

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



Mémoire
Présenté pour l'obtention du diplôme de Magister
En CHIMIE
Spécialité : Chimie Physique et Théorique
par : **Mr. AZOUDJ Yacine**

Sujet

**ADSORPTION DE QUELQUES COMPOSÉS
ORGANIQUES ET INORGANIQUES SUR LES
MÉLANGES CHARBONS ACTIFS-HDLs.**

Soutenu publiquement, le 09/12/2009. Devant le jury composé de :

M. M. TRARI	Professeur à l'USTHB	Président
Mme. Z. MERZOUGUI	Maitre de conférence A, à l'USTHB	Directrice de mémoire
Mme. F. ADDOUN	Professeure à l'USTHB	Examinatrice
M. A. ADDOUN	Professeur à l'USTHB	Examineur
Melle. A. BEN ADDA	Maitre de conférence A, à l'USTHB	Examinatrice

Remerciements

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

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

Je remercie profondément Monsieur A.ADDOUN, Professeur à l'U.S.T.H.B et madame F.ADDOUN, Professeur à l'U.S.T.H.B pour l'intérêt constant qu'ils ont porté à ce travail et d'avoir accepté de participer au jury, je les remercie également pour l'aide et les encouragements qu'ils m'ont apportés.

Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à monsieur le professeur M.TRARI, directeur du laboratoire de Chimie solaire à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de Mémoire de Magister.

Je remercie vivement Mademoiselle A.BEN ADDA maître de conférences à l'U.S.T.H.B. d'avoir accepté d'être membre de la commission d'examen.

Je tiens à remercier mon ami TALHI Oualid pour l'aide qui a apporté pour cette thèse, sans oublier kamatchou, ayachi, lamia et les autres.

Que mes collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour leur collaboration, surtout Naima, Hafida, Elarbi, Issa

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

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Introduction générale

Introduction générale	1
Références bibliographiques	3

CHAPITRE I : Généralités sur les charbons actifs

1. Introduction	4
2. Structure cristalline	4
3. Texture poreuse	6
4. Chimie de surface	7
4-1. Les groupements acides	8
4-2. Les groupements basiques	10
5. Origine des charbons actifs	11
6. Précurseur utilisé	12
7. Préparation des charbons actifs	13
7-1. Pyrolyse	13
7-2. Activation	14
7-2-1. Activation physique	14
7-2-2. Activation chimique	15
Références bibliographiques	17

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

1. Introduction	19
2. Structure des hydroxydes lamellaires doubles	19
2-1. Le feuillet	20
2-2. L'espace inter foliaire	21
3. Synthèse des hydroxydes lamellaires doubles	22
3-1. Les mécanismes	23
3-2. Méthode de synthèse par co-précipitation à pH constant	23
Références bibliographiques	25

CHAPITRE III : Généralités sur l'adsorption

1. Définition de l'adsorption	27
2. Différents type d'adsorption	27
2-1. Adsorption physique	27
2-2. Adsorption chimique	28
2-3. Adsorption statique	29
2-4. Adsorption dynamique	29
3. Etat des couches adsorbées	29
3-1. Nature de l'adsorbat	30
3-2. Nature de l'adsorbant	30
3-3. Nature du solvant	30

SOMMAIRE

3-4. La concentration	30
3-5. Les facteurs physiques	30
4. Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux	31
4-1. Définition	31
4-2. Classification de H. GILES et al	31
4-3. Modélisation des isothermes d'adsorption cas de l'adsorption d'un soluté unique	32
4-3-1. Modèle de Langmuir	32
4-3-2. Modèle de Freundlich	33
5. Equilibre d'adsorption gaz solide	34
5-1. Les volumétries d'adsorption de gaz	34
5-1-1. Présentation d'une isotherme d'adsorption	34
5-1-2. Surface spécifique	36
5-1-3. Volume des micropores	37
5-2. Différents types d'isothermes d'adsorption dans un équilibre d'adsorption gaz solide	39
5-2.1. Isotherme de type I	40
5-2.2. Isotherme de type II	40
5-2.3. Isotherme de type III	40
5-2.4. Isotherme de type IV	40
5-2.5. Isotherme de type V	40
5-2.6. Isotherme de type VI	41
6. Cinétique d'absorption	41
Références bibliographiques	42

CHAPITRE IV : Pollution des composés organiques et inorganiques

1. Introduction	43
2. La Pyridine (C ₅ H ₅ N)	43
2-1. Historique et utilisation	43
2-2. Propriétés physiques et chimiques	43
2-2-1. Propriétés physiques	43
2-2-2. Propriétés chimiques	44
2-3. Effet sur l'environnement	44
2-4. Toxicité sur l'homme	44
3. Dichromate de potassium (K ₂ Cr ₂ O ₇)	45
3-1. Historique et utilisation	45
3-2. Propriétés physiques et chimiques	45
3-2-1. Propriétés physiques	45
3-2-2. Propriétés chimiques	46
3-3. Effet sur l'environnement	46
3-4. Toxicité sur l'homme	46
Références bibliographiques	47

CHAPITRE V : Méthodes et techniques expérimentales

1. Préparation des charbons actifs	48
1-1. Pyrolyse	48
1-2. Activation	48
1-2-1. Préparation de charbon actif par activation chimique au $ZnCl_2$ et KOH	49
1-2-2. Préparation de charbon actif par activation physique au CO_2	49
1-2-3. Préparation de charbon actif par activation combinée (chimique et physique) au $ZnCl_2 / CO_2$	49
2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation à pH constant	49
3. Caractérisations des charbons actifs	51
3-1. Méthodes d'étude des propriétés texturales	51
3-1-2. Prosimètre à pénétration de mercure	52
3-2. Méthodes d'étude des propriétés structurales	
Microscopie électronique à Balayage (SEM)	52
4. Caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)	53
4-1. Spectroscopie infrarouge	53
4-2. Diffraction des rayons X (DRX)	53
5. Méthodes d'étude de la rétention à l'interface solide liquide	53
5-1. Tracé des isothermes d'adsorption par la méthode des restes	53
5-2. Spectroscopie d'absorption UV	54
Références bibliographiques	54

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

1. Caractérisations des charbons actifs	55
1-1. Effet de la température d'activation sur le volume microporeux	55
1-2. Effet de la méthode d'activation et de la nature de l'adjuvant sur la porosité	56
1-3. Microscopie électronique SEM	56
2. Caractérisation structurale du matériau HDLs par DRX et spectroscopie Infrarouge (IR)	59
3. Etude de l'adsorption de composés organiques et inorganiques en réacteurs discontinus	63
3-1. Les courbes d'étalonnages de l'appareil UV-Visible	63
3-2. Etude cinétique	64
3-3. Isothermes d'adsorption	65
3-3-1. Isothermes d'adsorption sur les Charbons actifs	65
3-3-2. Isothermes d'adsorption sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)	69
3-3-3. Isothermes d'adsorption sur les mélanges Charbons actifs-HDL	70
Références bibliographiques	74

Conclusion générale	75
----------------------------	-----------

INTRODUCTION GENERALE

Dans le domaine du traitement des eaux polluées et de la production de l'eau potable, l'adsorption physique sur des adsorbants est une solution incontournable. Parmi les adsorbants les plus utilisés, on cite le charbon actif sous ces différentes formes (poudre, grain ou bâtonnet) [1,2] et les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs). L'intérêt de ces derniers dans ce domaine réside tout d'abord dans leurs propriétés d'échange qui offrent des possibilités de piégeage de polluants et d'autre part, dans leur utilisation comme modèle de sols pour la compréhension des phénomènes de pollution des sols.

Les charbons actifs sont des adsorbants. Ils sont constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe et ils sont utilisés dans plusieurs domaines [3]. Ceci est dû à leurs caractéristiques avantageuses telles que principalement leur texture poreuse très développée, la grande surface spécifique, en conséquence la capacité d'adsorption [4,5] et la stabilité thermique. Parmi les applications, nous citons l'adsorption de vapeurs et de gaz [6-9], la rétention des polluants en phase gazeuse des composés organophosphoriques [10], la rétention des polluants en phase liquide des bactéries [11], du mercure II [12,13] et du chrome III [14]. Ils sont aussi utilisés dans la décoloration et la désodorisation de certains liquides et enfin, ils peuvent jouer le rôle de supports catalytiques [15,16].

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

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

La porosité du charbon actif n'est pas très développée après pyrolyse du précurseur en atmosphère inerte ; par conséquent, sa capacité d'adsorption est insuffisante en vue des utilisations auxquelles il est destiné. Le but du processus d'activation est développer sa texture poreuse par activation physique ou chimique.

Ainsi la première partie de notre travail sera consacré a l'étude de l'influence de KOH, de $ZnCl_2$ et de $ZnCl_2/CO_2$ sur le développement de la texture poreuse des noyaux de dattes.

La deuxième partie comportera la synthèse par coprécipitation à pH constant des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) à base de Mg-Al et leurs caractérisations par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge (IR).

Enfin la dernière partie comprendra une étude comparative de l'adsorption du dichromate de potassium et de la pyridine en milieux aqueux par le charbon actif, les hydroxydes doubles lamellaires (HDLs) et les mélanges (charbon actif - HDL).

References bibliographiques

- [1] M. Gordon, Ed., Use of Adsorbents of Pollutants from Wastewaters, CRC Press, New York, (1996)60-135.
- [2] L.R. Radovic, C. Moreno-Castilla, J. Rivera-Utrilla, Carbon materials as adsorbents in aqueous solution. In: Radovic LR, editor. Chemistry and physics of carbon, vol.27. New York: Dekker (2000) 227–405
- [3] R.C. Bansal; J.B. Donnet; F. Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, New York, 1988 p.49
- [4] Roskill, The economics of activated carbon, 3rd Eds, Roskill Information Services, London, 1990.
- [5] Z.M. Wang; N. Shindo; Y. Otaka; K. Kancko, Carbon 32 (1994) 515
- [6] J.B. Donnet; R.C. Bansal; F. Stoeckli, Carbon fibers, Marcel Dekker, New York, 1990.
- [7] A.I. McLeod and S.C. MC Beach, Filtration and Separation (May/ June) 1986
- [8] I. Mochida; T. Hirayama; S. Kismori; S. Kawano and F. Fujitsu, Langmuir 8 (1992) 2291.
- [9] J.A.F. Mc Donald and D.F. Quinn, Carbon 34 (9) (1996) 1103.
- [10] G.G. Jayson; T.A. Lawless and Farihurst, J. Coll. Inter. Sci. 86 (1982) 379.
- [11] A. Oya, S. Yoshida, Y. Abe, T. Lizuka and Makiyama, Carbon, 31 (1993) 77.
- [12] Y. Orena and A. Soffer, Electrochim. Acta, 28 (1983) 1649
- [13] K. Kanelo, Carbon 26 (1988) 903
- [14] G.G. Jayson; J.A. Sangster; G. Thomson and M.C. Wilkinson in B. Mc Ananey and T.J. Mays (Editors) Carbon 88, University of Bath, 1988
- [15] A.M. Polcaro; S. Palmas; S. Dernini, Ind. Eng. Chem. Res., 32 (1993) 1315
- [16] P.N. Brown; G.G. Jayson; B. Mile; M.C. Wilkinson, Carbon, 27 (1998) 171
- [17] C. Faure, C. Delmas and P. Willmann, J. Power Sources, 36 (1991) 497.
- [18] L. Guerlou-Demourgues and C. Delmas, J. Electrochem. Soc., 141 (1994) 713.
- [19] M. Lakrainsi, A. Legrouri, A. Barroug, A. De Roy and J.-P. Besse, J. Mater. Chem., 10(2000) 1007.
- [20] H. Schaper, J.J. Berg-Slot, W.H.J. Stork, Appl. Catal. 54 (1989) 79.
- [21] L. Barloy, J.P. Lallier, P. Battioni, D. Mansuy, Y. Piffard, M. Tournoux, J.B. Valim, W. Jones, New J. Chem. 16 (1992) 71.
- [22] P.C. Pavan, G.D. Gomes, J.B. Valim, Microporous Mesoporous Mater. 21 (1998) 659.
- [23] P.C. Pavan, E.L. Crepaldi, G.D. Gomes, J.B. Valim, Colloids Surf., A. Physicochem. Eng. Asp. 154 (1999) 399.
- [24] S. Miyata, T. Kumura, Chem. Lett. (1973) 843.
- [25] M. Meyn, K. Beneke, G. Lagaly, Inorg. Chem 29 (1990) 5201.
- [26] A. Schmassmann, A. Tarnawski, B. Flogerzi, M. Sanner, L. Varga, F.Halter, Eur. J. Gastroenterol. Hepatol. 5 (1993) 111.
- [27] A.I. Khan, D. O'Hare, J. Mater. Chem. 12 (2002) 3191.

CHAPITRE I : Généralités sur les charbons actifs

Généralités sur les charbons actifs

1. Introduction

Les charbons actifs sont des composés complexes et hétérogènes. Ils sont principalement constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène combinés à de petites quantités de soufre et d'azote.

L'utilisation de charbon de bois est très ancienne : les Egyptiens l'employaient vers 1500 ans avant J.C. comme adsorbant dans un but médical et comme agent de purification, les anciens Hindous l'utilisaient pour filtrer leur eau potable. Les débuts de la production industrielle de charbon actif ont eu lieu dans les années 1900, il s'agissait avant tout de remplacer le charbon d'os utilisé dans les procédés de raffinage du sucre. Les charbons actifs provenaient de la carbonisation de différents matériaux d'origine végétale ensuite activés en présence de chlorures métalliques ou d'hydroxydes ou de gaz oxydants tels que le CO₂ ou la vapeur d'eau.

La protection contre les gaz de combat lors de la première guerre mondiale a nécessité l'amélioration des capacités d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis des gaz. Vers la fin des années 1930, a également commencé la production de charbon actif à partir de sciure de bois activée chimiquement par du chlorure de zinc pour la récupération de solvants volatils et l'élimination du benzène des effluents gazeux industriels.

Actuellement, les charbons actifs sont utilisés dans de très nombreux secteurs industriels pour purifier, décolorer, désodoriser, déchlorer, désintoxiquer, filtrer,... etc. Ils sont également utilisés comme catalyseurs ou comme supports de catalyseurs.

2. Structure cristalline

L'unité structurale de base d'un charbon actif est voisine de celle du graphite pur. La structure du graphite est composée de couches très étendues de cycles aromatiques accolés et placés les uns au-dessus des autres. La structure du graphite est représentée sur la figure 1.

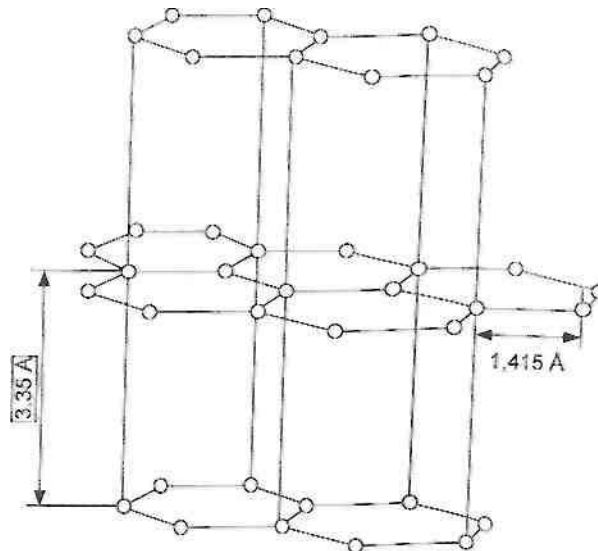


Figure 1 : Structure du graphite

Dans chaque couche, la distance entre deux atomes de carbone est de 1,415 Å. Trois des quatre électrons du carbone sont engagés pour former des liaisons covalentes σ avec les atomes voisins ; le quatrième électron est délocalisé et forme une liaison de type aromatique π . Les couches élémentaires, dont la cohésion est assurée par des forces de Van der Waals sont espacées de 3,354 Å.

La microstructure des charbons actifs diffère légèrement de celle du graphite. Pendant le processus de carbonisation, différents nucléo aromatiques, ayant une structure similaire à celle du graphite, sont formés. Ces microcristallites sont composés d'anneaux hexagonaux d'atomes de carbone juxtaposés les uns aux autres. Ces feuillets de carbone sont empilés les uns sur les autres mais de façon désordonnée (on ne retrouve pas la structure tridimensionnelle du réseau du graphite) ; de plus, la distance entre deux feuillets est plus grande que celle du graphite (3,44 à 3,65 Å au lieu de 3,354 Å). Le diamètre de ces microcristallites est de l'ordre de 15 nm ; la distance entre deux microcristallites est comprise entre 2 et 5 nm. La présence d'impuretés ainsi que le mode de préparation influencent la formation de lacunes à l'intérieur des microcristallites. L'empilement des microcristallites est turbostratique ; ceci est partiellement dû aux groupements fonctionnels terminaux formés lors de l'activation.

La microstructure d'un charbon actif est relativement désordonnée par rapport à celle du graphite ; la figure 2 montre une représentation schématique de cette microstructure. L'activation perturbe également l'arrangement régulier des carbones à la surface des microcristallites créant ainsi des valences libres très réactives. La microstructure développée est notamment fonction des températures de carbonisation et d'activation.



Figure 2 : Représentation schématique de la microstructure d'un charbon actif d'après A.Oberlin [1]

3. Texture poreuse

Les charbons actifs possèdent des spectres de porosité très larges allant des gros macropores aux ultramicropores. Leurs propriétés adsorbantes vont notamment dépendre de cette porosité. La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique (cm^3/g), leur rayon (nm), et leur surface (m^2/g). Ils sont généralement classés en trois catégories selon l'IUPAC (the International Union of Pure and Applied Chemistry) [2]:

- Les macropores ont un diamètre supérieur à 50 nm. Le choix de cette limite inférieure est dû au fait que le remplissage des macropores par condensation capillaire a lieu uniquement pour des pressions relatives très proches de l'unité. Il est possible d'avoir une idée de la distribution en taille des macropores par la porosimétrie au mercure. Dans les charbons actifs, la taille des macropores est fréquemment comprise entre 50 et 200 nm ; le volume total des macropores est classiquement de l'ordre de 0,2 à 0,8 cm^3/g et la surface spécifique de 0,5 à 2 m^2/g . En raison de ces faibles valeurs de surface spécifique, l'adsorption dans les macropores est généralement négligeable sauf dans le cas de grosses molécules organiques telles que les virus. Ils permettent l'accès aux mésopores et surtout aux micropores où a lieu l'essentiel de l'adsorption des diverses molécules.

- Les mésopores ou pores de transition ont des diamètres compris entre 2 et 50 nm. Le remplissage de ces mésopores se fait par condensation capillaire avec formation d'un ménisque. Les charbons actifs classiques ne possèdent pas de porosité de transition développée ; le volume des mésopores est compris entre 0,02 et 0,1 cm^3/g ce qui correspond à une surface spécifique comprise entre 20 et 70 m^2/g . La taille des pores de transition est généralement comprise entre 4 et 20 nm. Certaines applications industrielles nécessitent un charbon actif avec une mésoporosité développée ; c'est notamment le cas de l'adsorption d'impuretés colorantes en solution qui sont souvent sous forme colloïdale. La microporosité des charbons actifs n'est généralement pas accessible à ce type d'impuretés ; par

conséquent, l'adsorption ne se produit qu'à la surface des pores de transition. Les charbons actifs utilisés pour ce type de molécules peuvent avoir des volumes de mésopores allant jusqu'à $0,7 \text{ cm}^3/\text{g}$; les surfaces spécifiques correspondantes sont de l'ordre de $200 \text{ m}^2/\text{g}$, elles peuvent même aller jusqu'à $450 \text{ m}^2/\text{g}$

-Les micropores ont des diamètres inférieurs à 2 nm ce qui est du même ordre de grandeur que les molécules qui sont adsorbées. L'essentiel de l'adsorption a lieu au sein de la microporosité. Le volume des micropores est compris entre $0,15$ et $0,50 \text{ cm}^3/\text{g}$, la surface spécifique des micropores représente généralement 95% de la surface spécifique totale d'un charbon actif. Très peu de micropores sont directement accessibles depuis la surface ; les molécules adsorbées dans les micropores transitent depuis la surface externe par les macropores et les mésopores pour accéder aux micropores.

La structure schématique des pores de charbon actif en grains est représentée sur la figure 3.

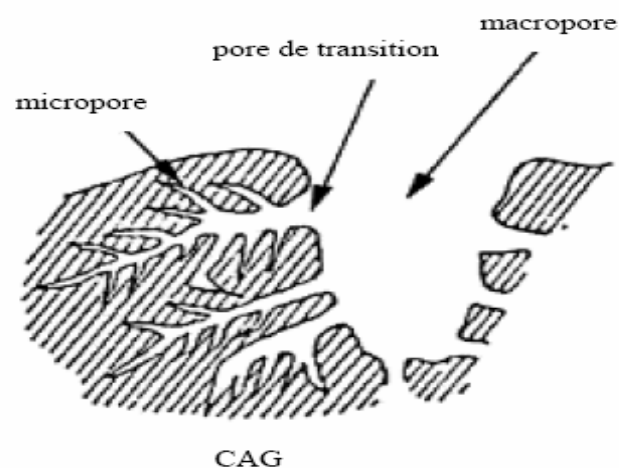


Figure 3 : Structure schématique des pores de Charbon Actif en grains (CAG) [3]

4. Chimie de surface

Les capacités d'adsorption des charbons actifs sont essentiellement déterminées par leurs propriétés texturales et structurales ; elles sont également fortement influencées par les différents groupements chimiques formés à la surface d'un charbon actif lors de l'activation. Les principaux hétéroatomes présents en surface sont l'oxygène et l'hydrogène ainsi que dans une moindre mesure l'azote et le soufre ; les groupements fonctionnels ainsi formés sont extrêmement variés et dépendent du matériau d'origine, du type et du mode d'activation ainsi que des conditions de refroidissement. La plupart des méthodes d'identification et de dosage qui ont été appliqués aux charbons actifs sont inspirés de celles de la chimie organique analytique : utilisation de réactions spécifiques aux groupement chimique, formation de dérivés plus facilement identifiables, utilisation de la potentiométrie pour doser les groupements acides par exemple.

