

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de L'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université A.MIRA-BEJAIA
Faculté de Technologie
Département de Génie des Procédés

Mémoire de Master

Pour l'obtention du Diplôme de Master
En
Génie des Procédés

Option : Génie chimique

THEME

**Adsorption de phénol sur les mésoporeux
LaNiO₃ / SBA-15**

Présenté par:

M^{elle} HADDOUM Zahira

M^{elle} MAUCHE Ouassila

Membres du jury :

Promotrice : M^{me} T. BELAID

Co-promotrice: M^{me} K. BOURAS

President: M^f S.BEY

Examinatrice: M^{me} L .TAKORABET

Remerciement

Tout d'abord, nous tenons à remercier dieu tout puissant de nous avoir guidés à travers nos choix et notre travail.

*Nous adressons nos vifs remerciements et notre gratitude à notre promotrice **M^{me} T. BELAID** pour sa disponibilité, ses recommandations et d'avoir accepté et diriger notre modeste travail.*

*Nous remercions aussi notre co-promotrice **M^{me} K.BOURAS**.*

*Nous remercions **M^{me} D- SELLAM** maitre de conférences à l'université de Tizi ouzou.*

*Nous remercions **M^r S. BEY** d'avoir présider les membres du jury.*

*Nous remercions **M^{me} L. TAKORABET** d'avoir accepté d'évaluer ce travail.*

A toute personne qui a contribué d'une façon ou d'une autre à l'accomplissement de ce travail, trouve ici l'expression de nos sincères remerciements.

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur
encouragement.*

Mes très chers frères Wanis et Rayan.

Mes chères sœurs Kanza et Yousra.

Ma camarade Zahira et toute sa famille.

Tous ceux qui me connaissent et que je n'ai pas cités.

Quassila

Dacia



Dédicace

Je dédie ce modeste travail à :

À ceux qui ont donné un sens à mon existence, en m'offrant une éducation digne de confiance ceux qui m'ont soutenu nuit et jour.

Durant mon parcours ; à vous mes très chères parents Houa et Madjid que dieu les garde et les protège pour nous.

➤ *Mes frères : Koussila, Iyes et sa femme rbiha, Tahar et sa femme*

liela, Hamou et sa femme dahbiya. .

➤ *Mes sœurs : Mira, Djouhra, Lila sa famille, Nora sa famille.*

➤ *Mes amies : Warda, latifa, Samira, Nabila, Lynda.*

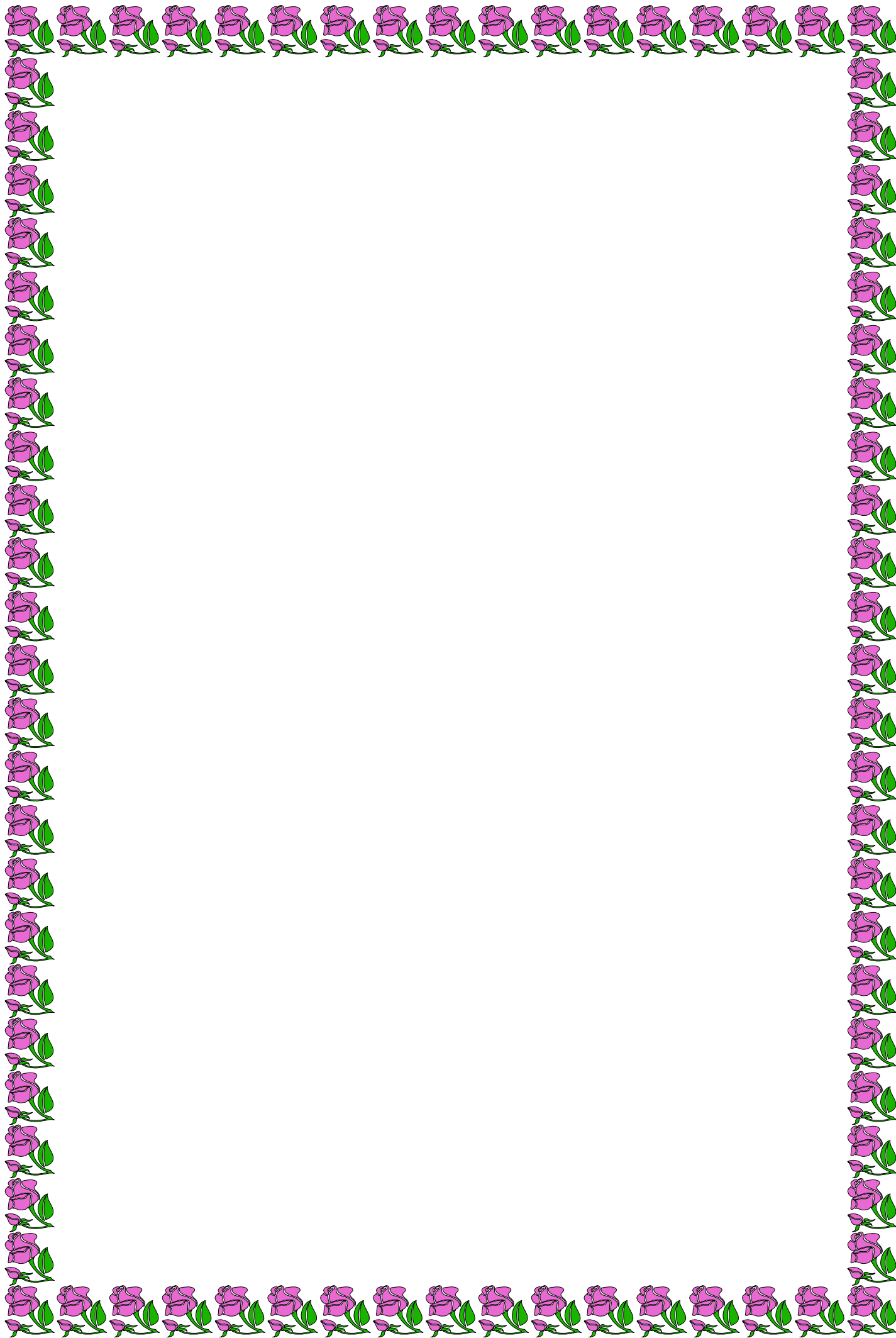
➤ *Je dédie ce mémoire à tous ceux qui m'ont soutenu et encouragé : Nabil,*

salas.

A celle qui a partagé avec moi ce travail : Ouassila et à toute sa famille

(maouche).

Zahira





Dédicaces

Je dédie ce modeste travail à :

*Mes très chers parents pour leur amour, leurs sacrifices et leur
encouragement.*

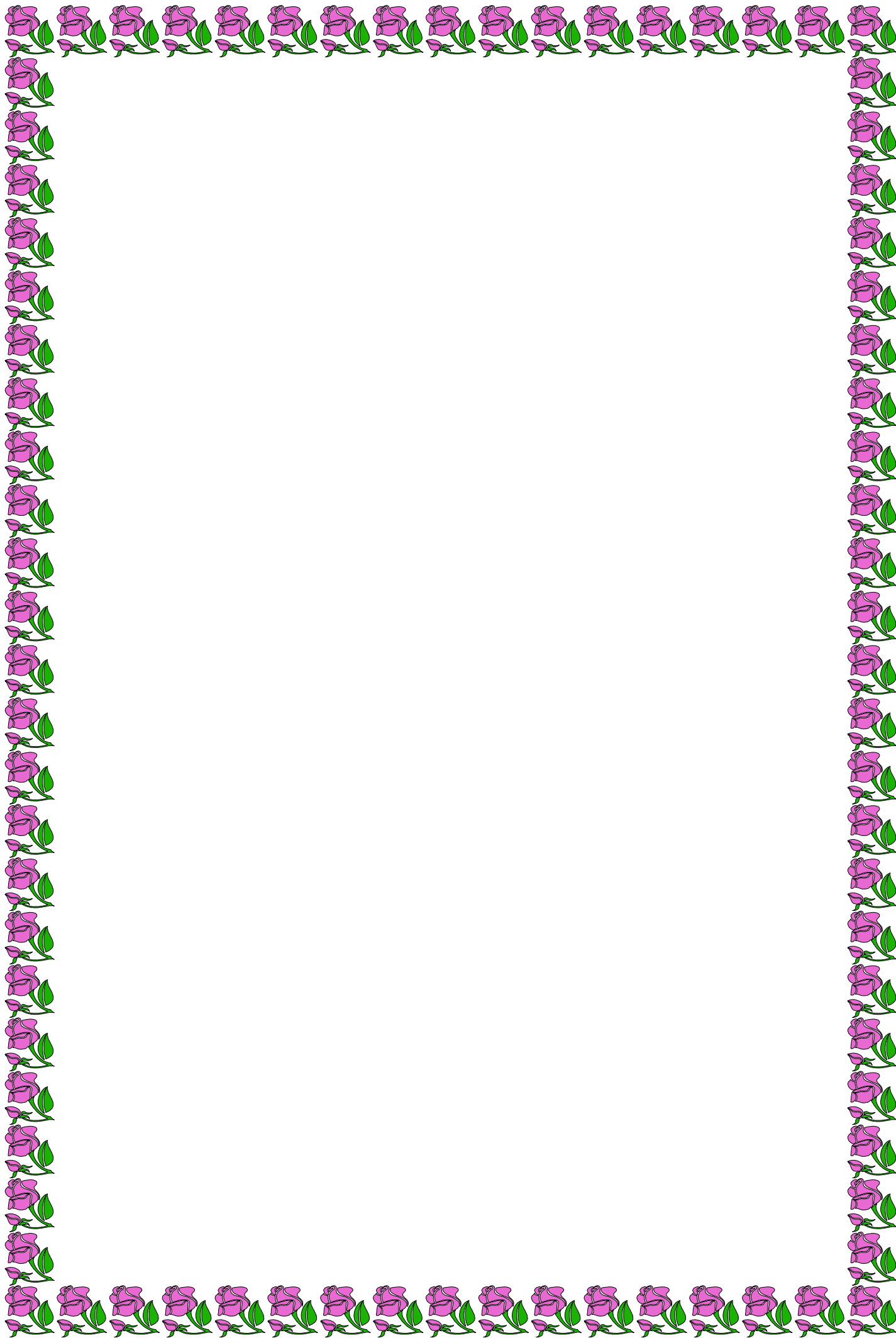
Mes très chers frères Wanis et Rayan.

Mes chères sœurs Kanza et Yousra.

Ma camarade Zahira et toute sa famille.

Tous ceux qui me connaissent et que je n'ai pas cités.

Quassila



Sommaire

SOMMAIRE

Introduction général.....	1
---------------------------	---

CHAPITRE I: MESOPOREUX

I.1- Introduction	3
I.2- Découverte des matériaux mésoporeux.....	3
I.3- Synthèse de matériaux mésoporeux.....	4
I.4- les différents types des matériaux mésoporeux.....	6
I.5- Application des matériaux mésoporeux	7

CHAPITRE II :

GENERALITE SUR LES PHENOLS

II.1- Définition du phénol	9
II .2- Propriétés physico-chimiques.....	10
II.2-1- Propriétés physiques.....	10
II .2-2- propriétés chimiques.....	11
II.3- Application du phénol.....	13
II.4- Principales sources d'exposition.....	13
II.5- Toxicité des phénols.....	14
II.5-1- Effet sur l'homme.....	14
II.5-2- Effet sur l'environnement	15
II.6- Élimination des phénols	15
II.7- Détermination des phénols dans les effluents liquides.....	16

CHAPITRE III :

ADSORPTION

III.1- Définition.....	18
III.2- Types d'adsorption	18
III.2-1- Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van der Waals.....	18
III.2-2- Adsorption chimique (chimisorption)	19
III.3- Les facteurs influençant l'adsorption.....	20
III.3-1- L'adsorbant	20
III.3-2- L'adsorbat	20
III.3-3- Les conditions opératoires	20
III.4- Mécanismes d'adsorption	20
III.5- Les isothermes d'adsorption.....	21
III.5-1- Types d'isothermes d'adsorption.....	22
III.5-2- Modélisation des isothermes d'adsorption.....	23
III.5-2-1- Modèle de Langmuir.....	23
III.5-2-2- Modèle de Freundlich.....	24
III.5-2-2- Modèle de Freundlich.....	25

CHAPITRE IV :

PROCEDURES EXPERIMENTALES ET METHODES D'ANALYSES

IV.1- Réactifs	26
IV.2- La procédure de synthèse de l'adsorbant LaNiO ₃ / SBA-15	26
IV.2-1- synthèses des silices de type SBA-15.....	26
IV.2-2- Pérovskites Massiques.....	27

IV.3- L'adsorption de phénol	28
IV.3-1- Préparation des solutions du phénol	28
IV.3-2- Procédure expérimentale d'adsorption de phénol	28
IV.4- Méthode d'analyse.....	29
IV.4-1- UV-Visible	29
IV.5 - Méthodes de caractérisation des supports mésoporeux.....	30
IV.5-1- Spectroscopie Infrarouge	30
IV.5-2- Microscope Electronique à Balayage (MEB) couplé à l'Analyse Dispersive du Rayon X (EDX)	31
IV.5-3- BET (Mesures texturales).....	31

CHAPITRE V : RESULTATS EXPERIMENTAUX ET DISCUSSIONS

V.1- Caractérisation physico-chimique des mésoporeux utilisés	33
V.1-1- Analyse structurale des solides par DRX.....	33
V.1-2- Analyse par spectroscopie IRTF.....	35
V.1-3- Caractérisation texturale.....	37
V.1-4- Etude de la morphologie des nanocomposites par microscopie électronique à transmission(MET).....	38
V.2- Application des mésoporeux synthétisés dans l'adsorption du phénol	40
V.2-1- Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du phénol.....	40
V.2-1-1- Influence du temps de contact et de la concentration initiale.....	40
V.2-1-2- Influence du PH	42
V.2-1-3- Influence de la concentration du support modifié	43

V. 2-1-4- Influence de la concentration du phénol dans la solution	44
V -3-5- Effet de la température	45
V.3- Isothermes d'adsorption	45
V.4-Modélisation des isothermes d'adsorption	46
V.4-1-Modèle de langmuir.....	46
V.4-2-Modèle de Freundlich.....	48
Conclusion Générale.....	49
Référence bibliographiques	50

