hexagonale est portée par des feuilles plans, de formule chimique général $[M^{II}_{1-y}L^{III}_y(OH)_2]^{y+} X^{-n}_{y/n} (H_2O)_z$

Dans notre cas nous avons sélectionné HDL a base de Mg-Al comme support adsorbant a préparer.

6

Les HDL trouvent leur place dans beaucoup d'application industrielle

7

L'objectif principal de notre étude concerne les testes d'adsorption dynamique sur lit fixe du vert Malachite par Mg-Al-HDL.

8

Préparation de Mg-Al-HDL par la méthode de co-précipitation.

Le principe consiste a mélangé 2 solutions A et B constitué des sels de Magnésium, Aluminium et carbonate de sodium ainsi que la soude.

Ce mélange est soummie à une fort agitation pendant 90 minutes ensuite le mélange est chauffé à reflux à 60 °C pendant 15 heures par la suite le mélange est filtré puis lavé et séché et broyé, le support adsorbant sous forme de poudre obtenu est calciné pendant 4 heures à 600 °C.

9

Nous avons caractérisé notre support adsorbant Mg-Al-HDL par la mesure de la densité, le taux d'humidité et la détermination du pZC, les résultats obtenus montrent que le pZC de notre support égale à 11.5.

10

L'étude du spectre IFTR montre que la présence des différentes groupements constituants le Mg-Al-HDL tel que les OH, les métaux et les carbonates.

11

L'étude granulométrique montre qu'il s'agit d'une poudre fine de classe granulométrique comprise entre 32 et 100 μm , le diamètre moyen des particules de cette classe est de 68 μm .

12

La deuxième partie concerne l'étude de l'application à la décoloration des eaux en système continu.

Dans ce cas le vert Malachite (comme colorant industriel) est choisie comme polluant modèle.

13

Les expériences de l'adsorption dynamique ont été effectuées dans une colonne de laboratoire, la procédure d'adsorption suivie consiste à alimenter la colonne par ascension par une solution colorée de concentration connue à l'aide d'une pompe péristaltique. Des échantillons sont recueillis et collectés périodiquement à la sortie de la colonne puis analysés par UV-Visible.

14

Dans cette étude nous allons étudier l'influence de la hauteur du lit, concentration initiale de la solution et vitesse d'alimentation sur la courbe de percée et la capacité d'adsorption du vert Malachite par MG-Al-HDL.

Les résultats obtenus montrent que : le t_p et t_s augmentent dans le même sens que la hauteur de lit.

15

Lorsque la concentration initiale de la solution augmente le t_p et t_s augmentent aussi.

16

Par contre le t_p et t_s diminuent dans le sens contraire de la vitesse d'alimentation.

17

Les résultats de l'influence de la capacité d'adsorption montrent que :

La capacité d'adsorption augmente dans le même sens que la hauteur et sens contraire du rendement d'élimination.

Lorsque la concentration initiale augmente la capacité d'adsorption augmente aussi alors que le rendement diminue.

Quant à la vitesse d'alimentation la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination diminuent dans le sens contraire de la vitesse d'alimentation.

18

Par la suite nous avons modélisé tous nos résultats par emploi de 3 modèles : Thomas, Clark et BDST.

19 - 20

Les résultats obtenus montrent que le modèle de Thomas ajuste d'une façon très satisfaisante nos résultats expérimentaux et que la K_{Th} augmente avec l'augmentation de la vitesse d'alimentation par contre elle diminue dans le sens contraire avec la hauteur et la concentration initiale.

21-22

Quant au modèle de Clark, il ajuste d'une façon acceptable nos résultats expérimentaux.

Au vue de ces résultats on remarque que la constante de Clark augmente dans le même sens que la concentration initial et la vitesse d'alimentation et diminue dans le sens contraire de la hauteur du lit.

23

L'application du modèle de BDST à nos résultats montre que ce modèle décrit une relation linéaire entre le temps de service de la colonne et la hauteur de lit fixe. Le tracé de temps en fonction de la hauteur nous permet de déduire la K_{BDST} et la capacité d'adsorption dynamique.

24

En conclusion Les résultats issus de cette étude ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- * Il a été trouvé que la capacité d'adsorption à l'équilibre de VM augmente avec la diminution du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de VM.

- * Les résultats montrent aussi que le temps de percée diminue avec l'augmentation du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de VM, par contre il augmente avec l'augmentation de la hauteur de lit fixe.

- * Pour les différentes conditions opératoires, les trois modèles de Thomas, Clark et BDST, ont permis de prédire à la fois les courbes de percée et les durées de vie du lit de l'adsorbent.

LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

HDL : Hydroxyde double lamellaire.

Mg-Al-HDL : hydroxyde double lamellaire à base de Magnésium et Aluminium.

C.E.A : Capacité d'échange anionique.

$S^{\text{théo}}$: Surface spécifique théorique.

V.M : Vert Malachite.

IRFT : Infra Rouge à Transformé de Fourier.

pH_{PZC} : point de charge nulle.

H(%) : Taux d'humidité.

d : Densité réelle.

R(%) : Rendement d'élimination.

T : Température.

V : Vitesse d'alimentation.

h : La hauteur du lit.

C_0 : Concentration initial.

C_{ads} : Concentration adsorbé.

t_p : Temps de percé.

t_s : Temps de saturation.

Q : Débit d'alimentation de la colonne.

R% : Taux d'élimination.

LISTE DES FIGURES

Figure I.1	Structure général d'un HDL.....	4
Figure I.2	divers domaine d'application des HDL	10
Figure I.3	Courbe de perçage pour un lit fixe ; Sortie - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage).....	16
Figure II.1	Spectre d'absorption dans le visible du vert Malachite.....	23
Figure II.2	Courbe d'étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{max} = 618$ nm.....	23
Figure II.3	Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe du colorant basique vert malachite par Mg-Al-HDL.....	25
Figure III.1	Distribution de taille des particules du Mg-Al-HDL.....	27
Figure III.2	Spectre infrarouge (FTIR) de Mg-Al-HDL préparé.....	28
Figure III.3	Détermination du point de charges nulles du Mg-Al-HDL.....	29
Figure III.4	Effet du pH sur l'adsorption du vert malachite par Mg-Al-HDL. $C_0 = 10$ mg/L ; $m=0,1$ g ; $T = 22^\circ\text{C}$	31
Figure III.5	Isothermes expérimentales d'adsorptions du vert malachite sur Mg-Al-HDL. $\text{pH} = 6$ et $C_0 = 10$ mg/L.....	32
Figure III.6	Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption du vert malachite en réacteur continu par Mg-Al-HDL. $C_0 = 10$ mg/L ; $v = 0.21$ m/h.....	34
Figure III.7	Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de vert malachite sur Mg-Al-HDL. $h = 1,5$ cm ; $v = 0.21$ m/h.....	35
Figure III.8	Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de vert malachite sur Mg-Al-HDL. $h = 1,5$ cm ; $C_0 = 10$ mg/L.....	37

Figure III.9	Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par Mg-Al-HDL à l'aide du modèle de Thomas.(A) : Influence de la hauteur de lit ; (B) : Influence de la concentration initial ; (C) : Influence de la vitesse d'alimentation.....	42
Figure III.10	Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par Mg-Al-HDL à l'aide du modèle de Clark.(A) : Influence de la hauteur de lit ; (B) : Influence de la concentration initial ; (C) : Influence de la vitesse d'alimentation.....	45
Figure III.11	Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit : Modèle de BDST.....	46

LISTE DES TABLEAUX

Tableau II.1	Propriétés de colorant utilisé.....	22
Tableau II.2	Conditions opératoires utilisées pour effet de pH.....	24
Tableau II.3	les conditions opératoires utilisées.....	26
Tableau III.1	Les fréquences de vibration infrarouge des liaisons de Mg-Al-HDL	28
Tableau III.2	Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	33
Tableau III.3	Paramètres des données expérimentales d'adsorption de vert malachite par les Mg-Al-HDL sur lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, vitesse d'alimentation et concentration initiale de vert malachite.....	36
Tableau III.4	Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du vert malachite sur Mg-Al-HDL à différentes conditions opératoires.....	39
Tableau III.5	Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du colorant sur Mg-Al-HDL aux différentes conditions opératoires utilisées.....	43
Tableau III.6	Paramètres du modèle de BDST appliqué à l'adsorption du vert malachite.....	47

Conclusion

Conclusion

Dans ce travail de mémoire, nous sommes proposés de préparer un adsorbant sous forme de poudre à base d'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL). L'objectif principale fixé initialement réside dans son éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption dynamique sur lit fixe d'un colorant basique (vert malachite) issu des industries textiles et de tanneries en Algérie.

L'évaluation de la performance du support adsorbant en système continu sur lit fixe a été estimée grâce à l'utilisation de certains paramètres jugés très utiles notamment l'influence du débit d'alimentation, la concentration initiale en colorant et la hauteur du lit de Mg-Al-HDL sur le transfert de masse. Les expérimentations en lit fixe ont été effectuées pour une granulométrie très fine de diamètre moyen des particules de Mg-Al-HDL d'environ 85 μm , un pH initial de 6,3 et une concentration initiale de colorant de 10 mg/l.

Les résultats issus de cette étude ont permis de tirer les conclusions suivantes:

- * Il a été trouvé que la capacité d'adsorption à l'équilibre de VM augmente avec la diminution du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de VM.
- * Les résultats montrent aussi que le temps de percée diminue avec l'augmentation du débit d'écoulement et l'augmentation de la concentration initiale de VM, par contre il augmente avec l'augmentation de la hauteur de lit fixe.
- * Pour les différentes conditions opératoires, les trois modèles de Thomas, Clark et BDST, ont permis de prédire à la fois les courbes de percée et les durées de vie du lit de l'adsorbent.

Arrivés à ce stade, nous pouvons prétendre que l'adsorption dynamique sur Mg-Al-HDL est efficace dans les conditions suivantes :

- * Hauteur du lit : 1,5 cm
- * Débit d'alimentation : 0,72 mL/min
- * Concentration initiale en VM : 50 mg/L

I.1.1. Introduction

Les Hydroxydes Doubles Lamellaires sont des matériaux particuliers permettant des applications dans de nombreux domaines. Ainsi, depuis ces dernières années, les publications relatives à une application environnementale des HDL sont en augmentation et témoignent d'une préoccupation de la communauté scientifique internationale vis à vis de la recherche de nouveaux matériaux pour les procédés de dépollution ou de contrôle de la qualité de l'environnement.

Leurs propriétés importantes d'échange anionique d'une part, et d'autre part, leur capacité d'intercalation et de stabilisation d'anions, de molécules organiques anioniques ou polaires ou encore d'anions dans la structure, permettent d'envisager leur utilisation dans le domaine de l'environnement.

I.1.2. Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les HDL font l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique, leur propriétés magnétique et électrochimique, leur utilisation en catalyse et chimie de l'environnement [1]. C'est pourquoi un effort de recherche se développe dans les domaines de la caractérisation structurale, de la préparation de nouvelle méthode de préparation.

I.1.2.1. Structure des hydroxydes double lamellaires

Les HDL cristallisent selon un réseau cristallin hexagonal, la formule générale d'un HDL est $[M^{II}_{1-y} L_y^{III}(OH)_2]^{y+} [X^{n-}]_{y/n} \cdot [H_2O]_z$.

La figure I.1 montre la substitution partielle des cation trivalent L aux cations divalents M génère un excès de charge positive sur les feuillets, la densité de charge étant proportionnelle au rapport $x = \frac{n(MIII)}{n(LIII + MII)}$, afin d'assurer la neutralité électrique globale des espèces anionique (X^{n-}) sont alors intercalées dans l'espace inter feuillet conjointement à des molécules d'eau, la cohésion de la structure résulte, d'une part les d'interactions électrostatique entre les feuillets métallique oxygénés et les anions, et d'autre part d'un réseau de liaison hydrogène s'établissant entre la molécule d'eau, les anions interlamellaire hydroxyde des feuillets.

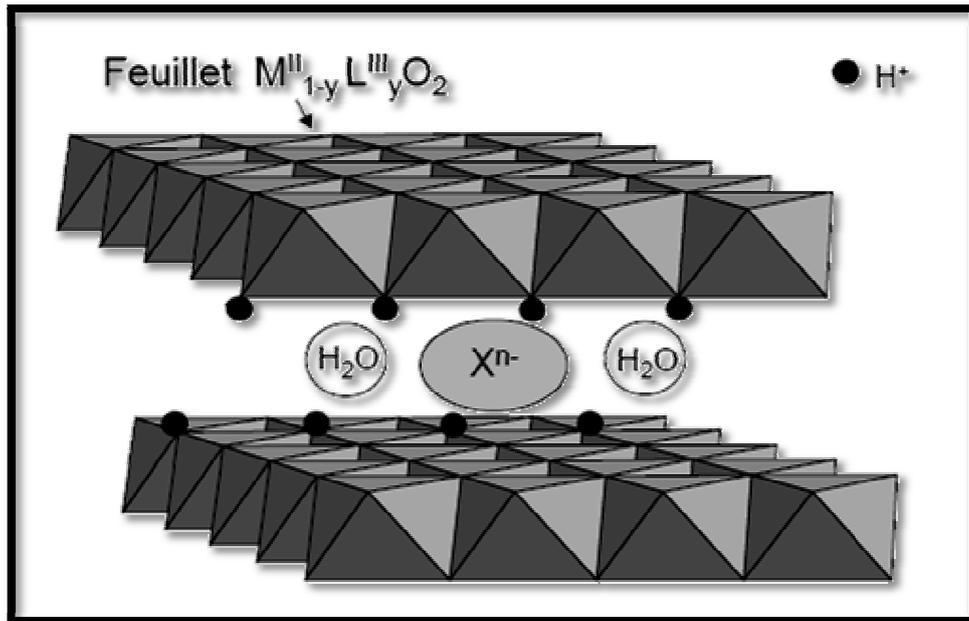


Figure I.1. Structure général d'un HDL

I.1.2.1.1. Composition chimique des feuillets

Les HDL présentent une variété chimique importante. En effet les feuillets constitutifs des structures HDL résultent de la combinaison de cations métalliques divalents et trivalents divers, dont les plus courants sont :

- **M^{II} (métaux divalent) :** Mg²⁺, Co²⁺, Cu²⁺, Ni²⁺, Zn²⁺, etc.
- **L^{III} (métaux trivalent) :** Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, etc.

Ainsi une grande variété de combinaisons M^{II}/L^{III} a été incorporée dans la structure, au cours des travaux déjà menés sur les HDL. Mais un seul exemple existe avec un cation monovalent [LiAl₂(OH)₆X, nH₂O]. De plus, le nombre de métaux constitutifs de la charpente hydroxylée n'est pas limite, en conséquence le feuillet peut incorporer plus de deux cations [2].

Par ailleurs, le rapport M^{II}/L^{III} est un élément important à considérer, dans la mesure où il détermine pour une grande part les propriétés physico-chimiques de la phase HDL. Pour la plupart des systèmes chimiques HDL [M^{II}-L^{III}] ce rapport varie potentiellement entre 2 et 4 [3].

I.1.2.1.2. Composition chimique de l'interfeuillet

Comme il a été vu, l'espace interfoliaire est composé d'anions et de molécules d'eau. A priori, tous les types d'anions peuvent être intercalés dans la structure pour contrebalancer la charge positive des feuillets. Ainsi les familles d'anions les plus courantes sont :

- ✓ les halogénures (F^- , Cl^- , Br^- , I^-)
- ✓ les anions non métalliques (BO_3^{2-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , $Si_2O_5^{2-}$, ClO_4^- , AsO_4^{3-})
- ✓ les anions oxométalliques (VO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , $V_{10}O_{28}^{6-}$, $Cr_2O_7^{2-}$, ...)
- ✓ les complexes anioniques de métaux de transition ($Fe(CN)_6^{2-}$...)
- ✓ les anions organiques moléculaires et macromoléculaires (CH_3COO^- , $C_6H_5COO^-$, $C_2O_4^{2-}$, ...) [4], [5].

