



République Algérienne Démocratique et Populaire



Ministère de l'enseignement Supérieur

et de la Recherche scientifique

Université Echahid Hamma Lakhder d'El-Oued

Faculté de Technologie

Mémoire Fin d'Étude

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER ACADEMIQUE

Filière: Génie des Procédés

Spécialité: Génie chimique

Présenté par:

✓ OUCIF KECHEHA Hayat

✓ HABI Marwa

✓ BEN AMARA Zineb

Thème

**Etude bibliographique sur la synthèse d'un
composite a base HDL-Charbon et leur application
dans l'adsorption de micropolluants**

Soutenu le : 17 /06 /2021

Devant le Jury:

Mr. AHMOUDA Kaouthar	Président	Université d'Eloued
Mr. BOUDOUH Issam	Examineur	Université d'Eloued
Mr. ROUAHNA Nour eddine	Rapporteur	Université d'Eloued

Promotion 2021



Remerciements

Avant tout, nous remercions Dieu le tout puissant pour tout le courage et la force qu'il nous a donnés pour achever ce travail. Nos remerciements spéciaux vont à notre encadreur, Monsieur

Le Professeur "ROUAHNA Nour Eddine "

Pour son énorme contribution et orientation dans la réalisation de ce mémoire de fin d'études, et de nous avoir guidés pas à pas dans notre travail, pour sa gentillesse et ses conseils.

Nous voulons également exprimer toute notre gratitude aux membres de jury qui nous feront l'honneur de juger ce travail, et à tout le corps enseignant et administratif du Département Génie de procédé de l'université de El- Oued.

Nous n'oublions pas nos parents pour leur contribution, leur soutien et Leur patience. Enfin, nous adressons nos plus sincères remerciements

à

Tous nos proches et amis qui nous ont toujours soutenues et encouragées

Au cours de la réalisation de ce mémoire.

Merci à tous et à toutes

Hayat

Marwa

Zineb

Résumé

Dans ce manuscrite nous présentons une étude bibliographique sur le problème de la pollution et les techniques d'épuration. Parmi ces techniques, nous citons l'adsorption sur les charbons actifs et les argiles anioniques. Cette étude se focalise sur l'étude de la synthèse des composites charbon actif-hydroxydes doubles lamellaires. Et de tester leurs efficacité d'élimination des micropolluants. Enfin, nous avons présenté quelques études bibliographiques sur l'application de ces composites pour éliminer de certains polluants. Les résultats ont montré que ce type de composite a une très grande efficacité d'adsorption.

Mot clés : Charbon actif, pollution, l'adsorption, Hydroxydes doubles lamellaires.

Abstract

in this manuscript we present a bibliographical study on the problem of pollution and its purification techniques. Among these techniques, we cite adsorption on activated carbon and anionic clays. This study focuses on studying the synthesis of activated carbon-layered double hydroxide composites and testing their efficiency in removing micro pollutants. Finally, we presented some bibliographical studies on the application of these composites to eliminate certain pollutants. The results showed that this type of composite has a very high adsorption efficiency.

Key words: Activated carbon, pollutants, adsorption, layered double hydroxide.

المخلص

نقدم في هذا العمل دراسة ببليوغرافية عن مشكلة التلوث والتقنيات المستخدمة. من بين هذه التقنيات، نذكر طريقة الامتزاز على الكربون المنشط والطين الأنيوني. تركز هذه الدراسة على دراسة المركبات ذات الأساس الكربون النشط - مركبات طينية واختبار كفاءتها في إزالة الملوثات الدقيقة. أخيراً قدمنا بعض الدراسات الببليوغرافية حول استخدام هذه المركبات لإزالة بعض الملوثات. أظهرت النتائج أن هذا النوع من المركبات له كفاءة امتصاص عالية جداً.

الكلمات المفتاحية : الكربون المنشط ، الملوثات ، الامتزاز ، الطين الأنيوني.

SOMMAIRE

Résumé	
Sommaire.....	I
Tables des figures et tableaux.....	IV
Liste Des Abbreviations.....	V
Introduction générale.....	1

Chapitre I: Etude bibliographique

I. Partie A: Généralités sur le polluant :	4
I.1.Introduction:	4
I.2.Définition pollution:	4
I.3.Types de pollution:	4
1.3.1. Pollution de l'air :	4
1.3.2. Pollution de l'eau:	4
1.3.3. La pollution des sols:	5
I.4. Les sources de la pollution:	5
I.5. Les trois sources de pollution:.....	6
a) Les rejets urbains:	6
b) Les rejets agricoles :.....	6
c) Les rejets industriels:	6
I.6.Les techniques d'éliminations des polluants émergents:	6
I. Partie B: Les Colorants (Caractéristiques, classification et toxicité).....	7
I.1.Historique des colorants :.....	7
I.2.Définition des colorants :	7
I.3.Nature des colorants :	8
I.3.1.Colorants naturels :	8
I.3.2 .Les colorants synthétiques :	8
I.4.Utilisation des colorants :.....	8
I.5.Classification des colorants:	9
I.6.Toxicité des colorants:	9
I. Partie C: l'adsorption	10
I.1. Introduction :	10
I.2.Historique :	10

I.3. Définition de l'adsorption :	11
I.4. Type d'adsorption:	11
I.4.1. Adsorption Physique:	11
I.4.2. Adsorption Chimique	11
I.5. Mécanisme d'adsorption:	12
I.5.1. Diffusion externe:	12
I.5.2. Diffusion interne :	12
I.5.3. Interaction d'adsorption :	12
I.6. Classification des isothermes d'adsorption:	13
I.7. Cinétique d'adsorption:	14
I.8. Les applications de l'adsorption :	15
I. Partie D: Généralités sur les adsorbants :	16
I.1. Définition L' adsorbants :	16
I.2. Principaux adsorbants:	16
I.2.1. Tamis moléculaires:	16
I.2.2. Gel de silice:	16
I.2.3. Alumine activée:	16
I.2.4. Argiles activées (ou terres décolorantes):	17
I.2.5. Charbon actif:	17
I.3. Critères de choix d'adsorbant :	17
I.4. Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:	18
I.4.1. La température:	18
I.4.2. Facteurs caractérisant l'adsorbat :	18
I.4.3. Facteurs caractérisant l'adsorbant:	18
I.5. Adsorption sur le charbon actif:	19
Références bibliographiques du chapitre I	21

Chapitre II: Composite charbon - HDL

II. Partie A : charbon.....	26
II.1. Introduction:	26
II.2. Définition :	26
II.3. Types de charbon actif:	26
a. charbon actif extrude:	26
b. charbon actif en poudre:	27

c. charbon actif en grain:	27
II.4.Matières premières:	28
II.5. Procède de fabrication du charbon actif:	28
II.5.1. Carbonisation:	29
II.5.2.Activation:	29
II.6. Utilisations du charbon actif:	30
II. Partie B :Les argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires <i>HDLs</i>)	31
II.1. Introduction:	31
II.2. Formule chimique et structure des (<i>HDL</i>):.....	31
II.3. Natures des anions(M^{II} et M^{III}):	32
II.4.Calcination :	34
II.5. Méthode Synthèse des HDL:	34
II.5.1. Co précipitation directe:	34
II.5.2. Echange anionique:	35
II.5.3. Reconstruction :	36
II.6. Propriétés des (HDLs) :	36
II.6.1. Capacité d'échange anionique (<i>CEA</i>):	37
II.6.2. Surface spécifique (<i>Ssp</i>):.....	37
II.7. Applications des HDLs :.....	37
II.7.1. Applications en catalyse:.....	38
II .7.2. Applications médicales:	38
II .7.3. Applications environnementales :	38
II .8.Méthode de préparation des composite:	38
Etudes bibliographiques sur les composites:	40
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	45
Conclusion générale	52

TABLE DES FIGURES

Figure I.1 Le mécanisme d'adsorption [35].	12
Figure I.2 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide [37].	14
Figure II-1: Charbon actif [2].	26
Figure II.2 : charbon actif en extrude [4].	27
Figure II.3 : charbon actif en poudre [4].	27
Figure II.4 : charbon actif en grain [4].	27
Figure II.5 : la Structure d'un charbon actif [13].	29
Fig. II.6: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire	31
Figure II.7: Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs [26].	34
Figure. II.8: Dispositif expérimental de la synthèse des HDL par Co précipitation [28].	35
Figure .II.9: Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires.	36
Figure . II.10: Représentation schématique de la reconstruction[35].	36
Figure II.11: Schèmes de synthèse de composite biochar/HDL par la méthode de déposition dans phase liquide [55].	39

TABLE DES TABLEAUX

Tableau I.1 - Classification des colorants [20,21].	9
Tableau I.2 : Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [26].	10
Tableau II.1 : Principaux groupes de minéraux argileux ; composition, paramètres, cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques [22] [12].	33
Tableau II.2: Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.	33

LISTEDESABBREVIATIONS

ETM: éléments traces métalliques

S:Sigmoïde

L:Langmuir

H:Haute affinité

C:partition Constante

C.E.F.I.C: Le conseil Européen des fédérations de l'industrie chimique

Ssp: La surface spécifique

HDLs: hydroxydes doubles lamellaires

2H : répétition de deux couches

3R : répétition de trois couches

R:Le rapport (R) varie généralement

R:Le rendement

X:la fraction du cation trivalent dans la structure

m:le nombre de molécule d'eau avec $m=1-3/x$

n:la charge d'anion

Aⁿ⁻: représente, l'anion de compensation intercalé de valence

n- :situé dans l'espace interfoliaire

pH: Potentiel d'hydrogène

CEA: Capacité d'échange anionique

ADN: acide désoxyribonucléique

XRD :Diffraction des rayons X

FTIR: Infrarouge à transformé de fourier.

SEM: scanning électron microscopy

BET: Brunauer, Emmett et Teller

EDS: energy dispersive spectrometer

MEB: microscopie électronique à balayage

AC: Charbon Actif

PBC: phosphate biochar composite

MOD: matière organique dissoute

UV: Spectrophotométrie UV/Visible

XPS: X-Ray Photoelectron Spectroscopy (spectroscopie de photoélectrons X)

M^{II}, M^{III}: présentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement.

Introduction

Introduction générale

Introduction

La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît, en totalité ou en partie, comme un sous-produit de l'action humaine, au travers des effets directs ou indirects altérant les critères de répartition des flux de l'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources agricoles, en eau et en produits biologiques. Les trois principaux types de pollution sont la pollution de l'air, la pollution de l'eau et la pollution des sols. [1]

Plusieurs techniques de dépollution sont développées. Parmi ces techniques se trouve la technologie d'adsorption qui est un procédé d'élimination des polluants organiques ou minéraux présents dans des effluents aussi bien liquides que gazeux. Est la méthode la plus favorable pour l'élimination des colorants est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation, Il existe, plusieurs matériaux solides (argiles, zéolites, alumines activées, boue, biomasses, résidus agricoles, sous-produits industriels et charbon actif...etc. [2]

Les argiles anioniques sont connus sous le nom « Hydroxyde Double Lamellaire » (HDL) en raison de leur structure particulière. Ces matériaux sont composés de feuillets chargés positivement, contenant des cations divalents et trivalents. L'électro-neutralité du matériau est assurée par la présence d'anions interfoliaires, solvates par des molécules d'eau. Ces matériaux disposent d'une composition exceptionnellement flexible, qui leur confère des propriétés d'échange, d'intercalation, de conduction ...etc. Ouvrant sur de vastes domaines d'applications tels que la catalyse environnementale [3].

L'objet de ce travail est de présenter une étude bibliographique sur les adsorbants les plus conventionnels (charbon actif, argiles) et essayé de présenter les études sur le composite (charbon actif-HDL) et leurs applications dans le domaine de traitement des eaux. Le travail présenté dans ce mémoire est reparti en deux chapitres :

Le premier chapitre sera consacré sur l'étude bibliographique des polluants, des colorants, des phénomènes d'adsorption et sur les adsorbants.

Le deuxième chapitre sera consacré sur l'étude des propriétés physicochimique des adsorbants, les méthodes usuelles de synthèse et on donne quelque étude sur les applications des composites. On terminera par une conclusion générale.

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Partie A: Généralités sur le polluant :

I.1.Introduction:

Depuis de nombreuses années avec le développement de la technologie et diverses activités pour les humains, il a commencé à montrer certains des indicateurs qui affectent l'équilibre naturel de la planète, qui se reflète l'environnement et de l'eau en particulier. [4]

I.2.Définition pollution:

La pollution est toute modification anthropogénique d'un écosystème se traduisant par un changement de concentration des constituants chimiques naturels, ou résultant de l'introduction dans la biosphère de substances chimiques artificielles, d'une perturbation du flux de l'énergie, de l'intensité des rayonnements, de la circulation de la matière ou encore de l'introduction d'espèces exotiques dans une biocénose naturelle. [5].

