

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

**UNIVERSITÉ de BLIDA 1**

**Faculté de Technologie**

**Département de Génie des Procédés**



# **Mémoire**

En vue de l'obtention du diplôme de

**MASTER EN GENIE DES PROCÉDES**

**Spécialité : génie des procédés des matériaux**

Intitulé du mémoire

**Rétention de polluant organique (phénol)  
par deux matrices (l'hydroxyde double  
lamellaire type MgAl-HDL et le charbon  
actif)**

Présenté par :

Allab Yasmine

Chambet Hezerdja fatma

Encadré par :

Chemat .Z

Copromoteur

Mahmoudi .S

Année universitaire 2020/2021

## *Remerciements*

*Avant tout, Nous remercions DJEU tout puissant qui nous a donné le courage, la senti et la volonté pour réaliser ce modeste travail.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie Industrielle de l'Université Saad Dahleb du Blida 1, sous la direction de Mme chamat zoubida*

*Nous tenons lui adresser notre sincère remerciement pour avoir accepté de nous encadrer, Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bons conseils qu'elle nous a transmis durant nos années d'études.*

*Nos remerciements particuliers au Melle Mahmoudi Souhila pour son encadrement, sa motivation professionnelle, ses conseils et sa gentillesse, ainsi que sa patience et le temps qu'elle a consacré à faire ce travail.*

*Une attention toute particulière va à Mme Zermmame faiza et aux membres du Département de Génie des procédés pour l'aide technique, le travail administratif et le soutien moral et le courage qu'ils nous ont apportés.*

*Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.*

*Nous remercions tous nos amis(es) de la promotion Génie des procédés, pour leur soutien et leurs encouragements, moralement surtout, ainsi que toute personne qui a participé de près ou de loin à ce travail.*

*Nous voudrions exprimer à nos familles, et plus particulièrement à nous parents, nous sœurs aussi et nous frères, nos profondes reconnaissances pour leur soutien et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements.*

## ملخص

الهدف من هذا العمل هو تحضير مادة ماصة مزدوجة من نوع هيدروكسيد الصفائحي: (Mg-Al-HDL) بطريقة الترسيب المشترك ومقارنة أداء HDL مع الكربون المنشط على الملوث العضوي (الفينول).

أظهر توصيف دعامات الممتزات المحضرة أن حيود XRD لـ (Mg-Al-HDL) للنطاقات المميزة للهيدرونتالسييت مع تحديد الخطوط (003) و (110) و (006) و (113) و L' بشكل عام يظهر ظهور أطيف الأشعة تحت الحمراء لمراحل طور Mg-Al قبل ، بعد التكليل ، سدادات HDL مميزة بأنيونات كربونات مقسمة في الفضاء بين الصفائح ، على غرار تلك الموصوفة في الأدبيات.

أظهرت الدراسة المقارنة بين نتائج امتزاز الفينول على هيدروكسيد مزدوج الطبقات والكربون المنشط التجاري أن كمية امتصاص المنتجين متطابقة عملياً. بكفاءة حركية أكبر من 77٪ لكلا المادتين.

أظهرت النتائج التجريبية التي تم الحصول عليها بنفس ظروف التشغيل المثلى أن الدرجة الثانية الزانفة هي الأكثر تمثيلاً لنوعي المواد في النمذجة الحركية حيث أن معامل الارتباط من الرتبة 2  $R^2 \text{CAC} = 0.9873$  ؛  $R^2 \text{HDL} = 0.9983$  وأكبر من الطلب 1  $R^2 \text{CAC} = 0.9792$  ؛  $R^2 \text{HDL} = 0.9535$ .

جميع متساويات الامتزاز من النوع L ، وفقاً لنموذج Freundlich الذي يحتوي على أفضل معامل ارتباط (معامل الارتباط  $R^2 \text{HDL} = 0.948$  و  $R^2 \text{CAC} = 0.978$ ).

## Résumé

L'objectif de ce travail est de préparer un adsorbant de type hydroxyde doubles lamellaires : (Mg-Al-HDL) par la méthode de co-précipitation et de comparer la performance de HDL avec le charbon actif sur un polluant organique (phénol).

La caractérisation des supports adsorbants préparés a montré que les diffractogrammes de DRX de (Mg-Al-HDL) des bandes caractéristiques de l'hydrotalcite avec notamment les raies (003), (110), (006) et (113) et L'allure générale des spectres infrarouges des phases phase Mg-Al avant, après calcination, montrent des bandes caractéristiques HDL avec des anions carbonates intercalés dans l'espace inter lamellaire, similaires à celles décrites en littérature .

L'étude comparative entre les résultats d'adsorption de phénol sur hydroxyde double feuilleté et charbon actif commercial a montré que la quantité d'adsorption des deux produits est pratiquement identique. Avec un rendement cinétique supérieur à 77% pour les deux matériaux.

Les résultats expérimentaux obtenus ont montré avec les mêmes conditions opératoires optimales que le pseudo second ordre est le plus représentatif sur les deux types de matériaux dans la modélisation cinétique puisque le coefficient de corrélation d'ordre 2 ( $R^2$  CAC = 0,9873 ;  $R^2$  HDL = 0,9983) et supérieur à celui d'ordre 1 ( $R^2$ CAC = 0,9792 ;  $R^2$ HDL= 0,9535) .

Les isothermes d'adsorption sont toutes du type L, selon le modèle de Freundlich qui a le meilleur coefficient de corrélation (coefficient de corrélation  $R^2 = 0,948$  pour HDL et  $R^2 = 0,978$  pour CAC).

### **Summary**

The objective of this work is to prepare a double lamellar hydroxide type adsorbent: (Mg-Al-HDL) by the co-precipitation method and to compare the performance of HDL with activated carbon on an organic pollutant (phenol).

The characterization of the adsorbent supports prepared showed that the XRD diffractograms of (Mg-Al-HDL) of the characteristic bands of hydrotalcite with in particular the lines (003), (110), (006) and (113) and L ' general appearance of the infrared spectra of the Mg-Al phase phases before, after calcination, show characteristic HDL bungs with carbonate anions intercalated in the inter-lamellar space, similar to those described in the literature.

The comparative study between the results of adsorption of phenol on double layered hydroxide and commercial activated carbon showed that the amount of adsorption of the two products is practically identical. With a kinetic efficiency greater than 77% for both materials.

The experimental results obtained showed with the same optimal operating conditions that the pseudo second order is the most representative on the two types of materials in the kinetic modeling since the correlation coefficient of order 2 ( $R^2$  CAC = 0.9873;  $R^2$  HDL = 0.9983) and greater than that of order 1 ( $R^2$ CAC = 0.9792;  $R^2$ HDL = 0.9535).

The adsorption isotherms are all of type L, according to the Freundlich model which has the best correlation coefficient (correlation coefficient  $R^2 = 0.948$  for HDL and  $R^2 = 0.978$  for CAC).

# Table des matières

**Résumé**

**Liste des abréviations**

**Liste des figures**

**Liste des tableaux**

<b>Introduction générale..... ..</b>	<b>01</b>
<b>CHAPITRE 01 : Bibliographique.....</b>	<b>03</b>
1. Les adsorbants.....	03
1.1. Charbon actif.....	03
1.1.1. Généralités sur le charbon actif.....	03
1.1.2. Morphologie.....	03
1.1.3. Fabrication .....	04
1.1.3.1. Technique expérimentale.....	04
1.1.3.1.1. Oxydation le charbon.....	04
1.1.3.1.2. Carbonisation.....	04
1.1.3.1.3. Activation.....	05
1.1.4. Régénération du charbon actif.....	06
1.1.5. Influence des propriétés de charbon actif sur l'adsorption.....	06
1.1.6. Comment estimer la performance d'un charbon actif?.....	06
1.1.7. Affinités d'adsorption avec charbon actif.....	06
1.1.8. Domaine d'application.....	07

1.1.9. Les avantages et les inconvénients.....	08
1.2. L'hydroxyde double lamellaire.....	09
1.2.1. Généralité sur l'hydroxyde double lamellaire .....	09
1.2.2. Structure et propriétés chimiques des HDLs.....	09
1.2.3. Fonctionnalités .....	10
1.2.4. Les propriétés des HDLs.....	10
1.2.5.1. Le feuillet .....	11
1.2.5.1. Espace interfeuillet .....	11
1.2.6. Méthode de synthèse des HDLs.....	12
1.2.6.1. Coprecipitation directe .....	12
1.2.6.2. Echange anionique .....	12
1.2.6.3. Reconstruction.....	13
1.2.7. Quelques applications des HDLs.....	13
1.2.7.1. Catalyse basique (anionique ou cationique) .....	14
1.2.7.2. Catalyse redox .....	14
1.2.7.3. Supports de catalyseurs .....	14
1.3. Le phénol.....	15
1.3.1. Identification/caractérisation.....	15
1.3.2. Propriétés physique.....	16
1.3.3. Les sources de phénol.....	17
1.3.4. Préparation de phénol.....	17

1.3.5. Utilisation.....	18
1.3.6. Risque.....	18
1.3.7. Effet sur l'environnement.....	18
1.4 L'adsorption.....	24
1.4.1. Définition de l'adsorption.....	24
1.4.2. Les différents types d'adsorption.....	24
1.4.2.1. Adsorption physique.....	24
1.4.2.2. Adsorption chimique.....	24
1.4.3. Classification des isothermes d'adsorption .....	25
1.4.4. facteurs influençant l'adsorption.....	26
1.4.4.1. Concentration.....	26
1.4.4.2. Vitesse d'adsorption .....	26
1.4.4.3. Nature de l'adsorbant .....	26
1.4.4.4. Nature de l'adsorbat .....	26
1.4.5. Modélisation des isothermes.....	27
1.4.5.1. Modèle de langmuir.....	27
1.4.5.2. Modèle de freundlich.....	27
1.4.6.1. Modèle de pseudo premier ordre.....	28
1.4.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre.....	28

<b>CHAPITRE 02 : Partie expérimental.....</b>	<b>28</b>
2.1. Introduction.....	29
2.2. Matériels, appareillage et produits.....	29
2.3. Synthèse de MgAl- HDL.....	29
2.3.1. MgAl- HDL modifiée.....	30
2.4. Le point charge nulle.....	32
2.5. Cinétique d'adsorption.....	32
2.5.1. Effet de masse sur l'adsorption.....	32
2.5.2. Effet de ph sur l'adsorption.....	33
2.5.3 .effet de concentration sur l'adsorption.....	33
2.6. Les isotherme d'adsorption.....	33
2.7. Techniques de caractérisation des HDLs.....	33
2.7.1 .diffraction des rayons X.....	33
2.7.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF).....	34
2.7.3. Les analyses d'absorption uv-visible.....	34
<b>CHAPITRE 03 : Résultats et discussions.....</b>	<b>35</b>
3.1. Introduction.....	35
3.2. Point charge nulle.....	35
3.3. Diffraction des rayons X(DRX).....	35
3.4. Spectres infrarouges IR.....	36
3.5. Cinétique d'adsorption.....	36

3.6. Influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption.....	40
3.6.1. Effet de la masse sur la capacité d'adsorption.....	40
3.6.2. Effet de ph sur la capacité d'adsorption.....	42
3.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption.....	42
3.8. Isothermes d'adsorption.....	44
3.9. Modèle d'adsorption.....	45
<b>Conclusion général.....</b>	<b>46</b>

## **Annexe**

## **Références**

## Liste des figures

<b>Figure 1.1</b> : Four a carbonisation.....	<b>05</b>
<b>Figure 1.2.1</b> : Représentation schématique de la structure HDL.....	<b>09</b>
<b>Figure 1.2.2</b> : Principe de la reconstruction .....	<b>13</b>
<b>Figure 1.2.3</b> : Divers domaines d'applications des HDLs.....	<b>13</b>
<b>Figure 1.2.4</b> : Représentation schématique des différentes applications des HDLs..	<b>14</b>
<b>Figure 3.1</b> : les courbe de point charge nulle.....	<b>35</b>
<b>Figure 3.2</b> : Les spectres DRX de Mg- Al non calcinée, calcinée.....	<b>36</b>
<b>Figure 3.3</b> : Spectre d'infrarouge de Mg-Al-calcinée, no calcinée et modifie.....	<b>37</b>
<b>Figure 3.4</b> : Cinétique d'adsorption $q = f(t)$ du phénol sur HDL et CAC.....	<b>39</b>
<b>Figure 3.5</b> :Rendement d'élimination $r = f(t)$ du phénol sur HDL et CAC.....	<b>40</b>
<b>Figure 3.6</b> : Courbe représente la quantité adsorbée de phénol sur (CAC) et le rendement .....	<b>41</b>
<b>Figure 3.7</b> : Courbe représente la quantité adsorbée de phénol sur (HDL) et le rendement .....	<b>41</b>
<b>Figure 3.8</b> : Courbe effet de Ph sur la capacité d'adsorption .....	<b>42</b>
<b>Figure 3.9</b> : la courbe de modèle cinétique pseudo –first et second ordre.....	<b>43</b>
<b>Figure 3.10</b> : isothermes d'adsorption du phénol par CAC et HDL.....	<b>45</b>

## Liste des tableaux

<b>Tableau 1.1.1</b> : Affinités d'adsorption avec charbon actif.....	<b>07</b>
<b>Tableau 1.1.2</b> : Domaine d'application de charbon actif.....	<b>07</b>
<b>Tableau 1.1.3</b> : Les avantages et les inconvénients de charbon actif sur l'adsorption	<b>08</b>
<b>Tableau 1.3.1</b> : Identification du phénol.....	<b>15</b>
<b>Tableau 1.3.2</b> : Propriétés physiques.....	<b>16</b>
<b>Tableau 2.1</b> : Matériels, appareillage et produits.....	<b>29</b>
<b>Tableau 3.1</b> : Les valeurs du point de charge nulle de CAC et Mg-Al.....	<b>35</b>
<b>Tableau 3.2</b> : Résultat et discussion pour Mg-Al.....	<b>37</b>
<b>Tableau 3.3</b> : Constantes cinétiques.....	<b>43</b>
<b>Tableau 3.4</b> : Les paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich.....	<b>44</b>

