

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE 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 de MASTER

ENVUEDEL'OBTENTIONDU DIPLOME DEMASTER

EN GENIE DES PROCEDES

Spécialité : Eau, Environnement Et Développement Durable

Intitulé du mémoire

Synthèse de matériaux argileux de type Mg-Fe-HDL pour leur application dans le prétraitement de l'eau de mer.

Réalisé par : Encadré par :

M.GHRISS Lotfi

Pr.NACEUR Mohamed Wahib

Et

Mme. BOUAROURI Katiba

Année universitaire 2016/2017

Dédicace

Je dédie ce mémoire à :

-Ma chère maman, amie, confidente qui m'a toujours soutenu durant toute ma vie.

-Mon frère Salim pour ses conseils.

- Tous les membres de ma famille.

- Mes amis et camarades :Sohaib, Farouk, Ayoub, Zineb,Asma et Imen. Et toute la promo EEDD.

- Mon encadreur M Naceur pour ses conseils.

-Ma co-promotrice avec qui j'ai beaucoup appris durant mon stage.

-Tous les professeurs qui m'ont enseigné durant mon cursus sans oublier M Aouabedet M Bouras les deux professeurs qui mon marqué durant mes études.

A titre posthume, je dédie ce modeste travail à mon cher défunt père ; mon ami, mon maître spirituel qui m'avait inculqué les bons principes

Lotfi.

Résumé

Ce travail porte sur la synthèse des argiles anioniques (HDL) de type Mg-Fe avec un rapport molaire égale 2 par la technique de coprécipitation, et leur application dans le prétraitement des eaux mers. Pour mieux identifier ces argiles, une caractérisation par la diffraction des rayons X, l'analyse texturale par BET, l'IRTF et la détermination du point de charge nul ont été effectuées. L'adsorption des acides humiques est réalisée en système discontinu. L'influence des paramètres notamment (pH, concentration initiale, temps de contact, masse HDL-Mg-Fe et vitesse d'agitation), sur l'adsorption ont été examinés. Les résultats obtenus ont montré qu'au bout de 300 minutes de temps de contact les rendements d'élimination à l'équilibre sont 60% et 80% respectivement pour l'eau distillée et l'eau de mer. De plus, les résultats des cinétiques expérimentales sont mieux décrits par le modèle pseudo-deuxième-ordre. Le modèle de Freundlich s'avère le plus adapté pour décrire les équilibres d'adsorption.

Mots clés : adsorption, cinétique, isotherme, HDL, AH.

Abstract

This work deals with the synthesis of Mg-Fe type anionic clays (HDL) with a molar ratio equal to 2 by the coprecipitation technique and their application in the pretreatment of seawater. To better identify these clays, X-ray diffraction characterization, BET texture analysis, IRTF, and zero point-of-charge determination were performed. The adsorption of humic acids is carried out in a batch system. The influence of the parameters (pH, initial concentration, contact time, HDL-Mg-Fe mass and stirring speed) on the adsorption were examined. The results obtained showed that, after 300 minutes of contact time, equilibrium removal ratios were 60% and 80% respectively for distilled water and sea water. kinetics are better described by the pseudo-second-order model. The Freundlich model is the most suitable for describing the adsorption equilibria

Key words: adsorption, kinetic, isotherm, LHD, HA

ملخص

هذا العمل يعتمد على تصنيع الطين الايوني ذو نوعية مغنيزيوم/حديد مع نسبة مولا رية تساوي 2 بواسطة تقنية الترسيب وتطبيقها في المعالجة المسبقة لمياه البحر. لتحديد أفضل هذه الطين، تم إجراء توصيف حيود الأشعة السينية، وتحليل الملمس، الأشعة تحت الحمراء وتحديد نقطة الشحنة المنعدمة.

Table des matières

Introduction.....	1
CHAPITRE I	
chapitre I Etude bibliographique.....	3
I.1 Introduction.....	3
I.2 Eau de mer.....	3
I.2.1 Eléments inorganiques.....	3
I.2.2 Matières organiques.....	4
I.2.3 Différents travaux sur le traitement de l'eau de mer.....	4
I.3 Généralités sur le dessalement.....	5
I.3.1 Introduction.....	5
I.3.2 Capacité installée.....	5
I.3.3 Les procédés de dessalement.....	5
I.4 Agents polluants dans l'environnement.....	6
I.5 Acides humiques.....	8
I.5.1 Introduction.....	8
I.5.2 Différents travaux sur les acides humiques.....	8
I.6 Les argiles.....	9
I.6.1 Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires.....	9
I.6.2 Historique de la découverte des HDLs.....	9
I.6.3 Structure des hydroxydes doubles lamellaires.....	9
I.6.4 Nature des feuillets.....	11
I.6.5 L'espace interfoliaire.....	11
I.6.6 Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires.....	13
I.6.7 Applications des HDLs.....	15
I.6.7.1 Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption.....	16
I.6.7.2 Applications en catalyse.....	16
I.6.7.3 Applications dans le domaine médical.....	17
II.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	17

II.7.1	Modèle de pseudo-premier ordre.....	17
II.7.2	Modèle de pseudo-second ordre.....	18
II.7.3	Modèle d'Elovitch.....	18
II.8	Modélisation des isothermes	19
II.8.1	Modèle de Freundlich.....	19
II.8.2	Modèle de Langmuir.....	20

CHAPITRE II

Chapitre II	Matériels et méthodes	21
	Introduction.....	21
II.1	Produits et matériels utilisés.....	21
II.2	Synthèse des HDL.....	22
II.2.1	Protocole expérimental	22
II.3	Méthodes de caractérisations des HDL.....	24
II.3.1	Diffraction par rayons X (DRX).....	24
II.3.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	25
II.3.3	Technique de mesure de la surface spécifique (BET)	25
II.4	Préparation des acides humiques.....	25
II.4.1	Méthodes d'analyse des acides humiques	25
II.5	Etude de l'élimination des acides humiques par HDL-Mg-Fe.....	26
II.5.1	Effet de masse.....	26
II.5.2	Effet du pH	26
II.5.3	Effet de la concentration initiale.....	26
II.5.4	Cinétique d'adsorption.....	26
II.5.5	Isothermes d'adsorption.....	27

CHAPITRE III

Chapitre III	résultats et discussions	28
III.1	Caractérisation de Mg-Fe HDL	28
III.1.1	Diffraction des rayons X (DRX) de Mg-Fe -CO ₃	28
III.1.2	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF).....	30

III.1.3	Technique de mesure de la surface spécifique (BET).....	31
III.1.4	Les isothermes d'adsorption et désorption de N ₂ sur les HDL.....	33
III.1.5	Point de charge nul pH _{PCN}	34
III.2	Etude de l'adsorption des l'acides humiques sur les HDL Mg-Fe.....	35
III.2.1	Effet du pH.....	35
III.2.2	Effet de la masse.....	36
III.2.3	Effet de la concentration initiale.....	37
III.2.4	Cinétique d'adsorption.....	39
III.2.5	Modélisation des résultats de l'adsorption.....	41
III.2.5.1	Modélisation de la cinétique.....	41
III.2.6	Isotherme d'adsorption.....	44
III.2.6.1	Modèle de Freundlich.....	45
III.2.6.2	Modèle Langmuir.....	45
III.3		
	Conclusion.....	46
	Conclusion et perspectives.....	47
	Références bibliographiques	
	Annexe	

Liste des Abréviations

T : température en Celsius.

AH : acides Humiques.

SH : substances humiques.

THM : trihalométhanes.

HDL : hydroxydes double lamellaires.

ETM : éléments à traces métalliques.

AEC : capacité d'échange anionique.

IR : infrarouge.

UV : ultra-violet.

λ_{\max} : Longueur d'onde maximale.

Q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre par gramme d'adsorbant (mg g⁻¹).

t : Temps (min).

k₁ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le premier ordre (min⁻¹).

k₂ : Constantes de vitesse d'adsorption pour le pseudo second ordre (g mol⁻¹ min⁻¹).

Q_t : Quantité adsorbée à instant t.

Q : Quantité adsorbée (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich extrapolée pour une concentration égale à l'unité.

1/n : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant.

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

K : Constante de l'équilibre d'adsorption de Langmuir.

Q_m : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

MEB : Technique de mesure de la surface spécifique.

DRX : Diffractomètre de rayons X.

FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy.

pH : Potentiel hydrogène.

p_{cn} : Point de charge nulle.

R% : Pourcentage d'élimination des rejets étudié.

C₀ et C_e : Concentration initiale et à l'équilibre (mg.L⁻¹) respectivement.

V : Volume de la solution (L).

m : masse de l'adsorbant (mg).

Liste des figures

Numéro de la figure	Titre de la figure
Figure I.1	Processus de dessalement
Figure I.2	Les principales voies de pollution des eaux par la faune et la flore.
Figure I.3	structure des acides humiques.
Figure. I.4	Structure de la brucite.
figure I.5	Structure d'un hydroxyde double lamellaire.
Figure I.6	Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL.
Figure I.7	Schéma du domaine d'application.
Figure II.1	La synthèse de la phase Mg-Fe-CO ₃ .
Figure II.2	Poudre d'HDL Mg-Fe-CO ₃ .
Figure III.1	Diffractogramme des rayons X pour le solide non calciné.
Figure III.2	Diffractogramme des rayons X pour le solide calciné
Figure III.3	Spectre infra-rouge du solide non calciné.
Figure III.4	Spectre infra-rouge du solide calciné.
Figure III.5	Méthode BET pour le solide non calciné.
Figure III.6	Méthode BET pour le solide calciné.
Figure III.7	Isotherme d'adsorption-désorption du matériau non calciné.
Figure III.8	Isotherme d'adsorption-désorption du matériau calciné à 500°C.
Figure III.9	le point isoélectrique de la phase Mg-Fe-CO ₃ .
Figure III.10	Cinétique d'adsorption des acides humiques aux différents

	pH dans l'eau distillée ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10\text{mg/L}$; $V = 20\text{mL}$; $V_{it} = 450\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
Figure III.11	Cinétique d'adsorption des acides humiques aux différents pH dans l'eau de mer ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10\text{mg/L}$ $V = 20\text{mL}$; $V_{it} = 450\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).
Figure III.12	Effet du pH sur l'adsorption de l'acide humique dans l'eau de mer.
Figure III.13	Effet du pH sur l'adsorption de l'acide humique dans l'eau distillée.
Figure III.14	Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau distillée en fonction de la masse.
Figure III.15	Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau de mer en fonction de la masse.
Figure III.16	Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau distillée en fonction de la concentration.
Figure III.17	Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau de mer en fonction de la concentration.
Figure III.18	Cinétique d'adsorption des acides humiques en fonction de la température dans l'eau distillée.
Figure III.19	Cinétique d'adsorption des acides humiques en fonction de la température dans l'eau de mer.
Figure III.20	L'effet d'agitation mécanique
Figure III.21	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à ($\text{pH} = 3$, $T = 25^\circ\text{C}$, $m = 20\text{mg}$). Model pseudo 1er ordre fit linéaire (eau distillée).
Figure III.22	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à ($\text{pH} = 5$, $T = 25^\circ\text{C}$, $m = 20\text{mg}$). Model pseudo 1er ordre fit linéaire (eau de mer).

Figure III.23	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=3, T=25°C, m=20mg). Model pseudo second ordre fit linéaire (eau distillée).
Figure III.24	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=5, T=25°C, m=20mg). Model pseudo second ordre fit linéaire (eau de mer).
Figure III.25	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=3, T=25°C, m=20mg). Model Elovitch (eau distillée).
Figure III.26	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=5, T=25°C, m=20mg). Model Elovitch (eau de mer).
Figure III.27	Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption des acides humiques.
Figure III.28	Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption des acides humiques

--	--

--	--

--	--

--	--

--	--

--	--

Introduction

La plupart des eaux naturelles contiennent des matières organiques ou minérales provenant de la vie végétale et animale et la chimie de synthèse organique ou minérale. Lors de la préparation des eaux de consommation, toutes ces substances ainsi que les résidus provenant des réactifs utilisés pour le traitement de l'eau doivent être éliminés. Dans le domaine des matières organiques naturelles, les substances humiques, occupent une très grande part et sont responsables de la coloration de l'eau. Ces dernières possèdent des propriétés d'échange d'ions et des propriétés de complexation ; elles peuvent être un véhicule pour la plupart des substances toxiques (métaux lourds, pesticides...etc.) et participent à la corrosion du système de distribution d'eau ainsi qu'au colmatage des résines et des membranes [1].

Ces acides humiques de source commerciale montrent après purification, des caractéristiques chromatographiques et spectroscopiques (IR,UV) semblables à celles des matières organiques responsables de l'oxydabilité des eaux potabilisables[2].

Lors du traitement des eaux naturelles, le chlore oxyde les substances humiques dissoutes pour donner divers composés haloformes, et des trihalométhanes (THM). De plus, la formation de sous-produits de la préchloration ont une action néfaste sur la santé de l'homme[3].

Il est bien connu que les substances humiques (SH) sont difficilement adsorbées par le charbon actif au cours du traitement des eaux à potabiliser. Des études ont montré que l'origine et la nature de la matière humique, la granulométrie et la distribution des pores du charbon actif ainsi que les caractéristiques physico-chimiques du milieu, affectent d'une manière significative le rendement d'élimination des substances humiques[1].

L'adsorption sur les argiles est de plus en plus utilisée pour enlever les substances organiques naturelles (acides humiques et/ou fulviques) retrouvées dans les eaux potabilisables, l'emploi des hydroxydes double lamellaires peut assurer l'élimination de certains éléments organiques les argiles anioniques ont généralement une surface spécifique grande qui peut favoriser considérablement l'adsorption.

L'objectif du présent travail est d'apporter une contribution dans les domaines de l'élaboration, la caractérisation et l'étude des propriétés physico-chimiques de nouveaux

composés d'hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) plus précisément Mg-Fe-CO_3 et leur application pour le prétraitement des eaux salées.

Les résultats reportés dans ce mémoire s'articulent autour de trois chapitres.

Le premier, présente une étude bibliographique des connaissances sur l'eau de mer, les acides humiques et une généralité sur les hydroxydes doubles lamellaires.

Le deuxième chapitre, sera dédié à la synthèse des HDLs et leur caractérisation, la préparation des acides humiques et leur comportement en adsorption vis-à-vis des supports solides de natures différentes.

Le dernier chapitre, sera consacré à l'étude et l'interprétation des résultats obtenus ainsi que leur modélisation.

Chapitre I : Etude bibliographique

I.1 Introduction

Notre travail s'intéresse à l'élimination d'un agent polluant qui est l'acide humique avec une adsorption sur des argiles anioniques dans les eaux de mer. A cet effet, notre étude va être centrée sur les agents polluants en général et sur les acides humiques en particulier. Puis nous aborderons les matières argileuses utilisées comme adsorbants.

I.2 Eau de mer

La salinité est un des paramètres les plus importants de l'eau de mer, et désigne la teneur en sels dissous. La salinité moyenne des océans est de 35 g/L, cependant cette valeur varie fortement selon les régions et la saison : Mer Baltique : 7 g/L, Mer méditerranée : 36 à 39 g/L, golfe Persique: 40 à 70 g/L, Mer morte : 270 g/L.[4]

Il a été constaté aussi que l'eau de mer est bien chargée en espèces organiques et inorganiques.

I.2.1 Eléments inorganiques

- Les éléments à traces métalliques (ETM).

Éléments naturellement présents dans les sols dont certains sont indispensables aux plantes. Ils font partie des oligo-éléments et des Éléments Traces. On utilise également l'expression métaux lourds, qui correspond à une définition physique (masse volumique supérieure à 5 g/cm³) ou bien oligo-éléments.

Les ETM les plus connus pour leur dangerosité sont : le plomb (Pb), le mercure (Hg), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le nickel (Ni), le zinc (Zn). Il faut ajouter à cette liste l'arsenic (As), c'est un métalloïde et un élément Trace.[4].

- Les éléments nutritifs.

Les éléments nutritifs présents dans l'eau de mer sont essentiels à la survie des plantes et des animaux marins. L'eau de mer typique a une salinité, sels dissous dans l'eau d'environ 35 parties par millier. Il existe différents types de gaz, nutriments et autres substances présentes dans l'eau de mer, et ils y arrivent tous de la croûte terrestre, des fonds marins, par les déchets, la décomposition des animaux et des plantes mortes. Lorsque l'eau de mer est utilisée à des fins médicales, on l'appelle **Thalasso**[4]. Nous retrouvons ainsi les éléments suivants : Azote, phosphore, potassium, soufre, silicium, magnésium et calcium.