I.3.Types de pollution:

1.3.1. Pollution de l'air :

La pollution de l'air (ou pollution atmosphérique) est une altération de la qualité de l'air pouvant être caractérisée par des mesures de polluants chimiques, biologiques ou physiques présents dans l'air, ayant des conséquences préjudiciables à la santé humaine, aux êtres vivants, au climat, ou aux biens matériels. Ces polluants peuvent être d'origine naturelle ou anthropique et concerner l'air atmosphérique et/ou l'air intérieur des espaces clos (véhicules, maisons, usines, bureaux). Ils constituent généralement des cocktails de polluants tels que des particules en suspension, ou autres substances dont la concentration et les durées de présence suffisent à produire un effet toxique et/ou écotoxique. Ils peuvent interagir avec la lumière (pollution photochimique)[6].

1.3.2. Pollution de l'eau:

La pollution de l'eau est actuellement placée en tête des problèmes de l'environnement, car l'eau est l'interface entre l'air et le sol, subit donc les dégradations de ces deux milieux.

L'eau compte tenu de ses propriétés physico-chimique est trop souvent utilisée par l'homme comme un vecteur d'évacuation de la majorité de ses déchets, ainsi pollué, elle devienne un vecteur de pollution[7].

La pollution de l'eau est peut être observée à différents niveaux dont on cite:

- Les nappes ou les sources d'eaux par suite d'infiltration d'eaux usées.

Chapitre I Etude bibliographique

- Les eaux de surfaces: les fleuves et les rivières qui sont rouilles par les déversements des eaux non traités.
- Les canalisations et les réseaux d'alimentations en eau[8] .

1.3.3. La pollution des sols:

La notion de pollution des sols désigne l'ensemble des formes de pollution touchant tous les types de sols, qu'ils soient forestiers, agricoles, urbains...

La pollution engendre une dégradation du sol et de son biotope et résulte de la dissémination de substances toxiques, éventuellement radioactives ou d'organismes pathogènes, susceptibles d'entraîner des altérations biologiques, physiques et/ou chimiques, plus ou moins importantes sur l'écosystème.

Les polluants du sol peuvent être d'origine organique ou minérale. Les polluants les plus couramment rencontrés et les plus fréquemment recherchés sont les métaux lourds ou (ETM) éléments traces métalliques et les hydrocarbures.

Les ETM les plus fréquemment étudiés, sont l'arsenic, le cadmium, le cuivre, le chrome, le mercure, le nickel, le plomb et le zinc, car les plus présents en cas de pollution inorganique.

Dans la majorité des cas, les contaminations locales des sols trouvent leur origine dans des pratiques du passé (industries dérivées du charbon, sidérurgie, métallurgie, imprimerie, miroiterie, présence d'une station-service à proximité, ...) via le stockage de matières toxiques sans mesure de protection du sol, le dépôt de déchets.

Les contaminations diffuses trouvent leur origine dans la combustion d'énergies fossiles, l'incinération de déchets et l'épandage excessif ou régulier de lisiers, boues d'épuration.

A noter que l'essentiel des émissions provenant d'incinérations retombent sous forme de poussières dans un rayon relativement proche du site émetteur (3 à 5 km)[6] .

I.4. Les sources de la pollution:

L'eau dans la nature et à fortiori celle qui est employée à des usages industriels et domestiques n'est jamais pure, de par les impuretés qu'elle peut renfermer sous les états:

solides, liquides ou gazeux et qui peuvent être caractérisées par la taille qu'elles prennent en milieu aqueux [9].

I.5. Les trois sources de pollution:

a) Les rejets urbains:

Résultant de la collecte et du traitement des eaux usées des ménages, des activités domestiques, artisanales et tertiaires ainsi que du ruissellement des eaux pluviales dans les zones urbaines.

b) Les rejets agricoles :

Résultant de la percolation des eaux de pluie dans les sols et de son ruissellement, de l'épandage de produits chimiques sur les sols, des activités maraîchères et des élevages.

c) Les rejets industriels:

En Bretagne, la part relative des différents secteurs est évaluée à 50% pour l'agriculture, 35% les rejets urbains et 15% pour l'industrie.

Ces proportions varient selon les types de pollutions, la part d'origine industrielle étant par exemple plus élevée pour certains polluants toxiques [10].

I.6. Les techniques d'éliminations des polluants émergents:

Parmi les procédés utilisés afin d'éliminer les polluants émergents, on distingue les procédés de séparation membranaires (la filtration et l'osmose inverse), les procédés d'adsorption sur charbon actif, l'ozonation, l'irradiation par UV et les procédés d'oxydation avancée (UV/H₂O₂, O₃/UV, Fenton...).

La microfiltration est une technique de séparation utilisant des membranes poreuses dont la taille moyenne des pores est de l'ordre du micromètre (généralement entre 0,1 et 10 µm) alors que l'ultrafiltration permet de retenir des espèces dont la taille est comprise entre 1 et 100 nm.

Les filtres d'ultrafiltration sont les plus performants et ils ont des capacités d'élimination des polluants plus importantes que les membranes de microfiltration. Les composés pharmaceutiques anti-inflammatoires et antibiotiques sont faiblement éliminés par ces techniques de filtration. Snyder et al. [11] ont étudié l'élimination de 13 substances pharmaceutiques par microfiltration et ultrafiltration. Le taux d'élimination était inférieur à 5% à l'exception du diazépam qui est retenu à 89%.

Chapitre I Etude bibliographique

La nanofiltration utilise des membranes dont la taille des pores est de l'ordre du Nanomètre. Cette technique se situe entre l'osmose inverse et l'ultrafiltration. Elle permet la Séparation de composants ayant une taille en solution voisine de celle du nanomètre d'où son nom. Les sels ionisés monovalents et les composés organiques non ionisés de masse molaire inférieure à environ 200 - 250 g mol⁻¹ ne sont pas retenus par ce type de membranes. Les sels ionisés multivalents (calcium, magnésium, aluminium, sulfates...) et les composés organiques non ionisés de masse molaire supérieure à environ 250 g mol⁻¹ sont, par contre, fortement retenus [12].

I. Partie B:Les Colorants (Caractéristiques, classification et toxicité)

I.1.Historique des colorants :

Depuis le début de l'humanité, les colorants appliqués dans pratiquement toutes les activités humaines (peinture, teinture du papier, de la peau et des vêtements) étaient d'origines naturelles et végétales. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo. L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Après la découverte de la "mauve", de nouveaux colorants ont commencé à paraître sur le marché [13].

Au début du 20^{ème} siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels[14].la production mondiale des colorants est estimée à plus de 800.000 tonnes/an.

I.2.Définition des colorants :

Un colorant est défini comme étant un produit capable de teindre une substance d'une manière durable. Il possède des groupements qui lui confèrent la couleur: appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation autochromes[15].

Les colorants sont des composés non dégradables par les micro-organismes, ces rejets toxiques et nocifs pour les eaux superficielles et de profondeur, présentent un danger certain pour l'homme et l'animal. Les colorants synthétiques ont presque complètement supplanté les colorants naturels. Les colorants azoïques constituent la famille la plus importante sur le plan

Chapitre I Etude bibliographique

de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [16].

I.3.Nature des colorants :

Il existe deux grandes classes de colorants, en l'occurrence les colorants naturels et les colorants synthétiques :

I.3.1.Colorants naturels :

Dès 1500 avant notre ère, les Egyptiens réalisèrent des teintures avec le safran (jaune), le pastel (bleu), la garance (rouge), l'indigo et la pourpre. Dès lors, la majorité des colorants utilisés sont d'origine végétale, extraits des plantes, des arbres ou des lichens, ou bien d'origine animale, extraits des insectes comme le kermès et la cochenille ou des mollusques comme la pourpre, ou bien encore dans les micro-organismes. Cependant, le nombre de colorants naturels n'a jamais excédé quelques dizaines.

Les colorants naturels sont extraits des éléments naturels par des procédés simples comme le chauffage ou le broyage[17].

I.3.2.Les colorants synthétiques :

Ce sont des composés ayant comme matières premières des molécules telles que le benzène, issu de la distillation de la houille. C'est grâce à une série de procédés chimiques, qui correspondent en général à la substitution d'un ou plusieurs atomes d'hydrogène du produit de départ par des éléments ou des radicaux particuliers, que sont fabriqués les intermédiaires. Ces derniers serviront à la fabrication du colorant final. Les colorants synthétiques dont les propriétés peuvent être précisément adaptées à leur utilisation, dominent aujourd'hui le marché [17].

I.4.Utilisation des colorants :

L'industrie des colorants constitue un marché économique considérable car de nombreux produits industriels peuvent être colorés, principalement [18]:

- pigments (industrie des matières plastiques)
- encre, papier (imprimerie)
- colorants alimentaires (industrie agro-alimentaire)
- pigments des peintures, matériaux de construction, céramiques (industrie du bâtiment) ;
- colorants capillaires (industrie des cosmétiques)

Chapitre I Etude bibliographique

- colorants et conservateurs (industrie pharmaceutique
- carburants et huiles (industrie automobile... etc
- colorants textiles à usage vestimentaire, de décoration, du bâtiment, du transport, colorants textiles à usage médical,...etc .

I.5. Classification des colorants:

Les colorants peuvent être classés en deux voies distinctes : d'après leur structure chimique (classes chimiques) ou selon leur méthode d'application aux différents substrats tels que : textiles, papier, cuir, matières plastique etc. (classes tinctoriales) [19].

Toutefois, le classement chimique et tinctorial est le plus fréquent (tableau I.1). La classification chimique repose sur la nature du groupe chromophore [17]. Alors que celle tinctoriale se définit par les autochromes [21].

Tableau I.1 - Classification des colorants.[20,21]

Classification chimique	Classification tinctoriale
<ul style="list-style-type: none">• Les colorants azoïques• Les colorants anthraquinoniques• Les colorants indigoïdes• Les colorants xanthènes• Les phtalocyanines• Les colorants nitrés et nitrosés• Les colorants triphénylméthanes	<ul style="list-style-type: none">• Les colorants acides ou anioniques• Les colorants basiques ou cationiques• Les colorants développés ou azoïques insolubles• Les colorants au soufre• Les colorants de cuve• Les colorants réactifs

I.6. Toxicité des colorants:

Les eaux résiduelles de l'industrie de textile causent un problème environnemental très sérieux. En raison de leur production à grande échelle et de leur application très répandue, les colorants synthétiques sont à l'origine d'une pollution environnementale considérable et représentent un facteur de risque très sérieux pour la santé publique [22]. L'industrie textile rejette dans les cours d'eau, lors des divers processus de fabrication textile, une proportion importante de colorants (10 à 15 %) [23]. en effet, au cours des différentes étapes de teintures, une bonne quantité de colorants est perdue, par manque d'affinité avec les surfaces à teindre, (tableau 2.2), représentant ainsi une source de pollution esthétique et de phénomène

Chapitre I Etude bibliographique

d'eutrophisation et de perturbation du milieu aquatique[24].Les colorants azoïques sont suspectés être cancérigènes et mutagènes, beaucoup plus par la formation des produits amines potentiellement cancérigènes, issus surtout de la décomposition de ces colorants azoïques sous l'effet de la biodégradation anaérobiques [25].

Tableau 2.2 :Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants. [25]

Classe de colorant utilisées	Fixation (%)	Fibres
Acide	80 - 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 - 95	Cellulose
Dispersé	80 - 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 - 70	Cellulose

I. Partie C: l'adsorption

I.1. Introduction:

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

Dans ce chapitre nous allons donner quelques généralités sur l'adsorption pour mieux Définir l'importance de ce processus, expliquer sa cinétique, ses caractéristiques et les éléments influant l'adsorption [27].

I.2.Historique :

Depuis très longtemps, les solides poreux sont connus pour leur capacité à retenir des quantités plus ou moins importantes de gaz condensable. En 1777, Fontana avait remarqué que du charbon fraîchement calciné puis refroidi était capable d'adsorber plusieurs fois son propre volume de différents gaz [27]. Le terme d'adsorption est apparu en 1881, utilisé par *Kayzer* pour décrire le phénomène de condensation d'un gaz sur une surface, par opposition

Chapitre I Etude bibliographique

au terme "adsorption" qui fait référence à une molécule de gaz qui pénètre dans le solide sans interagir [27].

