

N° d'ordre :

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE MOULOUD MAMMERI DE TIZI-OUZOU

FACULTE DES SCIENCES

DEPARTEMENT DE CHIMIE



DOMAINE : SCIENCES DE LA MATIERE
FILIERE : CHIMIE

MEMOIRE DE MASTER

SPECIALITE : CHIMIE DE L'ENVIRONNEMENT

THEME

Caractérisation et Etude Cinétique d'Adsorption
d'Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL
vis-à-vis du plomb

Présenté par :

HAROUCHE

Thanina

YAHIA

Thinhinane

Soutenu publiquement, le 27 / 09 / 2017, devant le Jury composé de :

DERMECHE Leila	MCA	UMMTO - Tizi Ouzou	PRESIDENTE
NAIT ABDELLAH Zahra	MCB	UMMTO - Tizi Ouzou	EXAMINATRICE 1
LATEB Yacine	MAA	UMMTO - Tizi Ouzou	EXAMINATEUR 2
HADJAR Hafida	MRB	CRAPC - Bou-Ismaïl	ENCADREUR
KICHOU Nora	MCB	UMMTO - Tizi Ouzou	Co-ENCADREUR

Remerciements

Ce travail a été effectué au niveau de la Division Chimie de l'Environnement du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC à Bou-Ismaïl à Tipaza.

Par ces quelques lignes, nous tenons à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de ce travail, en espérant n'avoir oublié personne... :

Nous tenons tout d'abord à remercier Dieu le tout puissant et miséricordieux pour nous avoir donné la force et la patience d'accomplir ce modeste travail.

Ce mémoire est un fruit de travail d'environ quatre mois sous l'encadrement de Dr HADJAR Hafida, Maître de Recherche B au CRAPC, à qui nous tenons à exprimer, nos grands remerciements et notre profonde reconnaissance pour avoir accepté de nous encadrer et la patience, la méticulosité dont elle a fait preuve. Ses conseils judicieux, ses encouragements, et ouverture d'esprit nous ont énormément aidées à mener ce travail.

Nous remercions Dr KICHOU Nora Maître conférences (co-encadreur), pour le bon déroulement de ce travail avec enthousiasme.

Nous remercions très vivement Dr DERMECHE Leila, Maître de conférences A, d'avoir bien voulu présider le jury de ce mémoire.

Nous remercions également Drs NAIT ABDELLH Zahra et LATEB Yacine d'avoir accepté de juger notre travail en tant qu'examineurs.

Nous remercions Mr CHEDRI Mamar, ingénieur de Recherche au CRAPC, pour sa contribution et sa collaboration pour le produit d'étude.

Nous souhaitons exprimer notre reconnaissance à et pour toute l'équipe d'Environnement du CRAPC et de l'URADTE, ainsi qu'à Youcef du Département Relations Extérieures, et Mohamed. Merci également aux opérateurs d'équipements: Samira, Safia, Yasmine, Mona, Souad, Nora, Fodil, Hanafi, et Belkacem, ainsi qu'aux chercheurs Farid et Hakim pour leur accueil, l'aide apportée et l'ambiance qu'ils ont su créer. Nous remercions aussi l'ensemble des autres Chercheurs, Docteurs et futurs Docteurs, Ingénieurs de Recherche, Ingénieurs et Techniciens, avec qui nous avons partagé cette période dans une bonne atmosphère de travail, d'entente et de respect.

Nos vifs remerciements vont également à la Direction du Centre CRAPC pour avoir accepté notre stage au CRAPC, grâce à quoi nous avons pu développer nos connaissances déjà acquises durant le cursus universitaire, et pour les moyens mis entre nos mains que ce soit en équipements, en services ou autres, nous lui sommes très reconnaissantes.

Nous ne pouvons ne pas citer nos chers parents pour leur contribution, leur soutien et leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements à tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées au cours de la réalisation de ce mémoire.

Dédicaces

Afin d'être reconnaissantes envers ceux qui nous ont encouragées à effectuer ce travail, nous dédions ce modeste travail :

A la mémoire de mon grand-père HAROUCHE Ayonaou. Qu'il repose en paix.

A nos parents, pour leur soutien, leur aide morale, et leur affection durant toutes les années de nos études. Que Dieu les préserve et leur accorde santé et bonheur, et qu'ils trouvent dans ce mémoire le fruit de ces années d'études et le témoignage de notre reconnaissance.

A nos frères et sœurs,

A nos cousins,

A nos amis,

A tous ceux qui, de près ou de loin, ont contribué à l'élaboration de ce mémoire.

FIGURES - TABLEAUX

FIGURES

CHAPITRE I

Figure I - 1	Processus d'Adsorption	5
Figure I - 2	Structure cristalline de la Brucite $Mg(OH)_2$	7
Figure I - 3	Représentation schématisée de la structure double lamellaire d'un HDL	7
Figure I - 4	Principe de la Reconstruction « Effet mémoire »	9
Figure I - 5	Principaux domaines d'applications des HDL	10

CHAPITRE II

Figure II - 1	Montage expérimental de synthèse des solides HDL	14
Figure II - 2	Montage de chauffage sous reflux des solides HDL ($T=70^\circ C$)	15
Figure II - 3	Four tubulaire pour préparation de $Mg-Al-CO_3-C$ par calcination sous air libre	15
Figure II - 4	Appareil de Spectroscopie FTIR-ATR (Bruker Alpha)	17
Figure II - 5	Analyseur thermogravimétrique Thermique simultanée ATD/ATG/DSC (SDTQ600-TA)	17
Figure II - 6	Classification des Isothermes d'adsorption – désorption de gaz selon l'IUPAC	18
Figure II - 7	Appareil d'adsorption-désorption de gaz Micromeritics ASAP 2020	19
Figure II - 8	Microscope Electronique à Balayage MEB-EDX Quanta 250	20
Figure II - 9	Montage expérimental d'agitation en mode statique avec bain thermostaté	22
Figure II - 10	Etapas des tests d'adsorption du plomb	22
Figure II - 11	Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA) « Agilent 240 FS »	24

CHAPITRE III

Figure III - 1	Diagrammes de DRX de : $Mg-Al-CO_3-NC$ (Rouge), $Mg-Al-CO_3-C$ (Bleu)	27
Figure III - 2	Spectres IRTF des HDL: $Mg-Al-CO_3-NC$ [Bleu], $Mg-Al-CO_3-C$ [Rouge]	28
Figure III - 3	Thermogrammes d'ATG-ATD de : $Mg-Al-CO_3-NC$ (à gauche), $Mg-Al-CO_3-C$ (à droite)	29
Figure III - 4	Isotherme d'adsorption - désorption de N_2 à 77K pour $Mg-Al-CO_3-NC$	30
Figure III - 5	Clichés de Micrographies MEB des phases HDL $Mg-Al-CO_3-NC$ (à gauche) $Mg-Al-CO_3-C$ (à droite). Grossissements: (a) et (d) 3000x, (b) et (e) 6000x, (c) et (f) 12000x	31
Figure III - 6	Effet de la Dose de : $Mg-Al-CO_3-NC$ (à gauche), et $Mg-Al-CO_3-NC$ (à droite) sur l'adsorption du plomb: $T= 30^\circ C$; $t=1440$ min ; Vitesse d'agitation = 145 tr/min ; $pH = 4,8$	32
Figure III - 7	Courbe de variation de la charge électrique en surface; (●) HDL $Mg-Al-CO_3-NC$, (■) HDL $Mg-Al-CO_3-C$	33
Figure III - 8	Courbe déterminant le point isoélectrique pI des surfaces : (■) HDL $Mg-Al-CO_3-NC$ (●) HDL $Mg-Al-CO_3-C$	33
Figure III - 9	Effet du pH sur l'adsorption des ions Pb^{2+} sur le solide HDL $Mg-Al-CO_3-NC$. $T= 30^\circ C$; $t=1440$ min, Vitesse d'agitation = 145 tr/min, $[Pb^{2+}] = 100$ $mg.L^{-1}$, $m_{HDL} = 10$ mg, $V = 20$ mL	34
Figure III - 10	Cinétique de rétention du plomb sur $Mg-Al-CO_3-NC$: $T= 30^\circ C$, $pH = 4,8$; $[Pb^{2+}] = 100$ $mg.L^{-1}$, $m_{HDL} = 10$ mg, $V = 20$ mL, Vitesse d'agitation = 145 tr/min	35

Figure III - 11	Cinétique de rétention du plomb sur Mg-Al-CO ₃ -C : T= 30°C, pH = 4,8 ; [Pb ²⁺] = 100 mg.L ⁻¹ , m _{HDL} = 10 mg, V = 20 mL, Vitesse d'agitation = 145 tr/min	35
Figure III - 12	Modèle du pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption du plomb sur : Mg-Al-CO ₃ -NC [gauche], Mg-Al-CO ₃ -C [droite]	36

TABLEAUX

Tableau III - 1	Caractéristiques texturales des HDL d'après traitement des isothermes d'adsorption-désorption de N ₂	31
Tableau III - 2	Paramètres cinétiques d'adsorption du plomb selon le Pseudo-second ordre	36

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
Chapitre I : MISE AU POINT BIBLIOGRAPHIQUE	
INTRODUCTION	2
I. GÉNÉRALITES SUR LES MÉTAUX LOURDS - PLOMB	2
I - 1. DÉFINITION DES MÉTAUX LOURDS	2
I - 2. GENERALITES SUR LE PLOMB	2
I - 3. USAGE ET INTERET DU PLOMB	3
I - 4. TOXICITE DU PLOMB	3
II. GÉNÉRALITÉS SUR L'ADSORPTION	4
II - 1. TECHNIQUES DE TRAITEMENT	4
II - 2. DÉFINITION DE L'ADSORPTION	4
II - 3. TYPES D'ADSORPTION	5
1. PHYSISORPTION	5
2. CHIMISORPTION	5
II - 4. INTÉRÊT ET APPLICATION DE L'ADSORPTION	5
III. GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES « HDL »	6
III - 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX LAMELLAIRES	6
III - 2. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES « HDL »	6
1. STRUCTURE	7
ESPACE LAMELLAIRE	7
ESPACE INTERLAMELLAIRE	7
2. NATURE DES CATIONS M(II) ET M(III) DE SUBSTITUTION	8
3. NATURE DES ANIONS INTER LAMELLAIRES	8
4. METHODES DE SYNTHESE DES HDL	9
4 - 1. COPRECIPITATION A pH CONSTANT	9
4 - 2. ECHANGE ANIONIQUE	9
4 - 3. RECONSTRUCTION	9
5. APPLICATION DES HDLS	10
CONCLUSION	10

Chapitre II : PARTIE EXPERIMENTALE

INTRODUCTION	13
I. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES HDL	13
I - 1. SYNTHÈSE DES HDL	13
I - 1 - 1. PREPARATION DU HDL NON CALCINE Mg-Al-CO ₃ -NC	13
I - 1 - 2. PREPARATION DU HDL CALCINE Mg-Al-CO ₃ -C	15
I - 2. CARACTERISATION DES HDL	16
I - 2 - 1. DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX)	16
1. PRINCIPE	16
2. PROCEDURE	16
I - 2 - 2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR-ATR)	16
1. PRINCIPE	16
2. PROCEDURE	16
I - 2 - 3. ANALYSE THERMIQUE (ATG-ATD)	17
1. PRINCIPE	17
2. PROCEDURE	17
I - 2 - 4. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (BET)	18
1. PRINCIPE	18
2. PROCEDURE	20
I - 2 - 4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)	20
1. PRINCIPE	20
2. PROCEDURE	21
II. APPLICATION A L'ADSORPTION DU PLOMB	21
II - 1. PREPARATION DU POLLUANT	21
II - 2. MODE D'ADSORPTION (BATCH)	21
II - 3. CHOIX DES PARAMETRES D'ADSORPTION	22
II - 4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION	22
II - 4 - 1. EFFET DE LA MASSE DES HDL (DOSE)	22
II - 4 - 2. DETERMINATION DU POINT ISOELECTRIQUE DES HDL	23
II - 2 - 3. EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION DU PLOMB	23
II - 2 - 4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORPTION DU PLOMB SUR LES HDL	23
II - 5. ANALYSE DU PLOMB	24
II - 5 - 1. SPECTROSCOPIE ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)	24
1. PRINCIPE	24
2. PROCEDURE	24
II - 4 - 2. CALCUL DE LA QUANTITE ET DU RENDEMENT D'ADSORPTION	25

II - 5. APPLICATION DES MODÈLES CINÉTIQUES	25
II - 5 - 1. MODELE DE LAGERGREN DU PSEUDO PREMIER ORDRE	25
II - 5 - 2. MODELE CINETIQUE DU PSEUDO-SECOND ORDRE	25
II - 4 - 3. MODELE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE	26
CONCLUSION	26

Chapitre III : RESULTATS ET DISCUSSION

INTRODUCTION	27
I. CARACTERISATION DES HDL	27
I - 1. DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX).	27
I - 2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE (IRTF-ATR)	28
I - 3. ETUDE THERMIQUE (ATG-ATD)	29
I - 4. VOLUMETRIE D'ADSORPTION DE N ₂ (METHODE BET)	30
I - 5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)	31
II. APPLICATION DES HDL - ADSORPTION DU PLOMB	32
II - 1. EFFET DE LA DOSE DE L'ADSORBANT	32
II - 2. ETUDE DU POINT ISOELECTRIQUE	33
II - 3. EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION	34
II - 4. ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION	34
II - 5. APPLICATION DES MODELES CINETIQUES	35
MODELE CINETIQUE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE	35
CONCLUSION	36
CONCLUSION GENERALE	38

Introduction Générale

INTRODUCTION GÉNÉRALE

L'activité industrielle, une très grande consommatrice d'eau, ne cesse de se multiplier en vue de satisfaire la demande incessante en termes de produits, entre autres, des nouvelles technologies. Elle est de ce fait devenue un générateur principal de la pollution grimpante de cette source ô combien vitale.

Les métaux lourds figurent parmi les polluants inorganiques générés les plus toxiques, dont la consommation grandissante n'a fait qu'accentuer leur présence dans les effluents liquides. Certains métaux lourds sont des oligo-éléments, c'est-à-dire présents dans les organismes, et utiles à la vie à des doses définies. D'autres, par contre, n'ont aucun intérêt à exister dans l'organisme vivant.

En réponse donc aux risques liés à cette contamination, divers efforts ont été et continuent à être déployés dans le but de développer les variétés de techniques de traitement, ce qui demeure un défi majeur. L'adsorption s'est révélée être une des méthodes de traitement les plus simples et efficaces, pour laquelle diverses études se sont orientées pour la recherche de matériaux aptes à y être appliqués.

Nous avons choisi dans cette présente étude de nous intéresser particulièrement à l'examen des propriétés physico-Chimiques de phases Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL), une classe d'argiles anioniques, dont les potentialités intéressantes et la chimie riche donnent lieu à une diversité d'applications. Ces matériaux ont été sélectionnés en tant qu'adsorbants pour une étude cinétique de rétention. Le plomb a été le polluant choisi, étant un élément très dangereux pour la santé et pour l'environnement que l'Homme utilise pourtant depuis des millénaires (plus de 7000 ans) pour de nombreuses applications, depuis l'usage des pigments au plomb par les anciens Egyptiens pour recouvrir les tombes.

Le présent thème rejoint ceux des axes de recherche de la Division Chimie de l'Environnement du Centre de Recherche Scientifique et Technique en Analyses Physico-Chimiques CRAPC à Bou-Ismaïl (Tipaza), lieu du stage pratique et théorique de ce master dont le manuscrit s'articule autour de trois chapitres : Au chapitre I, nous commencerons par un aperçu bibliographique sur les métaux lourds, le plomb, l'adsorption, et sur les HDL, pour passer dans le Chapitre II à une description de la synthèse, et des techniques de caractérisation des HDL, ainsi qu'une présentation détaillée de leur application à l'adsorption du plomb. Nous finirons enfin dans le Chapitre III par exposer et discuter les résultats obtenus.