Selon le type et le mode d'activation ainsi que les conditions de refroidissement (en atmosphère inerte ou en présence d'air), le charbon actif

acquiert un caractère acide ou basique. De très nombreux travaux ont été consacrés à la mise en évidence des groupements chimiques de surface des différents carbones (charbons actifs, noirs de carbone, fibres de carbone, etc.). On pourra notamment se référer aux articles de Boehm [4], de Puri [5] et de Cookson [6] ainsi qu'aux monographies de Mattson [7], et de Bansal [8].

4-1. Les groupements acides

Les groupements acides de surface ont été très étudiés. La figure 4 présente les différents groupes fonctionnels contenant de l'oxygène qui peuvent être trouvés en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs.

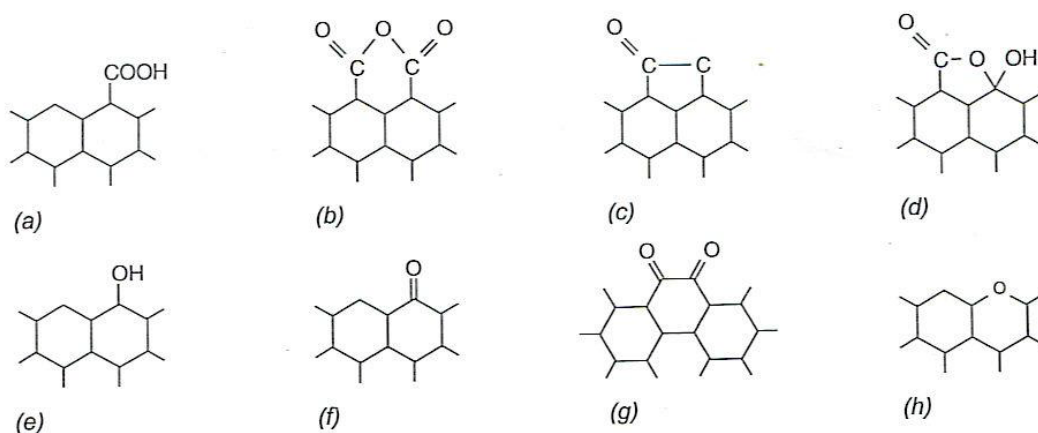


Figure 4 : Groupes fonctionnels contenant de l'oxygène susceptibles d'être présents en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs

Les groupes carboxyliques (a) peuvent donner des anhydrides carboxyliques (b) lorsqu'ils sont adjacents. Au voisinage d'un groupe hydroxyle ou carboxylique, les groupes carbonyles peuvent se condenser en des groupes lactone (c) ou former des lactols (d). La présence d'un seul groupe hydroxyle en bordure d'un feuillet graphitique donne un groupement de type phénol (e). L'existence de groupes carbonyles est très probable, ils peuvent être isolés (f) ou arrangés en une structure de type quinone (g). Enfin, l'oxygène peut également se substituer à un atome de carbone en bordure du feuillet graphitique (h) pour donner une structure de type xanthène ou éther. Les atomes d'oxygène dans de telles positions sont difficilement détectables.

Les groupes (a) à (e) réagissent comme des acides plus ou moins faibles. Leur existence a été mise en évidence par des méthodes chimiques classiques de détection telles que :

- l'estérification avec du méthanol à chaud (catalyse acide).
- la formation de chlorure d'acyle avec le chlorure de thionyle.

- la formation de méthyle esters de groupes carboxyliques et de méthyle éthers de groupes phénols avec le diazométhane, les méthyles esters et les méthyles éthers peuvent être différenciés par leur résistance différente à l'hydrolyse.

Ces études ont été complétées par des essais de neutralisation avec différentes bases sur les charbons actifs avant et après ces différentes réactions chimiques. Les constantes de dissociation des différents groupes fonctionnels présents à la surface des charbons actifs sont différentes de celles des groupes isolés : elles sont modifiées en fonction des autres groupes voisins, de la taille du feuillet graphitique, etc. Les constantes d'acidité des groupes carboxyliques, lactones et phénols diffèrent cependant de plusieurs ordres de grandeur ; ces différents groupes peuvent ainsi être distingués par leur comportement à la neutralisation.

Le premier groupe dont on a supposé l'existence en bordure des cycles polyaromatiques des charbons actifs est un groupe de type acide carboxylique ou polycarboxylique. L'identification des groupes de type acide carboxylique est particulièrement bien documentée. Ces acides, relativement forts puisque ayant un pKa de l'ordre de 4, sont neutralisés avec l'hydrogénocarbonate de sodium. Ils forment, avec les alcools, des groupes esters que l'on peut ensuite hydrolyser ; avec le chlorure de thionyle, ils donnent des chlorures d'acide, etc. L'étude quantitative des groupes acides carboxyliques et surtout polycarboxyliques est cependant délicate du fait de la facilité du réarrangement électronique (mésomérie) qu'offre le cycle aromatique. Cet effet inductif dû à deux groupes carboxyliques adjacents affecte fortement les constantes de dissociation des deux protons. Ceci a des répercussions importantes sur le dosage de ce type de groupe acide puisque les réactions mises en œuvre (acidimétrie par exemple) ne seront jamais complètes. Une partie des groupes polycarboxyliques, dont le pKa est supérieur à 4 du fait de cet effet inductif, ne seront pas neutralisés par l'hydrogénocarbonate de sodium qui est une base trop faible mais par le carbonate de sodium.

Les lactones possèdent une acidité plus faible que les groupes carboxyliques libres. Ceci est clairement mis en évidence avec la phénolphtaléine : en effet, le groupement lactone de la phénolphtaléine peut être ouvert (couleur pourpre) par le carbonate de sodium et non par l'hydrogénocarbonate de sodium. C'est pour cette raison que BOEHM [4,9] préconise l'utilisation de cette base pour estimer la teneur en groupes lactones.

La formation d'un groupe lactol due à la réaction d'un acide carboxylique aromatique avec un groupe carbonyle situé au voisinage est une réaction bien connue ; la présence de structures analogues en bordure des feuillets graphitiques est tout à fait possible. Contrairement aux phénols libres, les lactols donnent en présence de diazométhane des méthyles esters (et non des méthyle éthers) qui peuvent ensuite être saponifiés. La quantité de NaOH nécessaire pour la neutralisation après une méthylation au diazométhane suivie d'une hydrolyse par des acides dilués diminue et devient égale à celle de Na_2CO_3 . Ceci permet d'en déduire que les lactols sont comme les lactones neutralisés par le carbonate de sodium.

Les phénols sont des acides très faibles ; ils sont neutralisés par la soude. Contrairement aux acides carboxyliques, ils peuvent réagir avec le 2,4-dinitrofluorobenzène ou avec le chlorure de p-nitrobenzoyle. Les quantités fixées concordent relativement bien avec la différence de consommation de NaOH et de Na₂CO₃. Les phénols sont donc neutralisés par la soude mais pas par le carbonate de sodium qui possède une basicité plus faible.

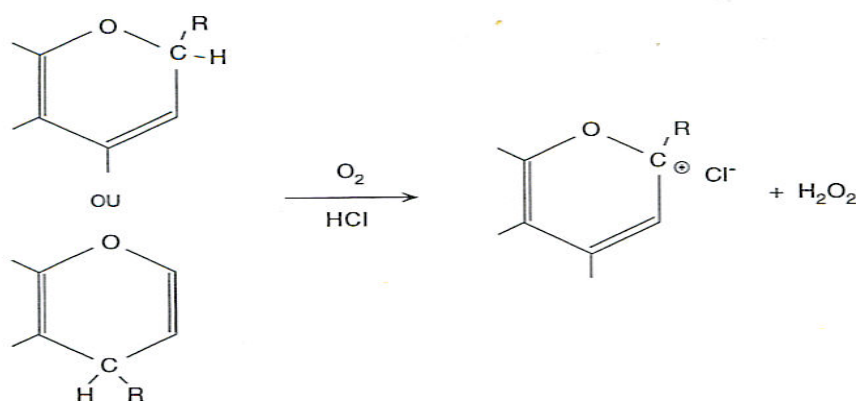
Si l'on utilise une base encore plus forte que la soude, l'éthanoate de sodium dans l'éthanol, on peut mettre en évidence un autre type de groupes de surface. Des quantités équivalentes de Na⁺ et de C₂H₅O⁻ sont fixées sur les carbones au cours de cette réaction : des sels sodiques d'hémiacétal sont formés à partir de groupes carbonyles. Ceci peut être vérifié en utilisant différentes réactions de réduction des groupes carbonyles (réduction avec de l'hydrogène naissant ou avec LiAlH₄ ou avec NaBH₄ ou encore la réduction de CLEMMENSEN qui met en jeu de l'amalgame de zinc et de l'acide chlorhydrique) ; on observe ensuite une diminution de la quantité d'éthanoate de sodium fixée. Deux groupes carbonyles voisins en périphérie des feuillets graphitiques présentent un comportement similaire à une quinone ; quelques réactions chimiques ont permis de mettre en évidence leur existence.

Généralement, les charbons actifs contiennent plus d'oxygène que ce qui est contenu dans les différents groupes fonctionnels détectés ; la présence d'oxygène de type éther difficilement détectable est classiquement avancée mais ceci sans de véritables preuves expérimentales.

4-2. Les groupements basiques

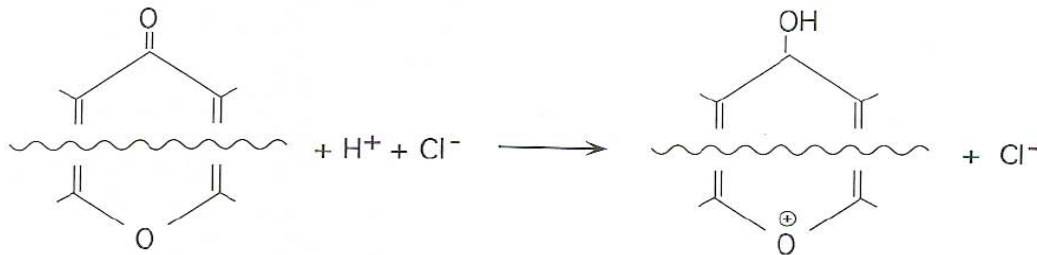
Alors que la connaissance des groupes acides en surface des charbons actifs est relativement satisfaisante, celle des groupes basiques est relativement partielle. Deux types de structures ont été postulées : des groupes de type chromène et des groupes de type pyrone.

L'existence de groupes chromènes a été suggérée par Garten et Weiss [10,11]. Ces auteurs ont remarqué qu'un carbone porté à 1000 °C, puis refroidi sous atmosphère inerte, ne fixe de l'acide chlorhydrique qu'en présence d'oxygène. De plus, lorsque l'on opère en milieu aqueux, il y a formation d'eau oxygénée. Pour rendre compte de ces faits, GARTEN et WEISS ont imaginé la présence de groupes de type chromène.



Cependant, la stoechiométrie de cette réaction n'a jamais été établie. Selon Voll et Boehm [9], la génération de H_2O_2 est plutôt due à une réaction secondaire puisque les quantités de H_2O_2 formées ne représentent au mieux que 10 % de celles des groupes basiques.

Ces mêmes auteurs ont conclu, sur la base de quelques réactions chimiques, que des structures de type γ -pyrone étaient plus probables. Elles résultent de l'association de deux groupes fonctionnels : une fonction carbonyle et une fonction éther.



Dans le cas des charbons actifs et par suite de la très grande facilité de réarrangement électronique, il est évident que les deux groupes fonctionnels ne sont pas nécessairement situés sur un même cycle aromatique, mais sont plutôt dispersés sur des cycles polyaromatiques (figure 5).

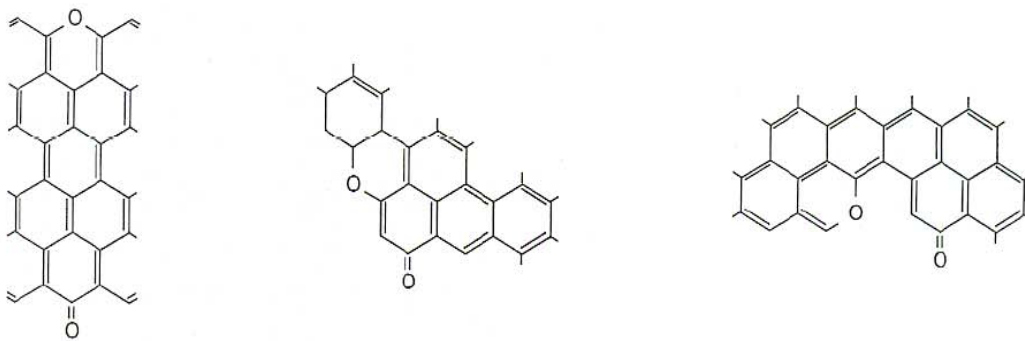


Figure 5 : Structure de type pyrone susceptibles d'être présentes en bordure des feuillets graphitiques des charbons actifs

5. Origine des charbons actifs

Les propriétés d'un charbon actif dépendent du matériau d'origine, de la nature de l'agent d'activation et des conditions du procédé d'activation. Parmi les principaux matériaux utilisés, on cite les polymères [12], la houille [13,14], résidus de pétrochimie [15] et les dérivés lignocellulosique [16].

Les dérivés lignocellulosiques comptent parmi eux les coquilles de noix de coco [17], les noyaux d'abricots [18,19], les noyaux de pêches [20] et les noyaux de dattes [21],...

Plusieurs auteurs [22] ont montré que les noyaux de dattes ont un excellent potentiel comme matériaux de base, pour la préparation de charbons actifs.

6. Précurseur utilisé

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux de dattes (Deglet Nour) provenant de la région wahatte du sud algérien.

Le noyau de datte est une graine de forme allongée et de grosseur variable : son poids moyen oscille autour du gramme. Il représente 7 à 30 % du poids de la datte et est constitué d'un albumen corné, de consistance dure, protégé par une enveloppe cellulosique.

La composition biochimique des noyaux de dattes est variable selon les variétés. Les résultats des analyses effectuées sur Deglet Nour sont résumés au tableau 1 suivant :

Tableau 1 : Composition biochimique des noyaux de dattes (Deglet Nour) [23].

Élément à doser	Valeur en (%)
Eau	15.76
Cellulose	43.92
Sucres totaux	14.06
Protéines	12.71
Sucres réducteurs	6.50
Lipides	5.21
Cendres	1.74
K	0.67
P	0.33
Ca	0.23
Na	0.20
Mg	0.06
Fe, Zn, Cu, Mn	0.26

Comme tout dérivé lignocellulosique, la teneur principale est attribuée à la cellulose qui constitue environ 43.92% de la composition totale. Tandis que le taux de cendre est très faible et ne dépasse pas 1.74 %. Ceci est une caractéristique intéressante de son utilisation pour la préparation des charbons actifs.

7. Préparation des charbons actifs

Elle s'effectue en deux étapes :

- La première consiste en une pyrolyse de la matière à l'abri de l'air de façon à produire un résidu carboné.
- La deuxième est l'activation, réalisée par voie chimique, physique ou combinée.

7-1. Pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils (liquides et gazeux).

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée par le processus d'activation.

Le produit d'une pyrolyse est fortement influencé par la vitesse de chauffage et par la température finale.

Pour des vitesses de chauffage douces on obtient, en général, peu des composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [24]. Le contraire est observé à mesure que la vitesse de chauffage augmente.

La température finale détermine la perte de masse [25] et l'aspect de la surface du charbon. Pour déterminer la température finale idéale, on tient compte des trois paramètres suivants :

1. Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant.
2. La température finale minimale pour des matériaux végétaux est donnée par la température à laquelle se forment les couches polyaromatiques.
3. Le volume du produit présente une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [26].

Pour finir, la carbonisation est un processus durant lequel les matériaux de départ vont être modifiés [25] comme suit :

- Enrichissement du carbone et perte des composés volatils.
- Développement de la porosité interne ou de l'espace, résultant de la perte des matières volatiles.

- Association croisée progressive du matériau enrichi en carbone et de cette manière créer un solide rigide.
- Une tendance vers la graphitisation

7-2. Activation

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les feuillets aromatiques aux agents d'activation.

La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique, appelé Unités Structurales de Base (USB) (figure 6). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon.

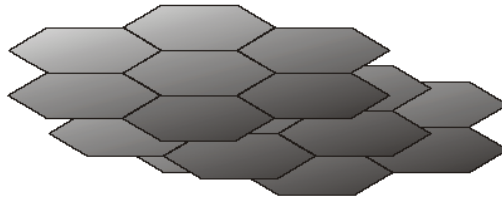


Figure 6 : Modèle de l'USB

Les procédés d'activation généralement utilisés pour la préparation des charbons actifs se répartissent en deux groupes :

- Activation physique ou activation en phase gazeuse
- Activation chimique qui utilise des réactifs solides ou liquides

7-2-1. Activation physique

L'activation physique consiste à carboniser le produit de départ puis à le gazéifier partiellement en atmosphère oxydante. Les agents activants les plus souvent employés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone (utilisé dans notre travail) et l'oxygène. La température est de l'ordre de 900°C. Pendant la gazéification, la porosité du carbone croît et la distribution des pores a tendance à s'élargir [27]. La vitesse de gazéification et la porosité développée dépendent de nombreux paramètres parmi lesquels on peut citer la nature du précurseur et notamment les impuretés minérales présentes, le gaz oxydant utilisé, la température, les pressions partielles du gaz oxydant et des gaz formés, le débit gazeux,...

7-2-2. Activation chimique

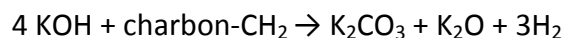
L'activation chimique désigne la carbonisation du précurseur en présence de substances telles que H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH (ces deux derniers adjuvants sont utilisés dans notre travail). Par ce procédé d'activation, la structure du carbone est différente de celle obtenue par carbonisation directe mais ce dernier va contenir des impuretés minérales qui vont pouvoir catalyser ou inhiber la réaction de gazéification. De nombreux travaux ont été réalisés dans le but de suivre le changement de porosité des carbones par la seule étape d'activation chimique : carbonisation en présence des substances précédemment citées puis lavage approprié des carbones ainsi obtenus.

Le rôle des hydroxydes, sur le développement de la porosité des matériaux, a été largement étudié par Addoun [28]. Il résulte de ces travaux que l'imprégnation des charbons de bas rang par l'hydroxyde de potassium conduit à une augmentation importante du volume microporeux du carbone résultant. De plus, un élargissement de la taille des pores est observé simultanément à l'augmentation du volume microporeux, montrant qu'un procédé d'activation intervient durant la pyrolyse de charbons en présence de potasse. Cette hypothèse est appuyée par la formation plus importante de CO_2 et CO durant cette pyrolyse [13].

Les trois réactions principales qui interviennent entre les hydroxydes et le charbon sont les suivantes :

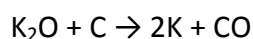
- La formation de carbonate,
- Dégagement de CO_2 ,
- La formation de CO .

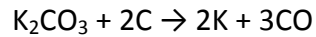
La formation de carbonate joue un rôle primordial dans la gazéification du charbon. Yamashita et Ouchi [29] ont proposé la réaction suivante pour illustrer les interactions entre hydroxydes alcalins et matériaux carbonés :



L'évolution de CO_2 au cours de la pyrolyse peut alors s'expliquer par la réaction du carbonate ainsi formé avec les charbons. Cette réaction conduit également, d'après Mims et Pabst [30] à la formation de complexes alcalins, essentiellement de type phénate, à la surface. Il a été démontré que ces complexes sont des sites actifs pour la gazéification du carbone. De ce fait, la quantité de CO_2 libérée sera une indication du nombre de sites actifs pour la gazéification. Cette quantité étant plus élevée dans le cas de la potasse, les composés du potassium conduisent à un nombre plus important de sites de gazéification que les composés du sodium [13].

Pour l'évolution du monoxyde de carbone observée, Yamashita et Ouchi [31] expliquent ce phénomène par les réactions suivantes :





Cependant, pour qu'il y ait activation pendant la pyrolyse de charbons en présence d'hydroxyde, il faut que les complexes alcalins en surface soient formés, dans le matériau, avant que le réarrangement structural du charbon durant la carbonisation ne soit terminé [32].

Une fois ces complexes présents, ils peuvent agir comme sites de gazéification. De ce fait, plus la quantité de KOH est grande, plus le procédé d'activation est important.

Ce résultat a été vérifié par Kasuh et col [33], sur la carbonisation de sphérules de mésophase en présence de potasse. Ils ont également montré que l'utilisation d'autres composés minéraux conduit au changement de la porosité des sphérules, notamment ZnCl_2 qui peut conduire à une activation importante pour des températures inférieures à 800 °C.

Le rôle du chlorure de zinc à température peu élevée a également pu être mis en évidence sur des lèbres [34].

L'ensemble de ces résultats montre que pour des températures de l'ordre de 600-700°C, le meilleur agent activant est ZnCl_2 . D'après Rodriguez-Reinoso et col [35], une microporosité importante est développée par ce procédé d'activation.

