

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieure et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene
Faculté de Chimie



Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister
En CHIMIE
Spécialité : Chimie Physique et Théorique
par : **M. NEDJAH Sif eddine**

Sujet

**SYNTHÈSE ET CARACTÉRISATION DES
HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES (HDL_s)
APPLICATION AU TRAITEMENT DES EAUX**

Soutenu publiquement, le 28/05/2012. Devant le jury composé de :

M. M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Président
Mme. Z. MERZOUGUI	Maitre de conférence /A, à l'USTHB	Directrice de mémoire
M. A. KHLIFI	Maitre de conférence /A, à l'USTHB	Examineur
Melle. A. BENADDA	Maitre de conférence /A, à l'USTHB	Examinatrice

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé dans le Laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement, de la faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène d'Alger, dirigé par le maître de conférences A Madame MERZOUGUI Zoulikha

Qu'il me soit permis de remercier très sincèrement Madame Z.MERZOUGUI et de lui présenter l'expression de ma profonde reconnaissance pour l'aide scientifique, les conseils et les encouragements qu'elle m'a prodigué ainsi que la confiance qu'elle a bien voulu m'accorder en me proposant ce sujet.

Que Mme et Mr ADDOUN Professeurs à l'USTHB, trouvent ici le témoignage de mon grand respect, pour m'avoir accueilli au Laboratoire de physico-chimie des matériaux et application à l'environnement de la faculté de chimie.

Je tiens à adresser mes sincères remerciements à monsieur TRARI Mohammed, Professeur à L'USTHB, qui me fait l'honneur de présider le Jury de ce Mémoire. Ainsi que : Mademoiselle A.BENADDA maître de conférences à l'U.S.T.H.B. et monsieur A.KHELIFI, maître de Conférences à l'USTHB d'avoir accepté de participer au jury

Je remercie les personnes qui m'ont aidé de près ou de loin, particulièrement M^r CHIRIFI Kamel, M^r HAMADO Abd nour, M^r AZOUDJ Yassine et M^r GARIB

Que mes collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour leur collaboration

Je voudrais enfin remercier mes parents, mes sœurs, mes frères et mes ami(e)s de leur affection et leur soutien sans lesquels je ne serai arrivée au terme de ce travail.

SOMMAIRE

Introduction générale

1. Historique	1
2. Introduction générale	2
Références bibliographiques	3

CHAPITRE I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

1. Introduction	4
2. Propriétés structurales des HDLs	4
2.1. Structure	4
2.2. Nature des cations M(II) et M(III)	6
2.3 Nature de l'anion de compensation	7
2.4 Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire	9
2.5. Le feuillet	10
2.6. L'espace interfoliaire	11
3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires	12
3-1. Les mécanismes	13
3-2. Méthodes de synthèse et applications	14
3-2.1. Les voies directes	14
a. La coprécipitation à pH constant	14
b. Méthode « sel+oxyde »	15
c. Méthode de Sol gel	15
3-2.2. Les voies indirectes	16
a. Echange anionique	16
b. Phénomène de Reconstruction	16
c. Traitement hydrothermal	16
c.1. Synthèse hydrothermale	16
c.2. Recristallisation hydrothermale	16
4. Applications	17
4. a. Précurseurs en catalyse	17
4. b. Applications environnementales	18
4. c. Applications médicales	19
4. d. Autres applications	19
Références bibliographiques	20

CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption

1. Définition de l'adsorption	23
2. Différents type d'adsorption	23
2-1. Adsorption physique	23
2-2. Adsorption chimique	24
2-3. Adsorption statique	25
2-4. Adsorption dynamique	25
3. Etat des couches adsorbées	25
3-1. Nature de l'adsorbat	26
3-2. Nature de l'adsorbant	26
3-3. Nature du solvant	26
3-4. La concentration	26
3-5. Les facteurs physiques	27
4. Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux	27
4-1. Définition	27
4-2. Classification de H. GILES et al	27
4-3. Modélisation des isothermes d'adsorption cas de l'adsorption d'un soluté unique	28
4-3-1. Modèle de Langmuir	28
4-3-2. Modèle de Freundlich	30
5. Equilibre d'adsorption gaz solide	30
5-1. Les volumétries d'adsorption de gaz	30
5-1-1. Présentation d'une isotherme d'adsorption	31
5-1-2. Surface spécifique	32
5-2. Différents types d'isothermes d'adsorption dans un équilibre d'adsorption gaz solide	34
5-2.1. Isotherme de type I	35
5-2.2. Isotherme de type II	35
5-2.3. Isotherme de type III	35
5-2.4. Isotherme de type IV	35
5-2.5. Isotherme de type V	35
5-2.6. Isotherme de type VI	35
6. Cinétique d'absorption	36
Références bibliographiques	37

Sommaire

CHAPITRE III : Pollution des produits organiques et inorganiques

1. Introduction	38
2. Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)	38
2-1. Historique et utilisation	38
2-2. Propriétés physiques et chimiques	39
2-2-1. Propriétés physiques	39
2-2-2. Propriétés chimiques	
2-4. Toxicité sur l'homme	39
2-3. Effet sur l'environnement	40
4. phénol (C_6H_6O)	40
4-1. Historique et utilisation	40
4-2. Propriétés physiques et chimiques	41
2-2-1. Propriétés physiques	41
2-2-2. Propriétés chimiques	41
4-4. Toxicité sur l'homme	41
4-3. Effet sur l'environnement	42
3. Hydrogène phtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$)	42
2-1. Historique et utilisation	42
2-2. Propriétés physiques et chimiques	42
2-2-1. Propriétés physiques	42
2-2-2. Propriétés chimiques	43
2-4. Toxicité sur l'homme	43
2-3. Effet sur l'environnement	43
Références bibliographiques	44

CHAPITRE IV : Méthodes et techniques expérimentales

1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation à pH Constant	45
2. Caractérisations structurales et texturales du matériau HDLs	46
2-1. Spectroscopie infrarouge	46
2-2. Diffraction des rayons X (DRX)	47
2-3. Surface spécifique	47
3. Méthodes d'étude de la rétention à l'interface solide liquide	48
3-1. Tracé des isothermes d'adsorption par la méthode des restes	48
3-2. Spectroscopie d'absorption UV	48
Références bibliographiques	49

Sommaire

CHAPITRE V : Résultats et discussions

1. Caractérisation structurale et texturale du matériau HDL	50
1.1 Caractérisation du matériau HDL par DRX	50
1.2. Caractérisation du matériau HDL par spectroscopie Infrarouge (IR)	52
1.3. Surface spécifique	54
2. Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques en réacteurs discontinus	55
2.1. Les courbes d'étalonnages	55
2-2. Etude cinétique	56
2.3. Isothermes d'adsorption de composés organiques et inorganiques sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)	58
2.3.1. Isothermes d'adsorption du bichromate de potassium	59
2.3.2. Isothermes d'adsorption de l' Hydrogène phtalate de potassium	61
2.3.3. Isothermes d'adsorption du phénol	63
Influence du pH sur l'adsorption du phénol par les phases [Mg ₂ AlNO ₃] et [Mg ₃ AlNO ₃]	63
2.3.4. Influence de l'anion de l'espace interfoliaire sur la capacité d'adsorption ou d'échange des hydroxydes doubles lamellaires	65
Références bibliographiques	69

Conclusion générale

70

1. Historique

Les matériaux type-hydrotalcites (ou hydroxydes doubles lamellaires, HDL) appartiennent à une large classe de composés lamellaires inorganiques à caractère basique avec une forte capacité à l'insertion d'anions. Découverts en Suède au milieu du XIX^{ème} siècle, ils doivent leur nom au fait qu'une fois broyés ils ressemblent à du talc.

En 1915, E. Manasse (professeur de minéralogie à l'Université de Florence) proposa la première formule pour le composé hydrotalcite naturel. Cette formule $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ est la première à mettre clairement en évidence l'importance de la présence d'ions carbonates dans la structure [1].

La composition des hydrotalcites résulte donc d'un mélange d'hydroxycarbonates d'aluminium et de magnésium et se trouvent dans le milieu naturel, sous forme de feuillets déformés ou de masse fibreuse. Une structure identique à celle des hydrotalcites, appelée pyroaurite, car elle a l'aspect de l'or une fois chauffée, mais composée d'hydrocarbonates de magnésium et de fer, a été découverte à la même période. S'appuyant sur une étude réalisée en 1930 sur la base d'expérimentations de diffraction des rayons X, Aminoff et Broomè, montrèrent l'existence de deux polytypes d'hydrotalcite [2], le premier de symétrie rhomboédrique (3R) appelé "hydrotalcite", le second de symétrie hexagonale (2H) appelé "manasseite" en l'honneur de E. Manasse.

La synthèse de composés de type hydrotalcite fut réalisée, pour la première fois, dès 1942 par Feitknecht [3,4]. Il appela ces composés "doppelschichtstrukturen" (structures doubles couches) encore appelés hydroxydes doubles lamellaires (HDL), considérant l'empilement simple de feuillets de brucite $Mg(OH)_2$ et de feuillets $Al(OH)_3$.

Cette structure simple fut démentie dans les années 60 par Allmann et Taylor [5,6] qui se sont appuyés sur une analyse cristallographique d'un monocristal. Ils conclurent que les deux cations (Mg^{2+} et Al^{3+}) étaient situés sur la même couche et montrèrent la présence d'ions carbonates et de l'eau dans le domaine interlamellaire.

Un long délai s'est écoulé entre la découverte des composés hydrotalcites et la publication de leur structure. Ceci est dû à leur caractère non stoechiométrique et à la difficulté de former un monocristal adapté à des analyses de diffractions des rayons X. En effet, les derniers travaux publiés par Allmann et Taylor étaient essentiellement consacrés à la structure pyroaurite (pour laquelle des monocristaux étaient disponibles). Les hydrotalcites ont été, quant à elles, étudiées bien plus tard.

Ce n'est qu'au début des années 70 que les premières applications dans des domaines tels que la catalyse ou l'échange d'ions ont été proposées pour les composés hydrotalcites.

Les hydrotalcites appartiennent à la famille des argiles anioniques qui sont moins représentées dans la nature que les argiles cationiques. Cependant, les

composés de type hydrotalcite ont trouvé de nombreuses applications comme catalyseurs (hydrogénation, polymérisation), échangeurs d'ions, absorbants, retardateurs de flamme, antiacides, antipeptines, tamis moléculaires ou stabilisateurs en pharmacologie [7,16].

2. INTRODUCTION

Les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) sont des minéraux lamellaires dont la charge structurale est portée par des feuillets plans, cette charge étant compensée par des « contre-ions » placés entre les feuillets. Contrairement aux argiles cationiques (montmorillonites, saponites, ect...), aux silices lamellaires (magadiite, kenyaite), la charge portée par le feuillet est positive et est compensée par un anion hydraté. Pour cette raison, ces minéraux sont aussi appelés argiles anioniques. On peut citer quelques polytypes minéraux : Hydrotalcite (à base Mg-Al) qui font l'objet dans cette partie de notre travail, Pyroaurite (à base Mg-Fe), Takovite (à base Ni-Al),...

Les HDL sont très facilement synthétisables en laboratoire, et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités.

Les hydroxydes doubles lamellaires ont fait l'objet d'un vif d'intérêt depuis quelques années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [17,18] ou d'échange anionique [19]. Ces composés lamellaires bidimensionnels présentent une grande anisotropie de leurs liaisons chimiques, fortes au sein des feuillets hydroxylés, faibles pour la cohésion des feuillets entre eux. Cette caractéristique permet d'intercaler une grande variété d'anions, tant inorganiques qu'organiques ainsi que biologiques permettant de modifier la réactivité du matériau. En plus de leurs utilisations comme support en catalyse [20,21], adsorbants [22,23], échangeurs d'anions [24,25] et d'autres applications médicales [26], récemment un nouveau débouché pour l'encapsulation par intercalation des protéines [27].

Ce travail sera réparti en plusieurs étapes qui sont :

- Synthèse par coprécipitation à pH constant des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) à base de Mg-AL.
- Caractérisation des matériaux obtenus par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge (IR).
- Etude de l'adsorption du bichromate de potassium, du phénol et de l'hydrogéné phtalate de potassium sur les différents HDLs en solution aqueuse en réacteurs discontinus (effet de la charge du feuillet, effet de l'anion de l'espace interfoliaire).

Références bibliographiques

- [1] E. Manasse, Atti. Soc. Toscana Sc. Nat., Proc. Verb., 24 (1915) 92.
- [2] G. Aminoff and B. Broomè, Kungl. Sven. Vetensk. Handl. 9, 3, n°.5 (1930) 23.
- [3] W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 131.
- [4] W. Feitknecht, Helv. Chim. Acta, 25 (1942) 555.
- [5] R. Allmann, Acta Cryst., B24 (1968) 972.
- [6] H.F.W. Taylor, Miner. Mag., 37 (1969) 338.
- [7] F. J. Bröcker, L. Kainer, German Patent 2,024,282 (1970), to BASF Ag, and UK Patent 1,342,020 (1971), To BASF AG.
- [8] T. Nakatsuka, H. Kawasaki, S. Yamashita, S. Kohjiya, Bull. Chem. Soc. Japan 52 (1979) 2449.
- [9] S. Kohjiya, T. Sato, T. Nakayama, S. Yamashita, Makromol. Chem. Rapid Commun. 2 (1981) 231.
- [10] W. T. Reichle, Chemtech, 16 (1986) 58.
- [11] M. Chanakya, US Patent 4, 656, (1987) 156.
- [12] B. J. Sutker, in W. Gerhartz, Y. S. Yamamoto, B. Elvers, J. F. Rounsaville, G. Schulz (Editors), Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH, Weinheim (D), A11 (1987), 123.
- [13] S. Miyata, US Patent 4, 514, (1985) 389.
- [14] J. Pawlacz, Z. Kokot, A. Rafinska, Acta Pol. Pharm. 42 (1985) 153.
- [15] S. Miyata and T. Kumura, Chem. Letters, (1973) 843.
- [16] M. Ueno, H. Kubota, US Patent 4, 666, (1987) 919.
- [17] C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, J. Power Sources, 36 (1991) 497.
- [18] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 713.
- [19] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.-P. Besse, J. Mater. Chem., 10(2000) 1007.
- [20] H. Schaper, J.J. Berg-Slot, W.H.J. Stork, Appl. Catal. 54 (1989) 79.
- [21] L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Tournoux, J.B. Valim, W. Jones, New J. Chem. 16 (1992) 71.
- [22] P.C. Pavan, G.D. Gomes, J.B. Valim, Microporous Mesoporous Mater. 21 (1998) 659.
- [23] P.C. Pavan, E.L. Crepaldi, G.D. Gomes, J.B. Valim, Colloids Surf., A. Physicochem. Eng. Asp. 154 (1999) 399.
- [24] S. Miyata, T. Kumura, Chem. Lett. (1973) 843.
- [25] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Inorg. Chem 29 (1990) 5201.
- [26] A. Schmassmann, A. Tarnawski, B. Flogerzi, M. Sanner, L. Varga, F. Halter, Eur. J. Gastroenterol. Hepatol. 5 (1993) 111.
- [27] A.I. Khan, D. O'Hare, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3191.

***CHAPITRE I : Généralités sur les
Hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)***

CHAPITRE I : Généralités sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

1. Introduction

Les hydroxydes double lamellaires (HDLs) sont des matériaux composés de feuillets empilés selon une structure de type brucite ($X(OH)_2$), dans laquelle les cations divalents sont placés au centre d'octaèdres d'ions hydroxyle OH^- . Le remplacement partiel des cations divalents par des cations trivalents induit une charge positive dans les feuillets. Cette charge est alors compensée par des anions solvatés se plaçant dans l'espace interfoliaire.

Un grand nombre de HDL a déjà été synthétisé avec des cations divalents tels que Mg, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, et Ca et des cations trivalents tels que Al, Cr, Mn, Fe, Co, La et Y [5]. L'intercalation de divers anions est également possible (halides, polyoxometalates etc ...).

Les phases HDLs sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDLs à base de fer ferreux et fer ferrique, « les rouilles vertes », dans certains sols hydromorphes [1]. Contrairement aux argiles cationiques, les HDLs sont très facilement synthétisables au laboratoire et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : en catalyse [2-6], elles sont calcinées à haute température pour donner des oxydes mixtes de type $M^II M^III_2 O_4$ et des oxydes simples $M^II O$ [7], qui sont des composés de haute réactivité. Les phases HDLs peuvent être utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes (pouvant varier respectivement de 153 à 355 meq/100g pour des charges de 2 à 6) [8] et sont utilisées en traitement des eaux [9], en pharmacie [10,11] ou encore en biochimie [12].

2. Propriétés structurales des HDLs

2.1 Structure

Afin de mieux appréhender l'architecture des hydrotalcites (ce nom sera pris comme générique pour tous les composés isomorphes du composé référence de composition $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), rappelons les caractéristiques de la structure de type brucite (hydroxyde de magnésium, $Mg(OH)_2$) dont elle dérive. Celle-ci est constituée par un enchaînement d'octaèdres dont les centres sont occupés par des ions Mg^{2+} et les sommets par des groupements hydroxyles.

Les octaèdres partagent leurs arêtes et forment ainsi une chaîne infinie de feuillets. Les feuillets sont empilés les uns au-dessus des autres et leur cohésion est assurée par des liaisons hydrogène.

Pour les structures dérivées de l'hydrotalcite, une partie des ions Mg^{2+} de la brucite est remplacée par des cations trivalents (ex: Al^{3+} dans le cas des hydrotalcites et Fe^{3+} pour les pyroaurites) générant ainsi une charge positive. Cette charge positive est compensée par des anions (ions carbonates dans le cas de l'hydrotalcite naturelle par exemple) qui se répartissent de manière aléatoire dans le domaine interlamellaire, assurant ainsi la neutralité électrique de l'ensemble. Dans ce domaine interlamellaire se trouve également des molécules d'eau (Figure 1).

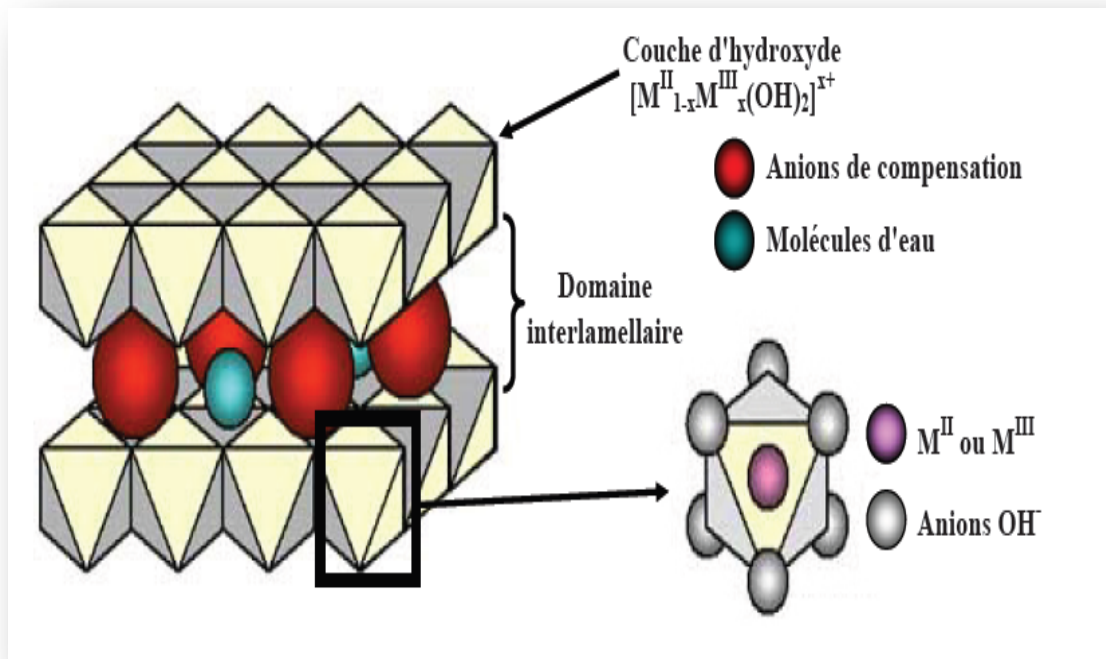


Figure 1 : Représentation schématique de la structure de matériaux De type hydrotalcite d'après A. de Roy et coll.

Les anions de compensation (organiques et inorganiques) et l'eau peuvent "circuler" assez librement dans le domaine interlamellaire après rupture des liaisons hydrogène. Les groupements hydroxyles des feuillets de brucite sont, directement ou par l'intermédiaire de l'eau, liés aux anions de compensation par des liaisons hydrogène [13].

En ce qui concerne la structure cristalline des hydrotalcites, les paramètres de la maille a et c dépendent de la nature des cations divalents et trivalents (donc de leur rayon ionique). Communément le paramètre c est considéré comme étant trois fois l'épaisseur (c') d'une couche type brucite et d'une intercouche.

D'après l'ensemble de ces considérations, les HDL ayant une structure type hydrotalcite peuvent être alors définis par la formule suivante:



- M(II) un métal divalent tel Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+}
- M(III) un métal trivalent comme Al^{3+} , Cr^{3+} , Fe^{3+} ...
- A^{n-} étant l'anion de compensation (CO_3^{2-} , Cl^- , NO_3^- ,....).

Cette formule générale montre clairement qu'il est possible de synthétiser un grand nombre de composés avec des stoechiométries différentes, voire même avec plus de deux métaux et de

deux anions différents.

Pour obtenir une structure de type hydrotalcite, il est nécessaire que la valeur x soit comprise entre 0,1 et 0,5, mais l'obtention d'une structure pure n'est possible que pour des valeurs x restreintes entre 0,20 et 0,33 [14]. En effet, pour des valeurs x hors de cet intervalle, on obtient soit des hydroxydes, soit des composés de structures différentes (mélange de phases)[15,16]. Lorsque l'ion trivalent est Al^{3+} et l'ion divalent est Mg^{2+} , des valeurs élevées de x entraînent la formation de phases $Al(OH)_3$ et, inversement, des valeurs faibles de x entraîne la formation de domaines $Mg(OH)_2$.

2.2. Nature des cations M(II) et M(III)

Les cations ayant un rayon ionique voisin de celui du magnésium, peuvent conduire à la formation d'HDL. Ainsi, ils sont capables de se substituer au magnésium et de s'insérer dans les espaces placés au centre des octaèdres formés par les groupements hydroxyles dans les couches de type brucite. Le tableau (1) ci-dessous, regroupe tous les cations divalents et trivalents susceptibles d'intervenir dans une structure de type HDL, comme recensés dans la littérature et de nombreux brevets Figure (2)[17,18].

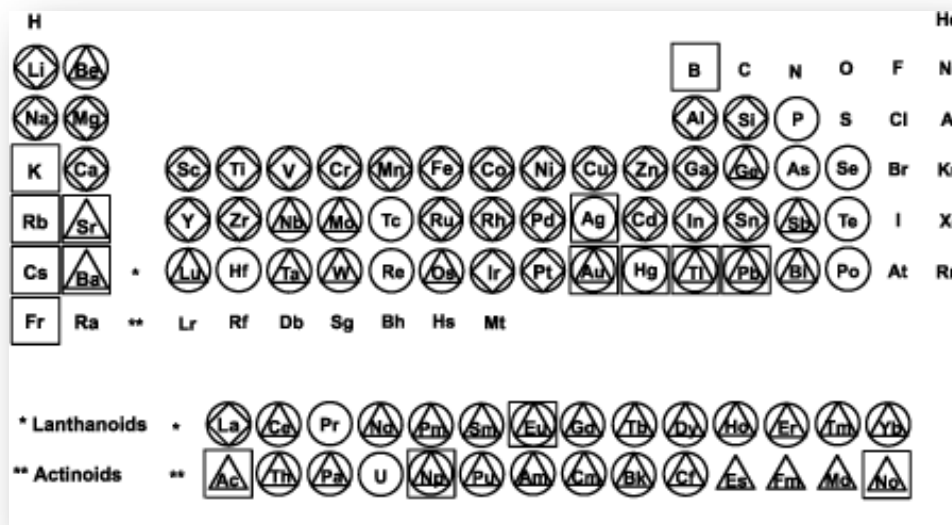


Figure 2 : Les métaux dans les couches d'HDL d'après Bravo Suarez (◇ : reportés dans la littérature, △ : reportés dans des brevets, □ : différence de rayon ionique métal / $Mg_{2+} > 50\%$, ○ : différence de rayon ionique métal / $Mg_{2+} < 50\%$).