## Liste des abréviations

<b>Abréviations</b>	<b>Nom complet</b>
<b>HDL</b>	Hydroxydes Doubles Lamellaires
<b>CAC</b>	Charbon actif commercial
<b>COV</b>	composés organiques volatils
<b>SDS</b>	dodécyl-sulfat
<b>Pzc</b>	Point charge nulle
<b>DRX</b>	Diffraction des rayons X
<b>IRTF</b>	Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
<b>UV</b>	Spectrophotomètre ultra violet
$C_0$	Concentration initiale
$C_e$	Concentration à l'équilibre
$K_f$	Constante de Freundlich
$K_l$	Constante de Langmuir
$k_1$	Constante du pseudo premier ordre
$k_2$	Constante du pseudo second ordre
<b>M</b>	La masse
<b>Q</b>	Quantité adsorbée
$Q_e$	Quantité adsorbée à l'équilibre
$Q_m$	Quantité adsorbée maximum

## INTRODUCTION GENERALE

Les matériaux lamellaires ont suscité un intérêt grandissant de la part de la communauté scientifique depuis quelques décennies. En effet ces matériaux possèdent des propriétés physiques et chimiques permettant leurs utilisations dans des domaines variés comme adsorbants, support de catalyseurs et également dans le médical. [ 1 ]

Les argiles de type hydroxydes doubles lamellaires (notés HDLs), faciles à synthétiser, non toxiques et peu coûteux, font partie des matériaux susceptibles d'apporter une solution dans le traitement des effluents en les utilisant comme adsorbants. Ces matériaux, naturels ou synthétiques ont été largement étudiés ces dernières années, en raison de leurs propriétés électrochimiques et d'échange anionique liées principalement à leur structure lamellaire. Dans la littérature, les procédés d'adsorption sur des HDLs montrent une efficacité et une performance importantes pour l'élimination des polluants. [2]

Le développement des activités industrielles permettant de répondre aux besoins de notre société s'accompagne inévitablement d'un accroissement important des rejets de polluants. L'un des plus grands défis de l'heure est de réduire les émissions de polluants provenant des activités industrielles. Certains de ces polluants sont considérés comme dangereux pour l'homme et le milieu naturel de par leur toxicité et leur faible biodégradabilité [3].

Notamment le phénol largement employé dans plusieurs domaines. Sa toxicité remarquablement élevée à inciter les services chargés de la protection de l'environnement à normaliser sa concentration dans l'eau afin de réduire ses impacts sur l'homme et l'environnement [4].

Les phénols sont des composés organiques aromatiques de grand intérêt environnemental, leur détermination a augmenté au cours des dernières années en raison de leur toxicité. Les composés phénoliques sont souvent issus de divers procédés de fabrication tels que les produits pharmaceutiques, les raffineries de pétrole, usines de coke, et les plantes de résine phénolique [5]. Ils émettent une odeur et un goût désagréables à une concentration de  $5\mu\text{g.L}^{-1}$  et sont toxiques pour la vie aquatique, les plantes et les humains [6].L'ingestion des phénols dont la concentration varie entre 10 et 240 mg L<sup>-1</sup> pendant des longues.

Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années. Les méthodes classiques pour l'élimination des polluants phénoliques des solutions aqueuses peuvent être divisées en trois grandes catégories: physique, chimique et biologique [7]. Les techniques les plus souvent utilisées sont : l'extraction par solvant, l'adsorption, la filtration, la précipitation, la coagulation, échange d'ions, des techniques destructrices telles que l'ozonation et de l'oxydation chimique [8-9]. L'adsorption est l'une des techniques largement utilisées pour l'élimination des polluants à partir des phases gazeuses et liquides en utilisant les hydroxydes doubles lamellaires sont parmi les adsorbants les plus communément employés grâce à leur pouvoir adsorbant qui est très important vis-à-vis des matières organiques.

Notre travail porte sur la comparaison entre l'élimination de phénol par les "Hydroxydes doubles lamellaires" (HDL) et par le charbon active commerciale et leur caractérisation. Ces matériaux, initialement connus comme minéraux naturels et dont quelques analogues synthétiques avaient ensuite été préparés, ont connu depuis maintenant plus de vingt ans un fort regain d'intérêt qui ne se dément pas. En effet, la chimie très riche de cette classe de matériaux est très partiellement explorée et leurs propriétés. Ces matériaux ont été testés dans l'élimination du phénol. Donc notre mémoire comportera les chapitres suivant :

- ✓ **Le premier chapitre** : consiste une étude bibliographique sur charbon actif, Hydroxydes doubles lamellaires (HDL), quelques définitions sur le phénol et enfin des notions générales sur l'adsorption.
- ✓ **Le deuxième chapitre** : consiste à une application de notre charbon actif et Hydroxydes doubles lamellaires (HDL) préparés par activation chimique sur un polluant organique le phénol.
- ✓ **Le troisième chapitre** : une conclusion générale dans laquelle, on résume l'ensemble des résultats et interprétations obtenus.

**CHAPITRE01**  
**RECHERCHE BIBLIOGRAPHIE**

# 1 LES ADSORBANTS

## 1.1. Charbon actif

### 1.1.1. Généralités sur le charbon actif

Les charbons actifs commercial comptent parmi les plus importants et les plus anciens des adsorbants exploités par l'Homme. Il est fabriqué à partir d'une variété de précurseurs hydrogène-carbone et est disponible sous différentes formes : 55% de la production totale est en poudre (poudre), 35% est granulaire et 10% est en tige ou "granule", 80% de la production totale de charbon actif est utilisé pour des applications d'adsorption liquide (décoloration des déchets industriels et contrôle de la pollution, eau potable et traitement des eaux industrielles), et 20% est utilisé pour des applications d'adsorption de gaz (décoloration, purification de l'air, purification des gaz). [10.11.12]

Leur caractéristique d'adsorption utilisée pour séparer des minéraux ou des composés organique ou pour purifier des solutions en extrayant le contaminant de liquide, Par exemple, dans les années 1960, Mattson et al. [13] ont conclu que l'adsorption du phénol est contrôlée par l'interaction donneur-accepteur entre le noyau aromatique de la molécule et la surface du CA. Ce mécanisme signifie que le groupe carbonyle agit comme un donneur d'électrons et le noyau aromatique du phénol agit comme un accepteur.

### 1.1.2. Morphologie

Les charbons actifs commerciaux existent sous plusieurs formes ; Le classement en général se fait à partir de la taille et de la forme des particules de charbon, dans le cas le plus commun, les particules de carbones activés peuvent aussi se présenter sous forme de fibres (précurseur à base de fibres végétales ou synthétiques) ou de tissu (les précurseurs sont dans ce cas des tissus). Peut se présente sous forme de poudre ou de grain.

#### 1.1.2.1 Tissu de carbone active

Les tissus de carbone activé sont préparés à partir de tissus synthétiques ou fabriqués à partir de fibres végétales (par exemple à partir de rayonne tissée), carbonisés à haute température puis activés. Depuis quelques années, l'intérêt pour ces matériaux est croissant car ils présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux

charbons en grains et en poudre [14]. Ils possèdent des structures microporeuses très développées, une surface spécifique très élevée pouvant atteindre  $2000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$  et sont facilement manipulables [15].

### **1.1.3. Fabrication**

Pour l'obtention des charbons actifs, les techniques préconisées comportent généralement deux étapes : la carbonisation de la matière première qui a pour effet d'éliminer les produits volatils de façon à ne conserver qu'un squelette carboné, et l'activation proprement dite dont le rôle est de développer les pores de la substance carbonée. Les divers procédés d'activation se répartissent en deux groupes : les activations chimiques qui font appel à des réactifs solides ou liquides et les activations en phase gazeuse. Dans l'activation chimique, la matière première est chauffée en présence d'un agent hydratant ou oxydant. On utilise généralement le chlorure de zinc, l'acide phosphorique ou le sulfate de potassium. On opère vers  $800^\circ \text{C}$  sans carbonisation préalable. Cette méthode, très utilisée autrefois, est de plus en plus abandonnée, car elle ne convenait d'introduire des impuretés dans les produits traités. ANDERSON et EMMET (2) ont pu mettre en évidence jusqu'à 6,8 % d'oxyde de zinc résiduel dans des charbons activés au chlorure de zinc.

#### **1.1.3.1 Technique expérimentale**

##### **1.1.3.1.1 Oxydation le charbon**

A été oxydé dans un four tournant, animé d'un mouvement de rotation de 5-6 tours/minute. Une fois le four porté à la température choisie, on y introduit 100 g de charbon sur lequel on fait passer de l'air préchauffé, avec un débit de 90 litres/heure, pendant un temps donné. Cet appareillage nous a permis d'oxyder l'échantillon de charbon initial à des températures variant entre  $225^\circ$  et  $325^\circ \text{C}$ .

##### **1.1.3.1.2 Carbonisation**

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre  $600$  et  $800^\circ \text{C}$  en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène).

Carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ  $10 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption



**Figure 1.1 :** Four a carbonisation

#### **1.1.3.1.3. Activation**

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique .

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre  $800^{\circ}\text{C}$  et  $1000^{\circ}\text{C}$  en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de  $\text{CO}_2$ , ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique est plutôt utilisée avec le bois. Elle consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre  $400^{\circ}\text{C}$  et  $800^{\circ}\text{C}$  à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.[16]

#### **1.1.4. Régénération du charbon actif**

Il existe un certain nombre de techniques de régénération du CA : thermique, à la vapeur d'eau, chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs), électrochimique ou encore biologique. Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques [17].

#### **1.1.5. Influence des propriétés de charbon actif sur l'adsorption**

La structure du carbone peut être considérée comme une combinaison aléatoire de plaques plates composées des matériaux suivants : Par des cycles polycycliques aromatiques (également appelés feuillets de graphène). L'espace libre entre ces folioles constitue la porosité du charbon [Stüber et al. 2005]. Les micropores (ou même les mésopores) sont des sites d'adsorption, tandis que les macropores sont impliqués dans le transport des molécules vers les structures internes. Ce sont ces caractéristiques de texture qui donnent au charbon de bois une variété de capacités d'adsorption.

#### **1.1.6. Comment estimer la performance d'un charbon actif?**

Le charbon actif adsorbe principalement les solutés organiques non polaires. Cette capacité d'adsorption est liée au coefficient de partage Octanol/eau ou l'inverse de la solubilité dans l'eau. La capacité d'adsorption augmentée:

- ✓ Il existe une double liaison (structure aromatique).
- ✓ La taille de la molécule.

Comment évaluer les performances du charbon actif ?

- ✓ La présence d'halogènes (par exemple, Cl).

#### **1.1.7. Affinités d'adsorption avec charbon actif**

Le carbone est un matériau complexe et chaque application nécessite des caractéristiques d'adsorption distinctes pour obtenir le résultat souhaité. L'affinité d'adsorption du carbone pour une impureté particulière varie considérablement en fonction de la nature de l'impureté et de la chimie réelle du liquide de traitement.

**Tableau 1.1.1 : Affinités d'adsorption avec charbon actif**

<b>Affinités d'adsorption</b>	<b>Exemple</b>
Très bonne	Bis-Phénol-A, Estradiole, Ibuprofène, Atrazine, Naphtaline
Bonne	Di chlorobenzène, Phénol, Benzol
Modérée	Chloroforme

### 1.1.8. Domaine d'application

Les trois principaux types de charbons actifs sont les charbons en grain, en poudre et extrudés. Ces trois catégories de charbon actif peuvent avoir des propriétés adaptées selon le type d'application.

**Tableau 1.1.2 : Domaine d'application de charbon actif**

<b>Domaine</b>	<b>Application</b>
Traitement de l'air	Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives de l'air
La purification du biogaz	Elimination de H <sub>2</sub> S (hydrogène sulfuré), des siloxanes et des autres COV
Traitement de l'eau potable	Purification de l'eau pour la consommation humaine dans les applications domestiques ou municipales
Traitement des eaux résiduaires	Abattement de substances potentiellement dangereuses ou nocives des eaux industrielles, des lixiviats ou des eaux résiduaires urbaines
Industrie alimentaire	Purification ou décoloration d'une grande variété d'aliments.
Industrie.	Purification et catalyse pour une large gamme d'applications industrielles.

Les charbons actifs sont utilisés dans de nombreuses industries, de l'agroalimentaire à la pharmacie en passant par la chimie ou la dépollution. En faisant varier les matériaux de base et les paramètres des procédés de fabrication, on peut adapter précisément les caractéristiques du charbon actif à la nature des molécules qu'il devra piéger.

### 1.1.9 Les avantages et les inconvénients

L'adsorption sur charbon actif est une technique éprouvée et largement utilisée en raison des faibles coûts d'énergie et de maintenance, par sa simplicité et sa fiabilité ;Le tableau suivant représente différents avantages et inconvénients de charbon actif sur l'adsorption.

**Tableau 1.1.3 :** Les avantages et les inconvénients de charbon actif sur l'adsorption

<b>Avantage</b>	<b>Inconvénients</b>
Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.	Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde
Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires actif en poudre.	Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact	La détection des pointes de pollution est problématique est limitée.