Des molécules neutres peuvent également être co-intercalées avec les anions. La composition du domaine interfeuillet en anions peut être contrôlée par une réaction d'échange anionique [6].

La composition chimique des feuillets et celles des anions intercalés influent sur les propriétés chimiques des HDL. Un grand nombre de matériaux synthétiques peut alors être préparé en faisant varier des paramètres comme :

- ✓ La nature et le nombre de cations métalliques avec la possibilité de composer à plus de deux cations.
- ✓ Les proportions des cations divalents et trivalents.
- ✓ La nature des anions interlamellaires.
- ✓ L'état d'hydratation.

Ces anions peuvent jouer un rôle de piliers structurants, empêchant un espacement trop important des feuillets ($d < 2,5$ nm, en général) et rendant difficile l'exfoliation.

I.1.3. Synthèse des hydroxydes double lamellaires

Les HDL peuvent être synthétisés de façon simple et à un coût modéré, à l'échelle du laboratoire comme au niveau industriel. Beaucoup de méthodes permettent la préparation de ces matériaux. Nous nous limiterons à une description de la méthode directe de co-précipitation utilisée dans ce travail de recherche.

I.1.3.1. Synthèse des HDL par co-précipitation

Les HDL sont préparés par addition d'un sel basique comme NaOH, KOH, NH₄OH dans une solution contenant en mélange des métaux trivalents et divalents. La co-précipitation peut alors se faire avec une variation de pH ou a pH constant.

Dans le premier cas, sont d'abord obtenus des hydroxydes de L^{III} ou des oxydes hydratés, et l'ajout supplémentaire de base aboutit à la co-précipitation ou conversion en hydroxydes mixtes ou HDL. Les travaux de J. W. Boclair et al [3] font mention d'une étape de transition bien définie entre les constantes de précipitation des hydroxydes de métaux trivalents de fer, d'aluminium et les hydroxydes mixtes [M^{II} - L^{III}] avec comme divalents M^{II} : Mg²⁺, Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺.

Pour obtenir des composés très homogènes chimiquement la co-précipitation a pH constant est largement préférée. Ceci est particulièrement intéressant dans la mesure où la régulation du pH en industrie se fait en continue.

Il s'agit de la méthode la plus utilisée. Le pH est maintenu fixe tout au long de la réaction par une addition simultanée de solutions de base et de sels métalliques des deux cations en proportions souhaitées. Le contre-ion des sels, seul anion présent, s'intercale entre les feuillettes de la structure HDL [7].

Les travaux de Crepaldi et al. [8] ont montré l'intérêt de la précipitation a pH constant pour le contrôle des propriétés structurales et morphologiques déterminantes pour certaines applications technologiques. Les structures obtenues a pH constant ont de surcroît une meilleure cristallinité, des particules de taille inférieure, une surface spécifique plus importante et enfin un diamètre de pore moyen important [4].

Le bilan stœchiométrique de la réaction est donné par l'équation suivante :



I.1.3.2. Synthèse des HDL par échange anionique

On utilise ici une des principales propriétés de HDL, la réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est à dire que la structure iono-covalente des feuilles est conservée alors que les liaisons plus faibles anions, feuillets sont cassées. Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonates, des chlorures ou des nitrates en suspension dans une solution avec un pH souhaité, en maintenant une agitation et il faut également opérer à l'abri du CO₂ de l'air. Les anions carbonates s'intercalent préférentiellement. Il à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO₃⁻ pour la matrice est moindre que celles des ions Cl⁻ et CO₃⁻ [9], cette affinité diminue en effet selon l'ordre suivant : CO₃²⁻ >> Cl >> NO₃.

I.1.3.3. Synthèse des HDL par reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxyde mixte, si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il faut être remplacé par un autre anion, on parle alors de façon abusive de "l'effet mémoire" des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO₂ se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL, tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.

Pour la phase MgAl-CO₃, Carliono et al en 2003 [10] préconise une calcination lente de 1°C / min jusqu'à 500°C afin d'éviter un départ trop rapide des molécules d'eau et des anions carbonate qui conduirait après la reconstruction à une phase faiblement cristallin.

I.1.4. Propriétés fondamentales des HDL

Le caractère **curatif** pour des applications médicales, de l'hydrotalcite à été avancé par Bejoy [11]. Cette propriété peut être étendue à l'environnement, les hydrotalcites et composés dérivés dont les HDL, présentant des caractéristiques curatives et de **remédiation** vis à vis de l'environnement. Depuis 10 ans, des investigations et des travaux ont été menés autour de l'utilisation des HDL pour la dépollution de sites environnementaux et la prévention de la dispersion des polluants dans le milieu naturel et la santé/sécurité.

De nombreuses substances potentiellement dangereuses pour la santé des personnes et l'environnement sont visées par l'utilisation des HDL en tant que pièges de polluants : molécules organiques toxiques, pesticides, gaz à effet de serre, certains composés inorganiques et métaux lourds.

Les HDL montrent certaines caractéristiques physiques et chimiques particulières justifiant leur application en environnement, parmi lesquelles leur capacité d'échange anionique, leurs propriétés acido-basiques et morphologiques, leurs propriétés de surface et de porosité. Ces propriétés vont être abordées ci-après.

I.1.4.1. Capacité d'échange anionique

La capacité d'échange anionique (C.E.A) est due à la présence des charges compensatrices anioniques dans l'espace interfeuille, assurant la neutralité et la stabilité de la structure, les feuillets présentant un excès de charge positive.

Dans la formule d'une unité d'HDL $[M^{II}_{1-y} L^{III}_y(OH_2)] [X_{y/n}, 2/3H_2O]$, le nombre d'anions par unité formulaire est fixe par la valeur de x . La capacité d'échange anionique est donc aussi liée à x . Une définition simple de la capacité d'échange anionique est alors (pour un anion monovalent inclus dans un HDL) :

$$C.E.A = \frac{x \cdot 10^5}{M}$$

Où :

C.E.A : Capacité d'échange anionique ($m_{eq}/100g$)

M : masse molaire relative à une unité de formule ($g \cdot mol^{-1}$).

x : rapport de substitution des métaux divalents par les trivalents.

I.1.4.2. Propriétés acido-basique

Les HDL et leurs phases calcinées présentent des propriétés basiques uniques. La basicité est principalement une basicité de type Brønsted due à la présence de groupements $-OH$, $-O^-$ et $-O^{2-}$. Elle est liée à la composition chimique en cations métalliques des feuillets, la basicité diminuant avec l'effet polarisant du cation. En effet, Rousselot et al ont montré que les phases contenant les cations Mg^{2+} , Ca^{2+} et Ga^{3+} ont un caractère basique plus fort, [12]. Le

caractère basique dépend aussi de la composition de l'espace interfeuillet, mais dans une moindre mesure. De nombreuses applications catalytiques concernent cette propriété spécifique des hydrotalcites et de leur dérivés calcines.

La basicité de la structure est évaluée par adsorption au CO₂ ou titration par un acide. Elle est pertinente pour l'obtention de nouveaux matériaux pour la capture des gaz acides (SO₂, CO₂) ou plus généralement des molécules acides.

I.1.4.3. Morphologie

Le contrôle des propriétés texturales (surface spécifique, porosité, granulométrie) est une étape incontournable, pour une application des HDL dans des procédés de dépollution, utilisant leurs capacités d'adsorption ou leurs propriétés catalytiques.

Les caractéristiques morphologiques des particules d'HDL dépendent de la méthode de synthèse utilisée. A titre d'exemple, la co-précipitation à pH constant, utilisée dans notre étude permet l'obtention de particules avec un haut degré de cohésion du cristal [4]. Par ailleurs, la morphologie est aussi affectée par la composition chimique de la structure [4].

I.1.4.4. Porosité et surface

La capacité d'adsorption évolue linéairement avec la surface spécifique du matériau. Les surfaces théoriques $S^{théo}$ d'un monofeuillet d'HDL peuvent être calculées en prenant en compte sa composition et sa structure par :

$$S^{théo} = \frac{a^2 \sqrt{3} \cdot 10^{-18} N}{M}$$

Où:

$S^{théo}$ en nm²/g

N : nombre d'Avogadro (mol⁻¹)

a : paramètre de maille « distance métal-métal » (nm)

M : masse molaire relative à une unité de formule (g.mol⁻¹)

Concrètement, les surfaces des argiles anioniques ne peuvent pas être aussi grandes que les valeurs théoriques, car la surface interne est difficilement accessible. Alors qu'en théorie,

l'ordre de grandeur s'étend de 800 m²/g à 1300 m²/g, en pratique, la surface spécifique a pour valeur typique de 20 à 85 m²/g.

I.1.5. Application d'hydroxyde double lamellaire

Les HDL, ou bien leur produit de décomposition thermique trouvent leur place dans beaucoup d'applications industrielles (Figure I.2).

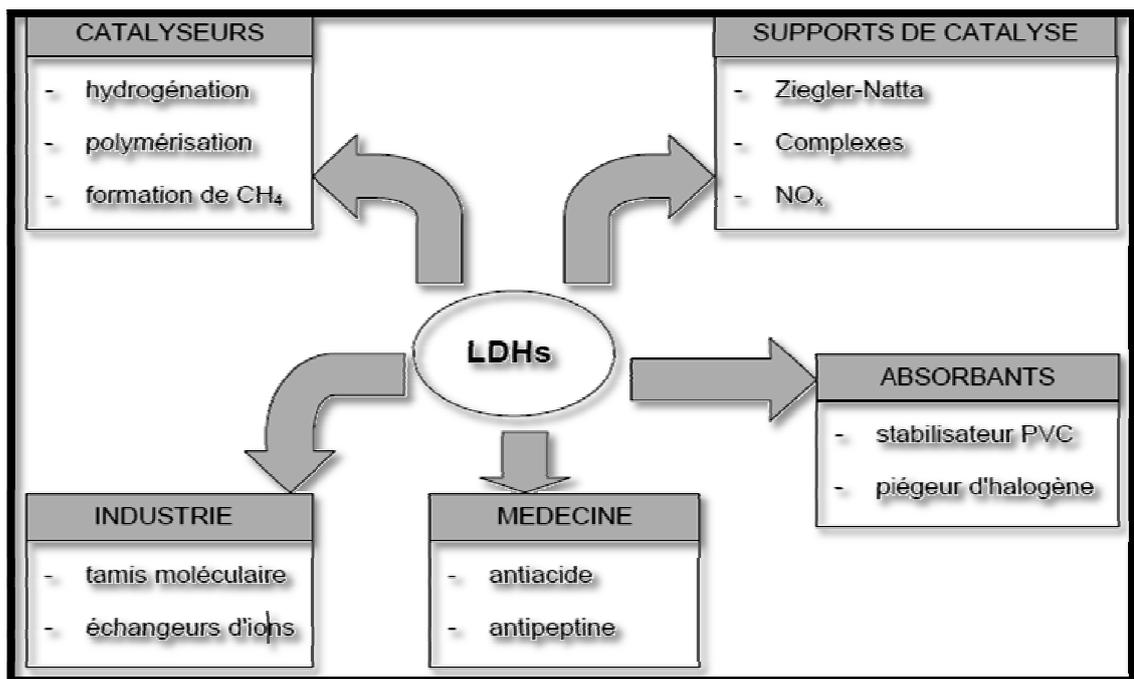


Figure I.2 : divers domaine d'application des HDL [13]

I.1.5.1. En catalyse

Les composés utilisés en catalyse sont issues des HDL, ils possèdent les propriétés suivantes [14]:

- ✓ Basicité de la phase décomposée, cette propriété étant utilisée en catalyse.
- ✓ Non stœchiométrie des phase spinelles obtenues après un traitement thermique de la phase HDL de départ, cette non stœchiométrie est due à un excès d'anions par rapport à la valeur attendue dans la phase spinelle $M^{II}L^{III}_2O_4$.

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

Les HDL, trouvent place dans beaucoup d'applications industrielle et probablement d'autre encore dans le futur, dans des domaines encore inexplorés comme le montre la (FigureI.2) [13].

- ✓ Catalyse basique (anionique ou cationique) : elle intervient dans les réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de β -propiolactone, elle est également utile pour la condensation d'aldols.
- ✓ Catalyse redox : elle intervient pour le reformage des hydrocarbures, le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène la réaction de méthanation de CO (à partir de HDL à base de nickel), la synthèse de méthanol en basse et haute pression, aussi que pour la réaction de FISHER – TROPSCH et les réactions d'oxydations.
- ✓ Supports de catalyseurs: les HDL sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER– NATTA.

I.1.5.2. Echangeurs anionique et adsorbants

De par leurs propriétés de surface et d'échange anionique, les HDL sont largement étudiées pour des applications dans le domaine de l'environnement, le traitement des eaux polluées. L'immobilisation de molécules organiques, inorganiques voire même Radioactives [15], est envisageable par adsorption ou bien incorporation.

I.1.5.3. Electrolytes, conducteurs protoniques

Ces matériaux s'avèrent électro-chimiquement actifs, notamment dans le domaine des électrodes modifiées [16]. Ils ont également montré des performances en conduction ionique [17 ; 18]. Étudiée surtout pour la phase $Zn_2Cr(OH)_6Cl_2 \cdot H_2O$, la conductivité ionique est attribuée d'une part aux échanges protoniques entre les feuillets hydroxylés et les molécules d'eau interlamellaires [19], d'autre part, à la mobilité des anions dans cet espace.

I.1.5.4. Applications médicales

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 [20 ; 21]. Des phases à base de Mg, Al et Fe se sont révélées efficaces pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [22].

I.1.6. Utilisation des hydroxydes double lamellaires dans le traitement des eaux usées

Nous donnons dans ce qui suit un aperçu bibliographique des différents travaux effectués sur l'application des hydroxydes double lamellaires ainsi d'autres adsorbants (charbon actif, argile, géo matériaux.....) essentiellement dans le domaine de traitement des eaux usées.

C'est ainsi que, lezehari et al. [23] ont encapsulés des argiles pontées à l'aluminium en poudre (COIMP-Al et/ou CIMP-Al) dans l'alginate sous forme de billes gélifiées. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption en continu du pentachlorophenol.

L'influence des paramètres notamment, la concentration initiale de la solution, la hauteur du lit fixe et le débit d'alimentation sur les courbes de percées ont été examinés. Globalement, la modélisation mathématique des courbes de percées par emploi de trois modèles (Modèle de Thomas, worsbolska et celui de BDST) ont montré globalement de parfaites concordances avec les données expérimentales.

Pour leur part, Cheknane et al.[24] ont granulé des argiles pontées à l'aluminium et insérées par tensio actif en poudre (COIMP-Al) en utilisant un agent liant sous forme de silicone. Dans leur préparation, ils ont utilisé la méthode de granulation humide à haut taux de cisaillement en examinant la concentration du liant, le rapport liquide/solide et la vitesse de la roue sur les propriétés des granulés préparés. Ces derniers ont été utilisés dans les tests d'adsorption, en discontinu puis en continu, du jaune basique 28.

De leur côté, Houari et al, [25] se sont focalisés à préparer un géo matériau à base de montmorillonite, charbon actif et de ciment, pour l'utiliser dans l'adsorption des composés organiques ionisables et le xylene en système continu.

