



Élaboration et caractérisation d'argiles synthétiques de type HDL et leur application pour l'adsorption des ions Cu^{2+} (Development and characterization of synthetic clay LDH type and their application on the adsorption of Cu^{2+} ions)

A. Ait Ichou¹, M. Abali¹, M. Chiban¹, G. Carja², M. Zerbet¹, E. Eddaoudi¹, F. Sinan¹

¹Université Ibn Zohr, FSA, Département de Chimie, Agadir, Maroc

²Université Technique Gh. Asachi, FGCPPE, Iasi, Roumanie

Received 09 September 2014, Revised 08 October 2014, Accepted 18 October 2014

*Corresponding Author. E-mail: fd.sinan@gmail.com; Tel: (+212668134168)

Résumé

Dans cette étude, nous nous sommes intéressés à tester les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) pour l'élimination des cations métalliques. Les HDL étudiés dans ce travail ont été préparés par la méthode de co-précipitation à pH constant. La caractérisation structurale et morphologique de ces matériaux a été effectuée par diffraction des rayons X (DRX) et par microscopie électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus montrent une bonne capacité de rétention des ions cuivriques par ces minéraux argileux. L'influence de la calcination, de la température et du temps de congélation de ces matériaux sur l'élimination des ions cuivriques a été effectuée à partir de solutions synthétiques du laboratoire.

Mots clés : HDL, adsorption, argiles anioniques, ions cuivriques.

Abstract

In this study, we are aiming to test the ability of layered double hydroxides (LDH) to eliminate the metal cations. The LDH subject to study were prepared by co-precipitation method at constant pH. The morphological and structural characterizations of these materials were conducted by X-ray diffraction (XRD) and the Scanning Electron Microscope (SEM). The obtained results show that the clay minerals got good capacity retention of the cupric ions. The influence of the calcinations, temperature and the freezing time of the removal cupric ions by these materials was carried out from the laboratory synthetic solutions.

Keywords: LDH, adsorption, anionic clays, cupric ions.

Introduction

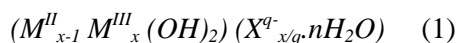
Les techniques classiques d'épuration et de rétention des polluants des milieux aqueux et gazeux sont peu efficaces et les techniques sophistiquées s'avèrent très onéreuses pour des pays en voie de développement. D'où la nécessité de recherche de nouveaux procédés dont l'efficacité et le coût seraient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

Notre travail s'est porté sur l'élaboration et la caractérisation d'argiles nano-structurées, les hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et sur l'évaluation de leur potentiel adsorbant. On s'est intéressé à l'étude de l'adsorption de polluants potentiels des eaux usées tels que les ions métalliques Cu^{2+} , Pb^{2+} et Cd^{2+} .

Dans ce travail nous présentons la caractérisation de MgAILDH et leur application pour la rétention des ions cuivriques.

2. Hydroxydes doubles lamellaires (HDL)

Le terme HDL désigne les hydroxydes doubles lamellaires, synthétiques ou naturels, qui contiennent deux sortes de cations métalliques (divalents et trivalents) dans les feuillets et des anions dans les interfeuillets. Ces matériaux ont été largement étudiés ces dernières années, en raison de leurs propriétés électrochimiques [1] ou d'échange anionique [2] par exemple. La structure des HDL (Figure 1) se construit à partir d'unités octaédriques formées de feuillets de type brucite. La formule générale peut s'écrire :



- M^{II} et M^{III} : cations du feuillet
- X^{q-} : anion interfoliaire de valence q
- x : taux de métal trivalent