## 1.2. L'hydroxyde double lamellaire

### 1.2.1. Généralité sur l'hydroxyde double lamellaire

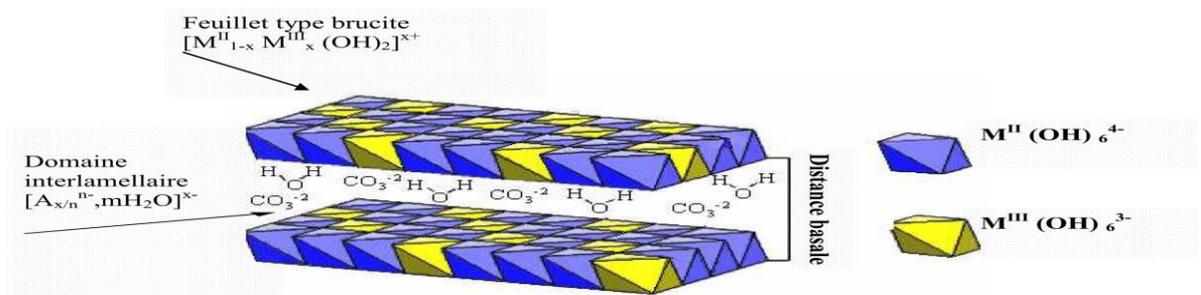
Hydroxydes doubles lamellaires HDL ont fait l'objet d'un intérêt croissant pour leurs propriétés d'échange anionique (CEA), leurs propriétés magnétiques et électroniques, leur utilisation comme absorbants, ou comme catalyseurs d'hydrogénation, de polymérisation, de formation de  $\text{CH}_4$  et à l'échelle industrielle comme tamis moléculaires ou échangeurs d'ions. Ils sont aussi utilisés dans le domaine pharmaceutique [18].

L'adsorption au niveau de l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel les molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide [19]. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat [20].

### 1.2.2. Structure et propriétés chimiques des HDLs

La structure des hydroxydes doubles lamellaires est dérivée de celle de la brucite  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ; Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres  $\text{M}(\text{OH})_6$ ; Ces derniers s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet plan.

La substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable du feuillet. Pour compenser cet excès de charge, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électroneutralité de l'édifice [21]; D'une façon générale, les argiles anioniques présentent une formule chimique sous la forme



**Figure 1.2.1:** Représentation schématique de la structure HDL

### 1.2.3. Fonctionnalités

Grâce à leur énorme potentiel d'échange anionique [22], leur comportement oxydo-réducteur ou acido-basique et leurs propriétés électriques [23], cette malléabilité chimique des hydroxydes doubles lamellaires permet un ajustement des propriétés ouvrant la perspective de leur application dans de nombreux domaines :

- ✓ L'environnement.
- ✓ L'industrie agro-alimentaire.
- ✓ L'industrie pharmaceutique.
- ✓ L'industrie des polymères et l'électrochimie du Solide.

### 1.2.4. Les propriétés des HLDs

Les HLDs constituent une famille de matériaux aux propriétés chimiques, physicochimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse uniquement, les plus importantes de ces propriétés sont [24] :

- ✓ L'inter feuillet permet l'insertion d'anions simples, d'oxo-anions, de polyoxo-anions, de complexes métalliques (porphyrines, phtalocyanines), d'anions organiques, de polymères chargés négativement ou de molécules très variées .
- ✓ L'absence de toxicité de ces matériaux.
- ✓ Une bonne affinité avec les biomolécules.
- ✓ Basicité de la base formée.
- ✓ Grandes capacités d'échange anionique (comprise entre 200 et 400meq/100g) .
- ✓ D'échange anionique permettent également de capter des phosphates dans les fluides gastro-intestinaux.
- ✓ Ils possèdent une surface spécifique élevé ( $> 100 \text{ m}^2/\text{g}$ ).
- ✓ Poreux.
- ✓ Ils sont capables de reconstruire la structure lamellaire grâce à leur effet mémoire en étant en contact avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler ou à piéger.
- ✓ Facile à manipuler.

### 1.2.5 .Le feuillet

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

- ✓ -métaux divalents :  $Zn^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Fe^{2+}$ ,  $Ca^{2+}$  ...
- ✓ - métaux trivalents :  $Cr^{3+}$ ,  $Fe^{3+}$ ,  $Co^{3+}$ ,  $Mn^{3+}$ ,  $V^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$  ...

#### 1.2.5.1. Espace inter feuillet

Il est généralement difficile d'avoir une description structurale du domaine inter feuillet. Ceci est principalement dû au fait que les anions ne se structurent pas en un sous-réseau rigide, ce phénomène étant accru par la présence des molécules d'eau ; on peut donc dire que, généralement, l'espace inter lamellaire est un milieu fortement désordonné. Néanmoins, dans le cas d'entités simples telles que les ions carbonate ou chlorure, les anions occupent statistiquement des sites bien définis [25].

L'espace interfeuillet est défini par la nature des anions qui le constituent. A priori, aucune limitation n'existe dans l'intercalation d'anions. Cependant, il faut que :

- ✓ ceux-ci soient stables dans les conditions opératoires.
- ✓ qu'il n'y ait pas de contrainte stérique ou géométrique.

Une grande variété d'espèces anioniques peut s'insérer dans l'espace interfeuillet [26] :

- ✓ anionssimples:  $CO_3^{2-}$ ,  $OH^-$ ,  $F^-$ ,  $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  ...
- ✓ halocomplexes:  $(NiCl_4)^-$ ,  $(CoCl_4)^-$ ,  $(IrCl_6)^{2-}$  ...
- ✓ Cyanocomplexes:  $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Co(CN)_6]^{4-}$ ,  $[Mo(CN)_8]^{4-}$  ...
- ✓ oxocomplexes:  $[MoO_2(O_2CC(S)Ph_2)_2]^{2-}$ ,  $[MoO_2(O_2)_4C_4H_2O_6]^{4-}$  ...
- ✓ ligandsmacrocyliques :metalloporphyrins , métallophthalocyanines...
- ✓ oxométallates : chromate, vanadate, molybdate...
- ✓ hétéropolyoxometalates :  $(PMo_{12}O_{40})^{3-}$ ,  $(PW_{12}O_{40})^{3-}$  ...
- ✓ anions organique ou polymères : acides adipique, oxalique, malonique, polyacrylate, sulfonate...

On peut noter qu'une séparation très nette s'opère entre les espèces inorganiques pour lesquelles l'espace interfeuille ne dépasse pas 15 Å, et les espèces organiques. L'épaisseur de l'espace interfeuille est déterminée par le nombre, la taille, l'orientation des anions, ainsi que leurs interactions avec les groupements hydroxyles des feuillets.

### **1.2.6. Méthodes de synthèse des HDLs**

Elles sont au nombre de trois, Les deux plus utilisées sont la coprécipitation directe et l'échange anionique. Celle dite de reconstruction est moins courante.

#### **1.2.6.1. Co précipitation directe**

C'est la méthode la plus utilisée pour la préparation des HDL. Elle consiste à provoquer la précipitation simultanée des cations métalliques divalents et trivalents par ajout d'une espèce basique à une solution de sels correspondants pris en proportions adéquates. Les meilleurs résultats sont généralement obtenus en ajoutant simultanément dans un réacteur contenant initialement de l'eau, la solution acide des sels métalliques et la solution basique de façon à maintenir le pH à une valeur constante ; une addition lente des réactifs est généralement favorable à une bonne organisation de la phase préparée [27].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains

HDL ne peuvent être obtenus par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complication des anions par les métaux présents dans la solution [27].

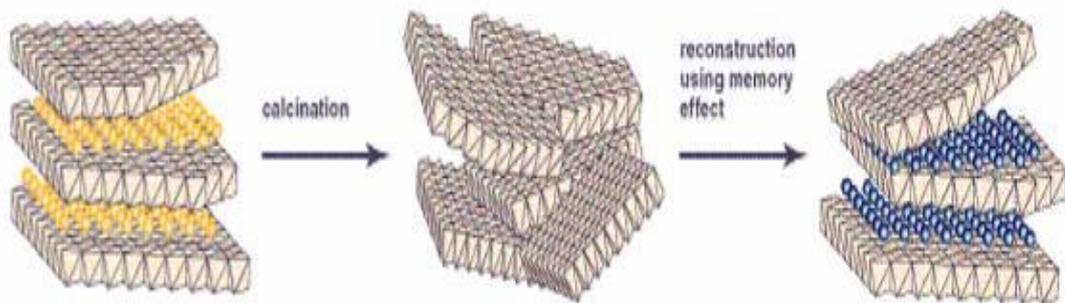
#### **1.2.6.2. Echange anionique**

On utilise ici une des principales propriétés des HDL. La réaction d'échange est une réaction topotactique, c'est-à-dire que la structure ion-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont cassées.

Pour réaliser l'échange, il faut mettre un HDL précurseur contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler, et amener ensuite la solution au pH souhaité, tout en maintenant une agitation. Il faut également opérer à l'abri du CO<sub>2</sub> de l'air, les anions carbonates s'intercalant préférentiellement [26].

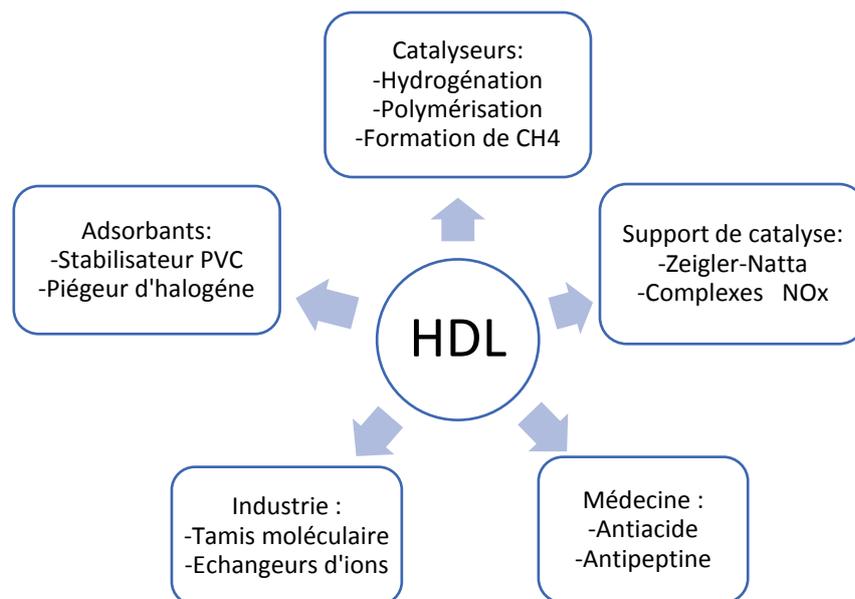
### 1.2.6.3. Reconstruction

Les HDL ont la propriété de pouvoir « se régénérer » après calcination et formation d'oxydes mixtes. Si l'anion est détruit dans le domaine de température de calcination, il peut être remplacé par un autre anion. Les oxydes mixtes obtenus après calcination des HDL, remis dans une solution contenant l'anion à intercaler, sous atmosphère exempte de CO<sub>2</sub>, se recombinent pour former une nouvelle phase HDL. Tout le problème consiste à trouver les bonnes conditions de calcination.



**Figure 1.2.2:** Principe de la reconstruction

### 1.2.7 Quelques applications des HDLs



**Figure 1.2.3 :** Divers domaines d'applications des HDLs

### 1.2.7.1. Catalyse basique (anionique ou cationique)

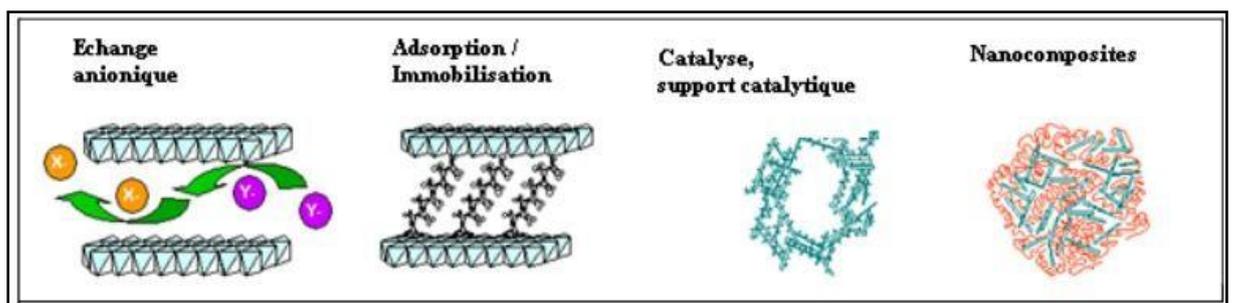
Elle intervient dans des réactions de polymérisation de l'oxyde de propylène ou de  $\beta$ propiolactone. Elle est également utile pour la condensation d'aldols [28].

### 1.2.7.2. Catalyse redox

Elle intervient pour le reformage des hydrocarbures. Le recours aux HDL intervient aussi pour l'hydrogénation du nitrobenzène, les réactions de méthanation de CO (à partir des HDL à base de nickel), la synthèse du méthanol en basse et haute pression, ainsi que pour la réaction de FISCHER-TROPSCH et les réactions d'oxydations.

### 1.2.7.3 Supports de catalyseurs

Les LDHs sont utilisés comme précurseurs pour la polymérisation des oléfines avec des catalyseurs de type ZIEGLER-NATTA.



**Figure 1.2.4:** Représentation schématique des différentes applications des HDLs

### 1.3. Le phénol

#### 1.3.1. Identification/caractérisation

Les phénols sont des composés organiques avec un groupe hydroxyle attaché directement au benzène ou au benzène substitué.

Ils ont l'exemple de formule générale pour eux comprennent phénol (également connu sous le nom d'acide phénique), hydroquinone, résorcinol, o-crésol, m-crésol, p-crésol, -naphtol et  $\alpha$ -naphtol.

Identification des phénols par la formule générale Ar-OH. Des exemples d'entre eux comprennent.

Phénols' est le terme utilisé pour désigner tous les membres de cette classe de composés organiques.

**Tableau 1.3.1** : Identification du phénol

Substance chimique	Synonymes	Forme physique
Phénol C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O	Acide carbolique, acide phénique, hydroxybenzène, hydroxyde de phényle, Carbolic acid, benzenol, hydroxybenzene, monohydroxybenzene, phenyl alcohol, phenilic acid, phenyl hydrate	solide cristallis sous forme d'aiguilles

Le phénol est solide à la température ordinaire. Il se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopiques et d'odeur particulière à la fois âcre et douce-acre.