I.2.2 Matièresorganiques

La matière organique est un terme générique qui regroupe un très grand nombre de molécules, issues pour la plupart du monde vivant et se trouvant dans un état de décomposition plus ou moins avancé. Les molécules constitutives du compartiment organique des sols et des eaux ne sont généralement pas distinguées les unes des autres. Leur abondance est décrite globalement par la concentration du sol ou de l'eau en "carbone oxydable" ou "carbone organique", qui est le constituant majeur des matières organiques.

La matière organique est également décrite par le rapport carbone / azote ou C/N qui détermine son degré de décomposition, un faible rapport C/N indiquant un cycle court de la matière organique. Comme pour le phosphore, on distingue souvent la matière organique dissoute de la matière organique particulaire avec des réalités chimiques très diverses au sein de ces deux groupes. Cette distinction permet cependant d'associer à ces deux groupes des modes de transfert différents[5].

- Matières organiques dissoutes (MOD)

Ce sont les molécules organiques dissoutes provenant soit de la dégradation d'organismes morts, soit de l'excrétion d'organismes vivants (plancton).

- Matières organiques particulaires (MOP)

Ce sont des matièresorganiques grossières figurée du sol/substrat, isolée par tamisage sous eau dans les fractions granulométriques > 50 mm.

I.2.3 Différents travaux sur le traitement de l'eau de mer

Le golfe d'Arzew (mer Méditerranée, Algérie) a été l'objet d'étude de Buscail, Roselyne, FoudilBouras, Ali Eddine,Pauc, Henri,sur l'évolution et l'accroissement de la matière organique dans les eaux de mer contaminé par les hydrocarbures [6].

La qualité d'une eau de mer est très importante pour l'évolution d'une espèce marine. Elle a été l'objet d'étude de Pétinay, StéphanieChataigner, ClaireBasuyaux, Olivier sur la standardisation du développement de larvaire de l'oursin dans les eux de mer. Ces auteurs ont

constaté qu'une eau contaminée par les métaux tel que le cuivre peuvent créer des malformations au niveau de la taille du larve et bien d'autre choses[7].

I.3 Généralités sur le dessalement

I.3.1 Introduction

Compte tenu de la situation actuelle de pression démographique et de réchauffement climatique, le dessalement est une technique intéressante au vu de l'abondance de la matière première : l'eau de mer et les eaux saumâtres. On assiste d'ailleurs à une très forte augmentation (+10% par an) du volume d'eau produit par dessalement, il est actuellement autour de 45 millions m³/jour[5].

Les usines de dessalement se multiplient dans de nombreux pays (Japon, Australie, Grande Bretagne...etc.), surtout dans les pays en prise à des pénuries d'eau (Algérie, Libye, pays du golfe) mais aussi dans les pays d'Europe du sud (Espagne, Italie, Grèce) et aux États-Unis.

I.3.2 Capacité installée

La capacité de dessalement des eaux salées et saumâtres connaît actuellement une hausse de près de 10% par an ; alors que le nombre de nouveaux contrats signés a explosé en 10 ans. Au total, la production est de 52 Mm³/jour, soit 42Mm³ d'eau de mer dessalée et 10Mm³ d'eau saumâtre.[4].

I.3.3 Les procédés de dessalement

Pour dessaler l'eau il existe diverses techniques, certaines sont plus adaptées à un environnement donné que d'autres. **La figure I.1** schématise le processus de dessalement en général.

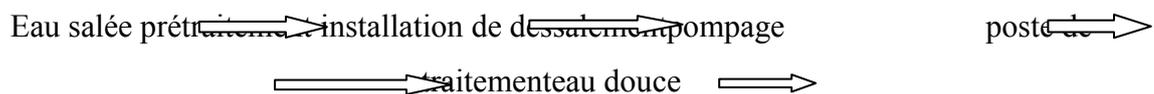


Figure I.1 :Processus de dessalement.

- **L'alimentation en eau de mer** peut s'effectuer soit par prise directe, soit par puits côtiers. Ce dernier système permet d'obtenir une eau non turbide, ce qui soulage les prétraitements.

- **Le prétraitement:**
 - 1) Chloration : bloque la prolifération des organismes vivants. Evite l'obstruction des conduites.
 - 2) Filtration : protège les pompes et assure le bon fonctionnement des pulvérisateurs.
 - 3) Antitartre : la distillation favorise la précipitation du carbonate de calcium qui se dépose sur la paroi des échangeurs et réduit le transfert de chaleur.
- **Installation de dessalement**
 - 1) Procédés de distillation : l'eau de mer chauffée produit de la vapeur d'eau qu'il suffit de condenser pour obtenir de l'eau pure.
 - 2) Procédés membranaires : l'eau et les sels dissous sont séparés au moyen de membranes sélectives.
- **Le post-traitement** permet de potabiliser l'eau en 2 étapes (en sortie de l'unité de dessalement, l'eau n'est pas potable car elle est déminéralisée).
 - 1) Correction de la corrosivité : le traitement consiste à ajouter du $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ou du CaCO_3 .
 - 2) Désinfection finale : bien que certains procédés (osmose inverse) retiennent tous les microorganismes, il est nécessaire d'assurer une désinfection à la sortie de l'usine.[5].

I.4 Agents polluants dans l'environnement

Les micropolluants dans l'environnement aquatique sont un problème majeur que ce soit sur les êtres humains qui utilisent les ressources en eau, ou sur les écosystèmes aquatiques.

Un polluant ou un micropolluant est généralement introduit par l'homme, mais on peut trouver des polluants naturels issus de la faune et la flore, parmi les micropolluants qui existent nous avons les pesticides issus de l'agriculture, les acides gras volatils produits par la flore microbienne de la panse des ruminants. On les trouve généralement dans les premières étapes de la dégradation anaérobie de la matière organique.

Les micropolluants émergents sont des substances actives qui peuvent rester longtemps dans l'eau, les acides humiques provenant de la décomposition des débris végétaux, donnent à l'eau de certaines rivières une coloration jaune brun en même temps qu'une acidité pouvant aller jusqu'à $\text{pH}=4$.

Humiques, sont les substances hydrosolubles naturelles les plus complexes, les plus petites et les plus raffinées sur terre. C'est des chélateurs puissants de métaux lourds, et des antioxydants de radicaux libres. Ils sont des composés issus de la dégradation des lignines. Sur terre, ils ont un rôle important quand à l'amélioration de la structure du sol via formation de colloïde[5].

Figure I.3 : structure des acides humiques[5].

I.5.2 Différents travaux sur les acides humiques

Les travaux de X. Peng, Z. Luan, H. Zhang ont montré que La sorption est une méthode importante dans le traitement de l'eau avec une haute efficacité d'élimination et aucun sous-produits nuisibles[8].

Les substances humiques fréquemment présents dans les sols, les eaux de surface et des eaux usées, ont longtemps été un problème pour l'approvisionnement en eau. Les acides humiques (AH) sont une sous-classe de substances humiques et constituent une part importante (40 à 90 %) de la matière organique dissoute dans à peu près toutes les fournitures d'eau . AH peuvent donner une couleur jaune brunâtre et un goût désagréable à l'eau ; ils sont aussi un précurseur de substances cancérigènes formées après la désinfection de ces eaux avec du chlore[9].

Selon M.S. Gasser, H.T. Mohsen et all, les acides humiques ont un potentiel d'encrassement des membranes et des résines échangeuses d'ions. Voir littérature [10].

Plusieurs travaux ont été dirigés ou faits sur la manière d'éliminer les acides humiques dans la nature. Certains chercheurs ont utilisé des catalyseurs ,d'autres des ferrates. Mais l'adsorption par des argiles, est la technique la plus utilisée dans l'élimination des acides humiques. Dans notre travail, nous allons nous intéresser aux hydroxydes doubles lamellaires (HDL), plus précisément Mg-Fe- CO_3 .

I.6 Les argiles

Les argiles ont fait l'objet d'étude de plusieurs travaux concernant l'adsorption des matières organiques en particulier les colorants.

I.6.1 Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont une classe de substances naturelles et synthétiques d'hydroxydes métalliques mixtes, traditionnellement décrits comme l'échange d'anions, argile-comme matériaux. Les HDLs sont structurellement similaires à la brucite, $Mg(OH)_2$, avec une différence notable : HDLs sont des hydroxydes métalliques et la brucite est un hydroxyde de magnésium[11].

I.6.2 Historique de la découverte des HDLs

Les premiers enregistrements montrent que l'hydrotalcite, le plus commun minéral naturel de la famille de l'HDL, a été découvert en Suède, en 1842. Les HDL ont été connus comme les hydroxydes métalliques mixtes depuis le début du 20ème siècle mais les premières tentatives pour décrire leur structure n'étaient pas correctes[11].

Les premiers travaux de synthèse ont été initiés en 1930 par Treadwell et Bernasconi, qui ont remarqué que la précipitation de Mg^{2+} en présence de $Al(OH)_3$ s'effectuait à un pH inférieur à celui nécessaire pour précipiter $Mg(OH)_2$. Ainsi, ils ont interprété ces résultats comme provenant d'un complexe d'adsorption mais n'ont pas réalisé le lien avec le minéral correspondant (hydrotalcite)[12]. Les premières synthèses d'hydrotalcite ont été effectuées vers 1940 par Feitknecht en ajoutant une solution basique à une solution contenant des cations métalliques M(II) et M(III)[13]

I.6.3 Structure des hydroxydes doubles lamellaires

La structure de base des hydroxydes doubles lamellaires dérive de celle de la brucite $Mg(OH)_2$, appartenant au type structural CdI_2 . Dans un feuillet brucitique, chaque cation Mg^{2+} est entouré par 6 ions OH^- , formant des octaèdres. Le feuillet est alors construit par une continuité d'octaèdres, partageant une arête. Les ions hydroxydes sont placés sur des plans perpendiculaires au plan cationique. Ces couches d'octaèdres sont empilées selon la direction z pour former une structure tridimensionnelle **figure I-4**.

Les octaèdres hydroxydes sont légèrement aplatis le long de la direction d'empilement (z) de telle sorte que la symétrie s'apparente davantage à D_{3d} plutôt que Oh. Cette légère distorsion ne change en rien la symétrie hexagonale de la maille et le groupe d'espace de la brucite[4]

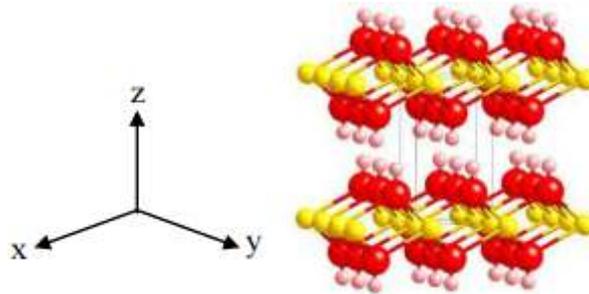


Figure. I.4 :Structure de la brucite Mg(OH)₂ [4].

Les hydroxydes doubles lamellaires résultent de la substitution d'une partie des cations divalents de la structure brucitique par des cations trivalents, conférant alors une charge positive au feuillet. L'électro-neutralité du composé est alors restaurée par l'intercalation d'espèces anioniques dans le domaine interfoliaire, solvatées par des molécules d'eau **figure I.5**[4].

HDL se composent d'un hydroxyde de métal chargé positivement, couches dans lesquelles les anions avec de l'eau sont stabilisés afin de compenser la couche positive accusation. La composition peut être généralement représenté comme $[M^{2+}_{1-x} M^{3+}(\text{OH})_2][A^{n-}]_{x/n}m\text{H}_2\text{O}$, où M^{2+} est un cation divalent (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , et Zn^{2+}), M^{3+} est un cation trivalent [Al^{3+} , Cr^{3+} , et Fe^{3+}], et l' A^{n-} est un anion avec charge n. En général, la valeur de x varie entre 0,17 et 0,33. En raison de leurs feuilles de brucite chargées positivement et liaison intercalaire relativement faible, HDL généralement excellent à affinité divers anions tels que la non-métal, métalloxyanions complexes anioniques, les anions organiques et polymères anioniques [15].

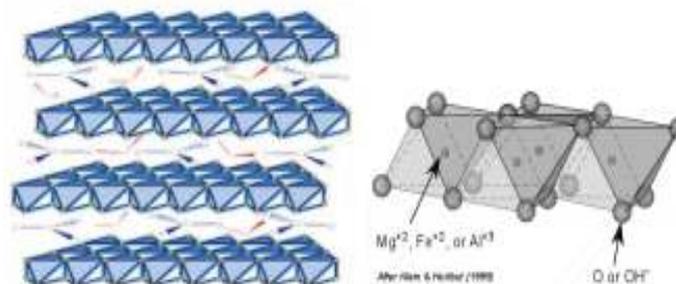


figure I.5: Structure d'un hydroxyde double lamellaire [4]

I.6.4 Nature des feuillets

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être combinés pour former les feuillets des HDLs. Les plus couramment utilisés sont à base de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être associés, et on peut citer :

- les métaux divalents comme : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , ...etc.
- les métaux trivalents comme : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , ...etc

En fait, le critère de sélection pour que ces cations puissent former des HDLs est surtout leur rayon ionique r (Å). Par exemple, les cations divalents qui ont une taille proche de celle de Mg^{2+} ($r=0.72\text{Å}$) conviennent alors que Be^{2+} ($r=0.35\text{Å}$) est trop petit et que Ca^{2+} ($r=1.00\text{Å}$) est considéré comme un peu gros ; les hydroxydes mixtes de ces métaux précipitent avec d'autres types de structures, parfois dérivées de la distorsion du feuillet brucitique[5]

Il est couramment admis que la composition stœchiométrique des HDLs se situe dans la gamme $0,20 \leq x_{\text{feuillet}} \leq 0,33$. Pour une charge x feuillet supérieure à 0,33, la présence de liaisons $M^{III}-O-M^{III}$ est inévitable et hautement défavorable en termes de répulsions électrostatiques. Quelques cas particuliers peuvent néanmoins être différenciés comme pour les rouilles vertes (phase Fe^{II}/Fe^{III}) pour lesquelles il est possible de faire varier la fraction molaire de Fe^{III} de façon continue jusque $x_{\text{feuillet}} = 1$. Il a alors été montré que l'augmentation de la concentration des cations trivalents dans le feuillet s'accompagne d'une deshydroxylation, de telle sorte que la charge globale du matériau reste constante (autrement dit, que la quantité d'anion interfoliaire n'évolue pas)[4].

I.6.5 L'espace interfoliaire

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine interfeuillet et ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous réseau rigide ; ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau. Généralement, l'espace interlamellaire est un milieu fortement désordonné, néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonates ou chlorures, les anions occupent des sites bien définis ; l'espace interfeuillets étant défini par la nature des anions qui le constituent.[5].

Le domaine interfoliaire comprend les anions compensateurs de la charge du feuillet, ainsi que des molécules d'eau. La cohésion de cet espace est assurée par une combinaison

complexe de liaisons hydrogènes entre les anions, les molécules d'eau, et les groupes hydroxyles du feuillet. Cette région est également appelée « espace de Van der Waals »[5]. Une description structurale précise de l'espace interfoliaire est difficile du fait de l'important désordre et de la dynamique des espèces interfoliaires. Pour certains anions structurant tels que des diacides, un sous réseau interfoliaire se met en place, et des réflexions supplémentaires apparaissent lors des analyses de diffraction des rayons X.

Il n'y a globalement aucune limite quant à la nature des anions pouvant être intercalés. Cependant, d'un point de vue plus expérimental, il est primordial que l'espèce soit chargée et stable dans les conditions opératoires. Ainsi, de simples anions inorganiques/organiques aux ligands macrocycliques sans oublier la famille des polymères peuvent s'insérer entre les feuillets. Par conséquent, la distance interfoliaire peut varier d'environ 3 Å à plus de 40 Å. [4].

A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires,
- qu'il n'y ait pas de contraintes stériques ou géométriques.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espaceinterfeuillet, on peut citer :

- des anions simples: CO_3^{2-} , OH^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- ... etc.
- des halocomplexes : $(\text{NiCl}_4)^-$, $(\text{COCl}_4)^-$, $(\text{IrCl}_6)^-$, etc.
- des cyanocomplexes : $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{CN})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$,... etc.
- des oxocomplexes : $[\text{MoO}_2(\text{O}_2)]^{4-}$, $[\text{Co}(\text{N})_6]^{4-}$, $[\text{Mo}(\text{CN})_8]^{4-}$... etc.
- des oxometallates : CrO_4^{2-} , $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$, WO_4^{2-} ... etc.
- des hétéropolyoxométallates : $(\text{PMo}_{12}\text{O}_{46})^{3-}$, $(\text{PW}_{12}\text{O}_{40})^{3-}$, ...etc.
- des anions organiques, ou polymères : acide oxalique, acide malonique, acide adipique, ou acrylate et polyacrylate, sulfonate,...etc[5].