Dans ce même contexte, Mao-Xu Zhu et al, [26] ont élaboré matériau à base d'hydroxyde double lamellaire Mg-Al-HDL calciné et non calciné afin de les utiliser dans l'élimination des colorants anioniques (brillant blue) en système discontinu à partir d'une solution aqueuse.

Dans le domaine de la décoloration des effluents de l'industrie textile, Yan-Ping Wei et ces collaborateurs [27], ont orienté leurs travaux essentiellement la préparation des supports adsorbants à base d'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL) intercalés par des colorants anioniques. Ces derniers ont été utilisés dans l'élimination insitu des colorants cationiques. A travers les résultats obtenus, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats, avec une augmentation de capacité d'adsorption à 100 % par rapport au (Mg-Al-HDL) non intercalé.

Dans un autre travail, Guochen Zheng et al, [28] ont synthétisé un support adsorbant à base d'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL) intercalé par un tensio actif, qu'ils ont utilisé dans l'élimination des acides humiques. A travers les résultats obtenus, ils ont constaté de fortes affinités adsorbants-adsorbats, dans un domaine de pH de 5 à 9.

Dongbei Wu et al, en 2010, [29] ont étudiée l'adsorption en système continu et discontinu continu du Lanthane sur des billes gélifiées à base d'alginate et des oxydes de fer. En système L'effet du débit d'écoulement sur la courbe de percée a été étudiée afin d'évaluer la quantité adsorbée et le rendement d'élimination du Lanthane dans le lit.

Juan Wu et al en 2008, [30] ont encapsulés la biomasse Phanerochaete chrysosporium dans l'alginate pour une application à l'adsorption en système continu de 2,4-dichlorophenol. L'influence de la concentration initiale, la hauteur de lit et le débit d'alimentation sur les courbes de percées ont été examinés.

Fiol et al, 2005, [31] ont encapsulé les déchets de raisin avec l'alginate pour préparer des billes gélifiées, qu'ils ont utilisé dans l'adsorption continu des ions chrome VI. L'effet des

paramètres telle que : la hauteur de lit, concentration initiale de la solution et le débit d'écoulement sur les caractéristiques de l'adsorption ont été étudiées par établissement des courbes de percées.

En 2009, Gokhale et al, [32] ont préparé des billes gélifiées d'alginate et de biomasse (*Spirulina platensis*) par encapsulation. Les paramètres gouvernant l'encapsulation notamment (la composition des billes, le diamètre), les conditions d'équilibres et l'effet de la hauteur de lit, concentration initiale et le débit d'écoulement en système continu des ions du chrome VI ont été étudiées et modélisés.

I.2. Adsorption dynamique

La performance du lit fixe dans une colonne est décrite à travers le concept de la courbe de percée. L'apparence du temps de percée et la forme de la courbe de percée sont des importantes pour la détermination du fonctionnement et la réponse dynamique d'une colonne d'adsorption.

La position générale de la courbe de percée le long de l'axe de volume dépend de la capacité de la colonne avec la hauteur du lit, la concentration initiale et le débit d'alimentation.

La courbe de percée correspond à l'évolution de la concentration résiduelle en fonction du temps ou du volume d'effluent pour une hauteur de lit donné.

L'aire sous la courbe de percée (Figure I.3), obtenue par intégration de la concentration adsorbée ($C_{ad} = C_o - C$) par rapport au temps, peut être utilisée pour trouver la quantité adsorbée totale de colorant (capacité maximale de la colonne).

La quantité adsorbée totale de colorant dans la colonne pour une concentration et débit d'alimentation donnée, est calculée à partir de l'équation suivante :

$$Q_{total} = \frac{Q}{1000} \int_{t=0}^{t=t_{total}} C_{ads} . dt$$

La quantité totale de colorant envoyée dans la colonne est calculée à partir de l'équation suivante :

$$m_{total} = \frac{C_0 \cdot Q \cdot t_{total}}{1000}$$

Le taux d'élimination (la performance de la colonne) peut être calculé à partir de l'équation suivante :

$$R \% = \frac{Q_{total}}{m_{total}} \cdot 100$$

L'étude de l'équilibre d'adsorption donne des informations sur la capacité adsorbée à l'équilibre ou la quantité totale adsorbée par g d'adsorbant à la fin de t_{total} (qui correspond au temps de saturation). Cette capacité adsorbée à l'équilibre peut être calculée à partir de l'équation suivante.

$$Q_e = \frac{Q_{total}}{X}$$

Où

X représente la masse de l'adsorbant en (g)

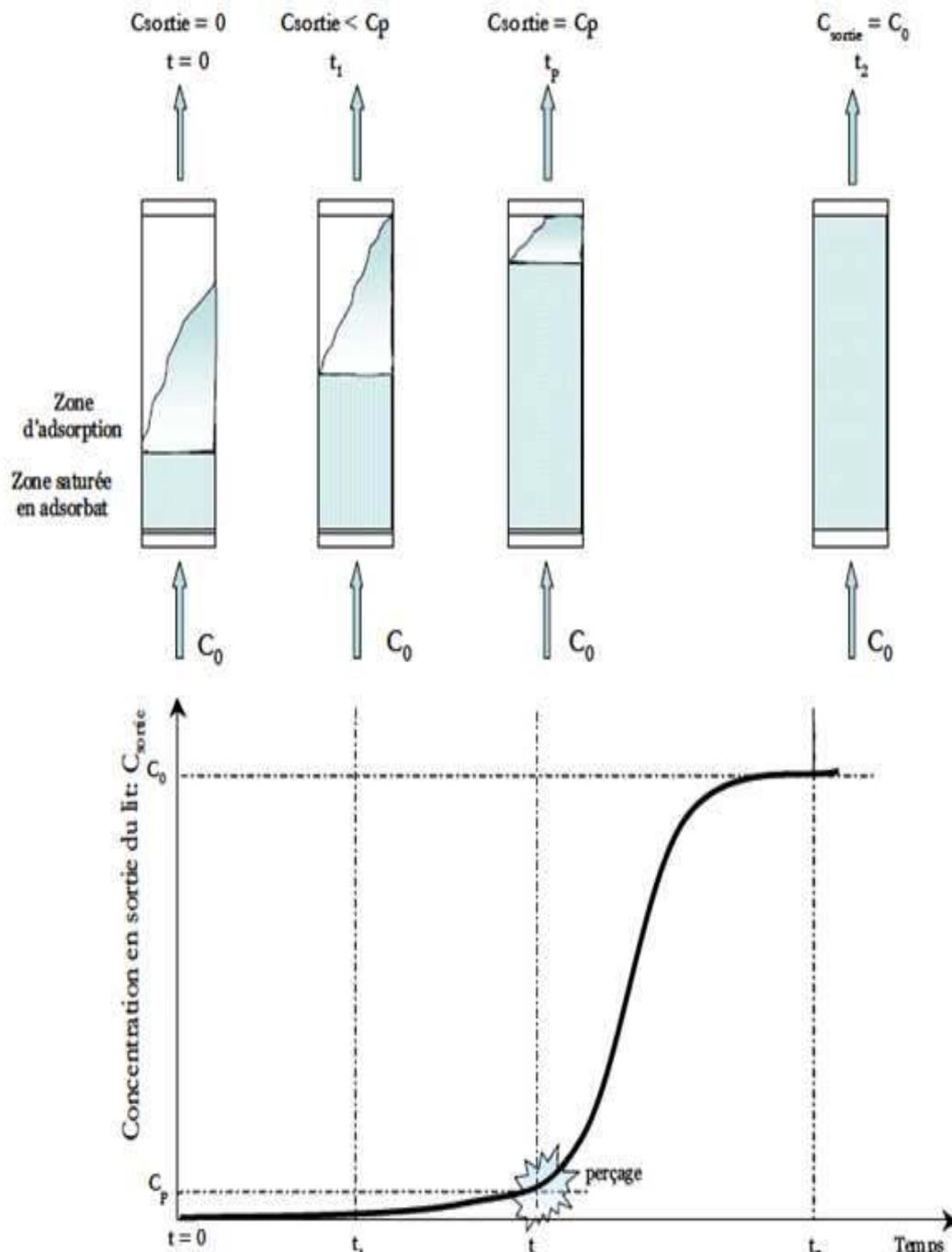


Figure I.3 : Courbe de perçage pour un lit fixe ; Sortie - concentration en sortie de lit fixe ; C_0 - concentration d'alimentation ; C_p - concentration de sortie maximale tolérée (perçage).

I.3. Modélisation de l'adsorption en système continu

Divers modèles mathématiques simples tels que les modèles de, Thomas, Clark et BDST ont été développés pour prévoir le comportement dynamique de la colonne et pour estimer quelques coefficients cinétiques. Ci-dessous, ces modèles sont décrits. On doit

prendre en considération les conditions d'application de chaque modèle et leur utilisation pour l'étude de l'adsorption dans une colonne par la majorité des chercheurs.

I.3.1 Modèle d'adsorption de Thomas

Le modèle de Thomas est le plus répandu et il est plus employé pour décrire le comportement du processus de sorption dans les colonnes en lit fixe. Sa limitation principale est qu'il considère que la sorption n'est pas limitée par la réaction chimique mais est commandée par le transfert de masse à l'interface.

Ce modèle peut être décrit par l'expression suivante :

$$\frac{C_e}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th}}{Q}(q_0 \cdot m - C_0 V_{ef})\right)}$$

Où :

K_{Th} est la constante de Thomas en $m^3 \cdot kg^{-1} \cdot s^{-1}$

q_0 est la capacité maximale d'adsorption ($mg \cdot g^{-1}$) [33,34].

I.3.2. Modèle d'adsorption de Clark

Clark (1987) a défini une nouvelle simulation des courbes de percée. Ce modèle utilise le concept de transfert de masse ainsi que la relation de Freundlich pour ce qui est des paramètres d'équilibre K_c et $1/n$ selon les équations suivantes:

$$\left(\frac{C_e}{C_0}\right)^{1-n} - 1 = A \exp^{-rt} \quad A = \exp\left(\frac{K_C \cdot N_0 \cdot Z}{U}\right)$$

$$r = K_c \cdot C_0$$

Où :

n est la constante de Freundlich [35,36]

I.3.3. Modèle Bed Depth Service Time (BDST)

BDST est un modèle simple pour prédire la relation entre la hauteur du lit et le temps de service de la colonne. Il est basé sur l'isotherme irréversible du modèle de **Bohart et Adams, 1920** pour l'adsorption du chlore et du chlorure d'hydrogène sur le carbone.

Le modèle BDST décrit une relation entre la hauteur du lit fixe, Z et le temps du service, t , de la colonne, qui est défini comme le temps dans lequel le système réalise une opération de rupture de concentration (C). La relation entre la hauteur du lit Z et t le temps de service, est donnée par l'équation suivante :

$$\ln\left(\frac{C}{C_0} - 1\right) = \ln\left(\exp\left(\frac{kNZ}{U_0} - 1\right) - kC_0t\right)$$

Le temps, t (heures) représente le temps de service de la colonne, C_0 est la concentration initiale du polluant en (mg/L), C est la concentration du polluant à la sortie de la colonne en (mg/L), Z la hauteur du lit fixe (m), k_{ads} la constante de vitesse d'adsorption, N_0 la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe en (mg/L) et U_0 la vitesse d'alimentation en m^3/h

Le tracé de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps permet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe (N_0) et la constante de vitesse d'adsorption (K_{ads}) pour différentes conditions opératoires

II.1. Procédure de préparation de l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL)

La technique de préparation des hydroxydes doubles lamellaires la plus utilisée est la méthode de co-précipitation. Cette méthode consiste à précipiter simultanément au moins deux éléments au sein d'une solution généralement aqueuse. Le premier élément doit être divalent $M(II)$ et le second un élément trivalent $M(III)$, il faut d'abord choisir le rapport molaire (X) entre les deux métaux qui coexisteront dans la structure du composé final.

Protocole expérimentale

Le solide Mg-Al-HDL a été préparé par la méthode de co-précipitation à pH constant ($pH \approx 10$) [10], qui consiste à mélanger deux solutions :

- ✓ **Une solution (A) :** contient un mélange de sels de nitrates d'un métal bivalent $M(II)$ ($(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ($M=Mg$) et de sels de Chlorure d'un métal trivalent : $M(III)$ ($Cl_3 \cdot 6H_2O$ ($M=Al$), définie par un rapport molaire égal à 2.
- ✓ **Une solution (B) :** contenant de carbonates de sodium (Na_2CO_3) et d'hydroxydes de sodium ($NaOH$).

Le mélange des deux solutions est préparé, en titrant 50 mL d'une solution (A) par 50 mL d'une solution (B) à l'aide d'une burette à température ambiante sous une forte agitation. Lorsque la réaction de précipitation est achevée, le gel résultant est mis à reflux à $60^\circ C$ pendant 15 heures afin de permettre la croissance des cristaux.

Une fois le traitement thermique terminé, le produit est filtré puis lavé plusieurs fois avec l'eau bidistillée jusqu'à l'élimination complète des ions excédentaires sur le solide (NO_3^- , Na^+ , etc..) puis sécher à l'étuve à ($70^\circ C$) durant une nuit. Le produit obtenu est sous forme d'un solide fritté, est broyé à l'aide d'un mortier d'agate, ce qui donne une poudre très fine blanche. Par la suite, le solide est calciné dans un four à température ($T = 600^\circ C$) avec une entrée d'air, pendant quatre heures, et une montée en température de $5^\circ C/min$.

II.2. Méthodes et techniques de caractérisation

II.2.1. Taux d'humidité

Un échantillon de Mg-Al-HDL de masse (m) est pesé et mis dans l'étuve à $105^\circ C$ jusqu'à l'obtention de masse constante. La teneur en humidité est calculée par la formule suivante:

$$T \% = (m_0 - m_f) \times \frac{100}{m_0}$$

Où,

m_0 : masse initiale de Mg-Al-HDL en poudre (g).

m_f : masse finale de Mg-Al-HDL en (g).

II.2.2. Etude granulométrique

L'analyse granulométrique doit permettre de séparer les grains à l'aide d'une série des tamis d'un granulat et emboîtés les un sur les autres, dont les dimensions des ouvertures sont décroissantes du haut vers le bas.

De classer par diamètre. Le diamètre des mailles des tamis définit ces classes: (100 ; 90 ; 71 ; 63 ; 50 ; 45 ; 32 μm ; et le fond des tamis).

La vibration fait descendre les grains à travers les tamis jusqu'à ce qu'ils soient bloqués par le tamis de la maille correspondante au diamètre du grain.

Le matériau étudié (Mg-Al-HDL $m=10$ g) est versé en haut de la colonne de tamis et celle-ci entre en vibration à l'aide de la tamiseuse électrique pendant 20 minutes.

Le refus du tamis ayant la plus grande maille est pesé. Soit m_1 la masse de ce refus. Le refus du tamis immédiatement inférieur est pesé avec le refus précédent. Soit m_2 la masse du deuxième refus. Cette opération est poursuivie pour tous les tamis pris dans l'ordre des ouvertures décroissantes.

Le tamisât présent sur le fond de la colonne du tamis est également pesé. Sans oublier de broser le tamis avec un pinceau pour amasser les grains bloqués dans les ouvertures des tamis.

II.2.3. Etude de Mg-Al-HDL par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse spectroscopique effectuée par IRTF a été réalisée à l'aide d'un spectromètre (SHIMADZU, série : FTIR-8900). sur une gamme de nombre d'onde allant de 400 à 4000 cm^{-1} avec une résolution de 2 cm^{-1} .