### 1.3.2. Propriétés physique

Les phénols sont des cristaux plus ou moins facilement fusibles. Ils sont moins volatils que les composés correspondants ne contenant pas de groupement hydroxyle (benzène et homologues), l'élévation du point d'ébullition est attribuable à l'association par pont hydrogène entre les groupes -OH des molécules.

Les phénols sont incolores, cependant ils se colorent rapidement à l'air par oxydation. Le phénol C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>OH devient rose puis brun rouge

Le phénol est : Soluble dans la plupart des solvants organiques comme les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les acides et les hydrocarbures halogènes. Partiellement soluble dans l'eau, il devient entièrement soluble dans cette dernière au-delà de 68°C.

**Tableau 1.3.2 : Propriétés physique**

Paramètre	Valeur	Etendue	Référence
Masse molaire (g/mol)	94,1	94,11 - 94,144	Guide de la chimie (1999), Hempfling et al., (1997), Howard (1989)
Point d'Ébullition (C °)	181,8	181,75 - 182	CE (2000), Hempfling et al., (1997), HSDB (2001),
Pression de vapeur (pa)	28.7	20-47.6	CE (2000), Hempflinl OMS
Solubilité dans l'eau (mg/L)	83 500 à 20 C° 85 700 à 25 C°	82 000 - 84 000 70 000 - 93 000	CE (2000), Hempfling
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm <sup>2</sup> /s)	8,8.10 <sup>-6</sup>	8,5.10 <sup>-6</sup> - 9,1.10 <sup>-6</sup>	US EPA (1996), STF (1991)

### 1.3.3 Les sources de phénol

Le phénol est le plus simple des dérivés hydroxylés du cycle benzénique. Le nom commun de phénol fait référence à tous les composés ayant un groupe hydroxyle sur ce cycle, en plus du phénol lui-même, l'huile de goudron de houille contient également divers homologues, notamment le crésol et le xylénol ; l'huile lourde contient une petite quantité de naphтол (phénol avec un groupe hydroxyle sur le cycle naphталène) ; D'autres phénols se trouvent dans les huiles essentielles, comme le thymol dans l'huile de thym. Dans l'essence naturelle, on retrouve également l'éther méthylique du phénol,  $\text{ArOCH}_3$ , dont la déméthylation conduit au phénol  $\text{ArOH}$  ; Le règne végétal fournit également des phénols, des polyphénols et des composés à autres fonctions (acide salicylique, acide gallique), des groupements hydroxyles nucléaires, parfois libres.

### 1.3.4. Préparation de phénol

Le phénol lui-même est produit industriellement à partir du benzène selon quatre méthodes, qui ont été progressivement abandonnées. Le plus ancien a été initialement nitrifié ; le nitrobenzène résultant ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ ) a été réduit en aniline ( $\text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2$ ), puis traité au nitrite de sodium (diazoté) en milieu acide sulfurique.

Ensuite, le benzène est sulfoné, puis le benzène sulfonate de sodium est fusionné en alcali à  $320^\circ\text{C}$ .

Par l'action du dioxyde de soufre dans la solution aqueuse, le phénol est libéré du phénate  $\text{C}_6\text{H}_5\text{ONa}$ .

On utilise ensuite la chloration du benzène, puis le chlorobenzène obtenu par hydrolyse acide ou alcaline à  $350^\circ\text{C}$ .

La méthode la plus moderne et la plus avantageuse est la méthode du cumène (Hock, 1945). Les matières premières sont le benzène et le propylène, ils réagissent en présence d'un catalyseur ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) pour produire du cumène :  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-CH}(\text{CH}_3)_2$ . Ce dernier est oxydé par l'air en hydroperoxyde  $\text{C}_6\text{H}_5\text{-C}(\text{CH}_3)_2\text{OOH}$ , qui est chauffé et décomposé en phénol et acétone en présence d'un catalyseur acide ; par conséquent, les deux hydrocarbures sont évalués simultanément

### 1.3.5 Utilisation

Application du phénol Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique [25]. Environ deux millions de tonnes phénol sont utilisées annuellement dans la communauté européenne [26]. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- ✓ Le raffinage des pétroles .
- ✓ L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates)
- ✓ L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol....) .
- ✓ Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) .
- ✓ La fabrication de détergents, pesticides, colorants, etc.

Le phénol est principalement utilisé en tant qu'intermédiaire : dans l'industrie des matières plastiques (résines phénoliques, bisphénol A...).

### 1.3.6. Risque

Le phénol est un composé toxique qui est facilement absorbé par la peau et les voies respiratoires et digestives. Il est reconnu pour affecter le système nerveux central et provoquer des dommages au foie et aux reins. Le contact avec la peau provoque des brûlures et même un empoisonnement pouvant mener à la mort. Le contact oculaire provoque de graves lésions pouvant résulter en une cécité. L'inhalation de vapeurs ou de poussières de phénol peut aussi entraîner un empoisonnement. Lorsque le phénol est chauffé, il dégage des vapeurs toxiques et les risques d'incendie sont accrus. Le phénol devrait être stocké loin des oxydants forts dans un endroit frais, bien ventilé, à l'abri de la lumière et loin de toute source d'ignition. La réaction entre le phénol et le formaldéhyde est à éviter car elle est violente et même explosive. peau ou les yeux, et par ingestion.

### 1.3.7. Effet sur l'environnement

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Il s'oxyde à l'air, ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par les impuretés à effet catalytique [27]. Les études de toxicité réalisées chez les différentes espèces de mammifères montrent que, quelle que soit la voie d'intoxication, les effets systématiques sont identiques et apparaissent rapidement : contraction musculaire, convulsions sévères et perte de conscience [28]. Le phénol

déprécie la saveur des poisons et les rend inconsommables. Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer .Il se dissout lentement, même dilué, il continue à former des solutions toxiques. A partir des concentrations plus élevées, il se produit une transformation de la micro-faune [28].

# **SYNTHESE BIBIOGRAPHIE**

## **I.4. L'adsorption**

### **1.4.1. Identification de l'adsorption**

L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Ce phénomène spontané provient de l'existence à la surface du solide de forces non composées, qui sont de nature physique ou chimique. Ces forces conduisent respectivement à deux types d'adsorption : la chimisorption et la physisorption [29,30].

### **1.4.2. Les différents types d'adsorption**

Suivant l'importance des énergies mises en jeu entre l'adsorbant et l'adsorbat, Les forces responsables du phénomène d'adsorption peuvent être de nature physique ou chimique, conduisant ainsi à deux types d'adsorption :

#### **1.4.2.1. Adsorption physique**

Ce phénomène d'adsorption par les solides est dû à des forces d'interaction physique entre les atomes constituant la couche superficielle du solide et les molécules de la phase gazeuse ou liquide se trouvant au contact du solide. Ces forces d'interaction font intervenir des forces de Van der Waals ainsi que des liaisons hydrogène. Elles existent quelle que soit la nature du solide et des molécules d'adsorbat. Il existe également des forces électrostatiques (coulombiennes) si le solide ou le gaz sont polaires par nature (attraction entre deux dipôles de deux molécules). Des forces dispersives, de type London, peuvent intervenir en raison de la fluctuation rapide de la densité électronique dans chaque molécule. Dans ce cas, les énergies mises en jeu sont faibles et inférieures à 20 kcal/mol ; l'adsorption est alors réversible. Les sites d'adsorption ne conduisent pas à une adsorption spécifique [31].

### 1.4.2.2. Adsorption chimique

Dans ce cas, l'adsorption met en jeu des interactions de nature chimique entre les atomes superficiels du solide et les molécules d'adsorbat. Il s'agit d'un transfert de charges et d'une distribution de celles-ci entre l'espèce adsorbée et l'adsorbant. Ceci aboutit à la formation de liaisons fortes à caractère covalent ou ionique. Dans ce cas, l'énergie est plus grande et la distance entre la surface et les molécules adsorbées est plus courte que dans le cas de la physisorption. L'adsorption chimique a lieu sur certains groupes fonctionnels ou sites particuliers à la surface du substrat. Les énergies mises en jeu sont généralement comprises entre 20 et 100 kcal/mol et l'adsorption est irréversible [32].

### 1.4.3. Classification des isothermes d'adsorption

**Type I:** Isotherme dite « de Langmuir ». Le type d'isotherme le plus simple a été défini par Langmuir. La surface du solide adsorbant est assimilée à un nombre de sites d'adsorption définis. Les sites sont occupés au fur et à mesure par les composés adsorbables présents en solution jusqu'à la formation d'une monocouche de molécules occupant les sites disponibles du matériau adsorbant. Quand tous les sites d'adsorption du matériau sont occupés, l'augmentation de la concentration d'adsorbat en solution n'augmentera pas la quantité adsorbée ; la quantité maximale adsorbée est atteinte. Il y a apparition d'un plateau sur la courbe isotherme, indiquant la saturation de l'adsorbant.

**Type II :** Adsorption multicouche (ou multi layer), représente de nombreux cas. Le point B est considéré comme le point où la monocouche est atteinte. Contrairement à l'isotherme décrite par Langmuir, dans ce cas, une fois la monocouche atteinte, si la concentration d'adsorbat augmente il y a formation d'une nouvelle couche recouvrant la première couche adsorbée.

**Type III:** Cette isotherme est observée lors de l'adsorption de certains gaz sur des solides. Elle traduit une énergie d'adsorption égale ou plus petite que l'énergie de liquéfaction du gaz (ex : azote adsorbé sur de la glace).

**Type IV et V:** Ces isothermes sont, comme celles du type III, observées lors de l'adsorption de gaz sur des solides. Ces deux types d'isothermes traduisent des phénomènes de condensation capillaire induisant un retard ou une précocité de l'atteinte du plateau de saturation.

#### **1.4.4. Facteurs influençant l'adsorption**

##### **1.4.4.1. Concentration**

Pour de faibles concentrations de produit dissous, on observe en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées et on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative.[32]

##### **1.4.4.2. Vitesse d'adsorption**

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse.[32]

##### **1.4.4.3. Nature de l'adsorbant**

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange (solution polluée avec l'adsorbant), l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont « hydrophiles », d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [31, 32].

##### **1.4.4.4. Nature de l'adsorbat**

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution.[32]

### 1.4.5. Modélisation des isothermes

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques notant la relation entre la masse d'adsorbat fixée et la concentration inférieure à l'équilibre c'est arrivé. Il s'agit d'une relation non dynamique que nous appelons isotherme. En pratique, nous observons qu'une grande quantité d'adsorbant ne peut pas fixer une quantité illimitée de matière, il y a saturation. Aucune des formules ne peut expliquer ce phénomène de saturation, où nous ne présenterons que les plus utilisées [32].

#### 1.4.5.1. Modèle de Langmuir

L'équation de Langmuir représente des adsorptions monocouche sans interaction entre les molécules adsorbées, sur une surface ayant un nombre de sites d'adsorption fini, possédant la même énergie.

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e}$$

$Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant «capacité d'adsorption»(mg/g).

$C_e$  : Concentration du substrat adsorbé à l'équilibre (mg/L).

$b$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre des sites actifs par unité de masse de la phase solide).

#### 1.4.5.2. Modèle de Freundlich

Contrairement au modèle de Langmuir, l'équation de Freundlich est souvent adaptée pour modéliser des isothermes d'adsorption de toutes sortes type I, II ou III, elle a été proposée mathématiquement pour modéliser une allure de courbe isotherme quelconque. Son expression est la suivante.

$$Q_e = K_f C_e^{1/n}$$

$Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en mg/g et la concentration du substrat en adsorbé à l'équilibre (L-1.mg) respectivement.

$K_f$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité de la capacité d'adsorption. Des valeurs de  $n$  supérieures à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorable ; des valeurs de  $n$ .

#### 1.4.6. La cinétique d'adsorption

Deux modèles simplifiés de cinétique d'adsorption ont été réalisés pour examiner le mécanisme du processus d'adsorption d'un liquide sur la surface d'un solide, parmi ces modèles on retient :

##### 1.4.6.1. Modèle de pseudo premier ordre

Le modèle de pseudo premier ordre a été décrit par La relation.

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad [30]$$

$q_e$  : Quantité de phénol adsorbée par un gramme de solide à l'équilibre (mg/g)

$q_t$  : Quantité de phénol adsorbée par un gramme de solide à temps  $t$  (mg/g)

$k_1$ : constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo-premier ordre (min<sup>-1</sup>).

L'intégration de l'équation, et pour les conditions aux limites  $t=0$  à  $t$  et de 0 à  $q_t$  donne :

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \left(\frac{K_1}{2,303}\right) t$$

##### 1.4.6.2. Modèle du pseudo-deuxième ordre

L'expression du pseudo-deuxième ordre, également très souvent utilisée, est la suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2$$

$k_2$  est la constante de vitesse du modèle cinétique du pseudo deuxième ordre (g.mg<sup>-1</sup>. min<sup>-1</sup>). L'intégration de l'équation donne :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + K_2$$

**CHAPITRE02**  
**PARTIE EXPERIMENTAL**

## 2 PARTIE EXPERIMENTAL

### 2.1. Introduction

Dans cette partie de l'étude nous avons travaillé pour éliminer le polluant organique «phénol» par deux matrices charbon actif «CAC» et d'hydroxyde double lamellaire «HDL». La présente étude a pour but de comparer les performances et les différents paramètres physico-chimiques tels que «pH et la masse de l'adsorbant, concentration, le temps » entre les deux adsorbants.