CHAPITRE I

MISE AU POINT
BIBLIOGRAPHIQUE

Chapitre I

SYNTHÈSE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Nous consacrons ce chapitre premier à l'identification brève du plomb en tant que polluant métallique, et de ses principales ressources, puis à la synthèse bibliographique des différentes techniques de traitement de l'eau dont essentiellement l'adsorption et ce, vu la nécessité accrue en termes de dépollution. Dans la dernière partie, ce présenteront des généralités sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL, solides servant de matériaux adsorbants.

I. GENERALITES SUR LES METAUX LOURDS – PLOMB

I – 1. DÉFINITION DES MÉTAUX LOURDS

Un peu plus du tiers des éléments du tableau périodique sont des métaux, dont les métaux lourds¹. Ceux ci sont des éléments se trouvant naturellement en proportions variées dans tous les compartiments de la biosphère, y compris les êtres vivants². Ils se distinguent par une densité supérieure à 5¹, par un numéro atomique supérieur à celui du Sodium ($Z=11$), et des poids atomiques compris entre 63,5 et 200,6 ua.

I – 2. GENERALITES SUR LE PLOMB

Le plomb est un cristallogène, de symbole Pb et de numéro atomique 82. C'est un produit de la désintégration de l'uranium. Le Plomb natif est rare, et dû à son caractère calciphile. Il est associé au gisement de sulfures; on l'extrait de sa source minérale principale, la galène (PbS) qui en contient 86,6% en poids, des minerais associés le plus abondamment au cuivre, mais aussi au zinc (sphalérite), et à l'argent, D'autres variétés communes sont la cérusite (PbCO₃) et l'anglésite (PbSO₄)³.

I – 3. USAGE ET INTERET DU PLOMB

Le plomb a connu son intérêt depuis son usage par les anciens égyptiens pour couvrir leurs tombes. Ils parvinrent ensuite, ainsi que les Romains, les Hébreux et les Grecs, à l'extraire pour produire des céramiques ⁴. Le plomb est connu pour sa ductilité et malléabilité. Il est également prisé pour ses propriétés commercialement intéressantes, d'où sa présence inévitable ⁵. Il est actuellement utilisé en industries pharmaceutiques et sidérurgiques; dans les téléviseurs et ateliers photographiques ⁶.

I – 4. TOXICITE DU PLOMB

En dépit de ses atouts, le plomb est un élément dangereux comptant parmi les métaux lourds les plus toxiques. Par le passé, les Romains utilisaient l'acétate de plomb pour conserver leurs vins, ce qui contribuait davantage à leur intoxication ⁴. Le plomb peut polluer les eaux, les sols, et l'atmosphère ^{5,6}, présentant ainsi un souci préoccupant pour les organismes vivants ⁴. Les émissions du plomb sont hétérogènes et principalement occasionnées par des activités anthropiques, puisque les apports naturels dans l'environnement ne représentent qu'environ 4% de ses émissions totales. Les contenants de contamination par le plomb vont des poussières atmosphériques entraînées par les pluies, jusqu'aux rejets directs dans les matrices environnementales. Les principales sources d'émission à 80% ⁷ du plomb dans l'environnement sont les industries minières, métallurgiques, et sidérurgiques. Le plomb est particulièrement émis dans l'atmosphère par les minerais de sulfure, par combustion des fuels fossiles, ou dans les lacs et ruissellements par les drainages des mines acides ⁸.

Le plomb est très connu pour ses risques saturnins et neurotoxiques ^{8,9}. Il cause des retards mentaux et des dommages semi-permanents du système nerveux ¹⁰. Il se substitue au calcium dans les os pour former des sites qui se détachent sur le long terme, et peut être un poison du métabolique, et un inhibiteur des enzymes ¹⁰. Le plomb peut aussi endommager les reins, le système reproductif, le foie, les fonctions cérébrales, et les processus cellulaires basiques. Anémie, insomnie, maux de tête, relâchements des muscles, et hallucinations ¹¹ sont autant d'autres symptômes pouvant être ressentis. Le plomb peut, de plus, être dangereux pour les enfants en cas d'expositions répétées à certains jouets qui en contiennent, à des sols pollués, et à des poussières de peintures à base de plomb ou des gaz d'échappement ⁵.

En raison de sa toxicité fixée par des législations internationales ^{5,12}, et de sa nature cancérogène, des mesures de restrictions ont été prises quant au taux de présence du plomb

dans nombre d'applications telles que les batteries, les équipements électriques, les gaines de câbles, les canalisations, les peintures, l'industrie du verre, de la céramique, et de la fibre minérale, ainsi que les feuilles de plomb utilisées en construction, en munitions, ou en alliages destinés à l'industrie électronique. Le plomb a également été éliminé dans l'essence au cours des dernières années ⁵. Toutefois, d'autres efforts restent à fournir tout en suivant les lignes directrices recommandées par l'Organisation mondiale de la santé OMS, et par l'Agence U.S de protection de l'environnement ¹³.

I. GENERALITES SUR L'ADSORPTION

II - 1. TECHNIQUES DE TRAITEMENT

Plusieurs techniques de traitement ont été tentées et développées pour la rétention des polluants liquides ¹⁴⁻¹⁶. Ces techniques peuvent être principalement chimiques, physiques ou biologiques ¹⁷, Ci après quelques exemples ¹⁸:

- *Osmose inverse,*
- *Filtration.*
- *Electrodéposition,*
- *Electrolyse,*
- *Filtration membranaire,*
- *Adsorption,*
- *Pyrolyse,*
- *Extraction liquide-liquide,*
- *Echange ionique,*
- *Précipitation.*
- *Evaporation, Pervaporation*
- *Biodégradation,*
- *Photodégradation catalytique,*
- *Incinération.*

L'adsorption, sélectionnée pour cette présente étude, compte parmi les méthodes les plus simples, les plus efficaces, et les mieux utilisées ^{19,20}.

II – 2 DÉFINITION DE L'ADSORPTION

L'adsorption est un processus exothermique de surface qui repose sur la propriété d'une surface solide «adsorbant » à fixer un gaz ou un liquide « adsorbat » dès leur mise en contact. La désorption est le phénomène inverse par lequel les espèces se détachent ^{21,22}.

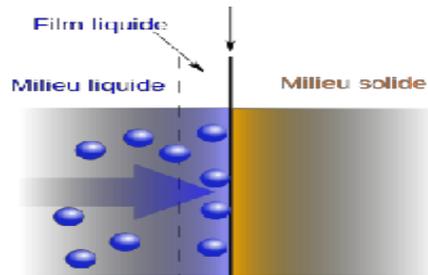


Figure I - 1: Processus d'adsorption

II - 3. TYPES D'ADSORPTION

1. Physisorption

Ce phénomène rapide, réversible, et intervenant sans changement de la nature chimique de l'adsorbat, implique des forces attractives faibles, dites de Van Der Waals, à de basses températures et à des chaleurs assez faibles (< 40 kJ/mol), avec formation de couches multiples d'adsorbat en surface ^{21, 23}.

2. Chimisorption

La chimisorption est dite spécifique et non réversible, pouvant entraîner des dissociations ou la création de liaisons plus permanentes. Elle a lieu sur une large gamme de températures en faisant intervenir des chaleurs assez élevées ²³. Une monocouche est formée à la saturation.

II - 4. INTÉRÊT ET APPLICATION DE L'ADSORPTION

L'adsorption a de tout temps été utilisée; depuis les égyptiens, en passant par les phéniciens précurseurs de son application pour le traitement, jusqu'à l'ère industrielle ²⁴. De nombreux travaux mettent en évidence aujourd'hui l'intérêt technique et économique de ce procédé, comparé aux différentes méthodes classiques, vu son efficacité et la simplicité de sa mise en œuvre ^{25 - 27}. En plus de la séparation gazeuse, l'adsorption dans les milieux liquides, qui sera d'ailleurs utilisée dans ce travail, se retrouve dans une variété d'applications allant de la chimie fine, le domaine pharmaceutique, jusqu'aux industries pétrolières, chimiques, et pétrochimiques. L'adsorption sert également à la décoloration des produits pétroliers et des solutions alimentaires, à l'élimination des traces d'eau dans les essences, ainsi que dans la dépollution. Pour cela, un intérêt grandissant est accordé au choix et au développement de nouveaux matériaux adsorbants dotés de propriétés adéquates, associant de bonnes capacités de rétention aux coûts raisonnables d'obtention et/ou d'utilisation ²⁸. Nous avons opté d'étudier ici les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL.

III. GÉNÉRALITÉS SUR LES HYDROXYDES

DOUBLES LAMELLAIRES « HDL »

III - 1. GÉNÉRALITÉS SUR LES MATÉRIAUX LAMELLAIRES

Les structures hôtes dites « lamellaires » présentent une diversité de composés, et se distinguent des réseaux tridimensionnels, tels que les zéolites, par leur caractère « bidimensionnel »²⁹ avec l'avantage d'une structure ouverte à feuillets plus ou moins flexibles, permettant l'ajustement de l'espace interlamellaire selon la molécule insérée³⁰.

Les matériaux lamellaires ont également l'avantage d'une structure cristalline se concentrant dans les plans à deux directions, est généralement très forte, puisque assurée par des liaisons covalentes ou ionocovalentes entre les atomes. Tandis qu'elle est plus faible dans la 3^{ème} direction, au niveau des plans attenants. Ceci donne l'avantage de servir de matrice d'intercalation de différents ions ou molécules^{29, 30}. Selon l'épaisseur et donc la rigidité de leurs feuillets, trois différents groupes de matériaux lamellaires sont définis³¹:

Groupe I : Feuillet à une couche, d'où une grande flexibilité, Ex : graphites.

Groupe II : Feuillets à 3 couches, d'où une résistance aux distorsions, Ex : argiles anioniques ou HDL.

Groupe III : Epaisseur des feuillets jusqu'à 7 atomes; rigidité élevée, Ex : argiles cationiques naturelles.

III - 2. HYDROXYDES DOUBLES LAMELLAIRES « HDL »

Les HDL ont été étudiés pour la première fois en 1942 par Feitknecht³², puis par Allmann et Taylor³³ dans les années 60. Depuis, un intérêt croissant a suscité un nombre important de sujets de recherche^{29, 30}. Aussi nommés argiles anioniques, par opposition aux argiles cationiques, du fait de la présence d'anions échangeables (A^{n-}) d'interfeuillets³⁴, les HDL représentent des phases peu diffuses dans la nature, mais facilement synthétisables en laboratoire. L'appellation « Double Lamellaire » tient compte de la présence sur les feuillets principaux, de deux types de cations métalliques (divalent et trivalent). Les HDL ont des surfaces spécifiques relativement faibles par rapport aux argiles cationiques, mais peuvent passer au-delà après traitement thermique, selon la nature des précurseurs et les conditions réactionnelles.

1. STRUCTURE

La structure des HDL est typiquement représentée par la phase Hydrotalcite ($\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4 \text{H}_2\text{O}$)^{29, 35}, laquelle dérive de celle de la brucite de formule $\text{Mg}(\text{OH})_2$, avec substitution partielle des cations divalents par des cations trivalents.

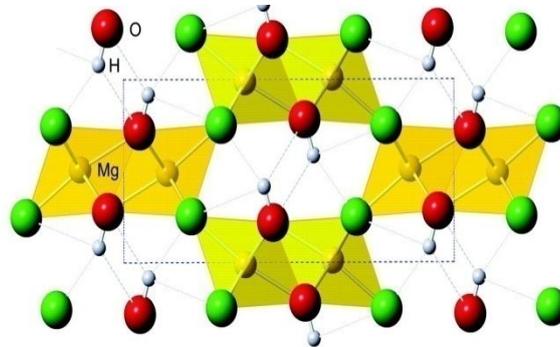


Figure I - 2: Structure cristalline de la Brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$

Les HDL ont donc pour formule générale: $[\text{M}^{\text{II}}_{1-x} \text{M}^{\text{III}} (\text{OH})_2]^{x+} [\text{A}^{n-}_{x/n}]_m \cdot m\text{H}_2\text{O}$, où :

$\text{M}^{\text{II}}, \text{M}^{\text{III}}$: Métaux divalents et trivalents respectivement, occupant les sites octaédriques du feuillet.

A^{n-} : anion interfoliaire, de valence (n^-) (tel que NO_3^- , CO_3^{2-} , et Cl^-).

n : charge anionique, m : nombre de molécule d'eau,

x : fraction du cation trivalent dans la structure, avec $x = \text{M}^{\text{III}} / (\text{M}^{\text{II}} + \text{M}^{\text{III}})$, $x = 1/(1+R)$ (compris entre 0,2 et 0,33 pour une structure pure³⁶), avec $R = \text{M}^{\text{II}} / \text{M}^{\text{III}}$. R : varie généralement entre 1 et 5).

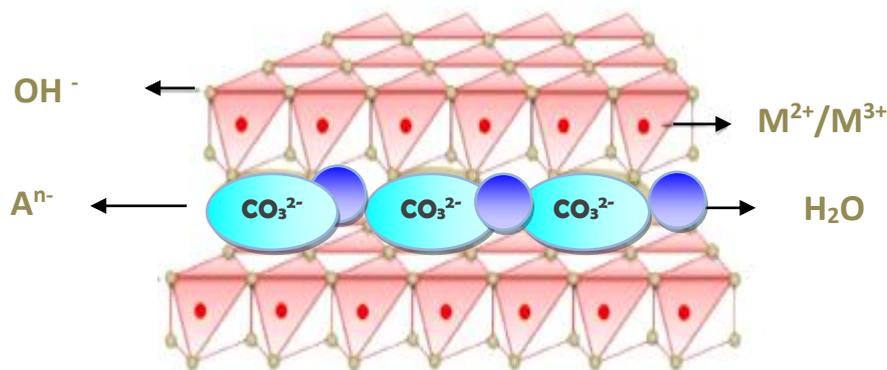


Figure I - 3: Représentation schématique de la structure double lamellaire d'un HDL

ESPACE LAMELLAIRE : Dont les feuillets, association coplanaire d'octaèdres $\text{M}(\text{OH})_6$, sont chargés positivement suite à la présence de cations trivalents.

ESPACE INTERLAMELLAIRE : La neutralité électronique de l'HDL est assurée par la présence d'anions dans la distance interfeuillelet, avec en plus des molécules d'eau dans les espaces vides. Ces espèces sont régies par des interactions faibles de type électrostatiques, Van der Waals, ou Hydrogène. Elles sont réparties de manière aléatoire générant un désordre partiel du système, et favorisant leur mobilité. Cette dernière est d'autant favorisée par une augmentation de la température ou par la mise en suspension dans un solvant polaire. La proportion en eau dépend, pour sa part, de la température, de la pression de vapeur, et de la nature des anions. Notons que les carbonates ont le plus d'affinité envers les matrices et sont les plus rencontrées dans les argiles naturelles.

2. NATURE DES CATIONS M(II) ET M(III) DE SUBSTITUTION

Tout cation au rayon ionique voisin de celui du magnésium peut loger dans le feuillelet brucite:

- Pour les cations divalents, les rayons ioniques sont globalement compris entre **0,65** et **0,69 Å**, sauf celui du béryllium Be^{2+} au rayon nettement plus faible pour se substituer au magnésium, et celui du calcium Ca^{2+} (ou celui du baryum Ba^{2+}) beaucoup plus grand.
- Quant aux cations trivalents, tous les rayons ioniques compris entre 0,5 et 0,8Å peuvent loger dans les interfeuillelets des HDL, sauf Ti^{3+} (instable en milieu basique).