Figure I-1: Structure des matériaux mésoporeux M41S	4
Figure I-2 : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux.....	5
Figure II-1: Molécule de phénol	9
Figure II-2: Représentation tridimensionnelle de la molécule de phénol.....	9
Figure III-1: Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur...18	
Figure III-2: Mécanisme de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant.....	21
Figure III-3: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	22
Figure IV-1: Schéma représentatif de SBA-15 avant et après calcination.....	27
Figure IV- 3: Schéma du dispositif utilisé pour les opérations d'adsorption.....	29
Figure V-1: Diffractogrammes des rayons X aux bases angles obtenus pour les supports SBA-15 et 20 LaNiO ₃ -SBA-15.....	34
Figure V-2: Diffractogrammes des rayons X réalisés dans l'intervalle 10 – 50° pour 10LaNiO ₃ -SBA15.....	35
Figure V-3: Analyse par spectroscopie IRTF de support (10LaNiO ₃ /SBA-15) l'adsorption.....	36
Figure V-4: Images MET obtenues pour le support SBA-15 frais (A) et pour 20LaNiO ₃ SBA15 pour différents grossissements de nanocomposite (B, C) et un spectre EDX obtenu pour une particule identifié dans le micrographe C (zone d'analyse définie.....	39
Figure V-5: Evolution de la quantité du phénol adsorbée sur le matériau 45LaNiO ₃ /SBA15 en fonction du temps de contact.....	41
Figure V-6: Influence du pH sur l'adsorption du phénol sur le mésopore.....	42
Figure V- 7: Effet de la concentration du support modifié sur le taux d'extraction du phénol par le système LaNiO ₃ /SBA15	43

Figure V- 8: Effet de la concentration du phénol dans la phase organique sur le taux de rétention des ions de phénol par le système $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$44

Figure V-9: Effet de la température.....45

Figure V-10: Effet de la concentration initiale du phénol sur le pouvoir de rétention de SBA15 46

Figure V-11: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.....47

Figure V-12: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich48

Tableau I-1 : Les principaux matériaux mésoporeux	6
Tableau II-1 : Propriétés physiques du phénol	11
Tableau II-2 : Propriétés chimiques du phénol	13
Tableau II-3 : Les méthodes utilisées pour le traitement des eaux phénoliques.....	16
Tableau III-1 : Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique....	19
Tableau V-1 : Bandes d'adsorption IRTF des solides mésoporeux	37
Tableau V-2 : résultats d'analyse BET des mésoporeux synthétisés.....	37

GLOSSAIRE

Liste des abréviations, qui sont utilisées dans le manuscrit de mémoire :

BASF: **B**adische **A**nilinund **S**oda- **F**abriken.

BET : **B**runauer , **E**mmett et **T**eller.

COV: **C**omposé **O**rganique **V**olatil.

HMS: **H**exagonal **M**esoporous **S**ilica.

KAIST-Y: **k**orea **A**dvanced **I**nstitute of **S**cience and **T**echnology (KAIST) n° **Y**.

MCM: **M**obil **C**omposition of **M**atter.

MEB : **M**icroscopie **E**lectronique à **B**alayage.

MTS : **M**atériaux aux **T**ensioactifs **S**tructurants.

MSU : Groupe de Matériaux découverts à **M**ichigan **S**tate **U**niversity.

M41S : Famille de matériaux mésoporeux qui regroupe **MSMs**, acronyme pour **M**obil **C**omposition of **M**atter qui composée MCM-41(structure hexagonale), MCM-48 (structure cubique), MCM-50(structure lamellaire).

P123 : Pluronic commercial P123.code des pluronics :la lère lettre correspond à la forme physique du polymère à la température ambiante(L= liquide, P=pate, F=Flake(solide) est suivie de 2 ou 3 chiffres .ou les deux premiers X(300)= poids moléculaire approximatif de la partie centrale hydrophobe, le dernier chiffre x 10 =pourcentage de la partie hydrophile. Exple : p123= pluronic sous forme de pate, polyoxopropylène (hydrophobe) :PM=3600 g/mol et 30% de polyoxyéthylène(hydrophile) .

SBA: Silice mésoporeuse découverte par stucky à l'université de Californie, Santa Barbara Amorphe.

TEOS: **T**etra **E**thyl **O**rtho **S**ilicate.

Introduction Générale

Introduction Générale

Le problème de la pollution de l'environnement reste toujours d'actualité car de nombreuses activités industrielles continuent à générer des polluants divers, notamment des substances organiques et des métaux lourds, susceptibles de créer des nuisances importantes. Face à ce problème récurrent, de nombreuses recherches ont été mises en œuvre, afin de diminuer le pouvoir polluant (toxicité ou rémanence) des micropolluants et d'autre part afin de traiter les rejets pollués de façon efficace. Aujourd'hui, de nombreuses techniques existent pour traiter les effluents chargés en micropolluants organiques et inorganiques. L'adsorption reste la technique la plus utilisée et parmi les adsorbants les plus utilisés, on peut citer le charbon actif, les résidus agricoles, les argiles, les zéolites..... Toutefois, les principaux inconvénients de ces adsorbants sont leur faible capacité d'élimination. Actuellement, une nouvelle famille de solides mésoporeux ordonnés est très largement étudiée par de nombreux chercheurs de différents horizons pour des applications variées dont notamment l'adsorption et la catalyse. Dans le domaine de la catalyse, de nombreux travaux rapportent des informations sur les différentes méthodes de synthèse, et de caractérisation, ainsi une grande variété de catalyseurs à base de différents matériaux mésoporeux a été mise en œuvre et utilisée dans différents type de catalyse (acide, basique). Dans le domaine de l'adsorption, en milieu aqueux des matériaux mésoporeux tel que : MCM-41, HMS, SBA-15, SBA-1, ont été fonctionnalisés par divers groupements pour l'adsorption des ions métalliques est divers polluants organiques.

Les matériaux mésoporeux sont généralement fonctionnalisés dans le but d'obtenir une surface hydrophobe sans changer la structure du matériau, et pour améliorer l'activité, la sélectivité et la stabilité dans un grand nombre de réaction et de processus catalytique de sorption. Ces matériaux ont été en particulier testés pour des applications optiques et pour l'adsorption des composés organiques volatils. Certains composés organiques, le plus souvent aromatiques de type phénols, présents dans ses

effluents industriels ne peuvent pas être traités par les stations d'épuration conventionnelles car leur toxicité perturbe le traitement par voie biologique.

Le souci de lutter contre la pollution de l'environnement causée par ces rejets, nous a incités à lui consacrer cette étude. Celle ci a pour objectifs, d'une part la synthèse de nouveaux supports mésoporeux SBA15, et en les modifiant afin d'augmenter leurs capacités d'adsorption et d'autre part, de leurs trouver une utilisation en la testant dans des applications telle que l'élimination ou l'adsorption du phénol dans des solutions aqueuses.

Dans cette étude, nous adopterons la démarche suivante :

Les trois premiers chapitres de ce travail sont consacrés à une synthèse bibliographique où on a rassemblé des généralités décrivant les adsorbants mésoporeux, le polluant organique le phénol et le phénomène d'adsorption.

Dans le quatrième chapitre, sont présentés les matériels utilisés dans le cadre de cette étude sans omettre d'exposer les diverses techniques utilisées pour caractériser les matériaux adsorbants. Les méthodes d'analyse et les protocoles expérimentaux qui s'en suivirent sont largement détaillés pour une bonne quantification des résultats obtenus.

L'ensemble des résultats expérimentaux obtenus et leurs interprétations sont présentés dans le cinquième chapitre.

Enfin nous terminerons notre travail par une conclusion générale qui résume les principaux résultats obtenus et la proposition de certaines perspectives d'études.

Etude Bibliographiques

I- Mésoporeux

I.1- Introduction

Le développement des matériaux poreux possédant une grande surface spécifique est un domaine de recherche intensive grâce aux potentiels de ces matériaux dans les domaines de la catalyse, de l'adsorption, de la chromatographie et du stockage des gaz. De nombreux matériaux poreux ont vu le jour et sont avidement étudiés. Il devient alors nécessaire d'établir un classement entre les matériaux poreux de composition et de structures différentes. En 1972, l'Union International de Chimie pure et Appliquée (IUPAC) définit les normes appliquées aux solides poreux [1, 2]. Les matériaux sont classés suivant la taille de leur pores : ceux possédant des pores inférieurs à 2 nm sont appelés microporeux ; lorsque la taille des pores varie entre 2 et 50nm, on parle de matériaux mésoporeux et au-delà de 50 nm, on utilise le terme de macroporosité. Néanmoins le terme de « nanoporeux» est de plus en plus utilisé pour décrire ces matériaux.

I.2- Découverte des matériaux mésoporeux

Les solides poreux sont des matériaux important vu leurs applications dans plusieurs domaines tels que les processus catalytiques, l'adsorption, les procédés des séparations...

Bien qu'il existe plusieurs types de solides amorphes poreux, il n'existait pas de matériaux mésoporeux cristallins avant l'année 1990.

La première silice mèsostucturée a été développée par la firme Mobil Oil Company en 1992 et dénommée M41S [Beck et collaborateurs, 1992 ; Kresge et collaborateurs, 1992]. Depuis, la recherche et le développement de nouveaux matériaux mésoporeux à grande surface spécifique sont devenus un domaine de recherche très actif en regard des applications potentielles de ceux-ci. En effet, les propriétés physiques de ces solides ainsi qu'une morphologie modulable du réseau poreux en font d'excellents candidats pour une utilisation comme catalyseur et adsorbant.

Dans cette famille M41S, trois mésophases ont été identifiées et constituent les trois classes des MCM (Mobil Composition of Matter) qui sont :

a -Des matériaux de symétrie hexagonale appelés MCM-41 [Beck et collaborateurs, 1992].

b- Des matériaux de symétrie lamellaire appelés MCM-50 [Dubois et collaborateurs, 1993].

c- Des matériaux de symétrie cubique appelés MCM-48 [Vartuli et collaborateurs, 1994] [3].

Depuis leur découverte en 1992, plusieurs silices mésoporeuses ont été synthétisées par modification de la nature du tensioactif. L'utilisation d'un tensioactif neutre de type copolymère tribloc en milieu acide a ainsi conduit à la famille des matériaux SBA (Santa Barbara).

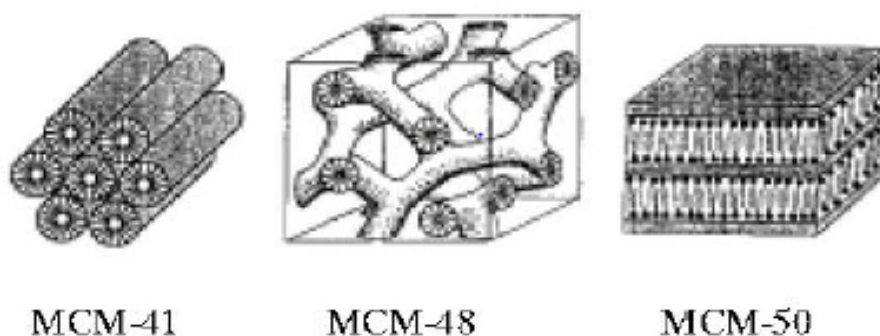


Figure (I-1) : Structure des matériaux mésoporeux M41S

I.3- Synthèse de matériaux mésoporeux

La première synthèse de matériaux mésoporeux ordonnés a été décrite dans un brevet américain en 1970 [4, 5]. Cependant, à cause d'un manque d'analyses, les propriétés notables de ces composés ne sont pas remarquées. Au début des années 90, le groupe japonais de Kuroda réussit à synthétiser un matériau mésoporeux à partir d'une argile nommé Kanémité possédant des couches de silices lamellaires [6, 7]. L'échange ionique entre les ions alcalins de l'argile et les molécules tensioactives,

molécules hydrophobes pourvues d'une tête hydrophile chargée positivement, permet la réorganisation des couches de silices en structures hexagonales ordonnées. En 1992, une équipe de chercheurs de la compagnie *Mobil Oil* ont ouvert un nouveau pan de la recherche en chimie des matériaux en découvrant un procédé sol-gel de préparation de matériaux mésoporeux [8, 9].

D'une façon générale, lors de la synthèse des matériaux mésoporeux, quatre éléments majeurs sont utilisés:

- 1- Une molécule tensioactive (agent structurant) anionique, cationique, non-ionique ou neutre pour diriger la structure finale du matériau,
- 2- Une source de silice (silice fumée, silicate de sodium, TEOS, TMOS.....)
- 3- Un solvant (eau, éthanol...)
- 4- Un catalyseur acide, basique ou neutre selon la synthèse désirée.

La synthèse peut être schématisée comme suit:

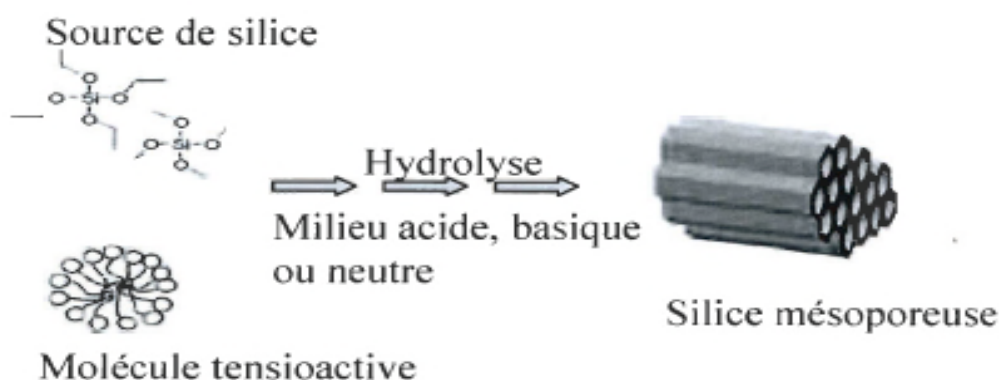


Figure (I-2) : Schéma simplifié de la synthèse des matériaux mésoporeux [10].

La formation du matériau mésoporeux peut être expliquée de la manière suivante [10]: Les molécules tensioactives comprennent une tête chargée positivement, négativement ou neutre, très hydrophile, et une longue chaîne hydrophobe. Lorsque les solutions contenant les molécules tensioactives et la source de silice sont mélangées, trois types d'interaction peuvent avoir lieu: organique-inorganique, organique-

organique, inorganique-inorganique. Afin de minimiser l'énergie libre du système, on observe:

- La formation d'une interface organique-inorganique (échange d'ions),
- L'organisation des micelles organiques entre eux de façon à former une structure cubique, hexagonale ou lamellaire.
- La condensation de la phase inorganique.