Références bibliographiques

- [1] M.Huttepain, A.Oberlin, Carbon 1990, 28, 103
- [2] M.M.Dubin, Chem.Rev 1960, 60, 235
- [3] Matatov-Meytal, Y. et Sheintuch, M. Catal. Fiber. cloth. Appl Catal:A General.23-116 (2002).
- [4] H.P.Boehm, Carbon 1994, 32, 759-769
- [5] B.R.Puri, Chemistry and Physics of Carbon, Walker P.L. ed ., Marcel Dekker, NewYork, 1970, 6, 191-282
- [6] J.T.Cookson, Carbon adsorption handbook.Cheremisinoff P.N et Ellerbusch F. ed. Ann Arbor Science, Chap. 7,241-279
- [7] J.S.Mattson, H.B.Mark, Surface chemistry and adsorption from solution, Marcel Dekker, New York, 1971, 237
- [8] R.C.Bansal, J.B.Donnet, F.Stoeckli, Active carbon, Marcel Dekker, New York and Basel, 1988, 482
- [9] H.P.Boehm, E.Diehl, W.Heck, R.Sappok, Angew.Chem internat. Edit, 1964, 3, 669-677
- [10] V.A.Garten, D.E.Weiss, Rev. Pure Appl. Chem 1957, 7, 69
- [11] V.A.Garten, D.E.Weiss, Austral. J. Chem 1957, 10, 309
- [12] L.Y. Hsu, T.Teng, Fuel, Proc. Technol. 2000, 64, 155
- [13] P.Hhrburger, A.Addoun, F.Addoun, J.B.Donnet, Fuel 1986, 10, 65 1447
- [14] A.Martinez-Alonso, M.Jamond, M.A.Montes-Moran, J.M.D.Tascon, Microp, Mater 1997, 11,303
- [15] F.Rodriguez-Reinoso, M.Molina-Sabio, Carbon 1992, 7,30,1111
- [16] F.Garcia, A.Alonso, J.Tascon, J.Anal. Pyrol 2002, 63, 283
- [17] H.Asfour, O.Fadali, M.Nassar, El Feundi,J.Chem.Technol.Biotechnol.35A, 1985, 21
- [18] M.Molina-Sabio, F.Rodriguez-Reinoso, F.Cartula, M.J.Selles, Carbon 1995, 33, 1105
- [19] Gergova, S.Eser, Carbon 1996, 34, 879
- [20] C.A.Philip, B.S.Girgis, J.Chem. Technol. Biotechnol 1996 67 248
- [21] A.A.M.Daifullah, B.S.Girgis, J.Chem.Technol.Biotechnol. 1996, 67,248
- [22] F.Banat, S.Al-Asheh, L.Al-Makhadmeh, Process.Biochem 2003, 39, 193
- [23] Z.Merzougui, Thèse de Magister, Univ. de USTHB 1994
- [24] E.Soltes, T.Elder, CRC, press, Boca Roton, Fl,1981
- [25] C.E.Byrne, D.C.Nagle. Carbon 1997, 2, 35, 272
- [26] E.Fernandez, T.A.Centeno, F.Stoeckli, Ads.Sci and Tech. 2001 19, 8, 645
- [27] F.Krahenbuhl, H.F.Stoeckli, A.Addoun, P.Ehrburger , J.B.Donnet, Carbon, 1986, 24, 483
- [28] A.Addoun, Thèse ,Université de Haute Alsace, 1985
- [29] Y.Yamashita, K.Ouchi, Carbon 1982, 20, 41
- [30] C.A.Mims, J.K.Pabst, Fuel 1983, 62, 176
- [31] Y.Yamashita, K.Ouchi, Carbon, 1982, 20, 47
- [32] H. Marsh, D.S.Yan, T.M.O'Grady, A.Wennerberg, Carbon, 1984, 22, 603
- [33] T.Kasuh, D.A.Scott, M.Mori, 18th International Carbon Conference, University of Newcastle, Angleterre, 1988, 46

[34] R.Nacco, E. Aquaronne, Carbon 1978, 16, 31

[35] J.Lopez-Gonzalez, F.Martinez-Vilchez, F.Rodriguez-Reinoso, Carbon, 1980, 18, 413

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

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

1. Introduction

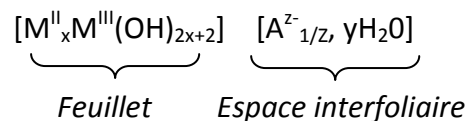
Les hydroxydes double lamellaires (HDLs) sont des matériaux composés de feuillets empilés selon une structure de type brucite $(X(OH)_2)$, dans laquelle les cations divalents sont placés au centre d'octaèdres d'ions hydroxyle OH^- . Le remplacement partiel des cations divalents par des cations trivalents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

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

Les phases HDLs sont moins répandues dans la nature que les argiles cationiques. On retrouve toutefois régulièrement la phase HDLs à base de fer ferreux et fer ferrique, « les rouilles vertes », dans certains sols hydromorphes [1]. Contrairement aux argiles cationiques, les HDLs sont très facilement synthétisables en laboratoire et leurs propriétés les rendent très intéressantes pour un certain nombre d'activités : en catalyse [2-6], elles sont calcinées à haute température pour donner des oxydes mixtes de type $M^{II}M^{III}_2O_4$ et des oxydes simples $M^{II}O$ [7], qui sont des composés de haute réactivité. Les phases HDLs peuvent être utilisées comme échangeurs anioniques en raison de leurs capacités d'échange importantes (pouvant varier respectivement de 153 à 355 meq/100g pour des charges de 2 à 6) [8] et sont utilisées en traitement des eaux [9], en pharmacie [10,11] ou encore en biochimie [12].

2. Structure des hydroxydes doubles lamellaires

On distingue dans les phases HDL deux « entités » interdépendantes : le feuillet chargé et l'espace interfoliaire. On retrouve ces deux entités dans la formule structurale générale de ces minéraux :



Où M^{II} et M^{III} désignent respectivement les cations divalents et trivalents du feuillet et A^{Z-} l'anion interfoliaire hydraté par y molécules d'eau (figure 1).

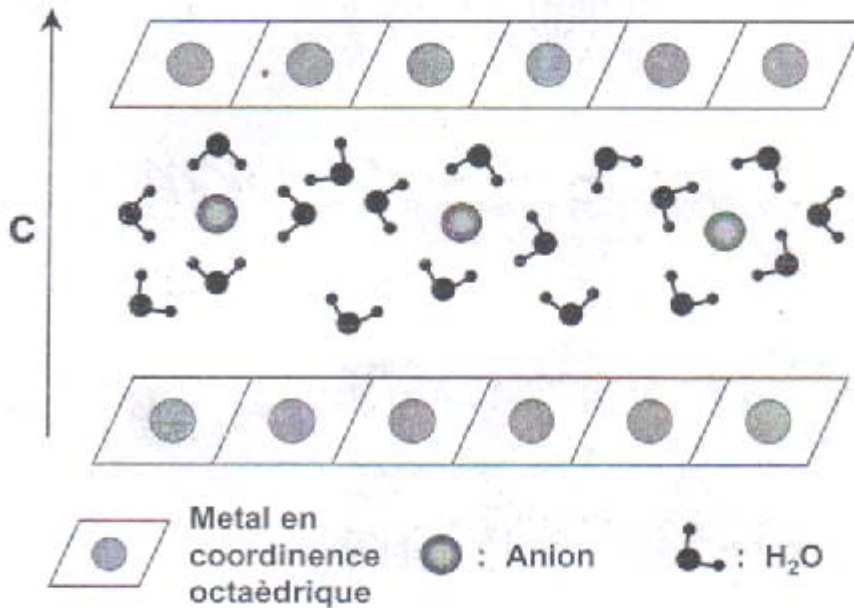


Figure 1 : Schéma de la structure théorique d'une phase HDL.

2-1. Le feuillet

La structure générale de ces minéraux est celle de la brucite $Mg(OH)_2$, c'est-à-dire un empilement de feuillets formés par l'assemblage plan d'octaèdres de métaux divalents, liés par une arête. La cohésion de l'empilement des feuillets est assurée par des interactions de type Van der Waals. Deux systèmes cristallins distincts sont possibles pour l'empilement : hexagonal (noté 2H pour deux fois la distance d) ou rhomboédrique (noté 3R pour trois fois la distance d) [13]. Dans le feuillet des HDLs, le cation divalent est substitué par endroits par des cations trivalents, ce qui induit la charge structurale positive. Des valeurs calculées dans le cas de phases HDLs Zn_2-Al , Zn_2-Cr et Mg_3-AL [14] font état de densités de l'ordre 0.33, 0.32 et 0.25 charges par mètre carré respectivement, ce qui est à peu près équivalent aux valeurs trouvées dans des micas et bien supérieur aux valeurs caractéristiques des smectites. Le paramètre de maille a décroît linéairement quand le rapport M^{II}/M^{III} diminue [15,16], tandis que le paramètre c dépend essentiellement des propriétés de l'espace interfoliaire (nature et taille de l'anion, degré d'hydratation, etc.).

D'une manière générale, il n'y avait, jusqu'à une période récente, peu ou pas de preuves expérimentales que l'arrangement des atomes divalents et trivalents présentait un ordre cationique dans les feuillets des phases HDLs naturelles. Seuls quelques cas isolés présentent un arrangement particulier des cations dans le feuillet : les composés de la famille des hydrocalumites (HDL à base de calcium et d'aluminium) ou encore le composé de formule $[LiAl_2(OH)_6][Cl, nH_2O]$, qui est assimilé à une phase HDL dont le sens ou la charge du feuillet est dû à la présence du cation Li^+ dans une structure de type gibbiste $Al(OH)_3$ [17,18]. Plusieurs auteurs pensaient pourtant que les cations métalliques présentaient un arrangement régulier dans les feuillets [15,19]. Plusieurs répartitions possibles des cations dans le feuillet, en fonction du rapport M^{II}/M^{III} ont donc été proposées (figure 2).

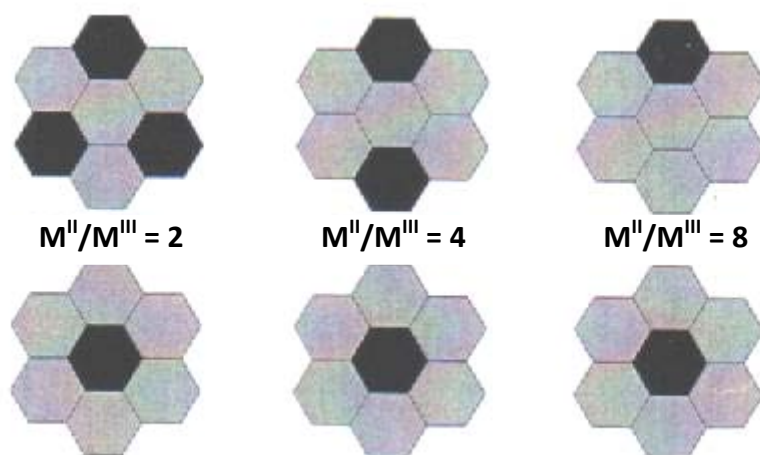


Figure 2 : Environnement des cations métalliques dans un feuillet de phase HDL dans le plan 001 pour différents rapports M^{II}/M^{III} .
En haut : du point de vue de M^{II} . **En bas** : de point de vue de M^{III} . **En gris** : M^{II} , **en noir** : M^{III} .
 (d'après Brindley & kikkawa 1977 et Hofmeister 1992) [15,19].

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

2-2. L'espace interfoliaire

La charge structurale des feuillets est compensée par des anions situés dans l'espace interfoliaire et entourés de molécules d'eau. Dans les phases HDLs de type $M^{II}-M^{III}-A^{-}$, les anions « sphériques » (typiquement les halogènes) sont positionnés entre les deux OH de la maille élémentaire [20]. Les oxoanions sont plutôt positionnés à l'aplomb des atomes de métaux trivalents, comme par exemple dans le cas de la rouille verte sulfatée $[Fe_2^{II}Fe^{III}(OH)_6]^+ [1/2SO_4, 4H_2O]^-$ [21]. Des études en RMN du proton, du ^{13}C et du ^{77}Se [22] montrent que les oxoanions de type SO_4^{2-} , NO_3^- ou CO_3^{2-} tendent à se placer de telle sorte que leur axe de symétrie principal soit parallèle à l'axe c de l'empilement des feuillets, bien que pour l'anion sulfate, il y ait un doute entre la position C_3 parallèle à c ou C_2 parallèle à c [22]. L'hypothèse où seulement deux oxygènes du tétraèdre sulfate seraient en contact avec le feuillet est envisageable, mais beaucoup moins probable, car dans ce cas, la symétrie rhomboédrique de l'empilement serait détruite [23]. De plus, les anions tétraédriques comme les sulfates devraient avoir tendance à s'organiser de telle sorte que les atomes d'oxygène du tétraèdre s'engagent dans un maximum de liaisons hydrogène avec le feuillet.

La répartition des anions semble être basée sur des critères géométriques et sur l'optimisation des liaisons hydrogènes avec le feuillet plutôt que sur le principe d'interactions maximales entre les feuillets [24]. Si la charge du feuillet va influencer la quantité d'anions présents dans l'espace interfoliaire, la nature et le nombre des anions va

jouer un rôle prépondérant sur les qualités des phases HDLs, que ce soit en jouant sur la nature de l'empilement des feuillets (où le rôle des anions n'est pas encore totalement compris), en termes de capacité d'échange ou lors de la calcination des feuillets [25]. La cristallinité de l'empilement des feuillets HDL semble très optimale en présence de l'anion CO_3^{2-} [24], probablement à cause de sa grande affinité pour les phases HDLs [8]. La forme des isothermes d'échanges ioniques varie avec les anions, qui montrent plus ou moins d'affinité pour les HDLs, selon leur charge ou leur diamètre [8]. Les propriétés chimiques des ions dans l'espace interfoliaire vont gouverner directement les phénomènes d'hydratation et de gonflement [26], comme dans le cas des argiles cationique ou des silices lamellaires.

3. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires

Les premières synthèses de phases HDLs remontent aux années 30 [27,28]. Les méthodes de synthèse sont multiples et ont été développées essentiellement pour le domaine de la catalyse, où ces minéraux sont très utilisés. Les procédures de synthèse sont en général assez simples et ne nécessitent pas d'appareillages lourds, d'où un coup de revient moindre. Les conditions de synthèse permettent de fixer les paramètres structuraux des feuillets : charge et composition dépendent directement de la composition de la solution de sels métalliques utilisée [16].

La composition des HDLs de synthèse peut varier énormément d'une étude à une autre, puisqu'une grande variété de cations divalents (Mg^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Zn^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , ...) et trivalents (Al^{3+} , Fe^{3+} , Cr^{3+} , Ga^{3+} , ...) peuvent être utilisés, dans la mesure où les rayons ioniques des uns et des autres ne sont pas trop éloignés de celui du cation Mg^{2+} [29-34]. Seul le cuivre Cu^{2+} pose problème parmi les cations divalents « classiques » en raison du fort effet Jahn-Teller lié à la structure électronique de ce cation, qui déforme les octaèdres $\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ de manière trop importante pour que ceux-ci puissent être intégrés seuls de façon correcte dans la structure plane du feuillet : il leur faut un « partenaire », Zn par exemple [35]. Les phases HDLs à base de cuivre présentent donc des défauts structuraux dans le feuillet, mais sont néanmoins synthétisables.

La synthèse se fait en général à partir d'un sel, un chlorure par exemple, dont l'anion se retrouve en général dans l'espace interfoliaire des minéraux formés. La structure des phases HDLs et leurs capacités d'échange autorisent l'introduction d'une grande variété d'anions (CO_3^{2-} , NO_3^- , F^- , SO_4^{2-} , Cl^-) [8,36] et de composés (ADN) [12], ibuprofène, enzymes [11], dans l'espace interfoliaire, ce qui multiplie encore les possibilités de composition chimique. Ces échanges se font en général simplement en redispersant une suspension colloïdale de HDL dans une solution d'un sel (NaF , Na_2SO_4 , etc...) de concentration suffisante pour que l'échange soit favorable aux anions de la solution dispersante. L'intercalation de composés organiques à longue chaîne ou de gros polyanions de type décavanadates nécessite toutefois des étapes intermédiaires pour ouvrir au maximum l'espace interfoliaire. Par exemple, l'intercalation d'anions de type polyoxométalates a nécessité l'intercalation préalable de certains acides [37] ou sels [38] organiques dans l'espace interfoliaire des HDLs pour faciliter l'échange. Les HDLs présentent donc une grande variété de polytypes qui ont donné lieu à une littérature abondante.

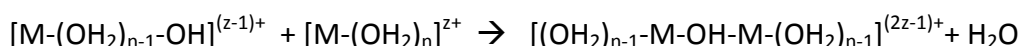
Si l'identification de la structure générale des phases HDLs remonte au début des années 70 [13], les premières synthèses de ces minéraux datent elles du milieu des années trente [27,28]. Elles ont été effectuées à base de solutions de sels dilués dont la réaction avec une base donnait lieu à un précipité. Depuis, un certain nombre de méthodes ont été mises au point. On peut citer la synthèse par co-précipitation à pH constant, par titration, par hydrolyse induite, par la méthode « sel + oxyde », par ajout brutal etc, ... [2]. Les méthodes les plus courantes sont la méthode coprécipitation à pH constant et celle par titration. Dans notre travail c'est la méthode coprécipitation à pH constant utilisée ici pour suivre la synthèse des phases HDLs. Dans la majorité des cas, le phénomène principal de ces méthodes de synthèse est la condensation de cations métalliques, conduisant à la formation de feuillet plans.

3-1. Les mécanismes

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



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



La liaison entre les deux cations est appelée pont « hydroxo » et la réaction est appelée réaction d'olation. La réaction de condensation peut se limiter à la formation d'oligomères ou se poursuivre jusqu'à la précipitation du solide [39]. Cette précipitation se produit quand le taux d'hydrolyse $[\text{OH}^-] / [\text{M}^{z+}]$ est égal à 2 pour un atome divalent ou égal à 3 pour un atome trivalent. Dans le cas des phases HDLs, la précipitation se produit quand

$$[\text{OH}^-] / [\text{M}^{2+} + \text{M}^{3+}] = 2 \quad [40].$$

3-2. Méthode de synthèse par co-précipitation à pH constant

C'est la méthode la plus utilisée pour préparer un 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 [41].

La précipitation doit se faire sous atmosphère exempte de CO_2 , afin d'éviter la formation préférentielle d'une phase contenant des ions carbonate intercalés. Cependant, certains HDLs ne peuvent être obtenus par coprécipitation ; cela est dû notamment à la complexation des anions par les métaux présents dans la solution [42]. La préparation se fait alors par d'autres voies, telles que par titration, par hydrolyse induite...ect

Références bibliographiques

- [1] M.Abdelmoula, F.Trolard, G.Bourier, J-M.R.Génin, *Hyperfine Interactions*. **1998**, 112, 235-238.
- [2] F.Cavani, F.Trifiro, A.Vaccari, *Catal. Today*. **1991**, 11, 173-301.
- [3] O.Clause, B.Rebours, E.Merlen, F.Trefiro, V.Vaccari, *Journal of Catalysis*. **1992**, 133, 231-246.
- [4] W.Kagunya, Z.Hassan, W.Jones, *Inorg. Chem*. **1996**, 35, 5970-5974.
- [5] D.Tichit, M.Hassane Louty, A.Guida, B.Huong Chiche, F.Figueras, A.Auroux, D.Bartalini, E.Garrone, *Journal of Catalysis*. **1995**, 151, 50-59.
- [6] S.K.Yun, T.J.Pinnavaia, *Chem. Mater*. **1995**, 7, 348-354.
- [7] M.Gazzano, W.Kagunya, D.Matteuzzi, A.Vaccari, *J. Phys. Chem*. **1997**, 101, 4514-4519.
- [8] S.Miyata, *Clays and Clay Miner*. **1983**, 31, 305-311.
- [9] M.A.Ulibarri, I.Pavlovic, C.Barriga, M.C.Hermosin, J.Cornejo, *Appl. Clay Sci*. **2001**, 18, 17-27.
- [10] V.Ambrogi, G.Fardella, G.Grandolini, L.Perioli, *International Journal of Pharmaceutics*. **2001**, 220, 23-32.
- [11] L.Ren, J.He, S.Zhang, D.G.Evans, X.Duan, *Journal of Molecular Catalysis B:Enzymatic*. **2002**, 18, 3-11.
- [12] S-Y.Kwak, Y-J.Jeong, J-S.Park, J-H.Choy, *Solid State Ionics*. **2002**, 151,229-234.
- [13] V.F.Allman, *Chimia*, **1970**, 24, 99-108.
- [14] M.Meyn, K.Beneke, G.Lagaly, *Inorg.Chem*. **1990**, 29, 5201-5207.
- [15] G.W.Brindley, S.Kikkawa, *American Mineralogist*, **1979**, 64, 836-843.
- [16] S.Miyata, *Clays and Clay Miner*. **1975**, 23, 369-375.
- [17] C.J.Serna, J.L.White, *Clays and Clay Miner*. **1977**, 25, 384-391.
- [18] C.J.Serna, J.L.Rendon, J.E.Iglesias, *Clays and Clay Miner*. **1982**, 30,180-184.
- [19] W.Hofmeister, H.V.Platen, *Cryst. Rew*. **1992**, 3, 3-29.
- [20] H.Roussel, V.Briois, E.Elkaïm, A.De Roy, J.P.Besse, J.P.Jolivet, *J. Phys. Chem. B*. **2000**, 104, 5915-5923.
- [21] L.Simon, M.François, P.Refait, G.Renaudin, M.Lelaurain, J-M.R.Génin, *Solid State Science*, **2003**, 5, 327-334.
- [22] X.Hou, R.j.Kirkpatrick, *Chem. Mater*. **2000**, 12, 1890-1897.
- [23] D.L.Bish, *Bull Miner*. **1980**, 103, 170-175.
- [24] M.Vucelic, W.Jones, G.G.Moggridge, *Clays and Clay Miner*. **1997**, 45, 803-813.
- [25] V.Constantino, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem*. 1995, 34, 883-892.
- [26] X.Hou, D.L.Bish, S-L.Wang, C.T.Johnson, R.J.Kirkpatrick, *American Mineralogist*. **2003**, 88, 167-179.
- [27] N.Feitknech, G. Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **1935**, 18, 555-569.
- [28] N.Feitknech, G.Fischer, *Helv. Chim. Acta*, **1942**, 25, 555-569.
- [29] M.A.Aramendia, V.Borau, C. Jimenez, J.M.Marinas, J.M.Luque, J.R.Ruiz, F.J.Urbano, *Materials Letters*, **2000**, 43, 118-121.
- [30] M.A.Aramendia, V. Borau, C.Jimenez, J.M. Marinas, J.R.Ruiz, F.J.Urbano, *Journal of Solid State Chemistry*, **2002**, 168, 156-161.
- [31] C.Forano, A.de Roy, C.Depège, M.Khalidi, *Symposium on Synthesis of Zeolites, Layered Compounds and Other Microporous Solids, 209th National Meeting, American Chemical Society, Anaheim, CA, April 2-7 1995*. **1995**, 317-319.