### 2.2. Matériels, appareillage et produits

**Tableau 2.1** : Matériels, appareillage et produits

Matériels	Appareillage	Produits
Becher	Balance	CAC
Eprouvette graduée	analytique	Mg-Cl <sub>2</sub> chlorure de magnésium
Fiole jaugée	Agitateur magnétique	Al-Cl <sub>3</sub> Chlorure d'aluminium
Pipette graduée	Four programmable	NaOH hydroxyde de sodium
Verre de montre	Etuve	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> Carbonate de sodium
Pissette	Plaque chauffante	AgNO <sub>3</sub> Nitrate d'argent
Spatule	Ph mètre	HCl acide chlorhydrique
Entonnoir	Thermocouple	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O phénol
Ballon	Spectrophotomètre	
Empuol		
Papier-filtre wattman		

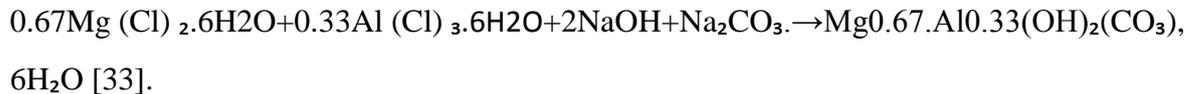
### 2.3. Synthèse de MgAl- HDL

Les LDHs peuvent être considérés comme une classe de matériaux qui sont simples à synthétiser dans le laboratoire. En général, il y a plusieurs approches pour les préparer. L'hydrotalcite a été synthétisé par la coprécipitation de deux sels de Mg<sup>2+</sup> et Al<sup>3+</sup> et d'une solution basique de NaOH et de Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> selon la méthode décrite dans la littérature.

Dans la plupart des études, la synthèse de ces composés est réalisée à pH constant égal à 10. Généralement cette méthode nous donne une phase bien cristallisée mais elle ne permet pas de comprendre le mécanisme de formation de ces composés. C'est pour cette raison qu'on a recours à la synthèse aux pH variables, à 200 ml d'une solution de  $\text{Mg}(\text{Cl})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentration 0.666 M et de  $\text{Al}(\text{Cl})_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  de concentration 0.333 M est ajoutée une solution.

Le contenu du flacon (précipité amorphe blanc) est mis dans un bain marie à 65°C sous agitation pendant 18 h pour avoir une meilleure cristallisation. Enfin le précipité obtenu a été lavage plusieurs fois pour éliminer les ions chlorure et le contenu en sodium (test négatif au chlorure). Après purification, l'échantillon a été séché et broyé jusqu'à l'obtention d'une poudre blanche homogène. [33]

La réaction qui a lieu pendant la formation de notre HDL est :



### 2.3.1 MgAl-HDL calciné

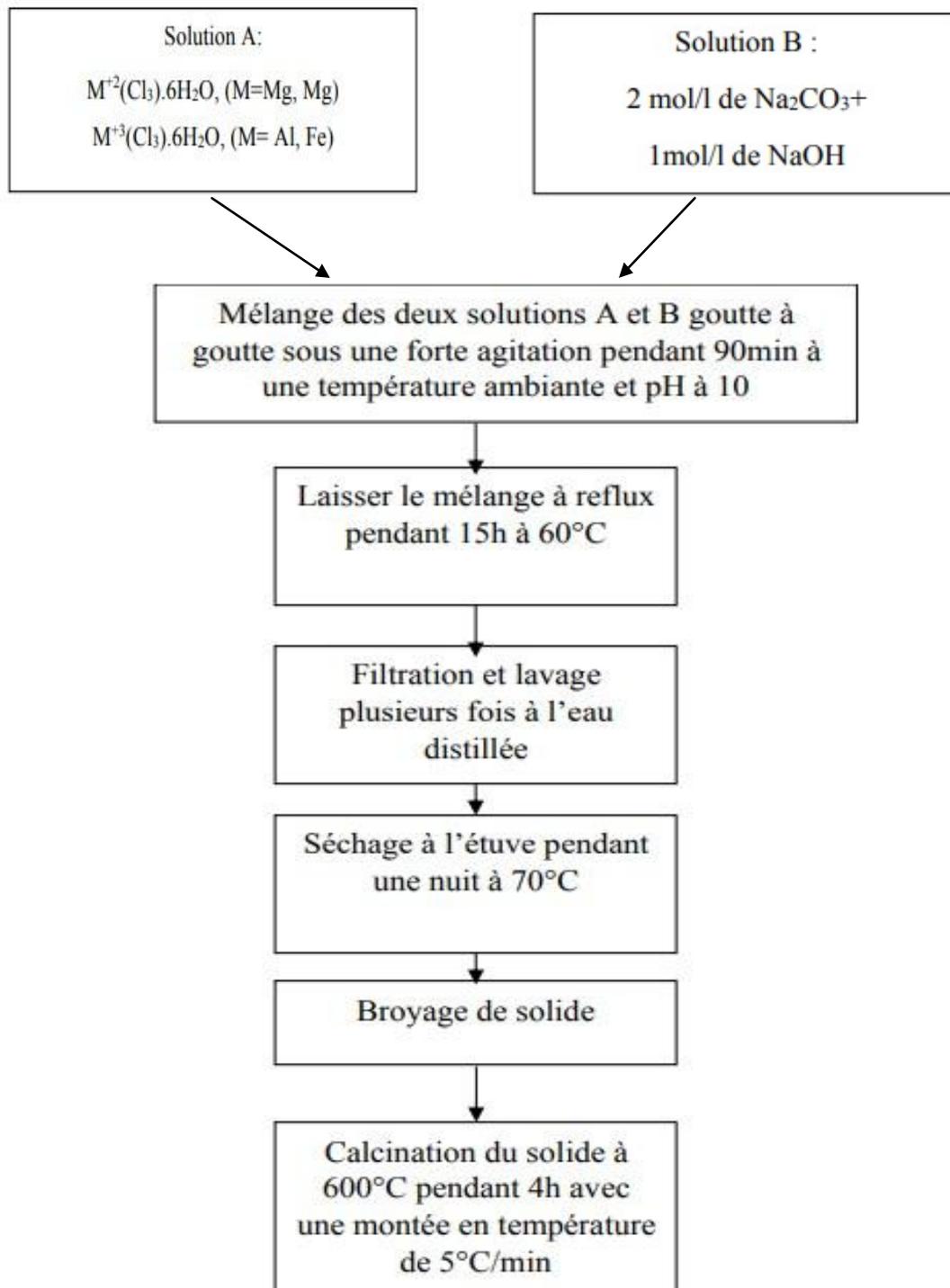
La calcination des phases (HDL) conduit à leurs déshydratations puis à leurs des hydroxylations qui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent généralement sous forme de l'oxyde du métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures justes supérieures aux dès hydroxylation des (HDL). On obtient alors un mélange divisé .

D'oxydes des métaux divalents et trivalents; il a été dans certains cas mis en évidence l'existence d'une phase de type spinelle mal organisé plus riche en métal divalent que celle cristallisant à température élevée ; La poudre obtenue a été calcinée à 600°C pendant 6h pour améliorer les propriétés structurales .

### 2.3.2. MgAl- HDL modifie

Certains auteurs se sont intéressés particulièrement aux HDLs organophiles. Par un processus d'échange anionique ils insèrent dans les espaces interfoliaires de l'HDL un tensioactif anionique, le plus souvent le dodécyl-sulfonate de sodium (SDS) ou le dodécyl benzène sulfona du sodium (SDBS).

L'hydrocalcite calcinée a une solution de tensioactif dodécyl-sulfat(SDS) de 0,1 M ; Le mélange est chauffé à 65 C° dans un bain-marie durant 6 h sous un reflux de N<sub>2</sub> pour minimiser le contenu en CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> dans la solution ; Le solide obtenu est Lave 3 fois avec l'eau distillée séchée à 65 C° et broyé.[33]



**Figure 2.1** : Schéma de Synthèse de MgAl- HDL

## **2.4. Caractérisation physico-chimique**

### **2.4.1. Le point charge nulle**

Le point de charge zéro pHPZC est un paramètre correspondant à la valeur du pH de charge zéro de la surface solide, la valeur du pH au point de charge nulle est déterminée par la méthode d'addition solide. Ajuster la valeur du pH initial de la solution  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (0,1M) de 2 à 12, par addition HCl ou NaOH (0,1 M) On ajoute 0,05 g de Mg-AL-HDL et une masse de 0,05 g de charbon actif à chaque 50 ml de  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ . La solution obtenue a ensuite été agitée pendant 30 minutes. Ajuster le pHi de chaque solution obtenue aux valeurs suivantes : 2, 4, 6, 8, 10 et 12. Mesurer la valeur finale du pH. La différence entre la valeur de pH initiale et la valeur de pH finale est tracée par rapport à la valeur de pH initiale, et la valeur de pH correspondant au point  $\text{pH}_f - \text{pH}_i = 0$  est considérée comme pHPzc [32].

### **2.5. Cinétique d'adsorption**

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques peuvent être utilisés afin d'exprimer les constantes de vitesse de l'adsorption des solutés sur les solides. Les modèles du pseudo-premier, pseudo- second ordre ont été choisi pour analyser nos résultats.

Les essais de cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes 50 ml de solution mère (50 mg/l) avec 50 mg d'adsorbant, l'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur mécanique 200 tr.min (pH =6).

Les prélèvements sont effectués à différent intervalle de temps (5 min-360 min) et après la séparation adsorbant-adsorbat puis analysée par spectrophotomètre.

#### **2.5.1. Effet de masse sur l'adsorption**

L'hydroxyde double lamellaire et le charbon actif de masse allant de 0,02 à 0,15 g sont mélangés avec le même volume de solution de (V) phénol dans un flacon de 50 ml. Boucher et couvrir de papier d'aluminium. L'ensemble est placé sous agitation, et le temps de contact est de 24 heures sous agitation pour HDL et 1h pour charbon actif à température ambiante et 600 Cpm. Les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés par UV à longueur d'onde 270 nm.

### **.2.5.2. Effet de pH sur l'adsorption**

Tout d'abord, l'expérience d'adsorption du phénol a été réalisée à la valeur de pH initiale de l'équilibre entre le Mg-Al-HDL et le charbon actif. Deuxièmement l'adsorption du phénol à partir de la valeur du pH de la solution est obtenue en modifiant la valeur du pH de (2 à 12).

Ajuster le pH goutte à goutte en ajoutant une goutte de solution d'acide chlorhydrique (0,1M) ou d'hydroxyde de sodium (0,1M) le mélange est agité pendant 1 h pour charbon actif et 24 h pour HDL, les filtrats des différentes solutions utilisées sont analysés par conductivité.

### **2.5.3. Effet de concentration sur l'adsorption**

D'autre part, l'effet de concentration initiale a été réalisé à différentes concentrations de phénol (25, 50, 100 mg/L). La masse de l'adsorbant est de 0,05 g, le pH est égale à 6, sous agitation constante à 200 tr/min, la durée est de 1 heure et 24 h pour HDL, la température est de 25°C. et 24 h pour HDL.

## **2.6. Les isotherme d'adsorption**

L'isotherme d'adsorption est un outil simple, mais il joue un rôle très important pour la compréhension des mécanismes d'adsorption et pour accéder au meilleur adsorbant, dans le but d'une application. Nous avons établi les isothermes d'adsorption de phénol sur les meilleurs matériaux en utilisant le modèle de Langmuir et de Freundlich.

On place une masse de  $m = 50$  mg avec 50 ml d'une solution mère de différentes concentrations. Le temps de contact moyen est fixé à 1 heure. Le mélange a ensuite été centrifugé, puis le surnageant a été prélevé et analysé par spectroscopie d'absorption.

## **2.7. Techniques d'analyse des HDL**

La texture et les propriétés structurales du matériau peuvent nous renseigner sur la couche ou l'espace entre les couches. À cet effet, différentes techniques peuvent être combinées pour la caractérisation. Les différentes techniques physiques et chimiques utilisées pour caractériser les HDL sont : la diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR).

### **2.7.1. Diffraction des rayons x**

Elle est basée sur la diffraction des rayons X par la matière. Méthode très répandue, elle permet de voir la structure cristalline à l'échelle atomique et de vérifier la pureté. L'analyse par diffraction X des matériaux HDL naturels ou synthétiques est effectuée essentiellement sur des poudres, les diffractogrammes des HDL présentent de nombreuses réflexions fines, intenses et symétriques aux faibles valeurs de  $2\theta$  correspondant aux plans (003), (006), (110), (113.).

### **2.7.2. Spectroscopie infrarouge (IRTF)**

L'IRTF implique l'échange d'énergie entre les molécules et le rayonnement électromagnétique et peut être utilisé pour caractériser les HDL. En tant que technologie, c'est simple et rapide. Pour le HDL, cette technique permet de prouver la présence d'anions dans l'espace intercalaire et d'éventuelles interactions avec la matrice. De plus, cette technique peut détecter la présence d'anions carbonates indésirables grâce à la bande de vibration caractéristique ( $\text{CO}_3$ )<sup>2-</sup> environ 1360  $\text{cm}^{-1}$ .

Lorsque la longueur d'onde (l'énergie) apportée par le faisceau IR est voisine de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière va absorber le rayonnement et on enregistrera une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. En FTIR, la position des bandes de vibration va dépendre en particulier de la différence d'électronégativité des atomes et de leur masse.

### **2.7.3. Les analyse d'absorption UV-VISIBLE**

Les analyses d'absorption UV visible ont été effectuées sur un spectrophotomètre UV, Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 600 nm ; Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur la transition d'un électron d'une molécule d'un état fondamental vers un état excité sous l'effet d'une onde électromagnétique. Le passage d'un état électronique à un autre d'énergie plus élevé nécessite l'absorption d'énergie sous forme de photons.