I.4- les différents types des matériaux mésoporeux

Les matériaux de type M41S ont été à l'origine préparés dans des conditions basiques. Mais ces synthèses ont été étendues ultérieurement aux conditions acides menant à des matériaux mésoporeux de diverses symétries et propriétés de paroi différentes, tels que la famille de matériaux de type SBA de symétries hexagonales et cubiques variables [11- 14]. Des conditions neutres ont été utilisées pour préparer des matériaux mésoporeux en utilisant les amines primaires non ioniques pour la synthèse, exemple du MSU (groupe de matériaux découverts à Michigan State University) hexagonal désordonné et du HMS (Hexagonal Mesoporous Silica), [15-17].

Les silicates mésoporeux principaux et les symétries correspondantes sont récapitulés dans le **tableau I-1**.

Tableau I-1 : Les principaux matériaux mésoporeux :

Code	Dimensionnalité, ordre et groupe spatial	Type de surfactant	milieu	Diamètre des pores (nm)	Référence
MCM-41	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	3,7	[18]
MCM-48	cubique ($Ia3d$)	Cationique	Basique	3,49	[18]
FSM-16	2D hexagonal ($P6mm$)	Cationique	Basique	2,80	[19]
MSU	Hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	3,10-5,80	[15]
MSU-G	Lamellaire	Cationique	Neutre	3,20	[16]
SBA-1	cubique ($Pm3n$)	Cat/anionique	Acide	2,00	[11]

SBA-2	3D hexagonal	Gemini	Acide	2,22	[12]
SBA-3	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Cat/anionique	Acide	2,77	[11]
SBA-11	cubic (<i>Pm3m</i>)	Copolymère	Acide	2,50	[13]
SBA-15	2D hexagonal (<i>P6mm</i>)	Copolymère	Acide	7,80	[20]
SBA-16	cubic (<i>Im3m</i>)	Copolymère	Acide	5,40	[13]
KIT-1	hexagonal (désordonné)	Neutre	Basique	3,52	[21]
HMS	hexagonal (désordonné)	Neutre	Neutre	2,0	[17]
HMM	3D hexagonal (<i>P63/mmc</i>)	Cationique	Basique	2,70	[14]

I.5- Application des matériaux mésoporeux

Les mésoporeuses ont reçu une grande attention grâce à leurs propriétés texturales très importantes. Ces matériaux possèdent une surface spécifique pouvant atteindre jusqu'à $1000 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$, des pores de diamètre élevé (50 à 300 Å) présentant une distribution en taille de pore étroite et une grande stabilité hydrothermique grâce à des parois épaisses allant jusqu'à 40 Å.

La silice mésoporeuse de type SBA-15 est utilisée principalement pour la catalyse [22], la séparation [23], l'immobilisation d'enzymes [24], la libération de médicament [25], l'adsorption [26], ou encore en tant que phase stationnaire en chromatographie [27,28]. Des efforts importants ont été consacrés pour ajuster la porosité, la morphologie ou encore la nature des groupements fonctionnels présents au sein du matériau dans le but de l'adapter à des applications spécifiques.

Les propriétés structurales et texturales des silices mésoporeuses leur permettent d'être des supports de catalyseurs. En effet, leur grande surface spécifique couplée aux nombreux groupes actifs (groupements silanols) qui la tapissent permet de les

fonctionnaliser et donc de faire apparaître différentes propriétés catalytiques suivant le greffon utilisé. Par exemple, les SMO de type SBA-15 peuvent accueillir de l'oxyde de vanadium afin de catalyser la réaction de déshydrogénation oxydante du propane [29], le palladium dans la combustion du méthane [30] ou le nickel pour l'hydrodéchlorination sélective du 1,1,2-trichloroethane, qui est très toxique pour l'environnement, en chlorure de vinyle[31].

De plus, avec les nouveaux enjeux de protection de l'environnement, les matériaux mésoporeux ont trouvé des applications dans la dépollution. Grâce à leurs tailles de pore modulables et à leurs parois épaisses, les SMO de type SBA-15 ont été choisies comme une alternative aux zéolithes de façon à surmonter la limitation de la diffusion au cours du processus d'adsorption [32]. Elle a été largement utilisée comme adsorbant pour l'élimination de COV (Composé Organique Volatil) et de gaz toxique [25] ou pour l'adsorption d'ions métalliques lourds [33]. En outre, avec les zéolithes, 30% de l'énergie nécessaire à l'adsorption de CO₂ est utilisée pour la déshumidification des gaz. Les silices mésoporeuses organisées sont plus intéressantes car leurs pores sont plus larges et une fonctionnalisation du matériau peut les rendre hydrophobes et donc supprimer l'étape de déshumidification et faire des économies d'énergie [34].

Chapitre I
Les mésoporeux

II- Généralité sur les phénols

Le phénol est un constituant du goudron de houille. Il fut découvert à l'état impur par Johann Rudolf Glauber en 1650. Friedrich Ferdinand Runge parvient à l'isoler en 1834 et le nomme acide carbolique. Il fut synthétisé et manufacturé en 1889 par la firme BASF (Badische Anilinund Soda- Fabriken) qui est un groupe chimique allemand parmi les plus grands groupes de chimie au monde. Depuis ce temps, le phénol est devenu l'objet de nombreuses études (W.Vermerris & R. Nicholson, 2006).

II.1- Définition du phénol

Le phénol de formule brute C_6H_6O sont des composés qui dérivent des hydrocarbures aromatique par remplacement d'un atome d'hydrogène de noyau par un groupement hydroxyle **-OH** (Figure II-1) [35].

Il porte aussi les noms d'hydroxyl-benzène, acide phénique ou acide carbonique [36, 37]. Les propriétés de l'hydroxyde soudé à un carbone du noyau aromatique sont suffisamment différentes de celles du même groupement fixé sur un carbone aliphatique.

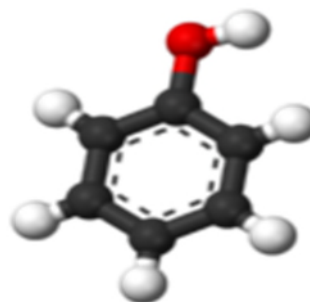
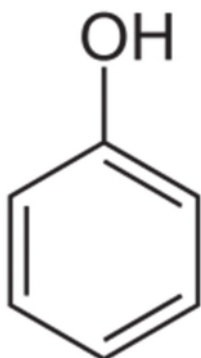


Figure II-1 : Molécule de phénol.

Figure II-2 : Représentation tridimensionnelle de la molécule de phénol.

Les composés phénolique définissent un ensemble de substances appelées (**tannin**). Ce sont des alcools aromatiques qui proviennent de végétaux, ils sont souvent des constituants très odoriférants [36], tels que la vanilline, le thymol, l'eugénol ...

L'eugénol est présent à l'état naturel dans le clou de girofle auquel il donne son goût et son odeur caractéristique. Il est utilisé comme antiseptique par les chirurgiens dentistes.

La vanilline se rencontre à l'état naturel dans la gousse de vanille et le benjoin de siam. Son parfum et son goût délicat en font le composé le plus utilisé comme arôme.

II.2- Propriétés physico-chimique

Le phénol est solide à la température ordinaire. Il se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopiques et d'odeur particulière à la fois âcre et douce-acre [37, 38].

Le phénol est :

- Soluble dans la plupart des solvants organiques comme les hydrocarbures aromatiques, les alcools, les cétones, les éthers, les acides et les hydrocarbures halogènes.
- Partiellement soluble dans l'eau, il devient entièrement soluble dans cette dernière au-delà de 68°C [37, 38].

II.2-1- Propriétés physique

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

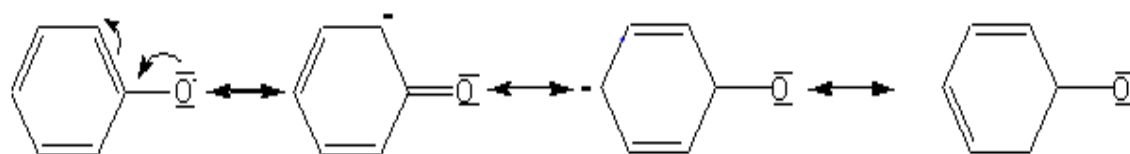
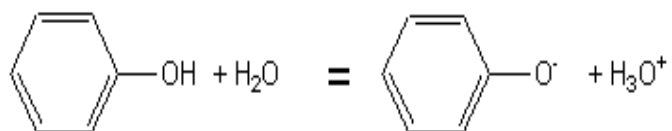
Les phénols sont incolores, cependant ils se colorent rapidement à l'air par oxydation. Le phénol C_6H_5OH devient rose puis brun rouge [35].

Tableau II-1 : Propriétés physiques du phénol [39] ;

T° fusion	43°C
T° ébullition	182°C
Solubilité à 20°C	97g l ⁻¹
Masse volumique	1,073 g cm ⁻³
T° d'auto-inflammation	715°C
Point d'éclair	79°C
Limites d'explosivité dans l'air	1,36-10% vol
Pression de vapeur saturante à 20°C	47 Pa
Point critique	61,3bar à 421,05°C
Temps de demi-vie dans l'air	env.20 h
Temps de demi-vie dans l'eau	env.55 h

II .2-2- propriétés chimiques

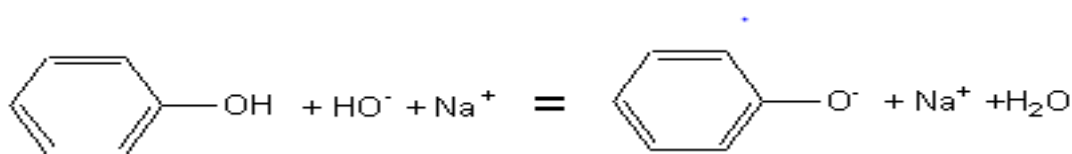
Les phénols sont plus acides que les alcools. Un ion phénolate est plus stable qu'un ion alcoolate par résonance électronique. En effet, lors de la prise du proton du groupement hydroxyle, le doublet électronique est partagé sur quatre carbones. Ainsi, la charge est délocalisée sur autant de carbones et l'ion est beaucoup plus stable que sur un alcool ou la charge négative serait trop importante et s'approprierait le proton laissé immédiatement après. Cette acidité est toute fois relativement faible, par conséquent, l'ion phénolate, est une base conjuguée très forte.



Le pKa du benzophénol est de 10, son caractère acide est donc moins marqué que celui de l'acide acétique par exemple (pKa=4,7), mais beaucoup plus marqué que celui de l'éthanol de pKa égal à 18.

- **Action des bases alcalines**

La réaction des bases alcalines sur le phénol est pratiquement totale, en présence de soude il se forme du phénolate de sodium (phénate).



- **Action directe d'un métal**

Le sodium et le potassium, métaux alcalins, peuvent réagir sur les phénols pour donner également des phénolates ou de potassium avec dégagement de dihydrogène, comme sur les alcools.

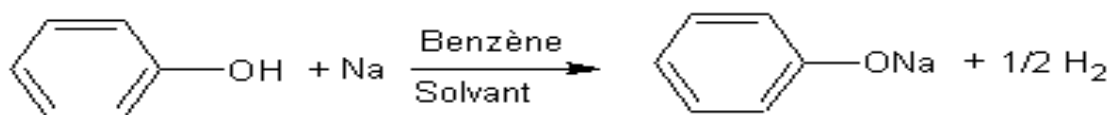


Tableau II-2 : Propriétés chimiques du phénol

Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse molaire	94,1112 ± 0,0055 g mol ⁻¹ C: 76,57%, H : 6,43% et O : 17%
pKa	9,99 (phénol\ phénolate)
Moment dipolaire	1,22 ± 0,008 D
Diamètre moléculaire	0,55 nm

II.3- Application du phénol

Le phénol constitue un des grands produits intermédiaires de l'industrie chimique [40]. Environ deux millions de tonnes phénol sont utilisées annuellement dans la communauté européenne [41]. Il est utilisé dans des fabrications très diverses mais principalement en synthèse organique tels que :

- Le raffinage des pétroles ;
- L'industrie des matières plastiques (phénoplastes, poly-époxydes, polycarbonates) ;
- L'industrie pharmaceutique (produits désinfectants, aspirine, paracétamol....) ;
- Les matières explosives (mélinite à base d'acide picrique) ;
- La fabrication de détergents, pesticides, colorants, etc [38, 40, 42].

II.4- Principales sources d'exposition

La présence de phénol dans l'environnement provient des eaux résiduaires et des flux d'air rejetés lors de sa production, de sa transformation ou de son utilisation. Le phénol constitue un des grands intermédiaires de l'industrie chimique ; considéré comme matière première pour la production du bisphénol utilisé dans la fabrication des résines thermodurcissables, de coprolactame utilisé dans la fabrication du nylon

et dans de nombreuses synthèses en chimie fine (médicaments : aspirine, antiseptiques, paracétamol.....). Il est également utilisé dans la fabrication des colorants, d'herbicides et d'insecticides, de caoutchouc, de matériaux isolants et dans la fabrication d'additifs alimentaires (vanilline).

En activité normale, une raffinerie peut rejeter 0,5 mg/l de phénol et une unité de craquage catalytique d'hydrocarbures peut rejeter jusqu'à 1mg/l. d'autres sources tels que les échappements des moteurs thermique, la dégradation photochimique du benzène, la décomposition de déchets organiques divers, le métabolisme humain et animal, les usines de cokéfaction et de carbonisation à basse température, la combustion du bois et du tabac sont également responsables de la présence de phénol dans l'environnement [43].

II.5- Toxicité des phénols

Les phénols sont probablement les composés organiques les plus souvent associés à des problèmes organoleptiques [44]. Leur toxicité se manifeste en général vis-à-vis de l'homme et de la faune aquatique [45].

La toxicité des eaux phénoliques est due à leur pouvoir réducteur élevé et à leur demande biochimique en oxygène qui confère à ces eaux les éléments de pollution [40].

II.5-1- Effet sur l'homme

Le phénol est rapidement absorbé (70 à 80% en 6 heures) par toutes les voies sensuelles, puis rapidement distribué dans les tissus. Le phénol dénature les protéines et détruit les parois cellulaires. Les organes ciblés sont le cerveau, les reins, le foie, les poumons et la muqueuse gastro-intestinale [37, 41]. On distingue deux types d'intoxication qui sont : l'intoxication aiguë et l'intoxication chronique.

Le phénol et ses solutions concentrées exercent une action caustique sur la peau ; c'est d'abord une sensation de brûlure qui est ressentie, suivie d'une perte de sensibilité locale de la peau [38, 44].