- [32] T.Itoh, N.Ohta, T.Shichi, T.Yui, K.Takagi, *Langmuir*, **2003**, 19, 9120-9126.
- [33] V.Prévoit, C.Forano, J.P.Besse, *Appl. Clay Sci.* **2001**, 18, 3-15.
- [34] R.Xu, H.C.Zeng, *Chem. Mater.*, **2001**, 13, 297-303.
- [35] H.Rossel, Ordre Cationique dans es hydroxydes doubles lamellaires et étude de la formation de la phase [Zn-Cr-Cl]. Thèse, Université Blaise Pascal, **1999**.
- [36] S.Miyata, A.Okada, *Clays and Clay Miner.* **1977**, 25, 14-18.
- [37] E.D.Dimotakis, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1990**, 29, 2393-2394.
- [38] S.K.Yun, T.J.Pinnavaia, *Inorg. Chem.* **1996**, 35, 6853-6860.
- [39] J.P.Jolivet. *De la solution à l'oxyde. Condensation des cations en solution aqueuse. Chimie de surface des oxydes*. Savoirs Actuels InterEdition, CNRS Edition : Paris, **1994**.
- [40] J.W.Boclair, P.S.Bratermann, *Chem. Mater.* **1998**, 10, 2050-2052.
- [41] A.De Roy, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1998**, 311,173.
- [42] B. I. Intorre and A. E. Martell, *J. Am. Chem. Soc.*, **1960**, 82, 358.

CHAPITRE III : Généralités sur l'adsorption

CHAPITRE III : Généralités sur l'adsorption

1. Définition de l'adsorption

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

2. Différents type d'adsorption

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

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

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

2-1. Adsorption physique

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

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

une réversibilité rapide : non seulement le fluide est adsorbé rapidement par le solide, mais il est désorbé aisément [6].

2-2. Adsorption chimique

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

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

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

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

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

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

2-3. Adsorption statique

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

La quantité adsorbée est déterminée par la relation suivante :

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

Où :

- Q_a : quantité adsorbée en mg/g ou mol/g,
- C_o: Concentration initiale de l'adsorbat
- C_e : Concentration de l'adsorbat à l'équilibre.
- m: masse de l'adsorbant en gramme
- V : volume prélevé de la solution en litre

2-4. Adsorption dynamique

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

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

3. Etat des couches adsorbées

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

L'adsorption dite en phase liquide n'est utilisable sur le plan pratique que dans le cas des mélanges où apparaît un phénomène d'adsorption préférentielle. L'adsorption des mélanges liquides est proche de l'adsorption des mélanges gazeux. La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou vapeurs par les solides.

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

3-1. Nature de l'adsorbat

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

Les propriétés physiques de l'adsorbat telles que le point d'ébullition et la taille des molécules peuvent aussi, influencer la sélectivité des molécules adsorbées. Cette dernière augmente progressivement avec l'augmentation de la longueur de la chaîne hydrocarbonée donc avec la valeur du point d'ébullition.

3-2. Nature de l'adsorbant

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

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

3-3. Nature du solvant

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

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

3-4. La concentration

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

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

3-5. Les facteurs physiques

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

4. Les isothermes d'adsorption en milieu aqueux

4-1. Définition

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

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

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

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

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

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

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

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

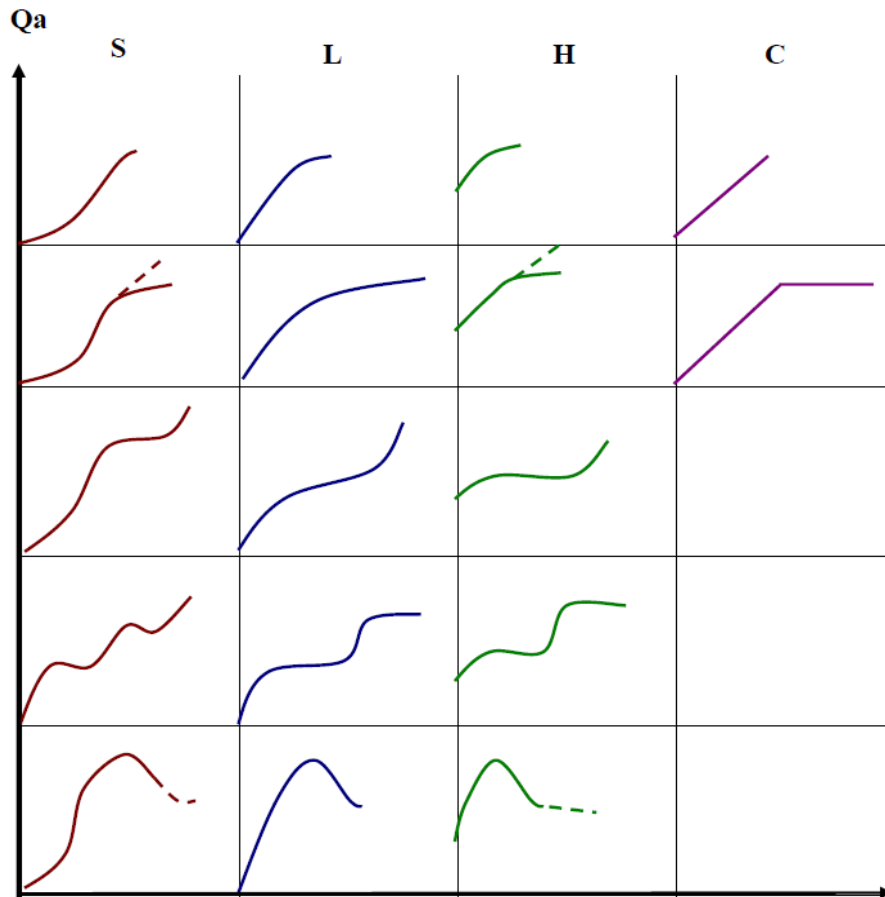


Figure 1 : Classification des isothermes d'adsorption d'après H. Giles [11].

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

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

4-3-1. Modèle de Langmuir [12].

L'équation de Langmuir est exprimée par :

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

Où :

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

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

X : quantité d'adsorbat

m : masse d'adsorbant

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

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre

La formule linéaire de l'équation de Langmuir est :

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

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

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

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

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

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

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

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

$$Q_a = bQ_0C_e \quad (5)$$

4-3-2. Modèle de Freundlich [15]

L'équation de Freundlich peut être exprimée par :

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

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

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

La forme linéaire de cette équation est :

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

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

5. Equilibre d'adsorption gaz solide

5-1. Les volumétries d'adsorption de gaz

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

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

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

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

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

diamètre cinétique de l'adsorbat. La pression d'équilibre de la condensation du gaz est fonction de l'adsorbat, de la taille et de la forme des pores. Une isotherme d'adsorption-désorption expérimentale peut se décomposer en trois domaines de pression relative (figure 2) :

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

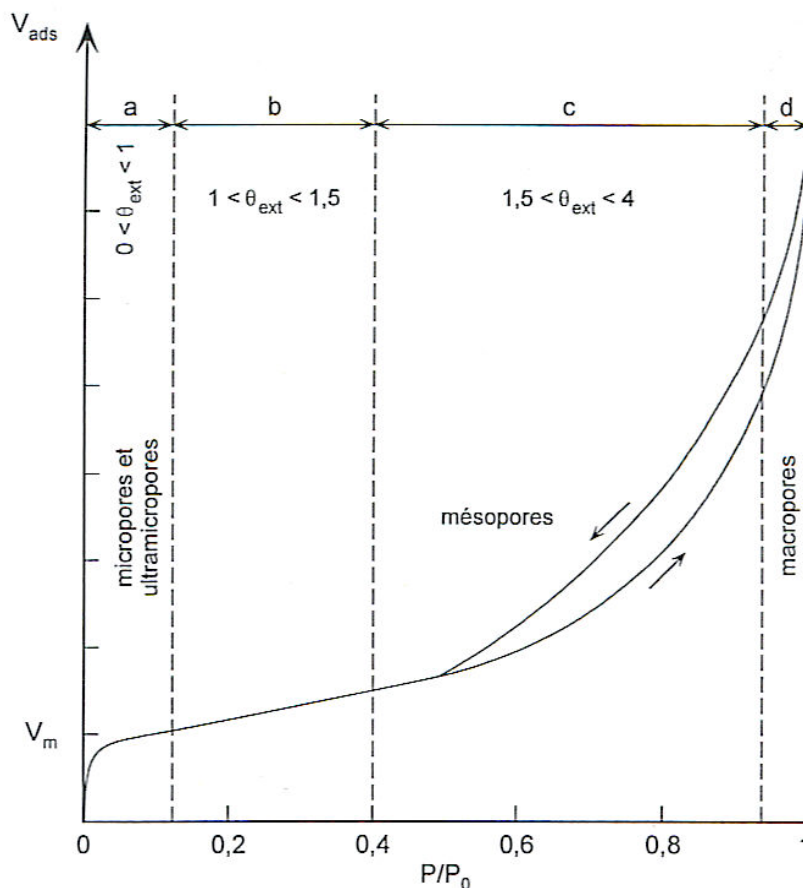


Figure 2 : Présentation d'une isotherme d'adsorption-désorption

Dans cette étude, deux adsorbats ont été utilisés pour déterminer les isothermes d'adsorption et caractériser les propriétés texturales et énergétiques des charbons actifs :

- l'azote à 77 K
- le CO₂ à 273 K

5-1-2. Surface spécifique

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

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

Les hypothèses de base de cette théorie sont :

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

Cependant, même pour des adsorbants et adsorbats éloignés de ce modèle simple (surface hétérogène, champ de surface influençant le dépôt d'une deuxième couche, etc...), on obtient des résultats cohérents sur un certain domaine de pression relative (généralement : 0,05 < P/P₀ < 0,25). L'isotherme d'adsorption est décrite par l'équation :

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

Où :

V_a : Volume adsorbé à la pression relative P/P_0

V_m : Volume adsorbé à la monocouche

P : Pression d'équilibre d'adsorption

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

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

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

E_1 : Energie molaire d'adsorption de la première couche

E_L : Energie molaire de liquéfaction

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

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

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

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

5-1-3. Volume des micropores

Il est maintenant bien établi que les micropores étroits < 2 nm sont remplis par un procédé d'adsorption primaire mettant en jeu les interactions adsorbant-adsorbat [22], Dubinin [23], Spencer et Bond [24] ont montré que l'application de l'équation BET aux isothermes d'adsorption de gaz sur des corps microporeux est très contestable car, dans ce cas, l'adsorbat remplit, d'abord en volume, les micropores de ces solides avant même la formation d'une monocouche complète. C'est pourquoi, Marsh et Siemieniewska [25] préconisent, pour évaluer les paramètres microporeux de différents carbones, l'utilisation de l'équation de Dubinin [23] pour l'interprétation des isothermes d'adsorption du dioxyde de carbone à température ambiante.

L'équation de Dubinin [23], dérivant de la théorie dite du potentiel, due à Polany [26], s'écrit sous la forme:

$$\text{Log } W = \text{Log } W_0 - (BT^2/\beta^2) \cdot (\text{Log } P_0/P)^2 \quad (10)$$

Où :

W : Volume de gaz à l'état adsorbé par gramme d'adsorbant sous la pression relative p/p_0 et à la température T .

W_0 : Volume maximal des micropores de l'adsorbant accessible à la phase adsorbée.

β : Coefficient d'affinité de l'adsorbat.

B : Constante structurale de l'adsorbant.

P_0 : Pression de vapeur de l'adsorbat à la température T .

L'équation (10) peut aussi s'écrire sous la forme :

$$\text{Log } W = \text{Log } W_0 - D \cdot (\text{RT} \cdot \text{Log} P_0/P)^2 \quad (11)$$

$$D = B / \beta^2 R^2 \quad (12)$$

Où

R: Constante des gaz parfaits.

La relation liant le volume W (cm^3/g), de l'adsorbat en phase adsorbée, au volume V (cm^3/g) (T.P.N) de l'adsorbat en phase gazeuse est :

$$W = V \cdot M / 22.4 \cdot 10^3 \cdot d \quad (13)$$

Où

M: masse molaire de l'adsorbat.

d: masse volumique de l'adsorbat en phase adsorbée à la température T.

Le volume W_0 est sensiblement égal au volume V_m d'une monocouche de gaz adsorbé, calculé par l'équation BET [16] pour les solides microporeux ne présentant pas de phénomène de condensation capillaire. Marsh [27] a montré que le dioxyde de carbone est un adsorbat bien particulier avec lequel il serait possible de déterminer, non pas le volume, mais l'aire de la surface des micropores. Plus récemment, Tomkov et coll [28] ont souligné le caractère spécifique du dioxyde de carbone; en effet, celui-ci, à l'inverse du dioxyde de soufre et de l'azote, s'adsorbe en couche mono moléculaire sur les parois des micropores. Les résultats de l'adsorption de CO_2 peuvent donc être évalués en termes d'aire de surface du carbone.

La relation liant la surface spécifique des micropores, S_{CO_2} (m^2/g), à leur volume W_0 (cm^3/g) peut donc s'écrire:

$$S_{\text{CO}_2} = \frac{W_0 d}{M} \cdot N \cdot \sigma \quad (14)$$

Où

σ : L'aire d'encombrement superficiel d'une molécule de CO_2

N: nombre d'Avogadro.

Pour des températures très proches de la température critique, 31°C , la plupart des auteurs [23,28,29, 30] attribuent à la masse volumique, d , du dioxyde de carbone en phase adsorbée, la valeur $1.038 \text{ cm}^3/\text{g}$, à son aire d'encombrement superficiel $\sigma=0.18 \text{ nm}^2$, et à sa pression de vapeur $P_0= 34.4 \text{ atm}$.

Ce sont ces constantes physiques que nous avons utilisées pour les calculs des paramètres microporeux à partir des isothermes à 0°C .

La représentation graphique de $\text{Log } W$ en fonction de $(RT \text{ Log} P_0/P)^2$, équation (4), doit, par conséquent, donner une droite de pente D et d'ordonnée à l'origine $\text{Log } W_0$. On peut donc déduire aisément le volume microporeux, W_0 , et la surface spécifique, S_{CO_2} , équivalente.

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

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

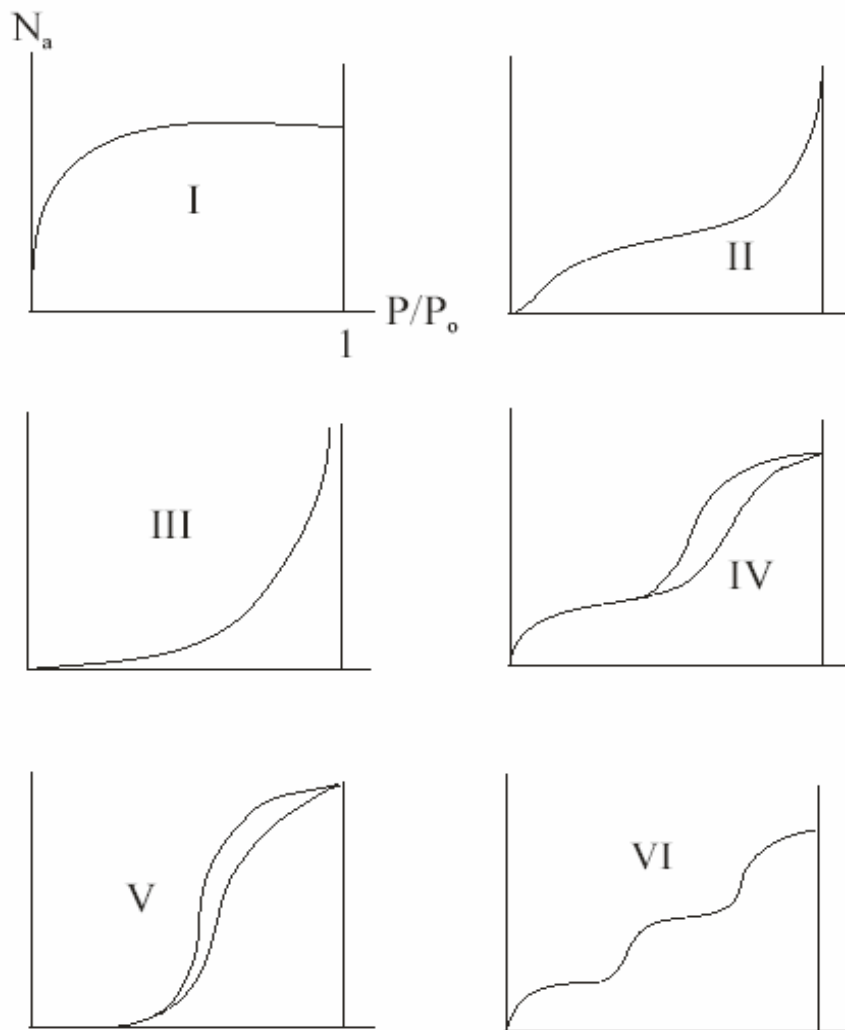


Figure 3 : Classification des isothermes selon Brunauer et al [16].

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [31].

5-2.1. Isotherme de type I

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

5-2.2. Isotherme de type II

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

5-2.3. Isotherme de type III

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

5-2.4. Isotherme de type IV

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

5-2.5. Isotherme de type V

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

5-2.6. Isotherme de type VI

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

$$Q_a = f(p) (T, \text{gaz, solide}) \quad (15)$$

6. Cinétique d'adsorption

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

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

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

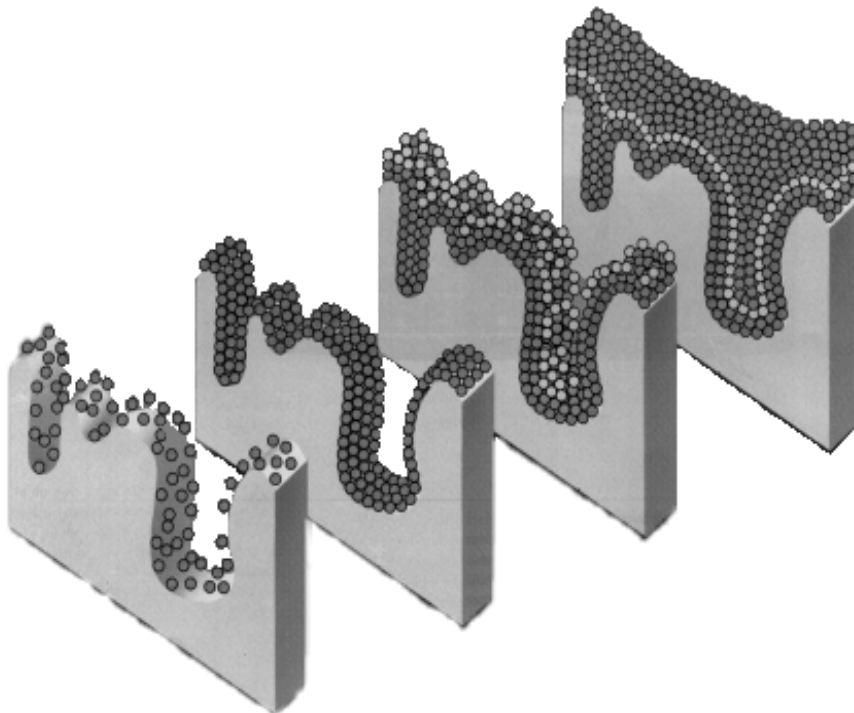


Figure 3 : Mécanisme d'adsorption d'un liquide sur un solide poreux.

Références bibliographiques

- [1] A. Clark, "The theory of adsorption and catalysis", Academic Press Inc, 1970E.
Alison Flood, "The solid –gas Interface", Marcel Dekker Inc, New York, 1967, 1.
- [2] C. E. Chitour, physico-chimie des surfaces et interfaces gaz solides, O. P. U,
Alger, 1981.
- [3] D. M. Young, A. D. Growell, Physical adsorption of gases, Butterwoths, 1960.
- [4] S. Ross, J. P. Olivier, On physical adsorption, Interscience Pub, Ohn Wiley,
1964.
- [5] AM Warhurst, GD Fowler, GL McConnachie, SJT Pollard, Carbon. 1997, 35
(8), 1039.
- [6] A. V. Kiselev, Solid/Gas Interface. "Proceedings of the second International
Congress of Surface Activity". Tome 2, 1957, 179.
- [7] G McKay. "Use of Adsorbents for the Removal of Pollutants from
Wastewaters". Industrial Pollutants. CRPress 1996.
- [8] F. M. Fowkes, M. A. Mostafa, IEC Prod R&D, 1978, 17, 3.
- [9] K. L. Mittal, "Adsorption at Interfaces", ACS Symposium series 8, 1968, pp. 96.
- [10] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, J. C. Gonzalez, Letters to the editor I
Carbon, 2001, 36, 771.
- [11] O. H. Giles. A. P. D'Silva, A. Easton, General treatment and classification of
the solute adsorption isotherm (1), J. Colloid inters Sci., 1974, 147, 755.
- [12] I. Langmuir, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403.
- [13] D.G. Kinniburgh, Environ. Sci. Technol. 20 (1986) 895– 904 .
- [14] EPA, Technical Resource Document, Batch-Type Procedures for Estimating
Soil Adsorption of Chemicals, Environmental Protection Agency, Washington,
DC, USA, 1992.
- [15] H. Freundlich, Kapillarchemie: eine Darstellung der Chemie der Kolloide und
Verwandter Gebiete, Leipzig, Akademische Verlagsgesellschaft, 1909, 591 p.
- [16] S.Brunauer, P.H.Emmett, E.Teller, J.Amer.Chem.Soc, 1938, 60, 309
- [17] R.A.Beebe, Hundbuch der Katalyse, Springer, Vienna, Austria 1943, 4, 473
- [18] F.Ashworth, Advances in electronic, Academic Press, New York 1951, 3,1
- [19] J.Rouquerol, S.Bordère, F.Rouquerol, Thermochemica Acta, 1992, 203, 201
- [20] L.Michot, M.François, J.M.Cases, 1990, Langmuir, 1990, 6, 678
- [21] F.Villieras, J.M.Cases, M.François, L;Michot, F.Thomas, Langmuir, 1992, 8, 1789-
1795
- [22] H .Marsh , Carbon 1987, 25, 49
- [23] M.M.Dubinin, Characterization of porous solids, Ed.S.J.Gregg, London 1979
- [24] D.H.T.Spncer, R.L.Bond, advon.Chem.ser. Cool.Sci, 1966, 55, 724
- [25] H.Marsh, T.Siemieniewska, Fuel, London, 1967, 44, 335
- [26] D.M.Young, A.D.Crowel, Physical adsorption of gases butterworth London, 1962
- [27] H.Marsh, Fuel, 1965, 44, 253
- [28] K.Towkow, T.Siemieniewska, B.Baldyga, J.Chim. Phys,1974, 71, 1062
- [29] T.G.Lamond, H.Marsh, Carbon, 1964, 1, 281
- [30] F.A.P.Maggs, Res, Corresp, 1953, 6, 138.
- [31] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». Military
Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).