Tableau 1 : Rayons ioniques de quelques cations déjà utilisés pour l'élaboration de matériaux type hydrotalcite

M(II)	Be	Mg	Cu	Ni	Co	Zn	Fe	Mn	Cd	Ca
Rayon ionique (Å)	0,30	0,65	0,69	0,72	0,74	0,74	0,76	0,80	0,97	0,98
M(III)	Al	Ga	Ni	Co	Fe	Mn	Cr	V	Ti	In
Rayon ionique (Å)	0,50	0,62	0,62	0,63	0,64	0,66	0,69	0,74	0,76	0,81

A la lecture de ce tableau (1), l'ion Be^{2+} a un rayon ionique trop faible en comparaison du magnésium pour être susceptible d'occuper le centre des sites octaédriques; les rayons ioniques de Ca^{2+} et Ba^{2+} sont quant à eux trop importants. Ces métaux formeront donc des composés de structures différentes [19,20]. Cependant, des composés synthétiques et naturels de structure de type hydrotalcite possédant de petite proportion de Ca^{2+} (calumites) au sein des sites octaédriques ont été découverts par Allmann [21] et développés plus tard par Drits et coll..

Les HDL peuvent contenir tous les types de cations métalliques divalents (de Mg^{2+} à Mn^{2+}), à l'exception des ions Cu^{2+} qui malgré un rayon ionique convenable ne forment des HDL purs qu'en compagnie d'un autre cation divalent M(II) (ex: Mg^{2+} , Co^{2+} ou Zn^{2+}). Pour cela le rapport $\text{Cu}^{2+} / \text{M(II)}$ doit être inférieur ou égal à 1 [22]. Ce comportement du cuivre (comme des ions d'autres métaux: Cr^{2+} , Mn^{3+} , Ni^{3+}) provient de l'effet Jahn Teller: les ions de configuration électronique « d^9 » conduisent à la formation d'octaèdres déformés. Tant que le rapport $\text{Cu}^{2+}/\text{M(II)}$ est inférieur ou égal à 1, les ions Cu^{2+} se placent dans les sites octaédriques non déformés de la couche de type brucite. Lorsque ce rapport est supérieur à 1, une partie des ions Cu^{2+} peut se placer dans des octaèdres déformés et donner ainsi des hydroxydes de cuivre dont l'énergie est préférentielle (d'un point de vue stabilisation électronique) à celle des structures HDL [23].

2.3. Nature de l'anion de compensation

Il n'y a pratiquement aucune contrainte quant à la nature de l'anion qui va compenser l'excès de charge positive du feuillet type brucite tant qu'il ne forme pas de complexes forts avec les cations présents. Le problème essentiel réside dans la préparation de composés purs et bien cristallisés. A ce titre, la préparation d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions de compensation différents de CO_3^{2-} est difficile car il faut s'affranchir de toute contamination de CO_2 provenant de l'atmosphère ambiante. Un autre type de difficulté intervient avec l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la

synthèse des matériaux hydrotalcites. Ci-dessous est reportée une liste non exhaustive des anions (organiques et inorganiques) pouvant enrichir la composition des HDL :

- Des anions inorganiques: F^- , Cl^- , Br^- , I^- , $(ClO_4)^-$, $(NO_3)^-$, $(ClO_3)^-$, $(IO_3)^-$, OH^- , $(CO_3)^{2-}$, $(SO_4)^{2-}$, $(S_2O_3)^{2-}$, $(WO_4)^{2-}$, $(CrO_4)^{2-}$, $[Fe(CN)_6]^{3-}$
- Des hétéropolyacides : $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$, $(PW_{12}O_{40})^{3-}$
- Des acides organiques : adipique, oxalique, succinique, malonique
- Des composés lamellaires : le minéral chlorite $((Mg_2Al(OH)_6)^+.[Mg_3(OH)_2/Si_3AlO_{10}]^-)$.

Le nombre, la taille, l'orientation, et la force des liaisons entre les anions et les groupements hydroxyles de la couche type brucite déterminent l'épaisseur du domaine interlamellaire.

Le tableau (2) [24] ci-après regroupe quelques valeurs de c' en fonction des anions de compensation. Rappelons que la valeur du paramètre de maille a est indépendante de la nature de l'anion puisqu'elle est déduite de l'arrangement périodique des atomes des feuillets de type brucite. D'après les valeurs de c' , l'épaisseur du domaine interlamellaire semble augmenter avec la taille de l'anion de compensation. Cependant, ce seul paramètre ne peut expliquer les faibles valeurs obtenues pour c' dans le cas des ions CO_3^{2-} et OH^- , les fortes valeurs pour NO_3^- et par exemple la différence notable entre ClO_4^- et SO_4^{2-} qui ont un rayon ionique équivalent.

Tableau 2 : Valeur de c' en fonction de l'anion de compensation

Anion	c' (Å)
OH^-	7,55
$(CO_3)^{2-}$	7,65
F^-	7,66
Cl^-	7,86
Br^-	7,95
I^-	8,16
$(NO_3)^-$	8,79
$(SO_4)^{2-}$	8,58
$(ClO_4)^-$	9,20

Par ailleurs, Brindley et coll [25] ont montré que pour certains HDL, c' dépendait également de l'état d'hydratation du matériau. Dans le cas de l'anion NO_3^- , sa monovalence implique une présence en plus grande quantité pour compenser la charge positive. Cependant, sa taille relativement importante entraîne un arrangement très dense dans le domaine interlamellaire

et donc de fortes répulsions électroniques lorsque sa concentration augmente. Une expansion interlamellaire intervient alors naturellement.

2.4. Proportion d'eau dans le domaine interlamellaire

Des molécules d'eau sont également situées dans le domaine interlamellaire, dans les sites inoccupés par les anions de compensation. Généralement, la quantité d'eau est déterminée par la perte de masse mesurée grâce à des analyses thermogravimétriques [26,27]. Cependant, il est également possible de retrouver une estimation quantitative "maximale" d'eau en se basant sur le nombre de sites présents dans le domaine interlamellaire auxquels sont soustraits les sites occupés par les anions.

Plusieurs modes de calcul de cette estimation quantitative sont envisageables et différentes formules ont été rapportées dans la littérature et peuvent être utilisées en l'état.

Sur la base des travaux de Miyata [29,30], une formule générale assez simple peut être avancée:

$$m = 1 - N \times \frac{x}{n}$$

Avec : N = nombre de sites occupés par les anions,
n = charge de l'anion,
x = M(III)/(M(II)+M(III)) (rapport atomique).

En considérant l'exemple d'une hydrotalcite avec des ions carbonates en tant qu'anions de compensation, la formule se simplifie à :

$$m = 1 - 3 \times \frac{x}{2}$$

D'après Taylor, cette formule doit être extrapolée à l'aide d'une constante pour mieux rendre compte de la réalité.

$$m = 1 - 3 \times \frac{x}{2} + d$$

Avec d = 0,125

Mascolo et coll [16]. Préconisent dans le cas de MgAlOH d'utiliser la relation suivante :

$$m = 0.81 - x$$

Dans tous les cas et quelle que soit la formule adoptée, une augmentation de la valeur x entraîne une diminution de la quantité d'eau dans le domaine interlamellaire.

par exemple, en se basant sur les travaux de Miyata [29,30], pour le composé $Mg_{0,75}Al_{0,25}(OH)_2CO_3$, m est égal à 0,625. Ramené à des valeurs entières, cela donne la formule suivante: $Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 5H_2O$. La valeur relative m calculée à partir des travaux de Miyata ($m_{relative} = 5$) est donc supérieure à celle mesurée pour l'hydrotalcite naturelle $m_{relative} = 4$. Comme l'atteste ces résultats, ces méthodes de calcul ne sont donc pas totalement fiables et il est donc très difficile d'estimer, à priori, la quantité d'eau réelle localisée dans le domaine interlamellaire.

2-5. Le feuillet

La structure générale de ces minéraux est celle de la brucite $Mg(OH)_2$, c'est-à-dire un empilement de feuillets formés par l'assemblage plan d'octaèdres à arêtes communes de métaux divalents, liés par une arête. La cohésion de l'empilement des feuillets est assurée par des interactions de type Van der Waals. Deux systèmes cristallins distincts sont possibles pour l'empilement : hexagonal (noté 2H pour deux fois la distance d) ou rhomboédrique (noté 3R pour trois fois la distance d) [31]. Dans le feuillet des HDLs, le cation divalent est substitué par endroits par des cations trivalents, ce qui induit la charge structurale positive. Des valeurs calculées dans le cas de phases HDLs Zn_2-Al , Zn_2-Cr et Mg_3-AL [32] font état de densités de l'ordre 0.33, 0.32 et 0.25 charges par mètre carré respectivement, ce qui est à peu près équivalent aux valeurs trouvées dans des micas et bien supérieur aux valeurs caractéristiques des smectites. Le paramètre de maille a décroît linéairement quand le rapport M^{II}/M^{III} diminue [33,34], tandis que le paramètre c dépend essentiellement des propriétés de l'espace interfoliaire (nature et taille de l'anion, degré d'hydratation, etc.).

D'une manière générale, il n'y avait, jusqu'à une période récente, peu ou pas de preuves expérimentales que l'arrangement des atomes divalents et trivalents présentait un ordre cationique dans les feuillets des phases HDLs naturelles. Seuls quelques cas isolés présentent un arrangement particulier des cations dans le feuillet : les composés de la famille des hydrocalumites (HDL à base de calcium et d'aluminium) ou encore le composé de formule $[LiAl_2(OH)_6][Cl, nH_2O]$, qui est assimilé à une phase HDL dont le sens où la charge du feuillet est dûe à la présence du cation Li^+ dans une structure de type gibbiste $Al(OH)_3$ [35,36]. Plusieurs auteurs pensaient pourtant que les cations métalliques présentaient un arrangement régulier dans les feuillets [33,37]. Plusieurs répartitions possibles des cations dans le feuillet, en fonction du rapport M^{II}/M^{III} ont donc été proposées figure(3).

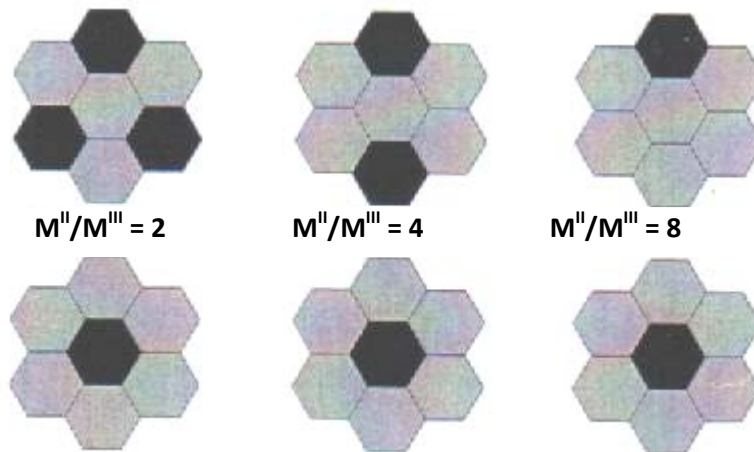


Figure 3 : Environnement des cations métalliques dans un feuillet de phase HDL dans le plan 001 pour différents rapports M^{II}/M^{III} .

En haut : du point de vue de M^{II} . **En bas** : de point de vue de M^{III} . **En gris** : M^{II} , **en noir** : M^{III} (d'après Brindley & Kikkawa 1977 et Hofmeister 1992) [33,37].

Il semblerait donc que la répartition des cations métalliques dans les feuillets ne soit pas aléatoire, mais régulière, au moins à courte échelle. A plus longue distance, l'ordre cationique est sans doute moins régulier, à cause de défauts dans l'arrangement des cations (lacune ou mauvais positionnement d'un cation divalent).

2-6. L'espace interfoliaire

La charge structurale des feuillets est compensée par des anions situés dans l'espace interfoliaire et entourés de molécules d'eau. Dans les phases HDLs de type $M^{II}-M^{III}-A^{-}$, les anions « sphériques » (typiquement les halogènes) sont positionnés entre les deux OH de la maille élémentaire [38]. Les oxoanions sont plutôt positionnés à l'aplomb des atomes de métaux trivalents, comme par exemple dans le cas de la rouille verte sulfatée $[Fe_2^{II}Fe^{III}(OH)_6]^+ [1/2SO_4, 4H_2O]^-$ [39]. Des études en RMN du proton, du ^{13}C et du ^{77}Se [40] montrent que les oxoanions de type SO_4^{2-} , NO_3^- ou CO_3^{2-} tendent à se placer de telle sorte que leur axe de symétrie principal soit parallèle à l'axe c de l'empilement des feuillets, bien que pour l'anion sulfate, il y ait un doute entre la position C_3 parallèle à c ou C_2 parallèle à c [40]. L'hypothèse où seulement deux oxygènes du tétraèdre sulfate seraient en contact avec le feuillet est envisageable, mais beaucoup moins probable, car dans ce cas, la symétrie rhomboédrique de l'empilement serait détruite [41]. De plus, les anions tétraédriques comme les sulfates devraient avoir tendance à s'organiser de telle sorte que les atomes d'oxygène du tétraèdre s'engagent dans un maximum de liaisons hydrogène avec le feuillet.

La répartition des anions semble être basée sur des critères géométriques et sur l'optimisation des liaisons hydrogènes avec le feuillet plutôt que sur le principe d'interactions maximales entre les feuillets [42]. Si la charge du feuillet va influencer la quantité d'anions

présents dans l'espace interfoliaire, la nature et le nombre des anions va jouer un rôle prépondérant sur les qualités des phases HDLs, que ce soit en jouant sur la nature de l'empilement des feuillets (où le rôle des anions n'est pas encore totalement compris), en termes de capacité d'échange ou lors de la calcination des feuillets [43]. La cristallinité de l'empilement des feuillets HDL semble très optimale en présence de l'anion CO_3^{2-} [42], probablement à cause de sa grande affinité pour les phases HDLs [8]. La forme des isothermes d'échanges ioniques varie avec les anions, qui montrent plus ou moins d'affinité pour les HDLs, selon leur charge ou leur diamètre [8]. Les propriétés chimiques des ions dans l'espace interfoliaire vont gouverner directement les phénomènes d'hydratation et de gonflement [44], comme dans le cas des argiles cationique ou des silices lamellaires.

3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les premières synthèses de phases HDLs remontent aux années 30 [45,46]. Les méthodes de synthèse sont multiples et ont été développées essentiellement pour le domaine de la catalyse, où ces minéraux sont très utilisés. Les procédures de synthèse sont en général assez simples et ne nécessitent pas d'appareillages lourds, d'où un coût revient moindre. Les conditions de synthèse permettent de fixer les paramètres structuraux des feuillets : charge et composition dépendent directement de la composition de la solution de sels métalliques utilisée [34].

La composition des HDLs de synthèse peut varier énormément d'une étude à une autre, puisqu'une grande variété de cations divalents (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , ...) et trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , ...) peuvent être utilisés, dans la mesure où les rayons ioniques des uns et des autres ne sont pas trop éloignés de celui du cation Mg^{2+} [47-52]. Seul le cuivre Cu^{2+} pose problème parmi les cations divalents « classiques » en raison du fort effet Jahn-Teller lié à la structure électronique de ce cation, qui déforme les octaèdres $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ de manière trop importante pour que ceux-ci puissent être intégrés seuls de façon correcte dans la structure plane du feuillet : il leur faut un « partenaire », Zn par exemple [53]. Les phases HDLs à base de cuivre présentent donc des défauts structuraux dans le feuillet, mais sont néanmoins synthétisables.

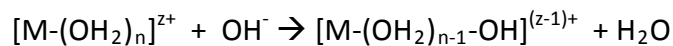
La synthèse se fait en général à partir d'un sel, un chlorure par exemple, dont l'anion se retrouve en général dans l'espace interfoliaire des minéraux formés. La structure des phases HDLs et leurs capacités d'échange autorisent l'introduction d'une grande variété d'anions (CO_3^{2-} , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , Cl^-) [8],[54] et de composés (ADN) [12], ibuprofène, enzymes [11], dans l'espace interfoliaire, ce qui multiplie encore les possibilités de composition chimique. Ces échanges se font en général simplement en redispersant une suspension colloïdale de HDL dans une solution d'un sel (NaF , Na_2SO_4 , etc...) de concentration suffisante pour que l'échange soit favorable aux anions de la solution dispersante. L'intercalation de composés organiques à longue chaîne ou de gros polyanions de type décavanadates nécessite toutefois des étapes intermédiaires pour ouvrir au maximum l'espace interfoliaire. Par exemple, l'intercalation d'anions de type polyoxométalates a nécessité l'intercalation préalable de certains acides [55] ou sels [56] organiques dans l'espace interfoliaire des HDLs pour faciliter l'échange. Les HDLs

présentent donc une grande variété de polytypes qui ont donné lieu à une littérature abondante.

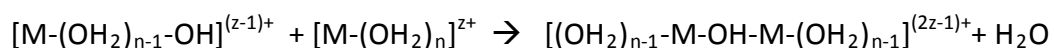
Si l'identification de la structure générale des phases HDLs remonte au début des années 70 [31], les premières synthèses de ces minéraux datent elles du milieu des années trente [45,46]. Elles ont été effectuées à base de solutions de sels dilués dont la réaction avec une base donnait lieu à un précipité. Depuis, un certain nombre de méthodes ont été mises au point. On peut citer la synthèse par co-précipitation à pH constant, par titration, par hydrolyse induite, par la méthode « sel + oxyde », par ajout brutal etc, ... [2]. Les méthodes les plus courantes sont la méthode coprécipitation à pH constant et celle par titration. Dans notre travail c'est la méthode coprécipitation à pH constant utilisée ici pour suivre la synthèse des phases HDLs. Dans la majorité des cas, le phénomène principal de ces méthodes de synthèse est la condensation de cations métalliques, conduisant à la formation de feuillet plans.

3-1. Les mécanismes

La précipitation des colloïdes dans les suspensions d'HDL se produit lors de l'ajout d'une base (dans notre cas, de l'hydroxyde de sodium) dans la solution de départ. L'apport d'ion OH^- à une solution de sels métalliques, dont les cations sont entourés de leur sphère d'hydratation provoque la liaison des monomères. Ce phénomène se déroule en deux principales étapes, dont la première, appelée réaction d'initiation, correspond à la formation de ligands hydroxo sur les monomères et la libération d'une molécule d'eau :



L'espèce hydrolysée $[\text{M}-(\text{OH}_2)_{n-1}-\text{OH}]^{(z-1)+}$ est le point de départ de la condensation des monomères. La charge partielle de ces ligands hydroxo est négative, ce qui leur confère un pouvoir nucléophile. Les ligands « aquo » des autres cations en solution vont réagir suivant la réaction :



La liaison entre les deux cations est appelée pont « hydroxo » et la réaction est appelée réaction d'olation. La réaction de condensation peut se limiter à la formation d'oligomères ou se poursuivre jusqu'à la précipitation du solide [57]. Cette précipitation se produit quand le taux d'hydrolyse $[\text{OH}^-] / [\text{M}^{z+}]$ est égal à 2 pour un atome divalent ou égal à 3 pour un atome trivalent. Dans le cas des phases HDLs, la précipitation se produit quand :

$$[\text{OH}^-] / [\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}] = 2 \quad [58].$$

3-2. Méthodes de synthèse et applications.

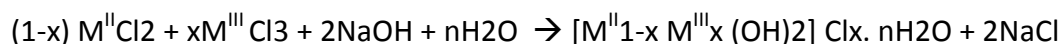
Les formes naturelles des composés de type HDL sont assez rares, mais il est généralement relativement simple et surtout très peu coûteux de les synthétiser. D'autre part, en jouant sur les différents paramètres de synthèse et les propriétés d'échange la préparation d'un grand nombre de matériaux peut être éalisée. Plusieurs approches synthétiques sont possibles, ci-dessous sont mentionnées les plus courantes, toute relevant de la chimie douce.

3-2.1. Les voies directes

a. La coprécipitation à pH constant

Cette méthode développée par Miyata [59], est sans doute la plus utilisée pour la préparation de matériaux de type HDL. Elle consiste à ajouter à débit constant une solution aqueuse des sels métalliques dans un milieu réactionnel initialement constitué d'eau distillée, le pH étant maintenu constant par addition contrôlée d'une solution basique. Le pH est optimisé pour chaque système et pour chaque rapport afin de non seulement obtenir un coprécipitation complète des cations métalliques mais aussi le matériau le mieux cristallisé possible. Une addition lente des réactifs est souvent favorable à l'obtention de phases plus organisées. Pour éviter la contamination par les anions carbonates issus du CO₂ de l'air, la réaction de coprécipitation est réalisée sous atmosphère inerte figure (4). L'anion que l'on désire intercaler dans l'espace interlamellaire, est soit le contre-ion des sels métalliques, soit un autre anion introduit en excès dans le milieu réactionnel. Par cette méthode, on peut ainsi intercaler des molécules encombrantes telles que des polymères. De nombreuses études indiquent pour ces systèmes une construction de la structure hôte HDL autour de l'intercalât, amenant les auteurs à considérer un phénomène d'auto-assemblage [60].

Pour une phase HDL contenant des anions chlorures la réaction peut être résumée par l'équation suivante :



Le produit est récupéré après plusieurs cycles de centrifugations/lavages (en général deux) puis est séché.

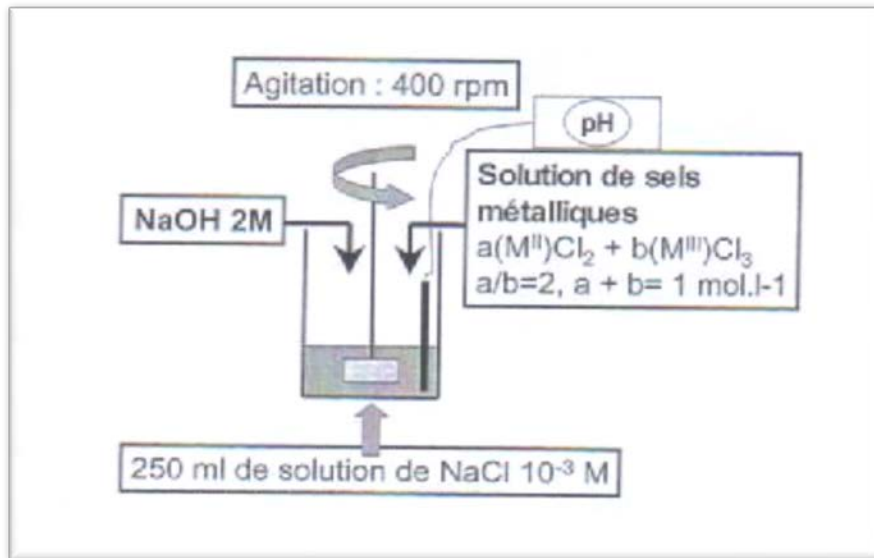


Figure 4 : Dispositif expérimental utilisé pour la synthèse des composés HDL

b. Méthode « sel+oxyde »

Cette technique mise au point par Boehm *al* [61] et Woltermann [62] est basée sur un ajout très lent d'une solution de sel du métal trivalent à une suspension de l'oxyde du métal divalent maintenue sous agitation mécanique. Cette méthode est notamment utilisée pour la préparation de matériau HDL de composition [Cu₂-Cr] donnant lieu à des produits bien cristallisés [63], la réaction peut s'écrire de la façon suivante :



c. Méthode de Sol gel

Segal [64] définit cette méthode comme la fabrication d'oxydes inorganiques, soit à partir de dispersions colloïdales soit à partir d'alcoolates métalliques. Nous considérons une définition très générale des procédés sol-gel, comme étant une voie colloïdale de synthèse de matériaux dans laquelle les étapes intermédiaires comportent un sol et/ou un gel.

Cette méthode a été employée au début par Lopez et *al* [65]. Pour la préparation de la phase Mg-Al. La synthèse de la phase HDL Mg/M(III) (M = Al, Ga, In) a été préparée à partir de l'éthoxyde de magnésium et l'acétylacetonate du métal trivalent. En premier l'alkoxyde est dissout dans un mélange d'alcool/acide (35% dans une solution aqueuse). La solution contenant l'acétone et l'acétylacetonate de M(III) est ensuite rajoutée, et le pH est ajusté avec une solution d'ammoniaque [66] le mélange est laissé sous agitation jusqu'à la formation d'un gel, ce dernier est isolé par filtration, lavé et séché. Récemment, certains HDL ont été préparés par voie sol-gel en utilisant l'hydrolyse lente d'alkoxyde de métaux [67].