Les autres problèmes que le phénol peut provoquer sont :

- Les maux de tête et vomissements.
- La faiblesse musculaire et l'étourdissement.
- Les troubles de la vision et de l'audition.
- la respiration rapide et irrégulière et la mort pouvant survenir par défaillance respiration.
- la perte de conscience [38, 41, 46].

II.5-2- Effet sur l'environnement

Les vapeurs de phénol sont plus lourdes que l'air et forment des mélanges explosifs sous l'effet de la chaleur. Il s'oxyde à l'air, ce processus d'oxydation est accéléré par la lumière ou par les impuretés à effet catalytique [38].

Les études de toxicité réalisées chez les différentes espèces de mammifères montrent que, quelle que soit la voie d'intoxication, les effets systématiques sont identiques et apparaissent rapidement : contraction musculaire, convulsions sévères et perte de conscience [38]. Le phénol déprécie la saveur des poisons et les rend inconsommables.

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer .Il se dissout lentement, même dilué, il continue à former des solutions toxiques. A partir des concentrations plus élevées, il se produit une transformation de la micro-faune [38]. La limite maximale pour la république du BENIN est de 1 mg /L dans les eaux résiduaires quant aux normes américaines, elles n'admettent pas plus d'un micro-gramme par litre d'eau [41, 45].

II.6- Élimination des phénols

Dans les eaux résiduaires ce sont les phénols qui se manifestent de manière la plus désagréable et la plus gênante. La biodégradabilité des phénols synthétiques présents dans les eaux résiduaires étant faible, leur élimination s'avère indispensable compte tenu de leur forte toxicité.

Les différents procédés connus permettant le traitement des eaux phénoliques sont résumés dans le tableau II-3.

Tableau II-3: Les méthodes utilisées pour le traitement des eaux phénoliques :

Traitements chimique	Traitements physicochimique	Traitements Electrochimique	Traitements Biologique
Oxydation par : <ul style="list-style-type: none"> ➤ l'oxygène moléculaire ➤ le peroxyde d'hydrogène 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ évaporation ➤ extraction ➤ adsorption 	Oxydation sur : <ul style="list-style-type: none"> ➤ anode métallique ➤ oxyde métallique 	<ul style="list-style-type: none"> ➤ en présence de micro-organisme

II.7- Détermination des phénols dans les effluents liquides

Parmi les méthodes utilisées pour détecter la présence des phénols dans les effluents liquides, on peut citer :

- La spectrophotométrie UV-visible, fait l'analyse directe des solutions de phénol. La détection se fait par la mesure de l'absorbance à une longueur d'onde $\lambda=270$ nm (S.K.Srivasrava et coll., 1997).
- La méthode colorimétrique en utilisant le 4-aminoantipyrine (4-AAP) ; l'absorbance du colorant obtenu est mesurée à une longueur d'onde $\lambda= 510$ nm, (L.S. Clesceri et coll., 2000).
- Les méthodes d'analyse par chromatographie en phase gazeuse permettent la séparation des phénols et leur quantification. On distingue deux groupes de ces méthodes:

- a- Celles consistant à l'injection directe d'eau et qui ne peuvent concerner que les échantillons dont la teneur est supérieure à 1 mg/l.
- b- Celles permettant une détection par un détecteur spécifique. Ces techniques sont sensibles (environ 0,1-1µg/l) mais très longues (C.Cavelier et coll., 1984).
- La méthode de chromatographie liquide haute performance (HPLC) peut être utilisée pour la détection des phénols, en utilisant comme phase stationnaire le Spherisorb ODS2-10 et un mélange de Lichrosolv et d'eau bidistillée (avec un rapport volumique 1:1) comme phase mobile (A. Pintar – Gorazdbercic & J. Levec, 1997).
 - Les biocapteurs électrochimiques à tyrosinase (phénol oxydase) sont des outils précis et rapides, utilisés de plus en plus pour le dosage des phénols (E. S. Sarmiza & I. Catalin Popescu, 2004) [47].

Chapitre III
L'adsorption

III- Adsorption

III.1- Définition

Dans le domaine de la dépollution, l'adsorption constitue une technique de choix pour l'élimination d'éléments dissous, le plus souvent organiques et à l'état de traces.

C'est le processus au cours duquel les molécules d'un fluide (gaz ou liquide) appelé adsorbat se fixent sur la surface d'un solide appelé adsorbant [48-50]. L'adsorption à l'interface soluté/solide est un phénomène de nature physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un effluent liquide ou gazeux, se fixent à la surface d'un solide. Ce phénomène dépend à la fois de cette interface et des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat. Il est dû à l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées qui sont de nature physique ou chimique [48-53] (Figure III-1).

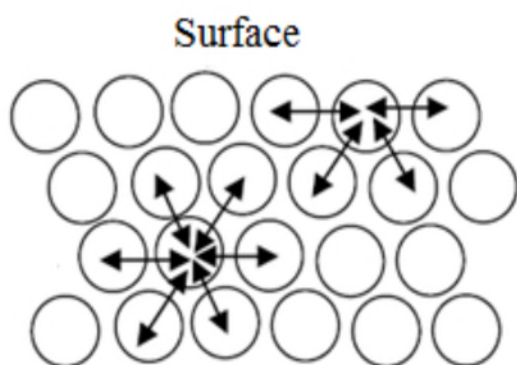


Figure III-1 : Représentation des forces d'interaction en surface et en profondeur

III.2- Types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu permet de distinguer deux types d'adsorption :

III.2-1- Adsorption physique (physisorption) ou adsorption de Van Der Waals

L'adsorption physique appelée également physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux molécules. Elle met en jeu des interactions faibles, telles que les forces d'attraction de type Van Der Waals et les forces d'interaction électrostatiques dues à la polarité de la surface de l'adsorbant et la polarisabilité des molécules d'adsorbat. Ces interactions

sont peu spécifiques et réversibles et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et la surface adsorbante peut être recouverte d'une ou de plusieurs couches moléculaires de produit adsorbé. Ce type d'adsorption met en jeu une chaleur d'adsorption inférieure à 50 kJ/mole [54].

III.2-2- Adsorption chimique (chimisorption)

L'adsorption chimique (ou Chimisorption) implique la formation d'une liaison Chimique qui résulte du transfert d'électrons entre les molécules adsorbées et la surface de l'adsorbant. Ces interactions sont spécifiques ; la vitesse d'adsorption est lente et la désorption est difficile. L'adsorption chimique se fait en une couche monomoléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires. Ce type d'adsorption met en jeu des énergies d'attractions élevées, qui conduisent à des chaleurs d'adsorption élevées, approchant souvent aux énergies de liaisons chimiques covalentes de l'ordre de 20 à 80 K cal/ mol d'après WEBER [55].

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le tableau III-1.

Tableau III-1: Différences entre l'adsorption physique et l'adsorption chimique

Propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Energie d'adsorption	5 à 10 Kcal/mole	20 à 100 Kcal/mole
Température de processus	Inférieure à la température d'ébullition de l'adsorbat	Elevée
Nature de liaison	Physique (Van der Waals)	Chimique
La désorption	Plus ou moins parfaite	Difficile
Energie d'activation	Non appréciable	Peut être mise en jeu
La cinétique	Très rapide	Lente
Etat de surface	Formation de multi-couches	Conduit tout ou plus à une Monocouche

III.3- Les facteurs influençant l'adsorption

Au cours de l'adsorption, la quantité adsorbée, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

III.3-1- L'adsorbant

- La texture (surface spécifique et distribution des pores) qui dépend de la nature des matériaux utilisés pour la préparation de l'adsorbant et du mode d'activation.

- La nature des groupements fonctionnels de surface.

III.3-2- L'adsorbat

- Sa taille moléculaire.

- Sa polarité.

- Sa solubilité.

III.3-3- Les conditions opératoires

- pH de la solution.

- La concentration en adsorbat et en adsorbant.

- Forces ioniques.

- Température de la solution.

- Temps de contact adsorbat-adsorbant.

- Vitesse d'agitation.

III.4- Mécanismes d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide.

Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer [56] :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des pontes d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes suivantes :

1. diffusion de l'adsorbant de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
2. Diffusion extragranulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
3. Transfert intragranulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
4. Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

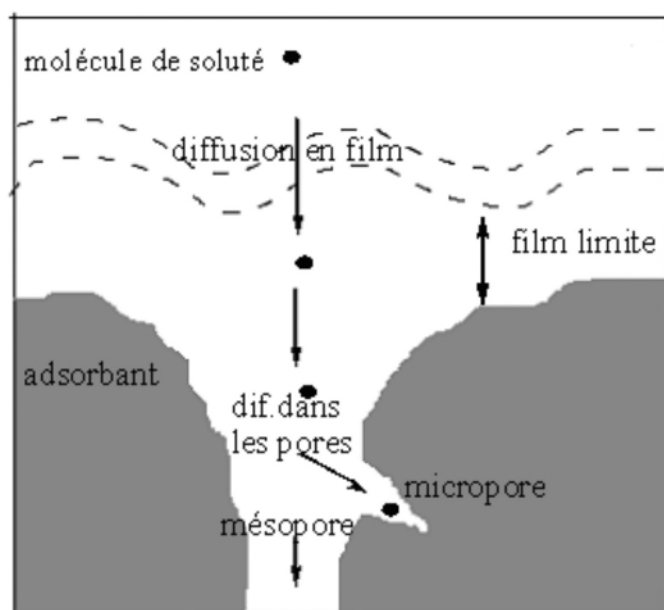


Figure III-2 : Mécanisme de diffusion de l'adsorbant vers l'adsorbant.

III.5- Les isothermes d'adsorption

Lorsqu'un adsorbant et un adsorbant sont mis en contact, un équilibre thermodynamique s'installe entre les molécules adsorbées à la surface de l'adsorbant et les molécules présentes en phase fluide. Cet équilibre est conditionné par la nature des deux phases mises en jeu, la concentration de l'adsorbant et les conditions opératoires. L'isotherme d'adsorption est la courbe caractéristique de la quantité de soluté par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration d'équilibre en

phase liquide. L'allure de cette courbe permet d'émettre des hypothèses sur les mécanismes mis en jeu : adsorption en monocouche ou multicouche, interactions entre molécules adsorbées ou non...Cependant, de nombreux modèles ont été développés afin de les représenter.

III.5-1- Types d'isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes représentant la quantité d'adsorbat retenue par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration de l'adsorbat à l'équilibre.

Selon Giles et *al.* (1960) les isothermes d'adsorption des solutés à solubilité limitée sont classées en quatre principales classes représentées dans la figure III-3.

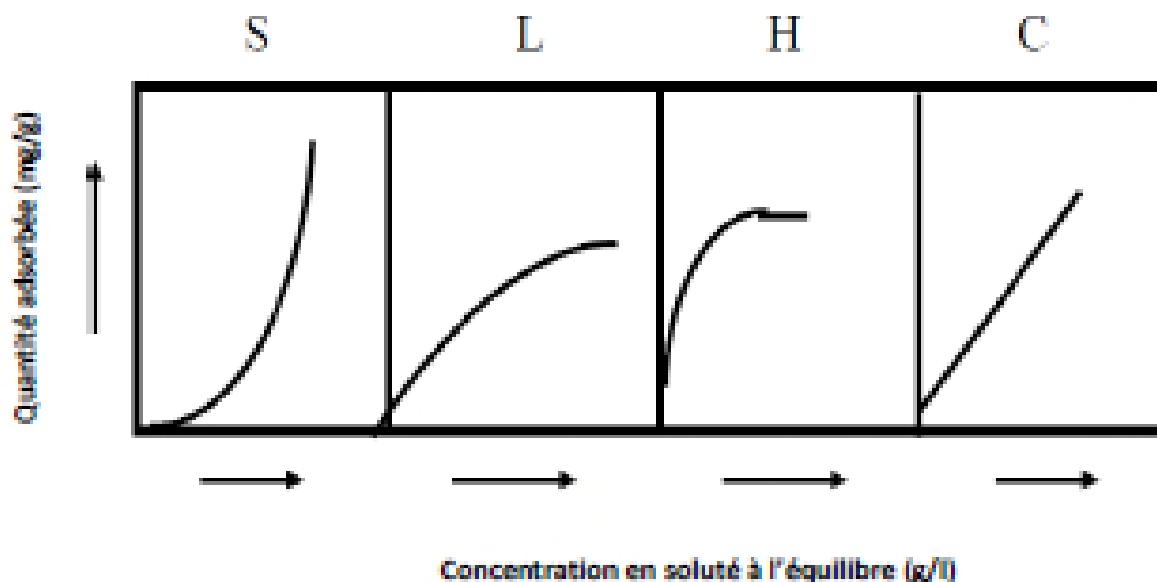


Figure III-3 : Classification des isothermes d'adsorption selon

Giles et al. (1960).

- **Les courbes de type S** : s'obtiennent lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide, que par l'intermédiaire d'un seul groupement.
- **Les isothermes de type L** (dite Langmuir) : sont les plus fréquentes. Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption est faible et lorsque les molécules de l'adsorbat sont orientées à plat.

- *Les isothermes de type H* (haute affinité) : s'obtiennent lorsqu'il y a chimisorption du soluté.
- *Les isothermes de type C* : sont sous forme de ligne droite, les isothermes de ce type se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à l'obtention d'un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption.

III.5-2- Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation mathématique est basée sur des hypothèses non vérifiables (modèle de Langmuir établi en utilisant des molécules de gaz...) ou empirique (modèle de Freundlich) [57].

III.5-2-1- Modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir, initialement développé pour l'adsorption en phase gazeuse, s'adapte très bien à la représentation d'isothermes de type I en phase aqueuse. Ce modèle est basé sur plusieurs hypothèses :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

A une température constante, la quantité adsorbée q est liée à la capacité maximale d'adsorption q_m .

$$\frac{q_e}{q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (1)$$

Les caractéristiques essentielles d'une isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, R_L qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation, R_L est défini par l'équation suivante :

$$R_L = \frac{1}{(1+K_L C_e)} \quad (2)$$

C_e est la concentration initiale maximale en adsorbat (mg l^{-1}) et K_L est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (l mg^{-1}). L'isotherme est défavorable lorsque $R_L > 1$, elle est linéaire lorsque $R_L = 1$, elle est favorable lorsque $0 < R_L < 1$ et elle est irréversible lorsque $R_L = 0$.

La linéarisation de cette équation nous donnera une droite de pente ($1/q_m$) et d'ordonnée à l'origine ($1/kq_m$).