CHAPITRE IV : Pollution par composés organiques et inorganiques

CHAPITRE IV : Pollution par composés organiques et inorganiques

1. Introduction

Les polluants tels que la Pyridine (C_5H_5N) et le dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$) sont sources de pollution de l'environnement. Ils sont introduits dans l'air, le sol et les eaux à partir des effluents industriels :

- Industrie de caoutchouc
- Industrie chimiques et pharmaceutiques
- Industrie des matières colorantes

2. La Pyridine (C_5H_5N)

2-1. Historique et utilisation

La pyridine (C_5H_5N) a été découverte en 1851 par le chimiste Thomas Anderson grâce à des études sur la distillation de l'huile d'os et de matières animales. Le mot pyridine provient du grec « pyr » le feu et « idine » est le suffixe utilisé pour les bases aromatiques. La pyridine ainsi que plusieurs pyridines alkylées ont ainsi été obtenues au début à partir de la pyrolyse des os grâce à une condensation entre l'ammoniac et les aldéhydes ou les cétones, produits par la décomposition du glycérol et des dérivés azotés contenus dans les ossements. La pyridine peut aussi être obtenue par distillation du charbon, du goudron de charbon d'os, goudron de houille et du goudron de distillation lente, dans les huiles pyrogénées d'origine diverses.

La pyridine est utilisée [1-3] dans plusieurs domaines :

- Solvant de produits organiques divers ainsi que de sels minéraux anhydres.
- Fabrication de produits pharmaceutiques.
- Industrie de caoutchouc
- Industrie des matières colorantes.
- préparation d'herbicides et d'insecticides (diquat, paraquat, chlorpyrifos...).
- Synthèse organique (pipéridine...).

2-2. Propriétés physiques et chimiques

2-2-1. Propriétés physiques [1-3]

La pyridine est un liquide hygroscopique, incolore légèrement jaunâtre, d'odeur acre caractéristique, pénétrante et écœurante, habituellement détectable à des concentrations bien inférieures à 1 ppm.

Elle est miscible dans l'eau et la plupart des solvants organiques usuels. Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

- Masse molaire : 79.10
- Point de fusion : -42 °C
- Point d'ébullition : 115.2- 115.3 °C

À la pression atmosphérique

- Densité (D_4^{20}) : 0.982
- Densité de vapeur (air = 1) : 2.73
- Tensions de vapeur : 1.33 kPa à 13°C
2.67 KPa à 25°C
- Point d'éclaire (en coupelle fermée) : 20°C
- Limites d'explosivité dans l'air (en volume %) :
Limite inférieure : 1.8 %
Limite supérieure : 12.4 %
- Température d'auto-inflammation : 482°C
- A 25°C et 101 kPa, 1 ppm= 3.2 mg/m³

2-2-2. Propriétés chimiques [2, 3]

La pyridine, dans des conditions normales de température et de pression, est un composé stable. Cependant, elle se décompose à température élevée avec émission de vapeurs de cyanures hautement toxiques.

Elle peut réagir vivement, jusqu'à l'explosion, avec les oxydants forts (trioxyde de chrome...) et les acides forts (acide sulfurique fumant, acide nitrique...). De plus, la pyridine peut attaquer le caoutchouc ainsi que certains plastiques.

2-3. Effet sur l'environnement

La pyridine est entièrement soluble dans l'eau, et forme des mélanges toxiques même lorsqu'elle est fortement diluée. La pyridine est stable dans l'eau et il ne se produit pas d'hydrolyse donc ce composé reste présent dans les milieux aquatiques pendant une longue période sans se dégrader. La pyridine est une base et va faire monter le pH des milieux aquatiques, provoquant des changements importants. Des émissions continues de pyridine dans le milieu aquatique peuvent provoquer une métabolisation accrue de la microflore. Des concentrations de 0,5 mg/l sont suffisantes pour inhiber les processus de nitrification et d'ammonification. Les processus d'oxydation engendrés par la pyridine diminuent sensiblement à partir d'une concentration de 5 mg/l. La pyridine est très mobile dans le sol.

2-4. Toxicité sur l'homme [3, 7]

En milieu professionnel, la pyridine peut pénétrer dans l'organisme, principalement par contact cutané ou par voie respiratoire, et plus rarement par voie orale.

Les deux principaux organes cibles sont le système nerveux central et le tractus gastro-intestinal. Quelle que soit la voie d'intoxication, les signes neurologiques dominent : associant céphalées, vertiges, asthénie, nervosité, confusion ; ils peuvent être associés à des signes digestifs tels que nausées, anorexie, vomissements voire diarrhées.

Par inhalation, les vapeurs de pyridine sont irritantes pour les muqueuses oculaires, nasales et respiratoires.

La pyridine par contact cutané ou par projection provoque une irritation de la peau et des muqueuses, voire des brûlures. La pyridine a été à l'origine de quelques cas de sensibilisation cutanée à type d'eczéma.

Les symptômes habituels d'une exposition à la pyridine sont : maux de têtes, toux, respiration de type asthmatique, laryngite, nausées et vomissement.

3. Dichromate de potassium ($K_2Cr_2O_7$)

3-1. Historique et utilisation

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

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

Dichromate de potassium est utilisée [8-9] dans plusieurs domaines :

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

3-2. Propriétés physiques et chimiques

3-2-1. Propriétés physiques [8-13]

Les principales caractéristiques physiques sont :

- Masse molaire : 294,2
- Point de fusion : 398 °C
- Point d'ébullition : Se décompose à 500 °C
- Densité : 2,67

- Solubilité dans l'eau : 11,5 g/100 ml a 20 °C pH ≈ 4 (a 1%)
- masse volumique : 2.7 g/cm³

3-2-2. Propriétés chimiques [9, 10]

Les dichromates de potassium sont des composés du chrome hexavalent [Cr (VI)]. Ce sont des produits stables qui ne se de composent qu'a haute température.

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

Les dichromates de potassium sont des solides cristallins rouge orangé inodore.

3-3. Effet sur l'environnement

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

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

3-4. Toxicité sur l'homme [8, 14]

L'ingestion d'une quantité importante de chromates ou de dichromates provoque une action corrosive importante qui se traduit par des troubles digestifs (gastro-enterite hémorragique, vomissements, diarrhée). Ensuite apparaissent une insuffisance hépatocellulaire avec cytolyse et une insuffisance rénale par atteinte des cellules épithéliales des tubules proximaux. Lors d'ingestion de dichromate de potassium, une atteinte cardiaque peut également survenir. L'inhalation d'aérosols de dérives du chrome VI provoque une forte irritation et inflammation du tractus respiratoire associée à des douleurs nasale et thoracique, une toux, une dyspnée et une cyanose.

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

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

Références bibliographiques

- [1] Pyridine - In : Base de données MSDS. *Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de Sécurité, 2000.*
- [2] KIRK-OTHMER - Encyclopedia of chemical technology, 4e éd., vol 20. *New York, John Wiley & Sons, 1996, pp. 641-679.*
- [3] Pyridine - In : Base de données HSDB. *Hamilton, Centre Canadien d'Hygiène et de sécurité, 2000.*
- [4] SASSEVILLE D. et coll. - Contact sensitization to pyridine derivatives. *Contact Dermatitis, 1998, 35, pp. 100-101.*
- [5] KNEGT-JUNK C, GEURSEN-REITSMA L, VANJOOST T. - Allergic contact dermatitis from pyridine in Karl Fisher reagent. *Contact Dermatitis, 1993, 28, p. 252.*
- [6] WARHOLM M. Pyridine : DEC and SCG basis for an occupational health standard. *Arbete och Halsa, 1991, 49, 20 p.*
- [7] Pyridine: chemical review. *Dangerous Properties of Industrial Materials Report, 1990, 10, 6, pp. 2-19.*
- [8] Chromium trioxide, sodium chromate, sodium dichromate, ammonium dichromate, potassium dichromate. Vol. 53. European union risk assessment report. European Chemicals Bureau. Existing substances.
- [9] Sodium chromate, sodium dichromate, potassium chromate, potassium dichromate – In: base de données HSDB.
- [10] KIRK-OTHMER – Encyclopedia of chemical technology. *New York, John Wiley and sons, 1992, 4e ed., vol. 6, pp. 263-311.*
- [11] The Merck Index, 12e ed. Rahway, Merck and Co, 1996.
- [12] Potassium chromate – MSDS-OHS. STN Easy n° OHS 19320, mise a jour 2005.
- [13] IUCLID Dataset – Sodium chromate, sodium dichromate, potassium dichromate. European Commission. European Chemicals Bureau, 2000.
- [14] Scientific basis for swedish occupational standards XXI, 2000.

CHAPITRE V : Méthodes et techniques expérimentales

CHAPITRE V : Méthodes et techniques expérimentales

1. Préparation des charbons actifs

Des noyaux de datte (Deglet Nour) sont lavés et séchés à l'étuve à 120°C pendant 15 heures, ils sont ensuite broyés et les grains dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1mm sont retenus avec des tamis AFNOR. Ils sont stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

1-1. Pyrolyse

Les grains des noyaux de datte dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1mm sont pyrolysés sous courant d'azote, avec une vitesse de chauffe de 5°C/mn, jusqu'à la température finale de traitement et maintenus pendant 1 heure à cette température.

On laisse refroidir les échantillons sous courant d'azote jusqu'à la température ambiante.

1-2. Activation

Dans notre travail, nous nous sommes intéressés à l'activation chimique, physique et combinée dans le but de préparer des charbons actifs de différentes textures poreuses. L'activation a été faite dans un four tubulaire type « CARBOLITE » (figure 1).



Figure 1 : Four tubulaire type « CARBOLITE ».

1-2-1. Préparation de charbon actif par activation chimique au $ZnCl_2$ et KOH

Les noyaux de dattes dont la fraction comprise entre 0.5 et 1mm sont récupérées par des tamis AFNOR sont imprégnés avec un rapport d'imprégnation pour le KOH (charbon DK) est de 9 mmol/g et pour le $ZnCl_2$ (charbon DZ) est de 7.32 mmol/g. Après homogénéisation le mélange est porté à une température variant entre 400 et 800°C (pour le KOH la température est 800 °C et pour le $ZnCl_2$ 600 °C), avec une vitesse de chauffage de 5°C/min sous flux d'azote, dans un four tubulaire à programmation de température. Une fois la température désirée atteinte, le mélange est maintenu pendant 1 heure à la température finale de carbonisation. Le charbon actif obtenu est alors lavé par une solution d'acide chlorhydrique 0.1 M à ébullition sous reflux pendant 3 heures, afin d'extraire les composés alcalins formés et l'excès de l'adjuvant puis rincé à l'eau distillée jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent soit négatif.

1-2-2. Préparation de charbon actif par activation physique au CO_2

On utilise la même méthode d'échantillonnage que précédemment, mais cette fois l'échantillon est seul sans adjuvant (les grains des noyaux de dattes) est soumis à une montée de température de 5° C/mn jusqu'à 800°C sous un flux d'azote (gaz inerte) à un faible débit. Lorsque la température est atteinte, l'azote est remplacé par le CO_2 avec un débit de 20 l/h et l'activation est maintenue à cette température pendant une heure (charbon DCO₂).

1-2-3. Préparation de charbon actif par activation combinée (chimique et physique) au $ZnCl_2/CO_2$

Dans le but d'améliorer la mésoporosité, nous nous sommes proposé de procéder à une activation mixte selon le protocole de la référence [1]. Ainsi, les particules dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1 mm sont imprégnées au $ZnCl_2$ avec un rapport de 7.32 mmol/g, elles sont soumise à une montée de température de 5°C/mn jusqu'à 800 °C sous un faible débit de gaz inerte (azote). Lorsque la température est atteinte, l'azote est remplacé par le CO_2 avec un débit de 20l/h et l'activation se maintient durant 1 heure (charbon DZCO₂). L'étape ultérieure de rinçage est la même que celle citée précédemment.

2. Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires par co-précipitation à pH constant

Le principe général de cette méthode consiste à verser goutte à goutte la solution de sels métalliques ($MgCl_2 + AlCl_3$) et la solution d'hydroxyde de sodium dans un réacteur, dans lequel on a mis une solution de chlorure de sodium moyennement concentrée ($2.5 \cdot 10^{-3}$ mol/l) sous agitation. Le chlorure de sodium sert de tampon pour le pH de la suspension, afin d'éviter les trop grandes variations de pH en début de la synthèse. Le principe de la synthèse par coprécipitation à pH constant et le montage de synthèse des HDLs sont représentés sur les figures 2 et 3 respectivement.

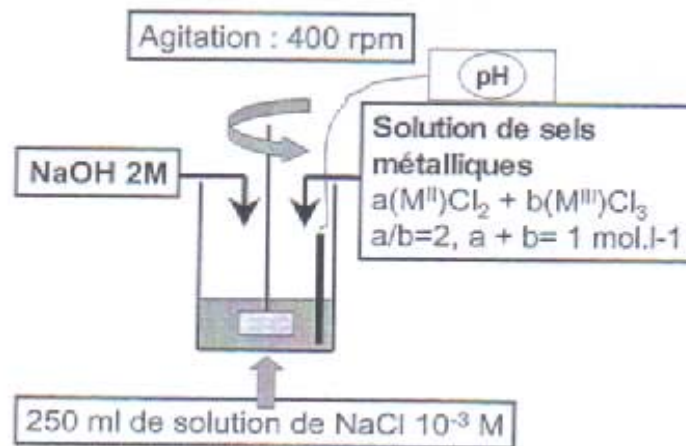


Figure 2: Principe de la synthèse par co-précipitation à pH constant.

$a \text{ Mg Cl}_2 + b \text{ AlCl}_3, (a/b = 2, a+b=1 \text{ mol.l}^{-1})$ donne Mg_2AlCl
 $a \text{ Mg Cl}_2 + b \text{ AlCl}_3, (a/b = 3, a+b=1 \text{ mol.l}^{-1})$ donne Mg_3AlCl

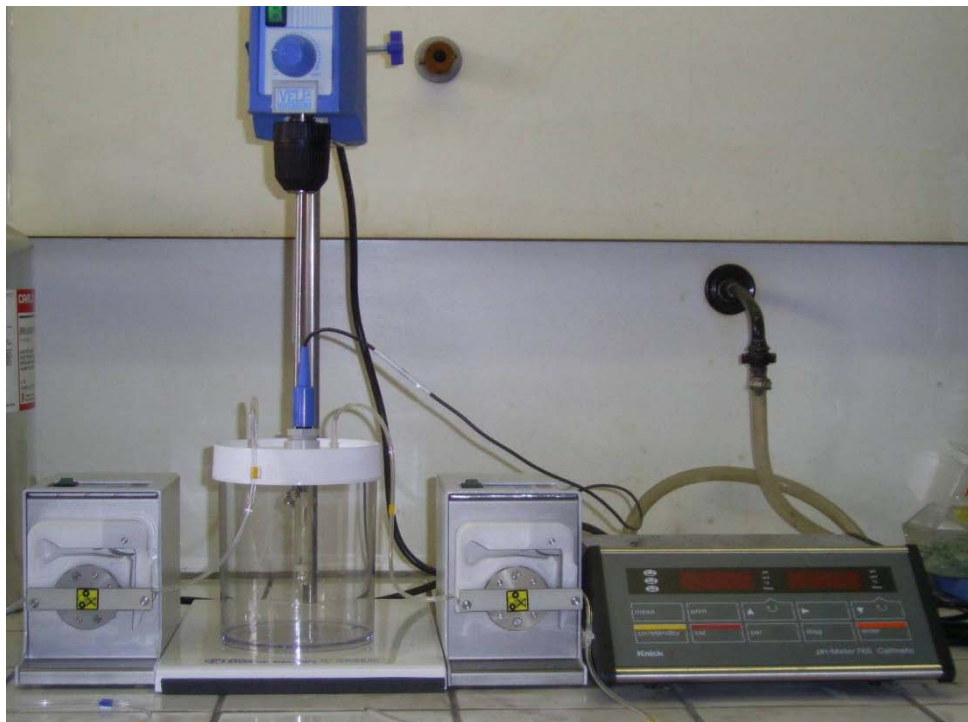


Figure 3 : Montage permettant la synthèse de HDL par co-précipitation à pH constant

3. Caractérisations des charbons actifs

3-1. Méthodes d'étude des propriétés texturales

Pour comprendre l'adsorption des composés organiques et inorganiques sur les charbons actifs, il est nécessaire de connaître les propriétés texturales et structurales de ces derniers.

La texture microporeuse des échantillons a été déterminée par adsorption de N₂ et CO₂. Deux méthodes ont été utilisées :

- La méthode BET [2] : appliquée à l'adsorption d'azote à 77 K.
- La méthode Dubinin Radushkevich [3] : appliquée à l'adsorption du dioxyde de carbone à 273K.

La surface spécifique des charbons est estimée par la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) [4]. Cette technique consiste à déterminer l'isotherme d'adsorption de l'azote gazeux à une température voisine de son point d'ébullition (77 K). Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé de type Micromeritics ASAP 2010 (Figure 4), en traçant l'isotherme (avec 55 points). Les échantillons (200 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ($< 10^{-4}$ Torr), à une température de dégazage de 150°C durant 12 heures. Toutes les mesures obtenues sont déterminées à la température de l'azote liquide soit 77K.

Les mesures texturales sont effectuées à l'aide d'un appareil volumétrique automatisé de type Micromeritics ASAP 2010 (Figure 4).



Figure 4 : appareil volumétrique automatisé de type Micromeritics (BET) ASAP 2010

3-1-2. Prosimètre à pénétration de mercure

L'analyse texturale des charbons consiste ici en la mesure de leur volume poreux en fonction du rayon des pores. Le principe de la méthode est la mesure du volume de mercure, rentrant dans les pores du matériau en fonction de la pression exercée. Au moyen de la relation qui relie la pression au rayon du pore, la courbe du volume poreux cumulé en fonction du rayon peut être obtenue.

La relation s'écrit :

$$P = (2\gamma \cdot \cos \alpha)/r \quad \text{soit} \quad P = 75000/r$$

Où :

P : Pression en bar

γ : La tension superficielle égale à 480 dynes/cm² pour le Hg

α : est l'angle de contact entre le mercure et la paroi du solide, pris égal à 140°

r : est le rayon des pores en Å

Le porosimètre utilisé est le S200 de Carlo Erba.

Les charbons sont dégazés sous vide à température ambiante jusqu'à une pression de 0.02 bar et sont ensuite recouverts de mercure. L'éprouvette contenant le charbon et le mercure est alors placée dans le porosimètre. La pression appliquée varie de 1 à 2000 bars.

3-2. Méthodes d'étude des propriétés structurales Microscopie électronique à Balayage (SEM)

La microscopie électronique à balayage nous a permis d'avoir une idée approximative de la morphologie des charbons actifs.

La technique exploite les divers phénomènes résultants de l'interaction entre un faisceau électronique et la matière. Les électrons peuvent, en effet, être réfléchis par la matière sans échange d'énergie (chocs élastiques), ils peuvent être absorbés, dans ce cas ils sont réémis par la matière, soit sous forme d'électrons secondaires, soit sous forme d'électrons de conduction avec perte d'énergie car ils sont entrés en collision avec les électrons de l'échantillon. Les électrons de l'échantillon qui ont été frappés de façon non élastique ont quitté leurs niveaux d'équilibre et pour y retourner ils doivent perdre de l'énergie, ce qu'ils font en émettant un rayonnement électromagnétique, la longueur d'onde du rayonnement dépendant du chemin énergétique à effectuer est une caractéristique élémentaire, le nombre de photons produits pour une longueur d'onde donnée est une caractéristique d'abondance.

L'appareil que nous avons utilisé est un microscope PHILIPS SEM 505.

4. Caractérisations des hydroxydes doubles lamellaires (HDLs)

4-1. Spectroscopie infrarouge

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

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides tant cristallisés qu'amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

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

4-2. Diffraction des rayons X (DRX)

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

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

5-1. Tracé des isothermes d'adsorption par la méthode des restes

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

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés en bain thermostaté dans des erlens meyer contenant 0.1 g de charbon actif (DK, DZ, DZCO₂, DCO₂), soit des hydroxydes doubles lamellaire ([Mg₂AlCl], [Mg₃AlCl]) ou de mélange (charbon actif-HDLs) et 100 mL de solution d'adsorbat de concentration initiale connue. Après 2 jours de contact et d'agitation la solution surnageante est prélevée et analysée par spectrophotométrie ultra violet (UV) visible type JASCO (V-530). La quantité de polluant retenue par l'adsorbant est calculée par la différence entre la concentration initiale, et la concentration résiduelle du polluant dans la phase aqueuse.