I.6.6 Méthodes de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Tout comme il y a de nombreuses applications pratiques pour les HDL, il y a de nombreuses voies pour leur synthèse. Tout cela, a pour but d'augmenter la taille du cristallin, leur morphologie, l'espace interfolaire. Les trois voies de synthèses les plus utilisées sont schématisées sur la **figure I-6**.

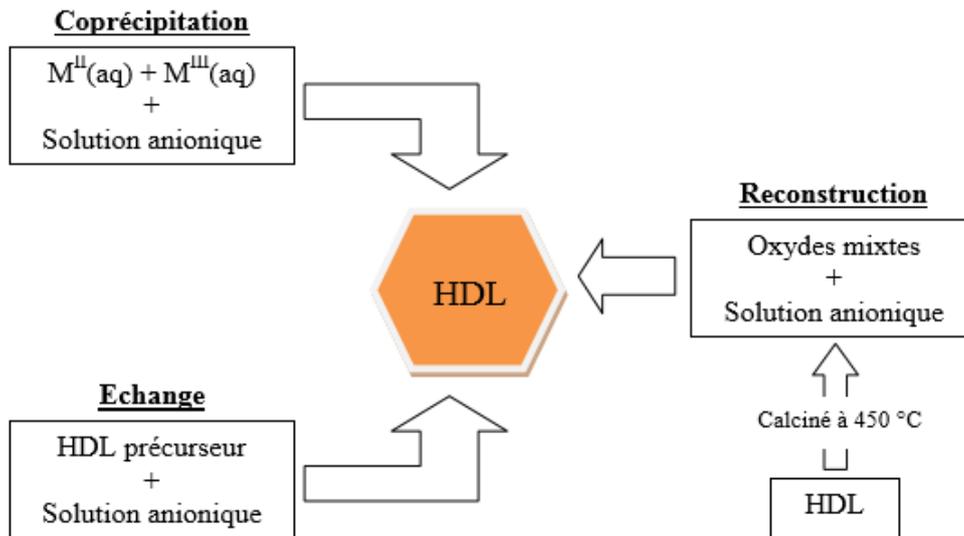


Figure I.6 : Schéma des méthodes de synthèse usuelles des HDL[4].

I.6.6.1 Co-précipitation

C'est la méthode la plus utilisée et la plus simple à mettre en œuvre. Elle consiste à précipiter les sels métalliques par addition d'une solution basique (contenant l'anion que l'on souhaite intercaler). Dans cette procédure, il y a deux routes : par l'ajout de la base à la solution de sels métalliques (pH variable ou méthode de précipitation directe)[16]. Ou par la co-addition de la base et des sels métalliques dans une solution, le pH est maintenu constant (pH constant)[17].

Cette méthode « universelle » permet d'obtenir une grande variété de compositions cationiques et anioniques différentes avec une charge du feuillet bien définie. Il existe deux types de co-précipitation : la co-précipitation à forte sursaturation et la co-précipitation à faible sursaturation.

I.6.6.1.1 Co-précipitation à faible sursaturation

De manière générale, cette méthode de synthèse s'effectue par ajout lent d'une solution cationique, comprenant des sels de métaux divalents et trivalents dans les proportions souhaitées dans le feuillet, dans une solution aqueuse comprenant l'anion que l'on désire intercaler. Une seconde solution basique est ajoutée progressivement dans le réacteur de sorte à maintenir le pH à une valeur souhaitée.[4].

L'affinité de l'anion pour la phase HDL ainsi que sa concentration en solution conditionnent la qualité du matériau synthétisé (pureté, cristallinité, ...etc.). Un classement des affinités des anions pour les phases HDL est alors établi en fonction de la densité de charge et de la symétrie de l'anion : $\text{CO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{OH}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{NO}_3^- > \text{I}^-$. Etant donné la forte affinité des carbonates, l'intercalation d'espèces anioniques autres requiert de travailler en atmosphère inerte afin d'éviter toute contamination de gaz carbonique dissous. [4].

I.6.6.1.2 Co-précipitation à forte sursaturation

Cette méthode consiste en l'ajout direct ou progressif de la solution basique dans la solution cationique contenant l'anion à intercaler. Cette méthode favorise la nucléation au dépend de la croissance, et donne généralement des cristallites de petite tailles. La présence d'impuretés est courante avec cette méthode puisque le pH de la solution change tout au long de la synthèse, et s'accompagne généralement de la formation d'hydroxy-sels ou d'hydroxydes simples.[4].

I.6.6.2 Echange anionique

Dans ce cas, une des principales propriétés des HDLs, celle de la réaction d'échange qui est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure anion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.[4]

D'un point de vue thermodynamique, la réaction d'échange dépend principalement des interactions électrostatiques entre le feuillet positif et l'anion intercalé mais également de l'énergie libre impliquée lors du changement de l'état d'hydratation du matériau. Ainsi, une augmentation de la température favorise le processus d'échange[18].

Pour que l'échange soit fructueux, quelques facteurs doivent être attentivement considérés :

- L'affinité de l'anion à intercaler

- Le milieu réactionnel
- Le pH du milieu
- La composition chimique de la couche cationique

I.6.6.3 Reconstruction

Les HDLs ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination (souvent il s'agit de l'anion carbonate CO_3^{2-}), il peut être remplacé par une autre entité anionique. On parle alors, de façon abusive, de "l'effet mémoire" des HDLs[4]. Une fois remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exemple de CO_2 , les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDLs se recombinaient pour former une nouvelle phase HDL contenant le nouveau anion désiré intercaler entre les feuillets. Tout le problème consiste à trouver la bonne température de calcination qui change d'un matériau à un autre[19, 20].

I.6.6.4 Traitement post-synthèse

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

I.6.7 Applications des HDLs

Parmi les composés lamellaires, les hydroxydes type HDL se distinguent par une chimie très riche due à des combinaisons très variées d'éléments chimiques constitutifs des feuillets et des entités interlamellaires. Cette diversité chimique permet d'envisager un spectre particulièrement large de propriétés chimiques. En effet les HDL trouvent place dans beaucoup d'applications industrielles. La **figure I-7** illustre leur étendu domaine d'application.

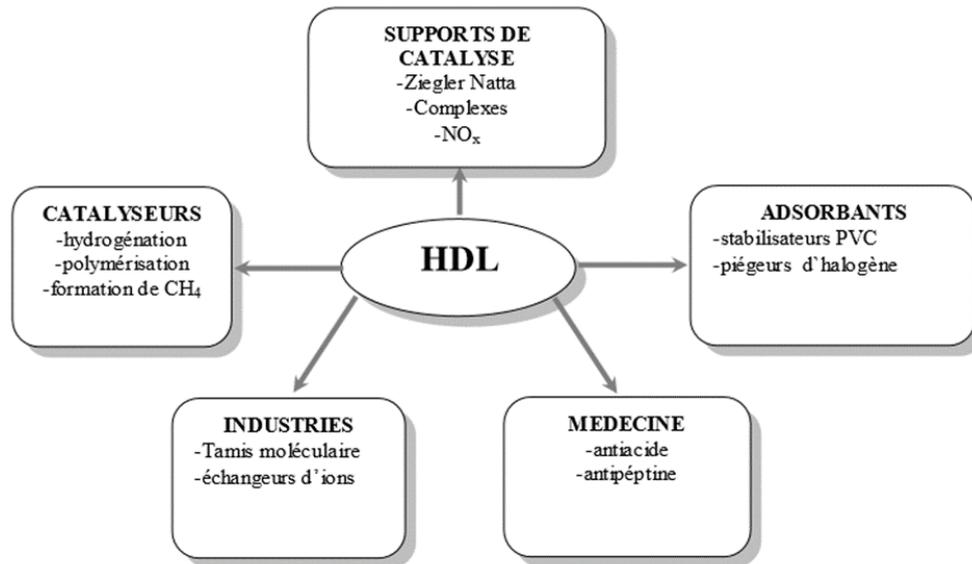


Figure I.7 :Schéma du domaine d'application.

I.6.7.1 Applications liées aux propriétés d'échange et d'adsorption

Les propriétés flexibles de l'interfoliaire confèrent aux matériaux une grande capacité d'échange anionique (AEC) [21]. Cette dernière est affectée par l'anion interfoliaire initialement présent, la densité de charge du feuillet, et la nature cationique du feuillet [22]. Trois différents mécanismes de capture d'anion peuvent être identifiés : l'échange anionique, l'adsorption, et la reconstruction d'un HDL calciné par effet mémoire. Ainsi, de nombreuses molécules peuvent être piégées telles que des anions inorganiques ou organiques. Il a également été reporté l'intercalation de molécules organiques polaires [23].

Il est possible de piéger des cations par des processus d'adsorption avec les HDLs. Par exemple, Lazaridis et al. ont étudié la capture de Pb^{2+} , Cd^{2+} et Ni^{2+} sur des HDL carbonatés Mg^{II}/Al^{III} calcinés et non calcinés et ont montré que les matériaux calcinés sont plus efficaces que les non calcinés. Les mécanismes de reconstruction et d'échange anionique ont également montré leur efficacité pour la capture de polluants tels que des acides carboxyliques, des phénols, des pesticides.[24]

I.6.7.2 Applications en catalyse.

Les échanges protoniques entre les groupements OH des feuillets et les molécules d'eau ainsi que la mobilité des anions confèrent à la structure HDL des propriétés intéressantes de condensation ionique. Cette propriété est utilisée dans la mise au point de systèmes

microélectroniques, comme des capteurs[25]. Dans le domaine de l'électrochimie, les HDLs rentrent dans la conception d'un nouveau type d'électrodes modifiées[26]. En outre, les HDLs suscitent un grand intérêt en catalyse.

I.6.7.3 Applications dans le domaine médical.

Ces matériaux ont énormément de propriété parmi eux « L'antiacides » des médecins ont mené aux premières applications médicales de ces matériaux « HDL ». Leurs propriétés de capture anionique permettent également de piéger des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux dans le but d'empêcher des développements pathologiques[27].

II.7 Modélisation de la cinétique d'adsorption

II.7.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Ce modèle a été proposé par Lagergren en 1898, il est basé sur une relation linéaire entre la quantité de soluté (adsorbat) fixé à la surface du matériau (adsorbant) en fonction du temps. De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique de pseudo premier-ordre pour décrire l'adsorption de solutés organiques et inorganiques sur des surfaces solides hétérogènes. Dans la plupart des études sur les cinétiques d'élimination, ce modèle n'est pas adapté à toute la gamme de temps de contact, mais il est généralement applicable au début de l'adsorption, soit pour les 20 ou 30 premières minutes. Au-delà, les capacités expérimentales ne sont plus correctement extrapolées. Le modèle pseudo-premier-ordre (PPO) est donné par l'expression :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t)$$

Ou :

k_1 : constante de vitesse (min⁻¹).

q_e : Quantité d'adsorbat à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbat à l'instant t (mg/g).

t : temps de contact (min).

La linéarisation de l'équation de Lagergren est exprimée par l'équation suivante [28]

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

La valeur de k_1 est obtenue à partir de la pente du tracé linéaire de :

$$\ln \left(q_e - q_t \right) = f(t)$$

Après intégration avec les conditions initiales $q_t=0$ à $t=0$ on peut écrire l'équation sous la forme :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t})$$

II.7.2 Modèle de pseudo-second ordre

Le modèle de pseudo-second-ordre permet de décrire correctement la fixation des molécules de soluté sur la surface solide du matériau. Ho et al (1999) recensent soixante-dix systèmes impliquant l'adsorption de divers solutés (métaux, colorants, composés organiques) sur de nombreux adsorbants de faibles coûts. L'analyse des données cinétiques relève qu'un modèle irréversible de second ordre fournit des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. Cette meilleure description des cinétiques s'explique par l'hétérogénéité réelle des sites de fixation, ces vitesses de transfert se caractérisent globalement par deux phases :

- Une première phase correspondant à la fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs.
- Une seconde phase plus lente qui implique la fixation sur les sites de faible énergie.

Ce modèle est donné par l'expression suivante : [29]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2$$

Ou :

q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

q_t : Quantité d'adsorbée à l'instant t (mg/g).

t : Temps de contact (min).

k_2 : Constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

II.7.3 Modèle d'Elovitch

L'équation d'Elovitch est l'un des modèles les plus utilisées, satisfaite dans les processus d'adsorption chimique et elle est convenable pour les systèmes avec des surfaces adsorbantes hétérogènes. Elle est donnée comme suit: [30]

$$\frac{dq_t}{dt} = \alpha \exp(-\beta qt)$$

Ou ;

α : la vitesse initial adsorbé (mg/g.min)

β : la constante d'adsorption (g/mg)

Pour simplifier l'équation d'Elovitch, il est supposé que $\alpha\beta t \gg 1$ et que $q_t = 0$ à $t=0$ (la condition limite), cette équation devient :

$$q_t = \beta \ln(\alpha\beta) + \beta \ln t$$

Lorsque nous traçons $q_t = f(\ln t)$, nous trouvons une droite de pente β et d'origine $\beta \ln(\alpha\beta)$.

II.8 Modélisation des isothermes

Un grand nombre de modèles présentent la relation à l'équilibre entre la quantité adsorbée à la surface du solide Q_e et la concentration du soluté en solution C_e a été développé par différents chercheurs, la plupart de ces isothermes ont été d'abord proposées en phase gaz puis adaptées aux phénomènes en phase liquide. Nous allons présenter les principaux modèles couramment utilisés dans la littérature.

II.8.1 Modèle de Freundlich

Ce modèle repose sur les deux hypothèses suivantes :

- la quantité des sites susceptibles d'adsorber le composé est illimitée.
- les affinités chimiques des sites décroissent lorsque la quantité adsorbée augmente.

C'est le modèle d'adsorption non linéaire le plus utilisé. Cette équation de l'isotherme, est la plus utilisée pour représenter les données expérimentales, Les concentrations adsorbées et en solution sont liées par la relation : [31, 32]

$$q_{ads} = k_f C_e^{1/n}$$

Les paramètres K_f et n sont déterminés expérimentalement à partir de la forme linéaire de l'isotherme. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log(Q_{ads}) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e)$$

Avec :

Q_{ads} : quantité adsorbée.

C_e : concentration à l'équilibre.

K_f : coefficient de Freundlich.

n : affinité du soluté pour l'adsorbant.

II.8.2 Modèle de Langmuir

La théorie a été proposée en 1918. Langmuir [33] fut le premier à proposer une relation entre la quantité d'un gaz adsorbé et sa pression d'équilibre. Ce modèle est largement utilisé pour l'adsorption d'un polluant d'une solution liquide et basé sur les hypothèses suivantes :

- L'adsorption a lieu sur des sites homogènes de l'adsorbant.
- Une fois une molécule occupe un site, aucune adsorption supplémentaire ne peut avoir lieu à ce site.

Le modèle de Langmuir est représenté par la relation suivante :

$$q = \frac{q_{max} k_L C_e}{1 + k_L C_e}$$

q_{max} = La quantité d'adsorption maximale en mg/g.

k_L = La constante d'équilibre d'adsorption dite constante de Langmuir en l/mg, l/mol.

Chapitre II : Synthèses des argiles anioniques et leurs caractérisations

Introduction

Dans ce chapitre nous allons présenter les méthodes de :

- La synthèse de l'hydroxyde double lamellaire Mg-Fe-CO₃ avec un rapport molaire égale à 2
- Préparation des acides humiques
- Techniques de caractérisations
- Application HDL-Mg-Fe dans l'élimination des acides humiques .

II.1 Produits et matériel utilisé

Pour cette étude nous avons utilisé les produits suivants :

Tableau II.1 :Produits utilisé.

Produits	%	Marque
Mg(Cl) ₂ 6H ₂ O	99	PANREAC
Fe(Cl) ₃ 6 H ₂ O	97	PANREAC
NaOH	98	PANREAC
Na ₂ CO ₃	99,5	PANREAC
Acides humiques	/	ACROS

Matériels utilisé :

- spectrophotomètre UV-Visible à double faisceau (SHIMADZU .UV-700 pharmaSpec).
- diffractomètre D8 advsance (Brukeraxs).
- Spectrophotomètre IFTR

II-2 Synthèse des HDL

Nous avons réalisé la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires grâce à la technique de co-précipitation d'une solution de sel Mg^{2+} et Fe^{3+} et une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode de Y. You et K-H. Goh et al [34, 35]

II.2.1 Protocol expérimental

Dans la plupart des études, la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires est réalisée à pH constant égale à 10. Généralement cette méthode nous donne une phase bien cristallisée.