Alors, tout atome ou molécule qui s'approche d'une surface subit une attraction qui peut conduire à la formation d'une liaison entre la particule et la surface; ce phénomène constitue "*l'adsorption*" [29].

I.3.Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : la chimisorption et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [30].

I.4.Type d'adsorption:

On distingue deux types d'adsorption :

- ❖ Adsorption physique (physisorption).
- ❖ Adsorption chimique (chimisorption).

I.4.1.Adsorption Physique:

L'adsorption physique ou physisorption est un phénomène physique met en jeu de faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. L'adsorption physique est un phénomène réversible, peu spécifique, rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption physique qui est comprise entre 5 et 40 kJ. mol⁻¹ et considérée comme faible. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température et peut se faire en monocouche ou multicouches [31].

I.4.2.Adsorption Chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est une adsorption qui met en jeu des énergies de liaison importantes. Elle résulte d'une interaction chimique entre les molécules d'adsorbant

Chapitre I Etude bibliographique

composant la surface du solide et les molécules de soluté. Les molécules adsorbées subissent, généralement des changements dans leurs structures chimiques[31].

L'adsorption chimique résulte d'une interaction chimique qui se traduit par un transfert d'électrons entre le solide et l'adsorbat. Il y a alors formation d'un composé chimique à la surface de l'adsorbant. Ce type d'adsorption se développe à haute température et met en jeu une enthalpie de transformation élevée. [33]

I.5.Mécanisme d'adsorption:

Il s'agit d'un transfert d'une phase liquide ou gaz contenant l'adsorbât vers une phase solide avec rétention des solutés à la surface du l'adsorbant [34]. Ce processus se déroule en trois étapes (**Figure I.2**) [35].

I.5.1.Diffusion externe:

Elle correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe de l'adsorbant. Ce transfert de matière externe dépend des conditions hydrodynamiques de l'écoulement d'un fluide dans un lit d'adsorbant. Cette étape est rapide[34,35].

I.5.2.Diffusion interne :

Les particules du fluide diffusent dans la structure poreuse de la surface externe des grains vers les sites actifs sous l'influence du gradient de concentration du soluté. Cette étape est lente.

I.5.3.Interaction d'adsorption :

Elle correspond à la fixation des molécules sur la surface des pores. Une fois adsorbées, les molécules sont considérées comme immobiles. Cette étape est très rapide [34,35].

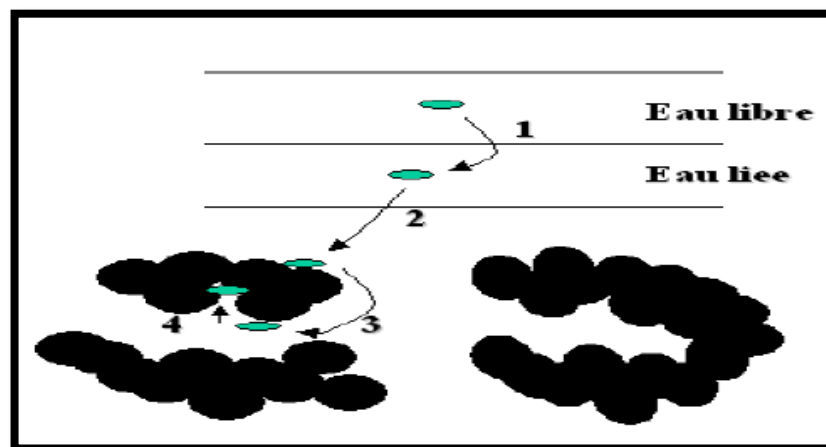


Figure I.1 Le mécanisme d'adsorption. [35]

I.6. Classification des isothermes d'adsorption:

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoïde), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure (I.2) présente cette classification [36].

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

Classe L:

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.[36].

Classe S:

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules(adsorption coopérative), ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant[36].

Classe H:

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [36].

✚ Classe C:

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [36].

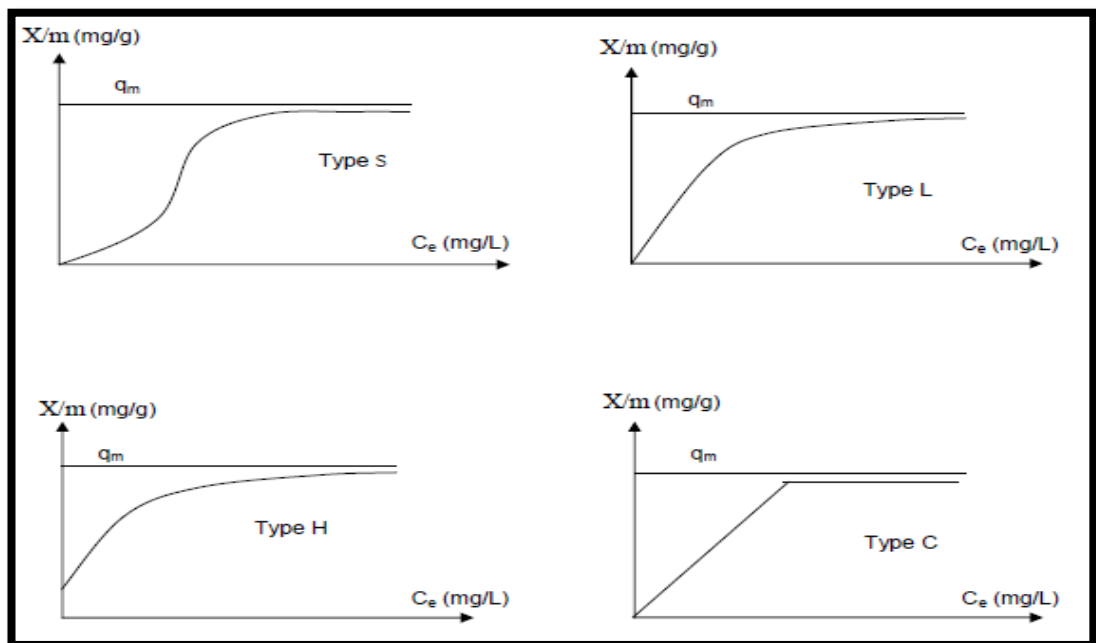


Figure I.2 : Les isothermes d'adsorption en phase liquide.[37]

I.7.Cinétique d'adsorption:

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules atteint son équilibre rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide[38-39].

L'étude de la cinétique d'adsorption repose sur la détermination des concentrations des substances étudiées dans une phase liquide en fonction du temps.

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. A l'instant des équilibres d'adsorption, la cinétique d'adsorption d'un matériau peut être

modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption.

I.8. Les applications de l'adsorption :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention des très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voir une toxicité ;
- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange ;
- Parmi les applications, on cite :
 - Le séchage, purification et désodorisation des gaz ;
 - Le raffinage des produits pétroliers ;
 - La catalyse de contact ;
 - La déshumidification et la désodorisation de l'air ;
 - A récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation ;
 - La décoloration des liquides
- La chromatographie gazeuse (méthode de fractionnement basée sur les différences de vitesse d'adsorption de substances différentes, sur un adsorbant donné).[40]

I. Partie D: Généralités sur les adsorbants :

I.1. Définition L'adsorbants :

Tous les solides agissant comme adsorbants sont caractérisés par la structure microporeuse qui leur confère une très grande surface active par unité de masse. Les adsorbants utilisés dans la pratique sont, soit de nature organique (végétale ou animale), soit de nature minérale. Ils sont employés tels quels ou après un traitement d'activation ayant pour but d'augmenter la porosité [41].

I.2. Principaux adsorbants:

Les adsorbants les plus utilisés dans les applications industrielles sont les suivants :

I.2.1. Tamis moléculaires:

Du groupe des aluminosilicates cristallins, les tamis moléculaires appartiennent à la famille de minéraux connue sous le nom de zéolithes. Leur structure cristalline consiste essentiellement en un squelette tridimensionnel de tétraèdres de SiO_4 et de AlO_4 , reliés entre eux par la mise en commun d'atomes d'oxygène. Le diamètre effectif des pores est de 3 à 5 Å pour les filtres moléculaires commercialement appelés « type A » et de 8 à 11 Å pour ceux de type X. Les tamis moléculaires permettent la séparation des molécules d'un mélange d'après leur taille et leur forme, par exemple la séparation des hydrocarbures à chaîne linéaire et des hydrocarbures à chaînes ramifiés ou des hydrocarbures cycliques [40].

I.2.2. Gel de silice:

Le gel de silice se présente sous la forme de grains durs et poreux avec une surface spécifique de 600 à 800 m^2/g , dont la taille des pores varie de 20 à 50 Å. Il s'obtient par action de l'acide chlorhydrique sur une solution de silicate de sodium. Le gel de silice est employé essentiellement à la déshydratation des gaz et liquides et également au fractionnement des hydrocarbures [40].

I.2.3. Alumine activée:

L'alumine activée dispose d'une surface spécifique de 200 à 500 m^2/g avec des pores de 20 à 140 Å. Elle résulte du traitement thermique de l'oxyde d'aluminium précipité ou de la bauxite. L'alumine est utilisée dans le séchage des gaz et des liquides [40].

Chapitre I Etude bibliographique

I.2.4. Argiles activées (ou terres décolorantes):

On obtient les argiles activées par addition d'eau à certaines qualités d'argile (bentonite, kaolinite, terre de Fuller), puis incorporation à la pâte ainsi obtenue d'une certaine quantité d'acide chlorhydrique. L'opération est suivie d'un lavage et séchage à des conditions déterminées. Il apparaît qu'une valeur du rapport $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ plus grande confère à l'adsorbant un pouvoir de décoloration plus important. La décoloration et la purification des huiles minérales et végétales utilisent ce type d'adsorbant[40].

I.2.5. Charbon actif:

Les charbons actifs sont des produits carbonés poreux, constitués principalement de carbone, d'hydrogène, d'oxygène et de petites quantités de soufre et d'azote. Ils se présentent sous forme d'une poudre noire plus ou moins fine et inodore. Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) les définit comme suit :« Les charbons actifs sont des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux issus des procédés industriels peuvent adsorber une large variété de substances qui se fixent sur leurs surfaces internes, ils sont par conséquent appelés adsorbants » [41].

Le charbon actif est utilisé pour :

- ✓ La décoloration des jus sucrés et des graisses végétales,
- ✓ La production d'eau potable, pour ses propriétés de catalyseur dans le traitement de l'eau (désodorisation par décoloration et détoxification de l'eau ozonée),
- ✓ La récupération des solvants,
- ✓ Le conditionnement de l'air[40].

I.3. Critères de choix d'adsorbant :

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé[41].

I.4.Facteurs influençant le phénomène d'adsorption:

Plusieurs paramètres influent sur l'adsorption les plus importants; la température, la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant[43].

I.4.1.La température:

La quantité adsorbée à l'équilibre augmente quand la température diminue, de plus l'adsorption libère une chaleur d'adsorption comme toute réaction exothermique, elle est donc favorisée par les basses températures. [27].

I.4.2.Facteurs caractérisant l'adsorbat :

Toutes les substances ne sont pas adsorbables au même titre. La capacité de rétention d'un polluant est fonction :

- ★ De l'énergie de liaison de la substance à adsorber.
- ★ De la structure et la taille des molécules : un haut poids moléculaire réduit la diffusion et par conséquent la fixation de l'adsorbat.
- ★ De sa solubilité : moins une substance est soluble, mieux elle est adsorbée.
- ★ De sa concentration. [43].

I.4.3.Facteurs caractérisant l'adsorbant:

Un solide adsorbant est caractérisé par des propriétés physicochimiques, mécaniques et géométriques, les plus importantes sont les propriétés géométriques.

✚ La surface spécifique(Ssp)

La surface spécifique est une mesure essentielle de la capacité de sorption de l'adsorbant. Elle désigne la surface accessible rapportée à l'unité de poids d'adsorbant. Une surface spécifique est d'autant plus grande, si l'adsorbant est plus divisé.

✚ La structure de l'adsorbant

L'adsorption d'une substance croît avec la diminution de la taille des particules et les dimensions des pores de l'adsorbant. Mais si le diamètre des pores est inférieur au diamètre des molécules, l'adsorption de ce composé sera négative, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour le composé.

La distribution des tailles des pores joue un rôle important dans la cinétique globale du processus d'adsorption.

✚ La polarité

Les solides polaires adsorbent préférentiellement les corps polaires, et les solides apolaires adsorbent les corps apolaires. L'affinité pour les substrats croît avec la masse moléculaire de l'adsorbat.