**CHAPITRE03**  
**RESULTATS ET DISCUSSIONS**

### 3.1 INTRODUCTION

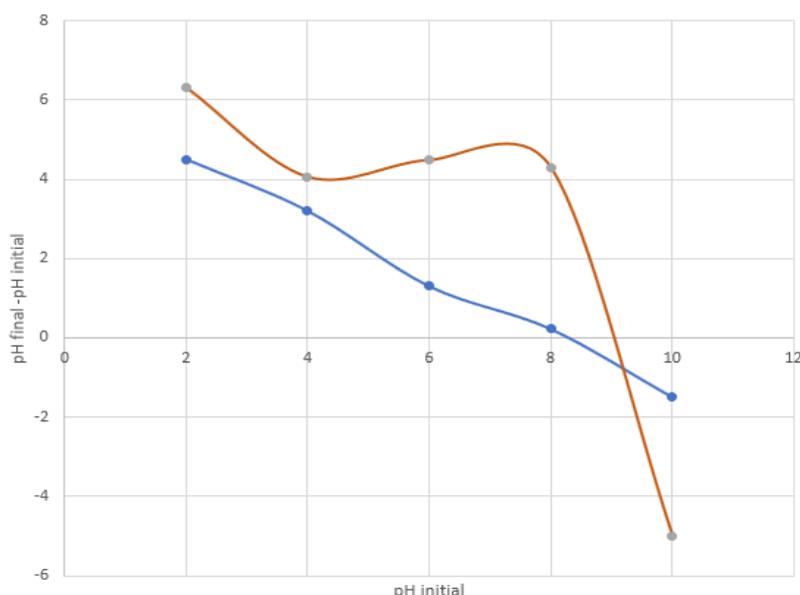
Dans le présent chapitre, nous proposons d'examiner le pouvoir de rétention et la cinétique d'adsorption des différents adsorbants (charbon actif commercial, hydroxyde double lamellaire) vis-à-vis du phénol en vue de son élimination. Nous avons été amenés à évaluer les différents paramètres relatifs aux isothermes de Freundlich et de Langmuir, ceux décrivant les cinétiques d'adsorption, ainsi que l'influence de certains paramètres à savoir la concentration initiale de polluant, l'effet de la masse, et enfin l'effet du pH.

### 3.2. Caractéristiques physico-chimiques de l'hydroxyde double lamellaire

#### 3.2.1. Le point de charge nulle

Pour déterminer caractère acide ou basique de HDL et CAC il est primordial de connaître le point charge nulle qui définit comme étant le pH ou les charge positive ou négative.

Sur la figure (3.1) nous avons tracé l'évolution du pH final -pH initial en fonction du pH initial ; Le point de charge nulle est le pH de la solution aqueuse dans laquelle les solides existent sous un potentiel électrique neutre ; L'hydroxyde double lamellaire préparé à base de Mg-Al a un caractère basique (pH=9.32). Et le charbon actif commercial est de caractère basique (pH=8,36).



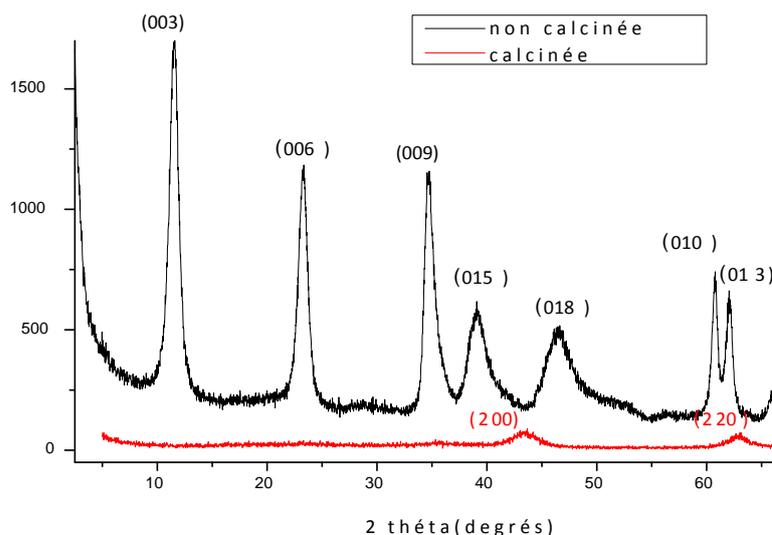
**Figure 3.1** les courbes de point charge nulle

**Tableau3.1:** Les valeurs du point de charge nulle de CAC et Mg-Al

Les échantillons	CAC	HDL
$pH_{PZC}$	8,36	9.32

### 3.3. Diffraction des rayons X(DRX)

#### 3.3.1. HDL calcinée et non calcinée

**Figure3.2 :** Les spectres DRX de Mg- Al non calcinée, calcinée

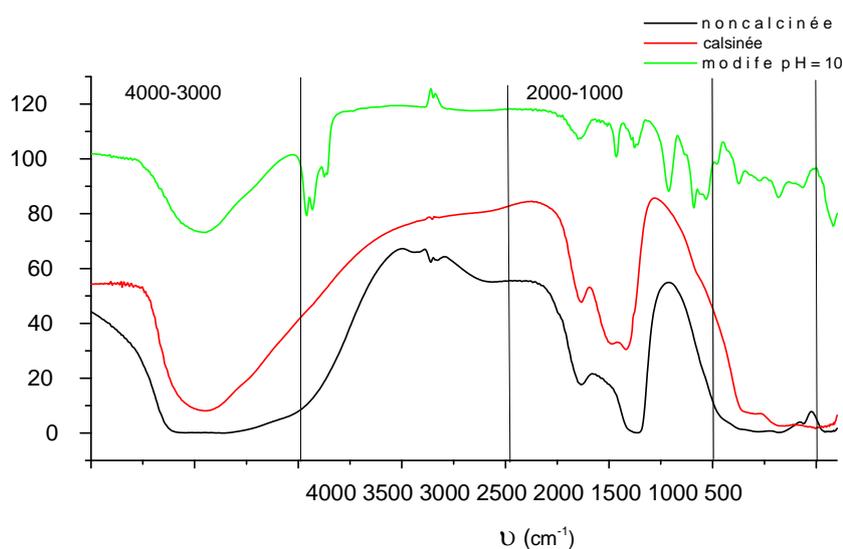
Le spectre DRX de phase non calcinée présente une structure lamellaire bien ordonnée, avec un degré de cristallinité élevé, d'une manière générale, le spectre DRX de la phase synthétisée est mieux résolu, ceci est dû à une meilleure cristallinité de l'échantillon, on observe que le spectre de la phase non calcinée montre La ligne de symétrie est basée sur le plan hkl suivants (003), (006), (110), (113) et la ligne asymétrique selon les valeurs d'angle élevées correspondant sur le plan de maille (012), (015) et (018), ces les lignes symétriques et asymétriques sont similaires à celles données dans la littérature.

Dans le spectre des HDL calcinés, le pic d001 a complètement disparu. On peut voir qu'après traitement thermique HDL à  $400^\circ\text{C}$ , anion  $\text{CO}_3^{-2}$  espace gauche entre les feuilles et les molécules d'eau, la structure ne s'effondrera pas complètement cristallisé a cause de présences des oxydes mixtes après la calcination des HDL, l'intercalation SDS se Recombine pour former une nouvelle HDL qui à un effet mémoire.

### 3.4. Spectres infrarouges IR

#### 3.4.1. HDL calcinée et non calcinée

Les échantillons obtenus (avant, après calcination et après modification) ont été caractérisés par techniques physico-chimiques (IRFT) ; La figure (3.3) représente l'allure des spectres infra rouge pour différents phases de hydroxyde double lamellaire.



**Figure 3.3 :** Spectre d'infrarouge de Mg-Al-calcinée, non calcinée et modifiée

L'allure générale des spectres infrarouges des phases phase Mg-Al avant, après calcination, montrent des bandes caractéristiques HDL avec des anions carbonates intercalés dans l'espace inter lamellaire, similaires à celles décrites en littérature.

#### **Avant calcination 3000-4000 cm<sup>-1</sup>**

Le spectre de la phase Mg-Al-CO<sub>3</sub> non calcinée (Figure 3.3) montre une bande large d'absorption, attribuée aux vibrations de valence des groupements OH<sup>+</sup> existant dans la couche brucite et les molécules d'eau dans l'espace inter feuillet.

#### **Après la calcination 3000-4000 cm<sup>-1</sup>**

L'intensité de la bande correspondant au groupement (OH<sup>-</sup>) est diminuée considérablement. Cette diminution est due à la calcination.

#### **Avant calcination 1000-3000 cm<sup>-1</sup>**

Dans ce domaine, nous observons deux pics principaux. Ces pics correspondent respectivement aux modes de vibration d'élongation des molécules d'eau et aux modes de vibration des anions carbonates intercalés dans l'espace inter lamellaire.

### **Après calcination 1000-3000 $\text{cm}^{-1}$**

Nous remarquons un pic correspond à l'existence des molécules d'eau dans l'espace interfeuillet même après calcination. Une réduction bien nette des pics caractérisant l'existence des anions carbonate.

### **Avant calcination 1000-400 $\text{cm}^{-1}$**

Un pic est du au mode de vibrations symétriques des anions carbonates existant dans l'espace inter foliaire .

### **Après L'intercalation 3000-2000 $\text{cm}^{-1}$**

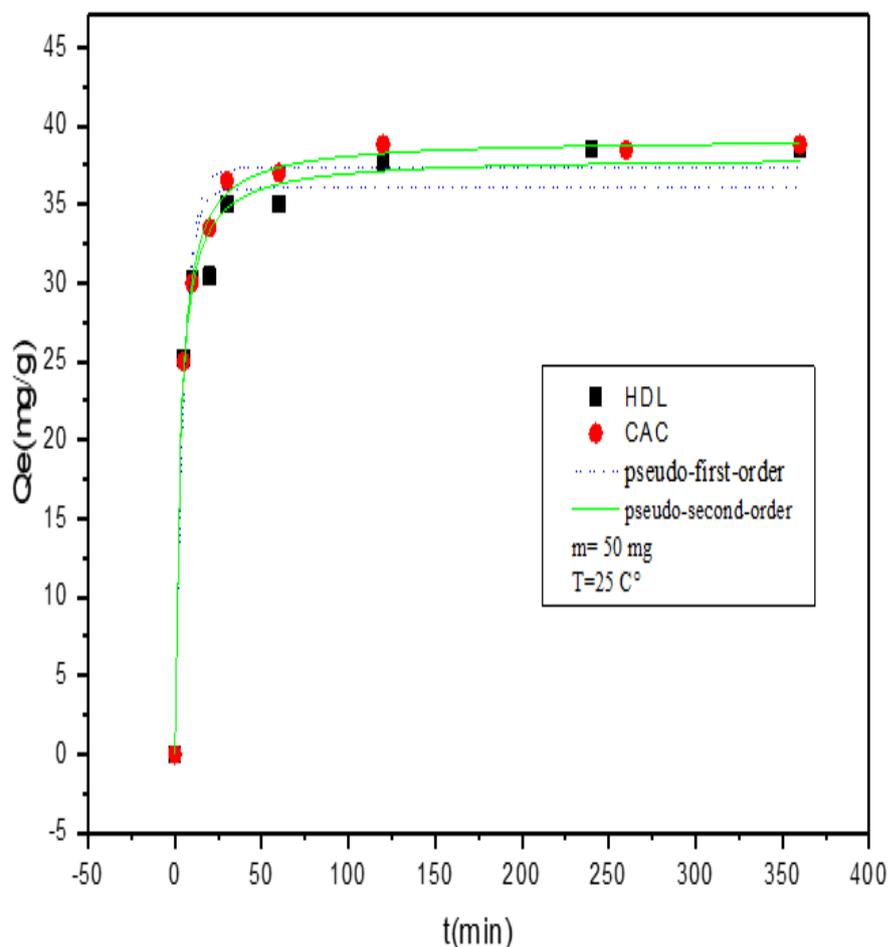
Nous remarquons dans ce domaine deux raies adjacentes, une raie à 2930,  $\text{cm}^{-1}$  et une autre à 2869  $\text{cm}^{-1}$  respectivement, ces deux raies caractérisent les vibrations de CH symétrique et asymétrique de la liaison C-H.

## **3.5. Cinétique d'adsorption**

Les essais de la cinétique d'adsorption sont réalisés à l'aide d'un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 50 ml. L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo d'équilibre adsorbant-adsorbat ; Dans le cadre de cette étude, la courbe cinétique existe sous forme de capacité d'adsorption en fonction du temps  $q = f(t)$ .

La cinétique d'absorption du phénol, la concentration initiale en phénol est égale à 50 mg/L, la masse absorbante est constante (0,05 g), le pH est de 6, et la température est de 250C. La teneur résiduelle en phénol est contrôlée en fonction du temps d'agitation (360 minutes) , à partir du tableau 2 ci-dessous (voire annexe) (Figure 3.5), on peut remarquer deux étapes :

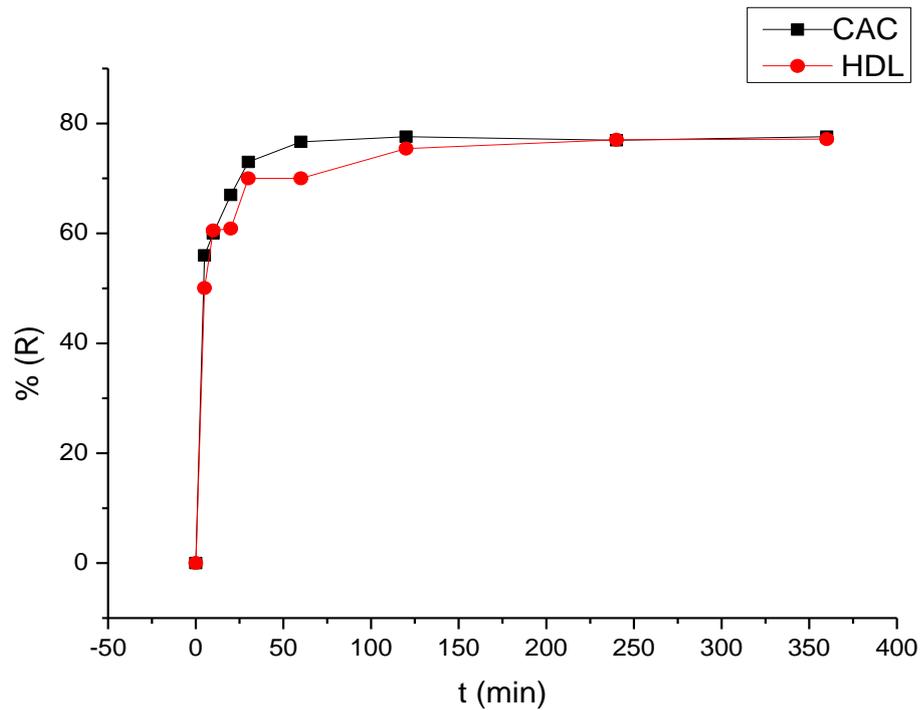
- ✓ La première étape : rapide, équivalente au transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface de l'adsorbant en 10 minutes. Ce phénomène a été observé quelques minutes après la réaction.
- ✓ Deuxième étape : plus lente. Cette zone correspond à l'établissement d'un état de pseudo-équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption.