3-2.2. Les voies indirectes

a. Echange anionique

La liaison entre les anions et les feuillets étant faible, les anions interlamellaires peuvent être échangés. La forte capacité d'échange des HDL est mise à profit pour l'obtention de nouveaux matériaux mais aussi pour l'immobilisation de molécules choisies en fonction de leurs propriétés. Expérimentalement, la phase HDL de départ est dispersée dans une solution aqueuse contenant l'anion à échanger en excès. L'échange est généralement complet après quelques heures mais très souvent un temps d'échange de 24h est appliqué à température ambiante ou en chauffant modérément

b. Phénomène de Reconstruction

Il a été démontré que la calcination des phases HDL à une température de l'ordre de 450°C en générale, conduit à la formation d'une phase oxyde pré spinelle amorphe qui peut reformer une phase HDL [68,69] par simple remise en solution aqueuse. Pour cela, il faut que l'espèce anionique présente initialement dans le domaine interlamellaire soit volatile et se décompose totalement sans former de composition stable avec les métaux présents. La phase HDL précurseur la plus adaptée est la phase contenant des anions carbonates, mais on peut aussi envisager la reconstruction partant de phases intercalées par des anions nitrates, ou des anions organiques. La reconstruction se fait en présence de l'anion que l'on désire intercaler.

Cette reconstruction s'effectue à température ambiante ; elle peut également avoir lieu par simple exposition à l'air, ceci par adsorption du CO₂ et de l'humidité ambiante [70].

c. Traitement hydrothermal

On distingue la synthèse hydrothermale et le traitement hydrothermal post synthèse.

c.1. Synthèse hydrothermale : Ce procédé relativement complexe et nécessitant un équipement assez lourd, décrit par Paush et al [71]. Pour la synthèse d'une phase hydrotalcite par traitement d'une solution mixte d'oxydes de magnésium et d'aluminium en suspension à 100°C et sous une atmosphère de dioxyde de carbone à 100MPa. Les auteurs rapportent ainsi l'obtention de la phase HDL [MgR-Al-CO₃] dans des domaines de composition où le degré de substitution R varie entre 1,3 et 3.

c.2. Recristallisation hydrothermale : L'objectif consiste à retraiter par voie hydrothermale des produits obtenus par les méthodes directes ou indirects décrites précédemment afin d'améliorer la cristallinité. Généralement le matériau remis en suspension est porté à environ 100-150°C dans une bombe hermétique sous pression autogène.

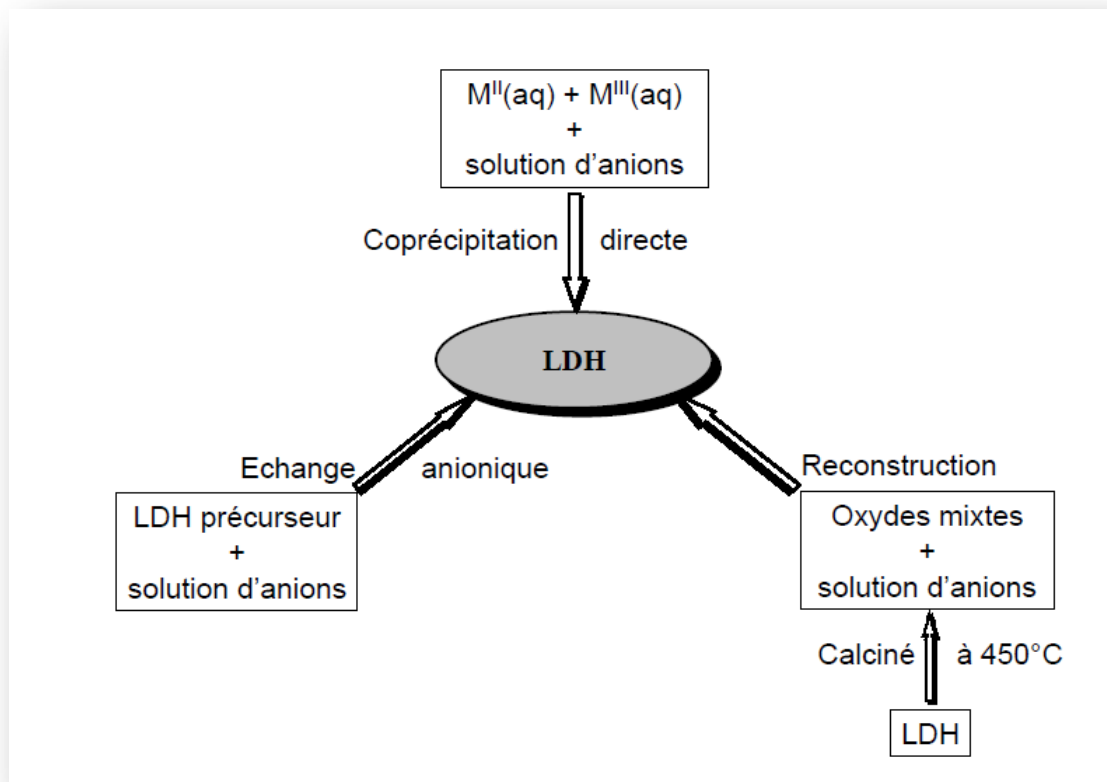


Figure 5: Méthodes usuelles de synthèse des HDLs d'après Carlino

4. Applications

Les domaines d'applications des matériaux HDL sont extrêmement variés. Ces matériaux suscitent un intérêt grandissant du fait de leurs structures lamellaires et de la grande variété d'associations entre cations et anions. Ces applications se traduisent dans la littérature par de nombreux brevets relevant aussi bien du domaine industriel, médical qu'environnemental figure (6)

4. a. Précurseurs en catalyse

Par un traitement thermique modéré, les phases de type hydrotalcite conduisent à la formation d'oxydes mixtes homogènes [70] hautement dispersés et possèdent des propriétés basiques (de par leur composition). Les surfaces spécifiques obtenues sont de l'ordre de 100-200 m²/g et résultent de la présence de mésopores intercrystallites. Le développement de la catalyse basique en chimie fine est une des nouveautés de cette dernière décennie en catalyse, et les HDL en tant que précurseur d'oxydes basiques ont donné lieu à d'innombrables travaux.

L'objectif d'une meilleure préservation de l'environnement ayant orienté les recherches actuelles vers des catalyseurs solides.

Les phases de types MgR-Al ont été le plus étudiées dans des réactions telles que la condensation aldolique, l'estérification, l'isomérisation de doubles liaisons. D'autre part, les HDL contenant des cations de métaux de transition ou des métaux nobles (Pd, Ru, Rh, Pt, Ir)

sont également envisagés en tant que précurseurs de catalyseurs d'hydrogénation multifonctionnels [72,74].

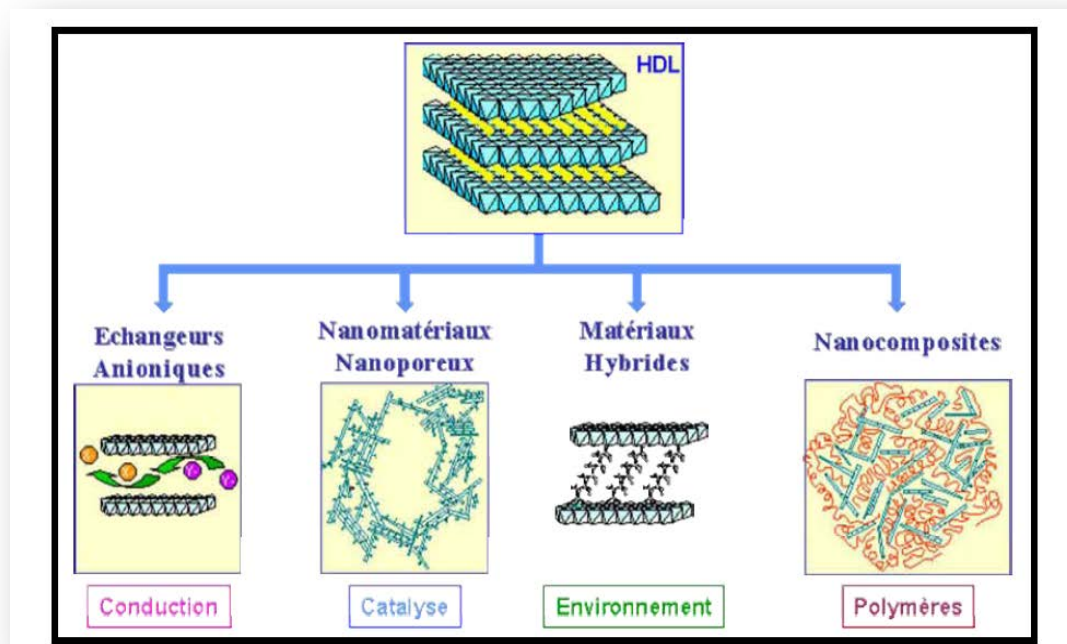


Figure 6. Les différents domaines d'application des HDL

4. b. Applications environnementales

Les phases HDL sont aussi très étudiées comme " matériaux-piégeurs " du fait de leur grande capacité d'échange. La neutralisation de molécules organiques, inorganiques voire même radioactives, est envisageable par adsorption ou bien incorporation dans ces phases.

Les champs d'application sont vastes : l'élimination des NO_3^- , PO_4 , piégeage de molécules toxiques telles que celles utilisées comme pesticides dans l'agriculture (MCPA [75] etc...), le traitement des eaux par des procédés de séparation. Le piégeage par les phases HDL est également envisagé dans l'environnement.

Ainsi, lors de la sorption du Ni sur le minérale pyrophyllite [76], la quantité de Ni contenue dans la solution diminue et des atomes de Si appartenant à la structure sont relargués. La spectroscopie EXAFS a montré que la phase intermédiaire sorbée est un matériau de type HDL [Ni-Al]. Cette réaction transforme l'HDL en un précurseur NiAl/phyllsilicate beaucoup plus stable structurellement. Cette étude a permis de montrer l'intérêt potentiel des HDL pour la stabilisation des cations Ni dans l'environnement.

Dans une autre étude, Seida et Nakano [77] rapportent la suppression de substance humique par des HDL riches en fer.

4. c. Applications médicales

Dans le domaine médicale, les matériaux HDL sont utilisés pour leur propriétés basiques et leur effet tampon dans le traitement des sécrétions d'hyperacidité gastrique, ils sont commercialisées comme médicament [78] anti-pepsinique, et ainsi agir contre les ulcères gastriques. Après avoir été administrée l'hydrotalcite ramène le pH gastrique à une valeur optimale de 3 à 6, les propriétés de l'hydrotalcite ne sont pas guère affectées par les composants des sucs gastriques [79]. La phase [Mg-Al, Fe] est utilisée pour la prévention et le traitement de maladies associées à des déficiences en fer [80,81].

Enfin certains HDL ont récemment été utilisés avec succès comme vecteur de molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP. Ils assurent en effet le transport de la molécule jusqu'à la cellule cible, la protégeant du milieu. La molécule est ensuite libérée par simple dissolution de la matrice HDL.

4. d. Autres applications

Parmi les nombreux brevets relatifs à l'utilisation de résine polyoléfine dans les films agricoles, on rapporte le mélange de résine utilisant 12 à 30 % en poids d'HDL [82]. L'argile évite la détérioration du film, tout en conservant sa transparence.

L'introduction de polymères dans la porosité du béton permet d'améliorer sa maniabilité comme cela a été démontré avec les "MDFC" (Macro Defect Free Cement) [83]. Des résultats intéressants ont été obtenus pour le composite ciment alumineux (CaO-Al₂O₃)- acétate de polyvinyle alcool [84,85] qui présente une résistance à la flexion dix fois supérieure au ciment ordinaire, cependant le module de rupture reste fragile. La zone interfaciale, constituée de cristallites d'hydrates alumineux intimement mélangés au polymère, présente un caractère nanocomposite.

Hawthorne et al [86]. ont réussi à améliorer les propriétés mécaniques par la polymérisation d'un monomère vinylique à la surface d'un minéral. En 1979, Kato et al [87]. rapportent les propriétés thermiques du nanocomposite formé de nylon-6, obtenu à partir de l'acide aminocaproïque et de la montmorillonite. Quelques années plus tard, des chercheurs de Toyota utilisent le même polymère mais dispersé dans le même réseau inorganique, les propriétés mécaniques sont fortement améliorées [88,90]. Des récents travaux consacrés à l'utilisation des HDL comme nanocharges [91,92] montrent une augmentation de 43% de la résistance à la cassure pour des matériaux ne contenant que 5% en masse de charge pour un nanocomposite HDL organomodifié/ polyimide (PI). La température de transition vitreuse augmente également.

Les nanocomposites argile-polymère sont utilisés pour leurs propriétés de barrière au gaz et au feu. Un brevet [93] décrit la résistance au feu de matériaux nanocomposites élaborés à partir de polymères thermoplastiques sans halogène, les élastomères sont mélangés avec des matériaux de type HDL.

Enfin quelques biopolymères ont été incorporés entre les lamelles d'HDL cela influence fortement les propriétés texturales du composé hybride. Leroux et al [94]. ont pu montrer que l'insertion d'alginate dans la matrice HDL [Zn₂-Al] modifie sa texture initial lui donnant une morphologie tubulaire. L'acide alginique, copolymère linéaire formé alternativement de

gluronate et de mannuronate, est très utilisé pour les emballages alimentaires ainsi que dans l'industrie pharmaceutique.

Références bibliographiques

- [1] M.Abdelmoula, F.Trolard, G.Bourier, J-M.R.Génin, *Hyperfine Interactions*. **1998**, 112, 235-238.
- [2] F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, *Catal. Today*. **1991**, 11, 173-301.
- [3] O.Clause, B.Rebours, E.Merlen, F.Trefiro, V.Vaccari, *Journal of Catalysis*. **1992**, 133, 231-246.
- [4] W.Kagunya, Z.Hassan, W.Jones, *Inorg. Chem*. **1996**, 35, 5970-5974.
- [5] D.Tichit, M.Hassane Louty, A.Guida, B.Huong Chiche, F.Figueras, A.Auroux, D.Bartalini, E.Garrone, *Journal of Catalysis*. **1995**, 151, 50-59.
- [6] S.K.Yun, T.J.Pinnaiva, *Chem. Mater*. **1995**, 7, 348-354.
- [7] M.Gazzano, W.Kagunya, D.Matteuzzi, A.Vaccari, *J. Phys. Chem*. **1997**, 101, 4514-4519.
- [8] S.Miyata, *Clays and Clay Miner*. **1983**, 31, 305-311.
- [9] M.A.Ulibarri, I.Pavlovic, C.Barriga, M.C.Hermosin, J.Cornejo, *Appl. Clay Sci*. **18,2001**, 17-27.
- [10] V.Ambrogi, G.Fardella, G.Grandolini, L.Perioli, *International Journal of Pharmaceutics*. **2001**, 220, 23-32.
- [11] L.Ren, J.He, S.Zhang, D.G.Evans, X.Duan, *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic*. **2002**, 18, 3-11.
- [12] S-Y.Kwak, Y-J.Jeong, J-S.Park, J-H.Choy, *Solid State Ionics*.151, **2002**, 229-234.
- [13] R. Allmann, *Chimia*, 24 (1970) 99.
- [14] F. Thevenot, R. Szymanski, P. Chaumette, *Clays Clay Miner.*, 37 (1989) 396
- [15] M.C. Gastuche, G.Brown and M.Mortland, *Clay Minerals*, 7 (1967) 177
- [16] G. Mascalo and O. Marino, *Miner. Mag.*, 43 (1980) 619.
- [17] F. Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, *Catal. Today*, 11 (1991) 173
- [18] J. J. Bravo-Suarez, E. A. Paez-Mozo, S. T. Oyama, *Quim. Nova*, Vol 27, n°4 (2004) 601.
- [19] W. Feitknecht, *Helv. Chim. Acta*, 25 (1942) 555.
- [20] S. Miyata and T.Kumura, *Chem. Letters*, (1973) 843.
- [21] R. Allmann, *N.Jhb. Miner. Mh.*, 3 (1977) 136.
- [22] C. Busetto, G. Del Piero, G. Manara, F. Trifiro, A. Vaccari, *J. Catal.* 85 (1984) 260.
- [23] A. R. West, *Solid State Chemistry and its application* (1990) , Wiley, New York, USA.
- [24] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 31 (1983) 305.
- [25] G.W. Brindley and S. Kikkawa, *Clays and Clay Minerals*, 28 (1980) 87.
- [26] V. Rives, *Mater. Chem. And Phys.*, 75 (2002) 19.
- [27] W. Yang, Y. Kim, P. K. T. Liu, M. Sahimi, T. T. Tsotsis, *Chem. Eng. Sci.*, 57 (2002) 2945.
- [28] D. Tichit, M. N. Bennani, F. Figueras, J. R. Ruiz, *Langmuir*, 14 (1998) 2086.
- [29] S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 23 (1975) 369.
- [30] S. Miyata, *Kagaku Gijutsushi Mol.*, 15 (10) (1977) 32 and 15(3) (1977) 31.
- [31] V.F.Allman, *Chimia*,24, **1970**, 99-108.
- [32] M.Meyn, K.Beneke, G.Lagaly, *Inorg.Chem*.29, **1990**, 5201-5207.

- [33] G.W.Brindley, S.Kikkawa, *American Mineralogist*, **1979**, 64, 836-843.
- [34] S.Miyata, *Clays and Clay Miner.* **1975**, 23, 369-375.
- [35] C.J.Serna, J.L.White, *Clays and Clay Miner.* **1977**, 25, 384-391.
- [36] C.J.Serna, J.L.Rendon, J.E.Iglesias, *Clays and Clay Miner.* **1982**, 30,180-184.
- [37] W.Hofmeister, H.V.Platen, *Cryst. Rew.* **1992**, 3, 3-29.
- [38] H.Roussel, V.Briois, E.Elkaim, A.De Roy, J.P.Besse, J.P.Jolivet, *J. Phys. Chem. B.* **2000**,104, 5915-5923.
- [39] L.Simon, M.François, P.Refait, G.Renaudin, M.Lelaurain, J-M.R.Génin, *Solid State Science*, **2003**, 5, 327-334.
- [40] X.Hou, R.j.Kirkpatrick, *Chem. Mater.* **2000**, 12, 1890-1897.
- [41] D.L.Bish, *Bull Miner.* **1980**, 103, 170-175.
- [42] M.Vucelic, W.Jones, G.G.Moggridge, *Clays and Clay Miner.* **1997**, 45, 803-813.
- [43] V.Constantino, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem.* 1995, 34, 883-892.
- [44] X.Hou, D.L.Bish, S-L.Wang, C.T.Johnson, R.J.Kirkpatrick, *American Mineralogist.* **2003**, 88,167-179.
- [45] N.Feitknech, G. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **1935**, 18, 555-569.
- [46] N.Feitknech, G.Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **1942**, 25, 555-569.
- [47] M.A.Aramendia, V.Borau, C. Jimenez, J.M.Marinas, J.M.Luque, J.R.Ruiz, F.J.Urbano, *Materials Letters*, **2000**, 43, 118-121.
- [48] M.A.Aramendia, V. Borau, C.Jimenez, J.M. Marinas, J.R.Ruiz, F.J.Urbano, *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 168, 156-161.
- [49] C.Forano, A.de Roy, C.Depège, M.Khalidi, *Symposium on Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids, 209th National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, CA, April 2-7 1995.* **1995**, 317-319.
- [50] T.Itoh, N.Ohta, T.Shichi, T.Yui, K.Takagi, *Langmuir*, **2003**, 19, 9120-9126.
- [51] V.Prévoit, C.Forano, J.P.Besse, *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18, 3-15.
- [52] R.Xu, H.C.Zeng , *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 297-303.
- [53] H.Rossel, *Ordre Cationique dans es hydroxydes doubles lamellaires et étude de la formation de la phase [Zn-Cr-Cl]. Thèse, Université Blaise Pascal*, **1999**.
- [54] S.Miyata, A.Okada, *Clays and Clay Miner.* **1977**, 25, 14-18.
- [55] E.D.Dimotakis, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2393-2394.
- [56] S.K.Yun, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6853-6860.
- [57] J.P.Jolivet. *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes.* Savoirs Actuels InterEdition, CNRS Edition : Paris, **1994**.
- [58] J.W.Boclair, P.S.Bratermann, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2050-2052.
- [59] S. Miyata, *Clays and Clay minerals*, 31, 305-311 (1983).
- [60] O.C. Wilson Jr. T. Olorunyolemi, A. Jaworski, L. Borum, D. Young, A. Siriwat, E. Dickens, C. Oriakhi, M.Lener. *Applied Clay Science* 15 (1999) 265-279.
- [61] Boehm, J.P, Steinle, J., Vieweger, C., *Angew. Chem. Int. Ed.*, 16, 265 (1977).
- [62] Woltermann, G.M, *US Patent* 4, 454, 244 (1984).
- [63] L. Bigey., *Thèse d'Université Blaise Pascal , Clermont-ferrand*, 1998.

- [64] Segal D.L., *J. Non-Crystalline Solids* 63 (1984) 183-191.
- [65] Lopez, T., Bosh, P., Ramos, E., Gomez, R., Novaro, O., Acosta, D., Figueras, F., 1996. Synthesis and characterization of sol-gel hydrotalcites. Structure and texture. *Langmuir*, 12, 189–192
- [66] Prinetto, F., Ghiotti, G., Graffin, P., Tichit, D., 2000. Synthesis and characterization of sol-gel Mg/Al and Ni/Al layered double hydroxides and comparison with co-precipitated samples. *Microporous and Mesoporous Materials*, 39, 229–247
- [67] Tichit, D. ; Das, N. ; Coq, B. ; Durant, R. *Chem. Mater.*, 2002, 14, 1530.
- [68] Reichele, W., *Chemtech*, 58, 1986.
- [69] Hibino, T., Yamashita, Y., Kosuge, K., Tsunashima, A. *Clays Clay Miner.*, 43 (4), 427 (1995).
- [70] M. Belloto, B. Rebours, O. Clause, J. Lynch, D. Bazin, E. Elkaïm, *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 8535.
- [71] Paush, I., Lohse, H.H., Schürmann, K., Allmann R. *Clays Clay Miner.*, 34, 507 (1986).
- [72] W. T Reichl, *J. Catal*, 1985, 94, 547.
- [73] C. Busetto, G. Delpiero, G. Hanara, F. Trifiro and Vaccari, *J. Catal*, 1984, 85, 260.
- [74] E. Susiki, M. Okamoto and Y. Ono, *Chem, Lett*, 1989, 1485.
- [75] J. Inacio, C. Taviot-Guého, C. Forano, J.P. Besse, *Applied Clay Science* 18 (2001) 255-264.
- [76] Ford, R. G.; Andreas, A.C.; Schekel, K. G.; Sparks, D. L., *Environmental Sci. Techn.*, 1999, 33, p.3140.
- [77] Seida, Y. ; Nakano, Y., *Water Resources*, 2000, 34, p.1487.
- [78] H. Stass, German, Patent DE 4, 1996, 424, 676.
- [79] A.C. Playle, S.R. Gunning and A.F. Liewellyn, *Pharma. Acta. Helv.*, 49, 298 (1974).
- [80] W.T. Reichel, *Chem Tech*, 1986, 58.
- [81] H. Anabuki, and S. Mayata, *Eur. Patent*, 1982, 611,75.
- [82] Kotani, K. ; Yoneyama, H., *Electroanal. Chem.*, 1987, 233, p.291.
- [83] Birchall, J.D.; Howard, A.J.; Kendall, *Nature*, 1981, 289, p. 388
- [84] Popoola, O.O.; Krive, W. M.; Young, J. F., *J. Am. Ceram. Soc; D.*, 1991, 74, p. 1928
- [85] Rodger, S. A.; Sinclair, W.; Groves, G. W.; Brooks, S. A.; Double, D.D., *J. Mater. Sci.*, 1985, 20 (8), p. 2853.
- [86] Hawthorne, D.; Hodgkin, J.H.; Loft, B.C.; Solomon, D. H., *J. Macromol. Sci. Chem.*, 1974, 8, p.649.
- [87] Kato, C.; Kurada, K.; Misawa, M.; *Clays Clay Miner.*, 1979, 27, p. 129.
- [88] Usuki, A.; Kojima, Y.; Kawasumi, M.; Okada, A.; Fukushima, Y., Kuruuchi, T.; Kamigaito, O., *J. Mter. Res.*1993, 8, p. 1179.
- [89] Kamigaito, O.; Kawasumi, M.; Hohzaki, M.; Kojima, Y.; Okada, A.; US Patent 481073, 1993.
- [90] Yano, K.; Usuki, A.; Okada, A.; Kurauchi, T.; Kamigaito, O., *J. Polym. Sci A*, 1993, 31, p.2493.
- [91] Hsueh, H.B.; Chen, C.Y.; *Polymer*, 2003, 44, p. 1151
- [92] Hsueh, H.B.; Chen, C.Y.; *Polymer*, 2003, 44, p.5275.
- [93] Schall, N; Engelhardt, T.; Simmler-Hubenthal, H.; Beyer, G., *PCT Int. Appli.*, 2000, patent number 2000-EP2115
- [94] Leroux, F.; Gachon, J.; Besse, J.P., *J. Solid State Chem.*, 2004, 177, p.245

CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption

CHAPITRE II : Généralités sur l'adsorption

1. Définition de l'adsorption

On appelle adsorption la fixation de molécules d'un composé à une interface gaz-liquide, liquide-liquide, liquide-solide ou gaz-solide. On peut d'une manière plus générale la définir comme, l'augmentation de la population de certaines molécules, au voisinage d'une interface par rapport à la population moyenne de ces molécules dans l'une des deux phases en présence. Le phénomène d'adsorption peut avoir lieu à toutes les interfaces, s'il existe dans l'une des deux phases, des molécules ou atomes mobiles.