L'adsorption est plus intense pour les corps qui ont relativement plus d'affinité pour le soluté que pour le solvant [44,45]

I.5. Adsorption sur le charbon actif:

Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et utilisés industriellement. Ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux carbonés (bois, charbon, noix de coco, résidus pétroliers, etc.), par des processus de carbonisation suivis des processus d'activation dûment contrôlés. Sont des composés de microcristallines élémentaires de graphite qui sont assemblées avec une orientation aléatoire. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large et va des micropores (< 2 nm) aux méso pores (2 à 50 nm) et aux macro-pores (> 50 nm). Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour ou supérieures à 3 nm.

Le charbon actif ou d'autres matériaux adsorbants peuvent utilisés pour éliminer plusieurs colorants des eaux usées. Comme les colorants ne sont pas tous ioniques, la plupart des adsorbants ne peuvent pas réduire tous les colorants. Le charbon actif, adsorbant le plus communément utilisé pour la réduction de la couleur (à cause de sa capacité d'adsorption élevée), est capable d'adsorber la plupart des colorants.

Toutefois, cette technique ne résout pas le problème, elle ne fait déplacer la pollution de l'état liquide à l'état solide. De plus, ces techniques, non destructives, nécessitent des opérations postérieures onéreuses de régénération et de post traitement des déchets solides [46].

**Références bibliographiques
du chapitre I**

Références bibliographiques du chapitre I

- [1] Encyclopédie Larousse., 2009. la formation de substrats inhabituellement acides, radioactifs ou chargés en métaux toxiques
- [2] Juang R.S, F.C. Wu et R.L. Tseng .The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions. Environ. Technol., 18, 525-531. (1997).
- [3] De becker, D.P., E.M. Gaigneaux, and G. Busca, Exploring, Tuning, and Exploiting the Basicity of Hydrotalcites for Applications in Heterogeneous Catalysis. Chemistry - A European Journal, 15(16): p. 3920-3935. , 2009
- [4] Boughazala M. B., Zaghdhi O. "Synthèse des hydroxydes doubles lamellaires modifiées : Application à l'élimination des cations Cu^{+2} ". Mastre Académie Génie Chimique. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued (2017).
- [5] Arslan, I. et Balcioglu, A.I. Degradation of commercial reactive dyestuffs by heterogenous and homogenous advanced oxidation processes: A comparative study. Dyes and pigments, 43, 95-108. (1999).
- [6] Medekhel A.allah. Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif. Mastre. Université Echahid Hamma Lakhdar. El Oued (2018).
- [7] HIRI A. RLitim K "Elaboration, caractérisation et application Mastre Académie des hydroxydes doubles lamellaires dans la dégradation du phénol" Chimie de l'environnement Université Ahmed Draïa Adrar p 3 (2019)
- [8] Bouzaini M, L'eau de la pénurie maladie. Ed. Ibn- Khaldoun. .Oran, p59-64.(2000)
- [9] Khalfaoui, A. "Etude expérimentale de l'élimination de polluants organiques et inorganiques par adsorption sur des matériaux naturels: application aux peaux d'orange et de banane"- thèse doctorat- université Mentouri de Constantine- p 4 - (2012).
- [10] La pollution de l'eau d'origine industrielle - panorama, Bretagne p 10 (2008).
- [11] S.A. Snyder, S. Adham., A. Redding. Role of membranes and activated carbon in the removal of endocrine disruptors and pharmaceuticals. Desalination 202156-181. (2007)
- [12] A. Maurel , Techniques séparatives à membranes : osmose inverse, nanofiltration , ultrafiltration, microfiltration tangentielle - Considérations théoriques, in Techniques de l'Ingénieur, p 1-24. (1993)

- [13] Jaussaud, P. " Histoire des colorants naturels". P:3. (1993).
- [14] Mansour, H.B, Boughzala, O, Dridi, D, Barillier, D, Chekir-Ghedira, L, Mosrati, R, Les colorants textiles sources de Contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement. *Erudit* Vol. 24, n° 3. P: 238. (2010).
- [15] Lamri Naidja : Elimination du colorant orange ii en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption, Mémoire de magister en chimie, Université Mentouri de Constantine (2010).
- [16] Hayat Anouar, Abderahim Elhourch, Kacem Elkacemi, and Abdel majid Zouahri : Elimination de l'orange 16 colorant azoïque par adsorption sur charbon actif en poudre, Vol. 9 No. 3, Nov(2014).
- [17] Mme BENAÏSSA Akila " Etude de la dégradation photocatalytique d'un colorant synthétique et d'un tensioactif " de Doctorat en Chimie Industrielle Université Mentouri Constantine(2011).
- [18] J. Belegald. Les colorants industriels, Encyclopédie médico-chirurgicale pathologie du travail, intoxications maladies par agents physiques 16082 à paris. Edition techniques ; p5. (1987).
- [19] SALPIN, F. "Laine et colorants : fixation, quantification et vieillissement. Etude par spectrométrie Raman". Thèse de Doctorat : Chimie Physique. France : Université de Pierre et Marie Curie, 146. (2008),
- [20] INRS. Dermatoses professionnelles aux colorants, document pour le médecin de travail N°100, France, 4^{ème} trimestre. (2004).
- [21] BARKA N. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté. Thèse de Doctorat. Université Ibn Zohr Agadir, (2008).
- [22] Knittel D. and Schollmeyer E. Prevention of water pollution in dyeing processes of synthetic textiles, *Eur. Water Pollut. Control.*, 6, 6-10. (1996).
- [23] Robinson T., McMullan G., Marchant, R. and Nigam, P. Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative, *Bioresour. Technol.*, 77, 247-255. (2001).
- [24] Karkmaz M., Puzenat E., Guillard J. and Herrmann M. Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralization of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B: Environmental*, 51, 183-194. (2004).

- [25] Nilsson R., Nordlinder, R. and Wass, U. Asthma, Rhinitis, and Dermatitis in Workers exposed to reactive dyes, *Br. J. Ind. Med.*, 50, 65-70. (1993).
- [26] Azbar N, Yonar T. and Kestioglu K. Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent, *Chemosphere*, 55, 35-43.(2004).
- [27] Nora SEDIRA "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Mémoire de magister en chimie physique et analytique de l'Environnement Université Mohamed chérif massadia Souk-Ahras. (2013).
- [28] C. CARDOT, "Les traitement de l'eau. procédés physico-chimiques et biologiques (cours et problèmes)". Edition Ellipses, (1999).
- [29] Daoud T. Bio sorption Simultanée du Plomb et du Fer sur une Biomasse Morte " La Streptomyces Rimosus ", Ecole nationale polytechnique -ENP- 10 avenue hassanbadi, el Harrach - Alger, juin, (2007).
- [30] Hanen Guedidi Ben Slama. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents: molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. Chimie - Université de Grenoble et l'Université de Tunis El Manar, (2015).
- [31] N. Gherbi 'Etude expérimentale et identification du processus de rétention des cations métalliques par des matériaux naturels', Mémoire de doctorat, Université de Constantine.(2008).
- [32] A. MEKARZIA. "Utilisation du charbon actif préparé à partir du marc de café dans le traitement et l'épuration des eaux "Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique(2000).
- [33] Rachidi M. H. Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques. Mémoire de CEA. (1994).
- [34] Subirade, I, Fernandez, Y, Periquet, A, Mitjavilla, S. Catechin protection of 3T3 Swiss fibroblasts in culture under oxidative stress. *Biol. Trace Elem. Res*, 47: 313-319. 1995.
- [35] Weiguang, Y, Joan, F, Casimir, C.A. Study of anticancer activities of muscadine grape phenolics *in vitro*. *J. Agric. Food Chem.*, 53: 8804–8812.(2005).

- [36] N. Bouziane, Elimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre, Mémoire de Magister En Chimie, Université Mentouri de Constantine. (2007).
- [37]R. Desjardins, Le traitement des eaux. 2^{ème} Edition revue et améliorée, Édition del'Ecole Polytechnique de Montréal. (1990).
- [38]Weber, W. G., Smith, E.H., Simulation and models for adsorption process, Environ. Sci. Technol., 11, 1040-1050.(1987).
- [39]Daines, C, BOZKAYA. B., Elimination de la matière organique dans les concentrats membranaires, Veolia Environnement Centre de Recherche sur l'Eau, Anjou Recherche. (2008).
- [40]KOLLER, Emilian. Génie chimique. Dunodp. 399, 400, 408, 409. , (2010).
- [41]CHAOUCH Noura. " Utilisation des sous-produits du palmier dattier dans le traitement physico-chimique des eaux polluées." thèse de doctorat. Université hadj Lakhdar–Batna, p. 23, 31, 40, 41, 41. (2014).
- [42]YAHIAOUI, Nouara. " étude de l'adsorption des composes phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif. " Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou p. 35, 37, 38, 45. (2012).
- [43] BOUAICHE, FOUZIA. Étude comparative de la capacité adsorbante de charbon actif commercial TE 80 et issus de noyaux de datte. Cas des quelques paramètres de pollution dans les eaux usées de rejet STEP de Sidi khouiled Ouargla. Thèse de doctorat.(2016).
- [44]L. Robert, F. Dardel, Adsorption J 2730, Traité Génie des procédés. (1988).
- [45]Degremonts, Memoto-Technique de l'eau, Lavoisier et Documentation. (1989).
- [46]Leyama, M; «Etude de l'écoulement des suspensions de bentonite». Thèse de doctorat de l'ULP (P65-68). (2001).

Chapitre II

Composite carbon - HDL

II. Partie A:charbon

II.1.Introduction:

Dans ce chapitre, nous dresserons un état de l'art des connaissances sur les hydroxydes doubles lamellaires pour justifier le travail que nous avons entrepris.

II.2.Définition:

Le charbon actif est un matériau constitué principalement de matière carbonée de structure poreuse, il s'agit d'une structure amorphe composé principalement d'atomes de carbone. C'est un adsorbant couramment utilisé dans de nombreuses applications domestiques et industrielles. Il joue un rôle important dans différents secteurs économiques comme les industries alimentaires, pharmaceutique, chimique, pétrolière, métallurgique et automobile.[1] La diversité des charbons actifs en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. Les charbons actifs commerciaux sont des adsorbants très efficaces pour adsorber des matières organiques et des micropollutions dissoutes (organique ou inorganique). Dans le traitement des eaux, ces matériaux sont utilisés pour produire de l'eau potable, pour traiter les eaux résiduaires urbaines ou industrielles. Les principaux paramètres qui permettent de caractériser un charbon actif sont : la surfaces spécifique, le volume et la taille des pores [2].



Figure II-1: Charbon actif.[2]

II.3. Types de charbon actif:

Le charbon actif commercial a plusieurs formes :

a. charbon actif extrudé:

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm.il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [3].



Figure II.2 : charbon actif en extrude.

b. charbon actif en poudre:

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μm . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide (figure II.3) [3].



Figure II.3 : charbon actif en poudre.

b. charbon actif en grain:

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption [3].



Figure II.4 : charbon actif en grain.

II.4. Matières premières :

La plupart des matières organiques riches en carbone qui ne fondent pas dans le processus de carbonatation peuvent être utilisées comme matière première, minerai de fabrication du charbon. Plusieurs facteurs doivent être pris en compte lors du choix d'un matériau Leur préparation principale en termes industriels [4] :

- ✚ Teneur élevée en carbone.
- ✚ Contient de faibles quantités de matériaux inorganiques (ce qui signifie une faible teneur en cendres)
- ✚ Haute densité et faibles quantités de matières volatiles.
- ✚ Les matériaux sont disponibles et peu coûteux.
- ✚ Peut être activé.

II.5. Procède de fabrication du charbon actif:

La préparation du charbon se fait en deux étapes principales [5]. Dans une première temps, le charbon brut est obtenu par carbonisation du matériau carboné poreux à des températures inférieures à 800°C dans une atmosphère inerte. Dans un seconde temps, l'activation du produit carbonisé pour dégager les cavités remplies des résidus de la carbonisation et pour développer la porosité du matériau et augmenter sa surface spécifique.

Les propriétés du produit final sont en fonction de la nature de la matière première utilisée, la nature de l'agent activant et les conditions du processus de carbonisation et d'activation.

Yassin [6] a préparé du charbon active en utilisant des noies dattiers et noies de coco comme des matières premières en plus d'utiliser de l'asphalte comme matière de jonction .le processus de carbonisation a été réalisé en deux étapes.la première à une température de 250°C et le seconde à 500°C pour une période d'un heure et sous un milieu azoté. puis, le processus d'activation a été effectuée à 1000°C en présence d'un courant d'azote également .