**Figure 3.4 :** cinétique d'adsorption  $q = f(t)$  du phénol sur HDL et CAC

On remarque pour les deux produits, une augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à l'obtention des saturations correspondant à un temps de 60 min de l'ordre de 37 mg/g et 37.72mg/g respectivement pour le CAC et le HDL.

La valeur maximale des rendements correspondant à est de 74 % et 70.1 % ; Toutes les expériences d'adsorption seront faites pour un temps de contact adsorbant-adsorbant de 1 heure.



**Figure 3.5:** Rendement d'élimination  $r=f(t)$  du phénol sur HDL et CAC

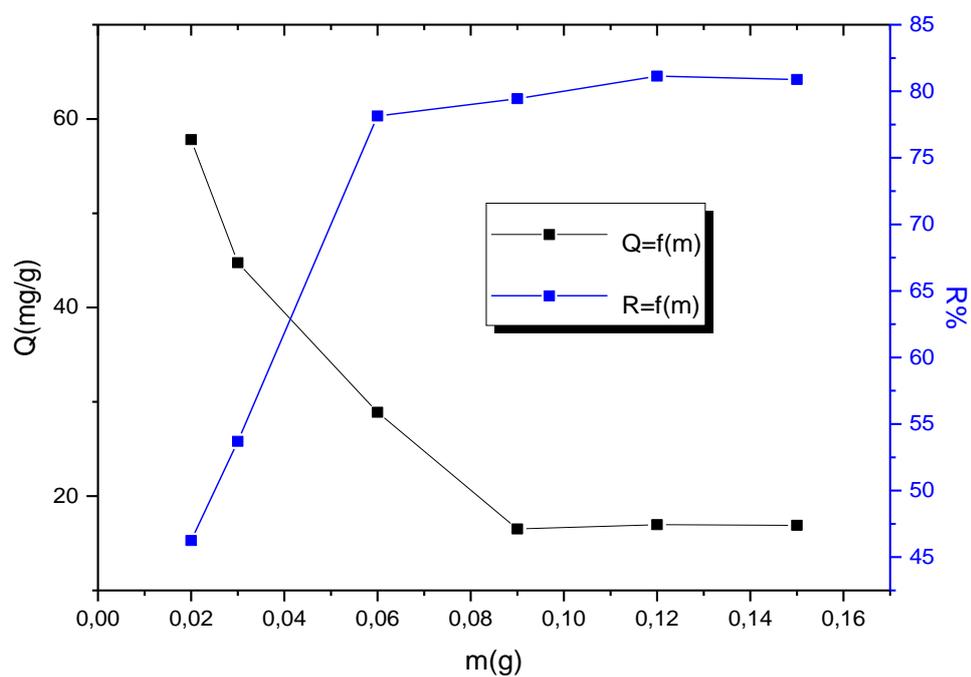
### 3.6. Influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption

#### 3.6.1. Effet de la masse sur la capacité d'adsorption.

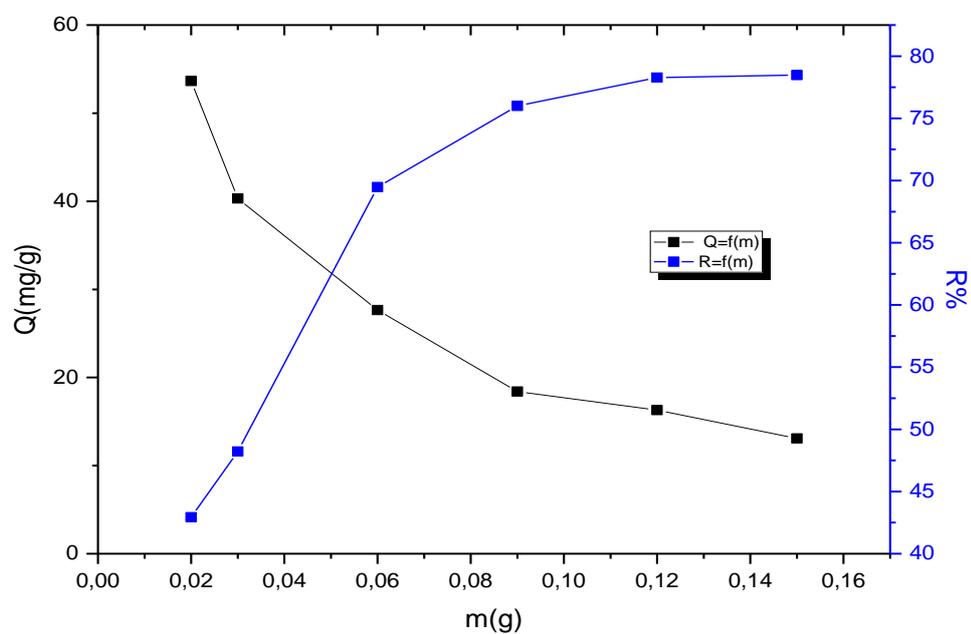
L'effet de la masse initial a été réalisé avec différentes quantités de charbon actif et HDL variant entre 0,02 et 0,15g, concentration en phénol de 50 mg/l, pH égale 6 et température 25°C.

D'après le tableau 6 (voire annexe) et la figure (3.7), ils montrent les résultats obtenus pour chaque échantillon et l'évolution du taux d'élimination du phénol avec l'évolution de la quantité de l'adsorbant.

L'efficacité maximale obtenue par le charbon actif CAC est d'environ 80,89%, tandis que l'hydroxyde double lamellaire préparé est de 78,48 %. ; Nous avons constaté que lorsque en augment la dose de charbon actif, et hydroxyde double lamellaire, la quantité de phénol dans la solution est diminuait jusqu'à 16,91 et 13,008 .



**Figure 3.6 :** Courbe représente la quantité adsorbée de phénol sur (CAC) et le rendement



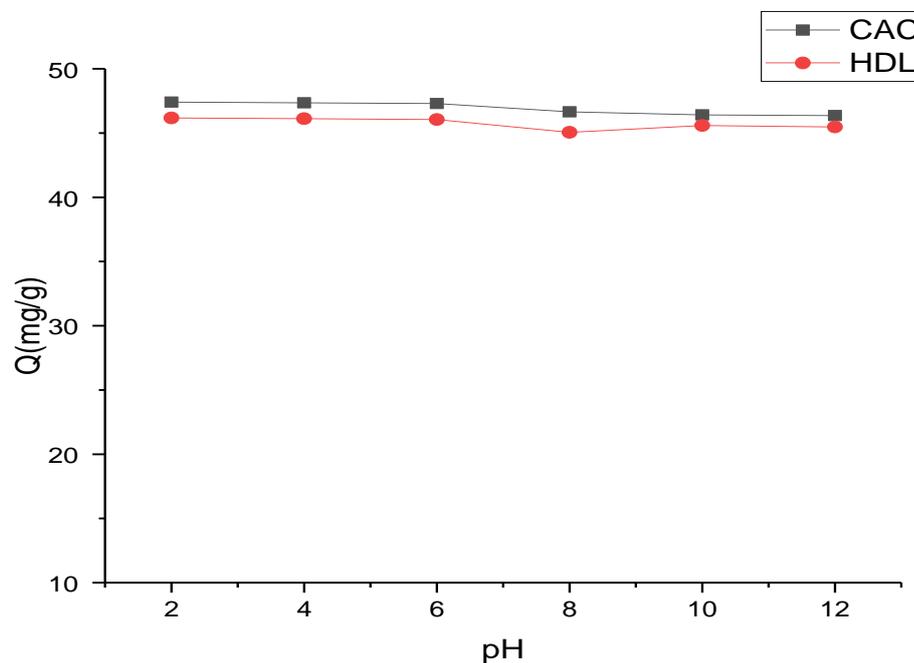
**Figure 3.7:** Courbe représente la quantité adsorbée de phénol sur (HDL) et R

Cette diminution peut être expliquée par une disponibilité en nombre de liaisons actives sur la surface d'adsorbant.

### 3.6.2. Effet de pH sur la capacité d'adsorption

On remarque que pH n'a aucun effet sur l'adsorption du phénol sur charbon actif. Et sur hydroxyde double lamellaire.

Les résultats de la variation du taux d'adsorption du phénol en fonction du pH sont représentés graphiquement les figures (3.8).

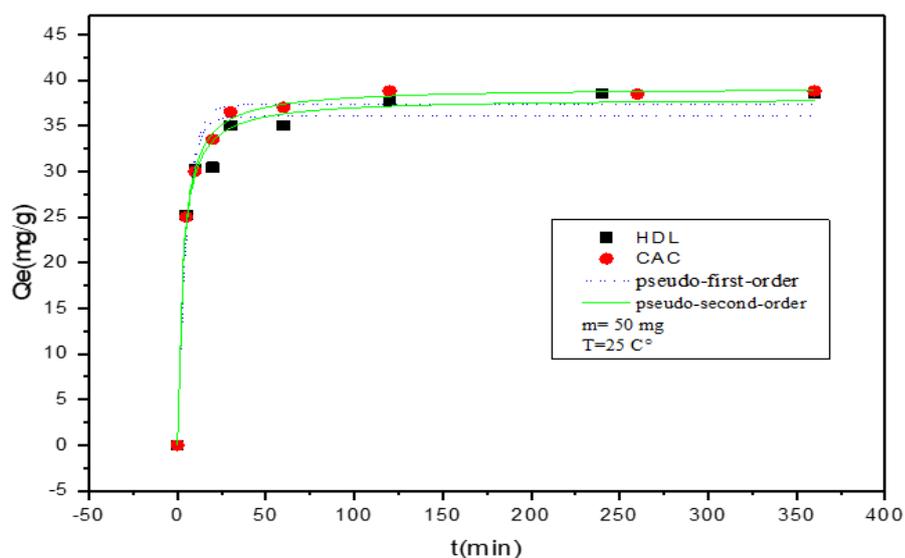


**Figure 3.8 :** Courbe représente la quantité adsorbée de phénol sur (HDL) et (CAC) en fonction de pH

### 3.7. Modélisation de la cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du phénol, a été examinée en utilisant les modèles cinétiques du pseudo-premier ordre et du pseudo second ordre Avec  $Q_e$  et  $Q$  (mg/g) représentant les quantités de polluants adsorbées respectivement à l'équilibre et à un temps  $t$ , et  $k_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) et  $k_2$  ( $\text{min}^{-1}$ ) constantes cinétiques de la réaction d'adsorption. Les tracés de  $\ln(Q_e - Q)$  et de  $t/Q$  en fonction du temps  $t$  donnent des courbes.

Le tableau (3.3) montre les données, résultats et paramètres du modèle cinétique pseudo premier 1 et 2 ordres ; Les figures (3.9) permettent d'obtenir les paramètres du modèle et la régression non linéaire pour CAC et hydroxyde double lamellaire et la régression linéaire.



**Figure 3.9 :** La courbe de modèle cinétique pseudo –first et second ordre

Le coefficient de régression n'est pas très près de 1, ce qui démontre une applicabilité non satisfaisante de ce modèle. La courbe ne passe pas par l'origine possiblement parce que la phase initiale rapide de l'adsorption est plus complexe ce qui ne peut pas appliquer l'expression de pseudo premier ordre ; Modèle pseudo deuxième ordre est applicable pour décrire la cinétique d'adsorption du phénol sur charbon actif commercial et hydroxyde double lamellaire.

**Tableau 3.3 :** Constantes cinétiques

	Premier ordre			Second ordre		
	Qe	K <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	Qe	K <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
CAC	36.001	0.209	0.9792	37.994	0.00935	0.9873
HDL	37.311	0.190	0.9535	39.173	0.00872	0.9983

La valeur de  $R^2$  pour le modèle d'adsorption de second ordre est très élevée et la capacité d'adsorption calculée est près de celle déterminée expérimentalement.

La valeur de  $R^2$  pour le modèle d'adsorption de premier ordre est plus faible et la capacité d'adsorption calculée diffère des valeurs expérimentales.

Le modèle d'adsorption pseudo second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif et HDL. L'adsorption rapide est attribuable à l'adsorption de surface. Quand les sites d'adsorption de la surface ont atteint la saturation, le phénol commence à entrer dans les pores des adsorbants et s'adsorbe sur les parois internes de CAC et HDL.

### 3.8. Isothermes d'adsorption

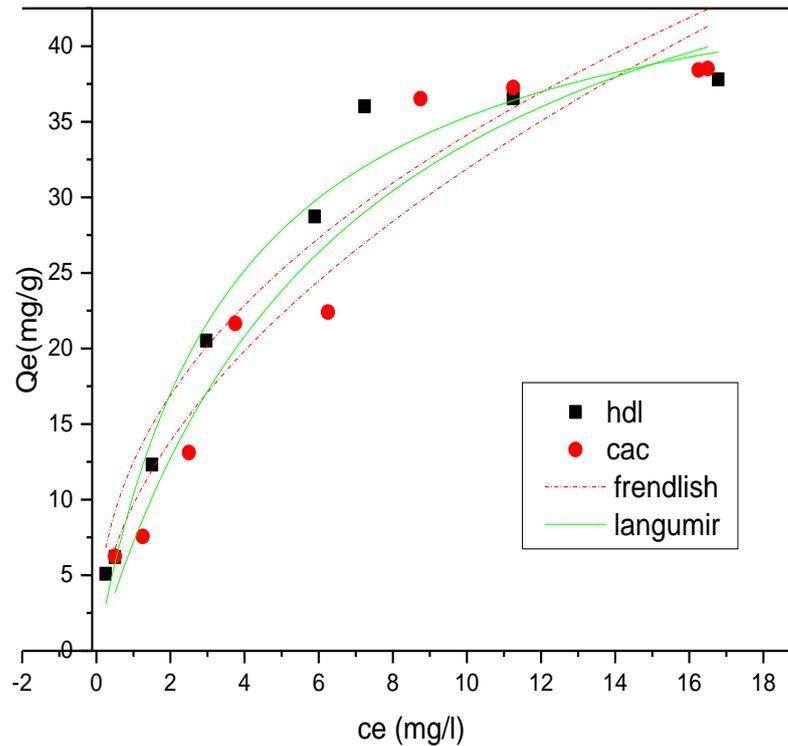
Les adsorptions isothermes jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales et dans l'identification du type d'adsorption devant se produire, elles sont obtenues d'abord, par la connaissance du temps de contact et ensuite, par la représentation graphique de  $Q_e=f(C_e)$  où  $Q_e$  et  $C_e$  sont respectivement la quantité de phénol adsorbé par d'adsorbant et la concentration à l'équilibre de solution respectivement.