3. NATURE DES ANIONS INTER LAMELLAIRES

Obtenir des phases pures et bien cristallisées est une condition principale de synthèse des HDL, suite à quoi, l'usage d'anions de compensation différemment des carbonates CO_3^{2-} s'avère tâche difficile suite à la contamination souvent par le CO_2 présent dans l'air ambiant, d'une part, et à cause également de l'instabilité de certains anions dans la gamme de pH imposée durant la synthèse. Ceci dit, l'intercalation d'un anion pour compenser l'excès de charge des feuillelets est possible tant qu'il ne forme pas de complexes avec les cations présents. Ci après sont reportés, de la littérature, les divers anions pouvant être intercalés:

- Anions inorganiques simples: F^- , Cl^- , ClO_3^- , NO^- , IO_3^- , OH^- , CO_3^- , SO_4^{2-} , $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, ...
- Anions organiques: carboxylates, tartrates, alkylates, malonates, benzoates, téréphthalates, acétates, alkylsulfates, ATP, cyclodextrines, ...
- Complexes anioniques: ferro et ferricyanures ($[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$), $[\text{MCl}_4]^{2-}$ (avec $\text{M} = \text{Pd}, \text{Pt}, \text{Co}, \text{Ni}$), Hétéropolyanions ($\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$, $\text{PW}_{12}\text{O}_{40}^{3-}$), Oxométallates (CrO_4^{2-} , CrO_7^{2-}), ...
- Polymères: polyacrylates, polystyrènes, sulfonates, polyanilines, polyéthylène glycols, ...

4. METHODES DE SYNTHESE DES HDL

4 - 1. CO-PRECIPITATION A pH CONSTANT

Cette méthode, décrite pour la première fois par Miyata et al. en 1975³⁷, est la plus usuelle puisqu'elle permet la maîtrise et l'ajustement de la composition chimique du matériau et de sa morphologie. Elle repose sur la précipitation lente et simultanée d'un mélange de sels de métaux divalent et trivalent, sous forme d'hydroxydes et en proportions adéquates, dans une solution alcaline contenant l'anion d'intercalation, de façon à maintenir le pH constant pendant toute la réaction. Un mûrissement thermique, sous reflux ou par voie hydrothermale, est ensuite appliqué pour une meilleure cristallisation. Chaque système de cations possède un domaine de pH bien optimisé pour l'obtention d'hydroxyde³⁸. Le pH choisi est donc sensé permettre une co-précipitation quantitative et une meilleure cristallisation possible.

4 – 2. ECHANGE ANIONIQUE

C'est là une des principales propriétés des HDL. L'échange anionique est une réaction topotactique qui préserve la structure iono-covalente des feuillets, favorisée aux faibles liaisons anions/feuillets, d'où l'ordre suivant: $\text{CO}_3^{2-} \ll \text{Cl}^- \ll \text{NO}_3^-$. L'échange se fait généralement par la mise de l'HDL précurseur, doté de préférence d'ions chlorure ou nitrate, en suspension dans une solution d'anion à échanger, avec ensuite l'ajustement du pH sous agitation à l'abri du CO_2 de l'air, au risque que celui-ci vienne s'intercaler.

4 – 3. RECONSTRUCTION

La recombinaison des oxydes mixtes formés après calcination pour aboutir à une nouvelle phase HDL donne à l'HDL précurseur une propriété exceptionnelle de « régénération » appelée, abusivement, « Effet mémoire », et ce, dans le but de substituer l'anion dégradé par un autre anion, avec toutefois de bonnes conditions opératoires de calcination.

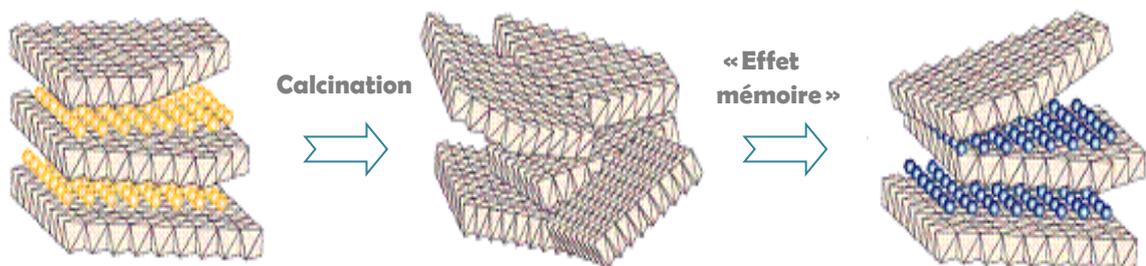


Figure I-4 : Principe de la reconstruction « Effet mémoire »

5. APPLICATION DES HDL

Les HDL, ainsi que leurs dérivés, ont des activités fort intéressantes, suite à quoi, ils trouvent de plus en plus d'applications en tant qu'échangeurs d'ions, qu'additifs dans les industries des polymères, que supports de réactions catalytiques, ou que catalyseurs dans diverses synthèses, à l'exemple de l'oligomérisation de cétones et d'aldéhydes, et la polymérisation de l'éthylène et de l'oxyde de propylène, ainsi que dans le domaine médical, mais pas que ³⁹. En effet, les HDL peuvent également servir d'adsorbants ⁴⁰, contribuant ainsi dans les solutions proposées pour la dépollution ²¹.

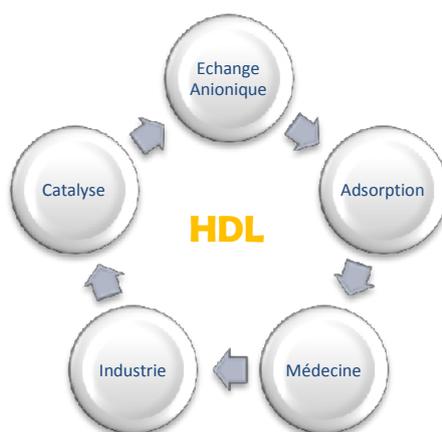


Figure I-5: Principaux domaines d'applications des HDL

CONCLUSION

Ce premier chapitre s'est voulu une synthèse bibliographique sur les métaux lourds, sur les le plomb et sa toxicité, sur les méthodes de traitement les plus utilisées dont l'adsorption, et sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL, proposés dans cette étude comme matériaux adsorbants.

REFERENCES – CHAPITRE I :

- [1] I. Beauchesne, N. Meunier, P. Drogui, R. Hausler, G. Mercier, J.F. Blais. Electrolytic recovery of lead in used lime leachate from municipal waste Incinerator. *J. Hazard. Mater.* B120, 201-211 (2005).
- [2] M. Njeri-Ndjouhou. Synthèse et caractérisation de la birnessite électrodéposée: application à la dégradation du glyphosate. Thèse de doctorat. France (2012).
- [3] J.C.S. Hurlbut, C. Klein. *Manual de Mineralogía de Dana*. Editorial Reverté. Barcelona, 564 (1982).
- [4] E. Fussler. *Rituels et intoxication au plomb chez l'adulte*. Thèse de Doctorat. France (2011).
- [5] P. Yuan, D. Liu, D.Y. Tan, K.K. Liu, H.G. Yu, Y.H. Zhong, A.H. Yuan, W.B. Yu, H.P. He. Surface silylation of mesoporous/macroporous diatomite (diatomaceous earth) and its function in Cu (II) adsorption: The effects of heating pretreatment. *Microporous and Mesoporous Materials*. 170, 9-19 (2013).

- [6] J. Huang. Treatment of phenol and p-cresol in aqueous solution by adsorption using a carbonylated hypercrosslinked polymeric adsorbent. *J. Hazard. Mater.* 168, 1028-1034 (2009).
- [7] M. Kobya, E. Demirbas, E. Şentürk, M. Ince. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresour. Technol.* 92, 1518 (2005).
- [8] A. Fujishima, X. Zhang, D.A. Tryk. Heterogeneous photocatalysis: from water photolysis to applications in environmental cleanup. *Int. J. Hydrogen Energy.* 32(14), 2664-2672 (2007).
- [9] F.L. Slejko, M. Dekker. Adsorption technologie: a step by step approach to process evaluation and application. Ed. M. Dekker, New York. 37 (1985).
- [10] L. Švecová. Etude des propriétés adsorbantes de biomasses fongiques - Application au traitement d'effluents métallifères. Thèse de Doctorat. Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint-Etienne. France (2007).
- [11] B. Yu, Y. Zhang, A. Shukla, S. Shyam, L. Kenneth, M. Dorris. The removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption – removal of copper. *J. Hazard. Mater.* B80, 33-42 (2000).
- [12] E. Demirbas. Adsorption of cobalt (II) ions from aqueous solution onto activated carbon prepared from hazelnut shells. *Adsorpt. Sci. Technol.* 21, 951-963 (2003).
- [13] C. Garon-Boucher/Margoum. Contribution à l'étude du devenir des produits phytosanitaires lors d'écoulements dans les fossés : caractérisation physico-chimique et hydrodynamique. Environnement et santé. Grenoble, Université Joseph Fourier. Grenoble I. Thèse de Doctorat. France (2003).
- [14] S.H. Lin, R.S. Juang. Adsorption of phenol and its derivatives from water using synthetic resins and low-cost natural adsorbents: A review. *Journal of Environmental Management* 90,1336-1349 (2009).
- [15] S. Wang, D. Li, C. Sun, S. Yang, Y. Guan, H. He. Synthesis and characterization of g-C₃N₄/Ag₃VO₄ composites with significantly enhanced visible-light photocatalytic activity for triphenylmethane dye degradation. *Applied Catalysis B: Environmental.* 144, 885-892 (2014).
- [16] E. Brillas, C.A. Martínez-Huitle. Decontamination of wastewaters containing synthetic organic dyes by electrochemical methods. An updated review. *Applied Catalysis B: Environmental.* 166-167, 603-643 (2015).
- [17] L.M. Ottosen, A.J. Pedersen, A.B. Ribeiro, H.K. Hansen. Case Study on Strategy and Application of Enhancement Solutions to improve Remediation of Soils contaminated with Cu, Pb, Zn by means of Electrodialysis. *Eng. Geol.* 77, 317-329 (2005).
- [18] J.C. Boeglin, F. P. Perrin, P. Mouchet, J.L. Roubaty, C. Delporte, A. Truc, P. Gilles, E. Guibelin, J. Gay. Techniques de l'ingénieur Dossiers G1100, G1110, G1150, G1170, G1171, G1172, G1210, G1220, G1250, G1270, G1271, G1300, G1310, G1330, G1450, G1451, G1455 (2008).
- [19] R. Lafi, K Charradi, M.A. Djebbi, A.B.H. Amara, A. Hafiane. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg–Al–layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology* 27 (1), 232-237 (2016).
- [20] N. Caliskan, A.R Kul, S. Alkan, E.G. Sogut, I. Alacabey. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *J. Hazard. Mater.* 193, 27- 36 (2011).
- [21] H. Guedidi. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Thèse de Doctorat. France (2015).
- [22] A. Pichard. Plomb et ses dérivés. Fiche INERIS-DRC-01-25590. ETSC Api/SD-N° Code 257-Version 2. Doc, 1-83 (2002).
- [23] L. Guillaume-Hermosilla. Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : Etude des effets thermiques lors de la charge dynamique d'un réservoir à lit fixe adsorbant. Thèse de Doctorat. France (2007).
- [24] J.G.B. Muzattiz. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de Doctorat. France (2010).

- [25] V. Coman, B. Robotin, P. Ilea. A review, Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review. *Resources. Conservation and Recycling* 73, 229-238 (2013).
- [26] H. Hadjar, B. Hamdi, C.O. Ania. Adsorption of p-cresol on novel diatomite/carbon composites. *J. Hazard. Mater.* 188, 304-310 (2011).
- [27] M.M.A. Abdillahi. Assemblage et séparation de polyélectrolytes pour le traitement d'eaux contaminées par des cations métalliques. Thèse de doctorat. Chimie Physique. France (2014).
- [28] V. Rocher. Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie. France (2008).
- [29] E. Géraud. Elaboration et caractérisation de matrices hydroxydes doubles lamellaires macroporeuses. *Chimie analytique*. Thèse de Doctorat. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. France. (2006).
- [30] R. Mostarih. Elaboration de phases hydroxydes doubles lamellaires intercalant des anions sulfates: Etude de leur évolution structurale, thermique et hygrométrique. Thèse de Doctorat. Chimie organique. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. France (2006).
- [31] S. A. Solin. Novel properties of intercalated layered solids: from graphite to sheet silicates *J. Mol. Catal.*, 27(1-2), 293-303 (1984).
- [32] W. Feitknecht, M. Gerber. Zur Kenntnis der Doppelhydroxyde und der basischen Doppelsalze. III. Ober Magnesium-Aluminium doppelhydroxyd: *Helv. Chim. Acta* 25, 131-137 (1942).
- [33] L. Dussault. Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. Thèse de Doctorat. Université de Pau et des Pays de l'Adour. France (2005).
- [34] S. Caillère, S. Hémin, M. Rautureau. *Minéralogie des argiles: Structure et propriétés physico- chimiques Tome II*, Edition Masson, Paris (1982).
- [35] F.A.D Amaral, É. O. Machado, L.L de Freitas, L. K Santana, S. C. Canobr. 17(Suppl. 1): 9-14 (2014).
- [36] E.A. N. Simonetti, G.P. Thim, G.G. Cortez. Ca-Al Hydrotalcites as Catalysts for Methanolysis and Ethanolysis of Soybean Oil. *Modern Research in Catalysis*, 3, 117-127 (2014).
- [37] S. Miyata. The syntheses of hydrotalcite-like compounds and their structures and physico-chemical properties. *Clays and Clay Minerals*, 23, 369 (1975).
- [38] P. Vialat. Composition, structure et comportement électrochimique d'Hydroxydes Doubles Lamellaires au cobalt: vers des applications en tant que matériaux d'électrodes. Université Blaise Pascal - Clermont-Ferrand II. Thèse de Doctorat. France (2014).
- [39] D. Hammoud. Synthèses et caractérisations d'oxydes mixtes à base de cuivre, zinc et aluminium issus de précurseurs de type hydrotalcite Application pour la réaction de vaporeformage du biométhanol. Thèse de doctorat. France (2015).
- [40] Z.P. Xu, P.S. Braterman. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. *Applied Clay Science* 48, 235-242 (2010).

CHAPITRE II

PARTIE
EXPERIMENTALE

Chapitre II

SECTION EXPERIMENTALE

INTRODUCTION

Ce chapitre regroupe l'ensemble des démarches méthodologiques d'obtention et de caractérisation des Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL choisis, pour en étudier, dans un premier volet, les propriétés physico-chimiques, et de les appliquer en cinétique d'adsorption du plomb. D'autres paramètres ont aussi été considérés.

I. SYNTHÈSE ET CARACTERISATION DES HDL

Il s'agit de synthèse de deux solides dérivant d'un Hydroxyde double lamellaire (HDL) dans le cadre d'une collaboration interne. Ci après est présentée la voie de leur obtention :

I - 1. SYNTHÈSE DES HDL

Deux sels nitrate de magnésium $Mg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$ et d'Aluminium $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ de marques "Panreac" et "Merck", respectivement ont été choisis. Le carbonate de sodium Na_2CO_3 est un produit « Merck », tandis que l'Hydroxyde de sodium NaOH est un produit « Panreac ». La méthode de co-précipitation envisagée pour l'obtention des HDL sélectionnés est décrite selon les protocoles suivants :

I - 1 - 1. PREPARATION DU HDL NON CALCINE (Mg-Al-CO₃-NC)

- Une solution (A) est préparée, contenant les deux sels des métaux divalent et trivalent sélectionnés, à savoir le magnésium Mg et l'aluminium Al, respectivement, dans 50 mL d'eau bidistillée, à des proportions convenables, pour un rapport molaire $Mg/Al=2$, avec :
 - Sel de Mg (II) : « nitrate de magnésium »: $Mg(NO_3)_2 \cdot 8H_2O$.
 - Sel de Al (III) : « nitrate d'aluminium » : $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$.