Rahman et Saad [7] ont préparé du charbon actif à partir de graines de goyave (GuavaSeeds) Par décomposition thermique en milieu isolée à 700°C en présence de chlorure de zinc comme agent activant.

D'autre coté al-ghanem [8] et son groupe ont pu préparer du charbon actif à partir de bois de murier (Morus Nigra) en utilisation un excès d'hydroxyde de potassium la carbonisation se déroule à 550°C pendant trois heures.

II.5.1. Carbonisation:

La carbonisation (pyrolyse) sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 800°C. Celle-ci permet d'obtenir un produit carboné solide et d'éliminer toutes les matières organiques volatiles (liquides et gazeux) [9]. Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La performance de cette opération dépend de plusieurs facteurs externes tels que la vitesse de chauffage (°C/min), la température finale (°C), le temps de résidence (minutes ou heures) et la nature du matériau de départ [10].

Les atomes de carbone restants se regroupent en feuillets aromatiques possédant une certaine structure planaire. Ces feuillets s'arrangent ensuite d'une manière irrégulière laissant une structure primaire de produit carbonisé [11].

Il existe une température de pyrolyse pour chaque matériau à partir de laquelle le rendement reste constant [12]. Le rendement est donné par :

$$\text{Rendement (\%)} = \frac{(\text{masse initiale} - \text{masse finale})}{\text{masse initiale}} \times 100$$

II.5.2. Activation:

L'activation a pour but d'augmenter le volume et d'élargir les pores créés durant le processus de la carbonisation. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse pré-déterminent la structure et la largeur et la répartition des pores [13].

Le composé obtenu est constitué d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique (figure II.5). L'espace entre ces unités constitue la microporosité du charbon [10].

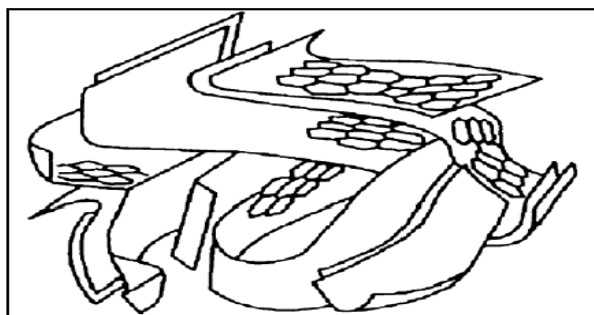


Figure II.5 : la Structure d'un charbon actif. [12]

II.5.2.1. Activation physique:

Elle se fait par l'oxydation du carbonisé par un agent oxydant gazeux à une température entre 750 et 1000°C [11]. Ceci permet de développer la structure microporeuse en éliminant les résidus de la carbonisation contenus dans les micropores. Cette réaction consomme un

nouveau plan de carbone et augmente la microporosité [13]. Les agents activant les plus utilisés sont la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, ou une combinaison de ceux-ci [10].

La cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Tandis que, quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de porosité [11].

II.5.2.2. Activation chimique :

Elle consiste à imprégner le matériau de départ d'une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, hydroxyde de potassium...). Le matériau est ensuite pyrolyse entre 400°C et 800°C, lavé et séché [13].

Les agents activant sont ajoutés en grandes quantités, puis éliminés par lavage. La taille des pores dans le charbon activé est déterminée par le degré d'imprégnation. Plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [11].

II.6. Utilisations du charbon actif:

- ✓ L'utilisation du charbon actif est répartie en différents domaines comme [14].
- ✓ Elimination des micropolluants organiques
- ✓ Elimination des micropolluants minéraux
- ✓ Elimination des oxydants
- ✓ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✓ Purification de produits industriels.
- ✓ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés de produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne ou de betterave.
- ✓ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.

II. Partie B : Les argiles anioniques (hydroxydes doubles lamellaires *HDLs*)

II.1. Introduction:

Les argiles anioniques ou les hydroxalcite, connus aussi sous le nom des hydroxydes doubles lamellaires (**HDLs**), sont des matériaux rares dans la nature mais faciles et simples à préparer au laboratoire [15]. Ces composés ont fait l'objet d'un vif intérêt et de nombreuses recherches ces dernières années grâce à leurs propriétés intéressantes d'échange anionique, d'adsorption et de porosité, qui permettent d'envisager l'intercalation d'une grande variété d'anions (organiques ou inorganiques) et le piégeage ou l'immobilisation d'espèces diverses, conférant à ces matériaux hybrides une réactivité particulière [16].

II.2. Formule chimique et structure des (*HDL*):

Les hydroxydes doubles lamellaires sont des minéraux peu abondants à l'état naturel. Leur structure est dérivée de celle de la bruite $Mg(OH)_2$. Les cations métalliques entourés de six atomes d'oxygène des groupes hydroxyles forment des octaèdres $M(OH)_6$. Ces derniers s'assemblent par leurs arêtes de façon coplanaire et constituent alors un feuillet plan (figure II.6).

Dans le cas des HDL, la substitution d'une partie des cations divalents par des cations trivalents génère une charge positive variable du feuillet. Pour compenser cet excès de charge, des anions accompagnés de molécules d'eau s'insèrent entre les feuillets et permettent l'électron utralité de l'édifice [17].

Ces composés lamellaires bidimensionnels sont constitués d'empilements alternés de feuillets plans d'octaèdres $M(OH)_6$ incluant des cations divalents et trivalents. [18]

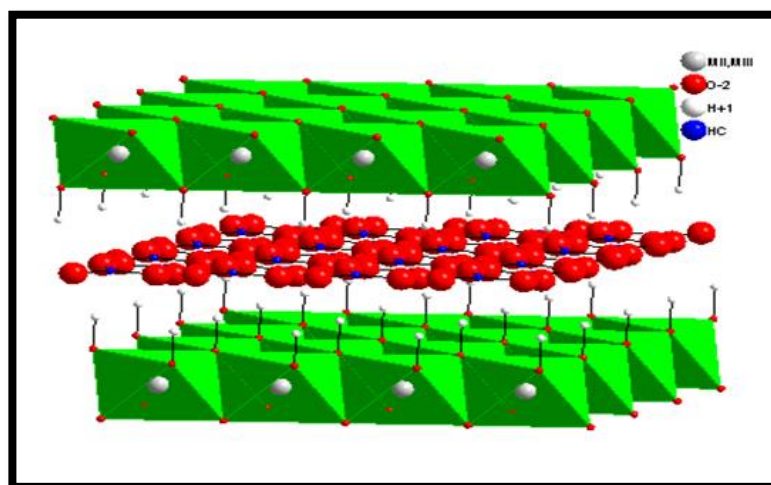
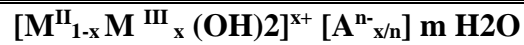


Fig. II.6: Schéma de l'empilement dans un hydroxyde double lamellaire.[18]

D'une façon générale, les argiles anioniques présentent une formule chimique sous la forme [20]:



M^{II} , M^{III} : présentent les cations divalents et trivalents qui occupent les sites octaédriques respectivement.

M^{II} : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} .

M^{III} : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Al^{3+} .

A^{n-} : représente, l'anion de compensation intercalé de valence $n-$ situé dans l'espace interfoliaire, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} .

n : la charge d'anion.

m : le nombre de molécule d'eau avec $m=1-3/x$

X : la fraction du cation trivalent dans la structure.

$$X = M^{III} / (M^{II} + M^{III})$$

Le rapport (R) varie généralement entre 1 et 5.

$$R = M^{II} / M^{III}$$

$$X = 1 / (1 + R)$$

II.3. Natures des anions (M^{II} et M^{III}):

De nombreux métaux divalents et trivalents peuvent être utilisés pour former les feuillets des HDLs. Le plus souvent, ces feuillets sont synthétisés à partir des sels de magnésium et d'aluminium, comme dans l'hydrotalcite naturelle. Cependant, d'autres métaux peuvent être employés :

Métaux divalents : Zn^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Co^{2+} , Fe^{2+} , Ca^{2+} , ...

Métaux trivalents : Cr^{3+} , Fe^{3+} , Co^{3+} , Mn^{3+} , V^{3+} , Ga^{3+} , ...

Les principaux minéraux argileux de type anionique peuvent être classés en se basant sur les points suivants [20]:

- Composition chimique des feuillets
- L'espace inter feuillet
- Ordre d'empilement des feuillets.

Tableau II.1 : Principaux groupes de minéraux argileux ; composition, paramètres, cristallographiques et symétrie pour quelques argiles anioniques[21,11].

<i>Minéral</i>	<i>Composition chimique</i>	<i>a (nm)</i>	<i>c (nm)</i>	<i>Symétrie</i>
Hydrotalcite	Mg ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3054	2,281	3R
Manasseite	Mn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,310	1,56	2H
Pyroaurite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3109	2,341	3R
Sjogrenite	Mg ₆ Fe ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3113	1,561	2H
Stichtite	MgCr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,310	2,34	3R
Barbertonite	MgCr ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,310	1,56	2H
Takovite	NiAl ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3025	2,259	3R
Reevesite	NiAl ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3081	2,305	3R
Meixnerite	Mn ₆ Al ₂ (OH) ₁₆ CO ₃ .4H ₂ O	0,3046	2,292	3R
Coalingite	Mg ₁₀ Fe ₂ (OH) ₂₄ .2H ₂ O	0,312	3,75	3R

Les feuillets peuvent être disposés selon un motif de maille hexagonale (2H : répétition de deux couches) ou rhomboédrique (3R : répétition de trois couches).

La littérature est aussi abondante concernant les différentes compositions des feuillets de type HDL. Toutefois, les principaux cations métalliques divalents et trivalents qu'on peut citer sont : Zn²⁺, Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Ca²⁺ et Al³⁺, Cr³⁺, Mn³⁺, Co³⁺, Ni³⁺, La³⁺. Différentes combinaisons de cations divalents et trivalents sont indiquées dans (tableau II-2)[22].

Tableau II.2: Combinaisons possibles entre cations divalents et trivalents pour les feuillets de type HDL.

		Cations divalents						
		Mg	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ca
Cations trivalents	Al	*	*	*	*	*	*	*
	Cr				*	*	*	
	Fe	*	*	*				*
	Co			*	*			
	Ni							
	La				*			
	Sc							*

II.4. Calcination :

La calcination des phases (*HDL*) conduit à leurs déshydratations puis à leurs dés hydroxylation qui accompagne l'effondrement de la structure lamellaire. Aux températures élevées ces oxydes cristallisent généralement sous forme de l'oxyde du métal divalent et d'une phase de type spinelle. Un domaine particulièrement intéressant se situe à des températures justes supérieures aux dés hydroxylation des (*HDL*). On obtient alors un mélange divisé d'oxydes des métaux divalent et trivalent; il a été dans certains cas mis en évidence l'existence d'une phase de type spinelle mal organisée plus riche en métal divalent que celle cristallisant à température élevée. La grande variété de mélanges d'oxydes qu'il est possible d'obtenir ainsi présente un potentiel d'applications intéressant (reconstruction, catalyse, céramiques,...) [23].

II.5. Méthode Synthèse des HDL:

Plusieurs techniques de synthèse ont été employées pour la préparation des HDLs. Les plus couramment utilisés sont la coprécipitation directe, l'échange anionique et la reconstruction, cette dernière est moins courante (figure II.7) [24].