2. Différents type d'adsorption

L'adsorption d'un fluide par un solide se manifeste par l'existence à l'interface solide-liquide, d'une couche où la répartition des molécules est différente de celle régnant au sein de fluide. Si on plonge un adsorbant dans un mélange liquide, la composition de ce dernier varie plus ou moins vite jusqu'à atteindre une valeur d'équilibre.

Les forces agissantes sur la surface du solide, qu'il soit catalyseur ou pas, proviennent des liaisons incomplètes des molécules qui le constituent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre de système : c'est un phénomène toujours exothermique suivant la nature des forces mises en jeu.

La force de cette adsorption et la nature des liens qui unissent les molécules adsorbées au solide varient dans de grandes proportions selon les systèmes ; il existe deux types d'adsorption : adsorption chimique ou chimisorption et adsorption physique ou physisorption [1, 2].

2-1. Adsorption physique

Les liaisons mises en jeu sont des forces faibles du type Van der waals, correspondant à une énergie faible, généralement de l'ordre de (4 à 50 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$). La barrière de potentiel à franchir pour obtenir la molécule physisorbée est faible ($4\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ environ) et la molécule adsorbée est dans un état structural très voisin de celle de la molécule non adsorbée [3].

Ces forces ne sont pas sélectives et s'établissent pour tout couple adsorbant / adsorbat, sans pour autant détruire l'individualité des molécules. Le phénomène de physisorption est non spécifique : il existe toujours une affinité entre le solide et le gaz. L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores ainsi que leur distribution [4,5]. Cette dernière décroît quand on augmente la température et devient nulle au voisinage de la température critique du gaz. En outre, elle est facilement mise en évidence aux très basses températures, car elle se caractérise par une réversibilité rapide : non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément [6].

2-2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique est caractérisée par des liaisons chimiques de type covalent avec un caractère ionique plus ou moins prononcé. Les énergies mises en jeu sont du même ordre de grandeur que les chaleurs des réactions (de 50 à 400 kJ/mol). Cette grande valeur de l'enthalpie d'adsorption montre que les molécules chimisorbées sont dans un état énergétique très différent de celui des molécules libres, ce qui entraîne une modification souvent profonde de la structure des molécules.

L'adsorbant solide sera actif dans la zone de température où la chimisorption à la surface est suffisamment importante. La chimisorption ne met en jeu qu'une couche monomoléculaire car les forces adsorbat- adsorbant diminuent très rapidement avec la distance. En plus, elle est lente, sélective, et très sensible à la température : elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que celle de l'adsorption physique.

Ces deux types d'adsorption peuvent d'ailleurs être observés dans l'adsorption d'un même gaz par certains adsorbants.

Dans le tableau 1, nous avons regroupé les principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Tableau 1 : Principales caractéristiques de la physisorption et de la chimisorption.

Propriété	Adsorption physique	Adsorption chimique
Adsorbant	Tout solide	Quelques solides
Adsorbat	Tout gaz sous température critique	Quelques gaz chimiquement réactifs
Température du processus	Relativement basse	Plus élevée
Chaleur d'adsorption	5Kcal/mol environ (ΔH de condensation)	10 à 25 Kcal/mol (de l'ordre de chaleur d'une réaction)
Liaison	Physique Van Der Waals	Chimique ionique, covalente
Spécificité	Processus non spécifique	Processus spécifique
Désorption	Facile	Difficile
Formation de couche	Monocouche ou multicouche possible	Monocouche
Cinétique	En principe très rapide pratiquement indépendante de la température	Difficile
Energie d'activation	Adsorption rapide sans activation	Activation nécessaire
Réversibilité	Presque toujours réversible	Irréversible
Importance	Pour déterminer la surface spécifique et la taille des pores	Pour déterminer la surface des centres actifs et d'expliquer la cinétique des réactions en surface

2-3. Adsorption statique

L'adsorption statique est effectuée dans une enceinte close dans la quelle est introduit le mélange liquide ou gazeux avec l'adsorbant.

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

$$Q_a = \frac{C_o - C_e}{m} \cdot V \quad (1)$$

Où :

Q_a : quantité adsorbée en mg/g ou mol/g,

C_o : Concentration initiale de l'adsorbat

C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

m : masse de l'adsorbant en gramme

V : volume prélevé de la solution en litre

2-4. Adsorption dynamique

Dans ce type d'adsorption, l'adsorbât percole en continu à travers un lit de l'adsorbant, contenu dans un filtre industriel soit dans des mini-colonnes de laboratoire.

En conditions dynamique , l'efficacité d'un adsorbant vis a vis d'un adsorbât dépend de tous les paramètres vus au cours de l'adsorption statique mais aussi d'autres facteurs tel que la vitesse de percolation et les cinétiques de diffusion et d'adsorption – désorption , on est aussi amené dans ce type d'adsorption à établir obligatoirement une courbe de saturation pour pouvoir dimensionner l'adsorbât et ceci en faisant des prélèvements de l'échantillon à différents niveaux tout le long de la colonne .

3. Etat des couches adsorbées

La structure des couches adsorbées et l'état des molécules à l'interface constituent sûrement les problèmes les plus difficiles à résoudre dans le cas d'adsorption en phase liquide à cause de la complexité de la phase liquide et des connaissances limitées sur des phases superficielles.

L'adsorption dite en phase liquide n'est utilisable sur le plan pratique que dans le cas des mélanges où apparaît un phénomène d'adsorption préférentielle. L'adsorption des mélanges liquides est proche de l'adsorption des mélanges gazeux.

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou vapeurs par les solides.

Cela est dû à l'intervention d'un grand nombre de facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à interpréter ; nous citerons toutefois les principaux facteurs qui conditionnent l'évolution de l'adsorption.

3-1. Nature de l'adsorbat

La nature chimique de l'adsorbat (polarité, polarisabilité, liaison π ...) influe sur la quantité adsorbée ; plus la molécule est polaire plus elle est fortement adsorbée sur une surface polaire. De même la topologie ou l'isomérisation des molécules (molécule ramifiée ou linéaire) peut faire varier l'adsorption dans un sens ou dans un autre.

Les propriétés physiques de l'adsorbat telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi, influencer la sélectivité des molécules adsorbées.

Cette dernière augmente progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée donc avec la valeur du point d'ébullition.

3-2. Nature de l'adsorbant

L'adsorption dépend étroitement des propriétés de l'adsorbant comme [7] :

- les propriétés géométriques : surface spécifique, nature et volume des pores, porosité, distribution de la porosité...,
- les propriétés chimiques superficielles : nature et distribution des sites actifs.
- le caractère acido-basique de la surface.
- la granulométrie de l'adsorbant.

3-3. Nature du solvant

Les interactions entre adsorbat-solvant-solide peuvent être mises en évidence par la comparaison entre différents systèmes : solvant-adsorbat, adsorbat-solide et solvant-solide.

D'une manière générale, plus les interactions solvant-solide sont faibles plus il y a possibilité d'une forte adsorption entre le soluté et la surface [8].

3-4. La concentration

L'adsorption dépend fortement de la concentration. En effet, elle est plus intense pour une concentration élevée quand l'équilibre d'adsorption s'établit entre les deux phases solide – liquide.

L'adsorption dépend aussi de la taille moléculaire de la macromolécule. En général, plus la molécule est volumineuse plus la quantité adsorbée est importante [9].

3-5. Les facteurs physiques

La température, la pression ainsi que le pH du milieu jouent un rôle très important dans le phénomène d'adsorption [10].

4. Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux

4-1. Définition

L'isotherme d'adsorption décrit la relation, existant à l'équilibre et à une température donnée entre la concentration de l'adsorbât dans la phase liquide C_e (mg/l) et la quantité adsorbée à la surface de l'adsorbant Q_a (mg/g).

Les modèles d'adsorption sont représentés par des équations mathématiques proposées par plusieurs auteurs pour décrire le phénomène dans certaines conditions.

Le tracé de la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la solution est la forme la plus courante de caractérisation du système adsorbat/adsorbant.

4-2. Classification de GILES et al [11]

Giles et al. [11] classent les isothermes d'adsorption en quatre catégories : S, L, H et C (figure 1). Le type S présente une branche ascendante convexe par rapport à l'axe des concentrations à l'équilibre. Ce type correspond à une adsorption coopérative où l'interaction entre les molécules adsorbées facilite l'adsorption d'autres molécules dissoutes. C'est le cas par exemple d'adsorbats qui forment des couches structurées par l'intermédiaire d'interactions latérales.

Le type L est le plus courant ; il est généralement obtenu quand l'interaction adsorbant/adsorbat est plus forte devant l'interaction adsorbant/solvant et l'interaction solvant/adsorbat.

Le type H, dit à haute affinité, indique une très forte interaction entre la surface et le soluté. Ce type d'isotherme est obtenu avec des polymères chargés et aussi avec des polymères neutres.

Les isothermes du type C sont caractéristiques d'adsorption sur des adsorbants microporeux.

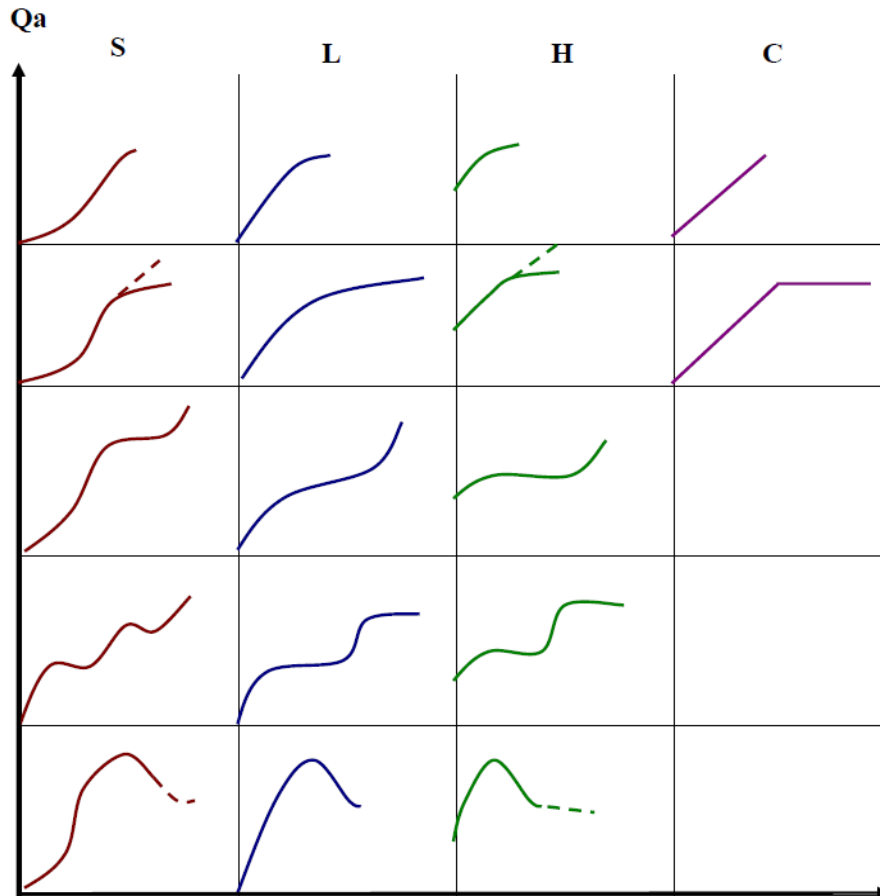


Figure 1 : Classification des isothermes d'adsorption d'après H. Giles [11].

4-3. Modélisation des isothermes d'adsorption cas de l'adsorption d'un soluté unique

Parmi les différentes relations susceptibles de décrire l'isotherme d'adsorption d'un soluté unique en solution aqueuse sur un adsorbant, les équations de Langmuir et Freundlich initialement utilisées pour l'adsorption de gaz à la surface des solides, sont les plus fréquemment employées .

4-3-1. Modèle de Langmuir [12].

L'équation de Langmuir est exprimée par :

$$Q_a = \frac{x}{m} = \frac{Q_0 b C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (2)$$

Où :

Q_a : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

Q_0 : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant et formant une couche monomoléculaire en surface

X : quantité d'adsorbat

m : masse d'adsorbant

b : constante d'équilibre thermodynamique en relation avec l'énergie d'adsorption

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre

La formule linéaire de l'équation de Langmuir est :

$$\frac{C_e}{Q_a} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

L'équation de Langmuir est basée sur les considérations thermodynamiques et cinétiques suivantes :

- Adsorption de soluté sur des sites localisés.
- Adsorption d'une seule molécule par site.
- Adsorption en couche mono moléculaire.
- Pas d'interaction latérale à la surface entre les molécules adsorbées.

Plusieurs formes linéaires de l'équation de Langmuir sont proposées [13,14] :

$$\frac{C_e}{Q_a} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} + \frac{C_e}{Q_0} \quad (3)$$

$$\frac{1}{Q_a} = \frac{1}{Q_0 \cdot b} \left(\frac{1}{C_e} \right) + \frac{1}{Q_0} \quad (4)$$

Si le terme $b C_e$ n'est pas négligeable devant 1 on a les relations linéaires précédentes.

Dans le cas où le terme $b C_e$ est très inférieur à 1 (faible valeur de C_e), l'équation de Langmuir réduite à la relation linéaire suivante :

$$Q_a = b Q_0 C_e \quad (5)$$

4-3-2. Modèle de Freundlich [15]

L'équation de Freundlich peut être exprimée par :

$$Q_e = \frac{X}{m} = K \cdot C_e^{1/n} \quad (6)$$

K, n : constantes de Freundlich caractéristiques du polluant et de l'adsorbant concerné

C_e : concentration résiduelle de l'adsorbant à l'équilibre (mg/l)

La forme linéaire de cette équation est :

$$\log Q_e = \log (K \cdot C_e^{1/n}) = \log K + 1/n \log C_e \quad (7)$$

L'équation de Freundlich est une équation empirique à deux paramètres K et $(1/n)$. Elle tient compte d'une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorptions à la surface du solide et d'une adsorption en sites localisés.

5. Equilibre d'adsorption gaz solide

5-1. Les volumétries d'adsorption de gaz

Les isothermes d'adsorption de gaz constituent des outils de choix pour l'étude des propriétés texturales et énergétiques des solides à l'état sec. La physisorption de gaz est en effet utilisée depuis longtemps pour l'étude des solides poreux et/ou divisés [16]. Elle a donné lieu jusque dans les années 1970 à de nombreuses théories visant à caractériser le mieux possible la surface spécifique et la porosité des solides. On peut se référer aux monographies suivantes [17-19].

Les progrès réalisés depuis vingt ans dans les techniques du vide et les capteurs de mesure permettent d'avoir accès aux tous premiers stades de l'adsorption qui contiennent l'essentiel de l'information concernant l'hétérogénéité superficielle des solides [20]. Le développement de l'acquisition informatique des données permet de plus l'acquisition de très nombreux points expérimentaux autorisant un traitement numérique de l'information [21].

5-1-1. Présentation d'une isotherme d'adsorption

Lorsque la condensation spontanée d'un gaz sur la surface d'un solide s'effectue en présentant des interactions solide-gaz de même ordre de grandeur que celles qui existent entre les molécules du gaz liquéfié (et donc relativement peu dépendantes de la nature chimique superficielle de l'adsorbant), l'adsorption est dite physique. Pour une température donnée, la quantité de gaz adsorbé dépend uniquement de la pression.

Une isotherme d'adsorption sur une surface énergétiquement hétérogène traduit le recouvrement progressif à température constante d'un solide en commençant par les sites les plus énergétiques (hétérogénéités superficielles d'origine structurale ou chimique) par une couche de gaz adsorbé qui peut ensuite s'épaissir progressivement. Les couples (volume adsorbé, pression relative) d'une isotherme d'adsorption constituent les données de base pour l'étude de la texture et la mesure de la surface spécifique. Si un échantillon présente de la porosité, les molécules de gaz se condensent dans les pores dont la taille est supérieure au diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression d'équilibre de la condensation du gaz est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Une isotherme d'adsorption-désorption expérimentale peut se décomposer en trois domaines de pression relative (figure 2) .

- le domaine *a* de l'isotherme décrit l'adsorption d'une monocouche de gaz sur les surfaces externes ($\theta_{\text{ext}} < 1$) et la condensation dans les micropores (jusqu'à 2 nm). Son domaine de pression relative s'étend jusque vers 0,15.
- le domaine *b* de l'isotherme décrit le début de l'adsorption de la deuxième couche et le remplissage de plus gros micropores. Son domaine de pression relative est compris entre 0,15 et 0,4.
- le domaine *c* de l'isotherme décrit l'adsorption multicouche ainsi que la condensation capillaire dans les mésopores (2 à 50 nm) et une partie des macropores. Dans le cas d'un solide mésoporeux, il apparaît une hystérèse à la désorption.
- le domaine *d* de l'isotherme décrit la condensation capillaire dans les macropores et la condensation tridimensionnelle sur les surfaces externes.

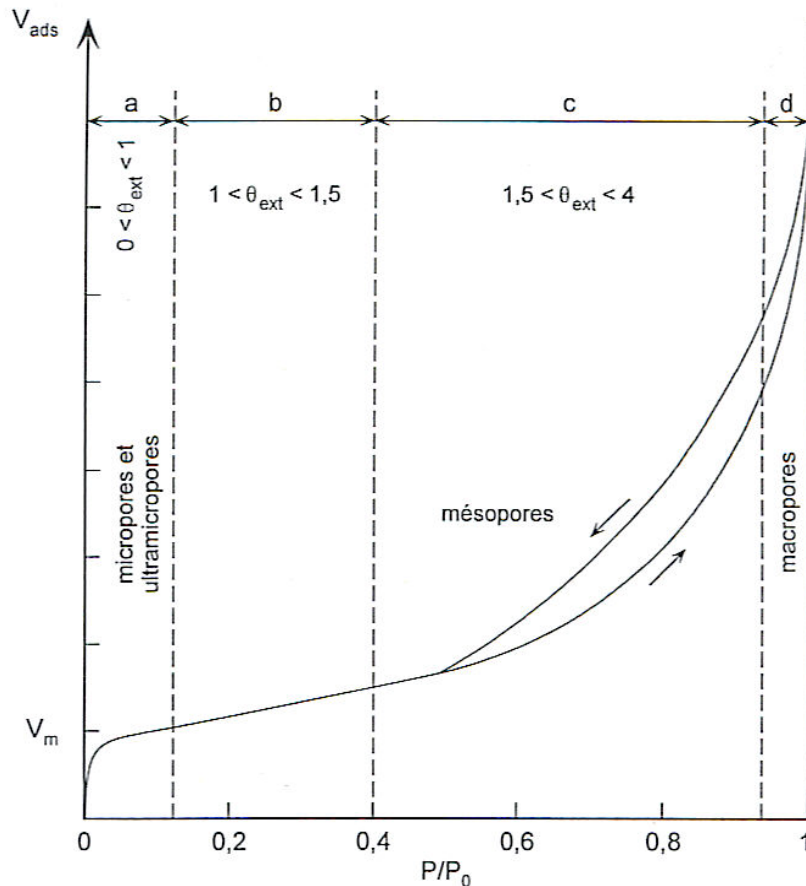


Figure 2 : Présentation d'une isotherme d'adsorption-désorption

5-1-2. Surface spécifique

L'adsorbant généralement utilisé est l'azote à 77 K. La technique utilisée au laboratoire fait appel à une méthode volumétrique statique : l'isotherme est construite point par point, et la quantité adsorbée est calculée à partir de la différence entre la quantité de gaz introduite et la quantité de gaz restant autour de l'échantillon. L'échantillon est préalablement dégazé sous un vide de 0,1316 Pa ; la prise d'essai est telle que la surface totale de l'échantillon mise dans l'ampoule soit au moins égale à 10 m².

L'exploitation des isothermes d'adsorption-désorption d'azote permet de connaître la surface spécifique du solide accessible à l'azote par la méthode BET (BRUNAUER, EMMETT et TELLER, 1938) [16], qui permet de déterminer le volume V_m nécessaire pour recouvrir la surface d'une monocouche.

Les hypothèses de base de cette théorie sont :

- adsorption localisée
- surface homogène
- les liaisons latérales entre les molécules adsorbées sont négligeables

- la $n+1^{\text{ième}}$ couche peut se déposer avant que le remplissage de la $n^{\text{ième}}$ ne soit terminé
- à partir de la deuxième couche, les énergies d'adsorption de chaque couche sont identiques, et égales à l'énergie molaire de liquéfaction de l'adsorbat. Cette hypothèse signifie, qu'au delà de la première couche, les énergies d'adsorption sont voisines comme on peut l'observer lors des expériences de calorimétrie d'adsorption à basse température.

Cependant, même pour des adsorbants et adsorbats éloignés de ce modèle simple (surface hétérogène, champ de surface influençant le dépôt d'une deuxième couche, etc...), on obtient des résultats cohérents sur un certain domaine de pression relative (généralement : $0,05 < P/P_0 < 0,25$). L'isotherme d'adsorption est décrite par l'équation :

$$\frac{P}{V_a(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \times \frac{P}{P_0} \quad (8)$$

Où :

V_a : Volume adsorbé à la pression relative P/P_0

V_m : Volume adsorbé à la monocouche

P : Pression d'équilibre d'adsorption

P_0 : Pression de vapeur saturante de l'adsorbat à la température considérée

C : Constante énergétique reliée de manière exponentielle à l'énergie d'adsorption de la première couche adsorbée

$$C = \exp [(E_1 - E_L)/RT]$$

E_1 : Energie molaire d'adsorption de la première couche

E_L : Energie molaire de liquéfaction

Le tracé de $P/P_0 / V (1-P/P_0)$ en fonction de P/P_0 donne une droite dont l'ordonnée à l'origine et la pente sont respectivement $1/V_m C$ et $(C-1)/V_m C$.

L'aire de la surface spécifique, S_{N_2} est calculée par la relation :

$$S_{N_2} \text{ (m}^2\text{/g)} = (\sigma V_m \cdot 10^{-20} N) / (22,4 \cdot 10^3) \quad (9)$$

σ : L'air d'encombrement de la molécule d'azote

5-2. Différents types d'isothermes d'adsorption dans un équilibre d'adsorption gaz solide

Brauner, Deming Deming et Teller (BDDT) nous ont proposé une classification des isothermes d'adsorption que nous reproduisons sur la figure 3

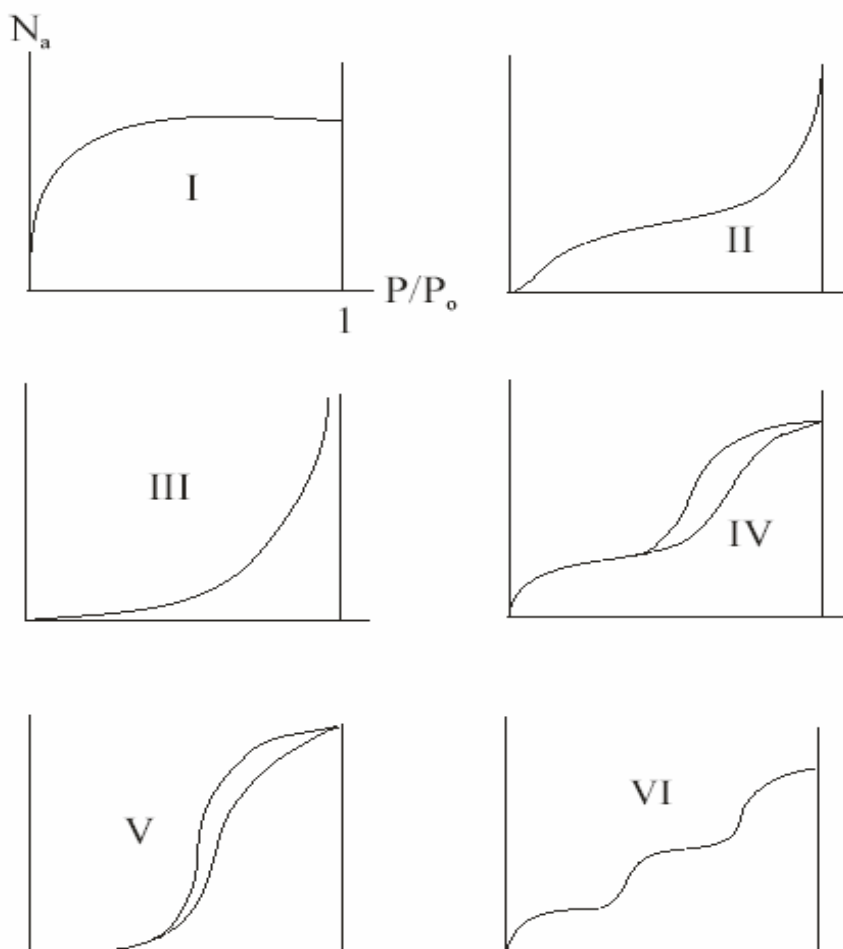


Figure 3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [16].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [22].