A 500 mL d'une solution de $Mg(Cl)_2 \cdot 6H_2O$ et de $Fe(Cl)_3 \cdot 6H_2O$ est ajoutée une solution de NaOH et de Na_2CO_3 dissous dans 500mL d'eau distillée.

L'addition se fait goutte à goutte sous agitation pendant 6 heures à température ambiante afin de faciliter la cristallisation du précipité, le contenu du bécher (précipité amorphe brun) est mis dans un bain d'huile à $65^\circ C \pm 1^\circ C$ pendant 18 heures.

Par la suite, le précipité obtenu est lavé plusieurs fois à l'eau distillée pour éliminer les ions de chlorures (test des chlorures négatif par l' $AgNO_3$), après purification, l'échantillon est séché à une température égale à $65^\circ C$ pendant 24 heures, et enfin broyer jusqu'à obtention d'une poudre brunâtre homogène, La réaction qui a lieu pendant la formation de notre HDL est :



La poudre obtenue est calcinée à $500^\circ C$ pendant 5h pour améliorer les propriétés d'échange ionique

la **figure II.1** ci-dessous schématise les étapes de synthèse .et la **figure II.2** photo de notre HDL après la synthèse

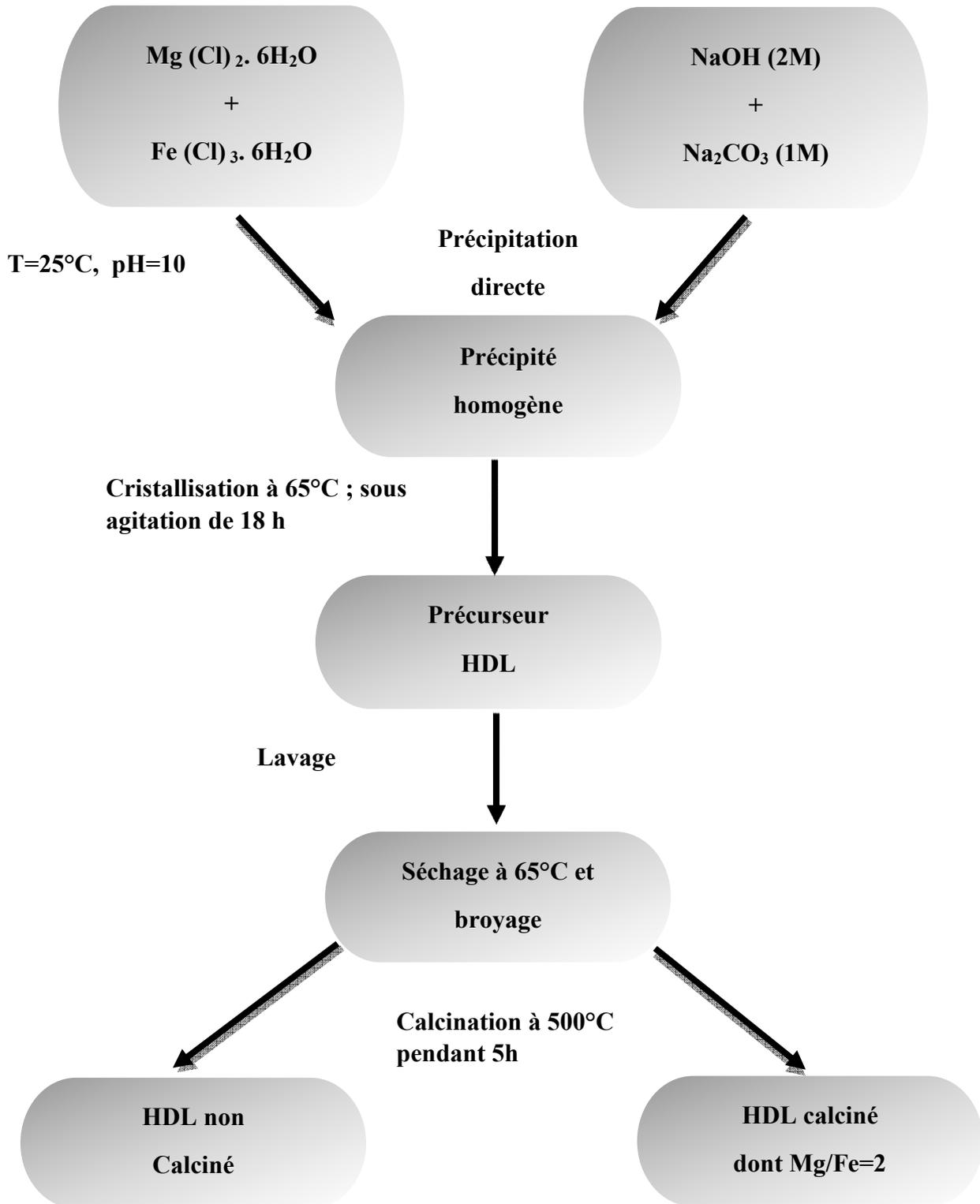


Figure II.1 :La synthèse de HDL- Mg-Fe-CO₃.



Figure II.2 :Poudre d'HDL Mg-Fe-CO₃.

II.3 Méthodes de caractérisations des HDL

Afin de pouvoir connaître les propriétés texturales et structurales des matériaux préparés, plusieurs techniques sont combinées. Elles peuvent nous renseigner sur les feuillets et/ou l'espace interlamellaire.

Dans notre travail, les techniques utilisées pour caractériser nos échantillons sont : la diffraction par rayons X (DRX), la Spectroscopie Infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la technique de mesure de la surface spécifique (BET).

II.3.1 Diffraction par rayons X (DRX)

C'est la technique de caractérisation de choix pour identifier la structure HDL. Cette technique permet d'identifier la nature des phases cristallines présentes dans un solide. Cependant, plusieurs mailles cristallines doivent se succéder pour former des raies de diffraction visibles. Si le nombre de mailles constituant les cristallites est faible, les raies de diffraction apparaîtront larges. Cette propriété permet dans certains cas de déterminer la taille des cristallites. L'analyse de diffraction des rayons X des phases préparées a été effectuée à l'aide d'un diffractomètre D8 advance (Brukeraxs). L'anticathode est en cuivre (raie CuK α) avec un monochromateur arrière en graphite (tension 40 kV, courant 40 mA). Son principe repose sur la réflexion sélective des rayons X par un cristal, avec utilisation de la loi de Bragg:

$$l = 2d \sin \theta$$

Avec :

l : La longueur d'onde du faisceau incident ($\lambda = 1,5406$).

d : La distance interréticulaire entre les plans diffractant.

θ : L'angle entre le faisceau incident et les plans diffractants. Le domaine de l'angle (2θ) est compris entre 2° et 80° .

L'ensemble des mesures des intensités diffractées lors d'un balayage en θ est un spectre de diffraction des rayons X.

II.3.2 Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF)

Tous les échantillons (HDL Mg-Fe non calcinés et calcinés) ont été analysés à l'aide d'un spectromètre IRTF.

Les échantillons ont été séchés à 105°C et broyés, puis mélangés au bromure de potassium (KBr) avec un rapport de 1% sous forme de pastille.

II.3.3 Technique de mesure de la surface spécifique (BET)

Les surfaces spécifiques des échantillons (HDL Mg-Fe non calcinés et calcinés) ont été déterminées au moyen d'un appareil. Le modèle BET est appliqué pour déterminer la surface spécifique des solides répondants à plusieurs hypothèses.

II.4 Préparation des solutions d'acides humiques

La solution mère a été préparée par la dissolution de 1g d'acides humiques dans 62.5mL de NaOH (2N) sous une agitation pendant 2h. Puis le mélange est dilué avec de l'eau distillée jusqu'à 1 litre. Par la suite, la solution est soumise à une agitation pendant 24h, puis préservée à une température de 5°C [36].

Les solutions filles ont été préparées par dilution. Successive

II.4.1 Méthodes d'analyse des acides humiques

Les solutions des acides humiques ont été analysées dans le domaine UV à la longueur d'onde d'absorption ($\lambda = 254 \text{ nm}$) à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible de marque (SHIMADZU UV-700pharmaSpec).

A partir des courbes d'étalonnage la densité optique (DO) est mesurée en fonction des solutions aqueuses des acides humiques. Les concentrations varient de 1mg/l à 10mg/L, grâce à ces courbes, nous avons pu calculer les différentes concentrations obtenues après adsorption.

Les courbes représentées sur les figures sont regroupées dans l'annexe.

II.5 Etude de l'élimination des acides humiques par HDL-Mg-Fe

Dans cette études nous allons examiner l'influence des paramètres(pH, masse HDL Mg-Fe, concentration initiale, vitesse d'agitation et temps de contact) sur l'adsorption. Nous établissons les isothermes d'adsorption

II.5.1 Effet de masse

Pour pouvoir déterminer la meilleure masse, nous avons fait varier la masse des HDL Mg-Fe avec un volume de solution AH égale à 20mL et de concentration constante ($C_0=10\text{mg/L}$), et nous avons varié la masse de 10 mg à 80 mg de l'adsorbant HDL dans des flacons respectivement et laisser sous agitation dans un secoueur pendant 24h.

II.5.2 Effet du pH

Pour connaitre le meilleur pH, nous avons préparé dans des flacons des solutions du même volume 20mL de AH à une concentration de 10mg/L et la même masse d'HDL Mg-Fe 20mg puis nous avons fait varier le pH de 2 à 12 avec des solutions de NaOH et HCL et laisser sous agitation dans un secoueur pendant 24h.

II.5.3 Effet de la concentration initiale

Pour pouvoir étudié l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption des AH. Nous varié la concentration initiale du polluant (10mg/L à 100mg/L) avec des volumes de 20 mL et une masse de 20mg de HDL-Mg-Fe.

II.5.4 Cinétique d'adsorption

Le protocole expérimental consiste à préparés plusieurs flacons, contenant un même volume (20 mL) de solution de AH de concentration initiale ($C_0=10\text{mg/L}$) préparé dans l'eau distillée pure de (pH=3) et l'eau de mer de (pH=5), et même masse de HDL-Mg-Fe ($m = 20$

mg). L'ensemble des échantillons ont été soumis à une agitation dans un secoueur. Des prélèvements ont été effectués dans un intervalle de 10 min pendant 24h. Les solutions des échantillons ont été filtrées pour séparer l'adsorbat de l'adsorbant. Puis le filtrat est analysé dans l'UV à la longueur d'onde ($\lambda=254\text{nm}$).

II.5.5 Isothermes d'adsorption

Le protocole expérimental consiste à préparés plusieurs flacons, contenant une même masse ($m = 20 \text{ mg}$) de HDL-Mg-Fe et même volume ($v = 20 \text{ mL}$) d'une solution de AH de concentration initiale variant de (10mg/L à 100mg/)à pH= 3 dans l'eau distillé. L'ensemble des échantillons ont été soumis à une agitation dans un secoueur pendant 24h. par la suite, les solutions des échantillons ont été filtré, et le filtrat a été analysé dans l'UV à une longueur d'onde ($\lambda=254\text{nm}$)

Chapitre III : Résultats et discussions

III.1 Caractérisation de Mg-Fe HDL

La caractérisation physicochimique des différentes phases préparées est une étape décisive après la synthèse chimique. Ce travail vise principalement à déterminer les propriétés texturales et structurales d'argiles anioniques et cationiques et de corréler ces propriétés aux propriétés physico-chimiques données en littérature, parmi ces propriétés : la distance interlamellaire, les plans réticulaires (hkl), la surface spécifique (Sp), la porosité, ...etc. Pour cette étude, nous disposons des techniques de caractérisations citées dans le chapitre précédent.

III.1.1 Diffraction des rayons X (DRX) de Mg-Fe -CO₃

Dans les figures ci-dessous nous présentons les diffractogramme (DRX) des échantillons Mg-Fe -CO₃ avant et après calcination, synthétisé à un pH de valeur 10.

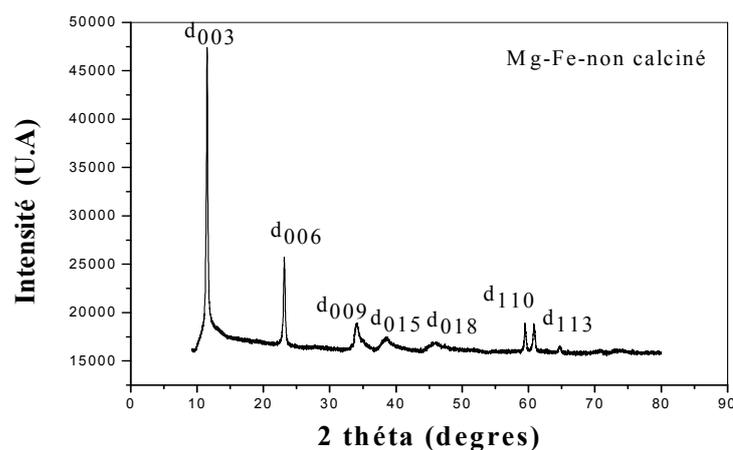


Figure III.1 : Diffractogramme des rayons X pour le solide non calciné.

- Le premier pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ est indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003} \approx 7,54\text{\AA}$ selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet, elle permet de calculer le paramètre c de la maille.
- La réflexion intense aux environs de $2\theta \approx 60^\circ$ est indexée comme étant (110) et correspond à $d_{110} \approx 1,55\text{\AA}$. Cette réflexion est indépendante du mode d'empilement des couches constituant l'hydroxyde lamellaire. En effet, la distance inter-réticulaire de la raie (110) représente la moitié de la distance métal-métal dans le feuillet[37, 38].

Les distances réticulaires des raies (003) et (110) permettent de calculer les paramètres a et c de ces différents composés par les expressions suivantes : $a = 2d_{(110)}$ et $c = 3d_{(003)}$, ces derniers sont rencontrés dans les composés à structure lamellaire[39]. Ces valeurs sont rapportées dans le **tableau III.1**.

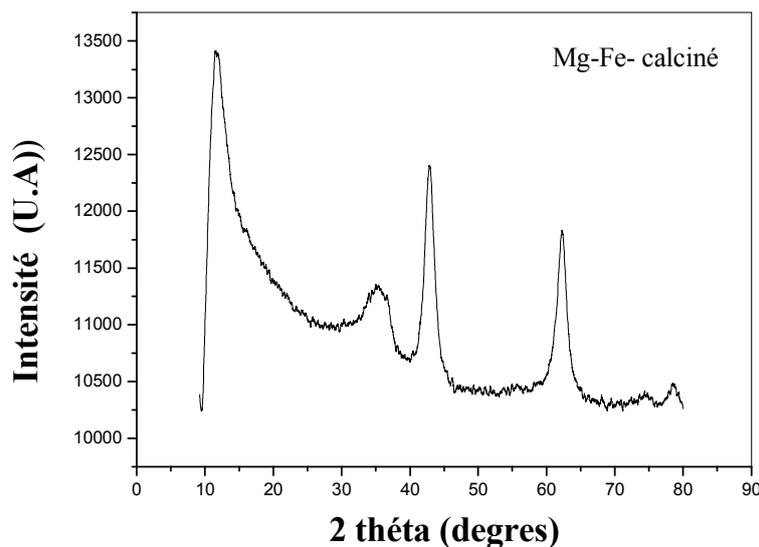


Figure III.2 : Diffractogramme des rayons X pour le solide calciné.

On note sur les diffractogrammes de DRX des hydrotalcites calcinés (figures.III.1.2), la disparition des différents pics caractéristiques de la structure hydrotalcite. Cette dernière est totalement décomposée pour former les oxydes métalliques.

Nous présentons les résultats et les diffractogrammes de poudres des différentes phases dans le **tableau III.1** ci-dessous.

Tableau III.I: Distances réticulaires (003), (110) et les paramètres de maille c et a correspondants des échantillons.