- Une solution (B) contenant le mélange d'agents basiques, à savoir le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'hydroxyde de sodium (soude) (NaOH), dissous dans 50 ml d'eau bidistillée.
- Les deux solutions (A) et (B) sont mélangées goutte à goutte, dans un même réacteur sous forte agitation, à pH basique constant (pH10), et à température ambiante pendant 1h30 jusqu'à précipitation complète (voir le montage sur Figure II-1).
- Un reflux est ensuite appliqué au mélange à 70°C pendant 18 heures, sous agitation permanente, pour obtention d'un composé pur, et bien cristallisé.
- Le précipité formé est filtré, puis lavé à l'eau bidistillée jusqu'à élimination totale des traces d'ions excédentaires (tels que les ions sodium Na^+ et nitrate NO_3^-).
- Le solide obtenu est séché à l'étuve, à la température de 70°C pendant 12h.
- Le HDL ainsi préparé est broyé, tamisé, pour atteindre une granulométrie de $20\ \mu\text{m}$, et enfin stocké avant usage approprié.

Le solide HDL obtenu à base d'anions carbonate dans l'espace interlamellaire, a été noté $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$, avec Mg et Al les deux métaux divalent et trivalent respectivement de l'espace feuillet, CO_3 l'anion d'intercalation, et « NC » se référant à l'état non calciné.

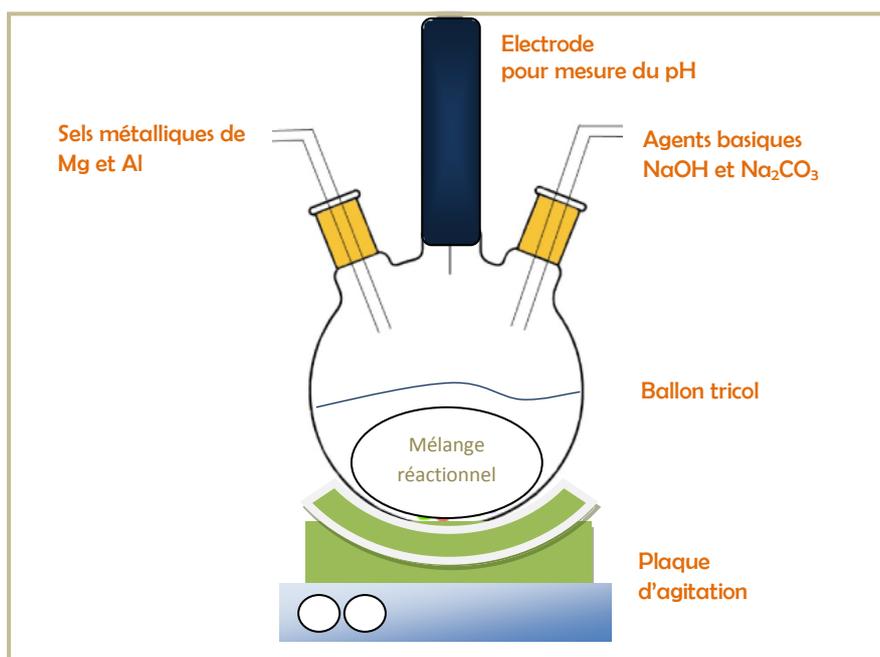


Figure II – 1 : Montage expérimental de synthèse des solides HDL

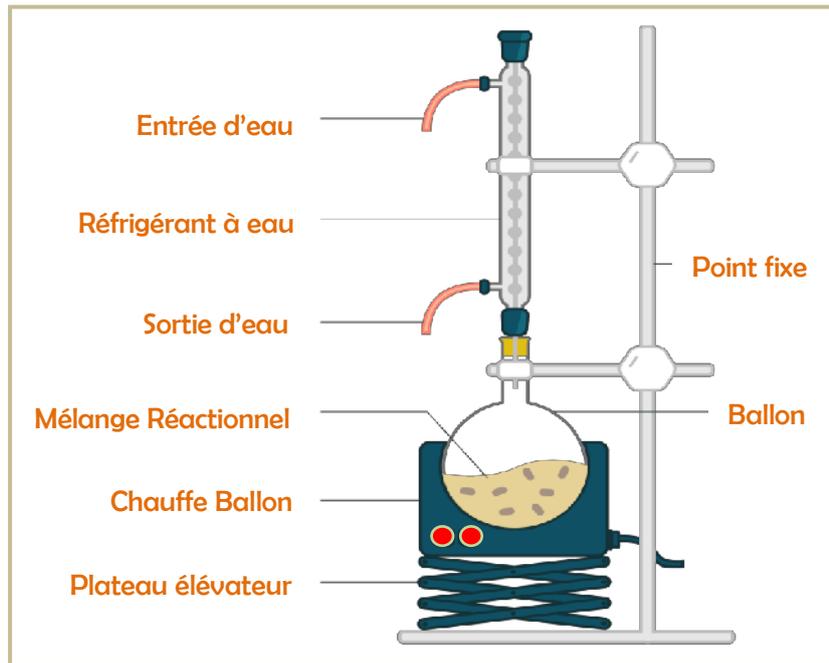


Figure II - 2: Montage de chauffage sous reflux des solides HDL ($T=70^{\circ}\text{C}$)

I - 1 - 2. PREPARATION DU HDL CALCINE ($\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$)

Une calcination est effectuée à une partie du HDL ($\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$). Pour les phases Mg-Al-CO_3 , il est en principe préconisé de travailler à des vitesses de chauffe très faibles afin d'éviter des départs trop rapides des anions carbonate et des molécules d'eau, ce qui engendrerait l'obtention, après reconstruction, de phases faiblement cristallisées. Le solide a donc été porté sous air dans un four tubulaire, avec une rampe de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ à 500°C . Le solide final est appelé $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$, avec Mg et Al se référant toujours aux magnésium et aluminium de l'octaèdre, et « C » signifiant l'état calciné.

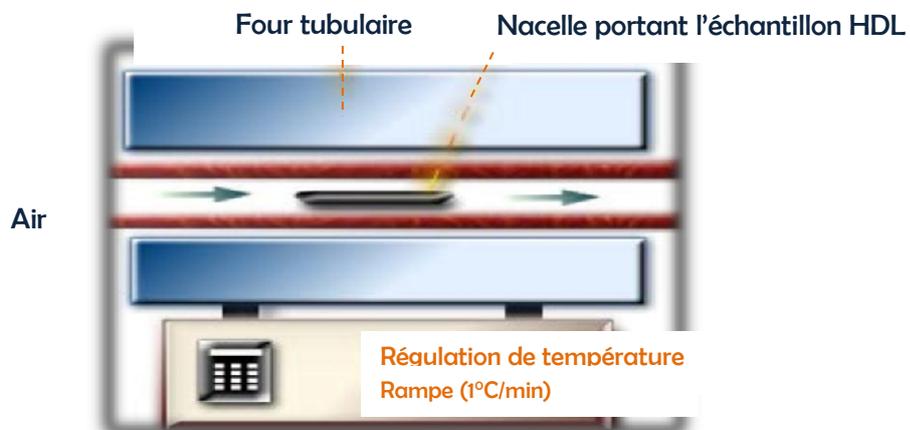


Figure II - 3 : Four tubulaire pour préparation de $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$ par calcination sous air libre

I – 2. CARACTERISATION DES HDL

Toutes les analyses ont été effectuées au Centre de Recherche Scientifique et Technique CRAPC.

I – 2 - 1. DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX)

1. PRINCIPE

La diffraction des rayons X (DRX) permet l'identification de la structure cristalline d'un solide. Elle permet également de suivre l'évolution de la maille élémentaire, de la cristallinité et de la taille des cristallites en fonction des traitements subis par les solides ¹.

2. PROCEDURE

L'identification des phases et des modifications éventuelles survenues entre les deux solides HDL, a été entreprise à l'aide d'un appareil BRUKER (Gamme D8 Advance A 25). Pour la partie émission, l'appareil comprend un tube à anticathode de cuivre avec des radiations $\text{CuK}\alpha$ utilisées comme faisceau monochromatique diffracté. Le domaine angulaire (en 2θ) balayé est pour l'ensemble compris entre 4 et 70°.

I – 2 - 2. SPECTROSCOPIE INFRA-ROUGE A TRANSFORMEE DE FOURIER (FTIR-ATR)

1. PRINCIPE

La spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) (FTIR en anglais) est une technique qui permet de déterminer la structure chimique d'un composé par l'identification de la nature de groupements fonctionnels chimiques qui y seraient présents, qu'il soit en solution ou solide, poudreux ou déposé sur une surface. Elle donne des informations sur les fréquences et les intensités des bandes d'absorption du rayonnement par l'échantillon.

2. PROCEDURE

Nos deux échantillons HDL ont été caractérisés sur un spectromètre FTIR-ATR de marque (Alpha-Brucker), dans le domaine des nombres d'onde du moyen infrarouge, compris entre 400 et 4000 cm^{-1} . Cet appareil est piloté par un logiciel Opus 6.5, et muni d'un accessoire de Réflectance Totale Atténuée (ATR) en cristal de diamant robuste conçue pour faciliter l'analyse de façon significative, sans recourir aux pastilles au KBr.



Figure II – 4 : Appareil de Spectroscopie FTIR-ATR (Alpha-Bruker)

I - 2 - 3. ANALYSE THERMIQUE (ATG-ATD)

1. PRINCIPE

L'étude thermogravimétrique (ATG) sert à évaluer les états de stabilité d'un composé en mesurant sa variation de masse sous un gradient de température. La thermobalance du système est munie de deux fours symétriques, contenant l'un l'échantillon à analyser et l'autre, la référence. Une analyse thermique différentielle (ATD) est effectuée simultanément, sous l'effet de phénomènes endothermiques ou exothermiques obtenus par des pics de réaction (fusion, déshydratation, transition de phase, oxydation, décomposition, ...) se traduisant par la chaleur dégagée ou absorbée par un solide.

1. PROCEDURE

Un calorimètre d'analyse thermique (ATG-ATD-DSC) « **SDTQ600** », couplé à un spectromètre de masse de la compagnie « **TA Instruments** », a été utilisé pour les deux HDL étudiés (Figure II-5). La mesure est effectuée sous flux d'air, jusqu'à 1000°C avec une vitesse de 5°C/min.



Figure II – 5 : Analyseur thermogravimétrique (ATD/ATG/DSC (SDT Q600 -TA))

I - 2 - 4. MESURE DE LA SURFACE SPECIFIQUE (BET)

1. PRINCIPE

La technique a pour rôle la détermination de la porosité d'un matériau donné, par la mesure de sa surface spécifique et de son volume poreux. Elle se base sur la théorie, très connue et utilisée, d'adsorption en multicouches de gaz à une température proche de sa condensation (77K pour l'azote), développée par Brunauer, Emmett et Teller (BET) en 1938 ². Six types d'isothermes d'adsorption sont décrits dans la littérature d'après la classification B.D.D.T. (Brunauer, Deming, Deming, Teller) ³ et selon l'apport de l'IUAPC ⁴ :

- Type I: Langmuir (logarithmique), traduisant une adsorption monocouche.
- Type II: Adsorption multicouche, (plusieurs cas). Interactions Gaz-surface favorables.
- Type III: Energie d'adsorption égale ou inférieure à l'énergie de liquéfaction du gaz.
- Types IV et V: Matériaux mésoporeux avec condensation capillaire. Plateau de saturation avant obtention de la pression de saturation (hystérésis) montrant un retard ou une précocité. Interaction préférentielle gaz-Surface (type IV) ou autres molécules de gaz (type V).
- Type VI: Marches traduisant une adsorption multicouche sur une surface non poreuse très homogène.

La forme générale des ces isothermes est présentée comme suit :

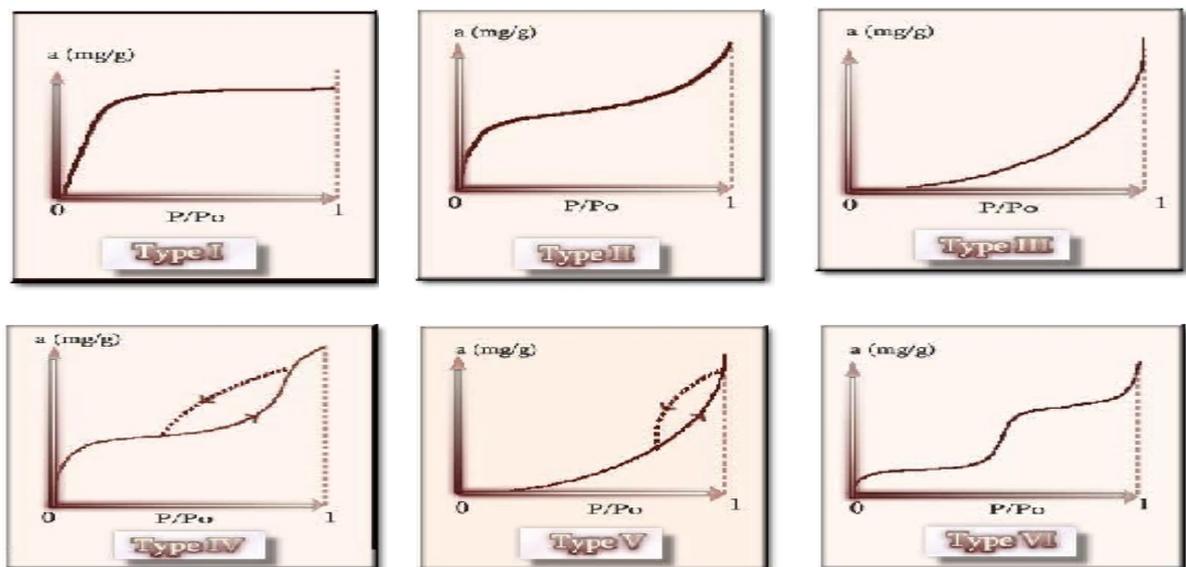


Figure II – 6 : Classification des Isothermes d'adsorption – désorption de gaz selon l'IUPAC

La répartition poreuse quant à elle se fait par analyse pas à pas de la branche de désorption ou d'adsorption de l'isotherme via la méthode BJH, de Barrett, Joyner et Halenda (1951) ⁵.



Figure II - 7 : Appareil d'adsorption-désorption de gaz Micromeritics ASAP 2020

L'équation dite de BET s'écrit comme suit :

$$\frac{P/P_0}{V\left(1-\frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{C V_m} + \frac{C-1}{C V_m} \cdot P/P_0 \quad [\text{II} - 1]$$

avec :

- V : Quantité ou volume d'adsorbant fixé à la pression P partielle, exprimé en cm³ par gramme d'adsorbant.
- P₀ : Pression de vapeur saturante du gaz, à la température d'adsorption.
- V_m : Volume de gaz adsorbé à la formation de la monocouche.
- C : Constante dépendant de la température de condensation et de l'adsorption du gaz. Elle est liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E₁, et de E_L de Liquéfaction:

$$C = \text{EXP} \frac{E_1 - E_L}{RT} \quad [\text{II} - 2]$$

L'isotherme d'adsorption présente le plus souvent une partie linéaire pour des pressions relatives P/P_0 comprises entre 0,05 et 0,35, intervalle représentant le domaine de validité de l'équation BET. Le tracé de $P/V (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 donne une droite de pente $(C-1)/V_m C$ et d'ordonnée à l'origine $1/V_m C$. Le calcul de C et V_m, connaissant l'aire σ_m (en m².g⁻¹) occupée par une molécule adsorbée, permet de déterminer la surface spécifique notée S_{BET} (en m².g⁻¹) à partir de l'équation :

$$S_{\text{BET}} = \frac{N}{M \cdot g} \cdot V_m \cdot \sigma_m \quad [\text{II} - 3]$$

avec :

- N : nombre d'Avogadro
- M : volume molaire de N₂ à TPN (22414cm³/mole)
- V_m : volume de gaz adsorbé quand la monocouche est atteinte.
- g : masse de l'échantillon
- σ_m : espace occupé par la molécule adsorbée qui peut être calculé en associant l'état adsorbé à l'état liquide

($\sigma_m = 0,162 \text{ nm}^2$ pour l'azote à 77K selon l'IUPAC).