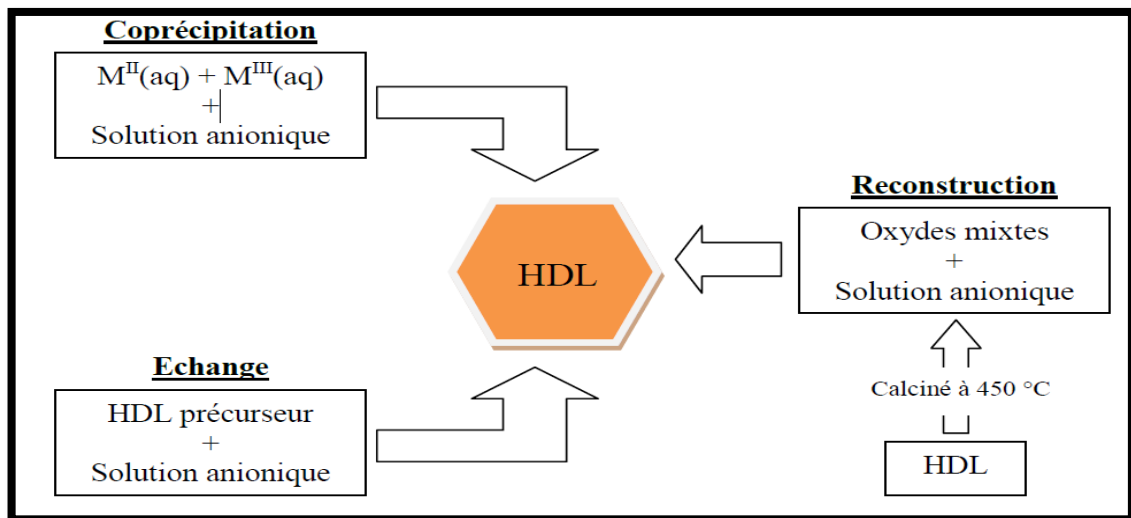


Figure II.7: Schéma regroupe les méthodes usuelles de synthèse des HDLs.[25]

II.5.1. Co précipitation directe:

Les HDL ont des propriétés physico-chimiques et morphologiques modulables, qui dépendent de leur mode de synthèse. Leur diversité dépend de la nature des cations métalliques divalents et trivalents utilisés, de leur rapport, des conditions de précipitations, ainsi que la nature l'anion utilisé pour compenser la charge du feuillet. Parmi les méthodes de synthèse les plus utilisées pour ces matériaux, il y a la Co précipitation qui est une méthode de synthèse de chimie douce [26]. Elle se fait par l'addition dans un réacteur contenant de l'eau

d'un mélange de sels divalent et trivalent dans des proportions adéquates pour avoir un rapport M^{II}/M^{III} fixé (figure.II.8). Une solution basique (NaOH, KOH) est ajoutée afin de maintenir le pH constant pendant toute la durée de la synthèse pour permettre la Co précipitation des deux sels métalliques sous forme d'une phase homogène d'hydroxydes. La valeur du pH dépend de la nature des cations métalliques utilisés. Cette méthode permet aussi de choisir la nature de l'anion à intercaler lors de la formation du matériau. D'autres paramètres peuvent influencer les propriétés des HDL tel que la température, le pH, la vitesse d'ajout des sels et l'agitation.

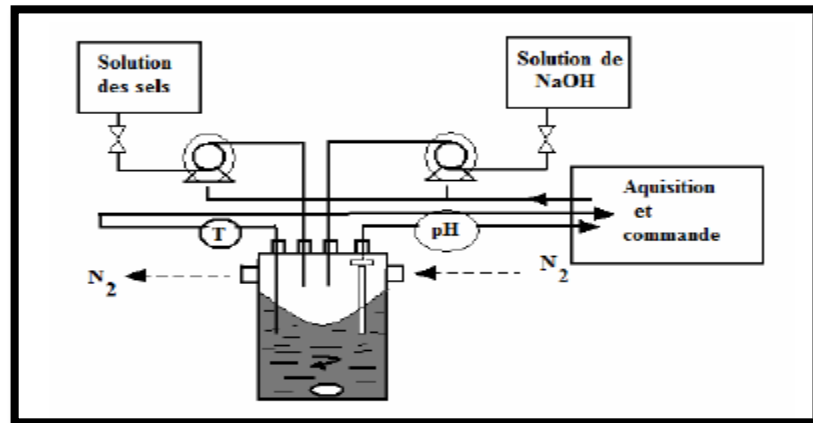


Figure. II.8: Dispositif expérimental de la synthèse des HDL par Co précipitation. [27]

II.5.2. Echange anionique:

Cette méthode utilise l'une des principales propriétés des hydroxydes doubles lamellaires, la réaction d'échange qui est une réaction topo tactique [28], C'est-à-dire que la structure iono-covalente des feuillets est conservée, alors que les liaisons plus faibles anions/feuillets sont rompues (figure.II.9).

Pour réaliser l'échange, il faut mettre une quantité d'argile anionique contenant généralement des ions carbonate, chlorure ou nitrate en suspension dans une solution contenant l'anion à intercaler tout en agitant.

Il est à noter que les échanges s'effectuent plus facilement à partir de phases contenant des anions nitrates intercalés qu'à partir des phases contenant des anions carbonates ou chlorures intercalés, car l'affinité des ions NO_3^- pour la matrice est moindre que celle des ions Cl^- et CO_3^{2-} . Cette affinité diminue en effet dans l'ordre suivant $CO_3^{2-} > Cl^- > NO_3^-$ [29].

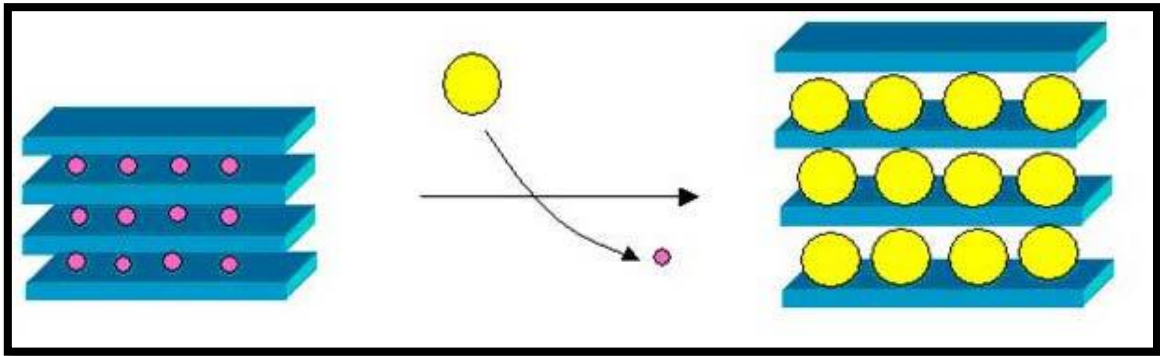


Figure.II.9: Représentation schématique de l'échange anionique chez les hydroxydes doubles lamellaires.[29]

II.5.3. Reconstruction :

La méthode de reconstruction se base sur une propriété particulière des HDLs appelée « effet mémoire ». Lorsqu'on calcine une phase HDL (à une température n'excédant pas à 450°C), l'eau interfoliaires, l'anion et les groupements hydroxyles sont évacués de la matrice, qui se transforme alors en oxydes mixtes. L'anion initialement intercalé dans l'espace interfoliaires doit être volatile, et se décomposer totalement sans former de composés mixtes avec les cations de la matrice[30,31]. Ainsi, les phases carbonatées sont généralement les plus adaptées, mais nous pouvons également utiliser des nitrates, ou encore des anions organiques. L'effet mémoire permet la reconstruction de la structure originale d'hydroxaltes après la mise en contact de ces oxydes mixtes avec une solution aqueuse contenant l'anion à intercaler [32,33].

L'intérêt de cette méthode réside dans le choix des conditions opératoires, à savoir la vitesse et la température de calcination.

La réaction chimique de la reconstruction se présente comme suit [34]:

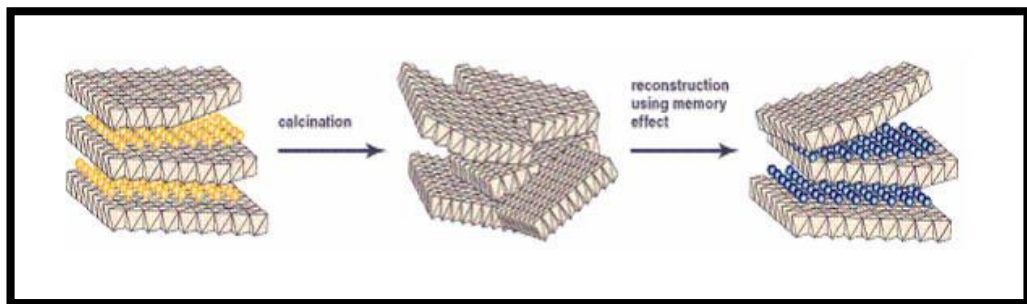
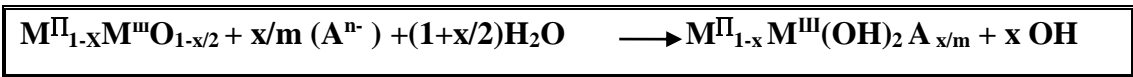


Figure. II.10: Représentation schématique de la reconstruction.[34]

II.6. Propriétés des (HDLs) :

Il faut connaître plusieurs propriétés essentielles pour définir un (HDL) de la façon la plus complète possible.

II.6.1. Capacité d'échange anionique (CEA):

Elle est définie comme étant le nombre de la quantité totale d'anions échangeables monovalents (équivalent chimique) qu'il est possible de substituer aux anions compensateurs pour compenser la charge électrique de 100 grammes d'argiles[35] exprimée en (m eq / 100g) Chaque (HDL) est caractérisé par sa « capacité d'échange anionique »(CEA), elle possède une grande capacité d'échange comprise généralement entre 2 et 5 mmol / g[36,37] Elle varie en fonction de la valeur du rapport molaire x . [38].

II.6.2. Surface spécifique (Ssp):

La porosité et la surface spécifique des HDLs sont des paramètres très importants en raison de leur application surtout comme adsorbants ou/et catalyseur. Les HDLs possèdent une surface spécifique très importante, les valeurs de la surface spécifique des HDLs non calcinés, en littérature, varient entre 50-80 m²/g alors qu'elles dépassent 200 m²/g pour les phases calcinées[39].

La méthode de synthèse peut avoir une grande influence sur les propriétés finales de la Ssp. Plusieurs facteurs peuvent jouer un rôle important en déterminant les propriétés texturales, tels que le vieillissement et les conditions hydro thermiques des précipités.

En général, dans le cas des petits anions inorganiques (carbonates, nitrates, chlorures, etc....) la composition chimique du HDLs n'a pas un effet significatif sur le Ssp obtenu. Bien que, dans certains cas, l'utilisation des mélanges des solvants organiques et l'eau puissent modifier la texture superficielle du HDL synthétisé par un effet d'agrégation des cristallites [40].

II.7. Applications des HDLs :

Les phases HDLs suscitent beaucoup d'intérêt de leurs propriétés originales et font l'objet d'études dans des domaines très variés. Leurs principaux domaines d'applications sont cités ci-après .

II.7.1. Applications en catalyse:

L'application la plus importante des hydroxydes doubles lamellaires se situe dans le domaine de la catalyse, grâce à leurs propriétés importantes obtenues lors d'une calcination ménagée à plus ou moins haute température.[41].

La réaction de condensation de l'acétaldéhyde est parmi les réactions les plus étudiées; plusieurs travaux [42] traduisent la grande activité catalytique et la haute sélectivité des oxydes mixtes provenant de la calcination des HDL lors de cette réaction en comparaison de catalyseurs classiques.

Dans le même contexte, de nombreux travaux ont porté également sur l'utilisation des hydroxydes doubles lamellaires comme support ou catalyseur pour la dégradation de polluants chimiques [43].

II .7.2. Applications médicales:

Dans le domaine médical, par exemple la phase [Mg-Al-CO₃] sert à traiter les ulcères gastriques en piégeant l'acide peptidique responsable de l'acidité dans l'estomac[44], alors que des phases à base de [Mg-Al-Fe] servent à la prévention et au traitement de maladies associées à des déficiences en fer [45].

II .7.3. Applications environnementales :

Les hydroxydes doubles lamellaires ont la capacité de piéger des espèces chargées négativement par adsorption en surface et/ou par échange anionique grâce à leur surface spécifique élevée et à la flexibilité de leur espace inter feuillet[46- 47]. Elles sont en effet utilisées pour la dépollution des sols et des eaux (minéraux, tension actifs, pesticides, colorant...etc.)[48-50].

II .7.4. Applications biochimiques:

Certains hydroxydes doubles lamellaires sont utilisés avec succès dans le transport des molécules biochimiques telles que l'ADN ou l'ATP jusqu'à la cellule cible, cette dernière est ensuite libérée par simple dissolution de la phase d'hydroxyde double lamellaire[51].

II .8.Méthode de préparation des composite:

Dans la plupart des cas, les composites biochar/HDL sont préparés selon la méthodologie décrite par[52, 53]. Cette méthodologie est basée sur un procédé de dépôt en phase liquide et consiste à préparer du biochar à partir de n'importe quelle méthode, puis à le mettre

en contact avec les précurseurs métalliques en proportion pour la formation de HDL et enfin à appliquer un procédé de mélange vigoureux sous pH basique. Dans ce processus, de fines particules de HDL seront déposées par précipitation sur la surface du biochar [54] Ensuite, le matériau doit être soumis à l'étape de neutralisation du pH à travers plusieurs lavages avec de l'eau déminéralisée. Puis le composite doit être séché et tamisé. Dans la méthodologie décrite par [55] (figure II.11).