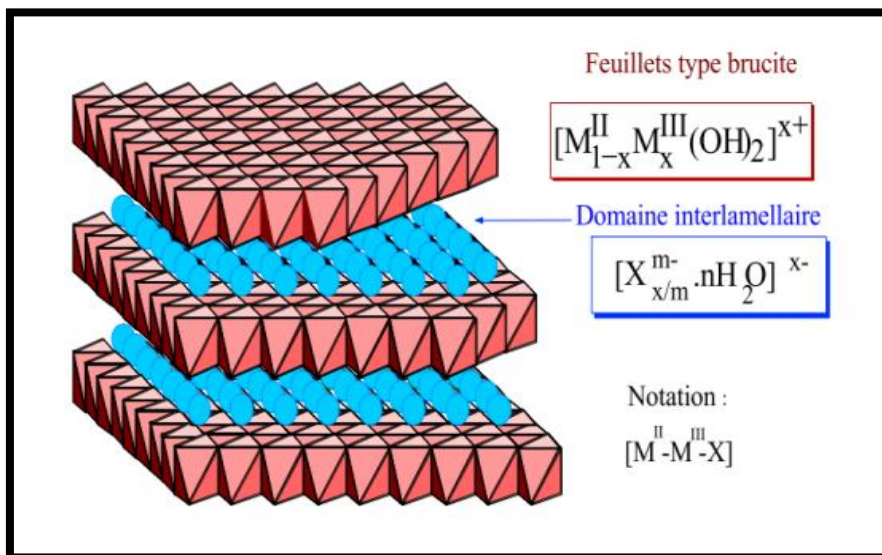


Figure 1: Présentation générale des HDL

3. Partie expérimentale

3.1. Synthèse des HDL par co-précipitation

C'est la méthode la plus usuellement utilisée pour la préparation des HDL [3]. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une solution alcaline à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée (Figure 2).

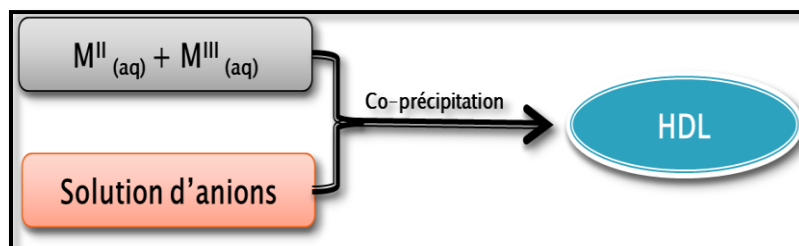


Figure 2 : Présentation générale des HDL

L'élaboration de MgAILDH utilisé dans ce travail a été effectuée à la Faculté de Génie Chimique et de Protection de l'Environnement, Université Technique Gh. Asachi, Iasi, Roumanie.

La calcination des différents échantillons de MgAILDH élaborés a été effectuée à une température de 570°C. La congélation des HDL étudiés a été également effectuée à une température de -26°C pendant des durées variables.

Les spectres de diffraction des RX et la microscopie électronique à balayage ont été réalisés au Centre National pour la Recherche Scientifique et Technique (CNRST), Rabat, Maroc.

3.2 Etude de l'adsorption

L'étude de l'adsorption des ions Cu^{2+} sur MgAILDH a été réalisée en régime statique (Figure 3), ce qui permet d'avoir un meilleur contact entre l'adsorbant et l'adsorbât, en évitant toute décantation de l'adsorbant.