Echantillon	$d_{(003)}$ (Å)	$d_{(110)}$ (Å)	c (Å)	a (Å)
Mg-Fe-N	7,54	1,55	22,62	3,1

III.1.2 Spectroscopie infrarouge à transformer de Fourier (IRTF)

Les spectres IR superposés de la phase Mg-Fe-CO₃ avant, et après calcination, sont

présentés sur
les figures
suivantes :

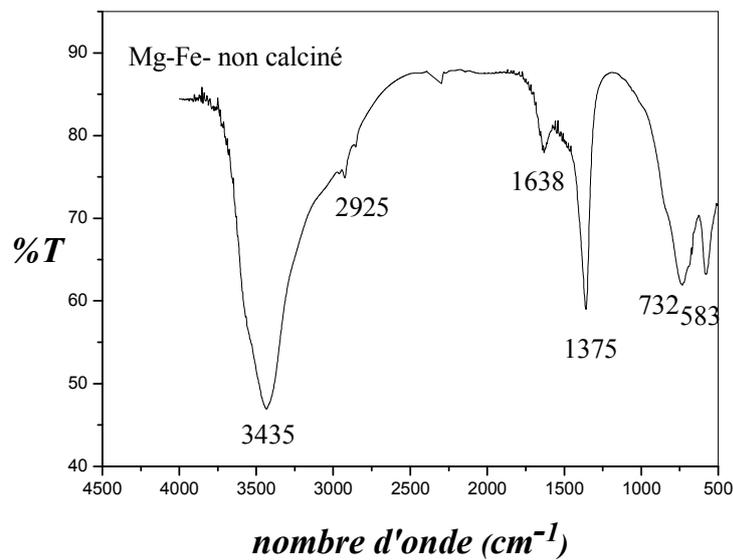


Figure III.3: Spectre infra-rouge du solide non calciné.

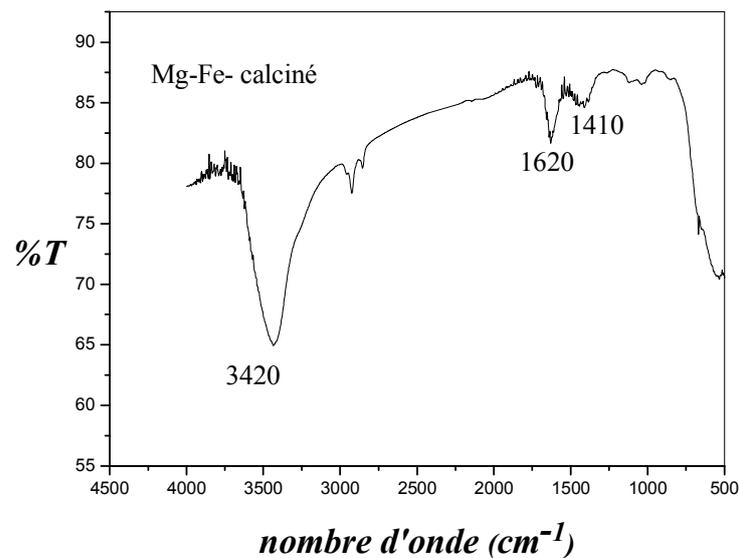


Figure III.4 : Spectre infra-rouge du solide calciné.

- Une large bande aux environs de 3435 cm^{-1} qui correspond à la vibration d'élongation des groupements hydroxydes lamellaires liés aux différents métaux [40].
- Une petite bande de vibration observée au voisinage de 2925 cm^{-1} qui correspond à l'élongation des molécules d'eau liées aux anions carbonates [41, 42].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1638 cm^{-1} peut être attribuée à la déformation des molécules d'eau intercalées [41, 42].
- Une bande de vibration observée au voisinage de 1375 cm^{-1} qui correspond à l'élongation antisymétrique des carbonates interlamellaires (CO_3^{2-}) [41, 42].

La **figure III.4** représente les spectres IR des hydrotalcites calcinés à 500°C . L'analyse des profils révèle une diminution sensible de l'intensité des bandes apparaissant aux environs de 3420 cm^{-1} et 1620 cm^{-1} qui correspond à une déshydroxylation et une déshydratation des catalyseurs. Ce phénomène peut conduire à la diminution de la distance interlamellaire.

III.1.3 Technique de mesure de la surface spécifique (BET)

Les surfaces *BET* sont calculées en traçant l'évolution de la fraction *BET* $\left(\frac{P}{V(P_0 - P)} \right)$

en fonction de la pression relative **Figures : III.5 et III.6.**

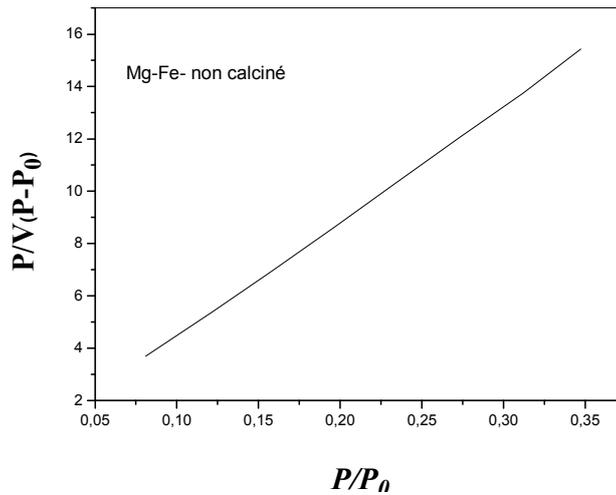


Figure III.5 : Méthode BET pour le solide non calciné.

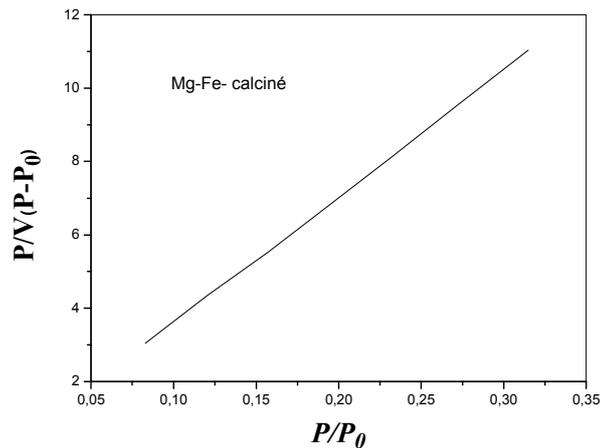


Figure III.6 : Méthode BET pour le solide calciné.

Dans ces figures nous observons des droites linéaires dans le domaine de pression relative comprise entre 0,05 et 0,35 domaine de validité de l'équation *BET*. A partir des pentes et des ordonnées à l'origine, nous avons calculés les valeurs V_m des monocouches de l'équation *BET* des différents échantillons.

Les résultats rapportés par le **tableau III.2** révèlent que la surface spécifique des Mg-Fenon calciné est **79 m²/g**. D'autre part, la calcination conduit à une augmentation considérable des aires spécifiques. Ce résultat peut être expliqué par le fait que durant l'étape de calcination les solides subissent des phénomènes de déshydroxylation, de déshydratation et de décarboxylation de la structure[43].

Dans le **tableau III.2** sont rassemblées les aires spécifiques déterminées par la méthode BET, la distribution des rayons des pores et le volume total de pores Mg-Fe-CO₃.

Tableau III.2 :Résultat de la BET.

Echantillons	S _{BET} (m ² /g)	Rayon de pore (nm)	V _m (cm ³ /g)
Mg-Fe- non calciné	79	6,04	0,238
Mg-Fe- calciné	100	10,2	0,514

III.1.4 Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ sur les HDL

D'après Brunauer, Deming L., Deming W. et Teller[44], les isothermes d'adsorption physique d'une vapeur sur un solide appartiennent à cinq types principaux numérotés de I à V. Tous nos solides présentent une isotherme du type IV (Figures III.7 et III8). Les isothermes de type IV présentent un palier au voisinage de la saturation.

Le phénomène d'hystérésis d'adsorption-désorption est toujours observé pour ce type d'isotherme. Une classification de boucles d'hystérésis a été proposée par LLEWELLYN, Philip et al[45].

L'isotherme ici possède une hystérésis du type B, essentiellement liée aux pores dits « en fente », c'est à-dire ceux qui sont constitués par la superposition de plaquettes cristallines parallèles entre elles mais séparées par de très petites particules ou des défauts d'empilement.

Les isothermes d'adsorption et désorption de N₂ à 77 K sur nos échantillons sont présentés sur les figures suivantes :

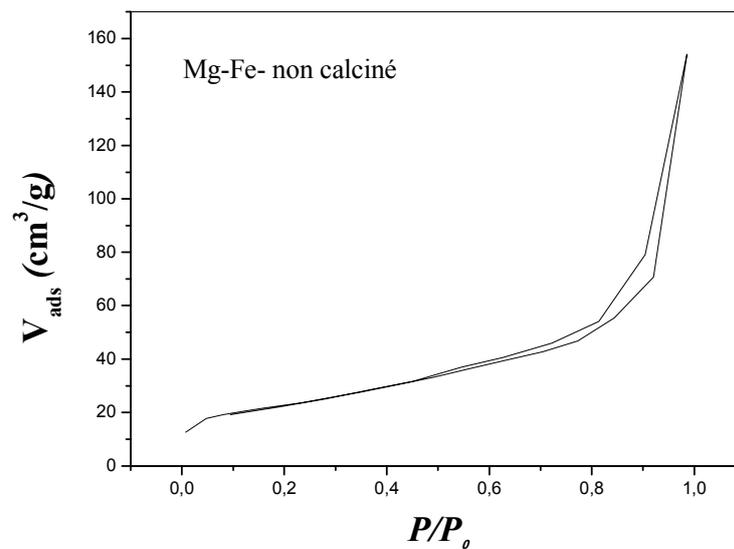


Figure III.7 : Isotherme d'adsorption-désorption du matériau non calciné.

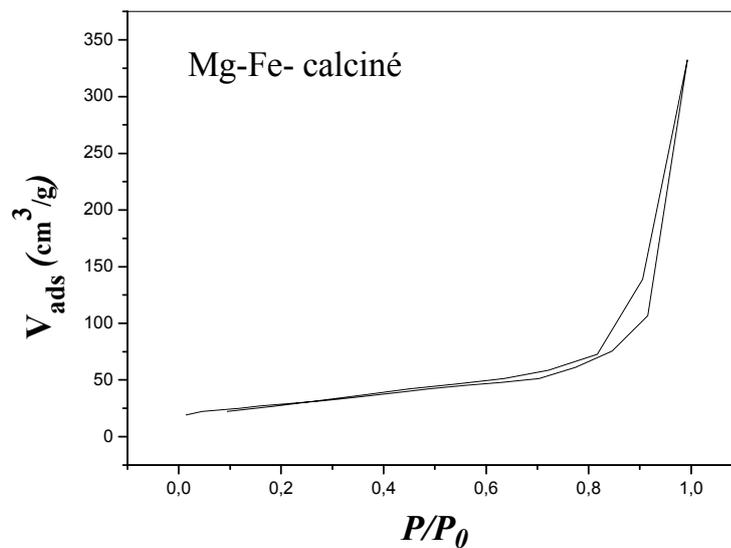


Figure III.8 : Isotherme d'adsorption-désorption du matériau calciné à 500°C.

III.1.5 Point de charge nul pH_{PCN}

Le résultat de point isoélectrique de Mg-Fe-C est présenté sous forme $\Delta pH = (pH_e - pH_i)$ en fonction du pH_i sur la figure III.9. L'intersection de la courbe avec l'axe $(pH_e - pH_i)$ indique la valeur pH_{PCN} .

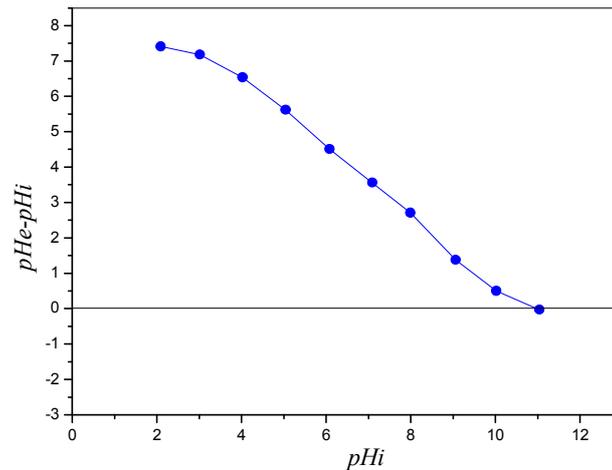


Figure III.9 : Le point isoélectrique de la phase Mg-Fe-CO₃.

Dans cette figure le pH_{PCN} est au environ de 11, ainsi pour des pH supérieurs, la surface est chargée négativement. Alors que, pour des pH inférieurs à 11 la surface est chargée positivement.

III.2 Etude de l'adsorption des acides humiques sur les HDL Mg-Fe

III.2.1 Effet du pH

Dans cet essai, nous avons varié le pH dans les différentes solutions (eau de mer et eau distillée), dans le but d'étudier l'adsorption des acides humiques en milieu acide et basique et d'essayer de connaître le pH idéal pour les deux solutions.

Les figures suivantes représentent la quantité adsorbée (mg) des acides humiques par gramme de HDL-Mg-Fe en fonction de pH des solutions.

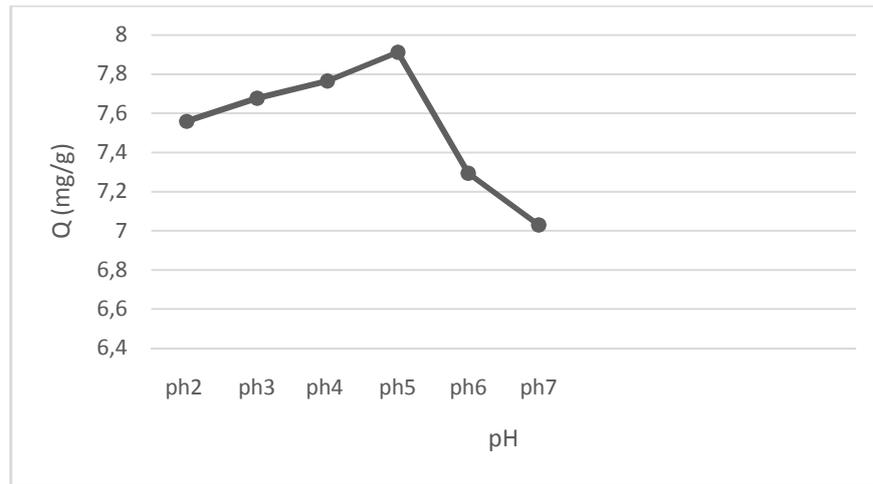


Figure III.10 : Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques dans l'eau de mer.

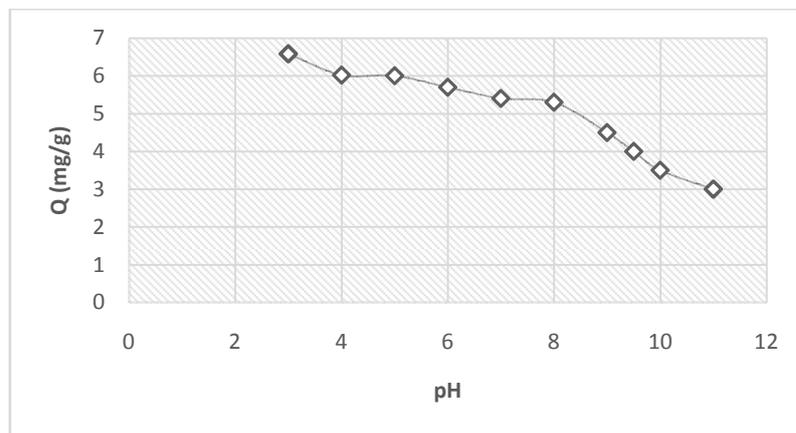


Figure III.11 : Effet du pH sur l'adsorption des acides humiques dans l'eau distillée.

Nous remarquons d'après les figures III.10, III.11 que l'adsorption est favorisée au pH acides plutôt qu'à des pH basiques. Cela peut être interprété comme suit :

Le point de charge nulle de Mg-Fe-HDL est de 11. Ainsi donc pour des valeurs de pH supérieures à 11, la surface des particules de Mg-Fe-HDL se charge négativement. Pour les valeurs de pH inférieures à 11, la surface se charge positivement.

D'autre part, les groupements carboxyliques des acides humiques sont protonés à un pH inférieur au PK_a ($PK_a = 4,75$). Pour des valeurs de pH supérieures au PK_a , les groupements carboxyliques deviennent chargés négativement.

Dans la suite de notre étude, nous nous limitons à examiner uniquement l'influence du pH en milieu acide (pH=3 dans l'eau distillée, et pH=5 dans l'eau de mer). Conditions optimales.

III.2.2 Effet de la masse

Les essais d'adsorption des acides humiques sur le Mg-Fe, sont effectués à une température égale à 25°C, à un pH égal à 3 dans l'eau distillée et pH égale à 5 dans l'eau de mer. Afin de bien mener cette étude plusieurs solutions sont préparées dans des flacons de 20 mL. En variant la masse de l'adsorbant de 10mg jusqu'à 60 mg dans l'eau distillée et des masses de 20mg à 50mg dans l'eau de mer.