Les courbes d'adsorption de phénol par CAC et HDL sont des isothermes du "type L" et présentent une pente initiale plus ou moins marquée indiquant que l'adsorbant est très efficace aux faibles concentrations. (Figure 3.10) ; Ces types d'isothermes sont associés habituellement à une adsorption ionique en solution (par exemple le cas de cations de métaux ou de colorants ioniques) avec une faible compétition avec les molécules de solvant.

**Tableau3.4** : Les paramètres des modèles de Langmuir et Freundlich

	LANGMUIR			FREUNDLICH		
	Q max	K	$R^2$	N	K	$R^2$
CAC	48.293	0.272	0.978	2.290	12.483	0.932
HDL	56.624	0.145	0.948	1.932	9.682	0.920

Après application du modèle d'adsorption, le calcul des constantes associées ; Chaque modèle est fait, et un graphique de ces données est donné dans la figure (3.10) et Les paramètres d'adsorption calculés suivant les deux modèles cités ci-dessus sont regroupés dans le tableau (3.4).



**Figure3.10** : Isothermes d'adsorption du phénol par CAC et HDL

### 3.9. Modèles d'adsorption

Les résultats du tableau (3.4) suggèrent que l'adsorption du phénol peut être décrite indifféremment ou presque par les isothermes de Langmuir, (coefficient de corrélation ( $R^2=0.948$ ) pour HDL et ( $R^2=0.978$ ) pour CAC).

## CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour l'objectif, la synthèse des supports adsorbants de type hydroxyde double lamellaire sous forme de poudre (Mg-Al-HDL) par la méthode de coprécipitation et la comparaison avec charbon actif commercial.

Cette étude consiste premièrement, la préparation d'un hydroxyde double lamellaire à partir de Mg-Al à fin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux, et comparaison avec charbon actif commercial. Deuxièmes étapes c'est l'application de ces adsorbants dans l'adsorption du phénol dans les rejets des eaux usées de rejets des industries.

Point de vue expérimental, la cinétique d'adsorption de HDL et charbons actifs montre qu'un temps de 60 min est suffisant pour atteindre le pseudo-équilibre.

D'après les résultats ( $R^2$  HDL = 0.9873 et  $R^2$  CAC= 0.9983) Le modèle d'adsorption pseudo second ordre est plus approprié pour décrire la cinétique d'adsorption du phénol sur le charbon actif et HDL.

La cinétique d'adsorption montre aussi que le processeur de l'élimination du phénol pour les deux produits est presque le même, est rapide.

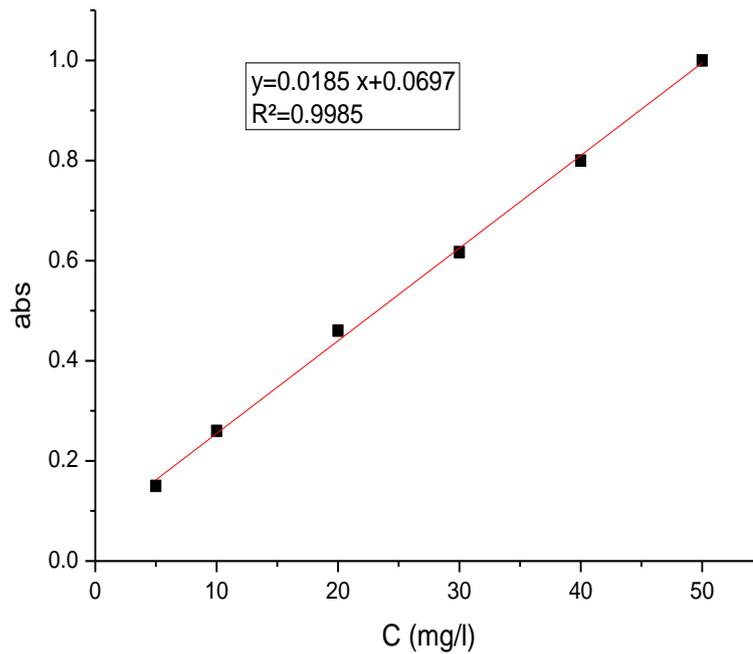
La modélisation de l'isotherme de Langmuir et Freundlich on est employé pour d'écrire les résultats expérimentaux de cette étude et montre que le modèle de Langmuir répond le mieux pour HDL et pour CAC, (coefficient de corrélation  $R^2 = 0.948$ ) pour HDL et ( $R^2 = 0.978$ ) pour CAC.

Les valeurs de KF sont comprises entre 9.682 mg/g et 12.483 mg/g, celle de KL comprises entre 0.145 et 0.272,  $Q_{max}$  entre 56.624 mg/g et 48.293 mg/g. De même les valeurs n de l'intensité d'adsorption sont comprises entre 1.932 et 2.290.

# **ANNEXE**

## 1. Préparation de la solution mère

Pour établir le courbe détalonnage en fonction la concentration il faut d'abord préparer la solution mère de phénol de concentration (50 mg/l) dans une fiole de 1 on ajoute 50 mg de phénol et remplir la fiole avec l'eau distillée et on fait des dilutions successives (5, 10, 20, 30, 40,50 mg/l) et analyse par UV.



**Figure 2.1** : Courbe détalonnage

## 2. Tableaux de récapitulation de la courbe d'étalonnage du phénol

C (mg/l)	5	10	20	30	40	50
Abs	0.150	0.26	0.46	0.617	0.8	1

### 3. Tableaux de récapitulation de la cinétique d'adsorption de CAC et HDL

t (min)	CAC			HDL		
	C (mg/l)	Q (mg/g) CAC	R%	C (mg/l)	Q (mg/g) HDL	R%
0	0	0	0	0	0	0
5	22	25	56	16.66	33.34	66.68
10	20	30	60	13.31	36.69	73.38
20	16.5	33.5	67	17.04	32.96	65.92
30	13.5	36.5	73	13.15	36.85	73.70
60	13	37	74	12.34	37.66	75.32
120	11.20	38.8	77.6	11.80	38.20	76.40
240	11.52	38.48	76.96	11.09	38.91	77.82
360	11.20	38.8	77.60	10.61	39.39	78.78

### 4. Tableaux de récapitulation de l'effet du pH sur la cinétique d'adsorption

PH		2	4	6	8	10	12
CAC	Q (mg/g)	47,411	47,352	47,294	46,647	46,411	46,352
	R%	94,823	94,705	94,588	93,294	92,823	92,705
HDL	Q (mg/g)	46.176	46.117	46.058	45.058	45.588	45.470
	R%	92.35	92.235	92.117	90.117	91.176	90.941

5. Tableaux de récapitulation de l'effet de la concentration sur la cinétique d'adsorption

		25	50	100
<b>CAC</b>	<b>Ct</b>	12.48	13	9.99
	<b>Qt</b>	12.52	37	90.01
	<b>R%</b>	50.08	74	90.01
<b>HDL</b>	<b>Ct</b>	13.89	16.40	16.46
	<b>Qt</b>	11.11	33.6	83.54
	<b>R%</b>	44.44	67.2	83.54

6. Tableaux de récapitulation de l'effet de la masse sur la cinétique d'adsorption

		m (g)	0	0,02	0,03	0,06	0,09	0,12	0,15
<b>CAC</b>	<b>Ct</b>	0	26.88	23.15	15.31	20.28	9.259	7.8	
	<b>Q (mg/g)</b>	0	57.8	44.75	28.90	16.51	16.97	14.06	
	<b>R%</b>	0	46.24	53.7	59.44	70.04	81.14	84.40	
<b>HDL</b>	<b>Ct</b>	0	28.53	25.89	16.81	16.585	10.86	10.76	
	<b>Q (mg/g)</b>	0	42.94	48.22	69.48	76	78.28	78.48	
	<b>R%</b>	0	53.65	40.31	27.65	18.41	16.30	13.08	

7. Tableaux de récapitulation de l'isotherme d'adsorption

<b>CAC</b>	<b>Ce mg/l</b>	1.25	2.5	3.75	6.25	8.75	11.25	16.25
	<b>Q (mg/g)</b>	13.11	21.65	22.41	36.52	37.26	38.42	38.52
<b>HDL</b>	<b>Ce mg/l</b>	0.25	0.5	2.56	6.25	11.25	13.25	13.24
	<b>Q (mg/g)</b>	6.21	20.31	28.73	28.73	36.56	36.58	-----

## REFERENCES

- [1] Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires modifiées : Application à l'élimination des cations  $\text{Cu}^{+2}$
- [2] M. Auta, B.H. Hameed .Chitosan–clay composite as highly effective and low-cost adsorbent for batch and fixed-bed adsorption of methyleneblue. *Chemical Engineering Journal* 237 (2014) 352–361.
- [3] Uddin M. T., Islam M. S., Abedin M. Z., *J. Eng. Appl. Sci.* 2(2) (2007) 11-1.
- [4] Ahmaruzzaman M., *Colloid Interface Sci.* 143 (2008) 48-67.
- [5] Yamasaki H., Makihata Y., Fukunaga K., *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 83 (2008) 991-997.
- [6] Okasha A. Y., Ibrahim G. H., *EJEAF Che.* 9 (4) (2010) 796-807.
- [7] Akcay M., *J. ColloidInterf. Sci.* 280 (2004) 299-304.
- [8] Hao O. J., Kim H., Chiang P. C., *Crit. Rev. Environ. Sci. Technol.* 30 (2000) 449-505.
- [9] M. Idrissi., Y. Miyah., M. Chaouch., A. El Ouali Lalami., S. Lairini., V. Nenov., F. Zerrouq., *J. Mater. Environ. Sci.* 5 (S1) (2014) 2309-231.
- [10] DEGREMENT, "Momento technique de l'eau", 8ème édition, Technique et Documentation, Paris (1978) . Bautista-Toledo, I., Rivera-Utrilla, J., Ferro-Garcia, M. A.,
- [11] Moreno-Castilla, C., *Carbon* 32 (1994)93-100
- [12] Davini, P. *Carbon* 29 (1991) 321-327 REFER
- [13] Mattson et coll., 1969
- [14] Polaert et coll., 2002
- [15] Khedher; A. Ghorbel; J.M. Fraile; A. J. Mayoral; *J. Mol. Catal. A- Chem*, 92-255, 2006.
- [16] Leila Lakhdar, Thèse de doctorat évaluation de l'activité antibactérienne d'huiles essentielles marocaines sur *aggregatibacter actinomycetemcomitans*: étude in vitro, Le 24 Février 2015.
- [17] Sylvain ANTONIOTTI, « COURS DE CATALYSE HOMOGENE », LCMBA UMR 6001 CNRS, Bat. Recherche Chimie, FRANCE 2007-2008.

- [18]C. Bordenca, K. R. Allison, P. H. Dirstine, *Ind. Eng. Chem*, 43-1196, 1951.
- [19]Bussi, A López, « Liquid phase oxidation of limonene catalyzed by palladium supported on hydrotalcites », *Applied Catalysis A: General* 253, 177–189, 2003.
- [20]Article; 2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering.
- [21]Lakshi Saikia, D. Srinivas, « Chemo-, regio- and stereo-selective aerial oxidation of limonene to the endo-1,2-epoxide over Mn(Salen)-sulfonated SBA-15 », *Applied Catalysis A: General* 309, 144–154, 2006.
- [22]Boukhari Radia , le cadre du projet de fin d'étude d'ingéniorat , université de blida 2011
- [23]A.V.M. Nunes, M.N. da Ponte / *J. of Supercritical Fluids* 66 (2012) 23– 28
- [24]Douiou Safia mémoire de fin d'études en vue de l'OBTENTION DU DIPLOME de master, université de blida 2012.
- [25]Arab Walid, le cadre de mémoire de Master ,université de blida 2011.
- [26]Mohamed Aissou « Le limonène en tant que bloc de production agrochimique pour la synthèse et l'extraction de composés bioactifs », département de chimie industrielle, Juin 2016
- [27]Coughlin RW. 1969. Carbon as Adsorbent and Catalyst.8: 12–23.
- [28]Creanga C. 2007 Creanga C 2007. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique). Thèse de l'INP Toulouse (France).
- [29]Creanga Manole C, Ayral C, Julcour Lebigue C, Wilhelm A, Delmas H. 2007a *Im A, Delmas H 2007a. CatalyticWet Air Oxidation of Aqueous Organic Mixtures. International Journal Of Chemical Reactor Engineering.*
- [30]Creanga Manole C, Ayral C, Julcour Lebigue C, Wilhelm A, Delmas H. 2007a *Im A, Delmas H 2007a. CatalyticWet Air Oxidation of Aqueous Organic Mixtures. International Journal Of Chemical Reactor Engineering.*
- [31]Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M Dabrowski A, Podkoscielny P, Hubicki Z, Barczak M , Hubicki Z, Barczak M. 2005. Adsorption of phenolic
- [32]Davini, P. *Carbon* 29 (1991) 321-327 REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES 60
- [33]Synthese des hydroxides doubles lamellaires (H.D.L) Application à l'élimination du Lixiviat Mahmoudi, Souhila