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} C_e + \frac{1}{k q_m} \quad (3)$$

III.5-2-2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich était empirique (Van Bemmelen, 1888 ; Freundlich, 1909), basé sur la relation entre la concentration de composé adsorbé sur la phase solide q_e et la concentration de composé restant en solution C_e .

$$q_e = K_F C_e^n \quad (4)$$

$$\text{Ln}(q_e) = \text{Ln}(K_F) + n \text{Ln}(C_e) \quad (5)$$

Où K_F (l kg^{-1}) et n (sans dimension) des constantes expérimentales.

Le graphe décrivant $\text{Ln}(q_e)$ en fonction de $\text{Ln}(C_e)$ donne une droite de pente n , dont l'ordonnée à l'origine est $\text{Ln}(K_F)$. Selon cette équation, l'isotherme possède une pente infinie à l'origine et ne comporte pas de plateau strict de saturation. Le paramètre n dans l'équation (4) de Freundlich est un indicateur de l'affinité et de la capacité de chaque couple adsorbant/polluant : pour $n > 1$, l'adsorption est quantitativement plus importante et pour $n < 1$ elle est plus faible [56].

III.6- Utilisation de l'adsorption

Les principales utilisations de l'adsorption sont :

- Séparations gazeuses : cette opération permet la déshumidification de l'air ou d'autres gaz, l'élimination d'odeurs ou d'impuretés sur des gaz, la récupération des solvants et le fractionnement des hydrocarbures volatils.
- Séparation liquides : cette opération conduit à l'élimination des traces d'humidité dans les essences, le fractionnement des mélanges d'hydrocarbures, la décoloration des produits pétroliers...
- Traitement des eaux issues des différentes industries.

Chapitre IV

Procédures Expérimentales et Méthodes d'analyses

Dans ce chapitre, nous présentons les différents dispositifs expérimentaux, les procédures mises en œuvre et les techniques d'analyses.

IV.1- les réactifs

- Phénol C_6H_6O ($M=94,11$; $d=1,073g/cm^3$) ;
- NaOH ($M=40g/l$; 97%);
- Nitrates de métaux de transition ($Ni(NO_3)_6H_2O$) ;
- Nitrate de lanthane ($La(NO_3)_3H_2O$) ;
- La glycine ($H_2NCH_2CO_2H$) ;
- Acide chlorhydrique HCl (36,5 -38%, densité 1,18);
- P123 bloc copolymère POE-POP-POE;
- Tetraethyl orthosilicate TEOS : $C_8H_{20}O_4Si$ ($M=208,33$ g/l ; $d=0,933$ g/l à $20^\circ C$) ;

Les solutions sont préparées dans des fioles en verre, en diluant un volume bien déterminé d'une solution concentrée avec de l'eau distillée.

IV.2- La procédure de synthèse de l'adsorbant $LaNiO_3$ / SBA-15

IV.2-1- synthèses des silices de type SBA-15

Les silices SBA-15 sont préparées en utilisant un polymère à base de glycols tensioactif non ionique), plus particulièrement les co-polymères à trois blocs constitués d'un assemblage d'unités de polyéthylène glycol-polypropylène glycol-polyéthylène glycol tels que les Pluronic commerciaux (P123).

Les échantillons de type SBA-15 utilisés dans ce travail ont été préparés à partir du protocole décrit par Roggenbuck et al. [58] ; 12 g de P123 est mise en solution dans 360 g d'eau distillée et 43 g de HCl (32%) pds. La solution est agitée à $35^\circ C$ pour

permettre la dissolution totale du structurant. 24 g de TEOS est ensuite ajoutée sous agitation soutenue. La composition molaire de gel obtenue est 1, TEOS : 0,018 P123 : 3,3 HCl : 187 H₂O. La solution est agitée 24 h à 35°C, puis transférée en autoclave pour un vieillissement de 24 h à 50°C, 100°C ou 140°C pour obtenir des diamètres de pores respectifs de l'ordre de 6 nm, 8 nm et 10 nm.

Après vieillissement, le solide est récupéré par filtration, lavage et séchage à 80°C pendant 12h. Le solide est finalement calciné à 550°C sous flux d'air pendant 3 h.

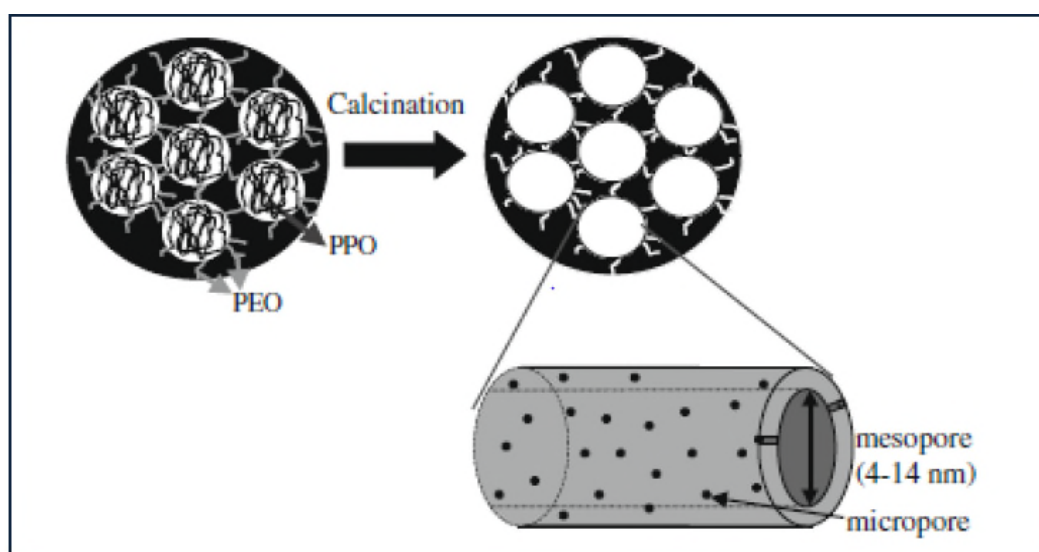


Figure VI-1 : Schéma représentatif de SBA-15 avant et après calcination [59].

VI.2-2- Synthèse des Pérovskites Massiques

Cette méthode consiste à dissoudre des masses de précurseur (nitrates de métaux de transition et nitrate de lanthane) correspondantes aux pourcentages voulus du solide dans une quantité connue de l'eau distillée. Après dissolution des précurseurs des nitrates, la glycine (H₂NCH₂CO₂H) agent combustible, est ajoutée comme agent de complexation (dans notre cas, le rapport (NO₃)⁻ /glycine=1) [60]. En maintenant l'agitation, l'eau est évaporée par augmentation de la température à 100°C. Après l'évaporation d'eau un gel sec est obtenu. Par la suite la température est alors augmentée à 280°C pour permettre l'auto-combustion de la glycine.

Tous les échantillons sont ensuite calcinés à 600°C afin d'éliminer le carbone résiduel issu de la combustion incomplète de la glycine.

IV.3- L'adsorption de phénol

IV.3-1- Préparation des solutions du phénol

Les solutions du phénol ont été préparées en utilisant de phénol cristallisé, et de l'eau distillée pour avoir une bonne reproductibilité des résultats des études d'adsorption.

Nous avons préparé un volume important (1 litre) de solution mère à une concentration de 1000 (ppm). Ensuite, nous diluons cette solution afin d'élaborer la courbe d'étalonnage, et d'autres solutions de concentration désirée.

IV.3-2- Procédure expérimentale d'adsorption de phénol

Toutes les expériences d'extraction ont été effectuées dans un système batch, dans une cellule électrochimique de 100 ml, où des échantillons de 0,2g du support sont mis en contact avec des solutions organiques de phénol de 50 ml de volume, à un pH donné. Le mélange est soumis à une agitation mécanique d'environ 200 tr/mn et des prélèvements de la phase organique ont été effectués en fonction du temps pour la détermination du rendement d'extraction (E). Les échantillons sont analysés par UV-Visible. Les pH initiaux et finaux de la phase aqueuse sont mesurés à l'aide d'un pH-mètre digital.



Figure IV- 3 : Schéma du dispositif utilisé pour les opérations d'adsorption.

IV.4- Méthode d'analyse

IV.4-1- UV-Visible

L'analyse quantitative par la spectrométrie UV-visible est très utilisée (beaucoup plus que l'analyse qualitative) car l'absorption est plus ou moins importante selon le nombre de groupement d'atomes placés sur le trajet de la lumière : des lois connues relient cette absorption à ce nombre dans certaines conditions opératoires se sont :

***Loi de Lambert**

La portion de lumière incidente absorbée par un milieu transparent est indépendante de l'intensité de la lumière (pourvu qu'il n'y ait d'autres changements physiques ou chimiques dans le milieu).

La loi de Lambert s'exprime par :

$$T = I / I_0$$

Avec :

I_0 : Intensité de la lumière incidente.

I : Intensité de la lumière transmise (I toujours inférieure à I_0).

T : Transmittance.

Il est commun d'exprimer la transmittance par un pourcentage :

$$\%T = (I / I_0) * 100$$

* **Loi de Beer :**

L'absorption de la lumière est directement proportionnelle à la fois à la concentration du milieu absorbant et à l'épaisseur de la cuve.

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \epsilon \cdot L \cdot C$$

Une combinaison de ces deux lois (la loi de Beer –Lambert) donne la relation entre l'absorbance (A) et la transmittance (T) :

Avec:

$$A = \text{Log} (I_0 / I) = \text{Log} (1 / T) = \xi \cdot L \cdot C$$

A : Absorbance (sans unité) ;

ξ : Coefficient d'absorption molaire ($l \text{ mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$) ;

C : Concentration molaire (mol/l) ;

L : Longueur de la cuve (cm) ou trajet lumineux.

Il est important de noter que ϵ est une fonction de la longueur d'onde, et donc la loi de Beer –Lambert est seulement valable en lumière monochromatique.

IV.5 - Méthodes de caractérisation des supports mésoporeux

IV.5-1- Spectroscopie Infrarouge

La spectroscopie Infrarouge est la méthode d'analyse la plus couramment utilisée par le chimiste organicien. C'est une méthode physique d'analyse structurale. Elle révèle la nature des liaisons inter atomique dans une molécule et identifie les groupements fonctionnels [61]. Elle sert donc à caractériser un échantillon, comme elle peut être utilisée pour le suivi d'une purification ou l'évolution d'une réaction.

Nos analyses ont été effectuées avec un spectrophotomètre de marque Shimadzu de type DR-800Z, piloté par un micro ordinateur. Pour procéder à l'analyse de nos échantillons, on a utilisé la méthode de pastillage avec le bromure de potassium (KBr).

Le pastillage avec le bromure de potassium est la technique la plus utilisée pour les solides, son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bande IR additionnelles. Elle consiste à mélanger intimement la substance solide avec une quantité de bromure de potassium, dans un mortier et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. Le matériau se transforme sous un flux froid en une tablette transparente (pastille). Cette pastille est alors placée dans le trajet du faisceau lumineux.

IV. 5- 2- microscopie électronique a transmission (MET)

La microscopie électronique en transmission (MET) permet une analyse morphologique, structurale et chimique d'échantillons solides à l'échelle atomique.

Cette technique repose sur l'interaction des électrons avec la matière et la détection des électrons ayant traversé l'échantillon. Les échantillons étudiés doivent donc être préalablement amincis afin d'être transparents aux électrons.

Les échantillons ont été analysés sur un appareil JEOL 2100. Les électrons proviennent d'une source de LaNi et sont accélérés à 200kV. Avant analyse, les échantillons sont inclus dans une résine, puis coupés (épaisseur de coupe de l'ordre du micron par ultimicrotomie).

VI.5-3- BET (Mesures texturales)

La méthode la plus utilisée pour la mesure de surface spécifique décrite à la Pharmacopée Européenne [61] est la méthode B.E.T. mise au point par Brunauer, Emmett et Teller en 1938 [62]. Cet essai consiste à déterminer la surface spécifique d'une poudre par adsorption physique d'un gaz sur la surface du solide et par mesure de la quantité de gaz correspondant à une couche monomoléculaire. Le gaz adsorbant peut être l'azote (pour des surfaces de particules supérieures à $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) ou le krypton (pour des surfaces de particules inférieures à $1 \text{ m}^2\text{g}^{-1}$) introduit avec un gaz vecteur (l'hélium).

Les analyses ont été effectuées au laboratoire de Chimie Organique et Organométallique, UMR 5802, Bordeaux. La texture des matériaux préparés a été étudiée par adsorption d'azote à 77K. Les données ont été collectées par des mesures volumétriques statiques en utilisant un prosimètre ASAP 2010 de Micromeritics. Avant l'analyse, les matériaux mésoporeux, (environ 15 mg) ont été dégazés à 40°C sous vide pendant 15 heures. La taille des pores (2 à 50 nm) a été estimée en utilisant la méthode Barerett, JoynerHalenda (BJH) appliquée à la branche de désorption de l'isotherme. Les calculs ont été réalisés avec le logiciel fourni à cet effet par la société Micromeritics en utilisant l'équation d'Harkins et Jura pour l'épaisseur de la multicouche.

Chapitre V

Résultats et discussion

V- Résultats Expérimentaux et Discussions

L'objectif de la première partie de ce chapitre consiste à la synthèse et à la caractérisation des mésoporeux SBA15 et LaNiO₃/SBA15 à différents rapports de concentration par différentes méthodes d'analyse.

La deuxième partie est consacrée à l'étude de l'adsorption du phénol sur ces adsorbants, ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption.

V.1- Caractérisation physico-chimique des mésoporeux SBA-15

Les mésoporeux synthétisés sont caractérisés afin d'identifier leurs propriétés physico-chimiques. Cette identification nécessite l'utilisation de plusieurs techniques à savoir : la spectrométrie IRTF, MET et le BET.

L'analyse structurale aux bas angles et aux larges angles des poudres calcinées ont été donnés par un diffractomètre de rayon X. Pour les analyses aux bas angles, le signal est obtenu pour 2θ compris entre $0,75^\circ$ et 5° . Pour des analyses aux larges angles, le signal est enregistré pour 2θ compris entre 10° et 80° .

La surface spécifique, la distribution de taille des pores, le volume des pores ont été obtenus à partir de l'appareil d'adsorption d'azote. La surface spécifique a été mesurée à partir de la partie linéaire de la courbe BET.

La structure des pores ainsi que la distribution des particules d'oxydes mixte à l'intérieur des grains de silice ont été évaluées par microscopie électronique à transmission (MET) couplée à la spectroscopie de rayons X (EDX).