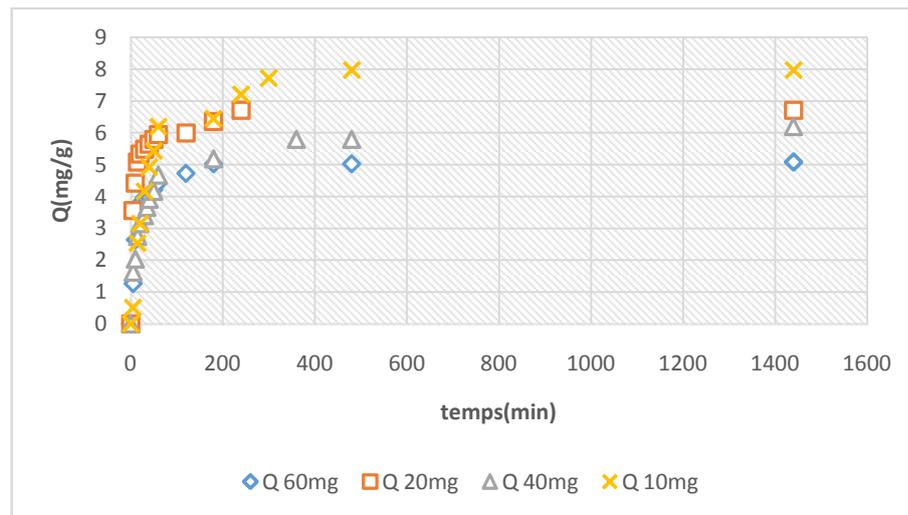


Figure III.12 : Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau distillée en fonction de la masse.

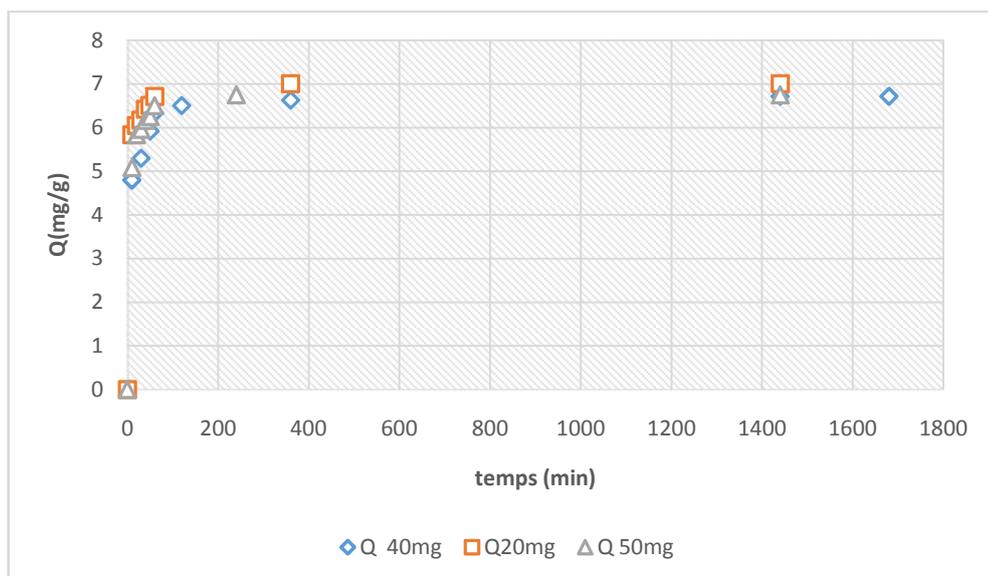


Figure III.13 : Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau de mer en fonction de la masse.

La **figure III.12**, ci-dessusmontre la variation de la quantité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant Mg-Fe. L'analyse de cette dernière, nous révèle que la quantité d'adsorption est faible pour une masse de 50mg. Cette capacité d'adsorption augmente quand la masse de l'adsorbant diminue.

Ce phénomène est donc dû à la grande quantité de l'adsorbant qui réduit l'instauration des sites actifs d'adsorption et le nombre des sites par unité de masse diminue, résultant une faible adsorption pour les grandes quantités de l'adsorbant.

La **figure III.13**, ci-dessus montre la variation de la quantité d'adsorption en fonction de la masse de l'adsorbant Mg-Fe. L'analyse de cette dernière, montre que la quantité d'adsorption ne change pas vraiment avec la variation de la masse.

Ce phénomène peut être expliqué par la saturation des sites actifs, puisque l'eau de mer est une matrice vivante qui contient beaucoup de molécules microscopiques pouvant gêner l'adsorption des acides humiques.

III.2.3 Effet de la concentration initiale

Les essais d'adsorption des acides humiques sur Mg-Fe, sont effectués à une température égale à 25°C, à un pH égale à 3 dans l'eau distillée et pH égale à 5 dans l'eau de mer. Nous avons préparé plusieurs solutions dans des flacons de 20 mL, avec une masse d'adsorbant de 20 mg, en variant la concentration de 10 à 100 mg/L dans l'eau distillée et l'eau de mer.

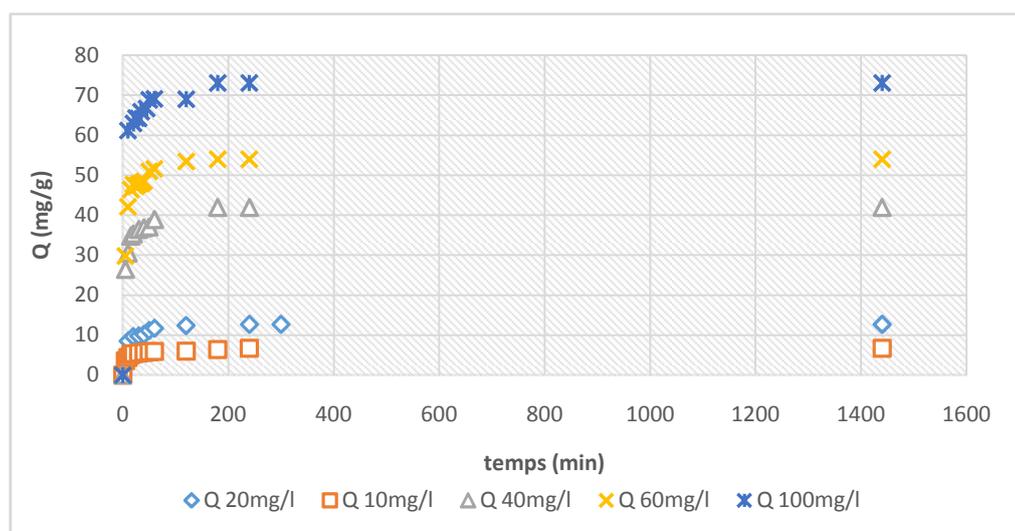


Figure III.14 :Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau distillée en fonction de la concentration.

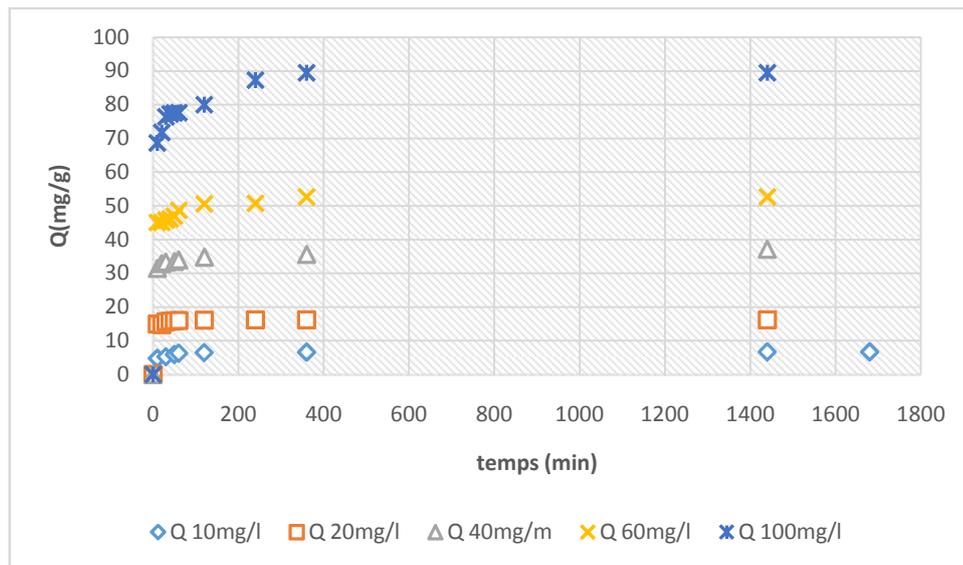


Figure III.15 : Cinétique d'adsorption des acides humiques dans l'eau de mer en fonction de la concentration.

Nous remarquons dans les deux figures précédentes que la quantité d'adsorption augmente alors que les concentrations augmentent. Ainsi, le processus d'adsorption comporte deux paliers bien distincts. Dans le premier, la capacité d'adsorption augmente rapidement et au cours de cette période une grande quantité d'acides humiques est éliminée de la solution à savoir 62 mg/g. Dans le deuxième palier, la capacité devient plus lente et tend vers un état d'équilibre physico-chimique entre la phase liquide et solide. Cet équilibre est régi par une capacité d'adsorption correspond à 73 mg/g.

Ce phénomène est dû probablement à la saturation des sites actifs.

III.2.4 Cinétique d'adsorption

Le pH joue un rôle important sur la cinétique d'adsorption. Cette dernière est particulièrement défavorisée aux pH basiques. L'étude de l'adsorption de l'acide humique dilué dans l'eau distillée et l'eau de mer sur Mg-Fe-HDL est effectuée pour des valeurs de pH comprises entre 3 et 6 dans l'eau distillée, et des valeurs de pH comprises entre 3 et 7 dans l'eau de mer. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH.

Aux pH basiques, il a été montré, dans de nombreuses études, que l'adsorption des composés organiques est défavorisée, parce que le pH de la solution est supérieur au

pH(PCN) donc les sites superficiels X-OH libèrent des protons et la charge est négative donc il y a répulsion.

Les résultats de l'adsorption sont montrés dans les figures suivantes :

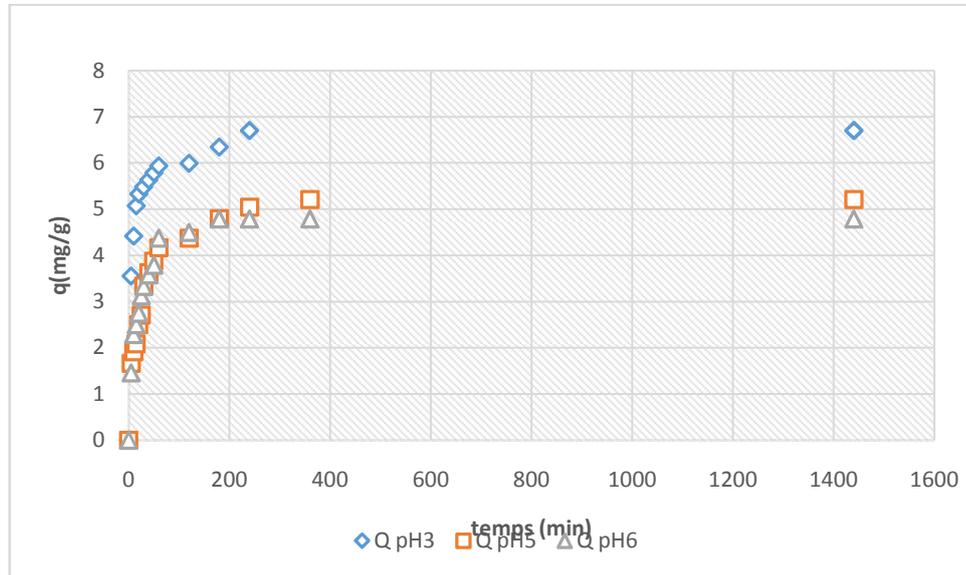


Figure III.16 : Cinétique d'adsorption des acides humiques aux différents pH dans l'eau distillée ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10\text{mg/L}$; $V = 20\text{mL}$; $V_{it} = 450\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

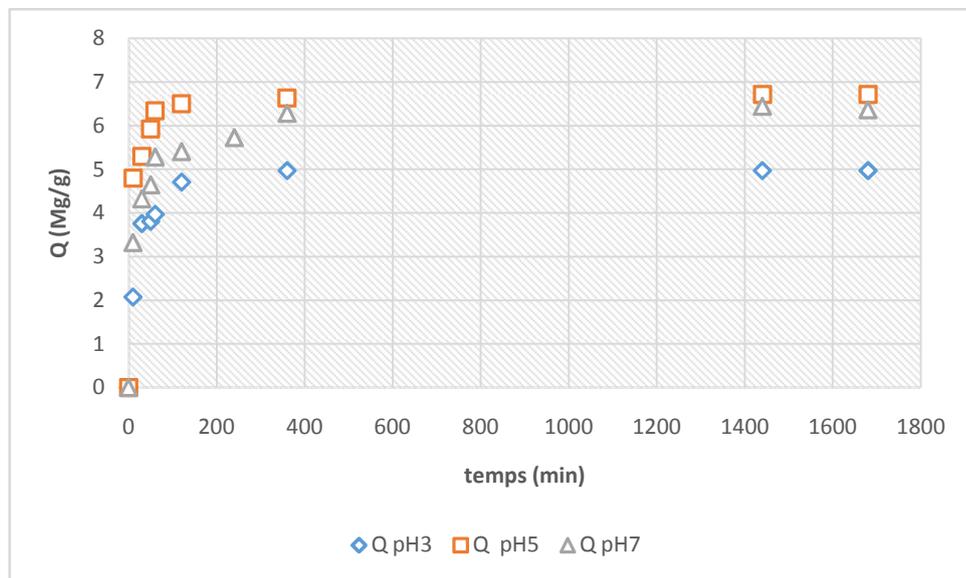


Figure III.17 : Cinétique d'adsorption des acides humiques aux différents pH dans l'eau de mer ($m = 20\text{mg}$; $C_i = 10\text{mg/L}$; $V = 20\text{mL}$; $V_{it} = 450\text{tr/min}$, $T = 25^\circ\text{C}$).

L'examen des résultats montrent que les rendements d'élimination des AH à l'équilibre sont de 60% et 80% dans l'eau distillée et l'eau de mer respectivement obtenus au bout de 300 min.

Les résultats des figures montrent que les quantités adsorbées des acides humiques sur les l'HDL dans les différents types d'eau (distillée et mer) augmentent au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

Dans les deux figures on peut distinguer deux phases :

La première phase est caractérisée par une forte adsorption de l'adsorbat dès les premières minutes de contact adsorbat/HDL. La rapidité de l'adsorption au démarrage peut être interprétée par le fait qu'en début d'adsorption, le nombre de sites actifs disponibles à la surface des HDL est beaucoup plus important que celui des sites restants au-delà d'un certain temps.

La deuxième phase se présente sous forme d'un plateau où l'adsorption des acides humiques est maximale et les cinétiques d'adsorption deviennent très lentes.

Une analyse détaillée nous montre que l'adsorption des acides humiques dans l'eau de mer est différente à celle dans l'eau distillée et cela dans le pH.

Le tableau suivant montre les quantités adsorbées des acides humiques sur les différents pH et différents solvants.

Tableau III.3 :Quantités adsorbées d'acides humiques sur les différents types d'eau et de pH.

Polluant	Acides humiques				
	pH 3	pH 5	pH 6	pH 7	pH 8
Q (mg/g) dans l'eau distillée	6,7	5,02	4,8	5,95	5
Q (mg/g) dans l'eau de mer	4,9	6,7	/	6,36	/

III.2.5 Modélisation des résultats de l'adsorption

III.2.5.1 Modélisation de la cinétique

Pour bien décrire le processus d'adsorption des acides humiques sur les différents supports (eau distillée et l'eau de mer), dans les conditions optimales (pH, concentration, masse et température), les différents modèles suivants sont appliqués :

- Le modèle de pseudo-premier ordre (fit linéaire).
- Le modèle de pseudo-second ordre (fit linéaire).
- Le modèle d'Elovich.

Les résultats des différents modèles sont représentés sur les figures ci-dessous III.18 et III.19. et les différents paramètres déterminés (K , R^2 et $Q_{e,cal}$) sont regroupés dans le tableau III.4.