L'échantillon initialement séchés à 105 °C pendant 48 heures est finement broyé et conditionné sous forme de dispersion dans des pastille transparente de KBr ultra pure (rapport KBr/solide de 1-2 % en poids).

II.2.4. Point de zéro charge (pH_{PZC})

Le point de charges nulles pH_{PZC} est le paramètre correspond au pH pour lequel la surface du solide présente une charge nulle.

Cette méthode consiste à ajouter une solution d'acide chlorhydrique (1N) ou de soude (1N), à une solution de NaCl (0,01 M) de volume 50 ml, contenue dans une cellule thermostatée maintenue à 25°C. Lorsque le pH de la solution de NaCl est fixe, on y additionne 0,05g du Mg-Al-HDL. L'ensemble est laissé sous agitation pendant 48 heures, et le pH final est alors noté [37,38].

II.2.5. Mesure de la Densité

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

La méthode de déplacement volumétrique consiste a pesé une quantité (m) de Mg-Al-HDL et placés dans une éprouvette graduée de volume d'eau mesuré. L'augmentation du volume après l'ajout de Mg-Al-HDL a été mesurée, et la densité a été calculée à partir de la masse et le volume.

II.3. Application à l'adsorption en système continu

II.3.1 Choix du micropolluant

Pour évaluer l'efficacité de l'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL), dans le traitement des eaux usées, le vert malachite a été choisis comme micropolluant organique modèle.

Les études ont été réalisées, en régime continu sur lit fixe (adsorption dynamique). Le choix de cette molécule résulte de sa fréquence dans les eaux résiduaires issues de certaines industries de textiles algériennes.

Les principales caractéristiques de ce colorant ainsi que sa formule semi développées sont regroupées dans le Tableau II.1 suivant :

Tableau II.1: Propriétés de colorant utilisé.

Code	Structure moléculaire	λ_{\max} (nm)	M g.mol ⁻¹	S (g/L)	pKa
Vert Malachite (VM)		618	420	7	12,5

II.3.2 Méthode de dosage

Toutes les solutions de VM sont préparées à des concentrations inférieures à leurs solubilités obtenues. La méthode consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration 0,1 g.L⁻¹, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées au même pH.

Le vert malachite est dosée par spectrophotomètre UVvisible (SHIMADZU-1700) à la longueur d'onde appropriées λ_{\max} . En effet, le traçage des spectres d'absorption entre 200 et 800 nm permet de déterminer le longueur d'onde du maximum d'absorption du vert malachite (618 nm) (Figure II.1).

Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leur prélèvement afin d'éviter toute dégradation éventuelle des colorants.

Nous avons établi la courbe d'étalonnage dans laquelle nous avons représenté la densité optique représentant l'absorbance en fonction de la concentration de la solution en Vert Malachite (VM) (Figure II.2).

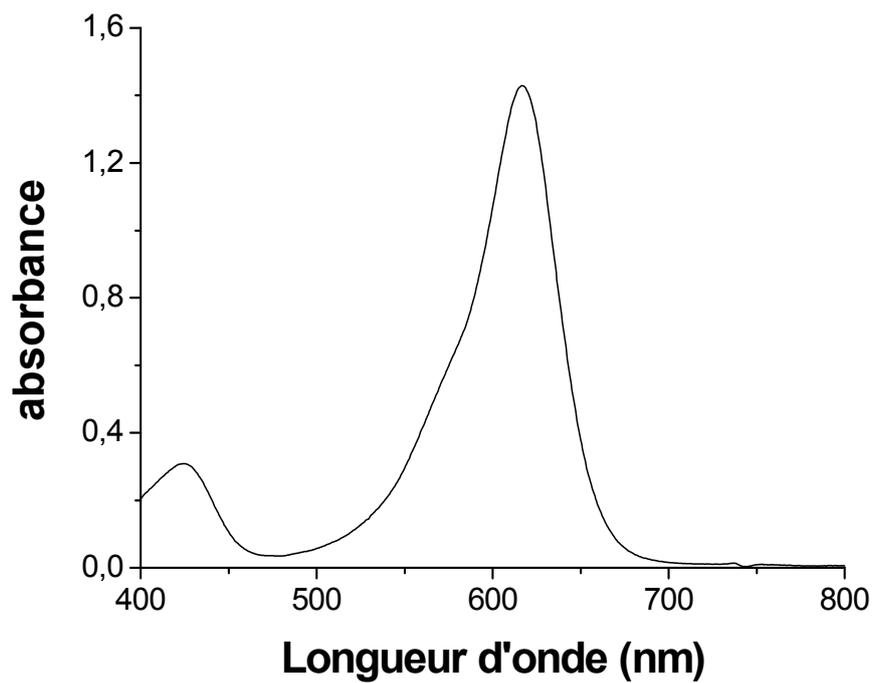
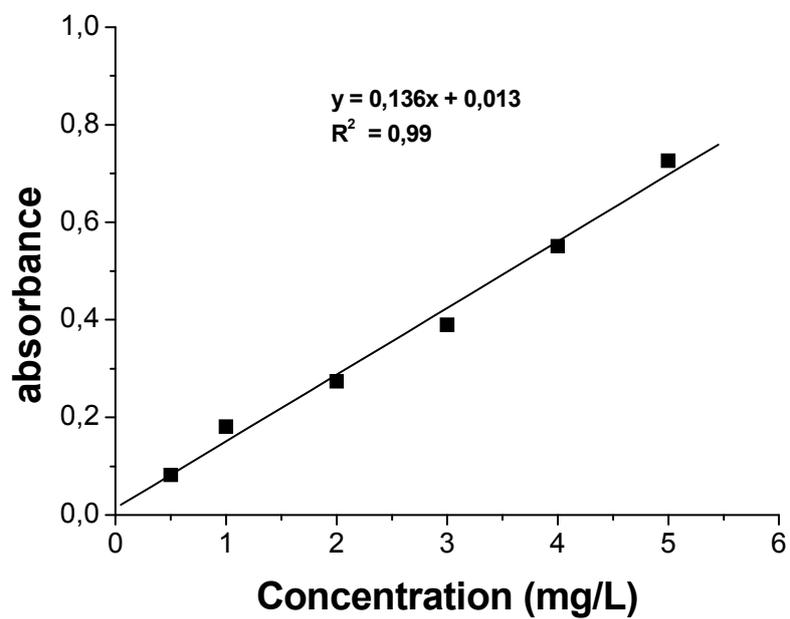


Figure II.1 : Spectre d'absorption dans le visible du vert Malachite

Figure II.2 : Courbe d'étalonnage du vert Malachite à $\lambda_{max} = 618$ nm

II.3.3. Effet de pH sur la capacité d'adsorption

L'influence du pH de la solution sur la capacité d'adsorption du colorant par Mg-AL-HDL est réalisée en faisant varier le pH de 2 à 12. L'ajustement du pH est effectué gout à goutte en ajoutant soit quelques gouttes de solutions d'acide chloridrique (0.1 N) ou l'hydroxyde de sodium (0.1 N).

Les conditions opératoires adoptées dans cette partie de notre étude sont données dans le tableau suivant II.2 :

Tableau II.2. Conditions opératoires utilisées pour effet de pH.

C_0 (mg/l)	10
T (°C)	22
pH	2 à 12
V (ml)	100
Masse HDL (g)	0.02
temps d'agitation (h)	24

II.3.4. Isotherme d'adsorption en système discontinu

L'établissement des isothermes d'adsorption du vert malachite par Mg-Al-HDL en été réalisées par Melle NEDJARI Fatima dans le cadre de préparation de mémoire de fin d'étude de master 2 en EEDD (2013) au département de chimie industriel sous la direction de Mr.M.LAZHAR et Mme.CHEMAT.

II.3.5. Protocole expérimental de l'adsorption dynamique

Les expériences de l'adsorption dynamique en lit fixe (Figure II.3) ont été effectuées dans des colonnes de laboratoire en verre de 1.6 cm de diamètre intérieur.

La procédure suivie a consisté à :

- ✓ Introduire dans la colonne une quantité de Mg-Al-HDL correspondant à la hauteur désirée.
- ✓ Régler les débits d'alimentation. Ces derniers sont maintenus constants pendant toute la durée de l'expérience à l'aide d'une pompe péristaltique à vitesse de rotation variable.
- ✓ Le lit d'adsorbant est alimenté ensuite par une solution synthétique de colorant (VM) par ascension (de bas en haut) de concentration connue. Des échantillons sont

recueillis et collectés périodiquement à la sortie de la colonne et sont analysés par UV-Visible à la longueur d'onde appropriée ($\lambda = 618 \text{ nm}$).

Nous avons utilisé le montage expérimental suivant, dont les différents éléments sont explicités sur la Figure (II.3).



Figure II.3 : Schéma montrant le montage expérimental utilisé dans l'adsorption dynamique sur lit fixe du colorant basique vert malachite par Mg-Al-HDL.

Avec :

- | | |
|------------------------------|----------------------|
| 1. Réservoir d'alimentation. | 3. Colonne en verre. |
| 2. Pompe péristaltique. | 4. Tubes récepteurs. |

L'étude en continue a été entreprise en utilisant le vert malachite comme micropolluant modèle. Il s'agit dans cette partie d'étudier l'influence de paramètres opératoires notamment la hauteur du lit, la vitesse d'alimentation et la concentration initiale sur la courbe de percée.

II.3.6. Influence des conditions opératoires

II.3.6.1. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans cette étude dynamique en système continu, le Mg-Al-HDL est initialement pesé en fonction de la hauteur choisie. Pour tous nos essais d'adsorption, nous avons utilisé trois débits d'alimentation différents (0.72 ; $1,4$ et $4,2 \text{ ml}\cdot\text{mn}^{-1}$) correspondant respectivement à des vitesses d'alimentation $0,21$; 0.41 et $1,25 \text{ m}\cdot\text{h}^{-1}$.

Les conditions opératoires utilisées sont résumé dans le Tableau II.3.

II.3.6.2. Influence de la hauteur du lit

Dans cette partie, des expériences ont été réalisées avec le même procédé en continu mais en faisant varier uniquement la hauteur du lit de l'adsorbant à différentes hauteurs (1.5 , 3 et 5 cm) et en maintenant constante la vitesse d'alimentation.

Les conditions opératoires adoptées sont regroupé dans le Tableau II.3.

II.3.6.3. Influence de la concentration initiale

Pour cette expérience, nous avons utilisé trois concentrations initiales (10 , 25 et $50 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$), les conditions opératoires sont données dans le Tableau II.3.

Tableau II.3 : les conditions opératoire utilisées.

Vitesse d'alimentation variable	Hauteur du lit variable	Concentration initiale variable
$v = 0.21 \text{ m/h}$ $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $h = 1.5 \text{ cm}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$H = 1.5 \text{ cm}$ $v = 0.21 \text{ m/h}$ $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$C_0 = 10 \text{ mg/l}$ $v = 0.21 \text{ m/h}$ $H = 1.5 \text{ cm}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$
$v = 0.41 \text{ m/h}$ $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $h = 1.5 \text{ cm}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$H = 3 \text{ cm}$ $v = 0.21 \text{ m/h}$ $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 4.34 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$C_0 = 25 \text{ mg/l}$ $v = 0.21 \text{ m/h}$ $H = 1.5 \text{ cm}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$
$v = 1.25 \text{ m/h}$ $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $h = 1.5 \text{ cm}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$H = 5 \text{ cm}$ $v = 0.21 \text{ m/h}$ $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 7,23 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$	$C_0 = 50 \text{ mg/l}$ $v = 0.21 \text{ m/h}$ $H = 1.5 \text{ cm}$ $\text{pH} = 6$ $T = 22 \text{ }^\circ\text{C}$ $m (\text{Mg-Al-HDL}) = 2,17 \text{ g}$ $32 \text{ }\mu\text{m} < d_{\text{HDL}} < 100 \text{ }\mu\text{m}$

III.1. Caractérisation de Mg-Al-HDL

L'hydroxyde double lamellaire (Mg-Al-HDL) a été caractérisé par la spectroscopie infrarouge à transformé de fourrier (IRTF), détermination de pH_{pzc} , taux d'humidité, densité et l'analyse granulométrique.

III.1.1. Densité et taux d'humidité

La densité et le taux d'humidité du Mg-Al-HDL étudié sont 2 g/cm^3 et 8 % respectivement.

III.1.2. Analyse granulométrique

La figure III.1, représente l'évolution du pourcentage de la fraction cumulée en fonction du diamètre des particules de Mg-Al-HDL.

Les résultats de l'analyse granulométrique montrent que notre matériau étudié (Mg-Al-HDL) procède une granulométrie fine et d'environ 95 % des grains ont un diamètre compris entre 32 et 100 μm . Le diamètre moyen des particules de Mg-Al-HDL est 68 μm .

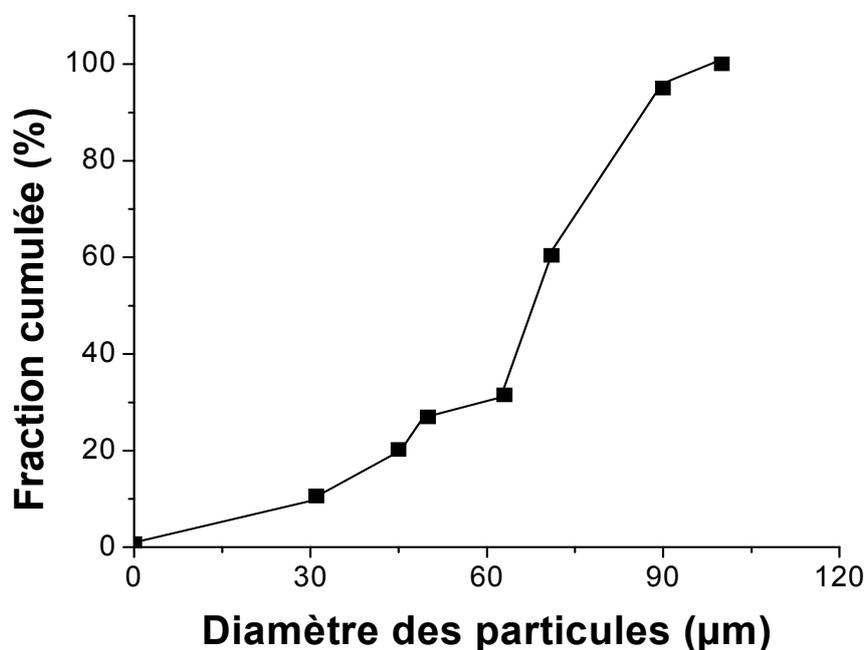


Figure III.1: Distribution de taille des particules du Mg-Al-HDL

III.1.3. Spectroscopie infrarouge

La figure III.2 présente le spectre infrarouge de Mg-Al-HDL étudié.

L'examen de ce spectre fait apparaître des bandes d'absorption présentées dans le tableau III.1 suivant :

Tableau III.1 : Les fréquences de vibration infrarouge des liaisons de Mg-Al-HDL.

	ν (cm ⁻¹) OH	ν (cm ⁻¹) CO ₃ ⁻²	ν (cm ⁻¹) M-O	ν (cm ⁻¹) O-M-O
Mg-Al-HDL	3452.92 1640.16	1386.57	612 477.29 377	360

Où :

M : Al, Mg.