V.1-1 Analyse structurale des solides par DRX :

La diffraction des rayons X aux bas angles du support SBA15, et les solides dérivés 10LaNiO₃-SBA15 et 20LaNiO₃-SBA15, 30LaNiO₃-SBA15, 45LaNiO₃-SBA15 a permis la détection de trois pics de réflexion bien résolus à 2θ compris entre 1° et 2° , caractéristique de la réflexion de (100), (110) et (200) de la structure hexagonale P6mm des pores.

Néanmoins, le déplacement de pic de réflexion à des faibles valeurs de 2θ avec le cycle d'imprégnation – auto-combustion est observé, ce qui conduit à une légère augmentation des paramètres de maille. La présence des trois réflexions des nanocomposites dérivés de la SBA-15 suggère cependant que la structure des pores n'est pas, ou légèrement affectée par la formation de particules d'oxyde mixte

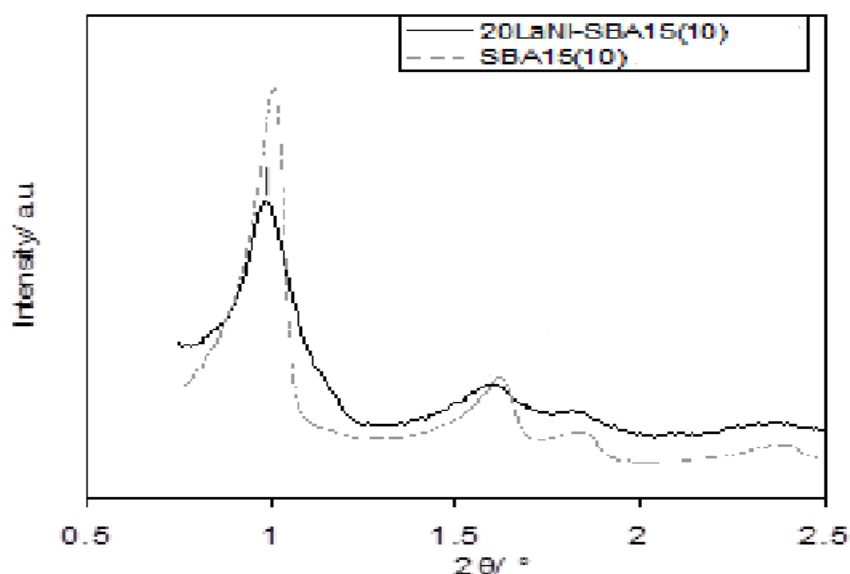


Figure V-1 : Diffractogrammes des rayons X aux bas angles obtenus pour le supports SBA-15 et 20 LaNiO₃-SBA-15.

La diffraction des rayons X aux larges angles des solides analysés (figure V-2) a mis en évidence la formation des nanocristaux d'oxyde mixte pour tous les nanocomposites Synthétisés. En comparant à la pérovskite massique, l'analyse des nanocomposites n'a pas permis la détection des réflexions caractéristiques de cette structure. En effet, une très faible réflexion à été enregistrée à $2\theta = 42,9^\circ$ correspond à l'oxyde simple NiO.

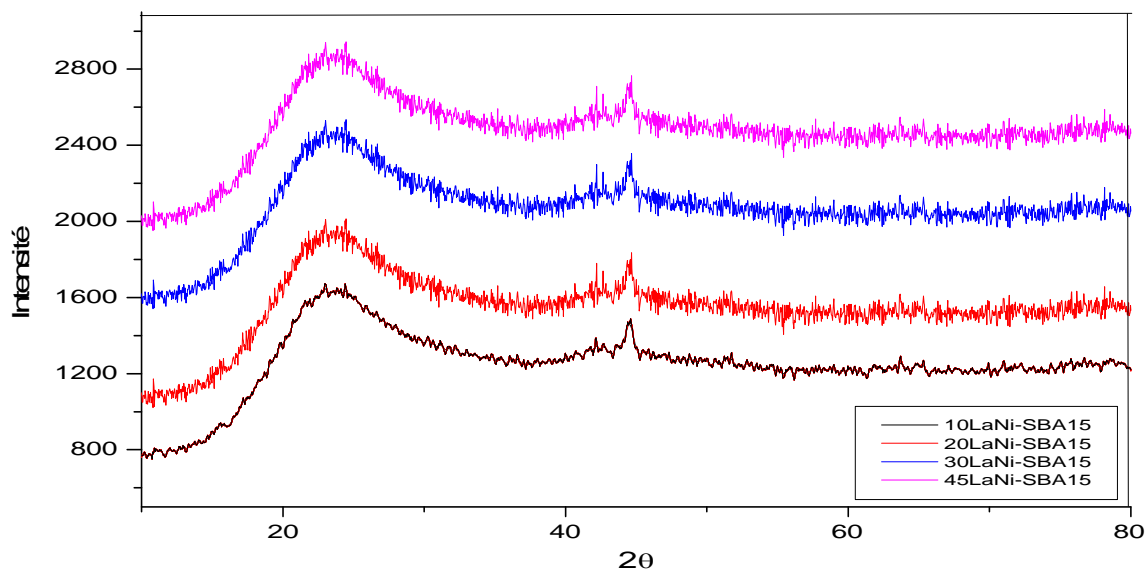


Figure V-2: Diffractogrammes des rayons X réalisés dans l'intervalle 10 – 50° pour XLaNiO₃-SBA15

V.1-2- Analyse par spectroscopie IRTF

Afin d'étudier les fonctions chimiques présentes dans les adsorbants préparés, nous avons fait appel à la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier où nous avons fait une comparaison entre les spectres de LaNiO₃/SBA15 vierge, LaNiO₃/SBA15 usée dans l'adsorption du phénol.

Les spectres infrarouge des solides 10LaNiO₃-SBA-15 et 20LaNiO₃-SBA-15 avant adsorption montrent, la présence des bandes caractéristiques de réseau silicaté entre 400 et 4000 cm⁻¹ (tableau V-1). La bande à environ 454 cm⁻¹ est attribuée à la liaison Si-O, et avec une bande à 802 attribué Si-O. la bande situé entre 1500-2000 cm⁻¹ correspond à la déformation du groupement Si-OH, une large bande à environ

3441cm^{-1} de faible intensité correspondant au silanol Si-OH à été observé pour les solides avant adsorption.

La comparaison des spectres IRTF avant et après adsorption représentés dans la figure V.3 montre: une large bande à environ 3446 cm^{-1} caractéristique du phénol pour les spectres obtenus après adsorption. L'analyse infrarouge confirme les résultats d'adsorption (adsorption du phénol dans le support)

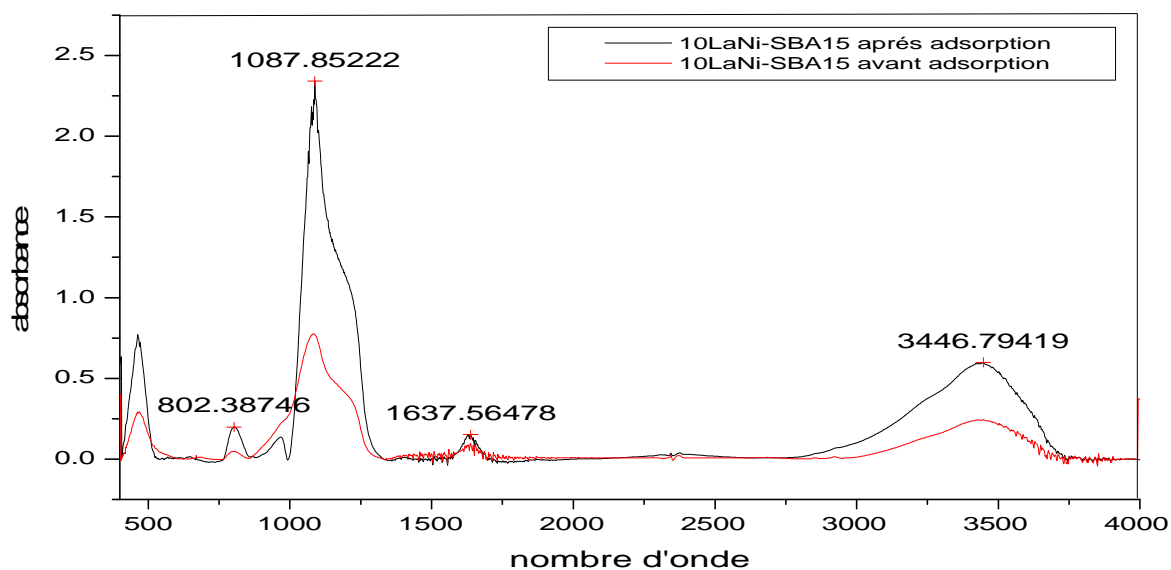


Figure V-3: Spectres IRTF du solide 10LaNiO₃-SBA15 avant et après adsorption

L'allure de spectres IRTF est le même pour 20LaNiO₃, 30LaNiO₃ et 45LaNiO₃.

Tableau V-1: Bandes d'adsorption IRTF des solides mésoporeux

Nombre d'onde (cm ⁻¹)	Type de liaison	Mode de vibration
1000-1250	Si-O	Elongation asymétrique
1500-2000	Si-OH	Déformation
454	Si-O	Déformation
3400	Si-OH	Elongation
802	Si-O	Elongation symétrique

V.1-3 Caractérisation texturale :

La caractérisation de la texture d'un solide peut être basée par la détermination de sa surface spécifique, son volume poreux, la taille de ces pores.

Les propriétés physiques déduites de l'isotherme d'adsorption-désorption de l'azote sont résumées dans le (tableau V-2). Le processus d'auto-combustion d'oxyde mixte entraîne des modifications des propriétés physiques du solide.

Tableau V-2 : résultats d'analyse BET des mésoporeux synthétisés

Solides	S _{BET} (m ² /g)	D _p (nm)	V _p (cm ³ /g)
SBA15	426	9,6	1,23
10LaNiO ₃ -SBA15	406,37	8,18	1,07
20LaNiO ₃ -SBA15	339,08	8,13	0,78
30LaNiO ₃ -SBA15	288,18	8,17	0,67
45LaNiO ₃ -SBA15	216,24	7,25	0,451

S_{BET} : Surface spécifique BET.

D_p : Taille de mésopore BJH (branche de désorption).

V_p : Volume de mésopore.

Des diminutions de la surface spécifique et de volume des pores sont observées. Une diminution de la surface spécifique est observée, mais les valeurs restent relativement élevées. Ces surfaces élevées sont évidemment liées au volume des pores limité. La diminution importante de la surface spécifique du solide $45\text{LaNiO}_3\text{-SBA15}$ est probablement dû à la charge élevée de LaNiO_3 .

La large taille de pore obtenue pour SBA15 permet une faible diminution de volume des pores par pourcentage de pérovskite. La synthèse in situ d'auto-combustion est appropriée pour le matériau à large pore, pour limiter le phénomène de bouchage.

V.1-4 Etude de la morphologie des nanocomposites par microscopie électronique à transmission (MET)

L'analyse MET a également confirmé la préservation de la structure hexagonale des pores des supports SBA15, pour laquelle l'arrangement hexagonal des pores ou des longs canaux tubulaires parallèles sont faciles à observer quelle que soit la zone observée (figures figures V-4. (A, B et C)) .

En comparant aux supports siliciques frais (figures V-4.A et V-4.B), de petites taches foncées sphériques dispersées dans la structure des pores ont été observées.

La focalisation sur ces taches foncées montre que ces particules présentent un caractère cristallin.

Pour de faible grossissement d'image, aucun enrichissement périphérique des particules d'oxyde cristallin ou des agrégats de particules externes ne peuvent être observés. Ce qui confirme que les particules obtenues se trouvent à l'intérieur des pores du support. Les pores tubulaires de la structure hexagonale restent ouverts.

Ce résultat est une réelle amélioration par rapport aux résultats obtenus par imprégnation classique. De grosses particules sont généralement obtenues en utilisant

cette dernière procédure qui aboutit au bouchage significatif des pores et par conséquent l'accessibilité limitée.

Une analyse plus approfondie par spectroscopie EDX montre que, pour les particules analysées, un rapport cationique La/Ni proche de 1 est obtenu. Ce rapport La/Ni correspond bien à celui attendu pour la structure pérovskite LaNiO_3

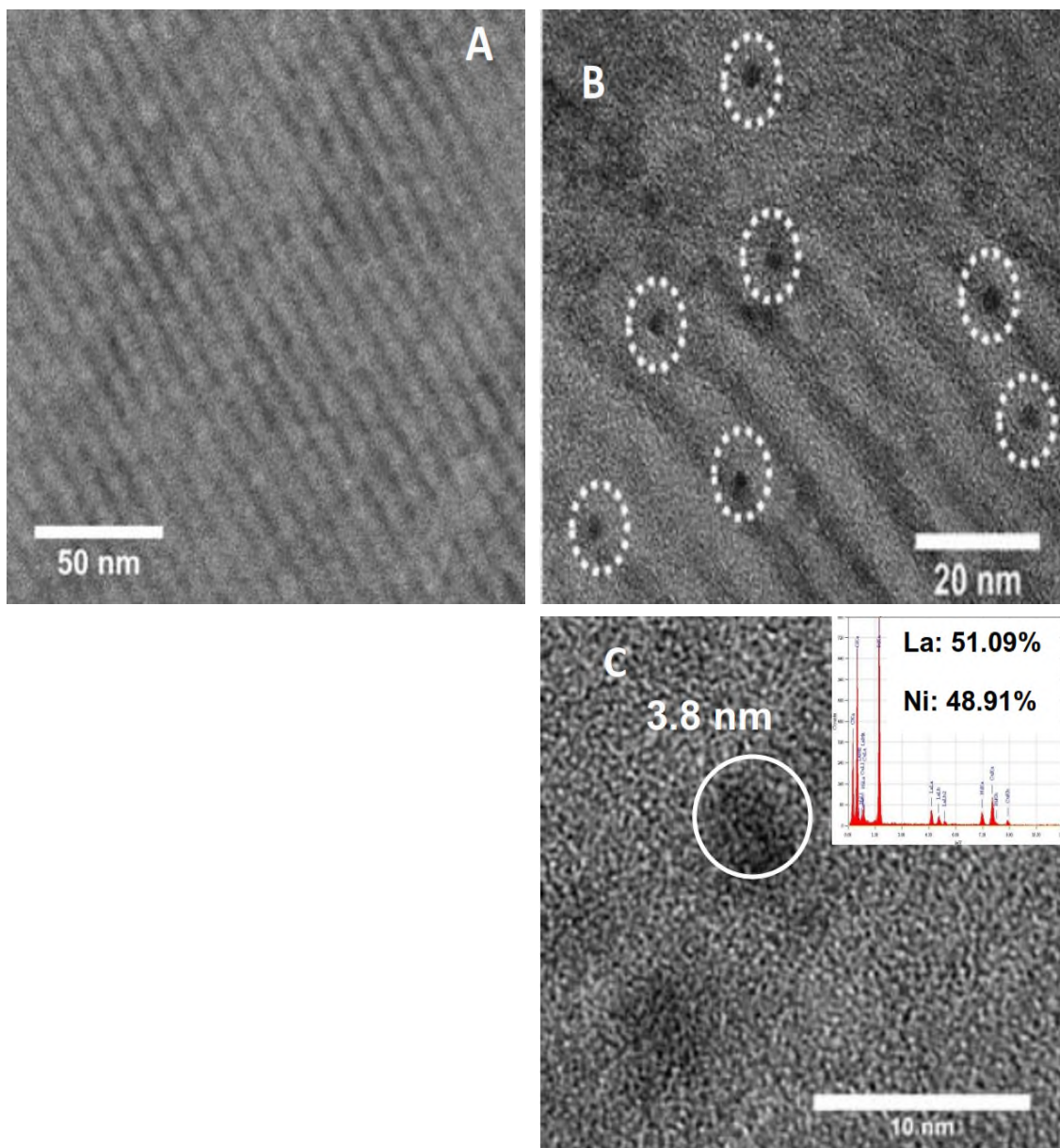


Figure V-4 : Images MET obtenues pour le support SBA-15 frais (A) et pour 20LaNiO₃ SBA15 pour différents grossissements de nanocomposite (B, C) et un spectre EDX obtenu pour une particule identifié dans le micrographe C (zone d'analyse définie à 5-10 nm dans la particule).