La surface spécifique peut s'écrire :

$$S_{\text{BET}} = \frac{6,022 \cdot 10^{23}}{22414} \cdot V_m(\text{cm}^3) \cdot \sigma_m \left(\frac{\text{m}^2}{\text{g}}\right) \quad [\text{II} - 4]$$

2. PROCEDURE

Les isothermes d'adsorption-désorption de N_2 à 77K ont été réalisées sur un « Micromeritics ASAP 2020 ». Chaque échantillon d'HDL est dans un premier temps dégazé sous vide et par chauffage, jusqu'à éliminer les impuretés résidant en surface et dans les pores, piégées dans de l'azote liquide. Les températures de 95°C et 150°C ont été choisies pour des périodes de 11 et 7 heures pour Mg-Al-CO₃-NC et Mg-Al-CO₃-C, respectivement.

I - 2 - 4. MICROSCOPIE ÉLECTRONIQUE À BALAYAGE (MEB)

1. PRINCIPE

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une imagerie d'observation de l'aspect morphologique et textural local des matériaux solides massifs ou divisés ⁶. L'image consiste en un contraste chimique résultant d'électrons rétrodiffusés, ou topographique à partir d'électrons secondaires. Il s'agit de l'émission d'un flux d'électrons produits par une cathode, pour irradier la surface de l'échantillon puis y pénétrer profondément et affecter un volume appelé "poire d'interaction". Un signal est par la suite détecté.



Figure II - 8 : Microscope Electronique à Balayage MEB-EDX Quanta 250

Le balayage se traduit par l'obtention d'une image via l'exploration point par point de la surface de l'échantillon, et par lignes successives en déplaçant le faisceau d'électrons primaires. Le Microscope est également doté d'un analyseur X à dispersion d'énergie (EDX).

2. PROCÉDURE

Le microscope utilisé est de marque « Quanta 250 » à filament de tungstène de la compagnie « FEI ». Une quantité infime de poudre d'échantillon est dispersée sur un support en aluminium préalablement recouvert d'une pastille autocollante à base de carbone (graphite). L'échantillon est ensuite placé dans la chambre du microscope pour analyse.

II. APPLICATION A L'ADSORPTION DU PLOMB

II - 1. PRÉPARATION DU POLLUANT

Le polluant choisi pour cette étude, à savoir le plomb, provient d'un produit «Nitrate de plomb» $Pb(NO_3)_2$ au grade analytique, de marque «Merck» avec $M = 331,2$ g/mol. Une solution mère de 1g/L est préparée par dissolution du produit dans une eau bidistillée. Des solutions diluées sont ensuite confectionnées à différentes concentrations; l'une (100 ppm), pour l'étude cinétique, et les autres, servant à préparer des solutions standards dans 5% d'acide nitrique (HNO_3) «Merck» pour le dosage du plomb.

II - 2. MODE D'ADSORPTION (BATCH)

Le principe Batch établi en solutions aqueuses suit une approche de rétention de plomb en régime statique. Ce mode consiste à confiner une masse de solide adsorbant dans un flacon ou un erlenmayer clos avec l'ajout d'un volume de solution d'adsorbat. Pour notre cas, une quantité de HDL est mise en suspension dans une solution de plomb, à concentration et température prédéfinies, en faisant varier le paramètre adéquat à étudier. La vitesse d'agitation (145 trs/min) est choisie de sorte que la suspension du solide soit maintenue dans la solution de plomb. Après quoi, les solutions sont séparées du solide par filtration à travers des membranes de porosité de 45 μm . Les temps d'équilibres pour les tests d'adsorption sur les deux solides HDL ont été évalués par la détermination de la quantité des espèces métalliques fixées et ce, à travers la mesure de la concentration résiduelle du Plomb. Le système d'essais d'élimination du plomb est comme suit :

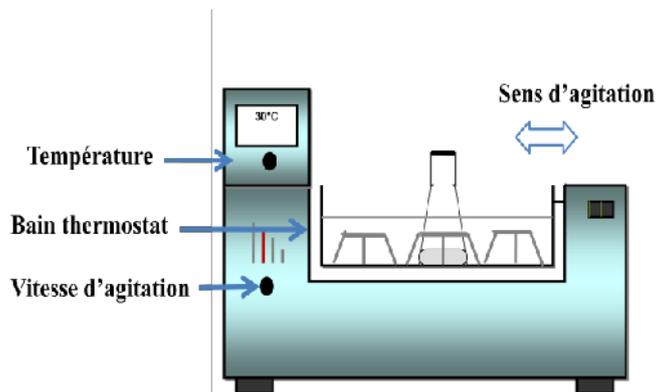


Figure II – 9 : Montage expérimental d'agitation en mode statique avec bain thermostaté

II - 3. CHOIX DES PARAMÈTRES D'ADSORPTION

Nous avons initié notre étude d'application par l'évaluation de la fraction adsorbée en fonction de la dose du solide, puis nous avons identifié les points isoélectriques avant d'étudier l'effet du pH. Cette partie a été chapeautée par les essais de cinétique d'adsorption, un des paramètres les plus intéressants, avec l'étude de quelques modèles.

II - 4. CINÉTIQUE D'ADSORPTION

L'étude cinétique est l'un des paramètres les plus importants, permettant de déterminer le temps d'équilibre nécessaire à atteindre pour la fixation d'un adsorbat donné.

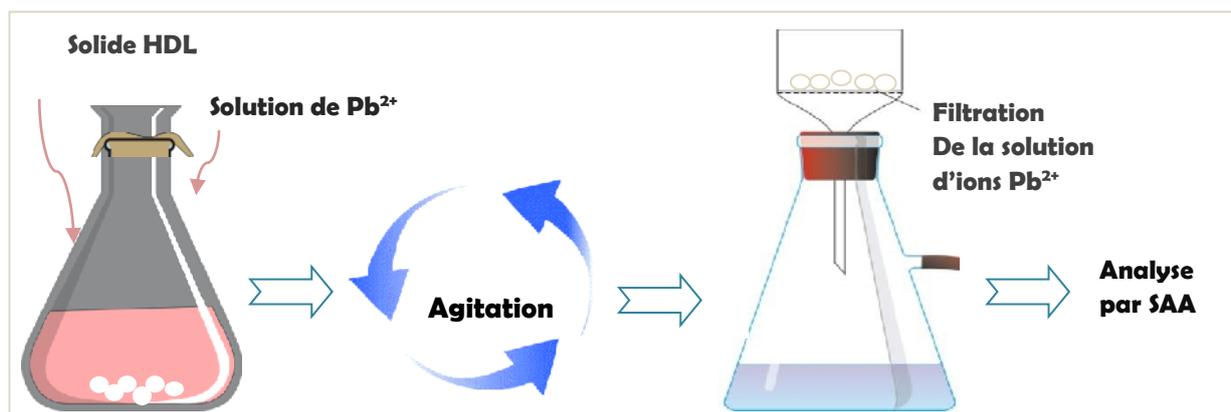


Figure II – 10 : Etapes des tests d'adsorption du plomb.

II - 4 - 1. EFFET DE LA MASSE DES HDL (DOSE)

Nous avons procédé à l'étude du rendement de fixation du plomb en fonction de la dose de chaque solide HDL en mélangeant la même masse de solide à des volumes variables de

solution d'adsorbat. Les expériences ont été réalisées à une durée de 24 heures de contact, à 30°C avec une concentration de 100 ppm en plomb, et un pH indifférent de la solution.

II - 4 - 2. DETERMINATION DU POINT ISOELECTRIQUE DES HDL

En dépit du fait que la réactivité des surfaces solides vis à vis des espèces minérales ou des protons, demeure de plus en plus compliquée à expliquer ⁷, il est cependant d'un grand intérêt d'avoir une estimation du caractère acido-basique d'un solide adsorbant comptant pour son étude en adsorption. Cela se fait entre autres par la mesure de différents paramètres à l'exemple du point isoélectrique pI (pHi; Potentiel Hydrogène isoélectrique) ou du point de charge nulle (PZC; Point Zero Charge). Nous avons déterminé le point isoélectrique pI en suivant la variation du pH final de la suspension en fonction du pH initial de la solution tampon, via le protocole de titrage traditionnel suivant :

- Diluer les suspensions d'HDL dans des solutions aqueuses contenant des volumes de NaCl à différents pH dont les valeurs sont ajustées par ajout d'HCl ou NaOH dans une gamme comprise dans l'intervalle (2-12).
- Laisser le mélange sous agitation pendant 24 heures.
- Mesurer le pH final du mélange pour déterminer le Point Isoélectrique.

Un pHmètre de marque « Hanna », a servi pour la mesure du pH de la solution de NaCl avant et après ajout du solide. Les produits NaCl et HCl provenaient d'« ALDRICH », tandis que NaOH était de marque « MERCK ».

II - 4 - 3. EFFET DU pH SUR L'ADSORTION DU PLOMB

L'influence du pH sur l'adsorption du plomb a été élaborée. Pour ce faire, des expériences d'adsorption à des pH différents allant de 2 à 12, en fixant la température à 30°C, le temps à 24 heures, et la concentration initiale en ions métalliques Pb^{2+} à 100 ppm.

II - 4 - 4. ETUDE DE LA CINÉTIQUE D'ADSORTION DU PLOMB SUR LES HDL

Nous avons suivi l'évolution des quantités adsorbées en ions plomb en fonction des temps passés en contact avec les deux solides HDL. Ceci afin de visualiser l'affinité adsorbant-adsorbat et déterminer le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre. Le mélange est donc agité sous différentes durées exprimées en minutes, en maintenant le pH de la solution, la température, la dose du solide en solution ainsi que la concentration initiale en plomb.

II - 5. ANALYSE DU PLOMB

II - 5 - 1. SPECTROMÉTRIE D'ABSORPTION ATOMIQUE (SAA)

1. PRINCIPE

La spectrométrie d'absorption atomique SAA sert à détecter et à quantifier la présence à l'état de traces de métaux ou de métalloïdes dans des milieux très variés, pris de solutions liquides ou de fluides biologiques. Elle est également utilisée, entre autres, pour l'analyse d'échantillons géologiques et d'effluents industriels. La technique se base sur l'aptitude des atomes à absorber la lumière d'un rayonnement envoyé à une longueur d'onde spécifique à chaque élément. L'analyse est réalisée par la mesure du rapport entre les intensités lumineuses avant et après la traversée d'une flamme contenant l'élément à l'état libre, dont l'électron passe à l'état excité. Ceci fait appel à la loi de Beer-Lambert:

$$ABS = \epsilon . l . c \quad [II - 5]$$

avec :

- ABS : Absorbance de la flamme (donc de l'élément métallique).
- ϵ : Coefficient d'extinction ; Constante propre à l'atome absorbant.
- l : Longueur de la flamme.
- c : Concentration de l'élément métallique absorbant du photon.



Figure II-11 : Spectromètre d'Absorption Atomique (SAA) « Agilent 240 FS »

2. PROCÉDURE

Les mesures de dosage des ions Pb^{2+} ont été effectuées sur un Spectromètre de la gamme AA d'Agilent 240 FS (Fast Sequential) au CRAPC, disposant d'une lampe à cathode creuse, source du faisceau lumineux. L'échantillon liquide est envoyé, via un nébuliseur associé au brûleur, sous forme d'aérosol, dans une flamme composée de mélange (comburant/carburant), (Air/Acétylène) pour le plomb. Une série d'étalons sont passés avant chaque série de mesures afin de tracer la courbe d'étalonnage. Tout élément est dosé après dilution adéquate.

II - 4 - 2. CALCUL DE LA QUANTITE ET DU RENDEMENT D'ADSORPTION

Les quantités adsorbées Q_t ont été déterminées à partir du bilan massique dans les conditions optimales:

$$Q_t = \frac{(C_i - C_t) V}{m} \quad [\text{II} - 6]$$

avec:

Q_t : Quantité adsorbée au temps t exprimée en taux de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g).

C_i : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L).

C_t : Concentration en soluté résiduelle dans la solution au temps t (mg/L).

V : Volume de la solution du polluant (L).

m : Masse de l'adsorbant (g).

Quant au rendement chimique $R_{\%}$ de rétention des ions Pb^{2+} , il s'exprime selon :

$$R_{\%} = \frac{(C_i - C_t) 100}{C_i} \quad [\text{II} - 7]$$

II - 5. APPLICATION DES MODÈLES CINÉTIQUES

II - 5 - 1. MODELE DE LAGERGREN DU PSEUDO PREMIER ORDRE

Ce modèle, le plus ancien, a été établi par Lagergren en 1898. Il considère l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, et se présente par les formes très connues qui suivent ⁸:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_1(Q_e - Q_t) \quad [\text{II} - 8] \quad \ln(Q_e - Q_t) = \ln Q_e - \frac{k_1}{2,203} t \quad [\text{II} - 9]$$

avec: k_1 : Constante de vitesse correspondant au taux d'adsorption du premier ordre de Lagergren (min^{-1}).

Q_e : Quantité d'adsorption à l'équilibre (mg g^{-1}).

II - 5 - 2. MODELE CINÉTIQUE DU PSEUDO-SECOND ORDRE

Ce modèle traduisant l'équilibre entre espèces adsorbées et celles en solution s'exprime selon:

$$\frac{dQ_t}{dt} = k_2[Q_0 - Q_t]^2 \quad [\text{II} - 10] \quad \frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad [\text{II} - 11]$$

avec k_2 est la constante du taux du pseudo second ordre ($\text{g mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

II - 4 - 3. MODELE DE DIFFUSION INTRAPARTICULAIRE

Selon ce modèle, la diffusion joue un rôle déterminant et limitant dans le processus d'adsorption⁹. Son équation s'écrit comme suit :

$$Q_t = k_d t^{1/2} \quad [\text{II} - 12]$$

Où k_d est la constante de diffusion intraparticulaire ($\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-1/2}$).

CONCLUSION

Au cours de ce chapitre, le protocole de synthèse de deux solides HDL Mg-Al-CO₃-NC (non calciné) et Mg-Al-CO₃-C (calciné), a été présenté, suivi des procédures de leur caractérisation, après présentation des techniques utilisées. Nous avons par la suite procédé à leur application par l'étude cinétique adsorption du plomb. Différents paramètres ont pour cela été testés à savoir, le pH, le point isoélectrique, la dose de l'adsorbant, et l'effet du temps de contact. La technique de dosage du plomb après cinétique a également été décrite.

REFERENCES - CHAPITRE II :

- [1] W. Zhang, P. Rao, H. Zhang, J. Xu. The Role of Diatomite Particles in the Activated Sludge System for Treating Coal Gasification Wastewater. *Chin. J. Chem. Eng.* 17(1), 167-170 (2009).
- [2] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller. Adsorption of Gases in Multimolecular Layers. *Journal of the American Chemistry Society*, 60, 309-319 (1938).
- [3] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming, E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society*, 62, 1723-1732 (1940).
- [4] IUPAC Recommendation *Pure Appl. Chem.* 66, 1739 (1994).
- [5] E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms, *J. Am. Chem. Soc.* 73, 373 (1951).
- [6] J. G. B. Muzattiz. Dégradation de polluants organiques en phase gaz et en phase aqueuse en présence de matériaux à base d'aluminosilicates par des Procédés d'Oxydation Avancés. Thèse de Doctorat. Chimie Macromoléculaire et Supramoléculaire. France (2010).
- [7] G. Lefèvre. Réactivité de surface des particules d'oxydes métalliques: de l'adsorption d'ions à la déposition de particules colloïdales. Thèse de Doctorat. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI. France (2010).
- [8] Y.S. Ho, G. McKay. Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochemistry*. 34, 451-465 (1999).
- [9] N. Caliskan, A. R. Kul, S. Alkan, E. G. Sogut, I. Alacabey. Adsorption of Zinc (II) on diatomite and manganese-oxide-modified diatomite: A kinetic and equilibrium study. *Journal of Hazardous Materials* 193, 27- 36 (2011).