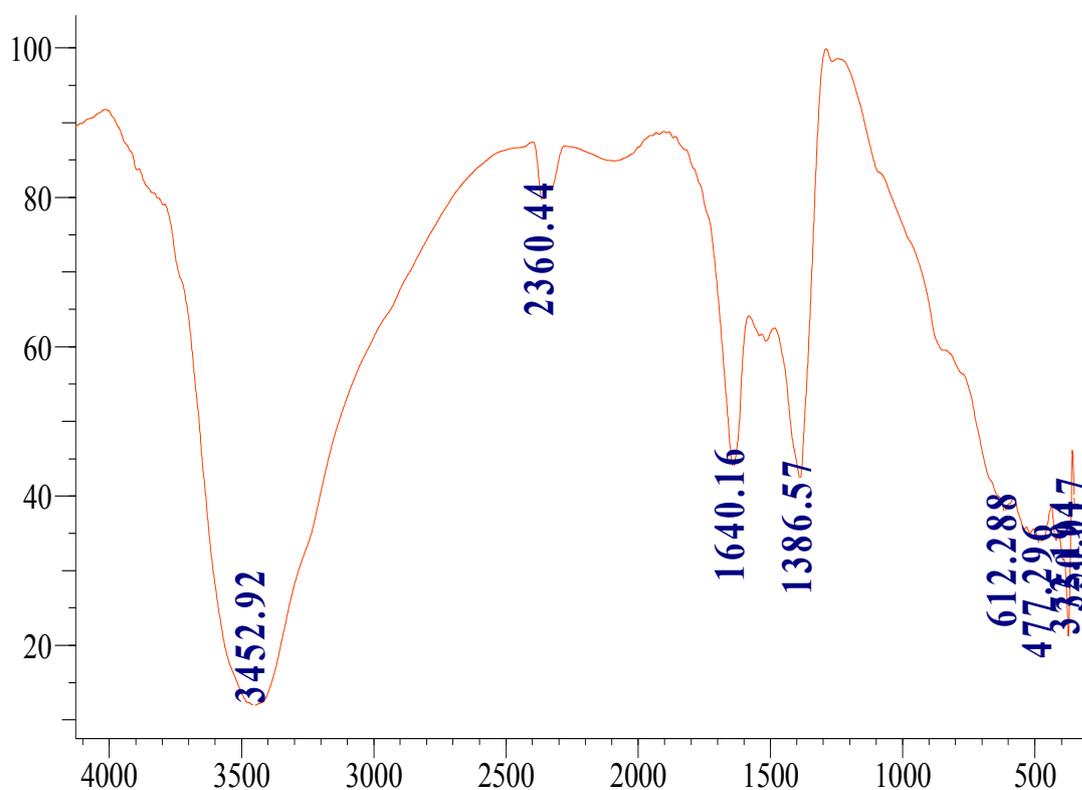


Figure III.2. Spectre infrarouge (FTIR) de Mg-Al-HDL préparé.

III.1.4. Point de zéro charge pHPZC

Le pH_{pZC} ou pH du point de charge nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle la charge nette de la surface des adsorbants est nulle.

Cette charge peut être positive, négative ou nulle selon les conditions du milieu. A pH inférieur au pH_{pZC} la charge de surface du matériau est positive et à pH supérieur au pH_{pZC}, elle est négative.

Le pH_{pZC} est le point où la courbe pH final = f(pH initial) intercepte la ligne pH final = pH initial.

Sur la figure III.3, nous avons tracé l'évolution du pH final en fonction du pH initial (ajusté) qui permet de donner le pH du point de charge nulle (pH_{pZC}).

D'après cette figure, nous constatons, que la valeur de pH_{pZC} du Mg-Al-HDL est de 11.5.

Le résultat obtenu est en parfait accord avec celui déjà déterminé par Yan Ping et al., [27]. Dans leurs travaux relatifs à la synthèse et la caractérisation du Mg-Al-HDL et l'application à l'adsorption des colorants anionique et cationique.

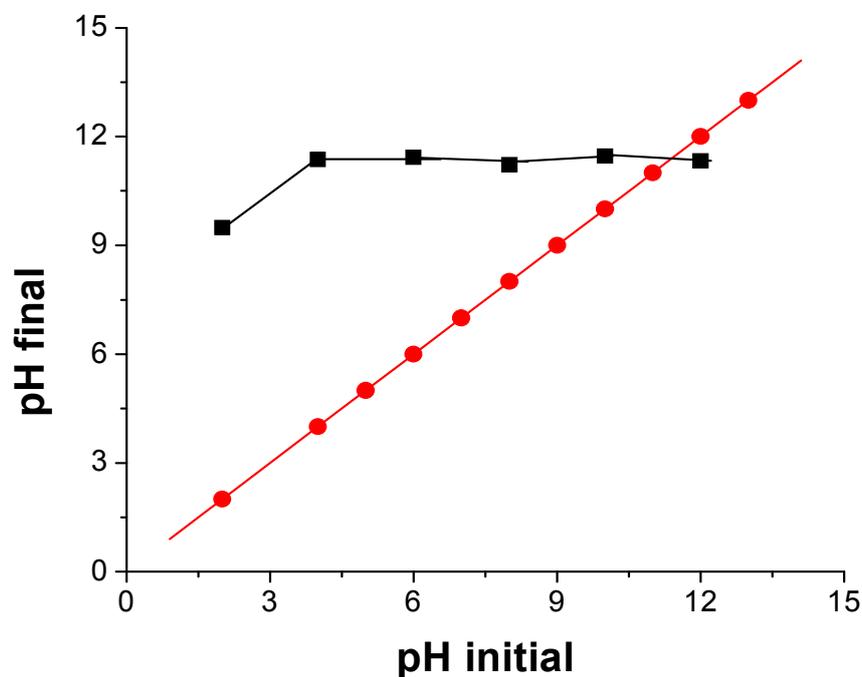


Figure III.3 : Détermination du point de charges nulles du Mg-Al-HDL.

III.2. Application à l'adsorption du vert malachite en système continu

III.2.1. Effet de pH

La Figure III.4 présente la variation de la quantité adsorbée du vert malachite à l'équilibre en fonction du pH du milieu.

L'allure de la Figure III.4 montre l'effet inhibiteur des pH acides sur la capacité d'adsorption du colorant par Mg-Al-HDL.

Quand le $\text{pH} < 7$, les quantités de vert malachite adsorbé par Mg-Al-HDL, augmentent régulièrement pour qu'elles deviennent optimales à un pH 7.

Les capacités d'adsorptions du colorant, pour le pH varie de 1 à 12 sont 30 et 50 mg/g respectivement.

Le point de charges nulles de Mg-Al-HDL est de $\text{pH}_{\text{pzc}} = 11,5$ Ainsi donc pour des valeurs de pH supérieures à 11,5 la surface des particules de Mg-Al-HDL se charge négativement. Pour des valeurs de pH inférieures à 11,5, la surface se charge positivement.

On peut expliquer l'augmentation de la quantité adsorbée du colorant avec l'augmentation du pH comme suit :

L'augmentation du pH final pourrait s'expliquer par la reconstruction structurelle par laquelle les ions OH^- ont été libérés [26]. Ceci défavorise l'adsorption du colorant cationique en milieu acide. Par ailleurs, lorsque le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ et apparition des ions OH^- libérés par Mg-Al-HDL ce qui favorise l'adsorption du vert malachite.

La quantité adsorbée maximale du colorant est obtenue à un $\text{pH}=7$, est de 50 mg/g.

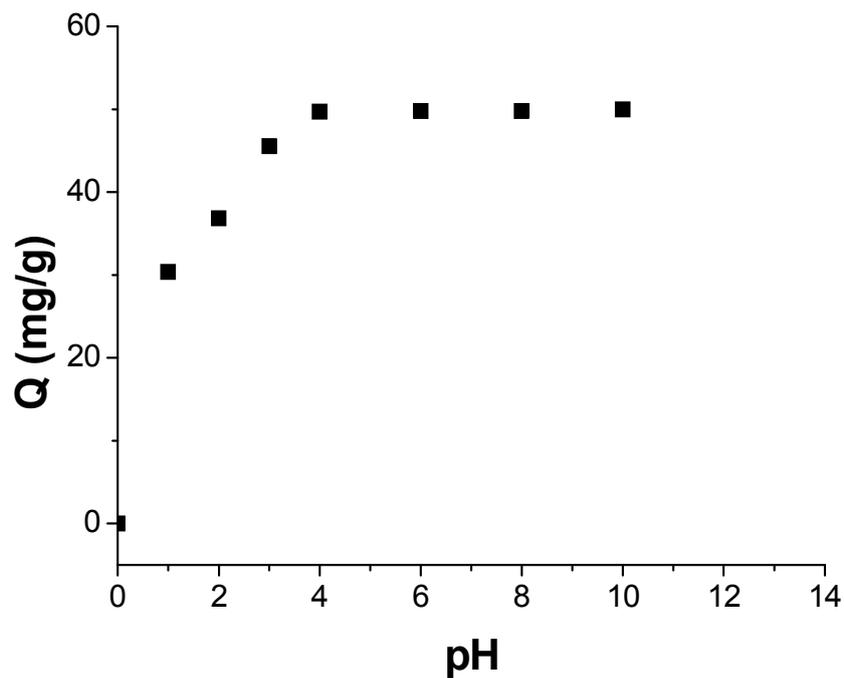


Figure III.4 : Effet du pH sur l'adsorption du vert malachite par Mg-Al-HDL. $C_0 = 10$ mg /L ;
 $m = 0,1$ g ; $T = 22^\circ\text{C}$

III.2.2. Etablissement des isothermes d'adsorption

L'isotherme d'adsorption obtenue pH = 6 et $C_0 = 10$ mg/L est représentée dans la Figure III.5.

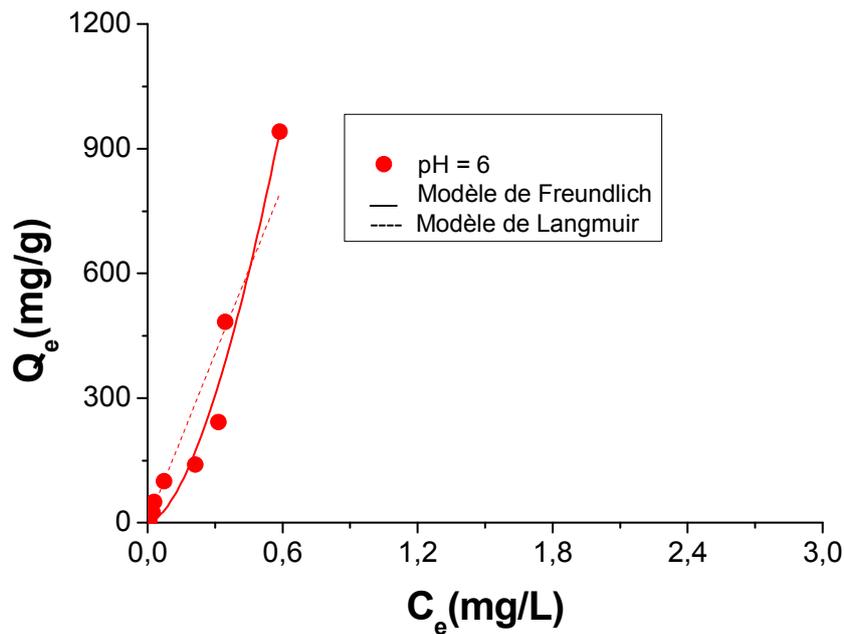


Figure III.5 : Isothermes expérimentales d'adsorptions du vert malachite sur Mg-Al-HDL. pH= 6 et $C_0 = 10$ mg/L.

L'isotherme d'adsorption du colorant sur Mg-Al-HDL montre que la quantité du vert malachite est peu significative pour des faibles concentrations. Au fur et à mesure que cette concentration augmente, la quantité adsorbée augmente fortement.

En se référant à la classification de Giles et al., cette isotherme correspond à celui de type S. Ce type d'isotherme résulte de l'adsorption coopérative, les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules.

La description de l'isotherme d'adsorption a été réalisée en appliquant le modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

L'analyse des isothermes modélisées a été effectuée en utilisant les ajustements basés sur des régressions non linéaires par emploi du logiciel Microcal (TM) d'origine (version 7.5, Microcal TM Origin software).

Les Figures III.5 montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales des équilibres par le modèle de Freundlich et Langmuir obtenue lors de l'adsorption du vert

malachite sur Mg-Al-HDL. Les constantes caractérisant les modèles ont été déterminées et sont regroupées dans le Tableau III.2.

Tableau III.2 : Paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

Mg-Al-HDL	Langmuir			Freundlich		
	Q max (mg/g)	b	R ²	K	1/n	R ²
pH = 6	86067	0,01580	0,90	22,75	0,211	0,99

Au vu de ce Tableau, il apparaît clairement que les valeurs des coefficients de corrélation R² du modèle de Freundlich est supérieur à celui trouvé par Langmuir, ce qui indique que les résultats expérimentaux obtenus sont mieux ajustés par modèle de Freundlich.

III.2.3. Courbes de percée

L'objectif de cette partie de notre étude est d'évaluer les capacités d'adsorption de verte malachite choisie comme polluant modèle, par Mg-Al-HDL en réacteur continu. Les effets de plusieurs paramètres notamment la concentration initiale en polluant, la vitesse d'alimentation et la hauteur du lit ont été examinés.

La modélisation des courbes de percée obtenue est réalisée en utilisant trois modèles : le modèle de Thomas, Clark et celui de BDST.

III.2.3.1. Influence de la hauteur du lit

Les capacités d'adsorption de la colonne à lit fixe avec des hauteurs de lit variant de 1,5 ; 3 et 5 cm ont été examinées en utilisant une vitesse d'alimentation de 0,21 m.h⁻¹ et une concentration initiale de colorant (C₀ = 10 mg/L).

Les courbes de percées (C/C₀ en fonction du temps) correspondantes sont illustrées dans la Figure III.6. Les résultats correspondants sont regroupés dans le Tableau III.3

D'une façon globale, les résultats obtenus montrent que les profils des courbes de percée tendent à se déplacer vers la droite au fur et à mesure que la hauteur du lit augmente.

Pour chaque hauteur de lit (1,5, 3 et 5 cm), le temps de percée, défini pour $C/C_0 = 0,05$; est respectivement égal à 1,70 ; 3,7 et 7,2 heures alors que le temps de saturation est respectivement de l'ordre de 6,25 ; 13,5 et 16,8 heures. De plus, la capacité d'adsorption de vert malachite sur Mg-Al-HDL augmente légèrement avec l'augmentation de la hauteur de lit (Tableau.III.3). Ceci peut être expliqué par le fait que de la hauteur du lit augmente on dispose de plus de sites d'adsorption, ce qui améliore le transfert soluté-adsorbant

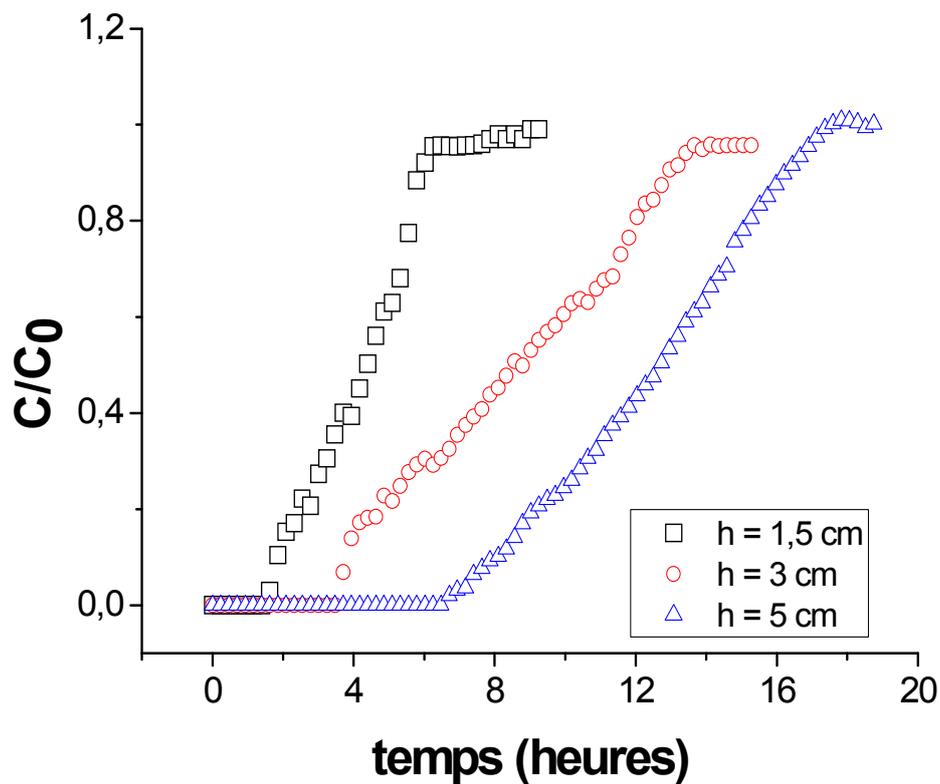


Figure III.6 : Influence de la hauteur du lit sur les courbes de percées de l'adsorption du vert Malachite en réacteur continu par Mg-Al-HDL. $C_0 = 10 \text{ mg/L}$; $v = 0,21 \text{ m/h}$.