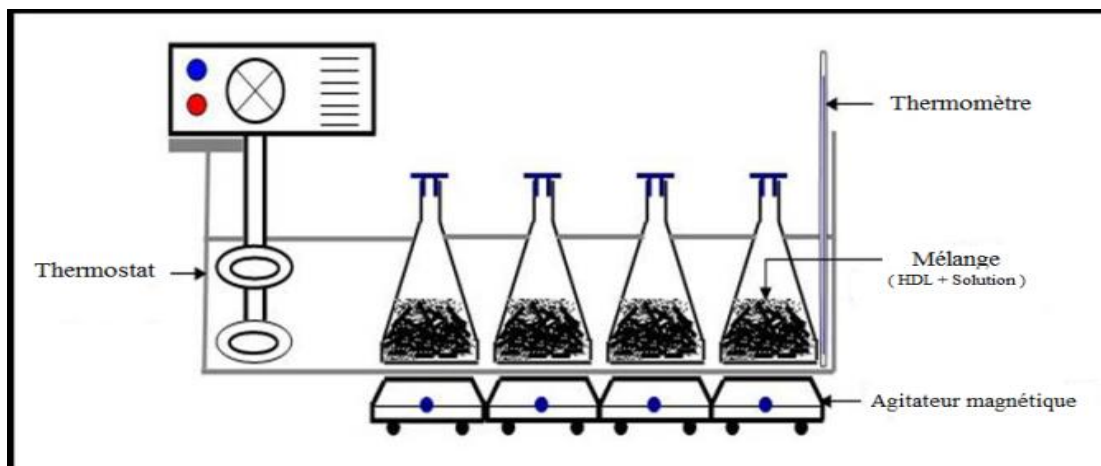


Figure 3: Dispositif expérimental utilisé

L'étude de la cinétique d'adsorption des ions Cu^{2+} par MgAILDH a été réalisée dans les conditions expérimentales suivantes :

- température ambiante : 25 °C
- $\text{pH}_i = 4,8$
- $R = m/V = 1,75\text{g/l}$
- temps de contact : 1heure

Le rapport masse de l'adsorbant / volume de la solution ($m/V = 1,75$) et la durée de contact ($t_{\text{éq}} = 1\text{h}$) optimales, utilisés pour l'étude de l'adsorption, ont été déterminés auparavant par notre équipe [4]. 35mg du substrat ont été mélangés avec un volume de 40ml de la solution des ions Cu^{2+} (1g/L) puis agités durant une heure. Les échantillons sont filtrés à $0,45\mu\text{m}$ avant l'analyse.

Après la filtration d'échantillon, la concentration résiduelle en ion cuivrique est déterminée à l'aide d'un ionomètre type Consort C863 combiné à une électrode spécifique au Cuivre, après le calibrage de l'électrode, les mesures sont réalisés sur des volumes d'échantillon de 100ml avec l'ajout de 2ml de la solution ISA (une solution d'ajustement de la force ionique est requise pour l'étalonnage des solutions et des échantillons).

En général, un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité adsorbée d'un polluant par adsorbant donné. La quantité d'un polluant donné, peut être exprimée en terme de concentration retenue C_{ir} ou quantité retenue par gramme du matériau Q_{ir} .

$$C_{ir} = C_{i0} - C_{ie} \quad (\text{Eq. 1})$$

$$Q_{ir} = (C_{i0} - C_{ie}) \cdot V/m \quad (\text{Eq. 2})$$

C_{ir} : Concentration retenue du polluant i (g/l)

C_{i0} : Concentration initiale du polluant i (g/l)

C_{ie} : Concentrations résiduelles du polluant i à l'équilibre (g/l)

Q_{ir} : Quantité adsorbée de polluant i par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

m/V : Rapport masse de l'adsorbant (g)/volume de l'adsorbât (l).

4. Résultats et discussion

4.1. Caractérisation des HDL

Les images de MEB des HDL révèlent que les HDL sont hautement cristallins, et reflètent la présence de particules fines poreuses (sous forme de plaquettes de taille moyenne de 110nm), ces particules sont connectées les unes aux autres donnant lieu à un arrangement de texture particulière, connue dans la littérature sous le nom de « rose des sables » [5]. A titre d'exemple nous présentons une image MEB de MgAILDH (Figure 4).