5-2.1. Isotherme de type I

Ce type d'isotherme est relatif à la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide microporeux de diamètre inférieur à 25 Å. Ce type d'isotherme est appelé « isotherme de Langmuir ». Le solide est saturé et les interactions entre les molécules sont nulles.

5-2.2. Isotherme de type II

Elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores dont les diamètres sont supérieurs à 500 Å. Elle correspond en général à l'adsorption multicouche. Elle peut aussi résulter d'une somme d'isothermes de type I et II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Le point d'inflexion indique le remplissage de la première monocouche adsorbée.

5-2.3. Isotherme de type III

Cette isotherme indique la formation d'une couche polymoléculaire dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante (c'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes).

5-2.4. Isotherme de type IV

Ces isothermes sont caractérisées par une stabilité (palier horizontal) près de la pression de saturation. Cela se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ce dernier. Elles reflètent l'existence de condensation capillaire. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

5-2.5. Isotherme de type V

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solide poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement formée. De plus l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

5-2.6. Isotherme de type VI

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène. L'isotherme d'adsorption en phase gazeuse est l'expression de la quantité adsorbée Q_a en fonction de la pression :

$$Q_a = f(p) (T, \text{gaz}, \text{solide}) \quad (10)$$

6. Cinétique d'adsorption

La capacité et la vitesse d'adsorption sont les deux facteurs les plus importants qui déterminent une marche de processus d'adsorption et son résultat.

La cinétique d'adsorption dépend de la vitesse du processus, de la structure des adsorbants, du type de solide et des conditions opératoires.

La répartition de l'adsorbat sur le réseau poreux est schématisée sur la figure(4).

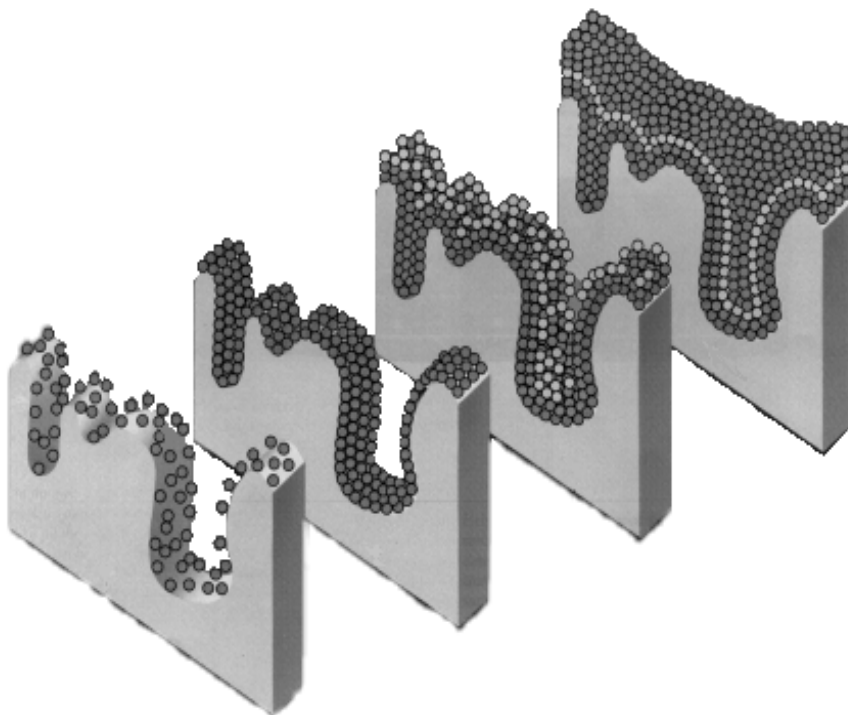


Figure 4 : Mécanisme d'adsorption d'un liquide sur un solide poreux.

Références bibliographiques

- [1] A. Clark, "The theory of adsorption and catalysis", Academic Press Inc, 1970E.
Alison Flood, "The solid –gas Interface", Marcel Dekker Inc, New York, 1967, 1.
- [2] C. E. Chitour, physico-chimie des surfaces et interfaces gaz solides, O. P. U, Alger, 1981.
- [3] D. M. Young, A. D. Growell, Physical adsorption of gases, Butterwoths, 1960.
- [4] S. Ross, J. P. Olivier, On physical adsorption, Interscience Pub, Ohn Wiley, 1964.
- [5] AM Warhurst, GD Fowler, GL McConnachie, SJT Pollard, Carbon.35 (8), 1997, 1039.
- [6] A. V. Kiselev, Solid/Gas Interface. "Proceedings of the second International Congress of Surface Activity". Tome 2, 1957, 179.
- [7] G McKay. "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from Wastewaters". Industrial Pollutants. CRPress 1996.
- [8] F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, IEC Prod R&D,3, 1978, 17.
- [9] K. L. Mittal, "Adsorption at Interfaces", ACS Symposium series 8, 1968, pp. 96.
- [10] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, J. C. Gonzalez, Letters to the editor I Carbon,36, 2001,771.
- [11] O. H. Giles. A. P. D'Silva, A. Easton, General treatment and classification of the solute adsorption isotherm (1), J. Colloid inters Sci.,147, 1974, 755.
- [12] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403.
- [13] D.G. Kinniburgh, Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 895– 904 .
- [14] EPA, Technical Resource Document, Batch-Type Procedures for Estimating Soil Adsorption of Chemicals, Environmental Protection Agency, Washington, DC, USA, 1992.
- [15] H. Freundlich, Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und Verwandter Gebiete, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1909, 591 p.
- [16] S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc,60, 1938, 309.
- [17] R.A.Beebe, Hundbuch der Katalyse, Springer, Vienna, Austria,4, 1943, 473
- [18] F.Ashworth, Advances in electronic, Academic Press, New York,3, 1951, 1.
- [19] J.Rouquerol, S.Bordère, F.Rouquerol, Thermochemica Acta, 203,1992, 201.
- [20] L.Michot, M.François, J.M.Cases, 1990, Langmuir, 6, 1990, 678.
- [21] F.Villiéras, J.M.Cases, M.François, L;Michot, F.Thomas, Langmuir, 8 , 1992, 1789-1795.
- [22] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).

***CHAPITRE III : Pollution des produits
organiques et inorganiques***

CHAPITRE III : pollution des produits inorganiques et organiques

1. Introduction

Les polluants tels que Le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$), le phénol (C_6H_6O) et l'Hydrogéné phtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$) sont des sources de pollution de l'environnement. Ils sont introduits dans l'air, le sol et les eaux, soit directement à partir des effluents industriels :

- Industrie du pétrole et raffineries
- Industries chimiques et pharmaceutiques
- Industrie de caoutchouc et plastique
- Industrie des matières colorantes

Soit indirectement comme produits de dégradation. Du fait qu'ils soient difficilement biodégradables et toxiques, ils créent une demande d'oxygène et altèrent la saveur et l'odeur de l'eau [1].

2. Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)

2-1. Historique et utilisation

Le dichromate de potassium, aussi appelé bichromate de potassium, est un solide ionique orange de formule $K_2Cr_2O_7$. Dans l'eau, il se dissocie en ions dichromate et en ions potassium.

L'ion dichromate ($Cr_2O_7^{2-}$) étant un puissant agent oxydant, couramment utilisé dans les réactions d'oxydo-réduction en laboratoire et dans l'industrie. Comme tous les composés du chrome hexa valent le dichromate est dangereux pour la santé.

Dichromate de potassium est utilisé dans plusieurs domaines [2-3].

- Fabrication de pigments et de colorants.
- Fabrication de composés du chrome (trioxyde de chrome, sels de chrome (III) pour le tannage du cuir, CCA ou arséniate de cuivre-chrome pour le traitement des bois, vitamine K, catalyseurs).
- Formulations de produits pour le traitement de surface des métaux (galvanoplastie, passivation).

2-2. Propriétés physiques et chimiques

2-2-1. Propriétés physiques [2-7]

Les principales caractéristiques physiques sont :

- Masse molaire : 294,2 g/mol
- Point de fusion : 398 °C
- Point d'ébullition : Se décompose à 500 °C
- Densité : 2,67
- Solubilité dans l'eau : 11,5 g/100 mL à 20°C pH ≈ 4

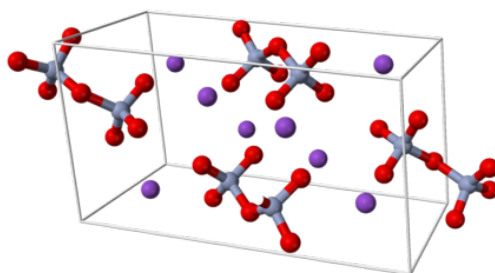


Figure1 : structure moléculaires de Dichromate de potassium 3D

2-2-2. Propriétés chimiques [3, 4]

Les dichromates de potassium sont des composés du chrome hexa valent [Cr (VI)]. Ce sont des produits stables qui ne se décomposent qu'à haute température.

Les dichromates sont des agents oxydants puissants qui peuvent réagir vivement avec les substances réductrices, les matières organiques et, d'une façon générale, avec les produits combustibles (tissus, papier, bois).

2-3. Toxicité

Sur l'homme [2, 8]

L'ingestion d'une quantité importante de chromate ou de dichromate provoque une action corrosive importante qui se traduit par des troubles digestifs (gastro-entérite hémorragique, vomissements, diarrhée). Ensuite apparaissent une insuffisance hépatocellulaire avec cytolyse et une insuffisance rénale par atteinte des cellules épithéliales des tubules proximaux. Lors d'ingestion de dichromate de potassium, une atteinte cardiaque peut également survenir.

L'inhalation d'aérosols de dérivés du chrome VI provoque une forte irritation et inflammation du tractus respiratoire associée à des douleurs nasale et thoracique, une toux, une dyspnée et une cyanose.

L'application cutanée peut être à l'origine de nécroses ; les lésions locales liées au contact cutané favorisent la pénétration des chromates et peuvent provoquer des manifestations générales (digestives et rénales).

Les projections oculaires de chromates solubles entraînent des irritations sévères de l'œil ; elles incluent une conjonctivite ainsi que des atteintes cornéennes (inflammation, érosion, ulcération). Ces effets sont liés au pH bas des produits.

2-4. Effet sur l'environnement

Une fois relâché, ce produit peut pénétrer dans les eaux souterraines. Une fois introduit dans l'eau, on ne s'attend pas à ce que ce matériau s'évapore de manière significative.

Ce produit peut se bio-accumuler dans une certaine mesure. Une fois relâché dans l'air, ce matériau peut être retiré de l'atmosphère jusqu'à un degré modéré par déposition humide.

3- Phénol (C₆H₆O)

3-1. Historique et utilisation

Le phénol est utilisé pour la fabrication de produits tels que les résines synthétiques, colorants, produits pharmaceutiques, pesticides, matières tannantes, parfums, lubrifiants et solvants.

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de houille. Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique. Le phénol est obtenu par distillation du goudron de houille. Cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydroperoxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone. Du phénol est aussi parfois produit à partir du benzène en passant par l'acide sulfonique de benzène ou par le chlorobenzène.

Des émissions sont produites par la combustion incomplète d'essence et de goudron de houille, dans les effluents des cokeries ainsi que sous la forme de métabolites dans la photolyse du benzène et du chlorobenzène [9].

3-2. Propriétés physiques et chimiques

3-2-1. Propriétés physiques

Les principales caractéristiques physiques sont :

Masse molaire : 94,11 g/mol

Point de fusion : 43 °C

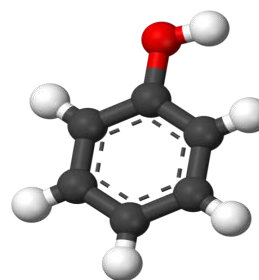
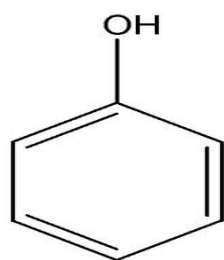
Point d'ébullition : 182 °C

Solubilité : 98 g/L d'eau

Masse volumique : 1.073 g/cm³

Point d'éclaire : 79 °C (coupelle fermée)

Limites d'explosif dans l'air : 1.36 – 10 % vol



Phénol 3D

Figure 2 : structure moléculaire du Phénol

3-2-2. Propriétés chimiques

Le phénol a couleur blanche à l'état pur, il a tendance à s'oxyder légèrement au contact de l'air pour donner des traces de quinones qui le colorent en rose, puis en rouge,

3-3. Toxicité

Sur Homme

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges,

troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. Selon HORN, le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène. Selon le test d'Ames, le phénol n'a pas d'effets mutagènes.

3.4. Effet sur l'environnement

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques [9].

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la Chaleur. Le phénol s'oxyde à l'air, et ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par des impuretés à effet catalytique [10].

Dans le sol, le phénol subit une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité. L'accumulation est fonction de la présence de minéraux argileux (forte affinité avec l'oxyde d'aluminium) [10].

4. Hydrogéné phtalate de potassium ($C_8H_5KO_4$)

4-1. Historique et utilisation

L'hydrogéné phtalate de potassium, souvent appelé simplement **KHP**, est un solide ionique blanc de formule $C_8H_5KO_4$. Dans l'eau, il se dissocie en anion hydrogéné phtalate et en cation de potassium.

L'hydrogéné phtalate de potassium est un solide stable à l'air, ce caractère, le rend facile à peser avec une bonne précision d'où son utilisation comme étalon est très recommandé. Il est également utilisé comme étalon primaire pour l'étalonnage des pH-mètres, car son pH en solution est très stable.

4-2. Propriétés physiques et chimiques

4-2-1. Propriétés physiques

Les principales caractéristiques physiques sont :

Masse molaire : 204.22 g/mol

Point de fusion : 295 °C (décomposition)

Solubilité : 25 g/100mL d'eau

Acidité (PKa) : 5.4

Densité : 1.64



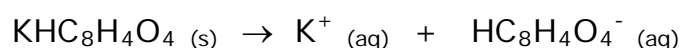
Hydrogène phtalate de potassium 3D

Figure 3: structure moléculaire de l'hydrogène phtalate de potassium

4-2-2. Propriétés chimiques

L'hydrogène phtalate de potassium est stable à des pressions et à des températures normales, Il possède une fonction acide pouvant réagir avec les solutions basiques.

L'hydrogène phtalate de potassium (ou biphtalate de potassium), $\text{KHC}_8\text{H}_4\text{O}_4$, se dissocie dans l'eau selon l'équation suivante:



4-3. Toxicité

Sur Homme

effets potentiels sur la santé :

Yeux : risque de causer une irritation oculaire.

Peau: risque de causer une irritation sur la peau.

Ingestion : risque de causer une irritation des voies digestives, en cas d'ingestion, risque d'être nocif.

Inhalation : risque de causer une irritation des voies respiratoires, peut être nocif en cas d'inhalation.

4-4. Effet sur l'environnement

Les hydrogène phtalate de potassium sont bio-accumulables et sont limités par la biodégradation dans l'environnement, leur biodégradation se réalise par des microorganismes aérobies ou anaérobies.

L'étiquetage de ces composés nécessite la mention « Toxique » et certains portent aussi la mention « Dangereux pour l'environnement », notamment pour les organismes aquatiques et les végétaux.

Références bibliographiques

- [1] G.Bertolini, D.Desaulty Les déchets, in : L'environnement en France, Edition 1994-1995.
- [2] Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. Vol. 53. European union risk assessment report. European Chemicals Bureau. Existing substances.
- [3] Sodium chromate, sodium dichromate, potassium chromate, potassium dichromate – In: base de données HSDB.
- [4] KIRK-OTTMER – Encyclopedia of chemical technology. *New York, John Wiley and sons, 1992, 4e ed., vol. 6, pp. 263-311.*
- [5] The Merck Index, 12e ed. Rahway, Merck and Co, 1996.
- [6] Potassium chromate – MSDS-OHS. STN Easy n° OHS 19320, mise a jour 2005.
- [7] IUCLID Dataset – Sodium chromate, sodium dichromate, potassium dichromate. European Commission. European Chemicals Bureau, 2000.
- [8] Scientific basis for swedish occupational standards XXI, 2000.
- [9] J.F.Lewin, W.T.Cleary *Forens. Sci. Int.*19, 1982, 177-179
- [10] R.Leboda, J.Skubiszewska-Zieba, W.Grzegorezyk, *Carbon*, 36, 1998, 417.

***CHAPITRE IV : Méthodes et techniques
expérimentales***

CHAPITRE IV : Méthodes et techniques expérimentales

1. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation à pH constant (pH= 10)

Le principe général de cette méthode consiste à verser goutte à goutte à un débit constant la solution de sels métalliques ($Mg(NO_3)_2 + Al(NO_3)_3$) et la solution d'hydroxyde de sodium dans un réacteur, dans lequel on a mis une solution de nitrate de sodium moyennement concentrée ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/L) sous agitation et à une température de $25^\circ C$. Le nitrate de sodium sert comme un tampon pour le pH de la suspension, afin d'éviter les trop grandes variations de pH au début de la synthèse. Le pH de la co-précipitation est fixé à 10.

Le produit est récupéré après plusieurs cycles de centrifugation et lavages avec de l'eau distillée puis séché à l'air libre.

Pour la synthèse des HDLs à base de chlorure on suit les mêmes étapes ce pendant on substitue la solution des sels métalliques précédents avec ($Mg(Cl)_2 + Al(Cl)_3$) et la solution de nitrate de sodium avec le chlorure de sodium.

Le principe de la synthèse par co-précipitation à pH constant et le montage de synthèse des HDLs sont représentés sur les figures 1 et 2 respectivement.

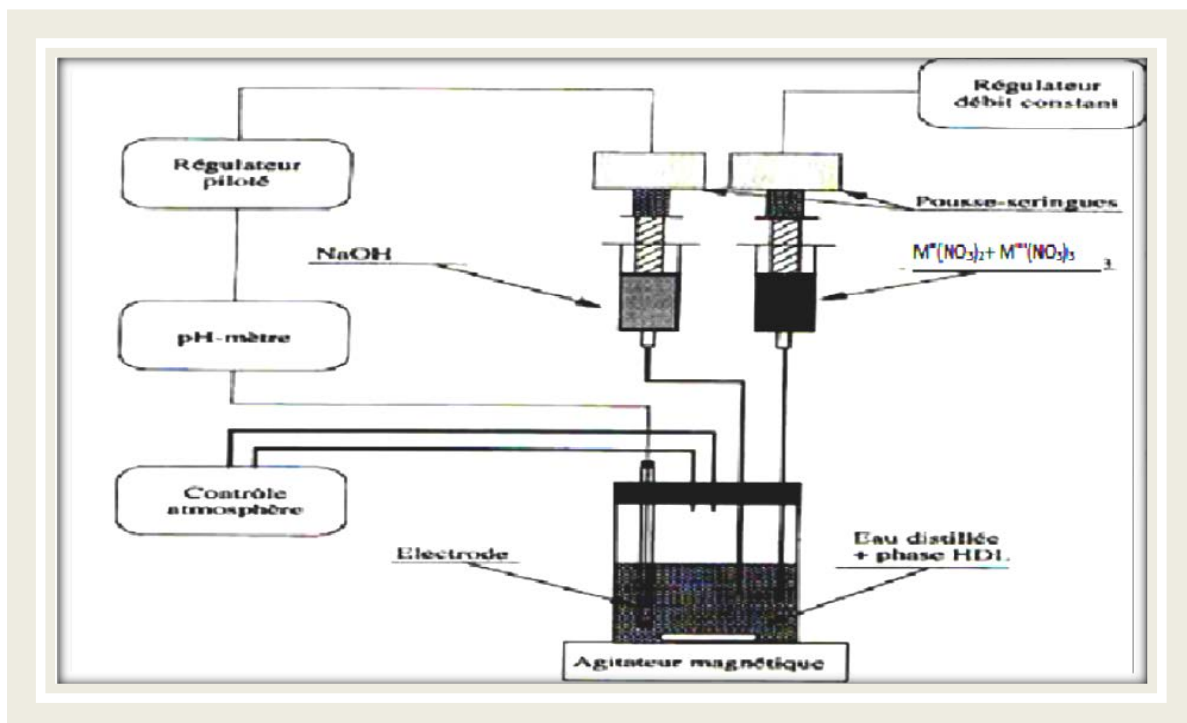


Figure 1 : Principe de la synthèse par co-précipitation à pH constant.

$a \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + b \text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ($a/b = 2$, $a+b=1 \text{ mol.L}^{-1}$) donne $\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_2$

$a \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + b \text{Al}(\text{NO}_3)_3$, ($a/b = 3$, $a+b=1 \text{ mol.L}^{-1}$) donne $\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_6(\text{NO}_3)_3$



Figure 2 : Montage permettant la synthèse de HDL par co-précipitation à pH constant

2. Caractérisation structurale et texturale du matériau HDL

Pour comprendre l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs), il est nécessaire de connaître les propriétés texturales et structurales de ces derniers.

2-1. Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge permet entre autres, d'obtenir des renseignements sur la nature des groupes fonctionnels présents à la surface des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs).

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en

résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides tant cristallisés qu'amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

L'appareil utilisé est un interféromètre à transformée de Fourier BRUKER IFS 88.

2-2. Diffraction des rayons X (DRX)

Cette technique permet d'avoir des renseignements sur le feuillet et sur l'espace interfeuillet. Dans cette étude, les diffractogrammes X des matériaux HDLs ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre INEL équipé d'une anticathode de cobalt, d'un monochromateur avant et d'un détecteur courbe CPS 120.

2-3. Surface spécifique

La surface spécifique des HDLs est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) [2]. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé de type Micromeritics ASAP 2010 (Figure 3), en traçant l'isotherme. Les échantillons (200 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température de dégazage de 80°C durant 12 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit 77K.



Figure 3 : appareil volumétrique automatisé de type Micromeritics (BET) ASAP 2010

3. Méthodes d'étude de la rétention à l'interface solide liquide

3-1. Tracé des isothermes d'adsorption par la méthode des restes

La rétention des composés organiques et inorganiques sur les hydroxydes double lamellaires (HDLs) a été étudiée par la méthode des restes.

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés en bain thermostaté dans des erlèn Meyer contenant 0.1 g des hydroxydes doubles lamellaire et 100 mL de solution d'adsorbat de concentration initiale connue. Après 1 heure et 30 minutes de contact et d'agitation. La solution surnageant est prélevée et analysée par spectrophotométrie ultra violet (UV) visible de type JASCO (V-630). La quantité de polluant retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale et la concentration résiduelle du polluant dans la phase aqueuse.

3-2. Spectroscopie d'absorption UV

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses de Bichromate de potassium, du phénol et de l'Hydrogène phtalate de potassium sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible double faisceau JASCO type V-630 piloté par un ordinateur (figure 4). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique ont été utilisées.