III.2.3.2. Influence de la concentration initiale

Les courbes de percées obtenues à différentes concentrations 10 ; 25 et 50 mg/L, tout en maintenant constantes la vitesse d'alimentation ($0,21 \text{ m.h}^{-1}$) et la hauteur du lit (1,5 cm) sont montrées dans la Figure III.7.

Celle-ci montre que les courbes de percées sont bien dispersées et que le temps requis pour la saturation est plus lent lorsque les concentrations en vert malachite sont plus faibles (Tableau.III.3). Pour les trois cas étudiés, la concentration de vert malachite augmente rapidement juste après le point de percé pour s'approcher finalement de la concentration initiale à l'entrée.

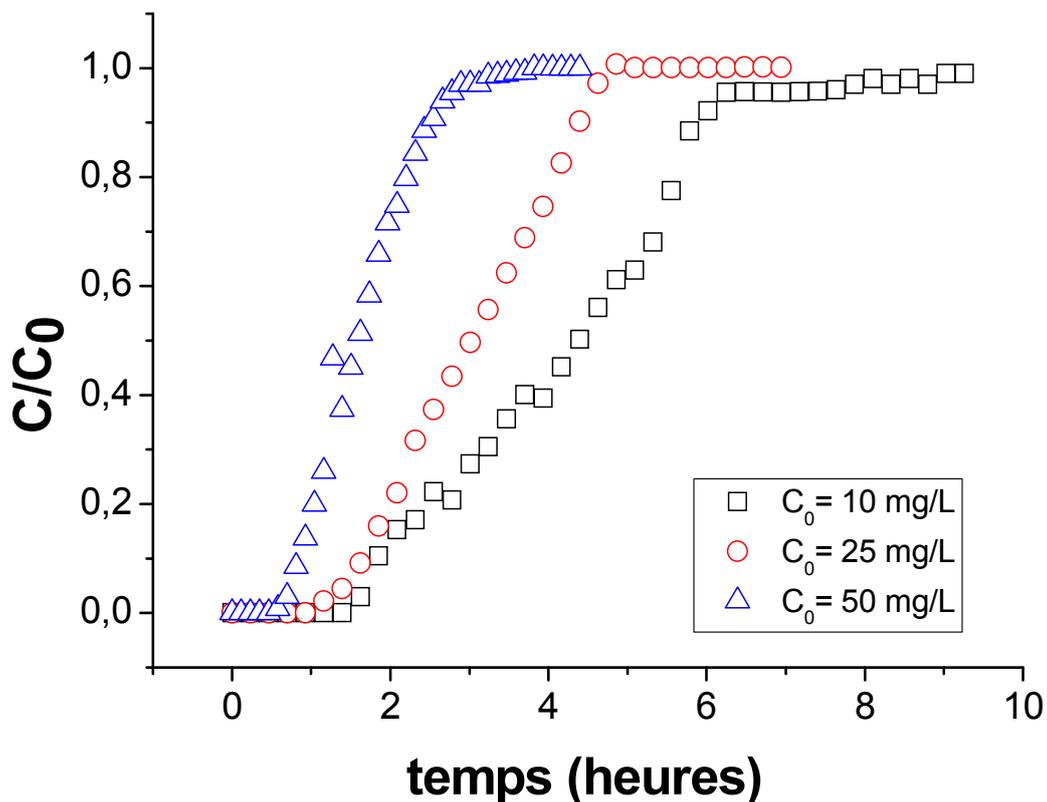


Figure III.7: Influence de la concentration initiale sur les courbes de percées de l'adsorption de vert Malachite sur Mg-Al-HDL. $h = 1,5 \text{ cm}$; $v = 0.21 \text{ m/h}$.

Tableau.III.3 : Paramètres des données expérimentales d'adsorption de vert malachite par les Mg-Al-HDL sur lit fixe obtenus pour différentes hauteurs de lit, vitesses d'alimentation et concentration initiale de vert malachite.

h (cm)	v (m/h)	C ₀ (mg/L)	t _p (h)	t _s (h)	Q _{total} (mg/g)	Q _{e,exp} (mg/g)	R (%)
1,5	0,21	10	1,7	6,25	1,25	0,78	62,50
3	0,21	10	3,7	13,5	1,34	0,81	60,62
5	0,21	10	7,2	16,8	1,42	0,84	59,41
1,5	0,21	25	1,38	4,4	2,1	1,28	58,25
1,5	0,21	50	0,92	4,39	4,36	1,31	29,90
1,5	0,41	10	1,7	6,25	2,41	0,77	32,0
1,5	1,25	10	0,12	0,54	0,62	0,26	41,48

A titre comparatif, les capacités d'adsorption à l'équilibre du Mg-Al-HDL ainsi que les efficacités d'élimination totale obtenues à différentes concentrations de la solution de colorant sont présentées dans le Tableau III.2 ci-dessus.

Globalement, ces résultats montrent qu'une augmentation de la concentration initiale de colorant de 10 à 50 mg.L⁻¹ entraînerait, un temps de percé plus court et une capacité d'adsorption à l'équilibre plus grande. Celle-ci augmente, en effet, de 0,78 à 1,31 mg/g.

Pour cette même variation de la concentration initiale (10 à 50 mg.L⁻¹), l'efficacité d'élimination totale montre quant à elle une tendance opposée puisqu'elle diminue de 62,5 à 29,9 % par Mg-Al-HDL.

La force motrice dans la rétention du colorant sur Mg-Al-HDL réside dans la différence de concentration entre le soluté adsorbé et celle restante dans la solution. Ainsi donc, une plus grande différence dans ces concentrations apporterait une plus grande force motrice pour le processus.

En d'autres termes, la rupture précoce s'explique par le fait que les sites d'adsorption du support adsorbant ont été rapidement occupés par les cations de colorant pour une concentration initiale de vert malachite plus élevée.

III.2.3.3. Influence de la vitesse d'alimentation

Dans l'adsorption dynamique sur lit fixe, le débit d'alimentation représente une caractéristique importante qui pourrait affecter la performance du lit d'adsorbant.

Dans cette partie de nos essais d'adsorption dynamique, nous avons examiné l'effet de la vitesse d'alimentation (la vitesse d'alimentation a été variée dans l'intervalle de 0,21 à 1,25 m/h) sur l'adsorption de colorant dans le lit fixe tout en maintenant constantes la hauteur du lit à 1,5 cm et la concentration initiale à 10 mg.L⁻¹.

Les courbes de percées d'adsorption obtenues à ces différentes valeurs de vitesse sont montrées dans la Figure III.8 ci-dessous.

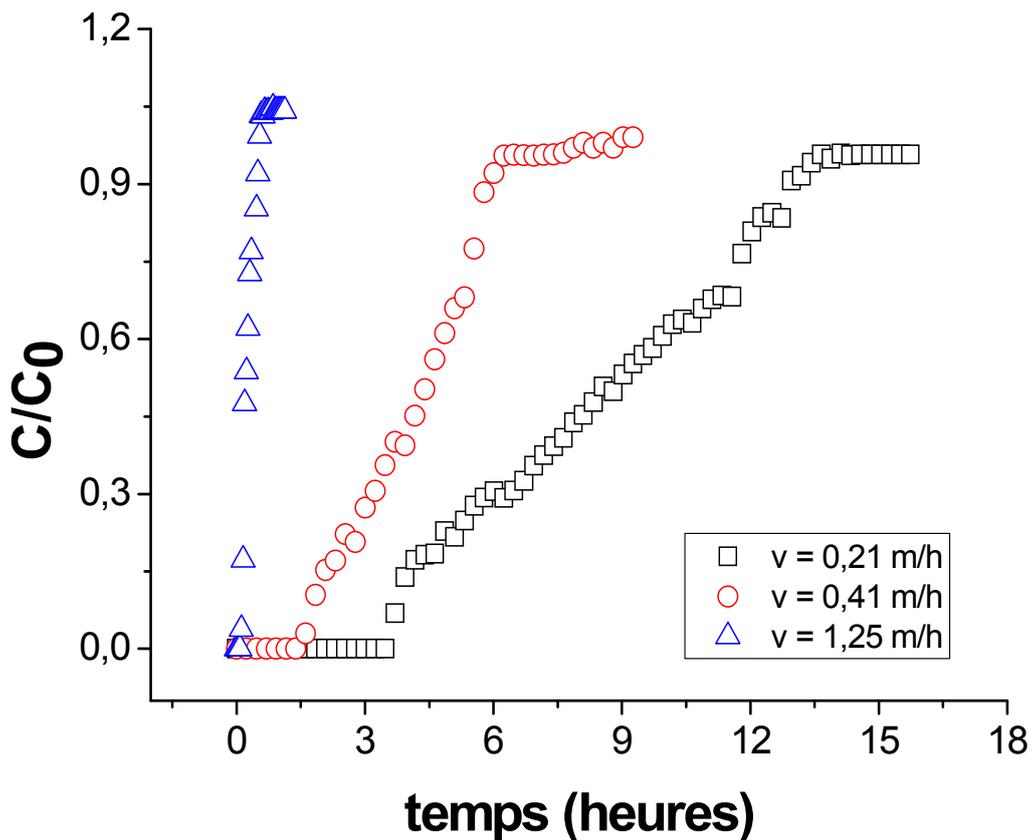


Figure III.8: Influence de la vitesse d'alimentation sur les courbes de percées de l'adsorption de vert Malachite sur Mg-Al-HDL. $h = 1,5$ cm ; $C_0 = 10$ mg/.L

Les résultats correspondants aux temps de percées, aux capacités d'adsorption à l'équilibre et aux efficacités d'élimination obtenues à différente vitesse d'alimentation sont donnés dans le Tableau III.3 présenté précédemment

Ces résultats montrent de façon plus claire que toutes les courbes de percées ont une forme similaire et l'adsorption de vert malachite sur Mg-Al-HDL est fortement influencée par la vitesse d'alimentation.

Une augmentation de la vitesse d'alimentation entraînerait à la fois un déplacement des courbes de percées vers l'origine et donc des temps de percée « t_p » et de saturation « t_s » plus courts et une importante pente des fronts de perçage.

Dans de telles conditions, il y'a diminution de la capacité d'adsorption à l'équilibre ainsi que l'efficacité d'élimination totale de colorant, leurs valeurs maximales ont été obtenues à la plus faible vitesse d'alimentation de $0,21 \text{ m.h}^{-1}$ (Tableau III.3).

Nous expliquons ceci par le fait que la rétention du colorant sur Mg-Al-HDL est influencée par le temps de séjour du soluté dans la colonne, jugé très court.

III.2.4. Modélisation

Dans la modélisation, la conception d'un processus d'adsorption sur colonne est jugée réussie si elle requiert la prédiction des courbes de percée et les capacités d'adsorption sous différentes conditions opératoires.

Les modèles mathématiques traditionnels sont basés sur les équations de transport fondamental, du bilan massique, du taux d'adsorption et de l'équation d'isotherme d'adsorption. Dans leurs résolutions, toutes ces équations requièrent habituellement des méthodes numériques complexes. C'est ainsi que plusieurs modèles mathématiques empiriques et semi empiriques simples ont été développés afin de modéliser les courbes de percées. En particulier, nous citons le modèle de Thomas et Clark et celui de BDST.

En général, ces modèles semi empiriques, sont plus faciles à utiliser, sont plus efficaces contrairement aux autres modèles mécanistiques complets qui sont plus compliqués mathématiquement.

Pour tous nos résultats, nous avons utilisé uniquement les modèles de Thomas, Clark et celui de BDST.

III.2.4.1. Application du modèle de Thomas

L'équation du modèle de Thomas a la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp\left(\frac{K_{Th} Q_e x}{Q} - K_{Th} C_0 t\right)}$$

Où

K_{Th} : représente la constante de Thomas (L/mg.min).

$Q_{e, cal} = Q_0$: la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

x : la quantité d'adsorbant (g).

Q : le débit d'alimentation (ml/h).

C_0 : la concentration initiale de vert Malachite (mg/L).

L'analyse de l'équation du modèle de Thomas a été effectuée par une régression non linéaire en utilisant Microcal(TM) du logiciel d'origine (version 7.5, Microcal (TM) Origin software).

Les Figures III.9 A ; III.9 B ; III.9 C. montrent les ajustements non linéaires des données expérimentales, relatives à l'adsorption du vert malachite par Mg-Al-HDL obtenus en utilisant le modèle de Thomas.

Les constantes caractérisant le modèle (K_{Th} ; $Q_{e, cal} = Q_0$) ont été déterminées pour différentes conditions opératoires utilisées et sont consignés dans le Tableau III.4 ci-dessous.

Tableau III.4 : Paramètres du modèle de Thomas appliqué à l'adsorption du vert malachite sur Mg-Al-HDL à différentes conditions opératoires.

h (cm)	v (m/h)	C0 (mg/L)	KTh (L/h. mg)	Q0 (mg/g)	R2
1,5	0,21	10	0,098	0,845	0,990
3	0,21	10	0,042	0,876	0,980
5	0,21	10	0,051	0,755	0,990
1,5	0,21	25	0,060	1,503	0,993
1,5	0,21	50	0,050	1,587	0,992
1,5	0,41	10	0,098	0,832	0,991
1,5	1,25	10	1,055	0,050	0,965

Au vu de ces résultats, il apparaît que les valeurs de K_{Th} et Q_0 sont bien influencées, à la fois, par la vitesse d'alimentation, la hauteur de lit et la concentration initiale du colorant.