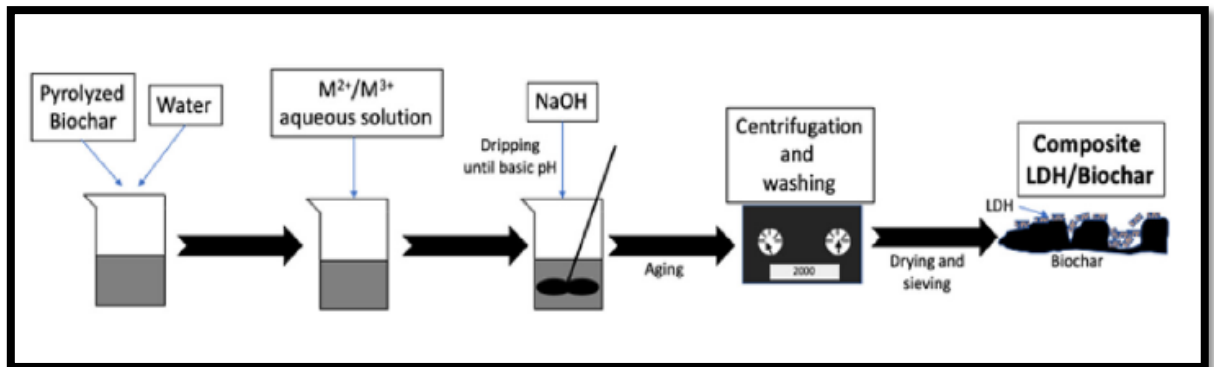


Figure. II.11: schéma de synthèse de composite biochar/HDL par la méthode de dépôt dans phase liquide. [54]

Etudes bibliographiques sur les composites

L'adsorption est une technologie efficace pour les procédés de traitement des eaux. Les charbons actifs sont les matériaux adsorbants traditionnellement utilisés dans la plupart des applications mais parfois leur utilisation est limitée en raison du coût élevé de synthèse/production et de leur régénération partielle ou difficile. Pour ces raisons, les scientifiques se sont intéressés à la synthèse de nouveaux matériaux composites moins chers dotés de propriétés d'adsorption efficaces. Dans ce scénario, les composites à base hydroxyde double lamellaire/biochar (HDL-biochar) ont suscité un grand intérêt en raison de leurs performances d'adsorption élevées pour un large spectre de polluants.

Sujata.Mandal et son groupe ont réalisé cette étude en (2012). Des argiles anioniques de type hydrotalcite (Zn/Al et Mg/Al) ont été intercalées par l'alginate de sodium pour former des adsorbants composites organiques-inorganiques pour des applications de traitement des eaux. Les composites synthétisés ont été caractérisés par différentes techniques de caractérisation, à savoir XRD, FTIR, SEM et BET. L'efficacité d'adsorption des composites alginate-argile a été examinée pour l'élimination des ions fluorure et du colorant Orange II de l'eau. Ces études ont révélé que ces composites avaient une capacité d'adsorption élevée pour l'adsorption du fluorure et du colorant Orange II à partir de solutions aqueuses. Les résultats ont indiqué que ces matériaux pourraient être des sorbants utiles pour la purification des eaux souterraines ainsi que pour le traitement des effluents [56].

Chao-R. C.(2017). Ont synthétisés un composite (HDL/C) en présence de glucose, qui a été utilisé comme précurseur de l'oxyde mixte de MgAl correspondant (MgAlO-C). Les hydrotalcites telles que synthétisées et leurs oxydes mixtes correspondants ont été caractérisés par XRD, FTIR, SEM, BET/BJH et TG/DTA. Les résultats ont montré que le carbone dans le HDL/C pouvait agir comme un matériau méso poreux, et que le MgAlO-C avait des surfaces spécifiques très élevées, ainsi que des performances d'adsorption du Cr(VI) plus élevées que l'oxyde mixte de MgAl (MgAlO) préparé dans l'absence de glucose. Les résultats ont démontré que l'intercalation de CrO_4^{2-} dans les espaces intercalaires du MgAlO-C est produite par la reconstruction, et suivie de l'échange d'anions des anions inter couches OH^- et CrO_4^{2-} accompagnés de la diffusion dans l'ensemble du processus d'adsorption[57].

Tao W.(2018). Ont étudiés des composites Biochar/MnAl ont été pour éliminer le Cu (II) de la solution aqueuse. Les facteurs affectant le mécanisme de sorption tel que le dosage de l'adsorbat, le pH initial et les cations de coexistence, ont été étudiés par des expériences en

batch. Les données de diffraction des rayons X (XRD), de l'infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) et de la microscopie électronique à balayage (MEB) équipées d'un spectromètre à dispersion d'énergie (EDS) ont montré que les composites biochar/MnAl-HDL ont été synthétisés avec succès. Les caractérisations ont également indiqué que le processus d'adsorption impliquait la précipitation de surface $\text{Cu}_{2.5}(\text{OH})_3\text{SO}_4$ et la substitution isomorphe de Mn (II) par Cu (II). Des études de la cinétique et d'isothermes d'adsorption ont montré que l'adsorption de Cu par biochar/MnAl-HDL suivait un modèle de pseudo second ordre et un modèle de Langmuir. La capacité d'adsorption maximale de Cu (II) sur biochar/MnAl-HDL était de 74,07 mg/g. Comparé à d'autres biocharbons modifiés et charbons actifs, le composite biochar/MnAl-HDL a montré des performances de sorption plus élevées et une applicabilité potentielle pour l'élimination des métaux lourds des eaux usées [58].

Nuhu D. M. et coll.(2020). Ont préparés de nouveaux composites (HDL-AC) en utilisant du charbon actif (AC) activé par ZnCl_2 , intercalé dans l'hydrotalcite de type MgFe (AC-MgFe-HDL), et d'évaluer leurs performances d'adsorption pour l'élimination du phénol présente dans l'eau. L'effet de la charge AC sur les propriétés finales des composites synthétisés a été étudié via diverses techniques de caractérisation. Les résultats ont montré une décoration efficace à une charge AC de 0,1-0,25 g dans les couches de composites AC-MgFe HDL, qui se reflétait dans la surface plus élevée (233,75 m^2/g) et les fonctionnalités de surface (OH, NO_3 , C-O-C, et MMO) produisant une amélioration significative de l'efficacité d'élimination du phénol. Cependant, à des teneurs plus élevées, la charge AC a conduit à la rupture de la structure de la HDL et à l'agglomération, comme indiqué par la détérioration des propriétés texturales et structurales. Les données isothermes et cinétiques d'adsorption ont été bien ajustées par le modèle de Langmuir et le modèle de pseudo-second ordre, respectivement, avec une capacité d'adsorption maximale de la phase monocouche égal 138,69 mg/g. Les résultats de la thermodynamique ont démontré que l'adsorption du phénol est un processus endothermique. Le mécanisme de sorption des molécules de phénol sur le composite AC-MgFe était régi par la liaison chimique avec les groupes OH, C=O et MMO et la diffusion des pores via les interactions π - π . L'élimination supérieure du phénol avec une excellente recyclabilité jusqu'à cinq cycles du nouveau composite AC-MgFe a suggéré son utilisation comme adsorbant potentiel pour une élimination efficace du phénol de l'eau et les flux d'eaux usées[59].

Peng L.(2021). Ont utilisés la méthode de pyrolyse de pré-imprégnation de phosphate suivie d'une méthode hydrothermale pour synthétiser un nouveau composite d'hydroxyde double

lamellaire Mg-Al réticulé par un biochar imprégné par du phosphate (PBC) (PBC@HDL) pour l'élimination de l'U(VI) de la solution aqueuse. L'analyse physico-chimique a révélé que le PBC@HDL possédait une surface spécifique élevée et des groupes fonctionnels de surface abondants. Les analyses XPS et FTIR ont confirmé que l'adsorption de U(VI) très efficace par PBC@HDL ceci était attribuée à la forte réaction de complexation et de réduction des groupes P-O, Mg-O-H et -OH en U(VI) ainsi comme la co-précipitation des cations polyhydroxy aluminium capturés de U(VI). L'équilibre d'adsorption de U(VI) sur PBC@HDL a été atteint après 2h de temps de contact, et le processus l'adsorption d'U(VI) a été décrit de manière optimale par le modèle cinétique de pseudo-second ordre ($R^2 > 0.99$). De plus, l'isotherme d'adsorption de U(VI) sur PBC@HDL a été mieux simulée par le modèle de Langmuir ($R^2 > 0,97$). La capacité d'adsorption maximale de l'U(VI) par le PBC@HDL est de l'ordre de 274,15 mg/g à $pH_{initial} 4$ et 298 K, ce qui représente une amélioration de 17 fois supérieure à celle du biochar non modifié et, en outre, du PBC@HDL texte avait le plus fortement adsorbé U(VI) entre environ $pH_{initial} 4$ et 8. Il a été vérifié un processus d'adsorption endothermique, favorable et spontané. Après cinq réutilisations successives de sorbants, le taux d'élimination était encore de 77,9 %. Ces résultats suggèrent que PBC@HDL est un candidat prometteur pour la séparation souhaitable de l'uranium des eaux usées d'uranium [60].

Weijun Z. et Coll. (2021). Ont préparé un nouveau matériau de type hydrotalcite- charbon (HDL-SBC) en couplant les conditions de synthèse des hydroxydes doubles lamellaires (HDL) et la carbonisation pyrolytique. Ensuite le composite a été caractérisé par XRD, ATG, XPS et BET. Les composites synthétisés ont été utilisés dans le traitement des eaux usées pour l'élimination simultanée du phosphate et de la matière organique dissoute (MOD). L'adsorption du MOD et du phosphate était bien conforme au mode pseudo-second ordre. L'équilibre d'adsorption a été mieux ajusté par le modèle de Langmuir pour le phosphate, tandis que le modèle de Freundlich pour le MOD. l'efficacité d'élimination du MOD et du phosphate par les LDO-SBC a été augmentée respectivement de 8% et 13% en comparant par le charbon brut et l'HDL respectivement. Le remplissage des pores, la liaison hydrogène, l'adsorption électrostatique et la complexation de surface pourraient être dominants dans l'adsorption de la MOD, tandis que la complexation de surface et l'échange d'ions entre les couches de HDL étaient principalement responsables de l'adsorption du phosphate. La différence de capacité d'adsorption des HDL-SBC était liée à la structure de

canal supérieure des matériaux composites et à la composition des anions intercalaires de l'HDL[61].

Références bibliographiques du chapitre II

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] Monsieur Omar KHELIFI "Etude de l'adsorption du nickel et du cuivre sur un charbon actif préparé à partir des boues de station d'épuration". Mémoire Doctorat LMD en génie des procédés de Université 8Mai1945Guelma.(2018).
- [2] Nora SEDIRA "Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes". Mémoire de magister en chimie physique et analytique de l'Environnement Université Mohamed chérif massadia Souk-Ahras.(2013).
- [3] YAHIAOUI Nouara étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxapatite et charbon actif". Thèse de magister en chimie de l'Environnement. Université mouloud Mammeri Tizi-Ouzou.(2012).
- [4] سيماء إبراهيم خليل الطائي "تحضير أنواع جديدة من الكربون المنشط واختيار كفاءتها من خلال امتزاز بعض الأصباغ عليها"، دراسة تيرموداينميكية وحركية. أطروحة دكتوراه فلسفة في الكيمياء الصناعية كلية التربية للعلوم الصرفة جامعة الموصل. ص 5 و 6.(2017).
- [5] Bansal et Goyal.R.C,Goyal.M.ACTivatedcarbonAdsorption.CRCpressTaylor& Francis Grop.USA (2005).
- [6] ياسين ل ق، إنتاج الكربون المنشط من مصادر نباتية، رسالة ماجستير جامعة الموصل. ، (1991)
- [7] Rahman I.A.,Saad B , "Utilization of Guava seeds as a source of Activated carbon for Removal of Methylene Blue from Aqueous solution",Malaysian Journal of Chemistry,Vol.5,No.1,pp.8-14. (2003)
- [8]AL GhannamK.A.,Aweed K.A.,HamdoonA.A,"Preparation of activated from Morusnigra by chemical treatment",National Journal of Chemistr,Vol.13,pp.26-33. ,(2004).
- [9]Bouziane,2007.NElimination du 2-mercaptobenzothiazole par voie photochimique et par adsorption sur la bentonite et le charbon actif en poudre. Mémoire de Magister en chimie. Université de constantine. Algérie..(2017).
- [10]Ibanez,.E.F. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. thèse de Doctorat en sciences. Institut de chimie, Université de NEUCHÂTEL.suisse. .(2002).