- Pseudo-premier ordre

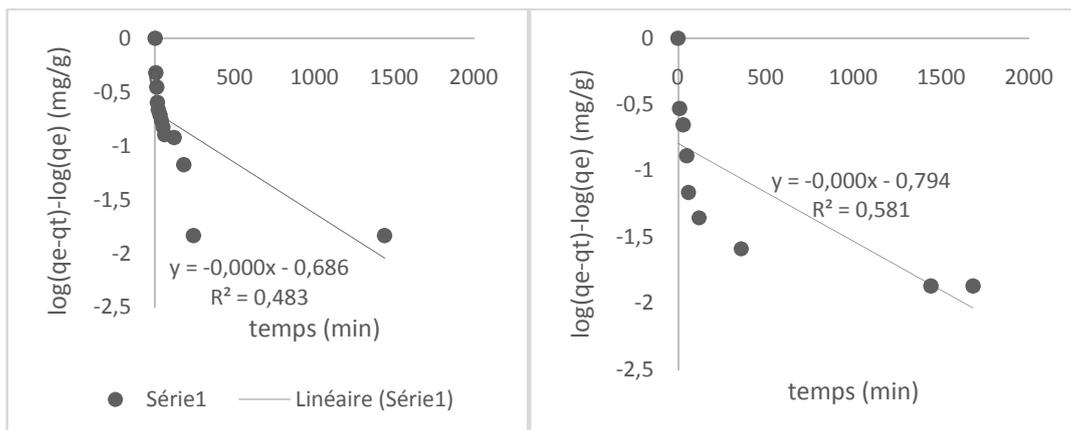


Figure III.18 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=3, T=25°C, m=20mg). Model pseudo 1^{er} ordre fit linéaire (eau distillée).

Figure III.19 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=5, T=25°C, m=20mg). Model pseudo 1^{er} ordre fit linéaire (eau de mer).

- Pseudo second-ordre

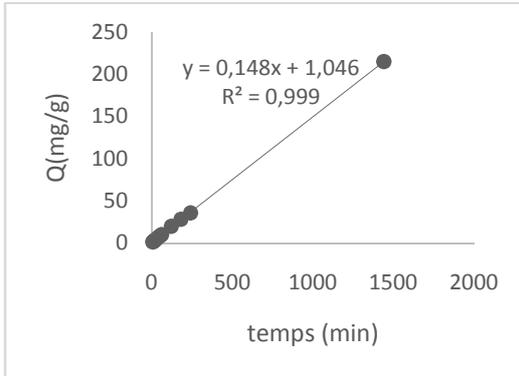


Figure III.20 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=3, T=25°C, m=20mg). Model pseudo second ordre fit linéaire (eau distillée).

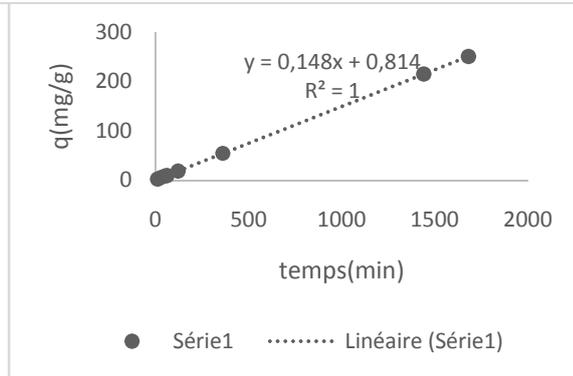


Figure III.21 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=5, T=25°C, m=20mg). Model pseudo second ordre fit linéaire (eau de mer).

Tableau III.4 : Valeurs des coefficients de corrélation des différents modèles.

Support adsorbant	pseudo premier ordre				pseudo second ordre			
	R ²	K ₁ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _{eex} p (mg/g)	R ²	K ₂ (min ⁻¹)	Q _e théo (mg/g)	Q _{eex} p (mg/g)
Mg-Fe (HDL) eau distillée	0,4832	0,00161	6,8	6,7	0,999	0,02010	6,734	6,700
Mg-Fe(HDL) eau de mer	0,5815	0,00161	6,8	6,708	1	0,0270	6,734	6708

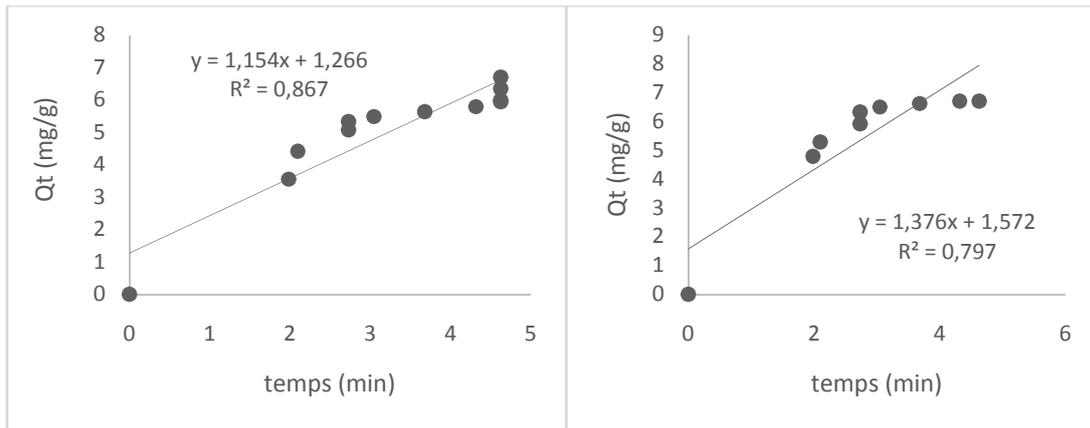


Figure III.22 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=3, T=25°C, m=20mg). Model Elovitch (eau distillée).

Figure III.23 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption des acides humiques à (pH=5, T=25°C, m=20mg). Model Elovitch (eau de mer).

Tableau III.5 : Valeurs des coefficients de corrélation du modèle Elovitch.

Support adsorbant	Model Elovitch		
	R ²	K ₄ (min ⁻¹)	K ₅ (mg/g)
Mg-Fe (HDL) eau distillée	0,8677	3,457	0,866
Mg-Fe(HDL) eau de mer	0,7975	4,313	0,726

Les résultats obtenus ont montré que le modèle cinétique du pseudo-second ordre est mieux adapté pour représenter les résultats de la cinétique expérimentale car le coefficient de corrélation est proche de 1 ($R^2=0.99$). De plus la quantité adsorbée expérimentale des AH est presque la même que la quantité calculée par le modèle.

III.2.6 Isotherme d'adsorption

La figure III.24 ci-dessous montre l'évolution de la quantité adsorbée des AH exprimée en mg par gramme de HDL-Mg-Fe en fonction de la concentration restante de la solution des AH à l'équilibre.

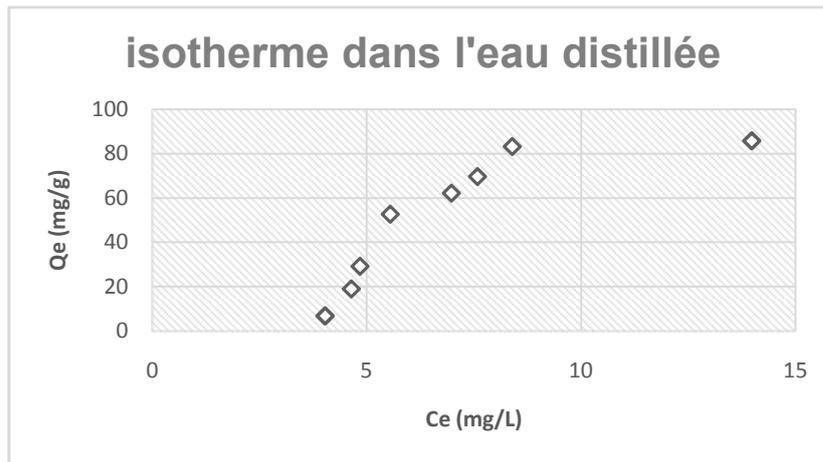


Figure III.24 : isotherme expérimentale d'adsorption dans l'eau distillée

L'examen de la figure III.24 montre qu'au fur et à mesure que la concentration résiduel augmente et la quantité des AH augmente rapidement jusqu'à atteindre un équilibre. Selon la classification de Gyl et all (cette isotherme est de type L).

III.2.6.1 Modèle de Freundlich

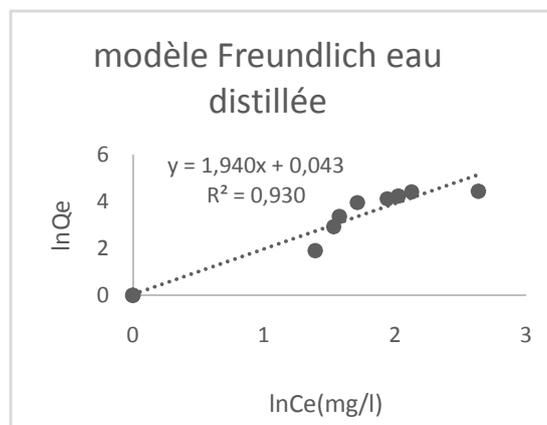


Figure III.25 : Modélisation linéaire par le modèle de Freundlich de l'isotherme d'adsorption des acides humiques.

III.2.6.2 Modèle Langmuir

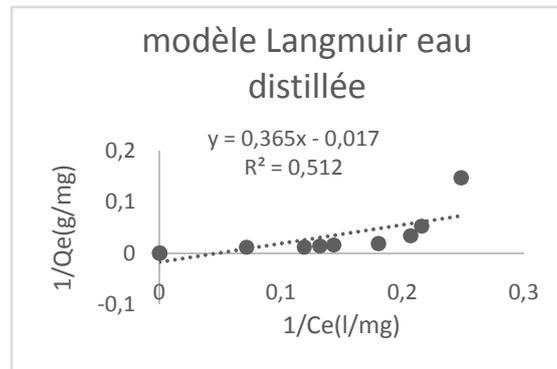


Figure III.26 : Modélisation linéaire par le modèle de Langmuir de l'isotherme d'adsorption des acides humiques.

Tableau III.6 : Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.

Support adsorbant	Freundlich			Langmuir		
	R ²	K _F	1/n	R ²	b (L.mg ⁻¹)	Q _m (mg/g)
Mg-Fe eau distillée	0,9309	1,044146703	1,9401	0,5122	44,90972222	23,14814815

Les résultats de la modélisation de l'isotherme expérimentale sont représentés dans les figures III.25 et III.26. et les paramètres Freundlich et Langmuir sont représentés dans le tableau III.6

Les résultats d'équilibre d'adsorption obtenus sont mieux représentés par le modèle de Freundlich. Car le coefficient de corrélation de Freundlich est supérieur à celui de Langmuir.

III.3 Conclusion

L'étude de l'adsorption des acides humiques par des argiles anioniques Mg-Fe-HDL, est menée en fonction de différents paramètres importants dans la connaissance de l'échange adsorbant-adsorbé.

Les premiers résultats montrent que le (pH, la masse, température et l'agitation) ont une grande influence dans l'adsorption des acides humiques sur les HDLs,

La cinétique a montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des acides humiques. Le modèle de pseudo-second-ordre est mieux adapté pour la modélisation de la cinétique avec un coefficient de corrélation de 0.99 dans l'eau distillée et de 1 dans l'eau de mer.

Pour la modélisation des isothermes, le modèle de Freundlich décrit mieux les isothermes étudiées, révélant une adsorption en multicouche. Les résultats obtenus montrent que les argiles anioniques peuvent adsorber des acides humiques dans les différents types d'eau.

Conclusion et perspectives

Ce travail est dédié à la synthèse et la caractérisation des HDL, afin d'assurer une élimination des acides humiques par adsorption.

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sel Mg^{2+} et de Fe^{3+} et une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode de Youwen et Kok-Hu et al. Ce matériau a été caractérisé par, DRX, BET, IRTF et la détermination du pH_{pzc} , l'IRTF, la DRX et la BET. Il apparaît respectivement que, la distance basale est d'environ 7.54 \AA , la surface spécifique est de l'ordre de $100 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un Mg-Fe à 500°C , un profil qui révèle une déshydroxylation et une déshydratation du Mg-Fe, et un point de charge nul à un $pH=11$.

L'adsorption a été réalisée dans différents supports (l'eau distillée et l'eau de mer) dopé par des acides humiques, sur les HDLs. L'élimination des AH dans une eau distillée atteint un taux de 60%. En revanche un taux de 80% est atteint d'une eau à forte salinité. En effet un environnement ayant une force ionique élevée est favorable à l'adsorption des AH sur Mg-Fe-HDL.

A travers les résultats obtenus de la cinétique d'adsorption, il est à noter que les quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation de la concentration des AH, ainsi le modèle cinétique de pseudo-second ordre est retenu, du fait qu'il décrit au mieux les résultats obtenus.

La modélisation des isothermes suggère le modèle de Freundlich pour décrire au mieux les résultats obtenus.

En perspectives, une étude sur la désorption et la régénération des HDL comme adsorbants s'avère souhaitable.

Références bibliographiques

- [1] J. Ayele, A. Mahi, M. Mazet, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 3 (1990) 425-439.
- [2] A. Vanlieferinghen, D. Lemarchand, A. Laplanche, F. Venien, *Analisis* (1980).
- [3] P. Lafrance, M. Mazet, *Water Research* 19 (1985) 1059-1064.
- [4] B. Grégoire, *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*, Université de Lorraine, 2012.
- [5] A. Aicha, *Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application catalytique*, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, 2010.
- [6] R. Buscail, A.E. Foudil-Bouras, H. Pauc, *Oceanologica acta* 22 (1999) 303-317.
- [7] S. Pétinay, C. Chataigner, O. Basuyaux, *Comptes Rendus Biologies* 332 (2009) 1104-1114.
- [8] X. Peng, Z. Luan, H. Zhang, *Chemosphere* 63 (2006) 300-306.
- [9] G. Zhang, T. Wu, Y. Li, X. Huang, Y. Wang, G. Wang, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 306-313.
- [10] M.S. Gasser, H.T. Mohsen, H.F. Aly, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 331 (2008) 195-201.
- [11] P.S. Braterman, *LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS ANION-AND CATION-EXCHANGING MATERIALS*, UNIVERSITY OF NORTH TEXAS, 2007.
- [12] W. Treadwell, E. Bernasconi, *Helvetica Chimica Acta* 13 (1930) 500-509.
- [13] W. Feitknecht, M. Gerber, *Helvetica Chimica Acta* 25 (1942) 131-137.
- [14] S.A.A. Moaty, A.A. Farghali, M. Moussa, R. Khaled, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71 (2017) 441-453.
- [15] S. Wan, S. Wang, Y. Li, B. Gao, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 47 (2017) 246-253.
- [16] G. Ross, H. Kodama, *American Mineralogist* 52 (1967) 1036-&.
- [17] V.R. Constantino, T.J. Pinnavaia, *Inorganic Chemistry* 34 (1995) 883-892.
- [18] S. Prasanna, P.V. Kamath, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 6315-6320.
- [19] H. Roussel, *ORDRE CATIONIQUE DANS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES ET ETUDE DE LA FORMATION DE LA PHASE[Zn-Cr-Cl]*, 1999.
- [20] M.-A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, R. Trujillano, W. Kagunya, W. Jones, *Inorganic chemistry* 33 (1994) 2592-2599.
- [21] A. Clearfield, *Chemical Reviews* 88 (1988) 125-148.
- [22] S. Miyata, *Clays Clay Miner* 31 (1983) 305-311.
- [23] E.D. Dimotakis, T.J. Pinnavaia, *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 2393-2394.
- [24] N. Lazaridis, *Water, Air, and Soil Pollution* 146 (2003) 127-139.
- [25] J. Moneyron, A. De Roy, J. Besse, *Solid State Ionics* 46 (1991) 175-181.
- [26] K. Itaya, H.C. Chang, I. Uchida, *Inorganic Chemistry* 26 (1987) 624-626.
- [27] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *Journal of pharmaceutical sciences* 81 (1992) 1139-1140.
- [28] S. Azizian, *Journal of colloid and Interface Science* 276 (2004) 47-52.
- [29] Y.-S. Ho, G. McKay, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [30] L. Lv, J. He, M. Wei, D. Evans, X. Duan, *Water Research* 40 (2006) 735-743.
- [31] A. Ahmad, S. Sumathi, B. Hameed, *Water research* 39 (2005) 2483-2494.
- [32] B. Hameed, M. El-Khaiary, *Journal of hazardous materials* 154 (2008) 237-244.
- [33] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Cebedoc, 1996.
- [34] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 907-912.
- [35] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, *Water research* 42 (2008) 1343-1368.
- [36] F. Zermane, M. Naceur, B. Cheknane, N.A. Messaoudene, *Desalination* 179 (2005) 375-380.
- [37] O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza Filho, J.A. de Paiva, J. Mendes Filho, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3058-3069.
- [38] J. Das, D. Das, G. Dash, K. Parida, *Journal of colloid and interface science* 251 (2002) 26-32.