5-2. Spectroscopie d'absorption UV

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses du $K_2Cr_2O_7$ et la pyridine sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre UV-visible double faisceau JASCO type V-530 piloté par un ordinateur (figure 5). Les longueurs d'onde maximales sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.



Figure 5 : Spectroscopie UV-Visible JASCO type V-530

Références bibliographiques

- [1] H. Zhonghua, M.P. Srinivasan et N. Yaming, Carbon, 2001, 39, 877.
- [2] S. J. Gregg, K. S. W. Sing, Academic Press, London, 1982, 85.
- [3] M. M. Dubinin, L. V. Radushkevich, Dokl, Akad, Nauk, SSSR, 1947, 55, 331.
- [4] S. Brunauer, P.H. Emmett, E. Teller, J. Amer. Chem. Soc, 1938, 60, 309

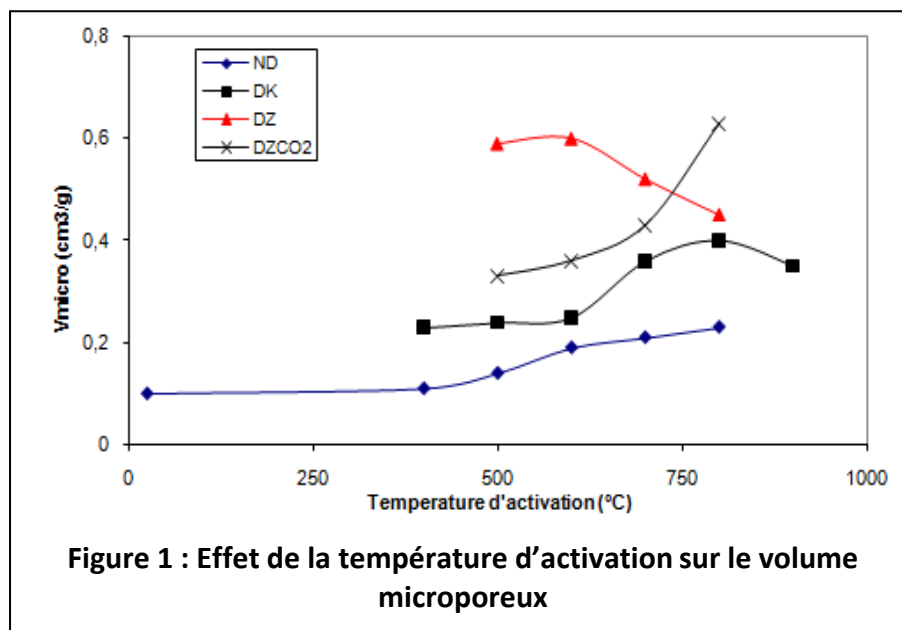
CHAPITRE VI : Résultats et discussions

CHAPITRE VI : Résultats et discussions

1. Caractérisations des charbons actifs

1-1. Effet de la température d'activation sur le volume microporeux

Il convient d'abord de noter, que le temps d'activation est maintenu pendant 1 heure et le rapport d'imprégnation pour le KOH est de 9 mmol/g et pour le $ZnCl_2$ est de 7.32mmol/g. L'évolution du volume microporeux en fonction de la température d'activation est présentée sur la figure 1.



Nous remarquons sur la figure 1 que le volume microporeux (V_{micro}) de l'échantillon non pyrolysé est très faible. Ceci est caractéristique d'une microporosité très fine inaccessible à la molécule de dioxyde de carbone. Par ailleurs, nous constatons que le volume microporeux augmente avec la température de carbonisation jusqu'à 800 °C puis décroît au-delà. Plusieurs auteurs [1-3], ont attribué à l'augmentation du volume microporeux, au départ des matières volatiles.

Des études au rayons X, de densité et d'adsorption [4] ont montré que la diminution de V_{micro} est due au rétrécissement des micropores plutôt qu'à une destruction du système poreux.

L'activation au $ZnCl_2$ développe des volumes microporeux importants présentant un maximum de 0,60 cm^3/g à 600 °C. Au-delà de cette température, le volume décroît. Ce changement du profil du volume peut être attribué au fait que, la température d'ébullition de $ZnCl_2$ se situe à 732 °C.

Le comportement des charbons obtenus par activation combinée au $ZnCl_2$ et CO_2 n'étant pas le même, le volume microporeux augmente avec l'élévation de la température et atteint environ 0,63 cm^3/g à 800 °C.

Quant à l'utilisation de KOH, le processus d'activation commence à des températures plus élevées, le volume microporeux augmente avec l'élévation de la température et atteint environ $0.40 \text{ cm}^3/\text{g}$ à 800°C ; le volume microporeux décroît ensuite au-delà de cette température.

1-2. Effet de la méthode d'activation et de la nature de l'adjuvant sur la porosité

Les caractéristiques physico-chimiques des charbons actifs obtenus sont rassemblées dans le tableau 1

Charbon actif	S_{N_2} (m^2/g)	$V_{\text{micro}} \text{CO}_2$ (cm^3/g)	$V_{\text{més0}}$ (cm^3/g)	V_{macro} (cm^3/g)
ND	400	0,23	0,14	0,15
DK	1240	0,40	0,34	0,27
DZ	1180	0,60	0,13	0,40
DCO ₂	571	0.27	0.12	0.17
DZCO ₂	1192	0,63	0,16	0,30

Tableau 1 : Les caractéristiques physiques de nos charbons actifs

S_{N_2} : surface spécifique d'adsorption d'Azote

V_{micro} : volume microporeux

$V_{\text{més0}}$: volume mésoporeux.

V_{macro} : volume macroporeux

Les surfaces spécifiques obtenues par la méthode de BET sont intéressantes et valent 1180, 1192 et $1240 \text{ m}^2/\text{g}$ pour les charbons actifs DZ, DZCO₂ et DK respectivement. De plus, le charbon DZ et DZCO₂ sont plus microporeux que le charbon DK. En effet les volumes microporeux de charbon DZ et DZCO₂ sont respectivement égales à $0,60\text{cm}^3/\text{g}$ et $0,63\text{cm}^3/\text{g}$ alors que pour le charbon actif DK ce volume est de l'ordre de $0.40\text{cm}^3/\text{g}$ (tableau 1). Nous constatons également que le charbon préparé par activation chimique à l'hydroxyde de potassium possède un volume mésoporeux plus important que celui du charbon DZ et DZCO₂.

Il a été montré par DAIFULLAH et al. [5] et BADIE et al. [6] que l'activation chimique de noyaux de dattes par différents agents activateurs (ZnCl_2 , KOH et H_3PO_4) conduit à des charbons actifs de nature microporeuse.

1-3. Microscopie électronique SEM

Les photos de microscopie électronique des charbons actifs ND, DK, DZ, DZCO₂ et DCO₂ sont représentées sur les figures 2, 3, 4, 5 et 6.

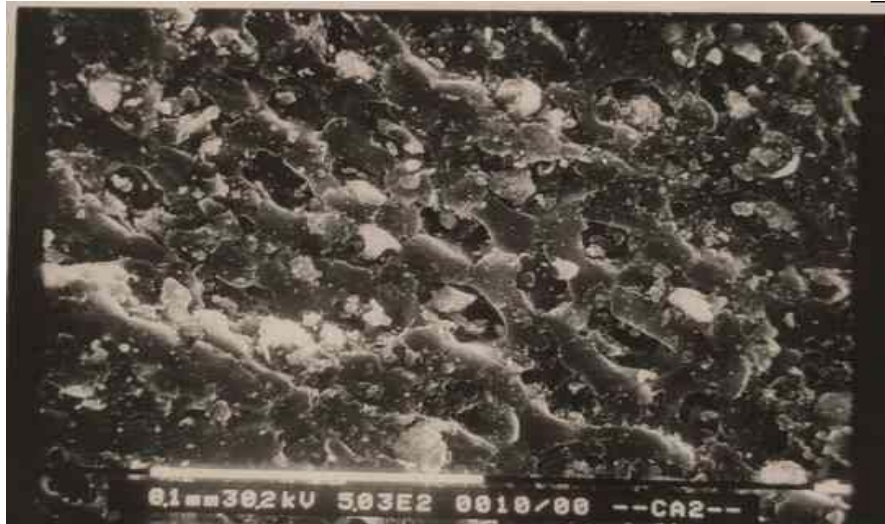


Figure 2 : Photo de SEM de noyaux de dattes carbonisés (DN) à 600 °C



Figure 3 : Photo SEM du charbon actif DK à 800 °C

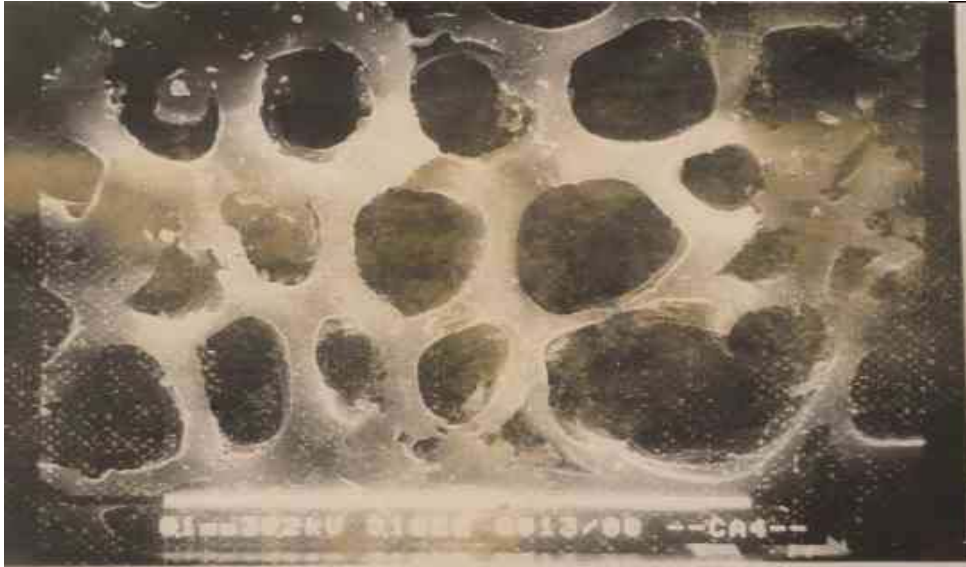


Figure 4 : Photo SEM du charbon actif DZ à 600 °C

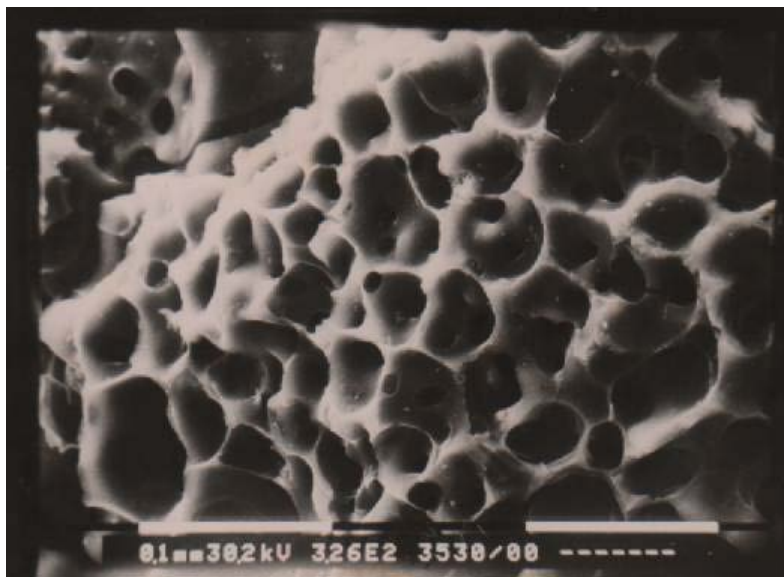


Figure 5 : Photo SEM du charbon actif DZCO₂ à 800 °C

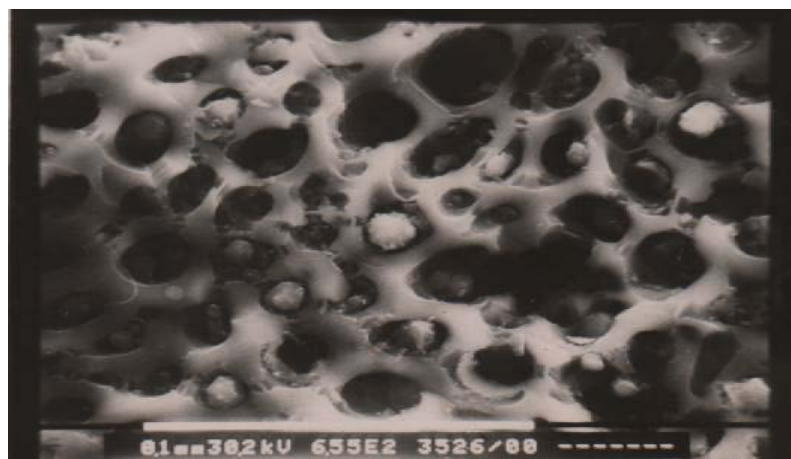


Figure 6 : Photo SEM du charbon actif DCO₂ à 800 °C

La photo SEM (figure 2) montre que la structure morphologique des noyaux de dattes non imprégnés et carbonisés à 600 °C (charbon DN), est assez étroite ; caractéristique apparence de matériaux lignocellulosiques qui indique que la structure des précurseurs est conservée pendant l'étape de la carbonisation [7,8].

La morphologie externe (figures 3, 4 et 5) montre des cavités plus ou moins homogènes sur les surfaces des charbons actifs DK, DZ et DZCO₂. Ces cavités résultent de l'évaporation des agents chimique au cours de l'activation laissant l'espace qu'ils ont préalablement occupé. Par contre pour le charbon DCO₂ la figure (6) montre que les cavités sont fines et certaines sont bloquées par rapport aux charbons DZ, DK et DZCO₂, ceci est du au manque des adjuvants chimiques qui aident à développer la porosité.

Les caractéristiques texturales des charbons actifs obtenus, analogues à celles de certains charbons habituellement utilisés dans le traitement des eaux SOTELO et al. [9], nous permettent d'envisager leur utilisation dans ce domaine.

Ces résultats nous encouragent à poursuivre nos travaux en examinant de manière particulière les phénomènes d'adsorption de composés organiques et inorganiques.

2. Caractérisation structurale du matériau HDLs par DRX et spectroscopie Infrarouge (IR)

Les phases HDLs [Mg₂AlCl] et [Mg₃AlCl] ont été caractérisées par diffraction des rayons X et spectroscopie infrarouge (IR), afin de préciser la structure du matériau HDLs.

Dans cette étude, les diffractogrammes X des matériaux HDLs ont été obtenus à l'aide d'un diffractomètre INEL équipé d'une anticathode de cobalt, d'un monochromateur avant et d'un détecteur courbe CPS 120.

Les diffractogrammes X (DRX) des phases [Mg₂AlCl] et [Mg₃AlCl] présentés sur les figures (7) et (8) montrent que ces matériaux sont bien cristallisés.

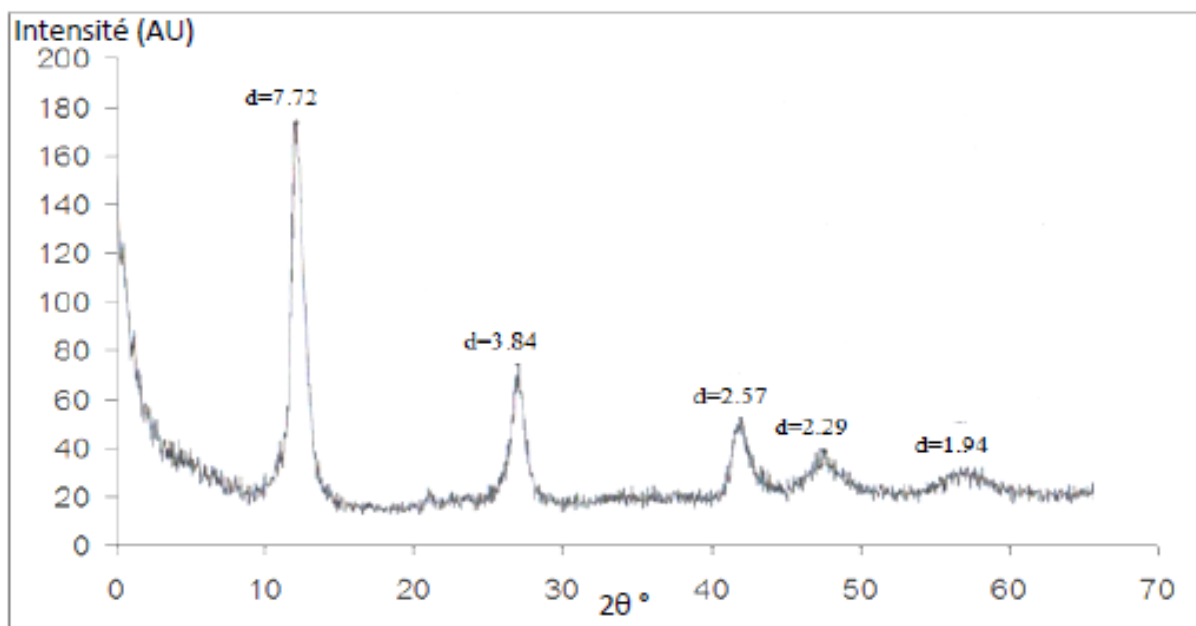


Figure 7 : Diffractogramme X (DRX) de [Mg₂AlCl]

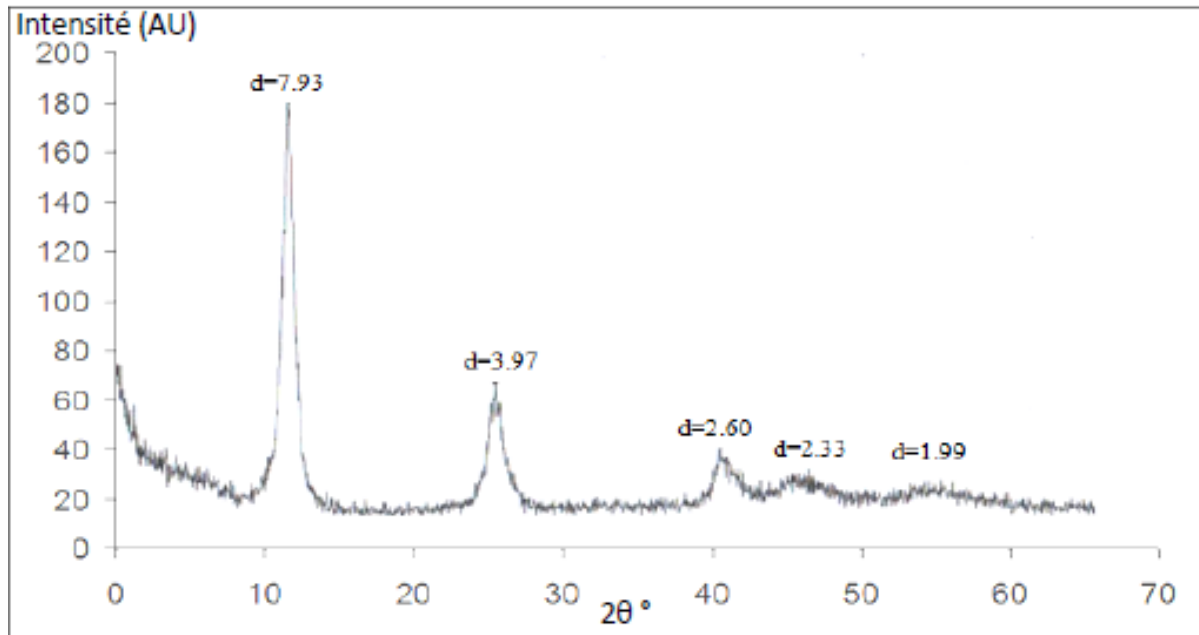


Figure 8 : Diffractogramme X (DRX) de [Mg₃AlCl]

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

Dans cette étude, les spectres infrarouges ont été obtenus dans le domaine 4000-400 cm⁻¹ à l'aide d'un appareil PERKIN ELMER SPECTRUM ONE équipé d'une sphère de réflexion diffuse.

Les figures (9) et (10) présentent les spectres infrarouges obtenus en réflexion diffuse sur les phases HDLs [Mg₂AlCl] et [Mg₃AlCl] respectivement.

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

Le pic d'absorption autour de 1366 cm⁻¹ est un mode d'élongation du groupement carbonate. Le déplacement de cette bande par rapport à l'ion carbonate libre témoigne d'un abaissement de symétrie dans l'espace interfoliaire. La bande vers 1630 cm⁻¹ peut être due aux modes de déformations d'angle des liaisons OH mais peut également être attribué à la présence de bicarbonate. Les bandes de plus basses longueur d'onde sont assignées aux autres modes de déformation des carbonates ainsi que les vibrations des liaisons M-O, M-O-M et O-M-O dans les couches [10].