- [11] Slassli M. A. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux: Approches théorique et expérimentale. thèse de Doctorat, Université de NEUCHÂTEL. suisse. (2002).
- [12] Reinoso F.R. "The role of carbon materials in heterogeneous catalysis. Carbon", Vol.36(3), pp 159-175. (1998).
- [13] Sekirifia M.L. "Étude des propriétés absorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux. thèse de Doctorat Université d'Annaba. Algérie. (2013).
- [14] Cyril et Gomella, Traitement des eaux publiques industrielles et privées, Edition Eyrolles, Paris, (1978).
- [15] S. Komarneni, N. Kozai and R. Roy, J. Mater. Chem., 8 (6) 1329-1331 (1998).
- [16] M. Lakraimi, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. J. Mater. Chem, 10 1007-1011. (2000)
- [17] M. MBouhent; Synthèse et Modification des LDH (Layered Double Hydroxides) : Application à la rétention de polluants ; thèse doctorat, USTO MB (2011).
- [18] E. Kooli, C. Depege, A. Ennaqadi, A. DeRoy and J. P. Besse, Clays and Clay miner, Vol 45 N° 1 92-98. (1997) .
- [19] F- Cavani, F-Trifiro, A-Vaccari, Hydrotalcite –type anionique clays: Préparation, propriétés and applications. Today 11 .173- 301. (1991).
- [20] Allmann R. Magnesiumaluminum carbonates hydroxide tetrahydrate: A discussion American Mineralogist, 53, pp 1057-1059. (1968).
- [21] Crepaldi E.L. & Valim J.B. Layered double hydroxide synthesis, structure, properties and application. Quimica. Nova. 21(3), pp 300-311. (1998).
- [22] R. SEGNT; Caractérisation structurale, propriétés d'échange et stabilité de Matériaux de type hydrocalumite $[Ca_2M(OH)_6]^+ [X^{n/1/n}.XH_2O]^-$ avec $M=Al, Fe$ et $X=SO_4, CrO_4, V_2O_7$ et SiO_3 ; thèse de Doctorat, Université BLAISE PASCALE (2005).
- [23] T. Kameda, Yochioka, T, Uchida, New treatment methods for waste containing chloride ion using magnesium - aluminium oxide. Bull. Chem. Soc. Jpn. 75.595 (2002).
- [24] Rives V., Ulibarri M. A. "Layered double hydroxides (LDH) intercalated with metal coordination compounds and oxometalates". Coord. Chem. Rev. 181, pp 61–120. (1999).
- [25] Grégoire, Relation Composition-Structure des Hydroxydes Doubles Lamellaires: Effets de la charge du feuillet et de la nature de l'anion interfoliaire, Université de Lorraine, (2012).
- [26] De Roy A., Forano C., El Malki M. and Besse J.-P., New York. 108. (1992).

- [27] Khaled Charradi, Thèse de l'Université de Grenoble, (2010).
- [28] M. Lakrami, A. Legrouri, A. Barroug, A. DeRoy and J. P. Besse. *J. Mater. Chem*, 10 1007-1011. (2000).
- [29] Christophe Vaysse, "Caractérisation structurale d'hydroxydes doubles lamellaires contenant des anions oxométallates" (Mo, W) ou acrylate intercalés. Thèse de doctorat, Université Bordeaux I, N° d'ordre : 2407 (2001).
- [30] ROCHA J., ARCO M. DEL, RIVES V., ULIBARRI M. A. Reconstruction of layered double hydroxides from calcined precursors: a powder XRD and ^{27}Al MAS NMR study. *Journal of Materials Chemistry*. Volume 9, Issue 10, 2499-2503. (1999).
- [31] PÉREZ-RAMÍREZ J., ABELLÓ S., VAN DER PERS N.M. Memory Effect of Activated Mg–Al Hydrotalcite: In Situ XRD Studies during Decomposition and Gas-Phase Reconstruction. *Chemistry - A European Journal*, Volume 13, Issue 3, 870-878. (2007)
- [32] J. Rocha, M. Del Arco, V. Rives, M. Ulibarri, *Journal of Materials Chemistry* 9 2499-2503. (1999) .
- [33] J. Pérez-Ramírez, S. Abelló, N.M. van der Pers, *Chemistry–A European Journal* 13 870-878. (2007).
- [34] Zaïbet W. Etudes cinétiques et thermodynamiques de l'intercalation des agents pharmaceutiques par les hydroxydes doubles lamellaires. Thèse magistère, Université FERHAT ABBAS- SETIF UFAS (2009).
- [35] S. Newman, W. Jones, Synthesis, characterization and application of layered double hydroxides containing organic guests. *New Journal of Chemistry*. 22 .105-115. (2001).
- [36] S. Miyata, A. Okada, Synthesis of hydrotalcite like compounds and their physico-chemicals properties the systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-SO}_4^{2-}$ and $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-CrO}_4^{2-}$ Clays. *Clay miner* 25.14-18. (1977).
- [37] W.T. Reichle, Catalytic reactions by thermal activated, Synthetic, anionic clay minerals *J. Catal.* 94 .547–557. (1985).
- [38] A. Vaccari, Preparation and catalytic properties of cationic and anionic clays. *Catal. Today* 41 .53–71. (1998).

- [39] You Y W., Zhao H T., & Vance G F. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-2-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined layered double hydroxide. *Coll. Surf. A21*, pp.217-226. (You et al., 2002a).
- [40] You Y W., Zhao H T., & Vance G F. (2002). Surfactant –enhanced adsorption of organic compounds by layered double hydroxides. *Coll. Surf. A205*. pp.161-172. (You et al., 2002b).
- [41] Lakraimi M, Legrouri A, Barroug A, De Roy A, Besse J P. Preparation of a new stable hybrid material by chloride-2, 4-dichlorophenoxyacetate ion exchange into the zinc-aluminium- chloride layered double hydroxide, *J. Mater. Chem.*, 10 .pp.1007-1011.(2000).
- [42] Tichit D, Lutic D, Coq B, Durand R, Teissier R. The aldol condensation of acetaldehyde and heptanal on hydrotalcite-type catalysts, *J. Catal.*, 219 .pp.167-175.(2003).
- [43] Akir S, Barras A, Coffinier Y, Bououdina M, Boukherroub R, Omrani A D. Eco-friendly synthesis of ZnO nanoparticles with different morphologies and their visible light photocatalytic performance for the degradation of rhodamine B. *Ceram. Int.*, 42 .pp.10259–10265. (2016).
- [44] Costantino U, Nocchetti M. Layered double hydroxides and their intercalation compounds in photochemistry and medicinal chemistry, *Layered double hydroxides : present and future*, Ed. Rives V, NY: Nova Science Publisher, New York, pp.383-411.(2001).
- [45] Fernandez J M, Ulibarri M A, Labajos F M, Rives V. The effect of iron on the crystalline phase formed up on thermal decomposition of Mg-Al-Fe hydrotalcites, *J. Mater. Chem* ,8pp.2507-2514.(1998).
- [46] Newman S P, Jones W. Comparative study of some layered hydroxide salts containing exchangeable interlayer anions. *J. Solid State Chem.*, 148 .pp.26-40.(1999).
- [47] Toraishi T, Nagasaki S, Tanaka S. Adsorption behavior of IO₃⁻ by CO₃²⁻ and NO₃⁻ hydrotalcite, *Appl. Clay Sci.*, 22 .pp.17-23.(2002).
- [48] Meyn M, Beneke K, Lagaly G. Ion-exchange reactions of layered double hydroxides, *Inorg. Chem.*, 29 .pp.5201-5207.(1990).
- [49] Dekany I, Berger F, Imrik K, Lagaly G. Hydrophobic layered double hydroxides (LDHs): selective adsorbents for liquid mixture, *Colloid Polym. Sci.*, 275.pp. 681-688.(1997).
- [50] You Y, Zhao H, Vance G.F. Adsorption of dicamba (3, 6-dichloro-é-methoxy benzoic acid) in aqueous solution by calcined-layered double hydroxide, *Appl. Clay Sci.*, 21.pp.217-226.(2002).
- [51] Choy J H, Kwak S Y, Jeong Y J and Park J S, Inorganic layered double hydroxides as nonviral vectors, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39 .pp.4041.(2000).

- [52]Chen, W., Qu, B. LLDPE/ZnAl LDH-exfoliated nanocomposites: effects of nanolayers on thermal and mechanical properties. *J. Mater. Chem.* 14, 1705e1710.(2004).
- [53]Zhang, M., Gao, B., Yao, Y., Inyang, M. Phosphate removal ability of biochar/ MgAl-LDH ultra-fine composites prepared by liquid-phase deposition. *Chemosphere* 92, 1042e1047(2013b).
- [54]Wan, S., Wang, S, Li, Y., Gao, B.Functionalizingbiochar with MgeAl and MgeFe layered double hydroxides for removal of phosphate from aqueous solutions. *J. Ind. Eng. Chem.* 47, 246e253. (2016a).
- [55]Meili, L., Lins, P.V., Zanta, C.L.P.S., Soletti, J.I., Ribeiro, L.M.O., Dornelas, C.B., Silva, T.L.,Vieira, M.G.A. MgAl-LDH/Biochar composites for methylene blue removal by adsorption. *Appl. Clay Sci.* 168, 11e20. (2019c).
- [56]Sujata Mandal ,Varsha S. Patil, S. Mayadevi.Alginate and hydrotalcite-like anionic clay composite systems: Synthesis,characterization and application studies. *Microporous and Mesoporous Materials* 158 241–246 (2012).
- [57]Chao-Rong Chen, Hong-Yan Zeng*, ShenXu, Xiao-Jun Liu, Heng -ZhiDuan, Jing Han .Preparation of mesoporous material from hydrotalcite/carbon composite precursor for chromium(VI) removal .*Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* 70 302–310 (2017).
- [58] Tao Wanga,1, Cui Lia,1, Chongqing Wanga,b, Hui WangaBiochar/MnAl-LDH composites for Cu (II) removal from aqueous solution. *Colloids and Surfaces A* 538 443–450 (2018).
- [59]NuhuDalhatMu'azu. Nabeel A. Jarrah .MukarramZubair. Omar Alagha . Sewage Sludge ZnCl₂ activated carbon intercalated magnetic-MgFe-LDH nanocomposites: insight of sorption mechanism of improved removal of phenol from water. All content following this page was uploaded by MukarramZubair on 26 February(2020).
- [60] Peng Lyua,b, Guanghui Wang a,b, Bing Wang b, Qiuling Yin b, Yingjie Li b, Nansheng Deng c. Adsorption and interaction mechanism of uranium (VI) from aqueous solutions on phosphate-impregnation biochar cross-linked Mg–Al layered double-hydroxide composite . *Applied Clay Science* 209 106146 (2021) .
- [61]Weijun Zhang a, Tianyi Dong a, Haowan Cheng a, Hanjun Wu b, c, Chunxu Wu d, AibinHu a, Dongsheng Wang a . Preparation of composite sludge carbon-based materials by

LDHsconditioning and carbonization and its application in the simultaneous removal of dissolved organic matter and phosphate in sewage. *Chemosphere* 270 129485(2021).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'hybridation du biochar avec divers HDL est apparue comme une approche respectueuse de l'environnement pour la synthèse de matériaux adsorbants à faible coût, durables et recyclables dans la purification de l'eau. Les composites Biochar/HDL ont montré un potentiel énorme pour l'adsorption des métaux lourds, des colorants, des anions et des produits pharmaceutiques de l'eau. Les défis importants sont la synthèse à grande échelle et les applications de composites biochar/HDL dans le système d'eaux usées réel. Bien que plusieurs défis doivent être relevés, les progrès actuels de la recherche suggèrent que ces matériaux distinctifs ont un bel avenir dans la purification de l'eau. nous avons mené une étude théorique sur les colorants, la pollution, l'absorption et l'adsorption. nous avons étudié les méthodes de préparation du composite biochar - HDL. A travers des études antérieures, nous avons montré l'importance d'utiliser des composés dans la purification de l'eau, notamment pour éliminer les colorants et les composés organiques, inorganiques et minéraux, en raison de leur grande capacité d'absorption et de faible coût.