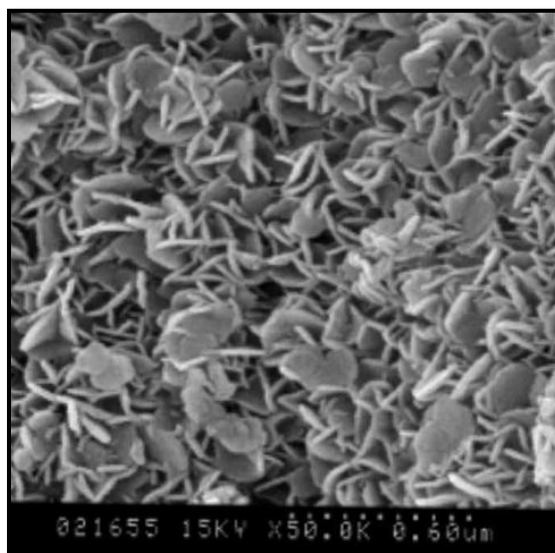


Figure 4: Image MEB révélant les caractéristiques des vides interparticulaires dans HDL

Les raies de diffraction X obtenues sont typiques à ceux de la structure des HDL publiés dans la littérature [4,6]. A titre d'exemple nous présentons le diffractogramme de MgAILDH étudié (Figure 5). Il présente des raies (001) et (110) fines et intenses, typiques d'un matériau bien cristallisé. La distance interlamellaire observée ($d_{003} \approx 0,77\text{nm}$) est caractéristique d'une phase HDL intercalée par les ions carbonates. La distribution de la taille des pores a été mesurée par la méthode de Barrett, Joyner et Halenda, elle a montré que MgAILDH est un solide mésoporeux dont les pores possèdent des diamètres compris entre 2,5 et 50 nm.

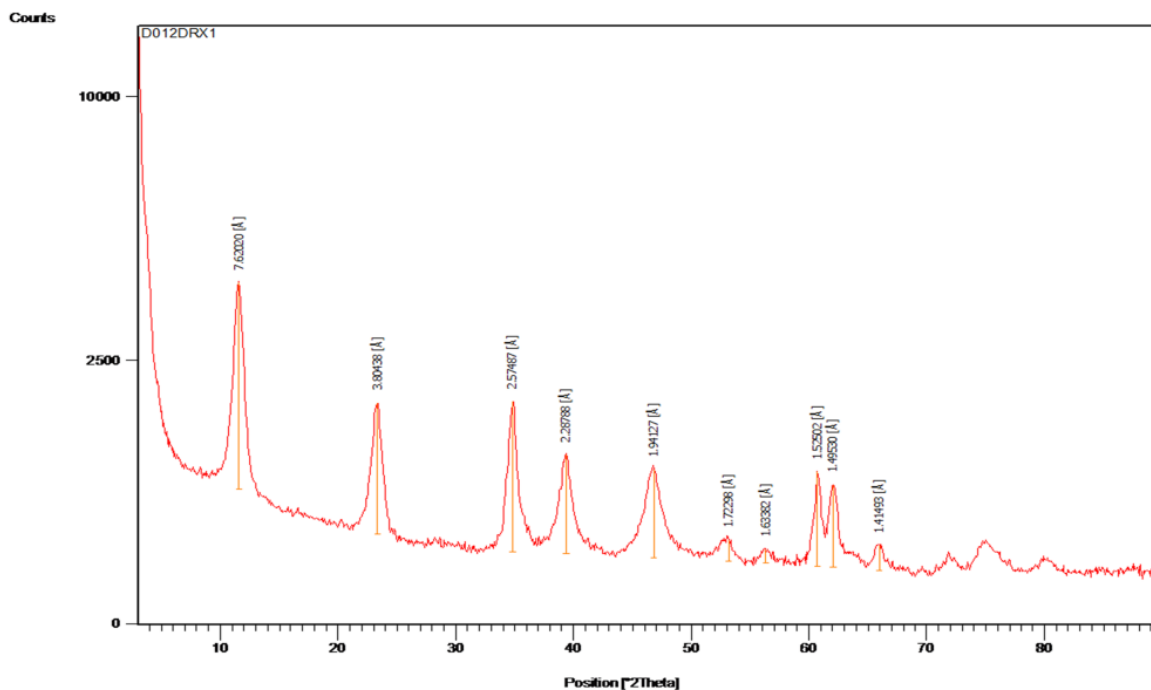


Figure 5 : Diffractogramme de MgAILDH

4.2 Etude de l'adsorption des ions Cu^{2+} sur MgAILDH

La figure suivante (Figure 6) présente la variation de la quantité retenue des ions Cu^{2+} par MgAILDH et MgAILDH calciné en fonction de la durée du congélation.