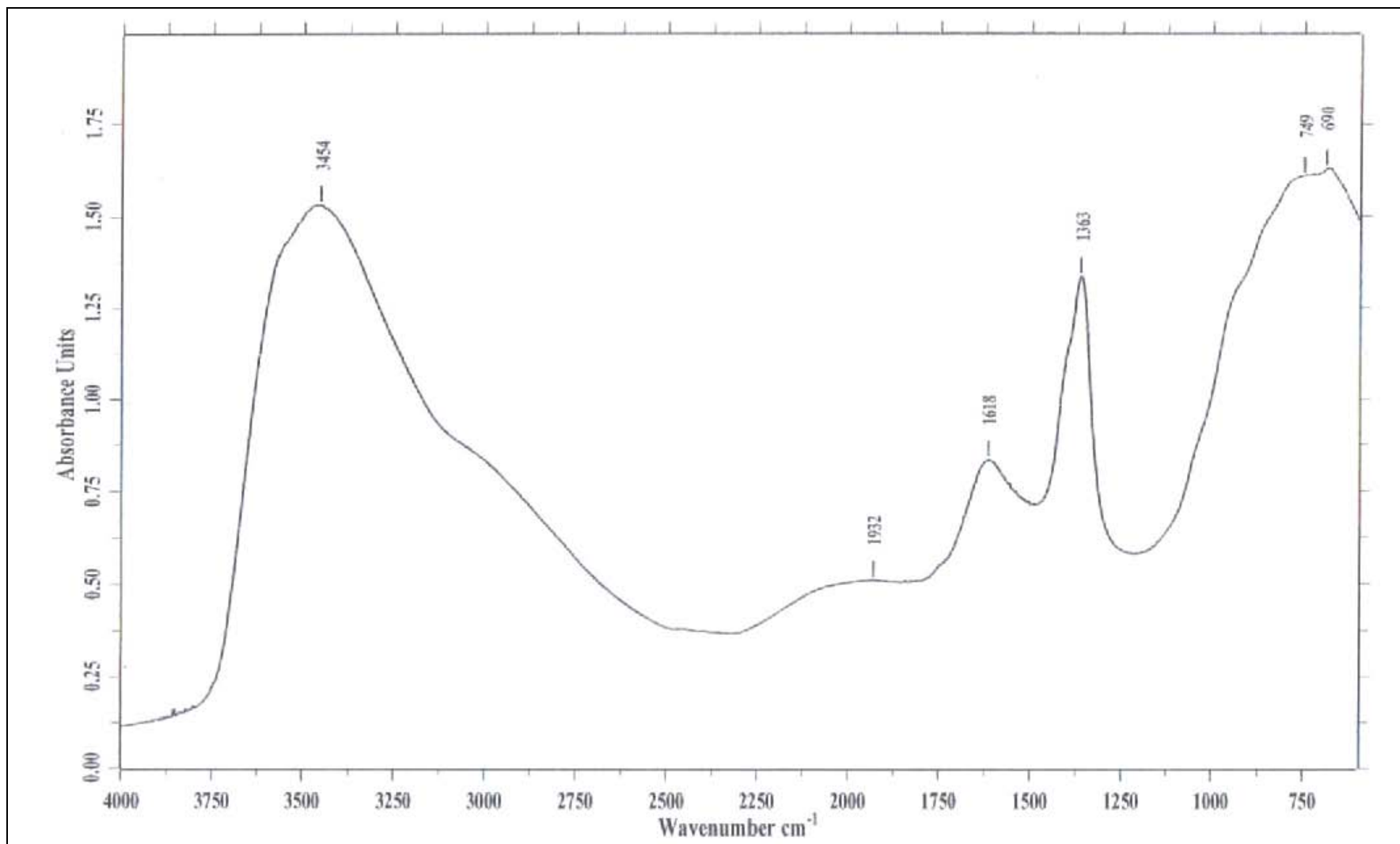


Figure 9 : Spectre infrarouge (IR) de [Mg₂AlCl]

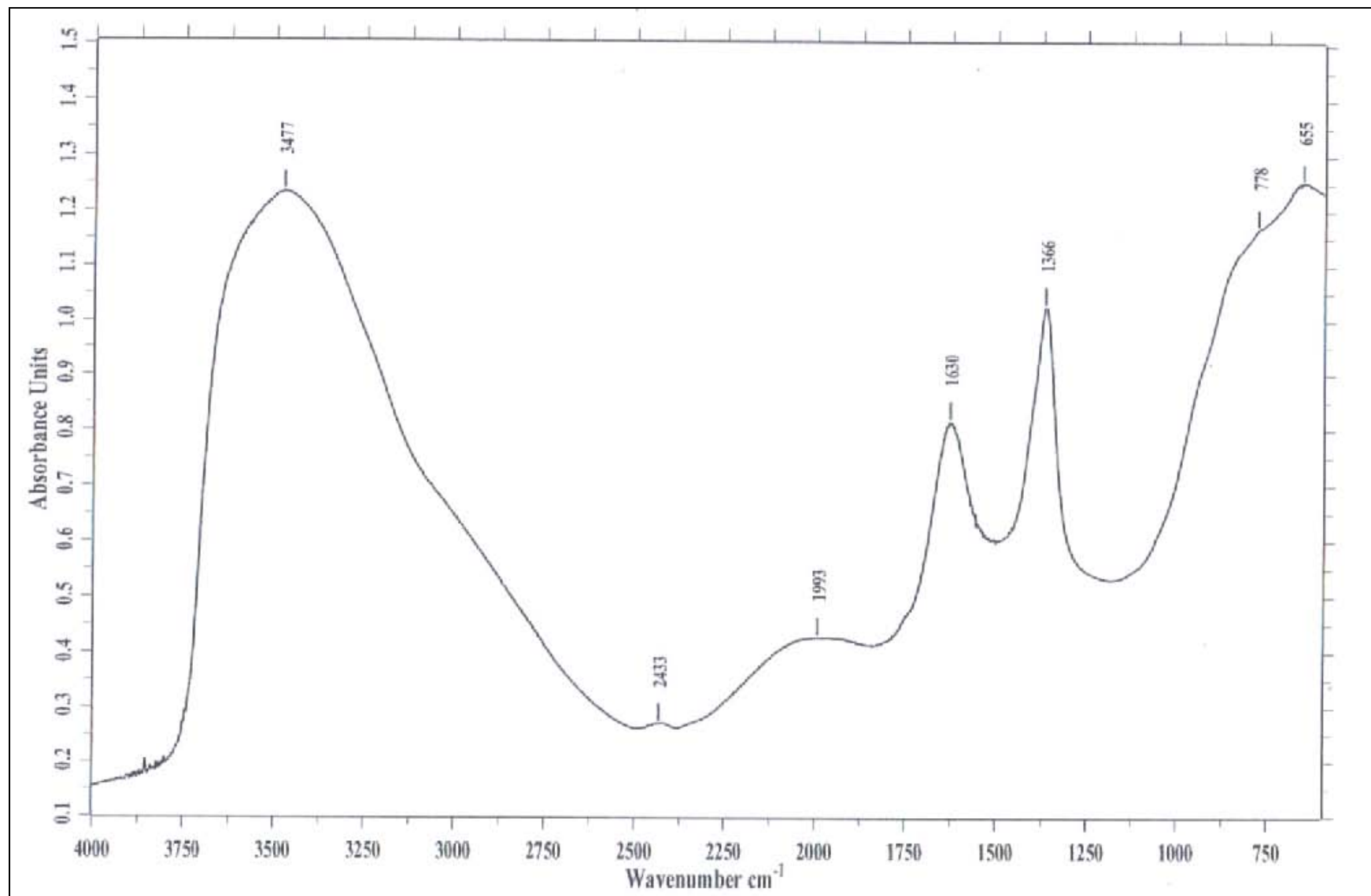


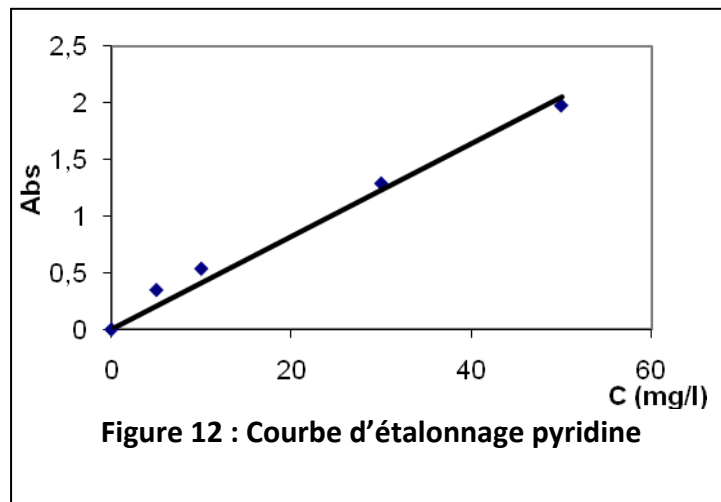
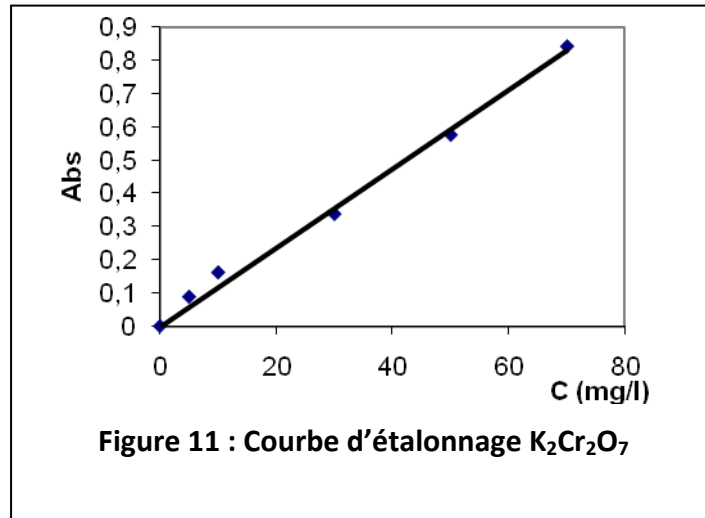
Figure 10 : Spectre infrarouge (IR) de [Mg₃AlCl]

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

L'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine à partir de solutions aqueuses a été étudiée.

3-1. Les courbes d'étalonnages de l'appareil UV-Visible

Les courbes d'étalonnage sont représentées sur les figures 11 et 12.



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

Le tableau 2 donne les résultats de l'analyse en UV-Visible : λ (longueur d'ondes), équation de la courbe, R^2 (coefficient de corrélation).

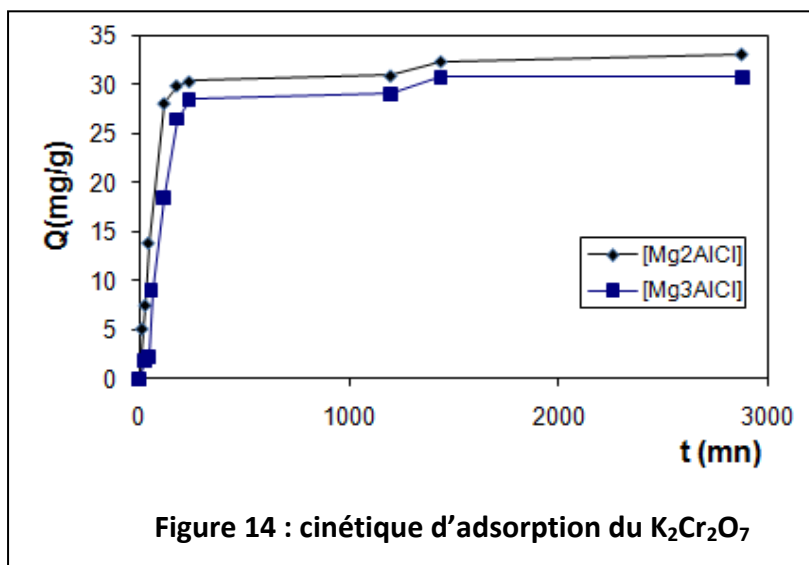
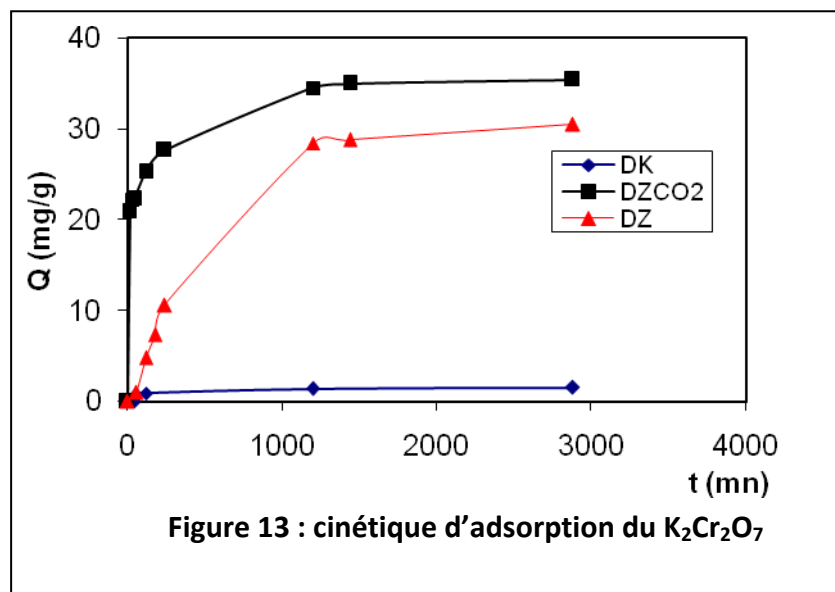
Les composés	λ (nm)	équation	R^2
$K_2Cr_2O_7$	274	$Y=0.0118X$	0.9933
Pyridine	243	$Y=0.041X$	0.9820

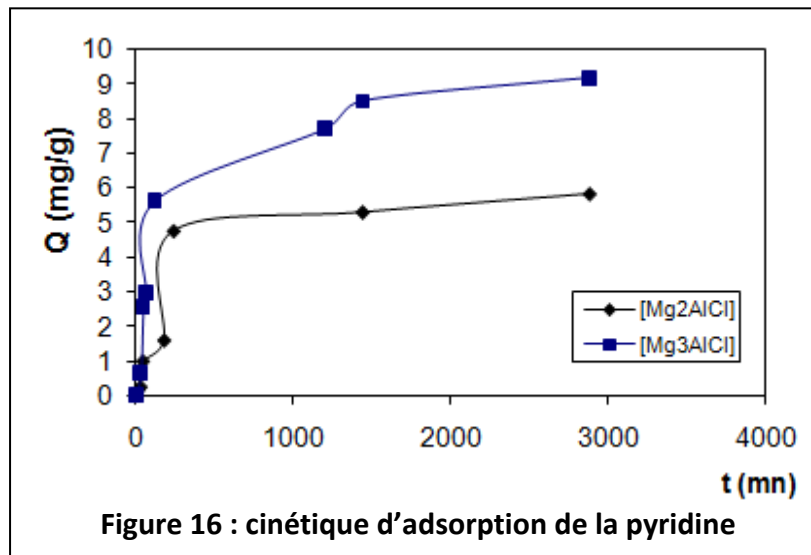
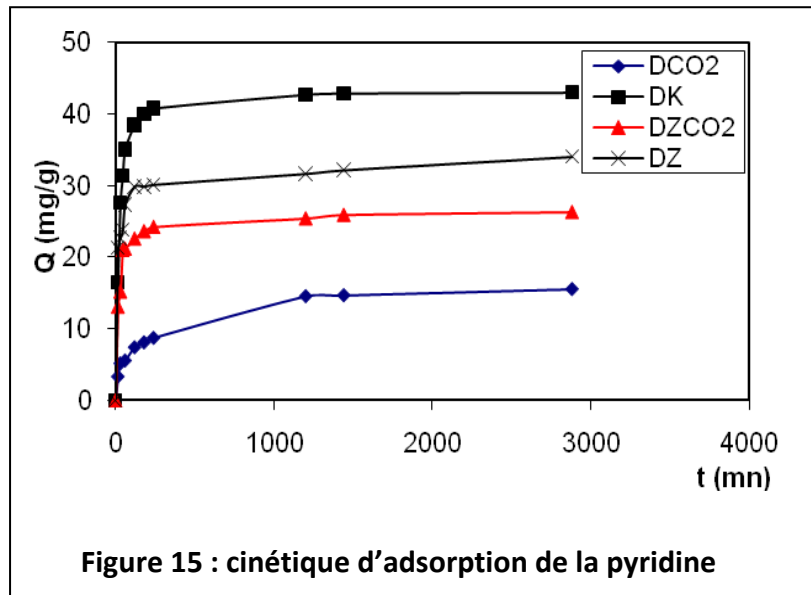
Tableau 2 : Les résultats des courbes d'étalonnage de l'appareil UV-Visible.

3-2. Etude cinétique

Un échantillon de 0.1 g de charbon est ajouté à une solution aqueuse de 100 ml du $K_2Cr_2O_7$ ou de la pyridine d'une concentration de 50 mg/l. Des prélèvements effectués à des temps réguliers, toutes les 15 mn pendant une heure puis tous les heures et l'on mesure leur concentration à partir de la droite de calibration. Au moment où la concentration ne change plus, on obtient la concentration d'équilibre.

Nous représentons sur les figures (13), (14), (15) et (16) les cinétiques d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les charbons actifs (DK, DZ, DCO_2 et $DZCO_2$) et les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs) ($[Mg_2AlCl]$ et $[Mg_3AlCl]$).



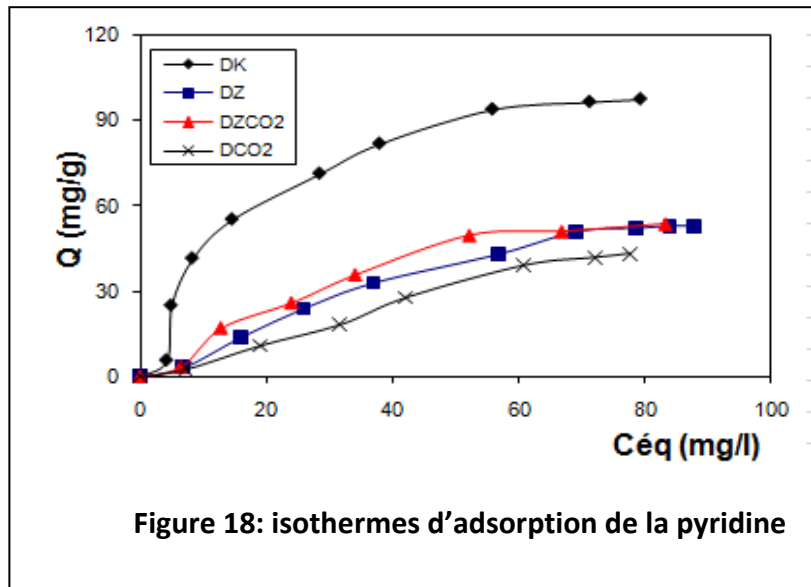
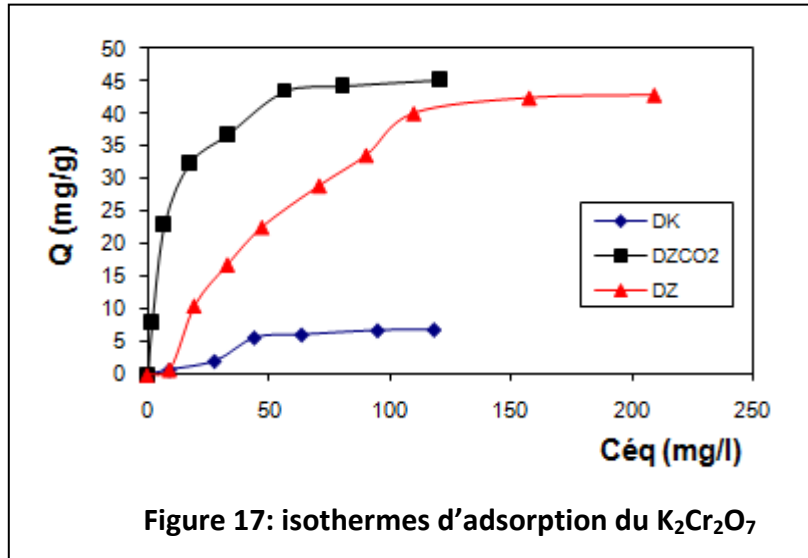


Les figures (13), (14), (15) et (16) montrent que la quantité de $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine adsorbée augmente avec la durée de contact avec l'adsorbant jusqu'à atteindre de l'équilibre. Les temps d'équilibre sont de l'ordre de 2 jours.

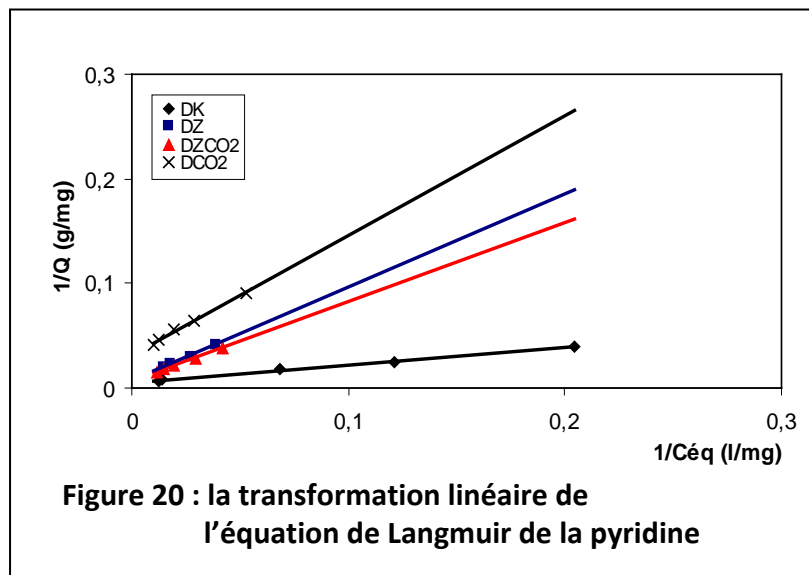
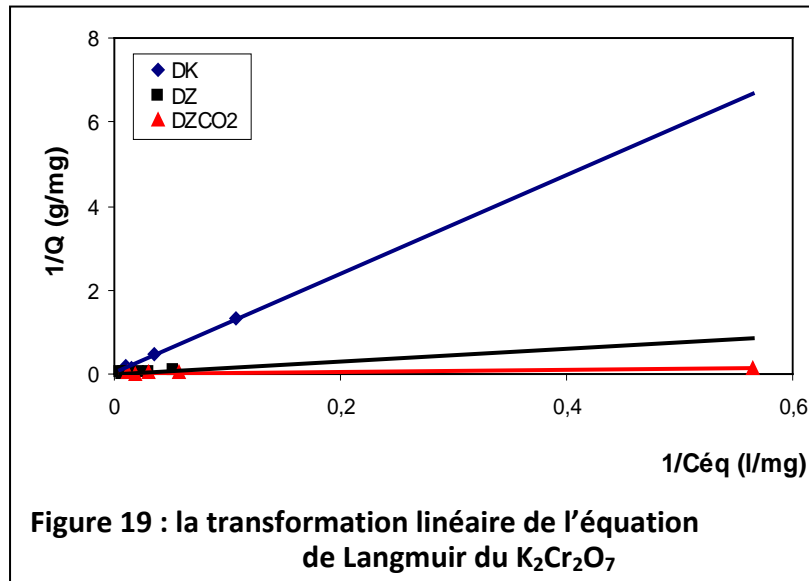
3-3. Isothermes d'adsorption

3-3-1. Isothermes d'adsorption sur les Charbons actifs

Les isothermes d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les charbons actifs DK, DZ, DZCO₂ et DCO₂ sont représentées sur les figures (17) et (18).