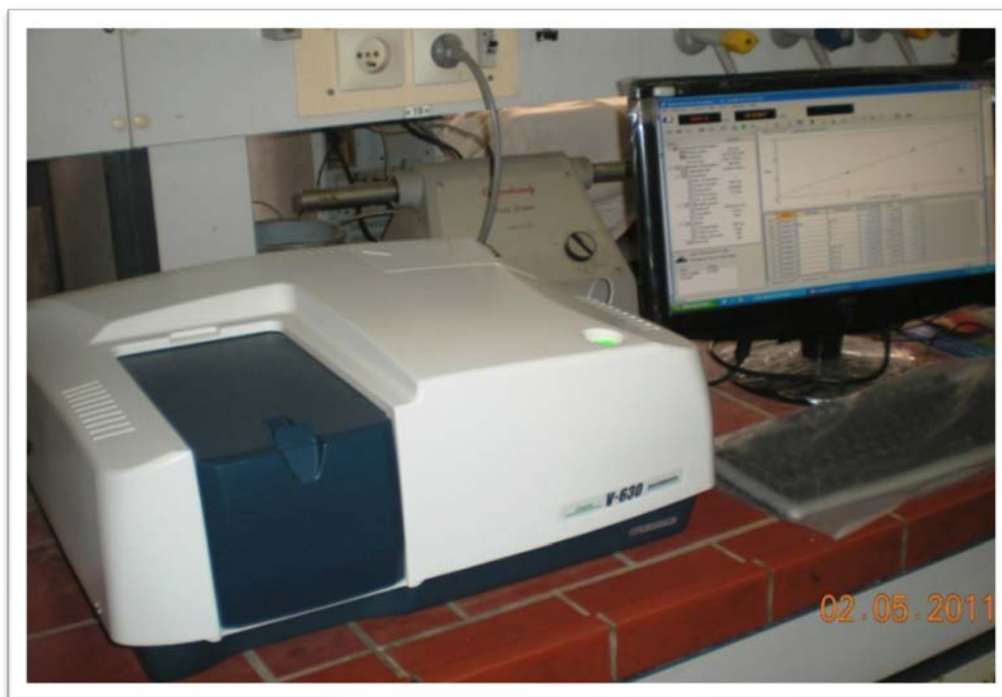


Figure 4 : Spectrophotomètre UV-Visible JASCO type V-630

Références bibliographiques

[1] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Academic Press, London, 85, 1982.

[2] S. Brunauer, P. H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc, 60, 1938, 309

CHAPITRE V : Résultats et discussions

CHAPITRE V : Résultats et discussions

1. Caractérisation structurale et texturale du matériau HDL

1.1 Caractérisation du matériau HDL par DRX

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

Les diffractogrammes des différentes phases $[\text{Mg}_2\text{AlNO}_3]$, $[\text{Mg}_3\text{AlNO}_3]$ et $[\text{Mg}_2\text{AlCl}]$ sont représentés sur les figures (1), (2) et (3). L'allure générale des spectres est typique des composés de type hydrotalcite [1,2]. En effet, cette caractéristique est représentée par l'existence des pics intenses et symétriques aux faibles valeurs de 2θ et des pics moins intenses et généralement asymétriques aux valeurs angulaires plus élevées.

Le pic situé à $2\theta \approx 11^\circ$ a été indexé comme étant (003) et correspond à $d_{003} \approx 7,8\text{\AA}$ selon la loi de Bragg. Cette réflexion de base correspond à l'espace interfeuillelet, elle permet de calculer le paramètre c de la maille.

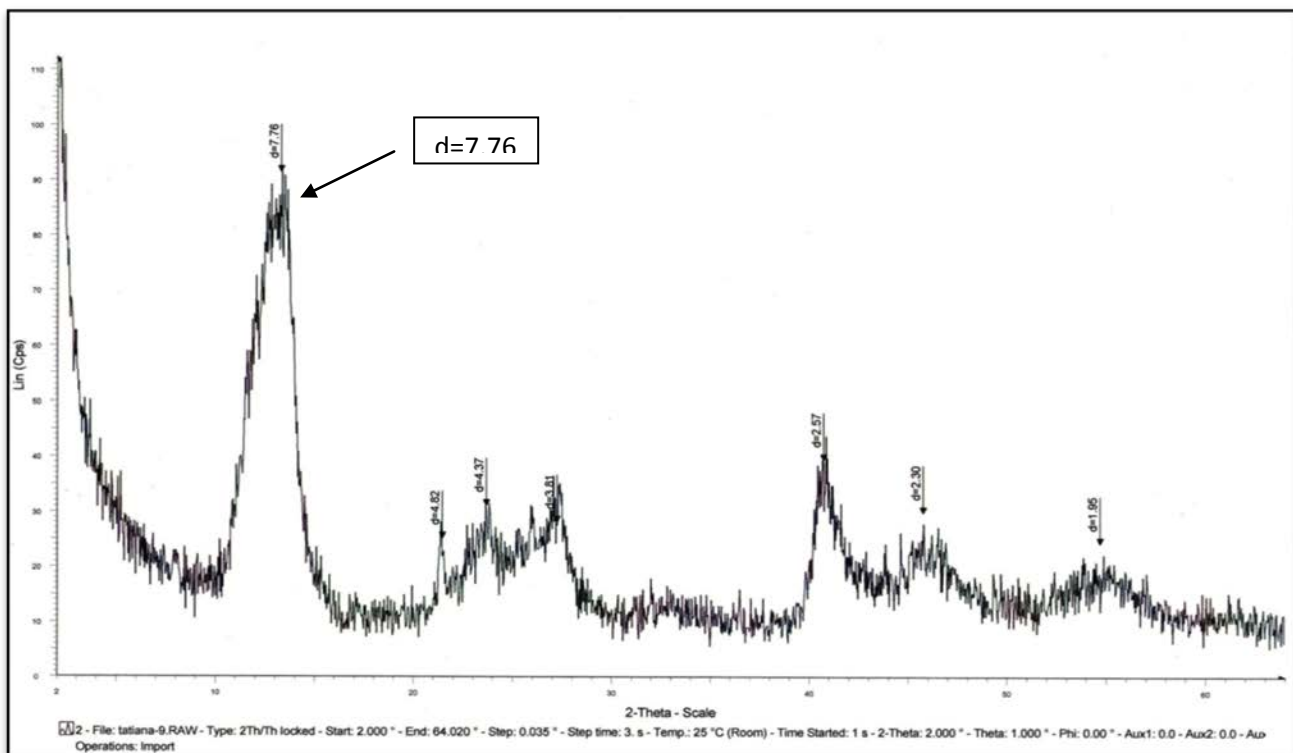


Figure 1: Diffractogrammes X (DRX) de $[\text{Mg}_2\text{AlNO}_3]$

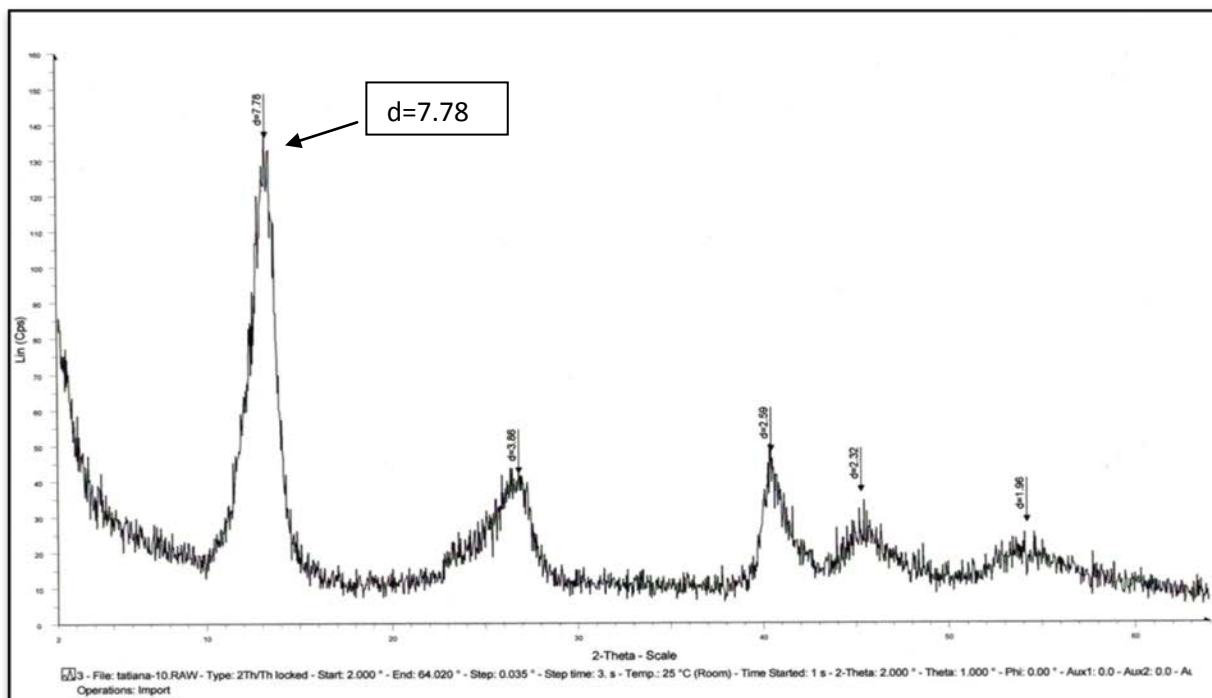


Figure 2: Diffractogrammes X (DRX) de $[Mg_3AlNO_3]$

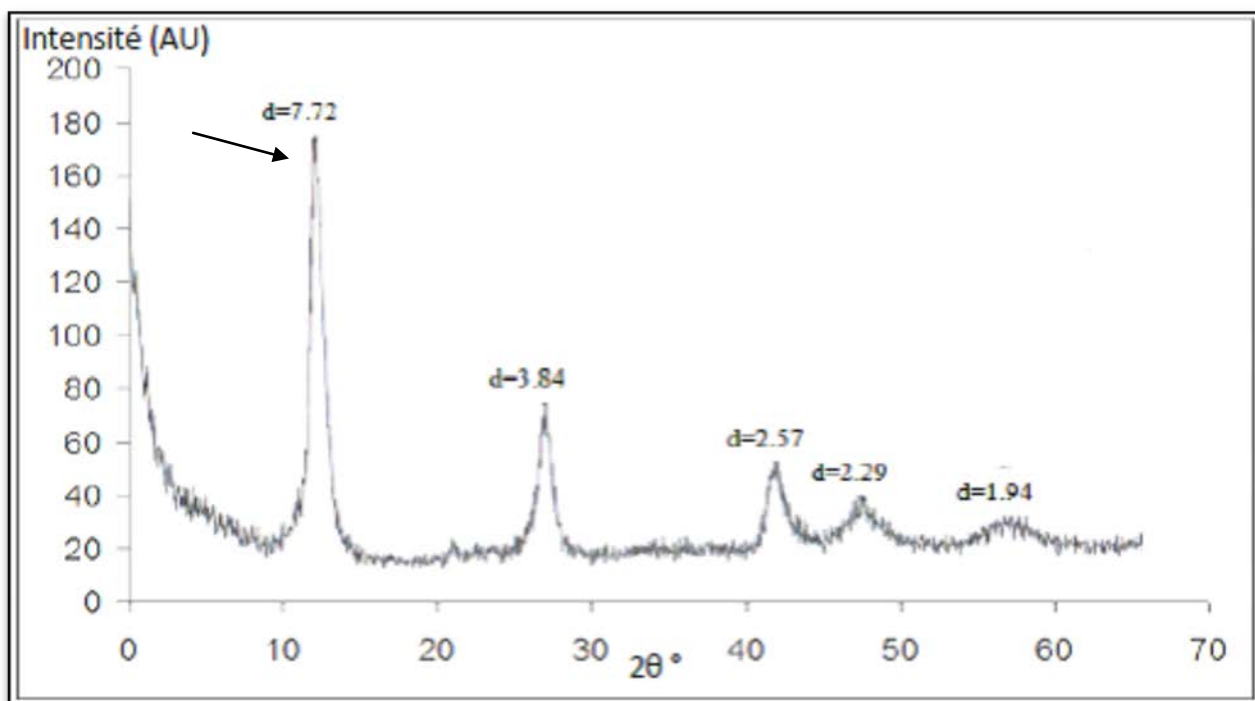


Figure 3 : Diffractogrammes X (DRX) de $[Mg_2AlCl]$

1.2. Caractérisation du matériau HDL par spectroscopie Infrarouge (IR)

Une autre technique de caractérisation structurale telle que l'infrarouge (IR) permet de mettre en évidence la présence de l'entité anionique intercalée dans l'espace interfeuille ainsi que les interactions qui peuvent exister avec la matrice HDL.

Les figures (4), (5) et (6) présentent les spectres infrarouges obtenus en réflexion diffuse sur les phases HDLs $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{NO}_3)_2]$, $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{NO}_3)_2]$ et $[\text{Mg}_2\text{AlCl}]$ respectivement.

La large bande entre 4000 cm^{-1} et 3000 cm^{-1} est due aux modes d'élongations OH. La largeur de cette bande témoigne des multitudes de liaisons OH différentes existantes au sein de la molécule: groupe hydroxyle dans les feuillets (Mg – OH et Al – OH) et les groupes hydroxyles dans l'espace interfoliaire due aux molécules d'eau dans l'environnement de l'anion. De plus, tous ces groupes sont liés par liaison hydrogène de longueur variable accroissant les largeurs de bandes.

Le pic d'absorption autour de 1366 cm^{-1} est un mode d'élongation du groupement carbonate. Le déplacement de cette bande par rapport à l'ion carbonate libre témoigne d'un abaissement de symétrie dans l'espace interfoliaire. La bande vers 1630 cm^{-1} peut être due aux modes de déformations d'angle des liaisons OH mais peut également être attribué à la présence de bicarbonate. Les bandes à plus basses longueur d'onde sont assignées aux autres modes de déformation des ions NO_3^- et CO_3^{2-} ainsi que les vibrations des liaisons M-O, M-O-M et O-M-O dans les couches [3].

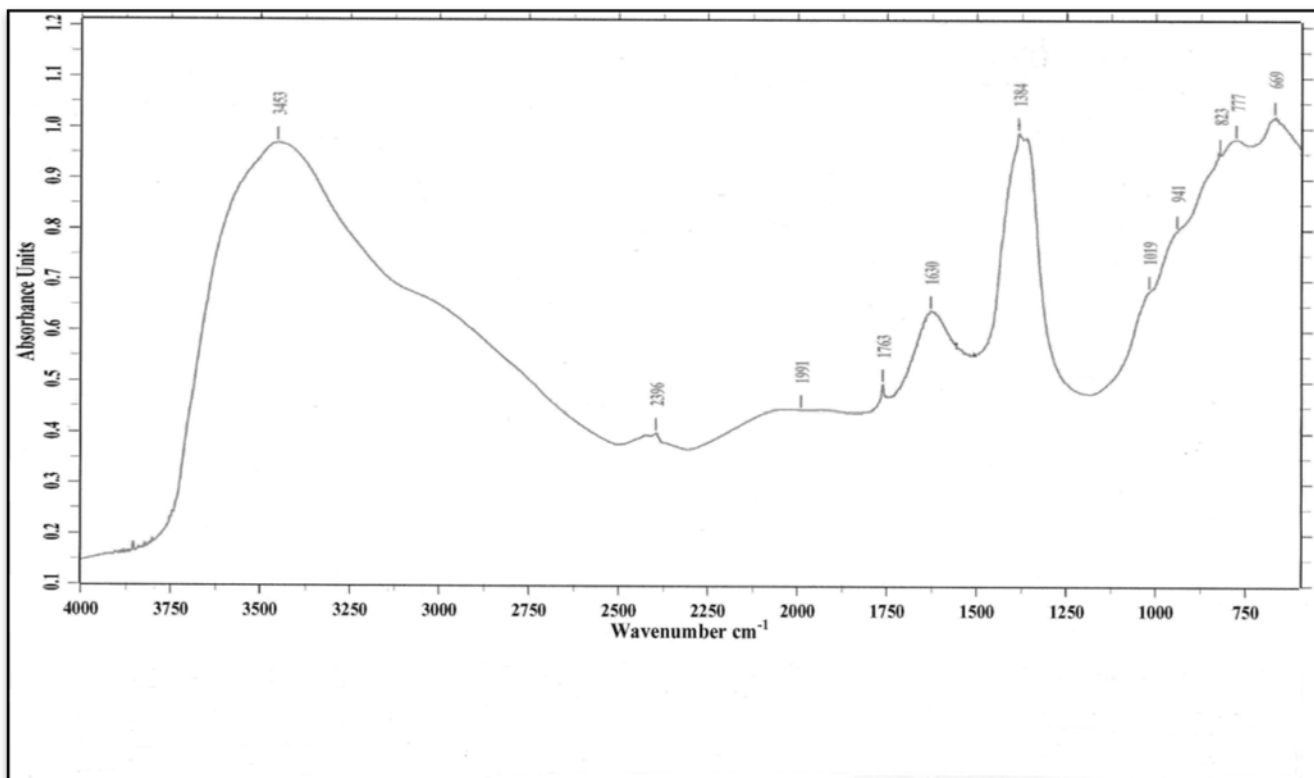


Figure 4: Spectre infrarouge (IR) de $[Mg_2AlNO_3]$

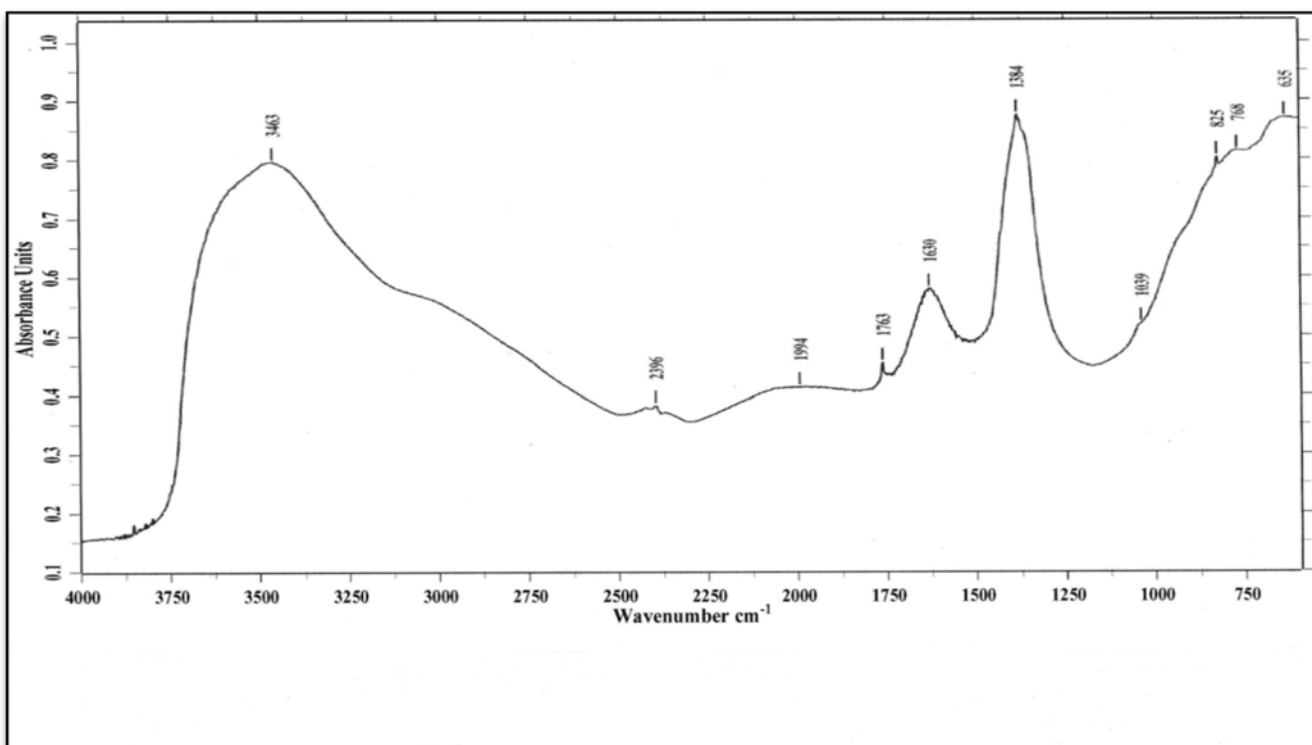


Figure 5 : Spectre infrarouge (IR) de $[Mg_3AlNO_3]$

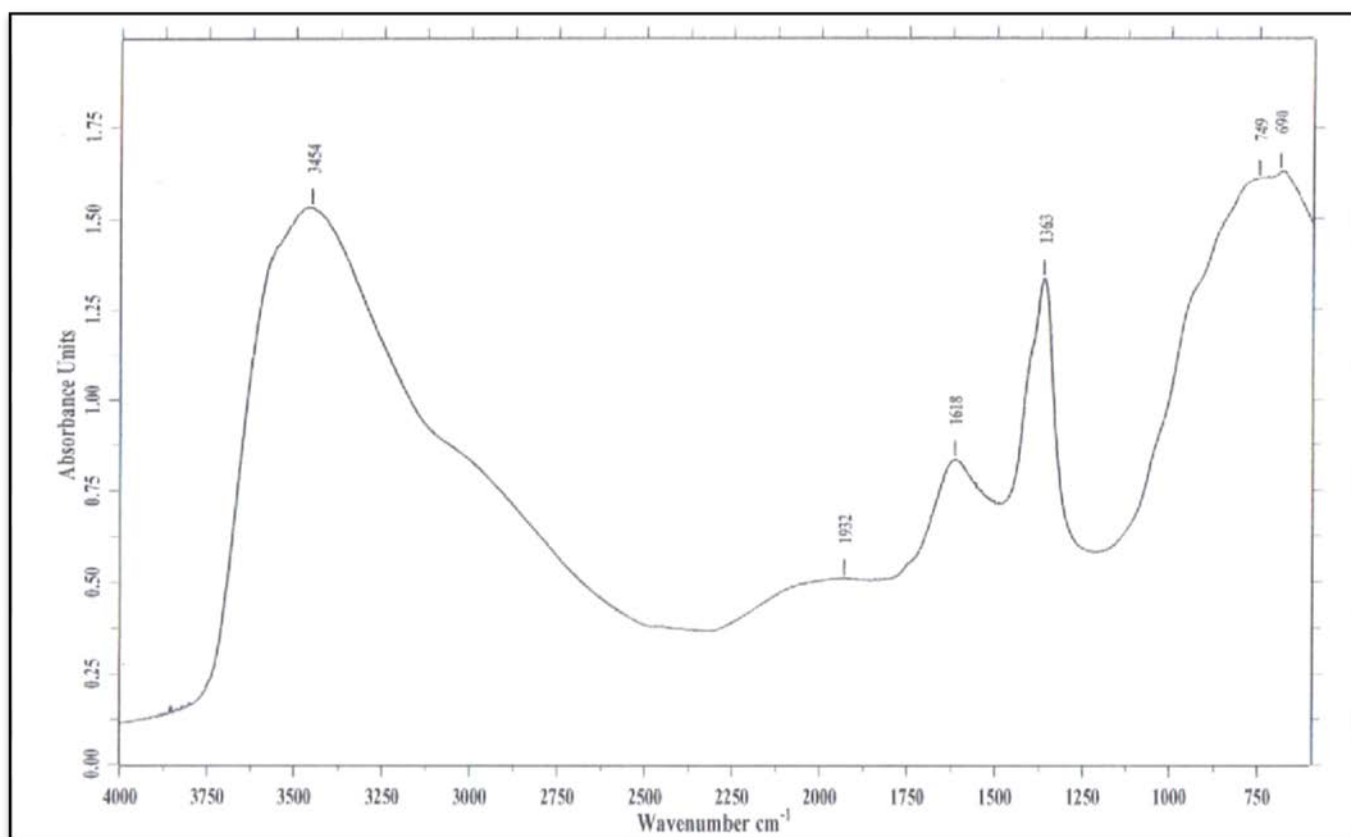


Figure 6 : Spectre infrarouge (IR) de $[Mg_2AlCl]$

1.3. Surface spécifique

Les résultats obtenus montrent que les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de BET sont faibles. Nous constatons également que la surface spécifique augmente avec le rapport Mg/Al. En effet, la surface spécifique de $[Mg_3AlNO_3]$ est égale à $80 \text{ m}^2/\text{g}$ alors que pour le $[Mg_2AlNO_3]$ cette surface est de l'ordre de $68 \text{ m}^2/\text{g}$. Les résultats sont regroupés dans le tableau (1).

Il a été montré par certains auteurs [4,5] que les échantillons riches en aluminium présentent des surfaces relativement faibles.

Tableau 1 : Surfaces spécifiques des hydroxydes doubles lamellaires synthétisés

HDLs	surface spécifique
$[Mg_2AlNO_3]$	$68 \text{ m}^2/\text{g}$
$[Mg_3AlNO_3]$	$80 \text{ m}^2/\text{g}$
$[Mg_2AlCl]$	$45 \text{ m}^2/\text{g}$

2. Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques en réacteurs discontinus

L'adsorption du bichromate de potassium, du phénol et de l'hydrogène phtalate de potassium à en phase aqueuses a été étudiée.