V.2- Application des mésoporeux synthétisés dans l'adsorption du phénol

Cette partie concerne l'étude expérimentale de l'adsorption du phénol par le mésoporeux SBA15 et par le LaNiO₃/SBA15. L'influence de certains paramètres sur le processus d'adsorption du phénol par les deux adsorbants ainsi que la modélisation des isothermes d'adsorption ont été présentés.

V.2-1- Etude de l'influence de quelques paramètres sur l'adsorption du phénol

Pour mettre en évidence l'influence de certains paramètres susceptibles d'affecter le processus d'adsorption, nous avons varié successivement la concentration initiale du phénol, le temps de contact, la température de la solution, la concentration du support et le pH initial de la solution. Ces paramètres sont liés, d'une part à la nature physique de l'adsorbant (structure poreuse, nature des groupements fonctionnels de surface...) et d'autre part, à la nature de l'adsorbat (la présence des groupements fonctionnels, la taille des molécules, la polarité, la solubilité...).

Toutes les expériences ont été réalisées dans un système batch agité en mettant en contact une masse de 0,2 g de l'adsorbant avec 50 ml de la solution organique du phénol de concentration C_i (mg/l) portée préalablement à la température et au pH désirés. Après un temps d'agitation donné, la concentration finale est déterminée par mesure de l'absorbance au moyen du spectrophotomètre UV Visible réglé à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\max} = 270$ nm. λ_{\max} est obtenue par balayage automatique entre 400 et 800 nm.

V.2-1-1- Influence du temps de contact et de la concentration initiale

L'étude de l'influence du temps de contact sur l'adsorption du phénol par les mésoporeux est une étape très importante car elle permet de déterminer la durée nécessaire pour atteindre l'équilibre.

Les résultats obtenus sont regroupés sur la figure V-5, qui illustre l'évolution de la quantité du phénol adsorbée sur le 45LaNiO₃/SBA15 en fonction du temps.

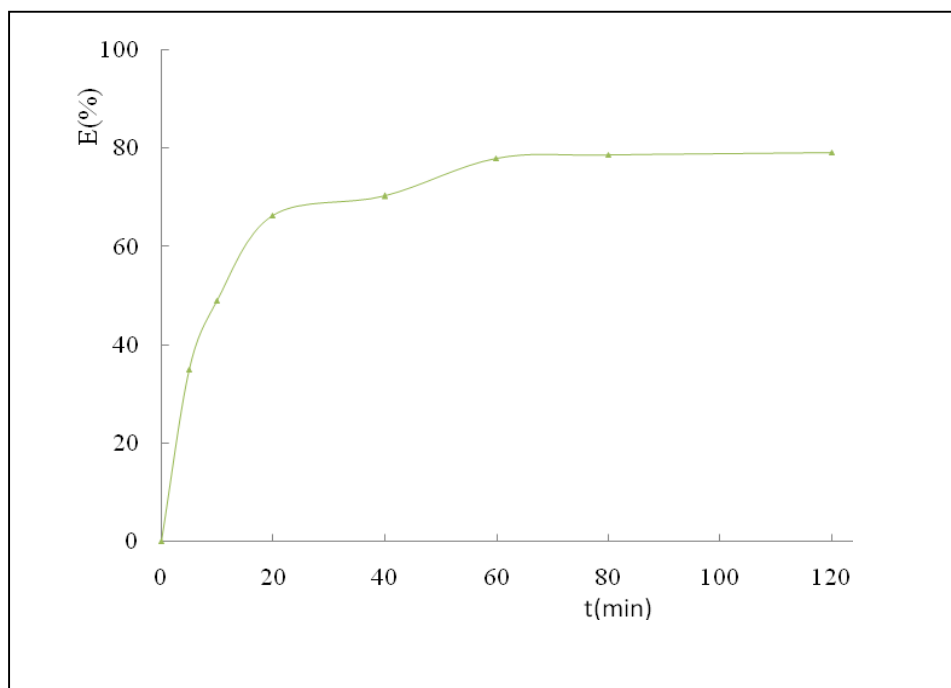


Figure V-5: Evolution de la quantité du phénol adsorbée sur le matériau 45LaNiO₃/SBA15 en fonction du temps de contact (pH=4 ; m=0,2 g ; w=200 tr/min)

L'analyse de ces courbes montre que la vitesse d'adsorption du phénol sur le matériau évolue rapidement pendant les premières minutes de contact puis se stabilise à l'approche de la saturation. La cinétique d'adsorption rapide, constatée au début du processus, peut être interprétée par le fait qu'au début de l'adsorption le nombre de sites actifs disponibles à la surface du matériau est important. Après un certain temps, le reste des sites vacants deviennent difficilement accessibles à cause de l'existence des forces de répulsion entre les molécules du phénol adsorbées par les matériaux et celles qui se trouvent en solution.

On observe une stabilisation de la quantité adsorbée au-delà de 60 min de temps de séjour. Afin de s'assurer que l'équilibre est atteint et qu'il n'y a pas de désorption des molécules adsorbées, on a fixé la durée de contact solide-solution, pour le reste de nos expériences à 120 minutes.

V.2-1-2- Influence du pH

L'étude de l'influence du pH sur l'adsorption du phénol sur le matériau mésoporeux a été menée en utilisant des solutions du phénol (25mg/l) mise en contact avec l'adsorbant à la concentration de 45LaNiO₃/SBA15 et pour des pH variant entre les valeurs 1,5 et 5. Les résultats obtenus sont présentés sur la figure V-6.

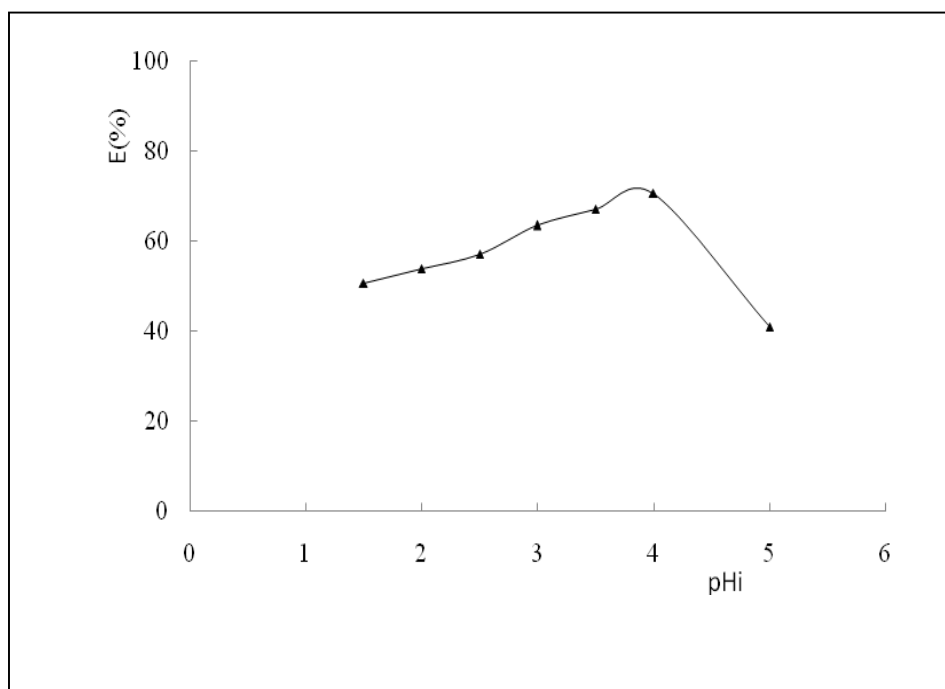


Figure V-6: Influence du pH sur l'adsorption du phénol sur le mésopore. ($C_i = 25$ mg/l; $m=0,2$ g ; $w=300$ tr/min)

La figure V-6 nous montre, que l'efficacité d'adsorption du phénol augmente avec l'augmentation du pH initial de la solution organique. La valeur la plus élevée de ce pourcentage est obtenu pour un pH = 4, cette valeur est de l'ordre de 70%.

À pH faible, en raison de la densité élevée de la charge positive due aux protons du support mésopore modifié, la répulsion électrostatique sera plus élevée pendant le procédé d'adsorption ayant pour résultat la diminution de l'efficacité d'extraction. L'augmentation du pH provoque la diminution de la répulsion électrostatique, cela est dû à la réduction de densité de charge positive sur les sites actifs de l'adsorbant ayant pour résultat l'augmentation de l'efficacité d'adsorption des ions de phénol. À des

valeurs de pH plus élevées les ions OH^- sont en concurrence avec les ions de phénol pour occuper les sites actifs de la surface de l'adsorbant.

V.2-1 -3- Influence de la concentration du support modifié

L'effet de la concentration du support modifié sur la rétention des ions de phénol par le système $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$ a été étudié à pH optimal (pH =4) et à 2h de contact. Les concentrations du support utilisées dans cette partie varient de 0 à 45g /mg.

La figure V-7 illustre l'évolution du rendement d'extraction en fonction de la concentration du support mésopore. Cette figure révèle une augmentation progressive du taux d'extraction jusqu'à l'apparition d'un palier à partir de 30 $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$. Ceci est dû à l'augmentation de la surface d'échange.

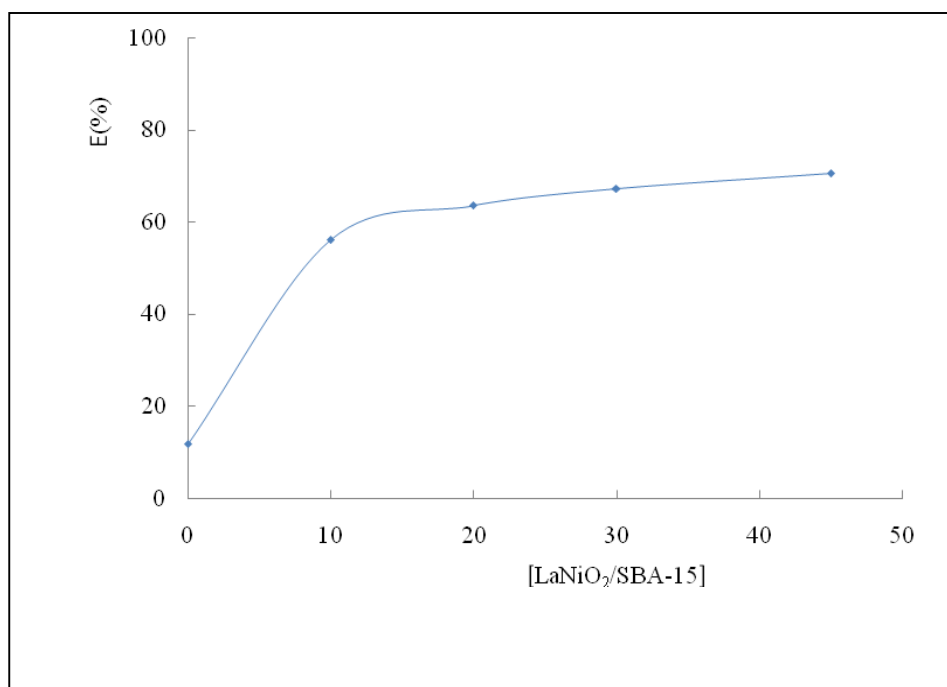


Figure V- 7 : Effet de la concentration du support modifié sur le taux d'extraction du phénol par le système $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$.

[Phénol]=25mg/l, pH=4 et w=200tr/mn.

V. 2-1-4 Influence de la concentration du phénol dans la solution

Pour cette présente expérience, des échantillons de 0,2g du support modifiés sont mis en contact avec des solutions organiques de 50ml de volume, à pH =4 et à différentes concentrations du phénol.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure V- 8, nous constatons que le taux d'extraction du phénol diminue avec l'augmentation de la concentration de ces ions dans la solution. Cet effet peut être expliqué comme suit ; à de faibles concentrations, l'adsorption des ions phénoliques se fait sur des sites à énergie élevée. Au fur à mesure que la concentration en phénol augmente, les sites à énergie élevée sont saturés et l'adsorption commence sur des sites à énergie inférieure, ayant pour résultat la diminution de l'efficacité d'adsorption.