CHAPITRE III

RESULTATS ET
DISCUSSION

Chapitre III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

INTRODUCTION

Dans ce chapitre sont récapitulés les résultats de caractérisation des solides HDL avant et après calcination ainsi que ceux de leur application en adsorption du plomb. L'ensemble des résultats sera accompagné de discussions. Des modèles de cinétique sont aussi envisagés.

I. CARACTERISATION DES HDL

I – 1. DIFFRACTION AUX RAYONS X (DRX)

Nous reportons dans un premier temps les résultats de la Diffraction aux rayons X (DRX) de deux HDL sur la Figure III-1. A noter que cette partie confortée par une analyse chimique antérieure dans le cadre de la collaboration, a conduit à la formule : $Mg_{0,530} Al_{0,270} (OH)_2 (CO_3)_{0,135}, 0,71H_2O$.

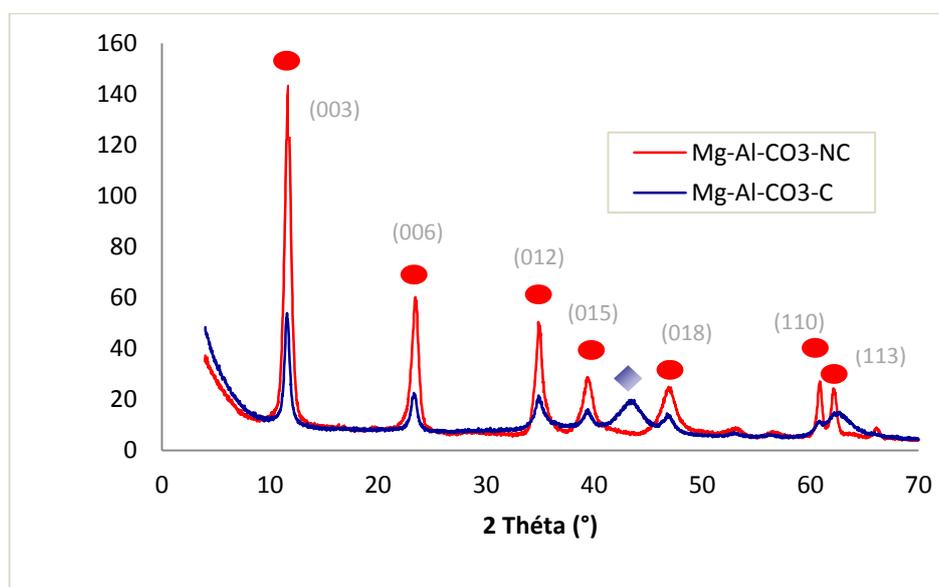


Figure III – 1 : Diagrammes de DRX de : Mg-Al-CO₃-NC (Rouge), Mg-Al-CO₃-C (Bleu)

Comme attendu, la structure cristalline obtenue d'abord pour le Mg-Al-CO₃-NC est bien déterminée. En effet, le spectre observé présente une forte analogie avec ceux des composés homologues, mettant en évidence la présence de phase pure à travers des bandes usuellement observées aux raies principales fines et intenses (003) et (006), correspondant à la formation

de la phase lamellaire avec une bonne organisation interfeuillet. D'autres raies aux indexations (012), (015), (018), (110), et (113) d'intensités moins élevées qu'aux faibles 2θ , sont également observées, tous similaires à ceux d'autres produits de type Hydrotalcite¹. Des bandes aux intensités fortement réduites mais toujours visibles sont observées sur le diffractogramme de Mg-Al-CO₃-C, calciné pourtant à 500°C. Cette différence est attribuée au retrait du gabarit organique (carbonates) et des molécules d'eau. Ceci dit, un pic de faible intensité, initialement inexistant pour Mg-Al-CO₃-NC, apparaît sur le spectre du HDL calciné, vers 43° correspondant probablement à la formation de MgO¹.

I – 2. SPECTROSCOPIE INFRA ROUGE (IRTF-ATR)

Des spectres Infrarouge (IRTF-ATR) ont été enregistrés entre 400 et 4000 cm⁻¹ pour valider d'abord la présence de la matrice HDL à travers ses principaux groupements moléculaires, et les modifications éventuelles avant et après calcination (Figure III-2). Une bande de vibration de déformation de (O-M-O) est d'abord visible à 448 cm⁻¹, suivie d'une série de bandes d'abord s'étendant de 553 à 772 cm⁻¹, attribuées aux vibrations de valence du métal-hydroxyde M-O, ou aux liaisons M-O-M de l'octaèdre de Mg-Al-CO₃-NC¹. Elles remplaceraient celles habituellement observées vers 1100 cm⁻¹ sur les argiles naturelles, et feraient état de la présence de cation trivalent en site tétraédrique². L'ensemble des bandes subissent une forte atténuation ou même un effacement en passant au spectre de Mg-Al-CO₃-C du fait de la calcination à 500°C, qui aurait engendré un départ de la majeure partie des carbonates et des groupements OH⁻.

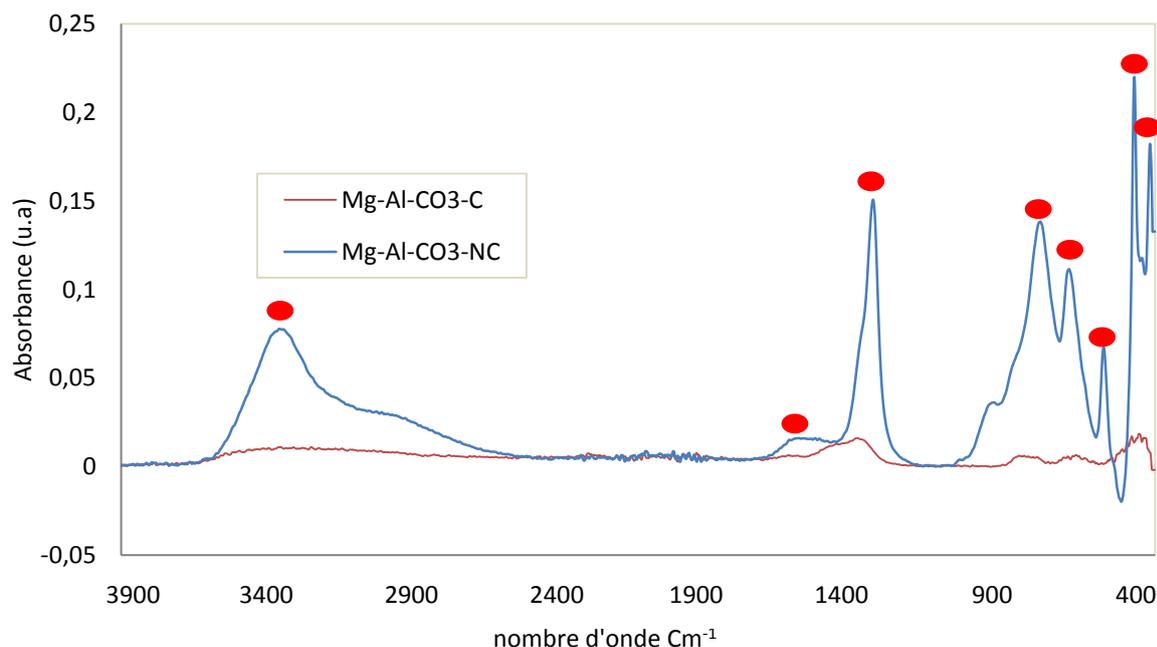


Figure III – 2: Spectres IRTF des HDL: Mg-Al-CO₃-NC [Bleu], Mg-Al-CO₃-C [Rouge]

Aussi, une bande intense située vers 1356 cm^{-1} à laquelle sont attribués les carbonates d'intercalation précède un épaulement vers 1613 cm^{-1} dont la bande d'absorption à 1620 cm^{-1} plutôt assignée à la vibration de déformation des molécules d'eau $\delta(\text{H}_2\text{O})$ dans l'espace intercalaire. Cette bande est inexistante sur le spectre de $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$. Un petit chevauchement toutefois négligeable, vers 2000 cm^{-1} serait lié au CO_2 atmosphérique³. Enfin, un massif spectral très large vers 3422 cm^{-1} pour $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$, correspond au mode de vibration des groupements (OH^-) libres de la couche pseudo-brucite et aux molécules d'eau physisorbées⁴. Cette bande disparaît sur le spectre de $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$ due à la déshydroxylation engendrée par la calcination.

I – 3. ETUDE THERMIQUE (ATG-ATD)

Selon les résultats (ATG-ATD) illustrés sur Figure III-3, une première descente d'environ 15% commence dès la température de 95°C , avec un pic endothermique sur le spectre ATD de $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$, correspondant au départ d'eau extrinsèque physisorbée, suivie d'eau d'hydratation en interfeuillet (dite cristallisée) au dessous de 200°C .

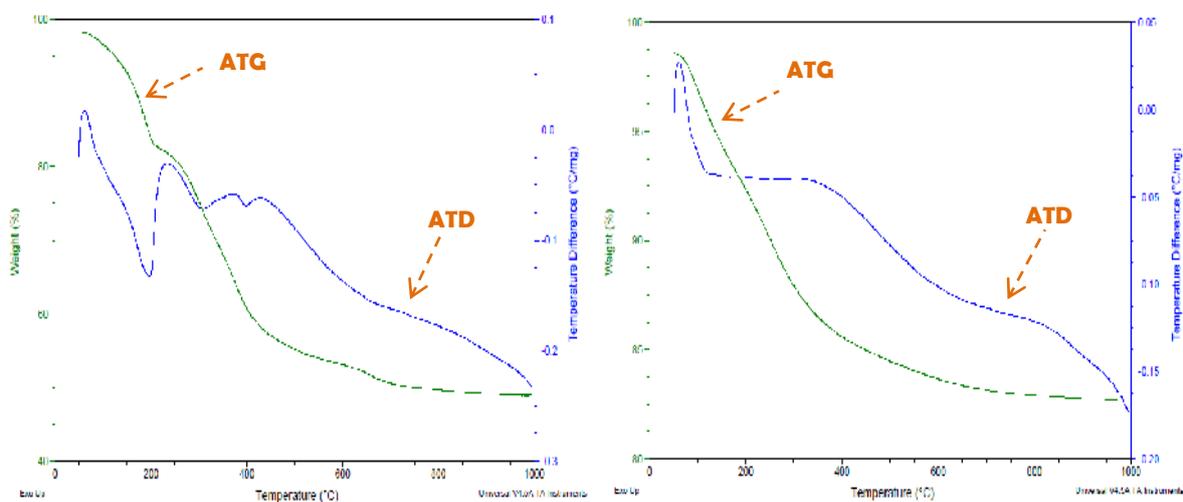


Figure III – 3 : Thermogrammes d'ATG-ATD de : $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$ (à gauche), $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$ (à droite)

Tandis qu'un taux de 5% seulement est enregistré pour le solide calciné. Aussi, toujours avec le solide non calciné, une déshydroxylation débute également vers 250°C , caractérisée par un effet endothermique en ATD. Après cela, il se passe deux descentes entre 250 et 500°C puis arrivant vers 650°C , avec deux pics endothermiques asymétriques. Une décomposition irréversible s'achève pour mener la perte de masse totale à environ 53% pour $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$,

ce qui annonce la finalisation de la déshydroxylation et de la décarbonatation totale des espaces interfoliaires, avec destruction de la structure interlamellaire, et obtention supposée de mélange biphasé d'oxyde de type spinelle, résultat habituellement obtenu^{1, 6, 7}. Ceci contre une perte totale moindre, à raison de 15%, enregistrée sur le HDL calciné, chose raisonnablement attendue quoique mettant en évidence entre autres des masses résiduelles de carbonates et d'hydroxyles après obtention du Mg-Al-CO₃-C.

I – 4. VOLUMETRIE D'ADSORPTION DE N₂ (METHODE BET)

Une isotherme de type IV est obtenue pour Mg-Al-CO₃-NC, telle qu'illustrée sur Figure III-4. En effet, une boucle d'hystérèse est observée à la pression élevée, caractérisant les matériaux mésoporeux, selon la classification BDDT⁸ et la nomenclature de l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée (IUPAC)^{9,10}. Ceci corrobore à d'autres résultats habituellement obtenus pour les Hydrotalcites^{6,11}, La condensation étant décalée vers les hautes pressions (0,80), avec absence toutefois de palier lorsque P/P₀ tend vers 1 donnerait à l'isotherme une forme se rapprochant du type II b selon toujours l'IUPAC.

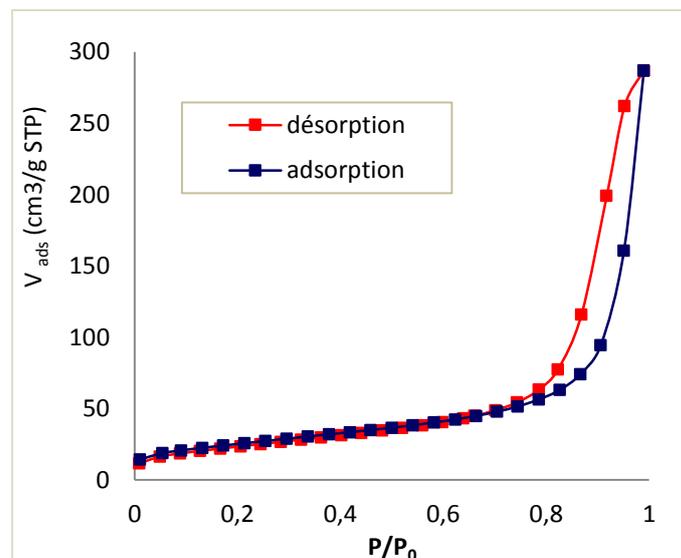


Figure III-4: Isotherme d'adsorption - désorption de N₂ à 77K pour Mg-Al-CO₃-NC

Ceci donne l'allure d'Hystérésis de type H3 correspondant aux matériaux dont les particules seraient des plaquettes qui s'agrègent et laissent entre elles des pores en forme de fentes. Résultat qui s'aligne à notre HDL. Le diamètre d'HDL obtenu par la méthode BJH, donnent effectivement une distribution porale de l'ordre des mésopores, selon la classification des pores, proposée par Dubinin¹² et adoptée actuellement par l'IUPAC. Ceci s'accorde avec le type de l'isotherme observée. Les différentes caractéristiques texturales notamment, la

surface, le volume poreux, et le diamètre des pores sont répertoriées dans Tableau III-1. Une aire massique relativement importante ($91 \text{ m}^2/\text{g}$) a été obtenue pour $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$, paramètre assez importante pour augmenter la propriété d'adsorption du matériau.

Tableau III-1 : Caractéristiques texturales des HDL d'après traitement des isothermes d'adsorption-désorption de N_2

Echantillon	Dégazage	Gaz adsorbé (T K)	Surface BET ^a (m^2/g)	V_T des pores ^b (cm^3/g)	Diamètre poreux (nm)	Coeff de corrélation ^c
$\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$	$150^\circ\text{C} - 7\text{h}$	$\text{N}_2 (77)$	91	0,444	19,5	0,9999

^a : S_{BET} déterminée dans un intervalle de (0,05 et 0,35) de P/P_0 .

^b : Adsorption mono point à P/P_0 maximum.

^c : Transformées linéaires de l'équation BET.