2.1. Les courbes d'étalonnages

Les courbes d'étalonnages sont représentées sur les figures 7, 8 et 9.

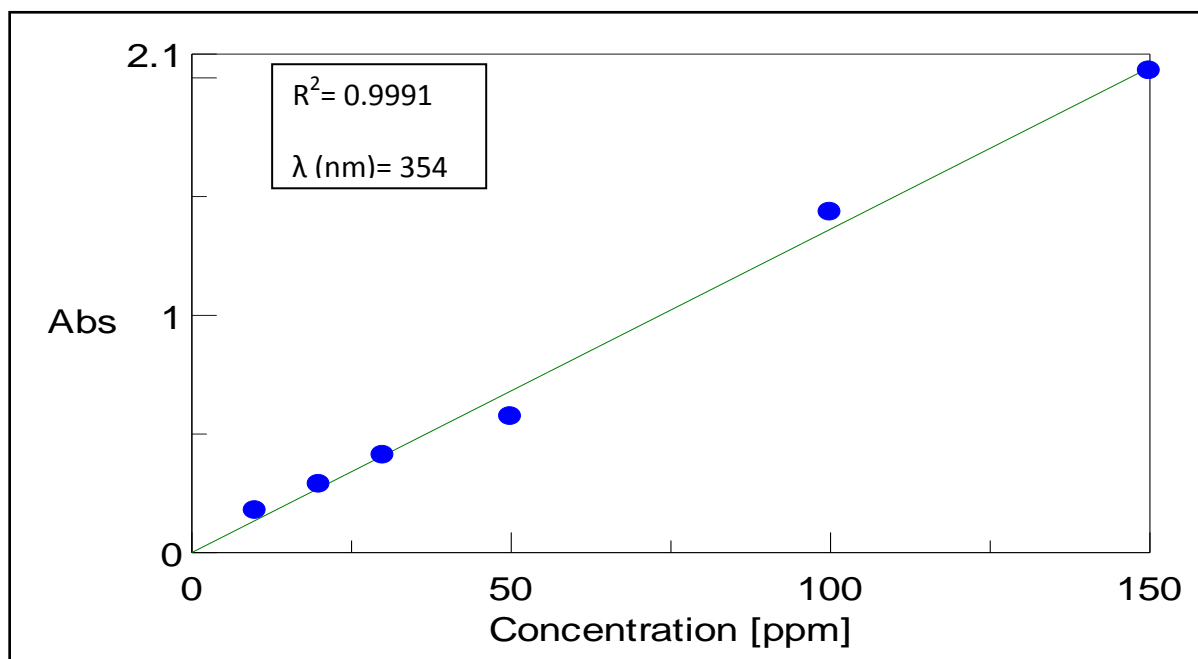


Figure 7 : Courbe d'étalonnage du bichromate de potassium

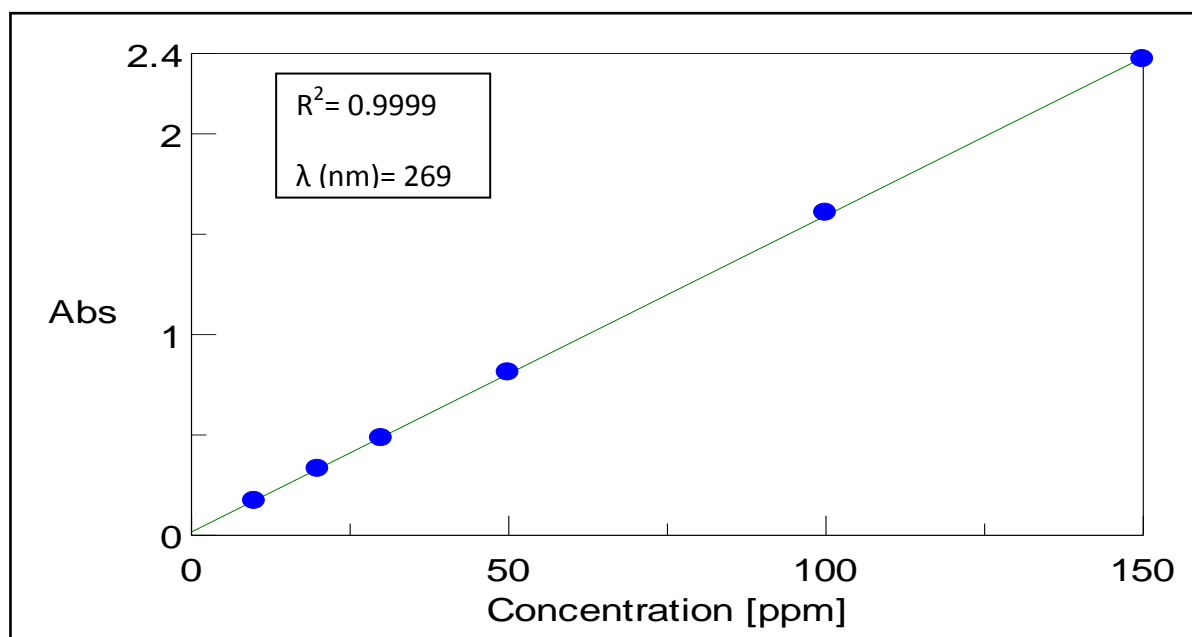


Figure 8 : Courbe d'étalonnage du phénol

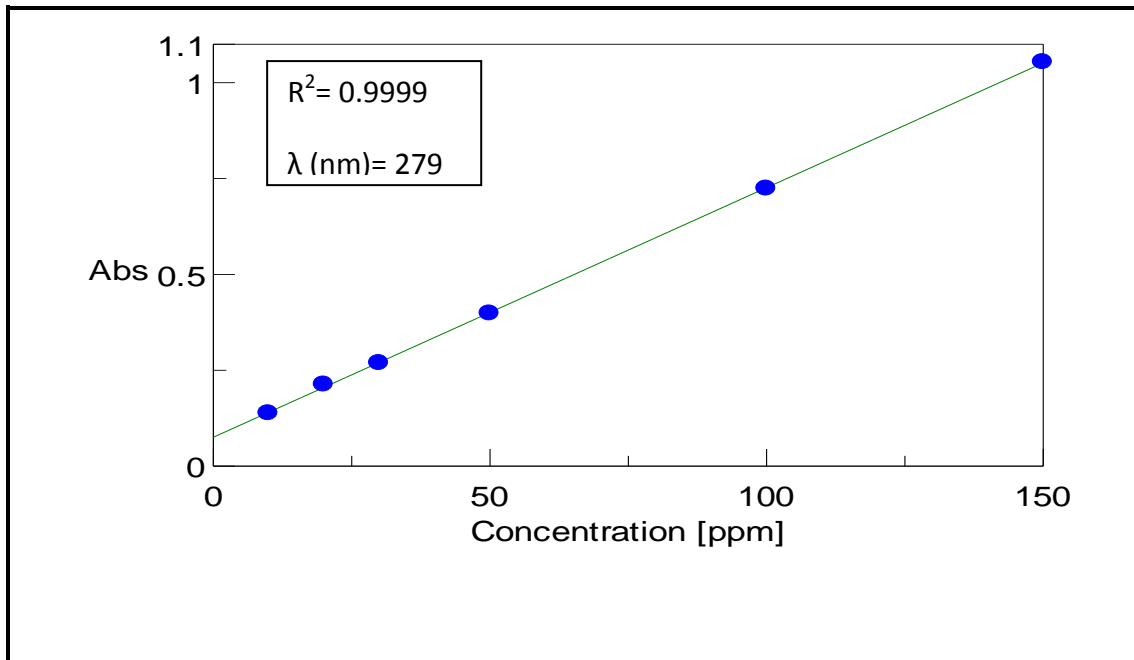


Figure 9 : Courbe d'étalonnage de l'hydrogène phtalate de potassium

Ces courbes d'étalonnages montrent que pour une longueur d'onde et une gamme de concentration donnée, la réponse (absorbance) est linéaire pour l'adsorbat. Elles permettent de déterminer les concentrations inconnues.

2.2. Etude cinétique

La détermination du temps de contact optimal de sorption des ions chromate, hydrogène phtalate et phénolates sur les matériaux HDLs a été réalisée sur une série de suspensions de $100 \pm 0,1$ mg de matériau dans $100 \pm 0,1$ mL de solution de chromate de potassium, d'hydrogène phtalate de potassium et du phénol dans une ambiance de température de 25°C sachant que la concentration de ces derniers est 50 mg/L, pour des temps de contact allant de 5 à 240 min. A la fin du temps imparti, chaque suspension est centrifugée et filtrée. La concentration résiduelle dans le surnageant est mesurée par spectrophotométrie UV.

Les quantités des solutions retenues par unité de poids de solide (x/m , en mg/g) à l'instant (t , en min) sont calculées comme suit (équation 1) :

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

Où C_0 et C_t (mg/L), représentent les concentrations des ions des trois molécules à $t = 0$ et au temps t (min), m (g) est la masse de l'adsorbant et V (mL) le volume de la solution.

Nous représentons sur les figures (10), (11) et (12) les cinétiques d'adsorption du bichromate de potassium, du phénol et de l'hydrogène phtalate de potassium sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) ($[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]$ et $[\text{Mg}_3\text{Al}(\text{OH})_6]$).

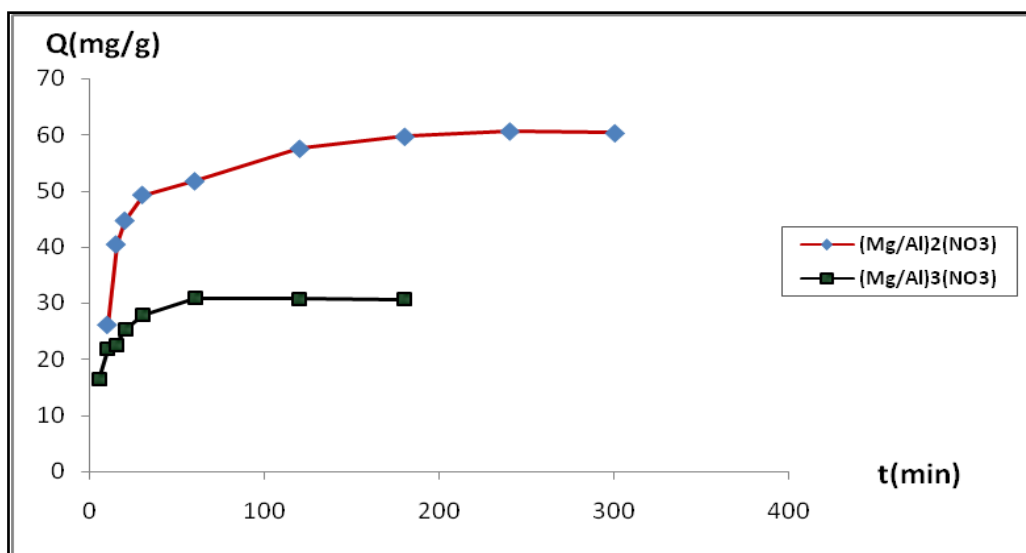


Figure 10 : cinétique d'adsorption du bichromate de potassium

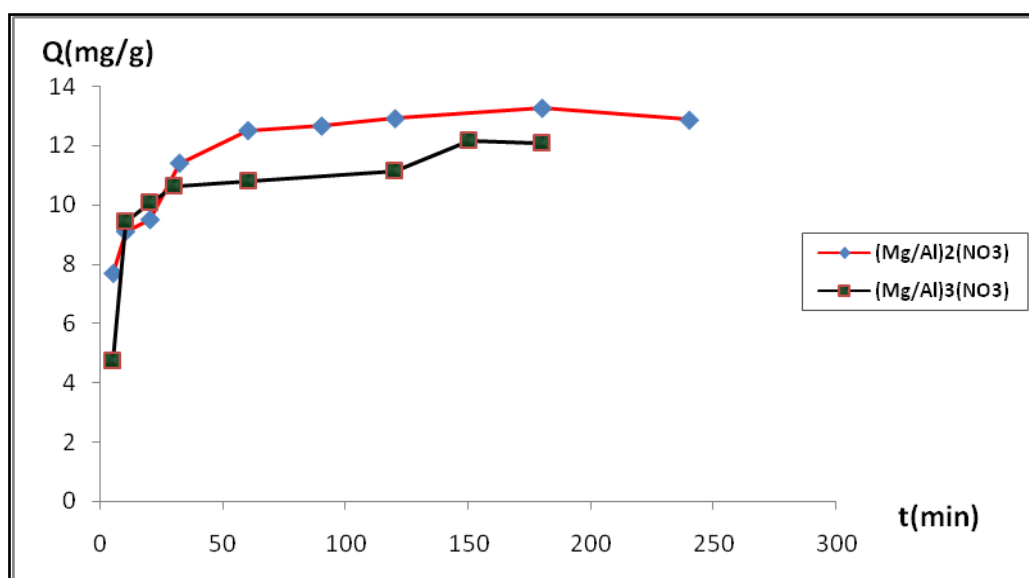


Figure 11 : cinétique d'adsorption du phénol à pH =11

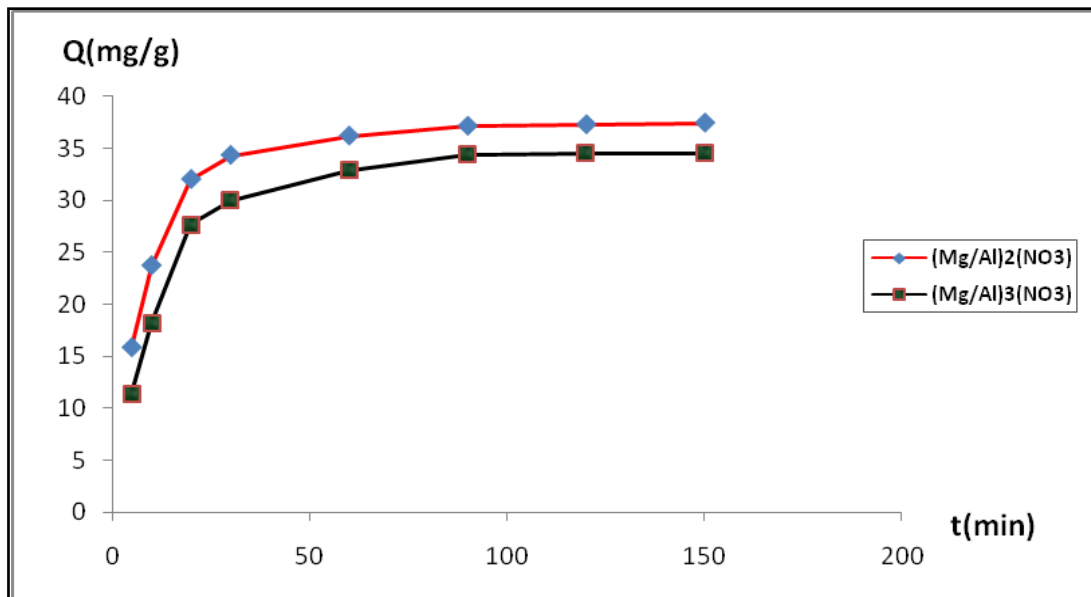


Figure 12 : cinétique d'adsorption de l'hydrogène phtalate de potassium

Les figures (10), (11) et (12) montrent que la quantité du bichromate de potassium, du phénol et de l'hydrogène phtalate de potassium adsorbée augmente avec la durée de contact avec l'adsorbant jusqu'à atteinte de l'équilibre. Les temps d'équilibre sont de l'ordre de 1 heure et 30 min.

2.3. Isothermes d'adsorption de composés organiques et inorganiques sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)

Les isothermes d'adsorption ont été établies, à la température ambiante (25 °C), en utilisant des suspensions de 100 mg de solide dans 100 mL de solutions à teneurs croissantes en bichromate de potassium, en phénol ou en hydrogène phtalate de potassium (10 à 250 mg/L). Ces concentrations sont du même ordre de grandeur que celles rencontrées dans les types rejets industriels (Houry et al. 1999).

Les suspensions sont agitées durant 1 heure et 30 minutes (temps d'équilibre) puis centrifugées et filtrées. Les concentrations en bichromate de potassium, en phénol ou en Hydrogène phtalate de potassium à l'équilibre dans le surnageant sont mesurées par spectrophotométrie UV. Les quantités des polluants fixées (x/m) sont déduites des concentrations initiales et finales.

Chaque expérience a été répétée au moins deux fois dans des conditions identiques.

2.3.1. Isothermes d'adsorption du bichromate de potassium

Les isothermes d'adsorption du bichromate de potassium sur les (HDLs) :([Mg₂AlNO₃] et [Mg₃AlNO₃]), sont représentées sur la figure (13).

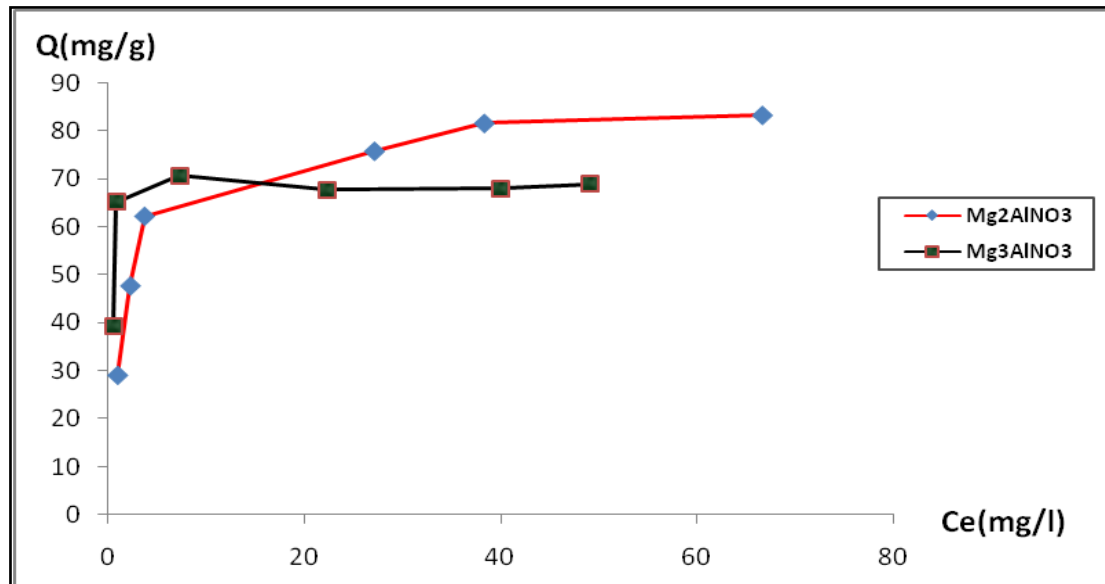


Figure 13: isothermes d'adsorption du bichromate de potassium

Ce sont des isothermes d'adsorption de type L d'après la classification de GILES. Les isothermes de classe L. Ce type d'isothermes présente, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption ou de l'échange. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles.

Afin d'exploiter les résultats d'adsorption du bichromate de potassium sur les différents (HDLs) : ([Mg₂AlNO₃] et [Mg₃AlNO₃]), nous avons déterminé les paramètres équationnels : la capacité maximale d'adsorption (Q_{max}) et la constante de Langmuir (b), à partir des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir figure (14).

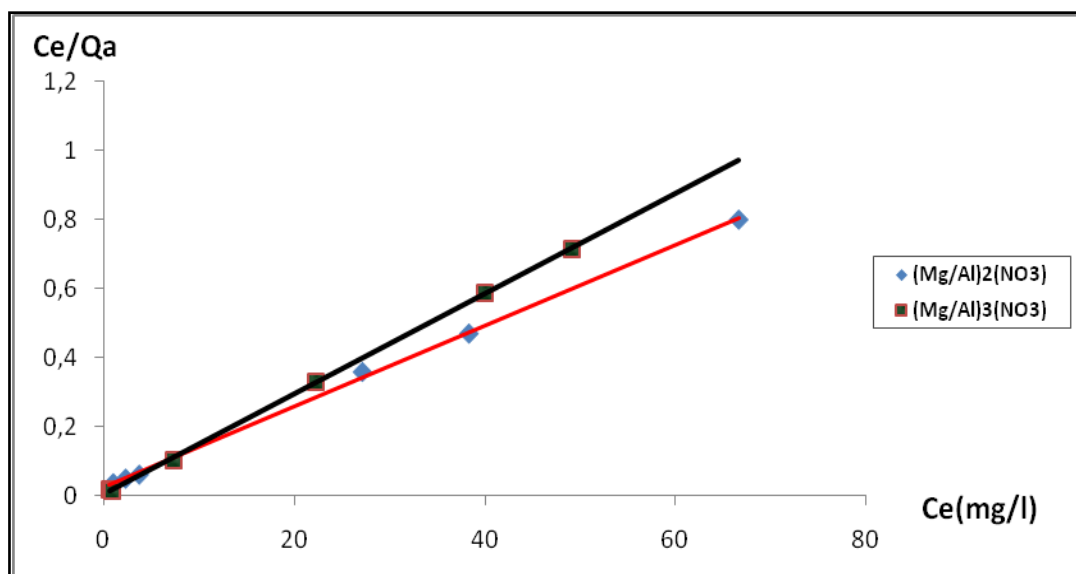


Figure 14: la transformation linéaire de l'équation de Langmuir du bichromate de potassium

Les paramètres équationnels de Langmuir et le R^2 (coefficient de corrélation) sont consignés dans le tableau (2).

Tableau 2 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les HDLs

HDLs	Composés	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
[Mg ₂ AlNO ₃]	K ₂ Cr ₂ O ₇	81.86	0.495	0.999
[Mg ₃ AlNO ₃]	K ₂ Cr ₂ O ₇	68.96	0.557	0.999

Les résultats du tableau (2) montrent que Le traitement de solutions contenant de 10 à 250 mg/L du bichromate de potassium avec $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$ a donné de bons résultats. Les capacités de rétention de ces matériaux sont 81,86 et 68,96 mg/g respectivement.

L'adsorption ou l'échange du bichromate de potassium par des interactions de Van der Waals sur $[Mg_2AlNO_3]$ et plus fort que sur $[Mg_3AlNO_3]$. En effet, cette différence des valeurs des capacités d'adsorption ou d'échange est due à la densité de charge présente sur le feuillet. La valeur de la capacité d'adsorption X_m augmente avec la densité de charge du feuillet. Ainsi, $[Mg_2AlNO_3]$ avec la plus grande densité de charge a la capacité d'adsorption la plus grande.

2.3.2. Isothermes d'adsorption de l'Hydrogène phtalate de potassium

Les isothermes d'adsorption de l'hydrogène phtalate de potassium sur les (HDLs) : ($[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$), sont représentées sur la figure (15).

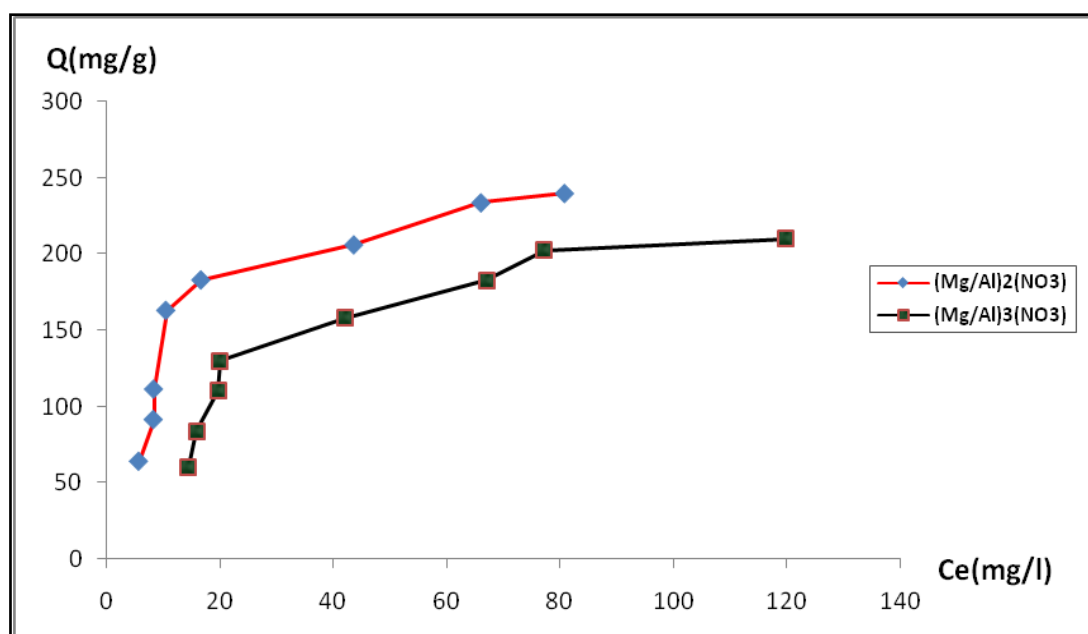


Figure 15: isothermes d'adsorption de l'Hydrogène phtalate de potassium

Les isothermes d'adsorption de l'Hydrogène phtalate de potassium par $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$, sont de type L d'après la classification de GILES. Les paramètres équationnels des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir sont représentés sur la figure 16.