Ce sont des isothermes d'adsorption de type L d'après la classification de GILES. Afin d'exploiter les résultats d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les différents charbons actifs, nous avons déterminé les paramètres équationnels : Q_{max} (la capacité maximale d'adsorption) et K_L (la constante de Langmuir) à partir des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir figures (19) et (20).



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

Charbon actif	Composés	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
DK	$K_2Cr_2O_7$	26.4550	0.0032	0.9931
	pyridine	208.3333	0.0282	0.9921
DZ	$K_2Cr_2O_7$	70.9219	0.0092	0.9914
	pyridine	144.9275	0.0077	0.9964
DZCO ₂	$K_2Cr_2O_7$	46.7289	0.1206	0.9991
	pyridine	156.2500	0.0084	0.9935
DCO ₂	$K_2Cr_2O_7$	-	-	-
	pyridine	32.36245	0.0268	0.9919

Tableau 3 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les différents Charbons actifs

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption de composés organiques et inorganiques sur le charbon actif est fonction de la texture poreuse et de la nature chimique de la surface de ce dernier.

La valeur Q_{\max} de la pyridine croit quand la surface spécifique du charbon actif augmente. La valeur maximale est obtenue pour le charbon actif DK (208.33 mg/g). L'ordre de la capacité d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis à la pyridine et le suivant : $DCO_2 < DZ < DZCO_2 < DK$

L'adsorption de la pyridine sur le charbon actif implique la formation du complexe donneur-accepteur, dont les sites basiques de la surface du charbon actif jouent le rôle de donneur de l'électron et le cycle aromatique de la pyridine le rôle d'accepteur de l'électron.

La formation du complexe donneur-accepteur entre la surface basique du charbon actif et le cycle aromatique du composé adsorbé a été largement étudiée par plusieurs auteurs [11].

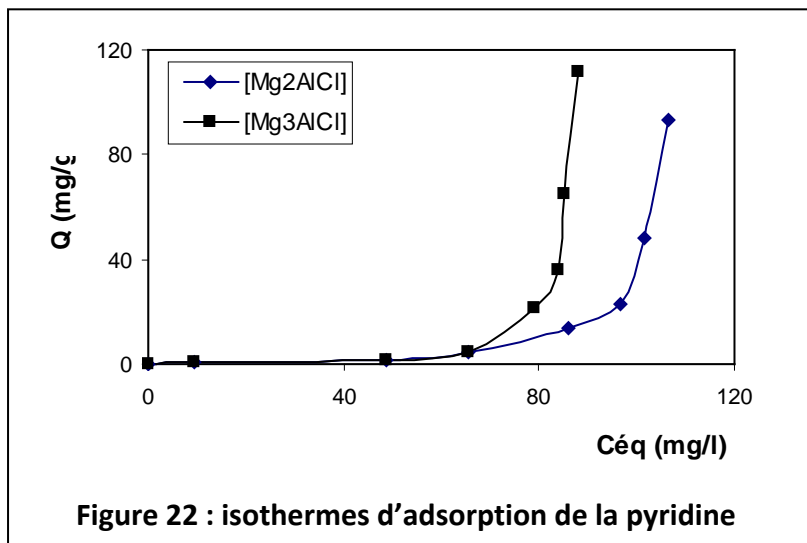
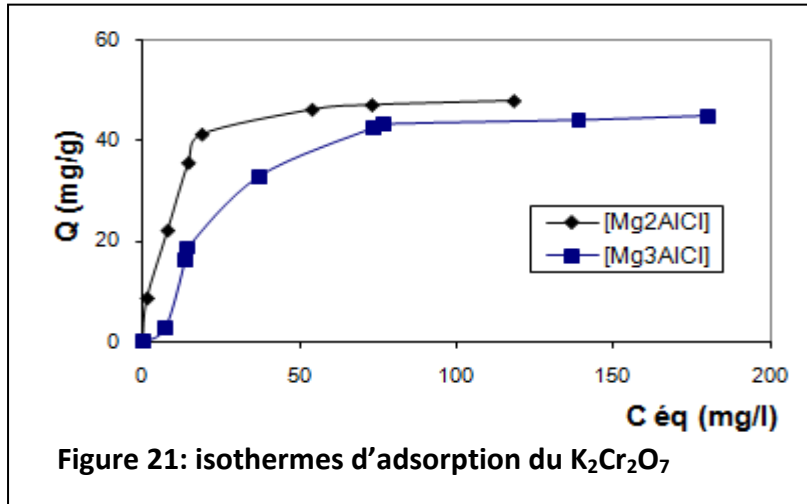
Coughlin et Ezra [12] ont montré que l'affinité de la surface du charbon actif aux composés aromatiques croit avec la basicité de la surface du charbon actif. L'adsorption de la pyridine est comparativement plus importante que celle du dichromate de potassium quelque soit le charbon actif utilisé. En effet, cette différence des valeurs des capacités d'adsorption est du probablement à la charge négative présente sur les ions dichromates, parce que ces derniers seront repoussés par des sites chargés négativement de la surfaces des charbons actifs.

Les valeurs de la capacité d'adsorption des charbons actifs vis-à-vis au dichromate de potassium nous donnent l'ordre suivant : $DK < DZCO_2 < DZ < DCO_2$

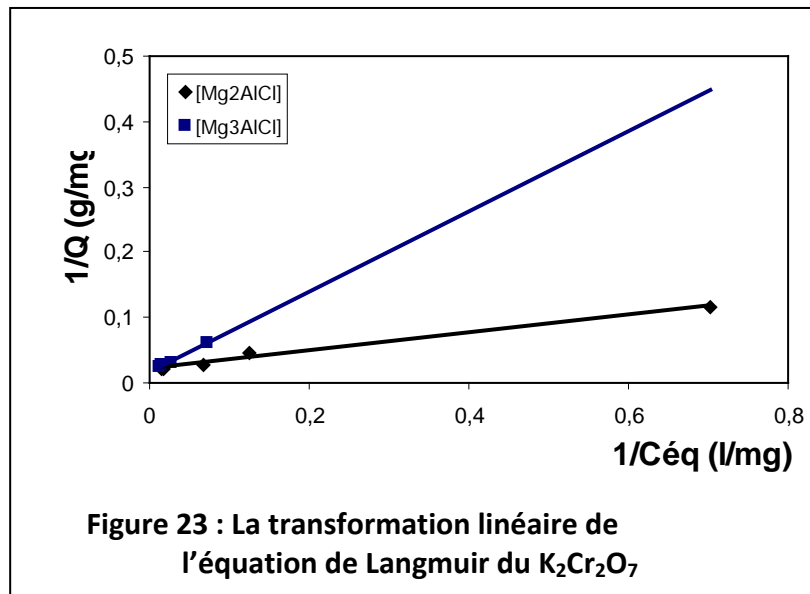
Au terme de cette étude de l'adsorption en milieu aqueux du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les quatre charbons actifs préparés, ces derniers sont avérés très efficaces pour l'adsorption des composés organiques mais de façon très moindre pour les composés inorganiques surtout pour le charbon DCO_2 ou il n'y a pas d'adsorption avec $K_2Cr_2O_7$ due a une surface spécifique très faible ($S_{DCO_2} = 571 \text{ m}^2/\text{g}$) par rapport aux autres charbons actifs.

3-3-2. Isothermes d'adsorption sur les Hydroxydes Doubles Lamellaires (HDLs)

Les isothermes d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les $[Mg_2AlCl]$ et $[Mg_3AlCl]$ sont représentées sur les figures (21) et (22).



Les isothermes d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ par $[Mg_2AlCl]$ et $[Mg_3AlCl]$ sont de type L d'après la classification de GILES. Afin d'exploiter les résultats d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ sur les deux HDLs, nous avons déterminé les paramètres équationnels: Q_{max} (la capacité maximale d'adsorption) et K_L (la constante de Langmuir) à partir des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir sur la figure 23.



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

HDLs	Composés	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
[Mg ₂ AlCl]	$K_2Cr_2O_7$	58.1395	0.1539	0.9561
	pyridine	-	-	-
[Mg ₃ AlCl]	$K_2Cr_2O_7$	63.2911	0.0256	0.9892
	pyridine	-	-	-

Tableau 4 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les HDLs

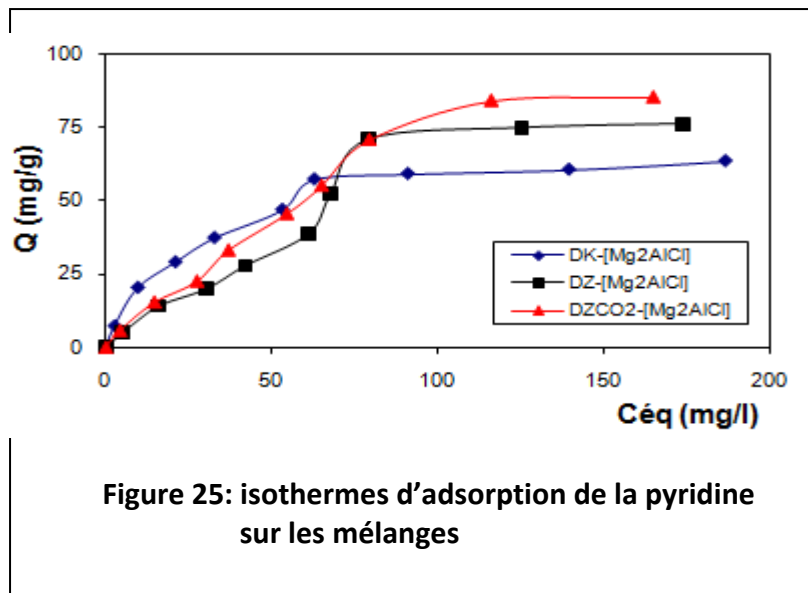
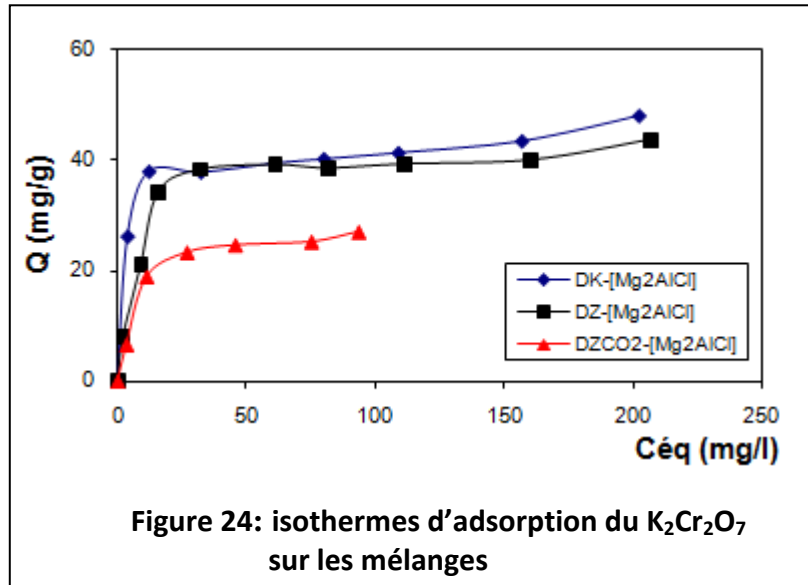
L'adsorption de la pyridine molécule neutre par des liaisons Hydrogène ou interactions de Van der Waals sur [Mg₂AlCl] et [Mg₃AlCl] est plus faible que l'adsorption ou l'échange du $K_2Cr_2O_7$ molécule chargée.

Les isothermes d'adsorption de la pyridine sur les HDLs présentent un phénomène d'accumulation de la pyridine à des concentrations légèrement élevée.

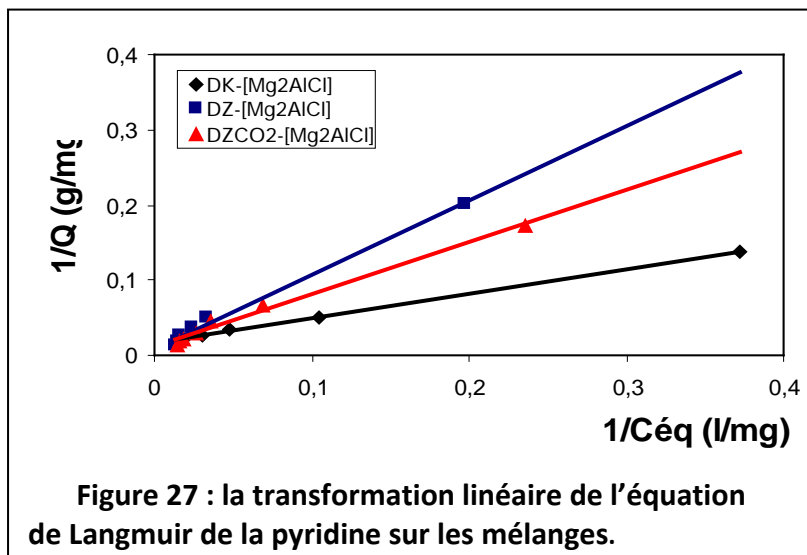
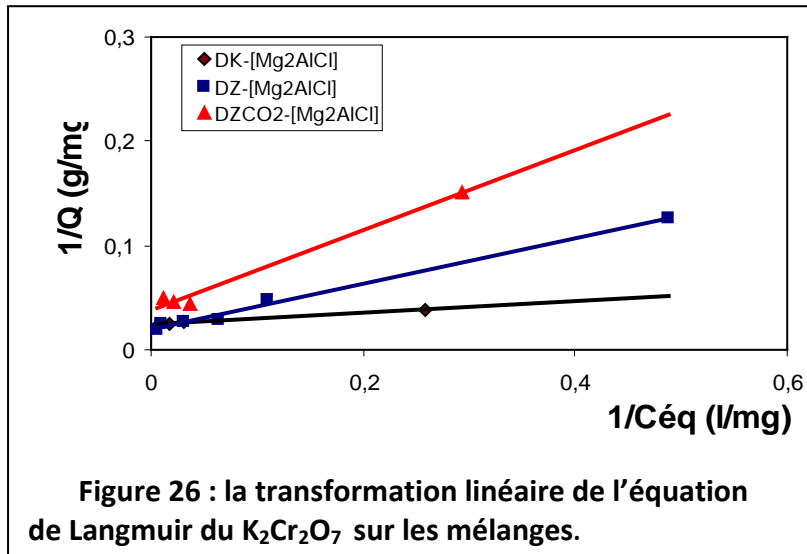
Les résultats obtenus (tableau) ont également montré une meilleure adsorption du $K_2Cr_2O_7$ avec une capacité maximale d'adsorptions de 63.29 et 58.14 mg/g pour [Mg₃AlCl] et [Mg₂AlCl] respectivement

3-3-3. Isothermes d'adsorption sur les mélanges Charbons actifs-HDL

Les isothermes d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les mélanges 50% Charbon actifs + 50% [Mg₂AlCl] (DK-[Mg₂AlCl]), (DZ-[Mg₂AlCl]) et (DZCO₂-[Mg₂AlCl]) sont représentées sur les figures (24) et (25).



Ce sont des isothermes d'adsorption de type L d'après la classification de GILES. Afin d'exploiter les résultats d'adsorption du $K_2Cr_2O_7$ et de la pyridine sur les différents mélanges 50%Charbons actifs-50%[Mg₂AlCl], nous avons déterminé les paramètres équationnels : Q_{max} (la capacité maximale d'adsorption) et K_L (la constante de Langmuir) à partir des isothermes d'adsorption linéarisées de Langmuir figures (26) et (27).



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

Mélanges Charbon actif-HDL	Composés	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2
DK-[Mg ₂ AlCl]	K ₂ Cr ₂ O ₇	41.6666	0.43321	0.9816
	pyridine	64.10256	0.048	0.9977
DZ-[Mg ₂ AlCl]	K ₂ Cr ₂ O ₇	50.2512	0.09132	0.994
	pyridine	119.0476	0.0085	0.9922
DZCO2-[Mg ₂ AlCl]	K ₂ Cr ₂ O ₇	26.6666	0.09707	0.984
	pyridine	93.45794	0.01529	0.9902

Tableau 5 : Les paramètres équationnels de Langmuir pour les mélanges 50% charbons actifs-50% [Mg₂AlCl]

D'après le tableau 5 nous constatons que, pour $K_2Cr_2O_7$ les capacités maximales d'adsorption des deux mélanges (DK-[Mg_2AlCl]) et (DZ-[Mg_2AlCl]) sont en parfaite accord avec les résultats obtenus dans les tableaux 3 et 4 donc ceci correspond à la somme des deux moitiés (charbon et [Mg_2AlCl]) de Q_{max} pour ces deux mélanges mais avec le mélange (DZCO₂-[Mg_2AlCl]) nous avons obtenu une capacité maximale très petite par rapport au résultat attendu.

Pour la pyridine nous remarquons une amélioration dans la capacité maximale d'adsorption pour les deux mélanges (DZ-[Mg_2AlCl]) et (DZCO₂-[Mg_2AlCl]) malgré que la quantité de charbon est réduite de la moitié et que l'adsorption de la pyridine sur les HDLs est faible, mais pour le mélange (DK-[Mg_2AlCl]) $Q_{max} = 64.102$ mg/g c'est une valeur un peu faible par rapport au charbon pur donc ici [Mg_2AlCl] a bloqué un peu le contact entre la pyridine et le charbon DK.

Références bibliographiques

- [1] J.Guo, A.Lua, Mat.Chem. And Phys. **2003**, 1, 80, 114.
- [2] M.C.Mittelmeijer-Hazeleger, J.N.Matin-Martinez, Carbon, **1992**, 30, 695.
- [3] M.Kawahata, P.LWalker, Jr, Proc. Of the 5th Carbon conf.Vol.2, Pergamon (Eds), New York, **1963**, 251.
- [4] P.Chiche, Les carbones II, **1965**, 178.
- [5] A.A.M Daifullah . et B.S.Girgis. (**2003**) Impact of surface characteristics of activated carbon on adsorption of BTEX **Colloids and Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects** 214:181-193.
- [6] Z.BADIE Girgis, B.S et A.N.A.El-Hendawy . (**2001**). Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid. **Microporous and Mesoporous Materials**. 52: 105-107.
- [7] N. Tancredi, T. Cordero, J. Rodriguez-Mirasol et J.J. Rodriguez, Fuel, **1996**, 75, 1703.
- [8] Z.Merzougui F.Addoun, J. Rivera-Utrilla, J.Soc.Alger. Chem, **2002**, 12(2), 255.
- [9] J.L Sotelo , G.Ovejero, J.A.Delgado et I.Martinez (**2002**) Comparison of adsorption equilibrium and Kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC. **Water Research** 36: 599-608.
- [10] M.del Arco, Malet P., Rives V. (**1999**) "Synthesis and Characterization of Hydrotalcites Containing Ni(II) and Fe (III) and their Calcinations Products", *Chem. Mater.* **11**, 624-633.
- [11] M.Molina-Sabio, F.Rodriguez-Reinoso (**2004**) Rol of chemical activation in the development of carbon porosity. **Colloids and Surfaces A: PhysicoChem.Eng.Aspects** 241: 15-25.
- [12] R.W Coughlin, F.S.Ezra, Environ. Sci. Technol.**1968**, 2, 291.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail a pour objet la préparation, la caractérisation et l'application des matériaux adsorbants (charbon actif, HDL) destinés pour des applications dans le traitement des eaux.

Nous avons mis en valeur que le développement de la texture poreuse des carbonisats préparés par activation chimique, physique et combinée de noyaux de datte dépend de la nature de l'adjuvant.

L'étude de l'adsorption du bichromates de potassium et de la pyridine sur différents charbons actifs, sur les HDLs et sur les mélanges (charbon actif - HDL) en solution aqueuse a été réalisée en réacteurs discontinus.

Les résultats obtenus montrent que:

- ✓ Les charbons actifs obtenus présentent des porosités différentes. En effet, le charbon préparé par activation chimique au KOH est de nature plus mésoporeuse que le charbon activé au $ZnCl_2$ et au $ZnCl_2/CO_2$, présentant plutôt une texture microporeuse. Cette différence de porosité est directement liée au mécanisme propre d'activation de chaque adjuvant chimique.
- ✓ La capacité d'adsorption des charbons actifs dépend de la surface spécifique, de la porosité du charbon actif et de la nature du composé adsorbé.
- ✓ L'adsorption en milieu aqueux de la pyridine est comparativement plus importante que celle du dichromate de potassium quelque soit le charbon actif utilisé. En effet, cette différence des valeurs des capacités d'adsorption est due à la charge négative présente sur les ions dichromates, parce que ces derniers seront repoussés par des sites chargés négativement de la surfaces des charbons actifs.
- ✓ L'adsorption de la pyridine molécule neutre par des liaisons Hydrogène ou interactions de Van der Waals sur les deux HDLs [Mg_3AlCl] et [Mg_2AlCl] est plus faible que l'adsorption ou l'échange du $K_2Cr_2O_7$ molécule chargée.