I - 5. MICROSCOPIE ELECTRONIQUE A BALAYAGE (MEB)

Il a été vérifié à l'échelle microscopique que les particules obtenues d'HDL, observées sur les micrographies aux faibles et moyens grossissements (Figure III-5), s'assemblent en forte aggrégation, ce qui s'aligne aux résultats de la littérature ^{6, 13-15}.

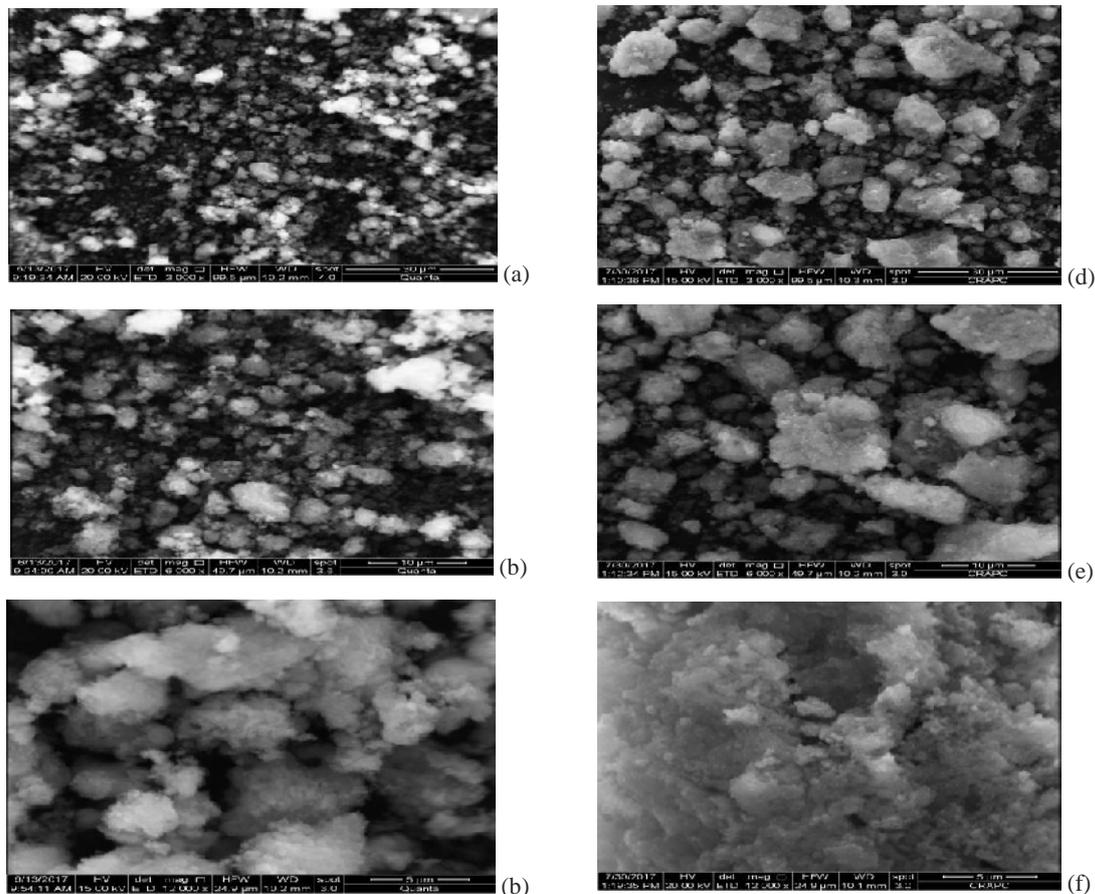


Figure III – 5 : Clichés de Micrographies MEB des phases HDL $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-NC}$ (à gauche) $\text{Mg-Al-CO}_3\text{-C}$ (à droite). Grossissements: (a) et (d) 3000x, (b) et (e) 6000x, (c) et (f) 12000x

Même si cela n'est pas facilement discernable, les cristallites de l'HDL non calciné semblent s'agréger sous un empilement de feuillets, soutenant les propriétés des argiles ^{1, 13}, tout en donnant lieu à des formes en boulettes. Cependant, une fluctuation est constatée quant aux tailles des agrégats, associée à des formes hétérogènes dues probablement à la partialité en terme de cristallinité, et donc à la flexibilité des chaînes carbonatées dans les espaces intercalaires. Ceci est plus prononcé sur la micrographie de Mg-Al-CO₃-C, conformément à ce qui a été précédemment noté ^{16, 6, 13-15}. La compacité des agglomérats et leur taille sont plus importantes sur le cliché MEB de Mg-Al-CO₃-C, pouvant éventuellement être liées à une perte considérable des carbonates interlamellaires et des groupes hydroxyles, d'où un colmatage important des plaquettes d'HDL.

II. APPLICATION DES HDL – ADSORPTION DU PLOMB

II - 1. EFFET DE LA DOSE DE L'ADSORBANT

L'influence de la dose de l'adsorbant appliqué sur le rendement de la rétention des ions Pb²⁺ a été évaluée dans l'intervalle compris globalement entre 0,1 - 1 g/L. D'après les courbes de Figure III -6, il est aisé de voir que les rendements sont améliorés avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant. Ceci montre un maximum fixé à raison de plus de 90% pour une dose de 1g/L pour Mg-Al-CO₃-NC, tandis qu'un pourcentage de 0,4g/L seulement de solide calciné a montré une fixation presque totale. Afin d'éviter une surdose de l'adsorbant traduisant une saturation des sites d'adsorption et des résultats inexploitable, nous avons choisi de travailler dans la suite avec des doses inférieures aux valeurs maximales des courbes respectives.

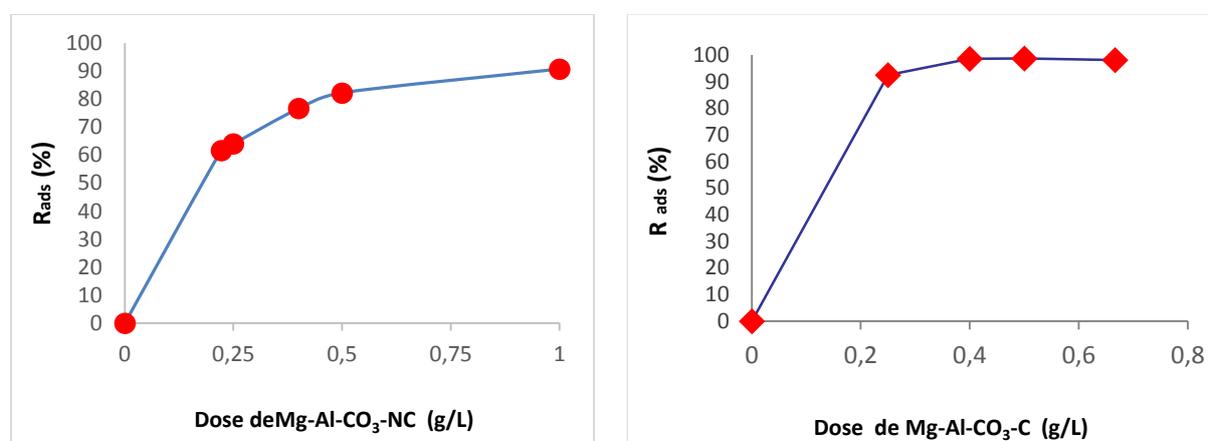


Figure III - 6 : Effet de la dose de : Mg-Al-CO₃-NC (à gauche), et Mg-Al-CO₃-C (à droite) sur l'adsorption du plomb: T= 30°C; t=1440 min (24h); Vitesse d'agitation = 145 tr/min ; pH = 4,8

II - 2. ETUDE DU POINT ISOELECTRIQUE

En dépit de la complexité des conditions de la procédure de titrage, nous présentons tout comme pour d'autres travaux ¹⁷, les résultats du pH isoélectrique déduit du point d'interception de la courbe $pH_{\text{final}} = f(pH_{\text{initial}})$ avec la droite $pH_{\text{final}} = pH_{\text{initial}}$ des deux HDL, avec pour pH initial celui du sel de fond (NaCl), et pour pH final le pH du mélange. Ceci nous a permis d'avoir une estimation des comportements des deux HDL répartis sur deux régions principales, avec un palier atteint dans la région acide de l'électrolyte, puis une montée qui reprend aux pH élevés, où le solide se distinguerait par une charge plutôt négative.

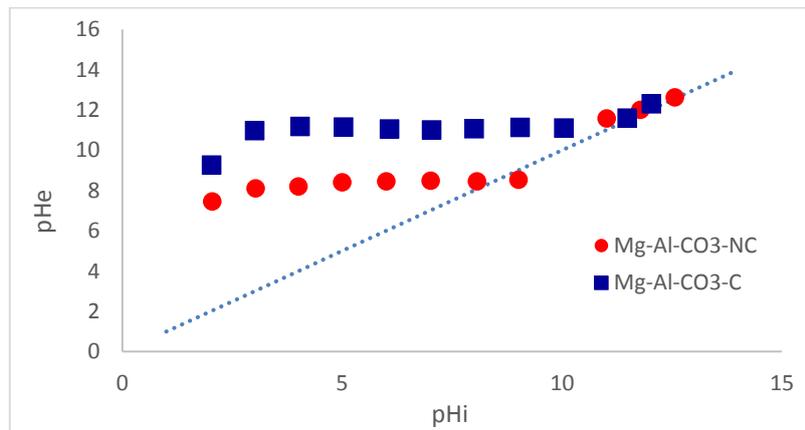


Figure III - 7: Courbe de variation de la charge électrique en surface; (●) HDL Mg-Al-CO₃-NC, (■) HDL Mg-Al-CO₃-C

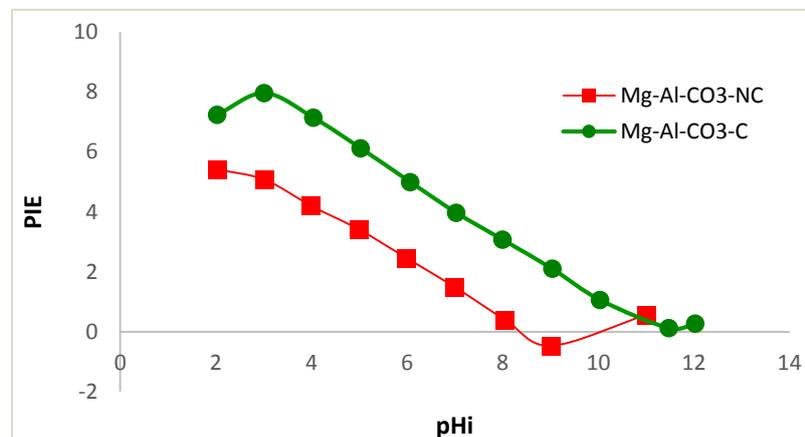


Figure III - 8 : Courbe déterminant le point isoélectrique pI des surfaces des HDL: (■) Mg-Al-CO₃-NC (●) Mg-Al-CO₃-C

Les deux HDL se comportent de la même allure en termes de variation de pHe. En effet, selon Figures III - 7 et III - 8, le pH monte légèrement en zone acide du sel de fond (NaCl), puis se maintient stable avec établissement de palier de 4 à 9 pour le HDL non calciné, et de 4 à 10 pour Mg-Al-CO₃-C (point de neutralité de charge). Le pH final reprend finalement son

augmentation avec l'augmentation de pHi en zone alcaline du tampon. Le point isoélectrique prend des valeurs de 9 pour Mg-Al-CO₃-NC, et 11 pour Mg-Al-CO₃-C, pour lesquels le potentiel Zeta s'annule.

II-3. EFFET DU pH SUR L'ADSORPTION

L'étude du pH montre une adsorption favorisée par l'augmentation du pH. La libération des protons par les sites superficiels X-OH aux pH relativement élevés, offre une charge négative au système, les ions Pb²⁺ pouvant de ce fait être facilement adsorbés sur les parois. Une précipitation est toutefois mêlée à l'interprétation des résultats aux pH hautement élevés.

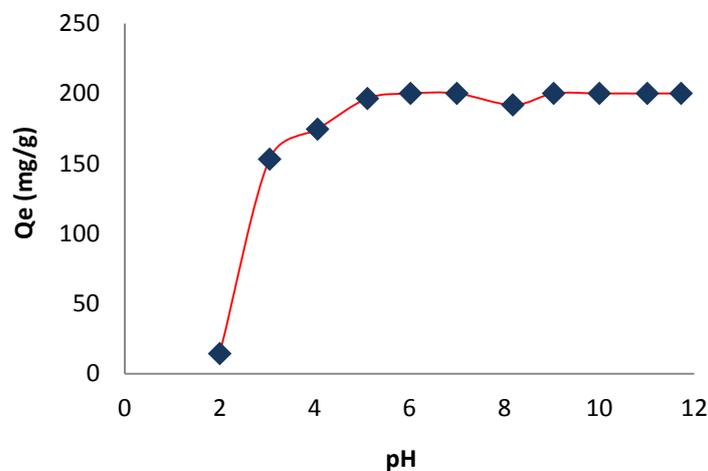


Figure III – 9 : Effet du pH sur l'adsorption des ions Pb²⁺ sur le solide HDL Mg-Al-CO₃-NC. T= 30°C ; t=1440 min (24h), Vitesse d'agitation = 145 tr/min, [Pb²⁺] = 100 mg.L⁻¹, m_{HDL} = 10 mg, V = 20 mL

II-4. ETUDE DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION

Le taux d'adsorption tel qu'observé sur la courbe de Mg-Al-CO₃-NC, croît avec le temps selon deux pentes; la première rapide, puis une seconde assez lente, avant d'atteindre l'équilibre entre les fractions retenues et celles en solution après saturation des sites. Ceci a été de même le résultat de travaux antérieurs^{2,18}. A contrario, la courbe de Mg-Al-CO₃-C présente une pente unique et assez raide avant atteinte rapide du pallier. Le taux d'adsorption est de plus, plus important, s'approchant du maximum tolérable. Ceci peut s'expliquer par une évacuation des écorchures dans les pores, et une facilitation d'accès des espèces métalliques après calcination.

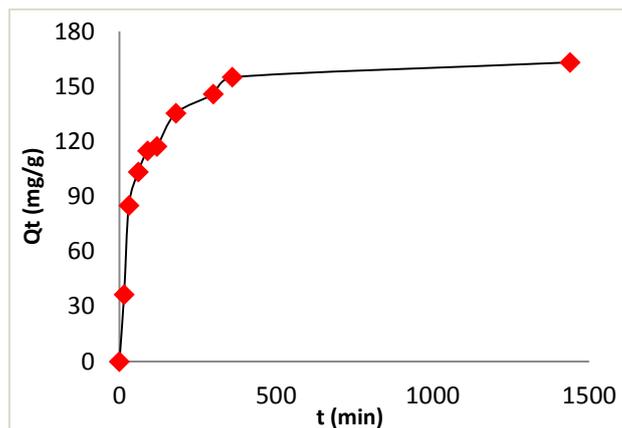


Figure III – 10 : Cinétique de rétention du plomb sur Mg-Al-CO₃-NC : T= 30°C, pH = 4,8 ; [Pb²⁺] = 100 mg.L⁻¹, m_{HDL} = 10 mg, V = 20 mL, Vitesse d'agitation = 145 tr/min

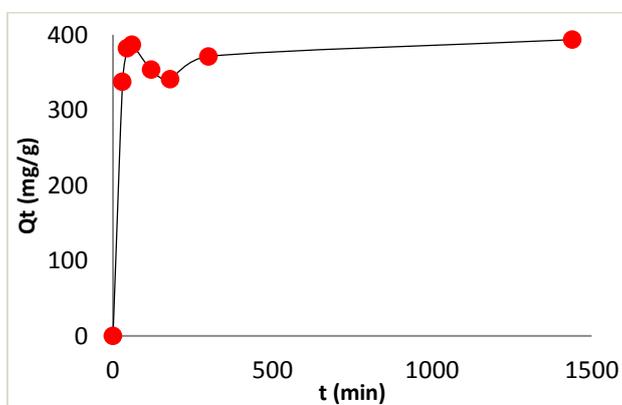


Figure III – 11 : Cinétique de rétention du plomb sur Mg-Al-CO₃-C : T= 30°C, pH = 4,8 ; [Pb²⁺] = 100 mg.L⁻¹, m_{HDL} = 10 mg, V = 20 mL, Vitesse d'agitation = 145 tr/min

II- 5. APPLICATION DES MODELES CINETIQUES

MODELE CINETIQUE DU PSEUDO-SECOND-ORDRE

L'ordre de la réaction est considéré comme paramètre très important pour la détermination des mécanismes réactionnels. Des trois modèles tentés dans notre étude (voir chapitre II), le pseudo premier ordre n'a donné de coefficient de corrélation raisonnable que pour le HDL non calciné, tandis que le modèle de diffusion intraparticulaire ne s'est concordé à aucune des deux cinétiques, la diffusion dans les particules ne semblant pas être l'étape limite du processus. Seuls les résultats du modèle du pseudo-second ordre ont été présentés, puisque il a été le plus adéquat à ajuster la cinétique et à décrire le processus d'adsorption de la présente étude, avec un coefficient de l'ordre de 0,999 pour les deux HDL, traduisant une forte interaction adsorbat-adsorbant. L'adsorption des ions métalliques peut être décrite par trois étapes essentielles: le transfert de masse externe du liquide vers la surface solide, suivie du

transport de la masse de l'adsorbat dans la particule, et finalement l'adsorption instantanée de l'adsorbat sur le site actif ¹⁹. Enfin, malgré un taux beaucoup plus élevé d'adsorption du HDL calciné, les espèces de plomb diffusent de la même façon sur les deux solides (valeur identique de k_2).