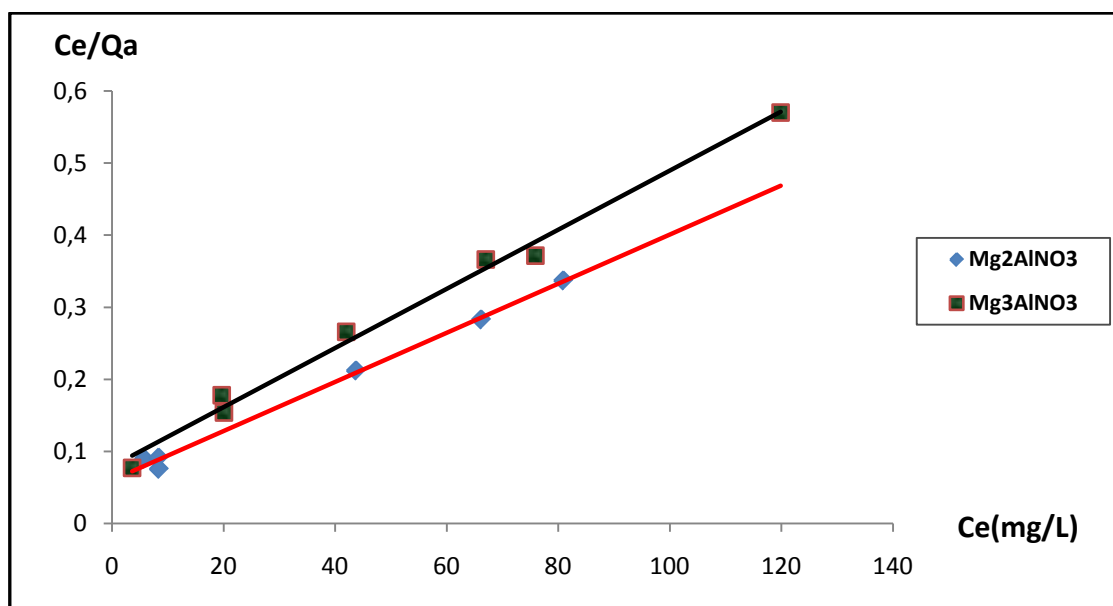


Figure 16: la transformation linéaire de l'équation de Langmuir de l'hydrogène phtalate de potassium

Les paramètres équationnels de Langmuir et le R^2 (coefficient de corrélation) sont consignés dans le tableau (3).

Tableau 3 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les HDLs

HDLs	Composés	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
[Mg ₂ AlNO ₃]	Hydrogène phtalate de potassium	294.18	0.056	0.995
[Mg ₃ AlNO ₃]	Hydrogène phtalate de potassium	243.9	0.051	0.992

Les résultats obtenus tableau (3) montrent une excellente adsorption de l'Hydrogène phtalate de potassium avec une capacité maximale d'adsorptions de 294.18 et 243.9 mg/g pour [Mg₂AlNO₃] et [Mg₃AlNO₃] respectivement.

Les valeurs de Q_{\max} confirment les résultats précédemment observés pour l'adsorption ou l'échange du bichromate de potassium sur les deux HDLs, c'est-à-dire une meilleure disponibilité de [Mg₂AlNO₃] par rapport au [Mg₃AlNO₃].

2.3.3. Isothermes d'adsorption du phénol

Influence du pH sur l'adsorption du phénol par les phases $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$

L'influence du pH sur l'adsorption du phénol par les phases $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$ a d'abord été examinée. Ainsi un pH acide <5 entraîne une dissolution partielle des phases HDLs alors qu'en milieu basique $pH > 7$, une compétition avec les anions carbonates est très probable étant donné l'affinité élevée des HDLs pour ces anions. Le pH modifie également la solubilité du phénol et la charge de surface des HDLs.

Les résultats de l'influence du pH sur l'adsorption du phénol par les HDLs pour une solution de 50mg/L montrent qu'au milieu acide l'adsorption est nulle. L'adsorption du phénol débute à un pH supérieur à 10 qui correspond à une valeur de pH proche de pKa du phénol (9,96). Les capacités de rétention des phases $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$ à $pH = 11$ sont 11.58 et 10.22 mg/g respectivement.

A un pH proche du pKa, le phénol se dissocie par conséquent les anions phénolates (molécules chargées) s'adsorbent contrairement au phénol molécule neutre au milieu acide ne s'adsorbe pas.

Les isothermes d'adsorption du phénol sur les phases $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$, à $pH=11$ sont représentées sur la figure (17).

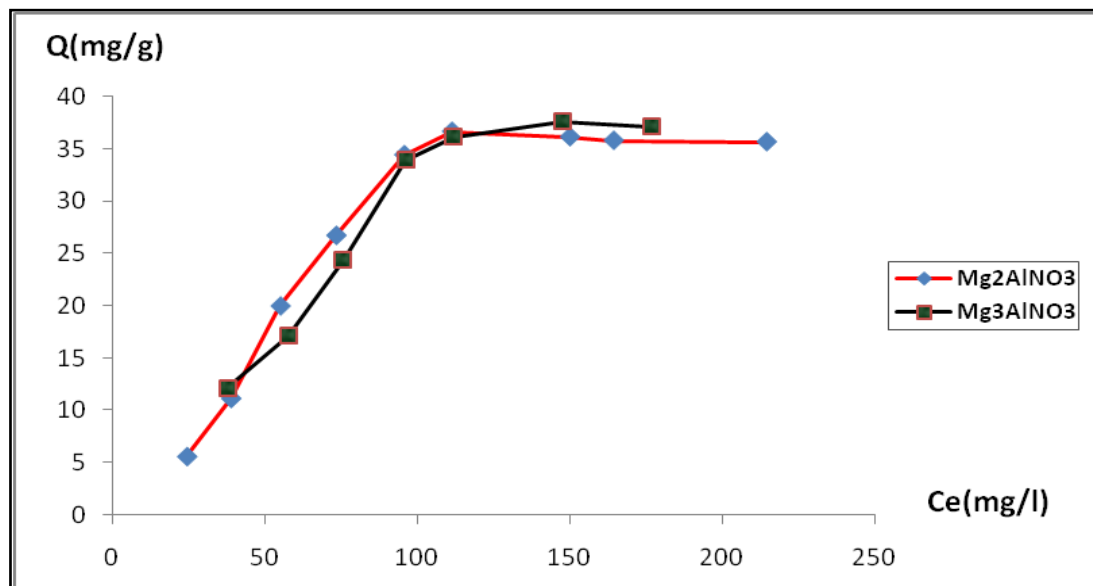


Figure 17: isothermes d'adsorption du phénol à $pH = 11$

Les isothermes d'adsorption du phénol par $[Mg_2AlNO_3]$ et $[Mg_3AlNO_3]$, sont de type H d'après la classification de GILES.

La partie initiale de l'isotherme de type H est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes.

Afin d'exploiter les résultats d'adsorption du phénol sur les deux HDLs, nous avons déterminé les paramètres équationnels : Q_{\max} (la capacité maximale d'adsorption) et b (la constante de Langmuir) à partir des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir figure (18).

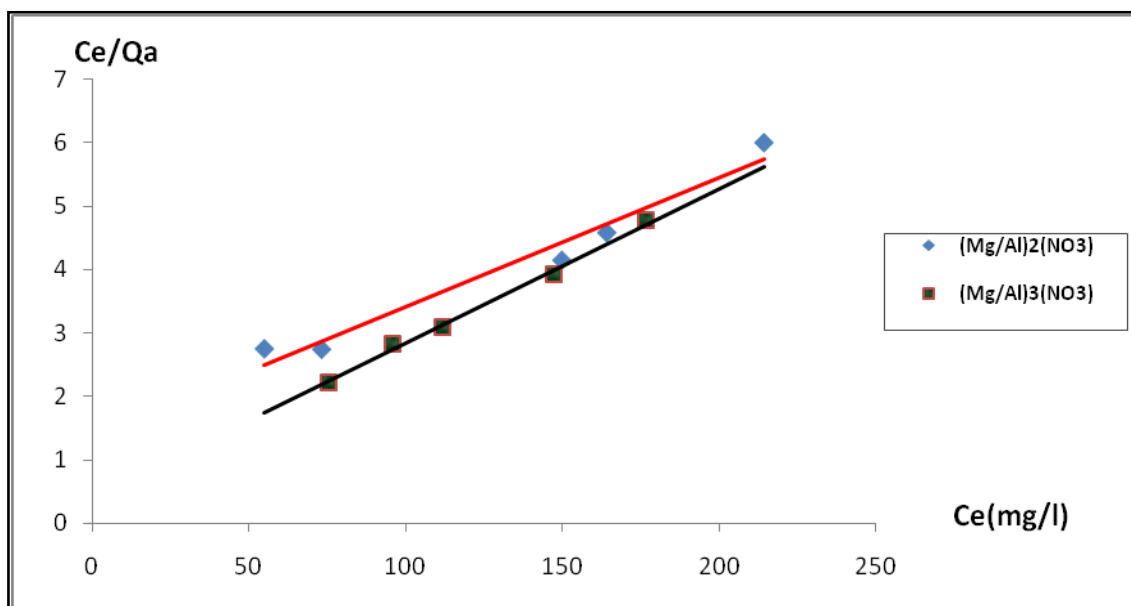


Figure 18: la transformation linéaire de l'équation de Langmuir du phénol à pH = 11

Les paramètres équationnels de Langmuir et le R^2 (coefficient de corrélation) sont consignés dans le tableau (4).

Tableau 4 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les HDLs

HDLs	Composés	Q_{\max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
[Mg ₂ AlNO ₃]	Phénol	49.01	0.015	0.995
[Mg ₃ AlNO ₃]	phénol	40.98	0.060	0.991

Les résultats d'adsorption ou l'échange du phénol sur les hydroxydes doubles lamellaires à pH égale 11 montrent une meilleure adsorption du phénol avec [Mg₂AlNO₃] par rapport à

[Mg₃AlNO₃]. Cet ordre a été précédemment observé pour l'adsorption ou l'échange du bichromate de potassium et du Hydrogène phtalate de potassium sur les deux HDLs.

Nous constatons également que l'ordre préférentiel de fixation ou d'échange des polluants est le suivant :

$$Q_{\max} (\text{Hydrogène phtalate de potassium}) > Q_{\max} (\text{bichromate de potassium}) > Q_{\max} (\text{phénol}).$$

2.3.4. Influence de l'anion de l'espace interfoliaire sur la capacité d'adsorption ou d'échange des hydroxydes doubles lamellaires

Les isothermes d'adsorption du Hydrogène phtalate de potassium sur les phases [Mg₂AlCl] et [Mg₂AlNO₃], sont représentées sur les figures (19) et (20).

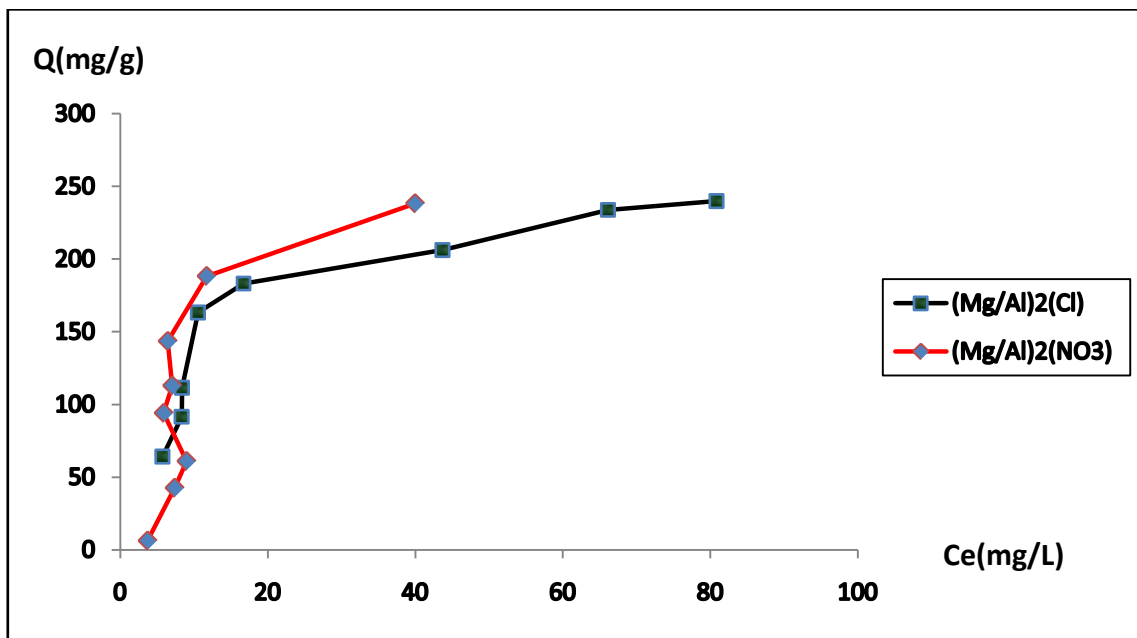


Figure 19: isothermes d'adsorption de l'Hydrogène phtalate de potassium

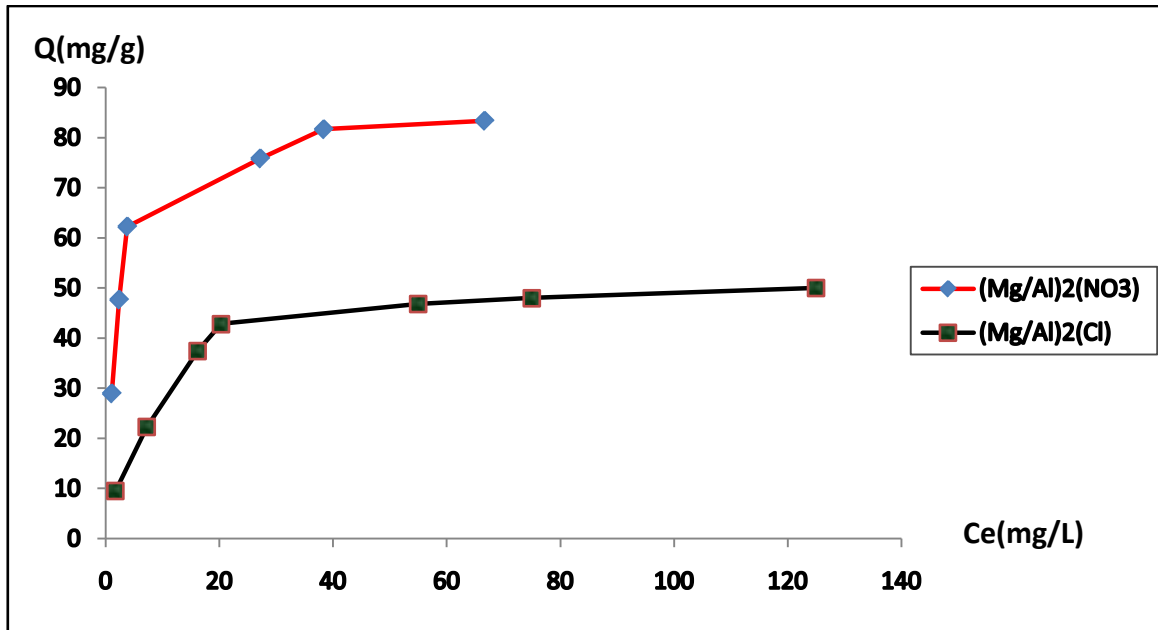


Figure 20: isothermes d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$

A partir des isothermes d'adsorption, nous traçons les courbes C_e/Q_a en fonction de C_e sur les figures (21) et (22) qui conduisent à la détermination des paramètres équationnels de Langmuir. Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau (7).

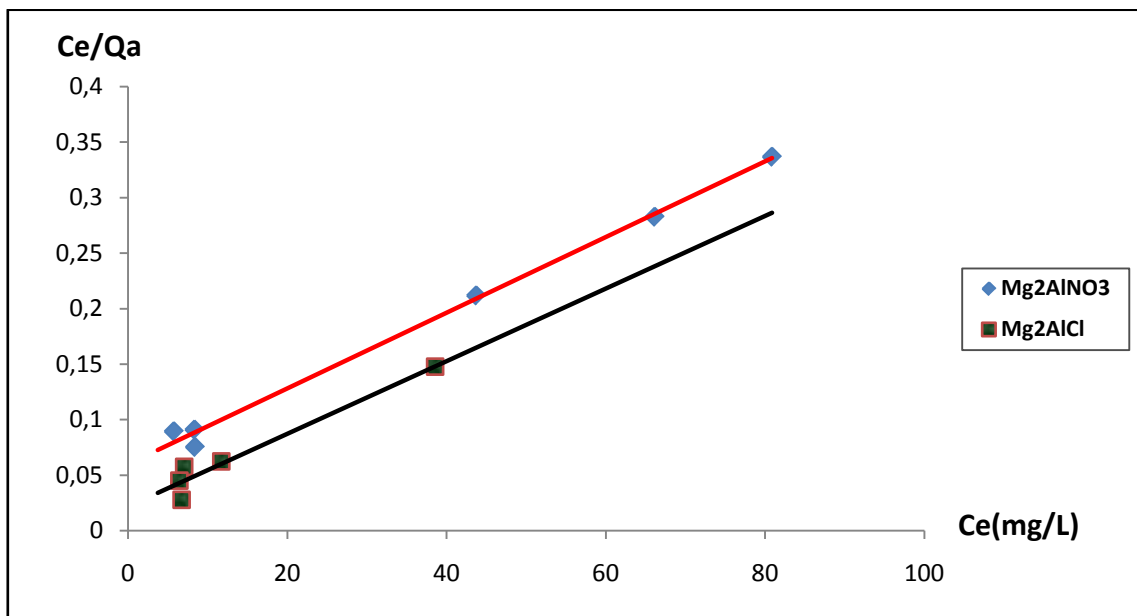


Figure 21: la transformation linéaire de l'équation de Langmuir de l'hydrogène phtalate de potassium

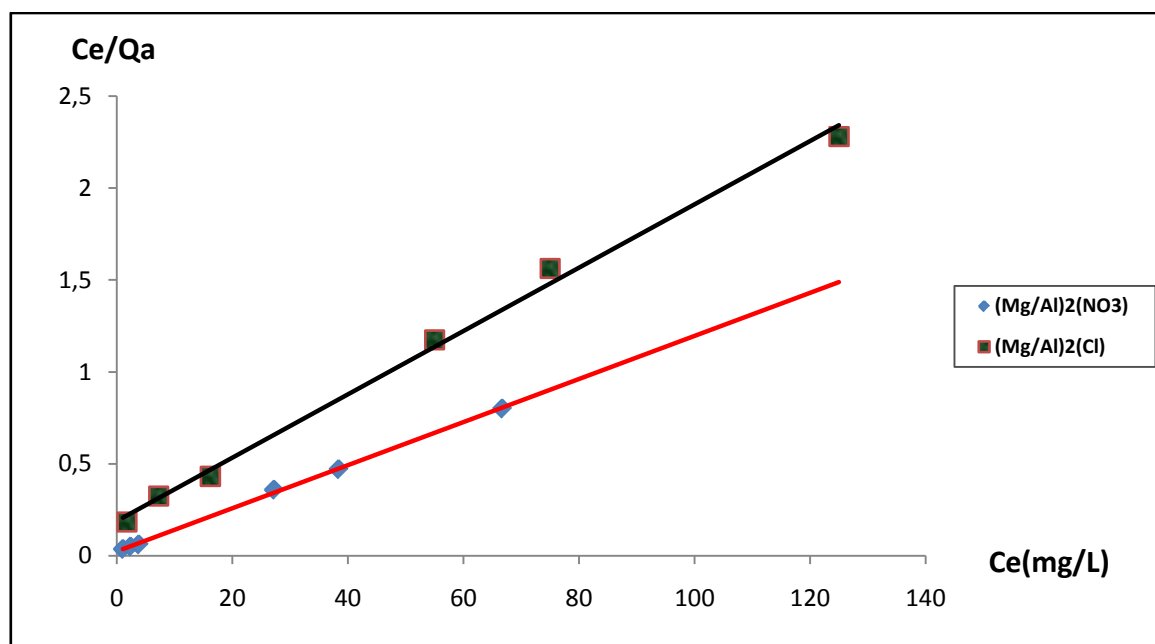


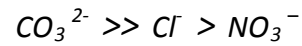
Figure 22: la transformation linéaire de l'équation de Langmuir du $K_2Cr_2O_7$

Les paramètres équationnels de Langmuir et le R^2 (coefficient de corrélation) sont consignés dans le tableau (5).

Tableau 5 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les HDLs

HDLs	Composés	Q_{max} (mg/g)	b (L/mg)	R^2
[Mg ₂ AlNO ₃]	Hydrogéo phtalate de potassium	294.18	0.056	0.995
	$K_2Cr_2O_7$	81.96	0.495	0.999
[Mg ₂ AlCl]	Hydrogéo phtalate de potassium	278.03	0.151	0.950
	$K_2Cr_2O_7$	58.13	0.153	0.995

Les résultats du tableau (5) montrent que la capacité d'adsorption ou d'échange dépend de la nature de l'anion interfoliaire de départ. Il est à noter que les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonate ou chlorure intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celles des ions Cl^- et CO_3^{2-} [6]. Cette affinité diminue en effet dans la série :



Ainsi, les phases $[\text{Mg}_2\text{AlNO}_3]$ ont la plus grande capacité d'adsorption ou d'échange des composés organiques et inorganiques par rapport aux phases $[\text{Mg}_2\text{AlCl}]$.

Références bibliographiques

- [1] M. Criello, C. Perez, J. Fernandez, G. Eimer, E. R. Castellon, *Appl. Catal. A: General* 317 (2007) 11-19.
- [2] R. L. Frost, H. J. Spratt, S. J. Palmer, *Spectrochimica Acta Part A: Mol. And Biomol. Spectr.* 72 (2009) 984-988.
- [3] M.del Arco, Malet P., Rives V. 11 (1999) 624-633.
- [4] Frackowiak,E; Béguin, F. *Carbon*, 39 (2001) 937.
- [5] EL M. Moujahid, J. –P. Besse, F. Leroux, *J. Mater. Chem* 13 (2003) 258.
- [6] A. Mendiboure and R. Schollhorn, *Rev. Chim. Miner* 23 (1986) 819.

CONCLUSION GNERALE

La finalité de ce travail de mémoire était de contribuer, à moyens termes, à l'optimisation des hydroxydes doubles lamellaires HDLs à grand pouvoir adsorbant ou d'échange, destinés pour des applications dans le traitement des eaux polluées par des molécules organiques et inorganiques.

Nous avons mis en valeur que la synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par coprécipitation à pH constant conduit à des matériaux parfaitement cristallisés.

L'adsorption du bichromate de potassium, de l'hydrogène phtalate de potassium et du phénol sur les HDLs en solution aqueuse a été réalisée en réacteurs discontinus.

❖ Les résultats obtenus montrent que :

- ✓ La valeur de la capacité d'adsorption X_m pour les différents composés croît avec l'augmentation de la densité de charge du feuillet. Ainsi, $[Mg_2AlNO_3]$ avec la plus grande densité de charge a la capacité d'adsorption la plus grande par rapport à $[Mg_3AlNO_3]$.
- ✓ La capacité d'adsorption dépend de la nature de l'anion interfoliaire de départ. Les phases $[Mg_2AlNO_3]$ ont la plus grande capacité d'adsorption relativement aux phases $[Mg_2AlCl]$ car les échanges se font plus facilement à partir des phases contenant des anions nitrate intercalés qu'à partir des phases contenant des anions chlorure intercalés.
- ✓ L'adsorption du phénol en phase aqueuse sur les hydroxydes doubles lamellaires est favorisée en milieu basique à une valeur de pH supérieur à 10.
- ✓ La capacité d'adsorption pour les différents composés sur les HDL est, en général, liée à la nature des composés adsorbés. L'adsorption de l'hydrogène phtalate de potassium et du bichromate de potassium (molécules chargées) est comparativement plus importante que le phénol molécule neutre.