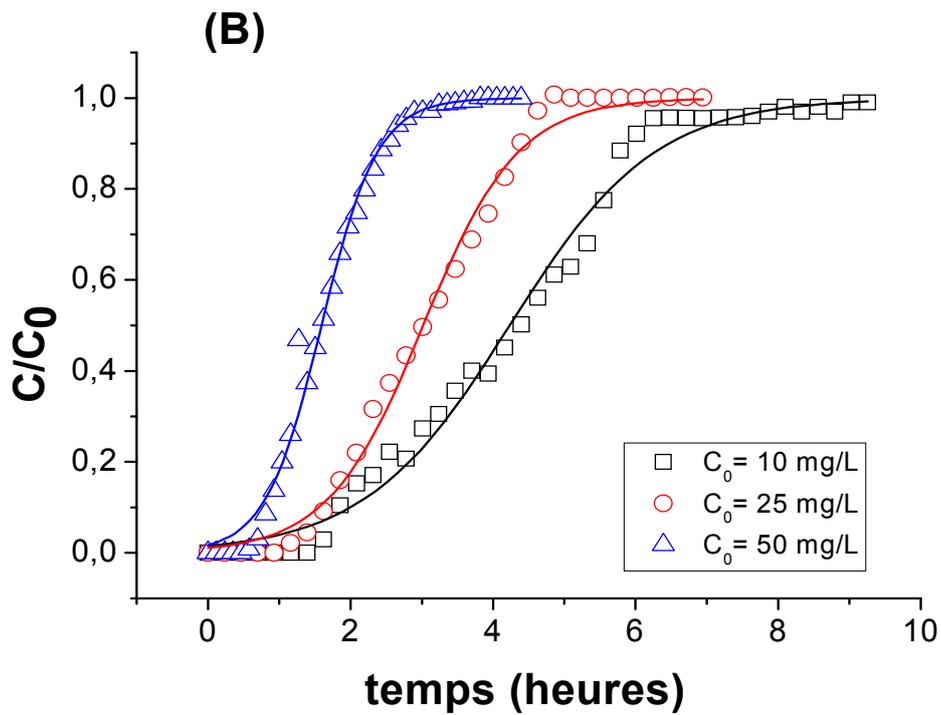
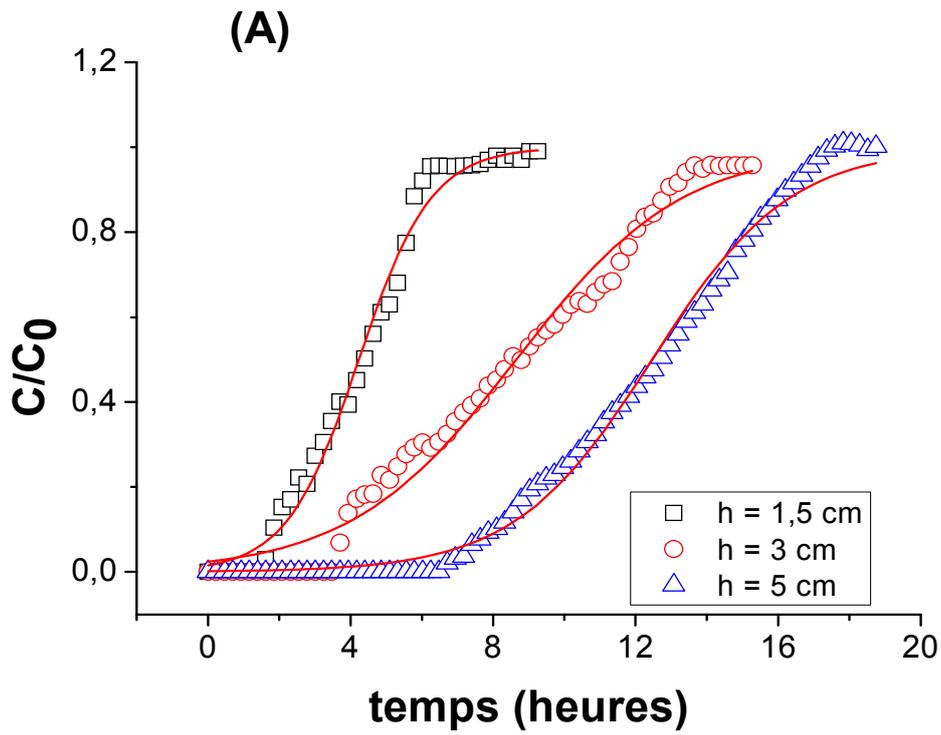
Ce tableau permet de dégager les conclusions suivantes :

- ✓ Une augmentation de la vitesse d'écoulement entraîne une diminution de la capacité d'adsorption maximale de colorant (Q_0) de Mg-Al-HDL et une augmentation de la constante de Thomas (K_{Th}).
- ✓ Une augmentation de la concentration initiale de colorant entraîne une augmentation de la valeur de Q_0 et une diminution de la valeur de K_{Th} .
- ✓ Une augmentation de la hauteur de lit n'affecte pas beaucoup ces deux paramètres (K_{Th} et Q_0).

De façon plus globale et aux conditions expérimentales utilisées (vitesses d'écoulement et concentrations initiales de colorant), les valeurs expérimentales montrent une différence presque négligeable entre les valeurs mesurées ($Q_{e,exp}$) (Tableau III.4) et celles prévues (Q_0) (Tableau III. 3).

Les courbes de percées prévues (courbes obtenues à différentes vitesses d'alimentation, de hauteurs de lit, de concentrations initiales de colorant) obtenues grâce à l'emploi du modèle de Thomas sont montrées dans les Figures III 9A ; III 9B et III 9C.

Au vu de ces résultats, il apparaît de façon évidente que ce modèle ajuste de façon très acceptable tous nos résultats expérimentaux avec des coefficients de corrélation très proche de 1 et jugés satisfaisants ($R^2 > 0,990$).



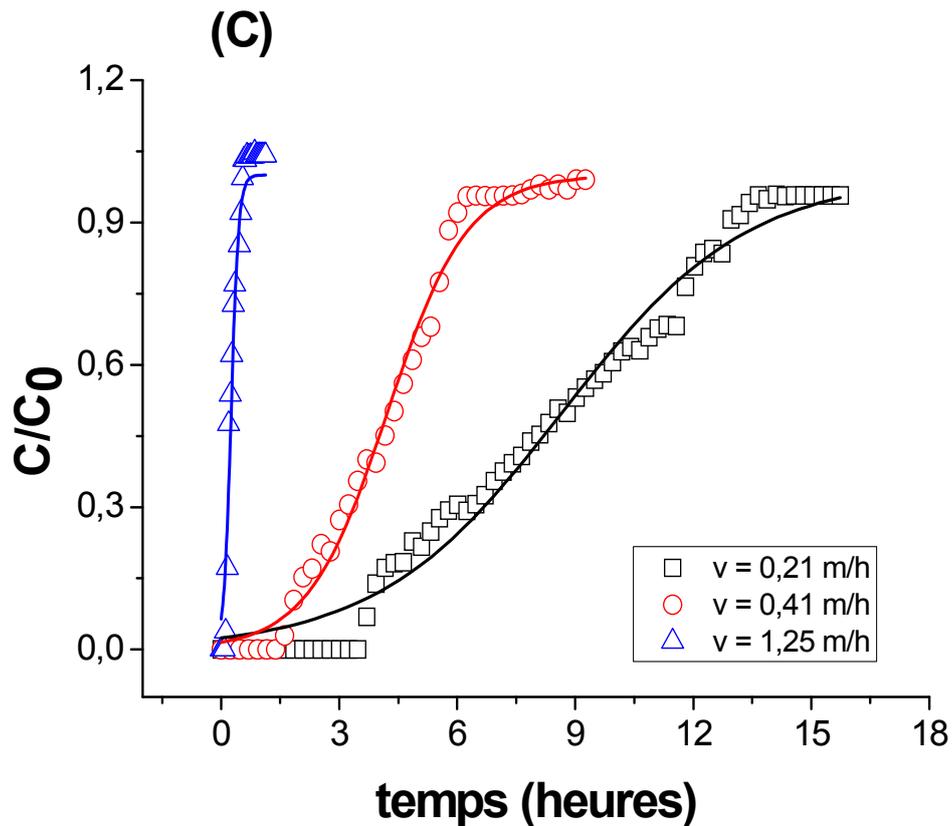


Figure III.9: Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par Mg-Al-HDL à l'aide du modèle de Thomas. (A) : Influence de la hauteur de lit ; (B) : Influence de la concentration initial ; (C) : Influence de la vitesse d'alimentation.

III.2.4.2. Application du modèle de Clark

L'équation du modèle de Clark a la forme suivante :

$$\frac{C}{C_0} = \left(\frac{1}{1 + A \exp(-rt)} \right)^{\frac{1}{n-1}}$$

Où

$1/n$: représente le paramètre de Freundlich déterminé par les mesures d'adsorption à l'équilibre de vert malachite en systèmes discontinus.

A et r : représentent les paramètres de l'équation du modèle de Clark

Les ajustements de l'équation du modèle de Clark aux données expérimentales sont réalisés par des régressions non linéaires en utilisant Microcal TM Origin software (version 7.5). Les résultats correspondants sont représentés sur les Figures III.10 A ; III.10 B et III.10 C et dans le Tableau III.5 ci-après.

Tableau III.5 : Paramètres du modèle de Clark relatifs à l'adsorption du colorant sur Mg-Al-HDL aux différentes conditions opératoires utilisées.

h (cm)	v (m.h ⁻¹)	C ₀ (mg.L ⁻¹)	A	r (h ⁻¹)	R ²
1,5	0,21	10	1,39	0,40	0,950
3	0,21	10	1,36	0,19	0,960
5	0,21	10	1,47	0,13	0,860
1,5	0,21	25	1,41	0,58	0,950
1,5	0,21	50	1,40	1,08	0,970
1,5	0,41	10	1,34	0,40	0,950
1,5	1,25	10	0,62	4,30	0,960

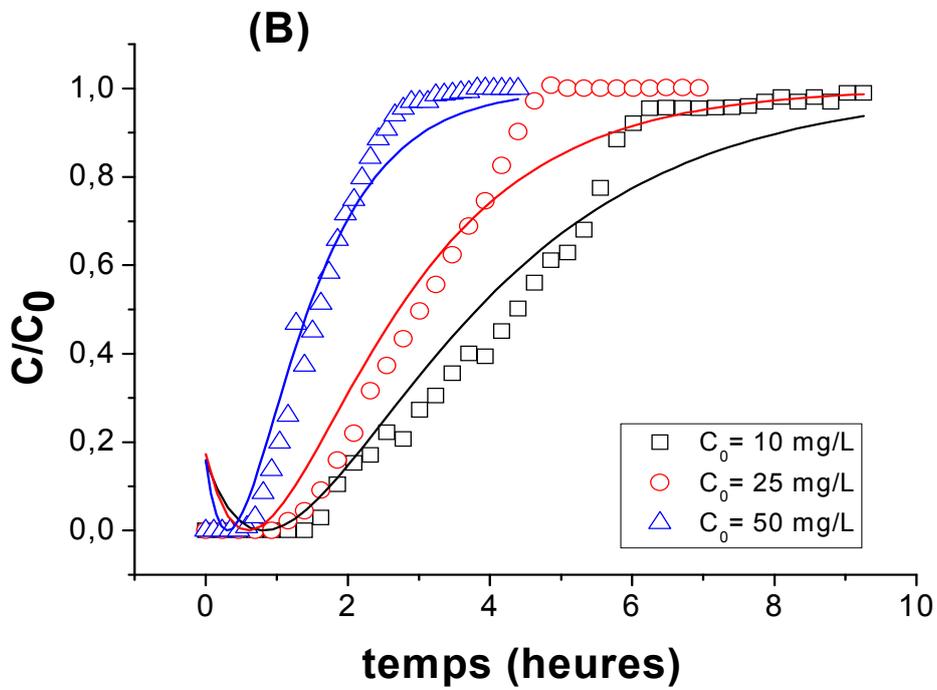
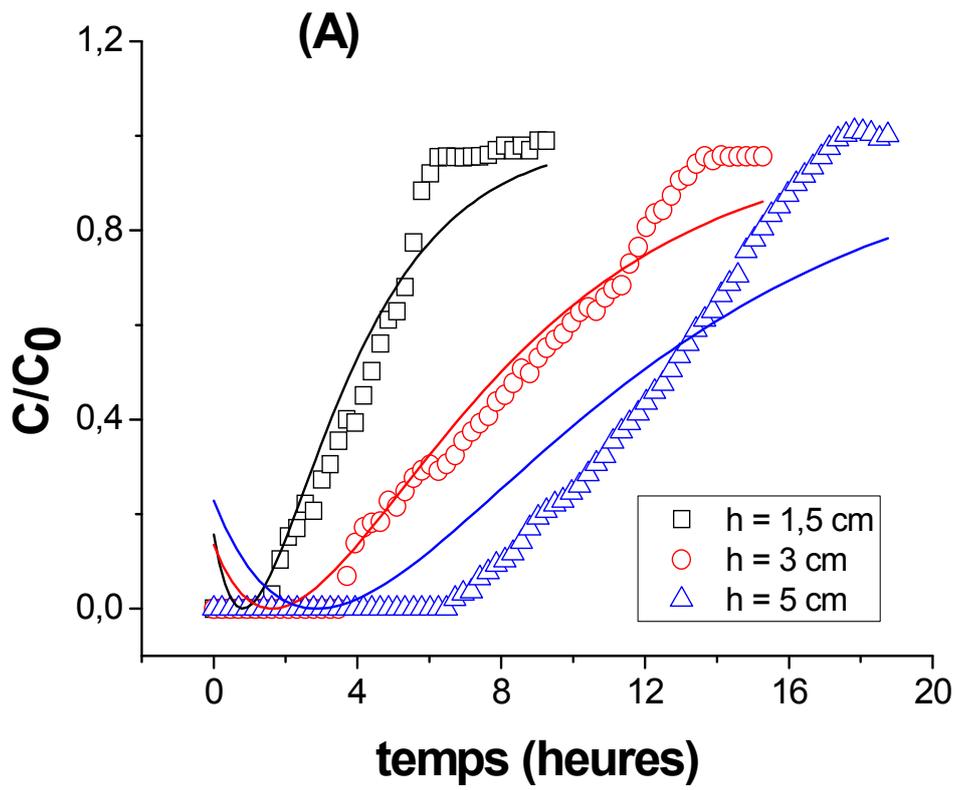
A travers les résultats obtenus, le modèle de Freundlich s'avère le plus applicable pour décrire les résultats expérimentaux.

Toutefois, les valeurs de la constante de Freundlich (1/n) sont calculées afin de les utiliser dans le calcul des paramètres A et r du modèle de Clark.

Le Tableau III.5 montre que les valeurs r augmentent dans le même sens que la vitesse d'alimentation et la concentration initiale de colorant et diminuent dans les sens inverses de la hauteur du lit.

En revanche, les valeurs de A de Clark sont très peu affecté avec la hauteur de lit, vitesse d'alimentation et la concentration initiale de colorant.

Les ajustements de l'équation du modèle de Clark aux données expérimentales sont jugés acceptables puisque les coefficients de réajustement R² sont moyennement élevés (R² ≥ 0,950) à l'exception du coefficient (R² = 0,950) pour la courbe de percée (h = 5 cm, C₀ = 10 mg/L et v = 0,21 m/h).