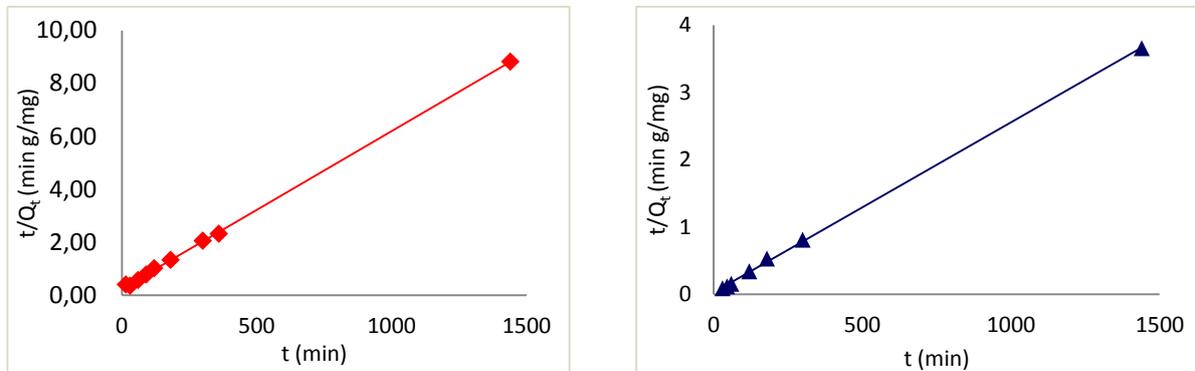


Figure III – 12 : Modèle du pseudo-second ordre de la cinétique d'adsorption du plomb sur : Mg-Al-CO₃-NC [gauche], Mg-Al-CO₃-C [droite]

Tableau III - 2: Paramètres cinétiques d'adsorption du plomb selon le Pseudo-second ordre

Echantillon	Paramètres du Pseudo Second Ordre		
	R ²	Q _e (mg/g)	k ₂ .10 ² (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)
HDL : Mg-Al-CO ₃ -NC	0,999	166,7	0,0145
HDL : Mg-Al- CO ₃ -C	0,999	500	0,0143

CONCLUSION

Dans ce dernier chapitre, nous avons pu faire une synthèse de tous les résultats de caractérisation des deux produits obtenus avant et après calcination. La caractérisation a été satisfaisante, faisant état de l'obtention d'un HDL avec une phase pure et une structure corroborant avec celles habituellement obtenues. Une calcination à 500°C a vu le solide HDL modifié mais a tout de même maintenu la cristallinité partielle de l'hydrotalcite. L'essai d'adsorption du plomb a, pour sa part, donné des résultats prometteurs, avec une rétention très appréciable et bien améliorée par effet de la calcination. Ceci s'est distingué par un temps de contact relativement raisonnable avec un taux de fixation important. L'effet de la dose, et du pH, ainsi que le point isoélectrique et les modèles mathématiques du produit ont aussi été étudiés faisant apparaître entre autres le comportement acido-basique des HDL. Le modèle du pseudo-second ordre s'est avéré favorable pour l'interprétation du comportement sorptionnel des deux solides.

REFERENCES - CHAPITRE III :

- [1] N. Drici. Hydroxydes doubles lamellaires, synthèse, caractérisation et propriétés. Thèse de Doctorat. Paris. France (2015).
- [2] A. Jang, Y. Seo, P.L. Bishop. The removal of heavy metals in urban runoff by sorption on mulch. *Environ. Pollut.* 133, 117-127 (2005).
- [3] N. Petrov, T. Budinove, I. Khavesov. Adsorption of the ions of zinc, cadmium, copper, and lead on oxidized anthracite. *Carbon.* 30(2) 135 (1992).
- [4] N. Hadj Salah, Etude de la dégradation photocatalytique de polluants organiques en présence de dioxyde de titane, en suspension aqueuse et en lit fixe. Thèse de Doctorat. France (2012).
- [5] M. A. Djebbi. Les Hydroxydes Doubles Lamellaires au cœur de la biotechnologie: Evaluation des applications médicales et environnementales. Thèse de Doctorat. France (2017).
- [6] F.A.D. Amaral, É.O. Machado, L. L. de Freitas, L.K. Santana, S.C. Canobre. Synthesis of Co-Al-Cl LDH by Cathodic Material Reprocessing from Cellular Phone Batteries. *Materials Research.* 17 (Suppl.1), 9-14 (2014).
- [7] R. Mostarih. Elaboration de Phases Hydroxydes Doubles Lamellaires Intercalant des Anions Sulfate: Etude de Leur Evolution Structurale Thermique et Hygrométrique. Thèse de Doctorat. France (2006).
- [8] S. Brunauer, L. S. Deming, W. E. Deming and E. Teller. On a Theory of the van der Waals Adsorption of Gases. *Journal of the American Chemical Society.* 62, 1723-1732 (1940).
- [9] IUPAC Recommendation *Pure Appl. Chem.* 57, 603 (1985).
- [10] IUPAC Recommendation *Pure Appl. Chem.* 66, 1739 (1994).
- [11] L. Dussault. Etude physico-chimique d'oxydes mixtes issus d'hydroxydes doubles lamellaires. Application à la synthèse de nanofilaments de carbone. Matériaux. Thèse de Doctorat. France (2005).
- [12] M.M. Dubinin. Micropore structures of charcoal adsorbents. A general characterization of micro-and supermicropores in the fissure model. *Proc. Acad. Sci USSR,* 8, 1691-1696 (1979).
- [13] R. Lafi, K. Charradi, M.A. Djebbi, A.B.H. Amara, A. Hafiane. Adsorption study of Congo red dye from aqueous solution to Mg-Al-layered double hydroxide. *Advanced Powder Technology.* 27, 232-237 (2016).
- [14] M.J. Reis, F. Silvério, J. Tronto, J.B. Valim. Effects of pH, temperature and ionic strength on adsorption of dodecylbenzenesulfonate into Mg/Al-CO₃ layered double hydroxides. *Journal of Physics and Chemistry of Solids.* 65, 487-492 (2004).
- [15] Z.P. Xu, P.S. Braterman. Synthesis, structure and morphology of organic layered double hydroxide (LDH) hybrids: Comparison between aliphatic anions and their oxygenated analogs. *Applied Clay Science* 48, 235-242 (2010).
- [16] Z. Shi, S. Zhang, X. Xiao, D. Mao, G. Lu. A highly effective and stable CuZn_{0.3}Mg_xAlO_y catalyst for the manufacture of chiral L-phenylalaninol: the role of Mg and its hydrotalcite-like precursor. *Catal. Sci. Technol.* 6, 3457-3467 (2016).
- [17] R. Rojas Delgado, M. Arandigoyen Vidaurre, C.P. De Pauli, M.A. Ulibarri, M.J. Avena. Surface-charging behavior of Zn-Cr layered double hydroxide. *J. Colloid Interface Sci.* 15; 280 (2), 431-41 (2004).
- [18] A. Saeed, M. Iqbal, M.W. Akhtar. Removal and recovery of lead (II) from single and multimetal (Cd, Cu, Ni, Zn) solutions by crop milling waste (black gram husk). *J. Hazard. Mater.* B117, 65-73 (2005).
- [19] N.V. Perez-Aguilar, P.E. Diaz-Flores, J.R. Rangel-Mendez. The adsorption kinetics of cadmium by three different types of carbon nanotubes. *J. Colloid Interface Sci.* 364, 279-287 (2011).

CONCLUSIÓN
GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

L'objectif principal de ce travail était de contribuer aux efforts de recherches de matériaux adsorbants alternatifs pour leur application dans le traitement des eaux. Des argiles anioniques « Hydroxydes Doubles Lamellaires HDL » synthétiques ont donc été étudiées avant et après calcination, selon deux volets, d'où ont pu être tirées des observations assez intéressantes :

Une caractérisation a d'abord révélé l'obtention de phase cristalline par diffraction aux rayons X, tel qu'observé sur les matériaux HDL de type Hydrotalcites. Malgré une modification du système bien apparente, l'architecture cristalline a été partiellement préservée après calcination. La présence de la matrice HDL via ses différents groupements (carbonates, eau, métaux d'octaèdres, et hydroxydes) a également été validée par IRTF. Ceci avec une atténuation des raies correspondantes à ces phases après calcination et un effacement des bandes caractéristiques des groupements fonctionnels des HDL après calcination. L'analyse thermique gravimétrique a décelé une perte totale d'environ 53 % du produit en mettant en évidence la présence initiale de l'eau physisorbée et d'hydratation, des carbonates, anions d'intercalation, et des groupements Hydroxydes des octaèdres. L'analyse de l'HDL calciné n'a été qu'un témoin de l'effet de la calcination effectuée à 500°C, et de l'existence toutefois résiduelle de CO_3^{2-} et de OH^- dans la charpente. La volumétrie de Mg-Al- CO_3 -NC a révélé l'obtention de matériau mésoporeux avec des dimensions porales sous forme de fentes. L'observation à l'échelle microscopique a, du reste, fait état d'un regroupement d'agrégats aux tailles et formes irrégulières suite à la cristallinité partielle dont sont connues les argiles.

Le deuxième grand volet de ce travail a concerné l'application de nos HDL à l'adsorption d'un des polluants les plus toxiques, à savoir le plomb. Une cinétique raisonnable pour Mg-Al- CO_3 -NC et assez rapide pour Mg-Al- CO_3 -C, et des quantités d'adsorption très intéressantes, notamment après calcination et ce, en dépit de la réduction de la quantité utilisée d'adsorbant. Afin d'évaluer nos solides HDL, la cinétique a par la suite été simulée par l'usage de trois des modèles d'adsorption les plus courants. Deux modèles réactionnels et un diffusionnel. Celui du pseudo second ordre s'est avéré le plus approprié à ajuster la cinétique d'adsorption. Enfin, l'étude de rétention du plomb a montré qu'hormis l'aptitude des HDL à retenir généralement des anions par substitution aux espèces d'intercalation, ils peuvent également se montrer de bons agents pour l'adsorption de métaux lourds, le mécanisme étant autre que le remplacement d'anions des interfeuillettes. Ceci ne peut qu'être en faveur d'un usage élargi de ces matériaux dans le domaine du traitement de l'eau. Reste, en perspective, à continuer dans le sens de développer une recherche plus poussée sur d'autres paramètres physico-Chimiques influents, et quant au mécanisme réel du processus.

Résumé

Cette présente étude s'est voulue une contribution aux tentatives de recherche d'adsorbants efficaces pour le traitement de l'eau et ce, par un essai d'étude des propriétés physico-chimiques et sorptionnelles de matériaux Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDL). Ces matériaux ont été synthétisés par coprécipitation à pH constant, avant (Mg-Al-CO₃-NC) et après calcination à 500°C (Mg-Al-CO₃-C).

Une caractérisation bien menée par DRX a mis en évidence l'obtention de phases cristallines appartenant aux matériaux de type Hydrotalcites, avec une cristallinité réduite après calcination. L'obtention du système argileux anionique a également été démontrée par IRTF via l'obtention des bandes caractérisant les groupements fonctionnels correspondants tels que les hydroxydes OH⁻, les anions CO₃²⁻ d'intercalation, et les liaisons O-Métal, aspects très importants des HDL, mais lesquels sont fortement réduits après calcination. Pendant l'usage de la méthode BET, le cycle d'adsorption-desorption de type IV a confirmé la texture mésoporeuse de la surface du matériau obtenu, avec une aire spécifique relativement importante de l'ordre de 91 m²/g, et des mésopores en fente. Les solides HDL, avant et après calcination, se présentent au microscope électronique à balayage (MEB) sous forme d'agglomérats de formes et de tailles irrégulières, avec des tailles grandissantes des agrégats suggérant un colmatage des feuillets par effet de la température, laquelle justement cause une perte totale de 53% Mg-Al-CO₃-NC selon l'étude thermique (ATG-ATD). L'application à l'adsorption du plomb, un des polluants les plus nocifs, a donné une cinétique raisonnable et très améliorée après calcination, avec des taux d'adsorption élevés. L'étude de la dose d'adsorbant, du point isoélectrique, et de l'effet du pH a aidé à déterminer la masse nécessaire de matériaux à appliquer, et à situer le comportement acido-basique de ces matériaux. Quant au modèle du pseudo-second ordre, il s'est avéré le plus approprié pour ajuster la cinétique d'adsorption. Cette étude a révélé l'importance des HDL tels que synthétisés quant à servir d'agents adsorbants dans les domaines d'environnement et du traitement de l'eau.

Abstract

The present study is a contribution to the research efforts on efficient adsorbents for the water treatment, by means of a physico-Chemical and sorptional properties study of Layered Double Hydroxides LDH. Those materials were synthesized by co-precipitation method at constant pH, before (Mg-Al-CO₃-NC), and after calcinations at 500°C (Mg-Al-CO₃-C).

The well elaborated characterization by XRD has demonstrated the obtaining of crystalline phases belonging to the Hydrotalcites type materials, with less cristallinity with calcinations effect. The anionic clay system has also been verified by FTIR consisting of the bands characterizing the hydroxides functional groups OH⁻, CO₃²⁻ intercalation anions, and O-Metal bonds, as important aspects of HDL attenuated after calcination. While using the BET method, adsorption-desorption cycle of type IV has confirmed the mesoporous texture of the material's surface, with a relatively specific surface area of 91 m²/g, and cluster mesopores. The LDH solids, before, and after calcination, present aggregates with irregular shapes and sizes, and agglomerates getting greater supposing lamellae colmatage by effect of temperature, which also implies a total mass loss of 53% of Mg-Al-CO₃-NC, from the TGA data. Application of LDH to the lead adsorption as one of the most hazardous pollutants, revealed a reasonable kinetics that was improved after calcination, with high adsorption amounts. The studies of adsorbent dose, isoelectrical point and pH effect were helpful to decide about the applied adsorbent mass and to situate the acid-base behavior of above mentioned LDH. The model of pseudo-second order has proven to be the most appropriate to describe correctly adsorption kinetics. This work reveals the importance of the as synthesized LDH to serve as adsorption agents in the fields of environment and water treatment.