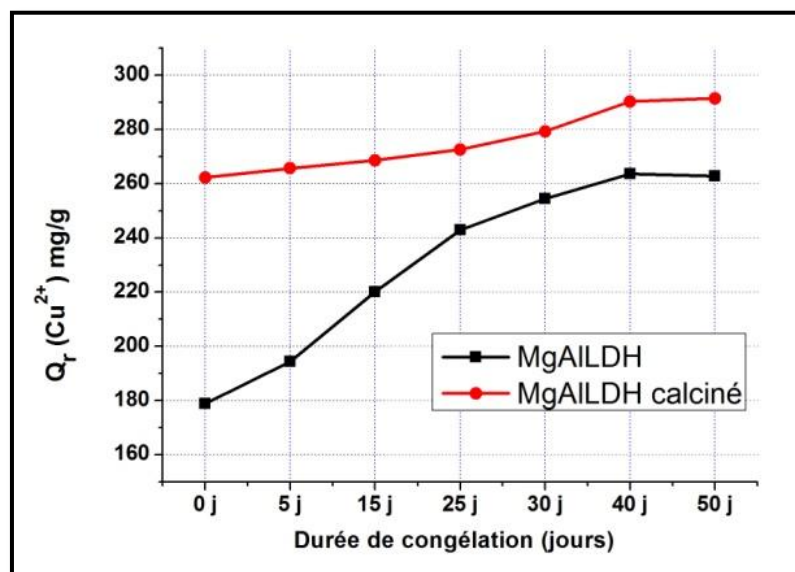


Figure 6 : Variation de la quantité retenue des ions Cu^{2+} par MgAILDH et MgAILDH calciné en fonction de la durée de congélation

La quantité maximale des ions Cu^{2+} adsorbée par les HDL est de 180 mg/g pour MgAILDH et 260 mg/g pour MgAILDH calciné, ce qui montre que ce type de HDL a une capacité importante d'adsorption des ions Cu^{2+} . Une augmentation importante de la quantité des ions Cu^{2+} adsorbée par MgAILDH a été enregistrée après calcination et congélation.

Conclusion

L'hydroxyde double lamellaire de type MgAILDH utilisé dans ce travail a été synthétisé par la méthode de co-précipitation. La caractérisation par MEB et RDX a montré que ces HDL sont hautement cristallins et reflètent la présence de particules fines poreuses.

L'étude de l'adsorption a montré des capacités intéressantes de MgAILDH pour la rétention des ions métalliques tels que les ions Cu^{2+} . L'effet de la durée de congélation de MgAILDH sur l'élimination des ions Cu^{2+} a montré également une forte capacité de rétention, de l'ordre de 260 mg/g pour MgAILDH et de 290 mg/g pour MgAILDH calciné après 40 jours de congélation.

Références

1. Lei L., Hu M., Gao X. et Sun Y., *Electrochimica Acta*, 54, (2008) 671-676.
2. El Gaini L., Lakraimi M., Sebbar E., Meghea A., Bakasse M., *J. of Hazard. Mater.*, 161, Issues 2-3, (2009) 627-632.
3. Cavani F., Trifiro F. et Vaccari A., *Catal. Today*, 11, (1991) 173.
4. Carja G., Ratoï S., Ciobanu G. et Balasarian I., *Desalination*, 223, (2008) 243-248.
5. Costantino U., Marmottini F., Nocchetti M. et Vivani R., *European. J. Inorganic Chemistry*, (1998) 1439-1446.
6. Carja G., Nakamura R., Aida T. et Niiyama H., *Micropor. and Mesopor. Mat.*, 47, (2001) 275-284.

(2014) ; <http://www.jmaterenvirosci.com>