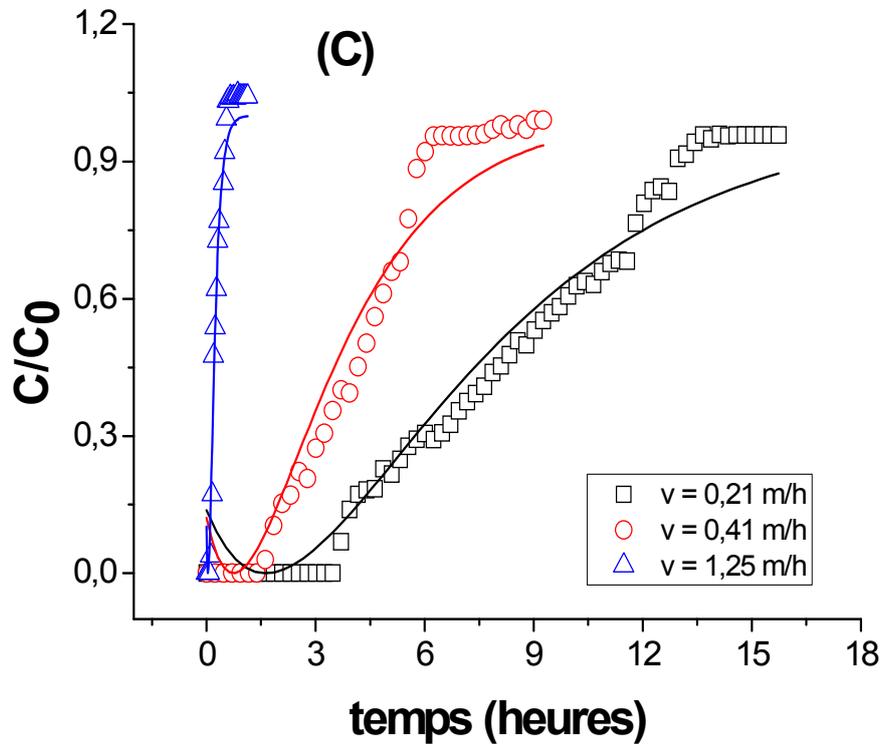


Figure III.10: Modélisation des courbes de percée expérimentales sur l'adsorption du colorant par Mg-Al-HDL à l'aide du modèle de Clark. (A) : Influence de la hauteur de lit ; (B) : Influence de la concentration initial ; (C) : Influence de la vitesse d'alimentation.

III.2.4.3. Application du modèle Bed Depth Service Time (BDST)

L'équation du modèle Bed Depth Service Time (BDST) a la forme suivante :

$$t = \frac{N_0 h}{C_0 v} - \frac{1}{K_{BDST} C_0} \ln\left(\frac{C_0}{C_b} - 1\right)$$

Le temps, t (heures) représente le temps de service de la colonne, C_0 est la concentration initiale du polluant en (mg/L), C_b est la concentration du polluant au point de percée (mg/L), h la hauteur du lit fixe (m), K_{ads} la constante de vitesse d'adsorption, N_0 la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe en (mg/L) et v_0 la vitesse d'alimentation en m^3/h

Le modèle BDST décrit une relation entre le temps du service de la colonne et la hauteur du lit fixe. Le tracé du temps en fonction de la hauteur du lit permet de déterminer la valeur de la capacité d'adsorption dynamique du lit fixe (N_0) et la constante de vitesse d'adsorption (K_{BDST}) pour une vitesse d'alimentation de $0,21 \text{ m.h}^{-1}$ et une concentration initiale de colorant ($C_0 = 10 \text{ mg/L}$). On peut également avoir une estimation du terme Z_0 qui représente la hauteur du front d'adsorption

Les résultats correspondants sont représentés sur la Figure III.11 et dans le Tableau III.6 ci-après.

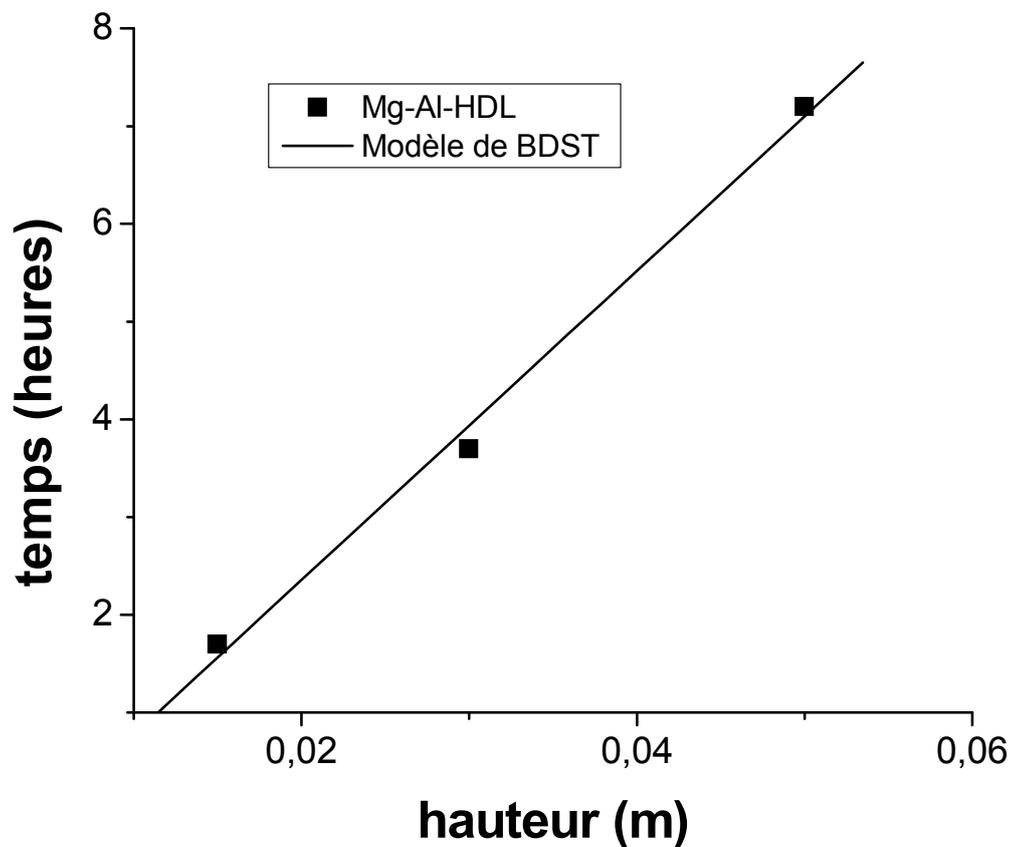


Figure III.11: Evolution de temps de percée en fonction de différentes hauteurs de lit : Modèle de BDST.

Tableau III.6: Paramètres du modèle de BDST appliqué à l'adsorption du vert malachite

Adsorbant	K_{BDST} (L/ mg.h)	N_0 (mg /L)	Z_0 (m)	R^2
Mg-Al-HDL	0,654	332,02	0,0051	0,997

Introduction

Introduction

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine. En particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées applicables. Ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

L'élimination de la couleur est considérée aussi importante que l'enlèvement des contaminants chimiques solubles incolores. La législation sur l'élimination des colorants des effluents industriels est devenue pendant ces dernières années de plus en plus sévères.

En effet, les colorants contenus dans les effluents de textile sont non biodégradables et nécessitent des techniques physico-chimiques pour les dégrader (coagulation-floculation, oxydation, ultrafiltration, les résines échangeuses d'ions, adsorption sur charbon actif...). Cependant, l'utilisation de ces techniques reste limitée à cause du coût de traitement élevé ou des difficultés de gestion des boues qui en résultent.

Les techniques d'adsorption ont été couronnées de succès dans l'élimination des espèces organiques. Actuellement, le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé grâce à son pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des colorants mais l'inconvénient est que le charbon actifs coûte cher et demande de grands investissements (oxydation, broyage, tamisage, activation, conditionnement).

C'est dans ce contexte que nous nous sommes proposé de tester des adsorbants à base d'hydroxyde double lamellaire Mg et Al, compétitives au charbon actif.

Dans ce présent travail, nous nous sommes proposé de préparer un adsorbant sous forme de poudre à base d'hydroxyde double lamellaire Mg et Al. L'objectif principal réside dans son éventuelle utilisation dans le traitement par adsorption continu sur lit fixe d'un colorant basique (vert malachite) issu des industries textiles et de tanneries en Algérie.

Ce mémoire est composé de 3 chapitres.

Introduction

Dans le chapitre I, est présentée une synthèse bibliographie relative aux d'hydroxyde double lamellaire ainsi que leurs applications dans le domaine de traitement des eaux usées. Une généralité sur l'adsorption dynamique ensuite présentée de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus.

Le chapitre II, présente le protocole de préparation et caractérisation physique et chimique de Mg-Al-HDL sont ensuite présentées. La fin de ce chapitre est consacrée à la présentation de la procédure expérimentale utilisée pour l'étude de l'adsorption dynamique sur lit fixe du vert malachite

Le chapitre III, est consacré à la présentation et à la discussion des différents résultats obtenus relatifs à l'application de Mg-Al-HDL dans les tests d'adsorption du vert malachite.

Enfin une conclusion de l'étude est exposée.

Références bibliographique

- [1]. F. Canavi, F. Trifiro and A. Vaccari , Catal. Today, (1991) ,11 - 173.
- [2]. Velu S., et al. " New hydrotalcite-like anionic clays containing Zr^{4+} in the layers." Chem.Commun. 1997: 2107-08.
- [3]. Bocclair J.W., Braterman P.S., Jiang J., Lou S. and Yarberry F. " Layered Double Hydroxide Stability. 2. Formation of Cr(III)-Containing Layered Double Hydroxides Directly from Solution ". Chem.Mater. 1999. 11, 303-307.
- [4]. Forano C., Hibino T., Taviot-Gueho C., Leroux F. " Layered Double Hydroxides (Chapitre 13.1.), in Handbook of Clay Science (Developments in Clay Science) " , Editor: Bergaya, F. , Theng, B. K. G. , Lagaly, G., Publisher: Elsevier Science Publishing Company, 2006.
- [5]. Rives V., " Layered double hydroxides : present and future ", Nova Science Publishers, New York (2001).
- [6]. Miyata S. "Anion-Exchange properties oh hydrotalcite-like compounds." Clays and clay minerals 32.4 (1983): 305-11.
- [7]. Inacio J. " Adsorption par les acides anioniques [Mg-Al] Et [Zn-Al] de molécules et macromolécules organiques Intervenant dans l'environnement". Diss. Université Blaise Pascal, 1-232 (2005).
- [8]. Crepaldi E.L., Pavan P.C., and Valim J.B. "Comparative Study of the Coprecipitation Methods for the Preparation of Layered Double Hydroxides." Journal of the Brazilian Chemical Society Feb. 2000: 64-70.
- [9]. A. Mendiboure and R. Schöllhorn, Rev. Chim. Miner., (1986), 23 - 819.
- [10]. S. Carlino, " Solid State Ionics ", (1997), 98 – 73
- [11]. Bejoy N. "Hydrotalcite The Clay that Cures." Resonance. 57-61. (2001).
- [12]. Rousselot I., Taviot-Gueho C., Leroux F., Leone P., Palvadeau P., Besse J P., 2002. " Insights on the structural chemistry of hydrocalumite and hydrotalcite-like materials: investigation of the series $Ca_2M^{3+}(OH)_6Cl.2H_2O$ (M^{3+} : Al^{3+} , Ga^{3+} , Fe^{3+} and Sc^{3+}) by X-ray Powder Diffraction". Journal of Solid State Chemistry, 167, 137-144.
- [13]. A. Vaccari, Catal. Today,(1998), 41 - 53.

- [14]. C. S. Swamy, S. Kannan and S. Velu, " in Main Group Elements and Their Compounds", Narosa Publishing House, (1996) , New Delhi .
- [15]. Sato. T, Wakabayashi. T. and Shimada. M, " Ing.chem.Prod.Res.Dev", 25, 89(1986).
- [16]. Reichle.W, chem.tech, 58, 1986.
- [17]. Mousty. C, Therias. S, Forano. C. and Besse J.P, " J.Electroanal.chem. ", 374, 63 (1994).
- [18]. de Roy. A, Besse J.P, and Bondot. P, "Mat;Res.Bull", 20, 1091 (1985).
- [19]. Syzuki. E, Okamoto. M. and Ono. Y, " chem.Lett", 1487 (1989).
- [20]. de Roy. A and Besse. J.P, " solid state ionics", 35, 35 (1989).
- [21]. Miyata. S, Kagaku Gijutsushi Mol, 15, 32 (1977).
- [22]. Playle. A. C, Gunning. S. R and Lenwlllyn. A. F, Pharma. Acta. Hel., 49, 298 (1974).
- [23]. Mouloud Lezehari, Michel Baudu, Omar Bouras, Jean-Philippe Basly. " Fixed-bed column studies of pentachlorophenol removal by use of alginate-encapsulated pillared clay microbeads." Journal of Colloid and Interface Science, Volume 379, Issue 1, (2012), 101-106).
- [24]. Cheknane Benamar. "Etude de la granulation de supports hydrophobes à base d'argiles pontées et de matériaux inerte. Application à la mobilité et l'adsorption dynamique". Thèse de doctorat 2010. Université de Blida.
- [25]. M. Houari, B. Hamdi, J. Brendle, O. Bouras, J.C. Bollinger, M. Baudu. " Dynamic sorption of ionizable organic compounds (IOCs) and xylene from water using geomaterial-modified montmorillonite ". Journal of Hazardous Materials, Volume 147, Issue 3, 25 August 2007, Pages 738-745.
- [26]. Mao-Xu Zhu, Yan-Ping Li, Mei Xie, Hui-Zhen Xin. " Sorption of an anionic dye by uncalcined and calcined layered double hydroxides: a case study ". Journal of Hazardous Materials, B120 (2005) 163–171
- [27]. Yan-Ping Wei, De-Quan Wei, Hong-Wen Gao . " Treatment of dye waste water by in situ hybridization with Mg–Al layered double hydroxides and reuse of dye sludge" . Chemical Engineering Journal. 172 (2011) 872–878.

- [28]. Guochen Zhang, Tao Wu , Yujiang Li, Xinghai Huang, Yan Wang, Guopeng Wang. " Sorption of humic acid to organolayered double hydroxides in aqueous solution . " *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 306– 313.
- [29]. Dongbei Wu, Jing Zhao, Ling Zhang, Qingsheng Wu, Yuhui Yang. " Lanthanum adsorption using iron oxide loaded calcium alginate beads ". *Hydrometallurgy*. 101: 76-83 (2010).
- [30]. Juan Wu, Han-Qing Yu. " Biosorption of 2, 4-dichlorophenol from aqueous solutions by immobilized *Phanerochaete chrysosporium* biomass in a fixed-bed column" . *J. Chem. Eng.* 138: 128-135 (2008).
- [31]. Fiol, N. Escudero C., Poch J., Villaescusa I. " Preliminary studies on Cr(VI) removal from aqueous solution using grape stalk wastes encapsulated in calcium alginate beads in a packed bed up-flow column". *React.Funct. Poly.* 66: 795-807 (2006).
- [32]. Gokhale, S.V. K.K. Jyoti, S.S. Lele. "Modeling of chromium (VI) biosorption by immobilized *Spirulina platensis* in packed column ". *J. Hazard. Mat.* 170: 735-743 (2009).
- [33]. H.C. Thomas, " Heterogeneous ion exchange in a flowing system", *J. Am. Chem. Soc.* 66 (1944) 1664–1666.
- [34]. Z. Aksu, F. Gönen, " Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves ", *Process Biochem.* 39 (2004) 599–613.
- [35]. Guibal E, Lorenzelli R, Vincent T, Le Cloirec P. " Application of silica gel to metal ion sorption: static and dynamic removal of uranyl ions". *Environ Technol* 16 (1995) 101–14.
- [36]. Tran HH, Roddick FA. " Comparison of chromatography and desiccant silica gels for the adsorption of metal ions ". *Water Res* 33 (1999) 3001– 11
- [37] H. Chun, W. Yizhong T. Hongxiao, *Chemosphere* 41 (2000) 1205-1209.
- [38] C. Hu, Y. Tang, J. C. Yu, P. K. Wong, *Appl. Catal. B-Environ.* 40 (2003) 131-140.