- [39] A.d. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. Besse, M. Occelli, H. Robson, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry* 2 (1992) 108.
- [40] J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2507-2514.
- [41] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, J. Li, *Solid State Sciences* 11 (2009) 376-381.
- [42] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis today* 11 (1991) 173-301.
- [43] A. Vaccari, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [44] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical society* 62 (1940) 1723-1732.
- [45] P. LLEWELLYN, J. ROUQUEROL, L. LUCIANI, R. DENOYEL, F. ROUQUEROL, *Texture des Materiaux Pulverulents ou Poreux*, Ed. Techniques Ingénieur, 2003.

Liste des tableaux

Numéro du tableau	Titre du tableau
Tableau II.1	Produits utilisé.
Tableau III.1	Distances réticulaires (003), (110) et les paramètres de maille c et a correspondants des échantillons.
Tableau III.2	Résultat de la BET.
Tableau III.3	Quantités adsorbée d'acides humiques sur les différents types d'eau et de pH.
Tableau III.4	Valeurs des coefficients de corrélation des différentes modèles.
Tableau III.5	Valeurs des coefficients de corrélation du model Elovitch.
Tableau III.6	Valeurs des coefficients de corrélation et les paramètres des modèles étudiés.

Conclusion et perspectives

Ce travail est dédié à la synthèse et la caractérisation des HDL, afin d'assurer une élimination des acides humiques par adsorption.

La synthèse des hydroxydes doubles lamellaires a été réalisée par la coprécipitation d'une solution de sel Mg^{2+} et de Fe^{3+} et une solution basique de NaOH et de Na_2CO_3 selon la méthode de Youwen et Kok-Hu et all. Ce matériau a été caractérisé par, DRX, BET, IRTF et la détermination du pH_{pzc} , l'IRTF, la DRX et la BET. Il apparaît respectivement que, la distance basale est d'environ 7.54Å, la surface spécifique est de l'ordre de 100m²/g pour un Mg-Fe à 500°C, un profil qui révèle une déshydroxylation et une déshydratation du Mg-Fe, et un point de charge nul à un pH=11.

L'adsorption a été réalisée dans différents supports (l'eau distillée et l'eau de mer) dopé par des acides humiques, sur les HDLs. L'élimination des AH dans une eau distillée atteint un taux de 60%. En revanche un taux de 80% est atteint d'une eau à forte salinité. En effet un environnement ayant une force ionique élevée est favorable à l'adsorption des AH sur Mg-Fe-HDL.

A travers les résultats obtenus de la cinétique d'adsorption, il est à noter que les quantités adsorbées augmentent avec l'augmentation de la concentration des AH, ainsi le modèle cinétique de pseudo-second ordre est retenu, du fait qu'il décrit au mieux les résultats obtenus.

La modélisation des isothermes suggère le modèle de Freundlich pour décrire au mieux les résultats obtenus.

En perspectives, une étude sur la désorption et la régénération des HDL comme adsorbants s'avère souhaitable.

Références bibliographiques

- [1] J. Ayele, A. Mahi, M. Mazet, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science* 3 (1990) 425-439.
- [2] A. Vanlieferinghen, D. Lemarchand, A. Laplanche, F. Venien, *Analisis* (1980).
- [3] P. Lafrance, M. Mazet, *Water Research* 19 (1985) 1059-1064.
- [4] B. Grégoire, *Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire*, Université de Lorraine, 2012.
- [5] A. Aicha, *Synthèse et caractérisation des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et application catalytique*, Université Mohamed Boudiaf des sciences et de la technologie d'Oran, 2010.
- [6] R. Buscail, A.E. Foudil-Bouras, H. Pauc, *Oceanologica acta* 22 (1999) 303-317.
- [7] S. Pétinay, C. Chataigner, O. Basuyaux, *Comptes Rendus Biologies* 332 (2009) 1104-1114.
- [8] X. Peng, Z. Luan, H. Zhang, *Chemosphere* 63 (2006) 300-306.
- [9] G. Zhang, T. Wu, Y. Li, X. Huang, Y. Wang, G. Wang, *Chemical Engineering Journal* 191 (2012) 306-313.
- [10] M.S. Gasser, H.T. Mohsen, H.F. Aly, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 331 (2008) 195-201.
- [11] P.S. Braterman, *LAYERED DOUBLE HYDROXIDES AS ANION-AND CATION-EXCHANGING MATERIALS*, UNIVERSITY OF NORTH TEXAS, 2007.
- [12] W. Treadewell, E. Bernasconi, *Helvetica Chimica Acta* 13 (1930) 500-509.
- [13] W. Feitknecht, M. Gerber, *Helvetica Chimica Acta* 25 (1942) 131-137.
- [14] S.A.A. Moaty, A.A. Farghali, M. Moussa, R. Khaled, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 71 (2017) 441-453.
- [15] S. Wan, S. Wang, Y. Li, B. Gao, *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 47 (2017) 246-253.
- [16] G. Ross, H. Kodama, *American Mineralogist* 52 (1967) 1036-&.
- [17] V.R. Constantino, T.J. Pinnavaia, *Inorganic Chemistry* 34 (1995) 883-892.
- [18] S. Prasanna, P.V. Kamath, *Industrial & Engineering Chemistry Research* 48 (2009) 6315-6320.
- [19] H. Roussel, *ORDRE CATIONIQUE DANS DES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES ET ETUDE DE LA FORMATION DE LA PHASE [Zn-Cr-Cl]*, 1999.

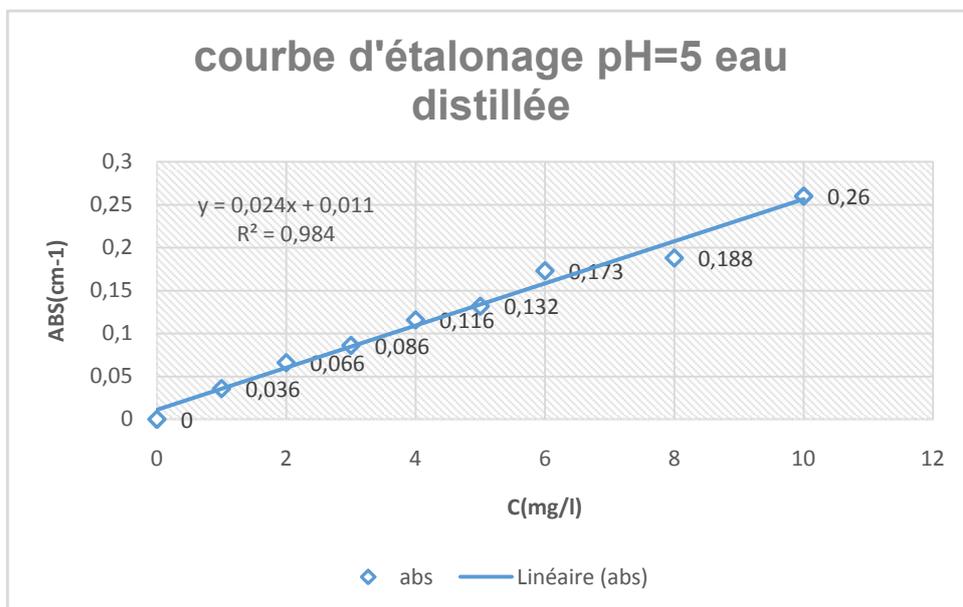
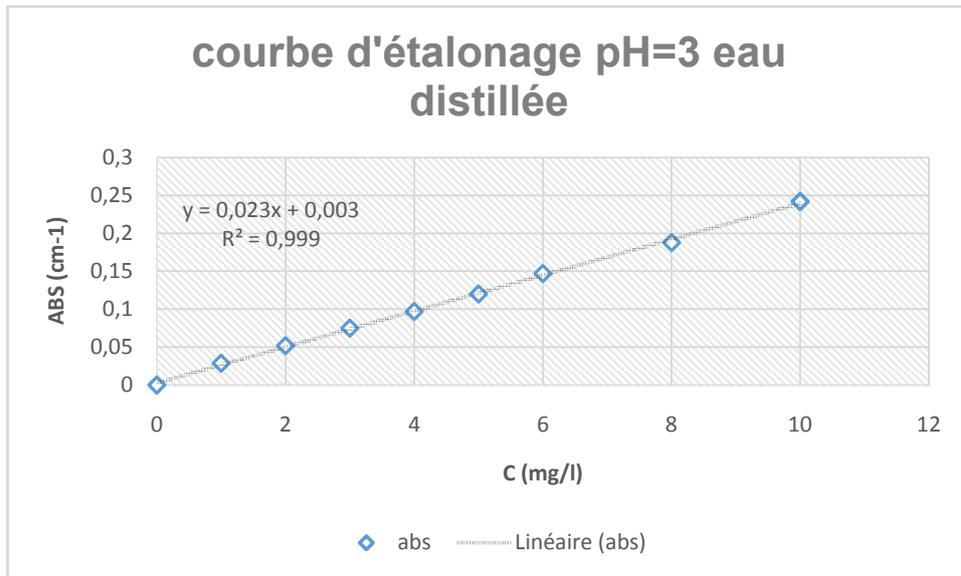
- [20] M.-A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, R. Trujillano, W. Kagunya, W. Jones, *Inorganic Chemistry* 33 (1994) 2592-2599.
- [21] A. Clearfield, *Chemical Reviews* 88 (1988) 125-148.
- [22] S. Miyata, *Clays Clay Miner* 31 (1983) 305-311.
- [23] E.D. Dimotakis, T.J. Pinnavaia, *Inorganic Chemistry* 29 (1990) 2393-2394.
- [24] N. Lazaridis, *Water, Air, and Soil Pollution* 146 (2003) 127-139.
- [25] J. Moneyron, A. De Roy, J. Besse, *Solid State Ionics* 46 (1991) 175-181.
- [26] K. Itaya, H.C. Chang, I. Uchida, *Inorganic Chemistry* 26 (1987) 624-626.
- [27] A. Ookubo, K. Ooi, H. Hayashi, *Journal of pharmaceutical sciences* 81 (1992) 1139-1140.
- [28] Y. You, H. Zhao, G.F. Vance, *Journal of Materials Chemistry* 12 (2002) 907-912.
- [29] K.-H. Goh, T.-T. Lim, Z. Dong, *Water research* 42 (2008) 1343-1368.
- [30] F. Zermane, M. Naceur, B. Cheknane, N.A. Messaoudene, *Desalination* 179 (2005) 375-380.
- [31] S. Azizian, *Journal of colloid and Interface Science* 276 (2004) 47-52.
- [32] Y.-S. Ho, G. McKay, *Process biochemistry* 34 (1999) 451-465.
- [33] L. Lv, J. He, M. Wei, D. Evans, X. Duan, *Water Research* 40 (2006) 735-743.
- [34] A. Ahmad, S. Sumathi, B. Hameed, *Water research* 39 (2005) 2483-2494.
- [35] B. Hameed, M. El-Khaiary, *Journal of hazardous materials* 154 (2008) 237-244.
- [36] W.J. Masschelein, *Processus unitaires du traitement de l'eau potable*, Cebedoc, 1996.
- [37] O.P. Ferreira, O.L. Alves, D.X. Gouveia, A.G. Souza Filho, J.A. de Paiva, J. Mendes Filho, *Journal of Solid State Chemistry* 177 (2004) 3058-3069.
- [38] J. Das, D. Das, G. Dash, K. Parida, *Journal of colloid and interface science* 251 (2002) 26-32.
- [39] A.d. Roy, C. Forano, K. El Malki, J. Besse, M. Occelli, H. Robson, *Anionic Clays: Trends in Pillaring Chemistry* 2 (1992) 108.
- [40] J.M. Fernández, M.A. Ulibarri, F.M. Labajos, V. Rives, *Journal of Materials Chemistry* 8 (1998) 2507-2514.
- [41] X. Yu, J. Wang, M. Zhang, P. Yang, L. Yang, D. Cao, J. Li, *Solid State Sciences* 11 (2009) 376-381.
- [42] F. Cavani, F. Trifirò, A. Vaccari, *Catalysis today* 11 (1991) 173-301.
- [43] A. Vaccari, *Catalysis Today* 41 (1998) 53-71.
- [44] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E. Teller, *Journal of the American Chemical society* 62 (1940) 1723-1732.

- [45] P. LLEWELLYN, J. ROUQUEROL, L. LUCIANI, R. DENOYEL, F. ROUQUEROL, Texture des Matériaux Pulvérulents ou Poreux, Ed. Techniques Ingénieur, 2003.
- [46] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), INPT, 2007.

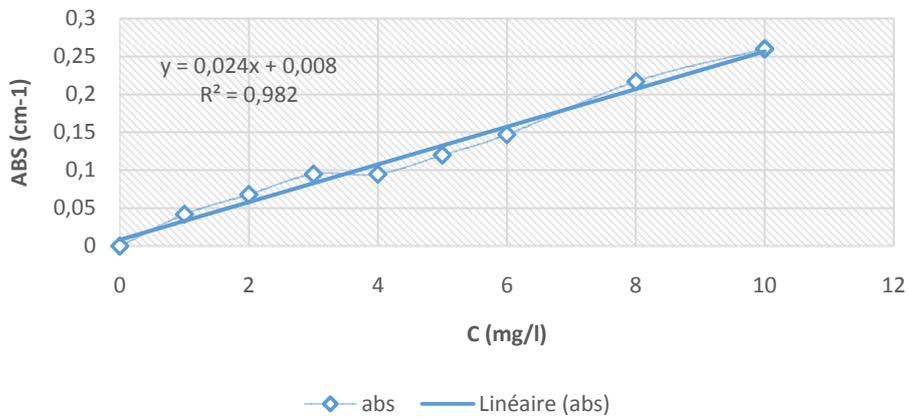
Annexe

Courbes d'étalonnages de l'eau distillée et de l'eau de mer

- Courbe d'étalonnage eau distillée

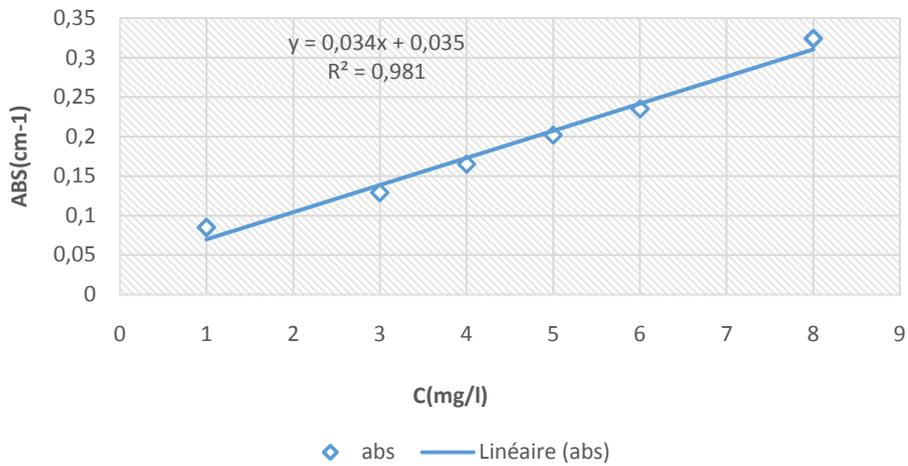


courbe d'étalonnage pH=6 eau distillée

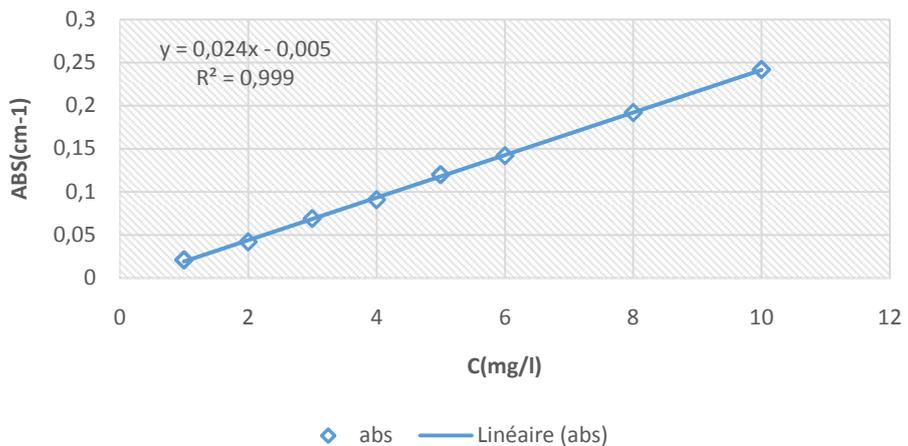


- Courbes d'étalonnages eau de mer

courbe d'étalonnage pH=3 eau de mer



courge d'alongage pH=5 eau de mer



courbe d'étalonnage pH=7 eau de mer