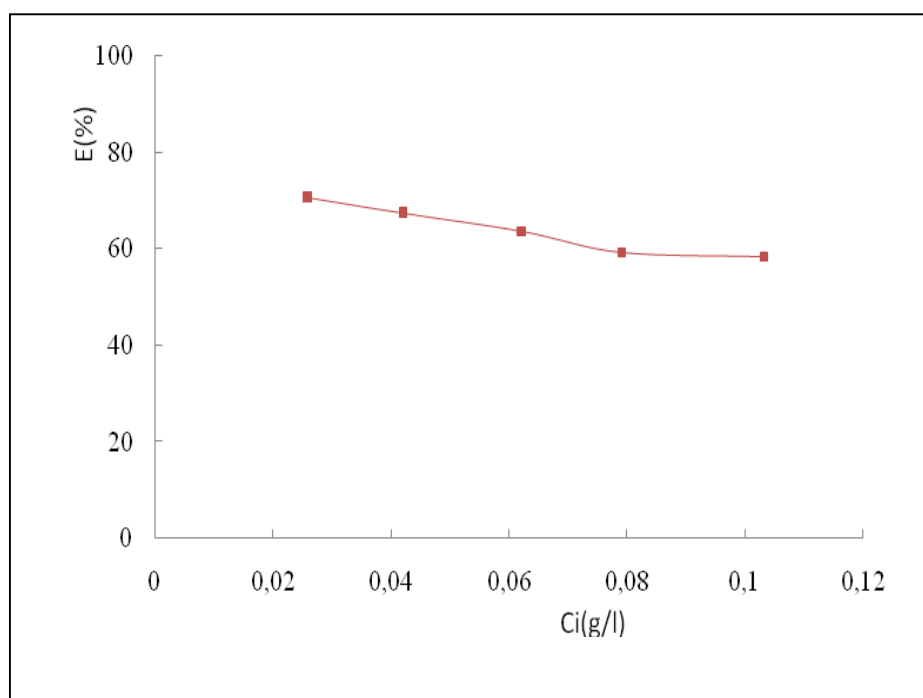


Figure V- 8 : Effet de la concentration du phénol dans la phase organique sur le taux de rétention des ions de phénol par le système $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$. La masse du support 0,2g, pH=4 et $w=200\text{tr/mn}$.

V. 2-1-5- Effet de la température

La température est un facteur important qui conditionne le comportement d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbé. En outre, la solubilité d'un sel est en fonction de la température du milieu. Afin d'illustrer l'influence de ce paramètre sur l'adsorption, des échantillons de 0,2g du support mesopore $45\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$ sont mis en contact avec des solutions de 25mg/l en phénol à pH = 4 et à différentes températures.

D'après la figure (V-9) nous constatons que, le rendement d'adsorption du phénol diminue quand la température augmente, ce qui suggère qu'on est en présence d'un phénomène d'adsorption exothermique.

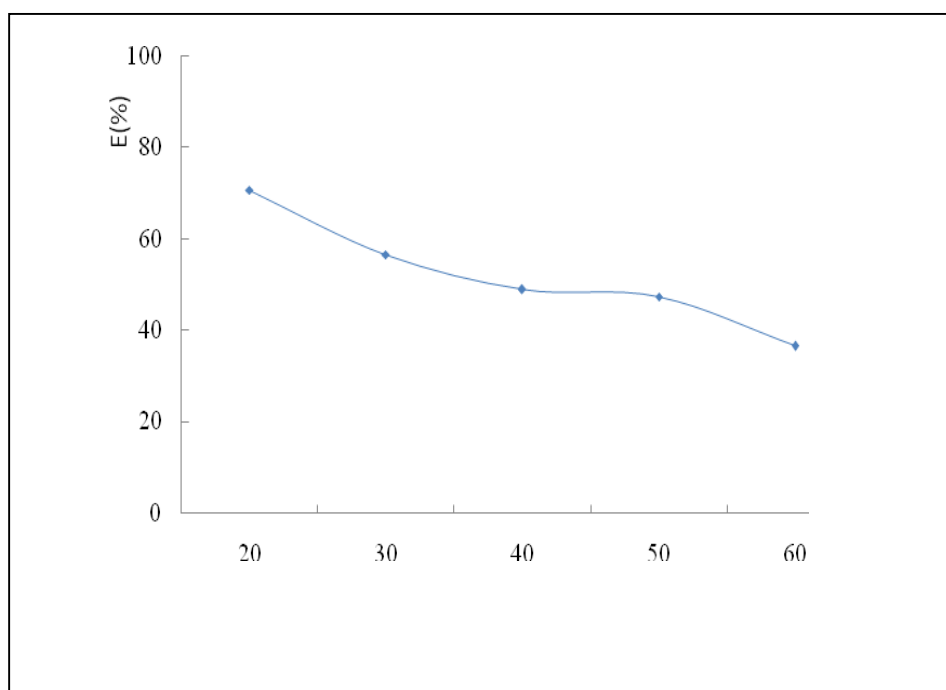


Figure V- 9 : Effet de la température de la phase organique sur le taux de rétention des ions de phénol par le système $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$. La masse du support 0,2g, pH=4 et $w=200\text{tr/mn}$ et $[\text{phénol}]=25\text{mg/l}$.

V. 3- Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption ont été réalisées avec différentes concentrations initiales du phénol pour une dose de l'adsorbant de $45\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$. Le temps de

contact est de 3 heures à 25°C et à pH = 4 pris initialement. La figure V- 10 donne l'isotherme d'adsorption du phénol sur la matrice SBA15 modifiée.

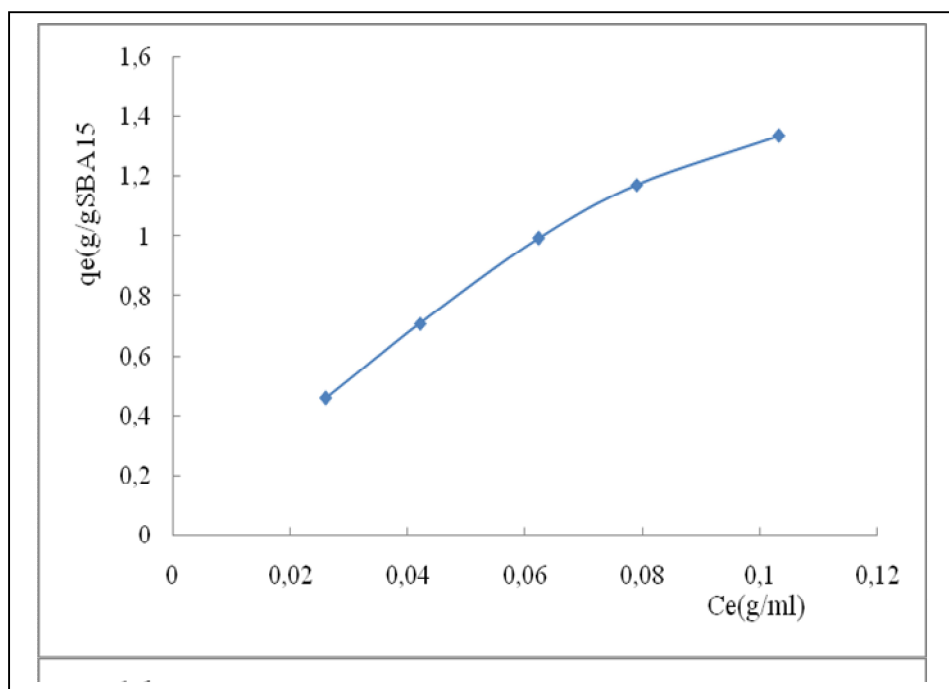


Figure V- 10 : Effet de la concentration initiale du phénol sur le pouvoir de rétention de SBA15.

Nous remarquons que la capacité d'adsorption augmente progressivement avec la Concentration initiale en phénol sans atteindre la saturation.

V. 4 - Modélisation des isothermes d'adsorption

Cette partie traite la modélisation des résultats d'adsorption en système batch du Phénol par le SBA15 modifiée. Les différentes modélisations utilisées dans cette étude sont : le modèle de Langmuir et le modèle de Freundlich.

V. 4- 1- Modèle de Langmuir

La modélisation des résultats expérimentaux par l'isotherme de Langmuir, exploitée sous sa forme linéaire ($C_e/q_e = f(C_e)$) est représentée sur les figures V -11.

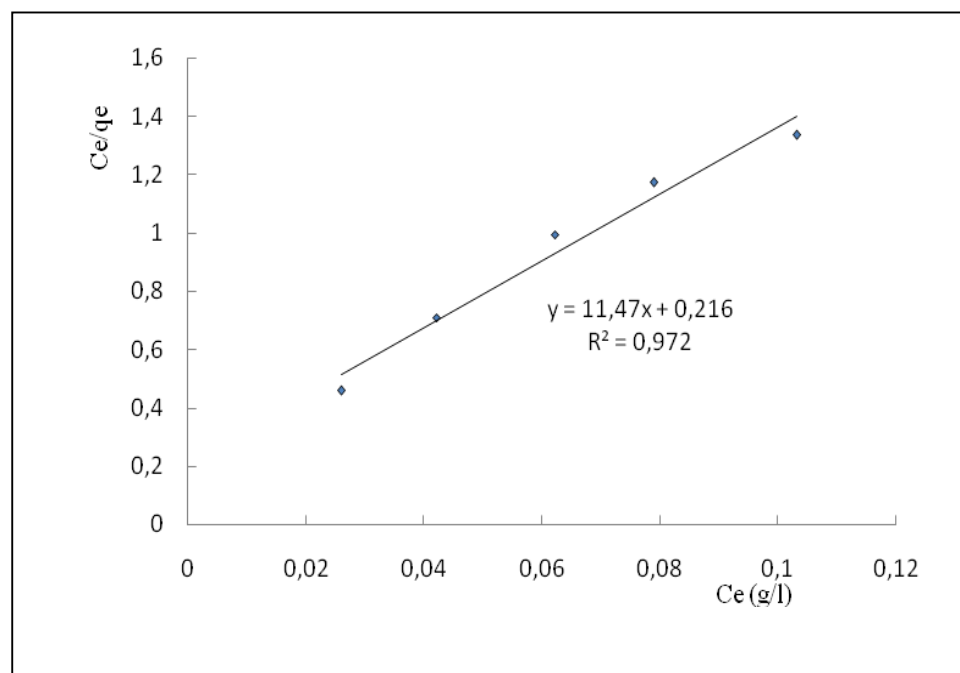


Figure V -11: Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Langmuir.

Le tracé de la transformée de Langmuir pour l'adsorbant utilisé montre une bonne linéarité dont la pente permet d'avoir accès à $q_{\max} = 0,0871 \text{ g/g}$ du support.

La plupart des auteurs considèrent que l'adsorption du phénol se fait « à plat ». Seuls quelques auteurs proposent un mécanisme différent à forte concentrations, avec une orientation verticale des molécules par des interactions latérales entre les molécules de phénol.

A partir des résultats obtenus et la valeur du coefficient de corrélation, on conclut que l'adsorption du phénol par le support mésopore SBA15 modifié obéit au modèle de Langmuir. Ceci suggère que :

- Les sites d'adsorption à la surface du solide sont tous énergiquement équivalents ;
- Chacun des sites ne peut fixer qu'une seule molécule ;
- L'adsorption se fait en monocouche ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

V. 4- 2- Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich sous sa forme logarithmique, appliqué aux résultats expérimentaux est représenté sur la figure V- 12.

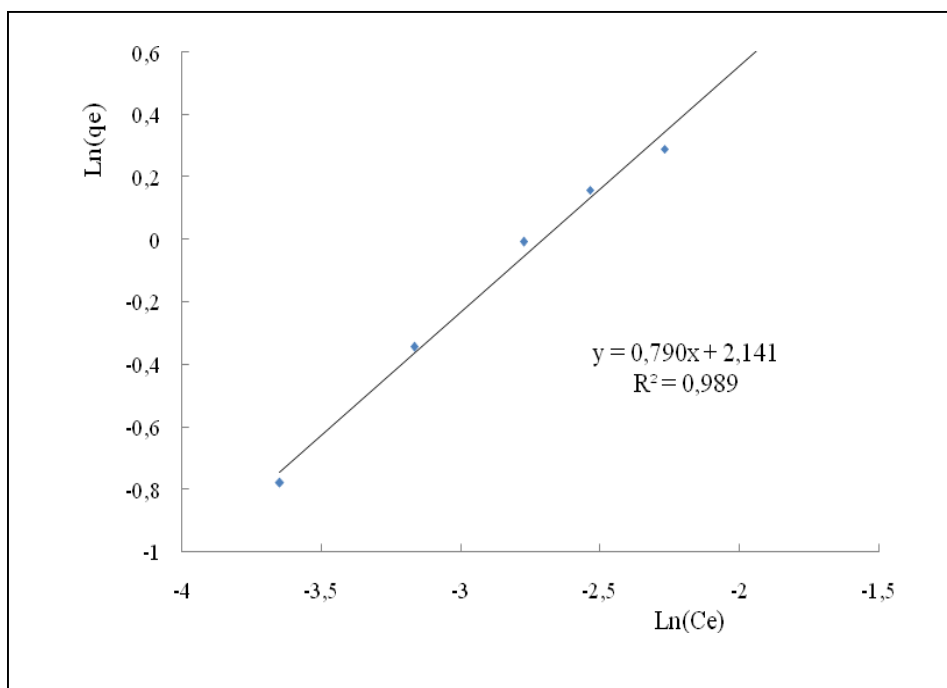


Figure V-12 : Modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Freundlich.

D'après la courbe de la figure V- 12, le tracé de la transformée de Freundlich montre une bonne linéarité. La pente (n) de cette droite est de l'ordre de 0,79, elle est inférieure à 1. Ce qui nous a permis de conclure que l'adsorption du phénol sur le système $\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$ est importante.

Conclusion Générale

Conclusion Générale

Le premier objectif de ce travail auquel est consacré ce mémoire, est de synthétiser un support mésoporeux à base de silice, au niveau de laboratoire de chimie appliquée à l'université M –MAMERI - Tizi ousou, afin de tester leurs efficacités dans le domaine de l'adsorption et la dépollution des rejets industriels.

La formation des mésopores est confirmé par les différentes caractérisations physico-chimique DRX à bas angles, MET et BET.

Le deuxième objectif est de faire une étude d'adsorption de phénol sur des mésoporeux qu'on a synthétisé, pour cela nous avons étudié les différents paramètres qui influencent sur ce phénomène.

- La vitesse d'adsorption augmente avec l'augmentation de temps de contact, jusqu'à la stabilisation ($t=60\text{mn}$), qui implique l'obtention de temps d'équilibre;
- Le meilleur rendement d'adsorption est obtenu à $\text{pH}=4$;
- L'augmentation de la concentration du support fait augmenter le rendement d'adsorption jusqu'à avoir un palier à partir de $30\text{LaNiO}_3/\text{SBA15}$;
- L'adsorption de phénol sur les mésoporeux se déroule à basses températures (température ambiante), ce qui confirme une adsorption physique (phénomène exothermique);
- Cette adsorption est confirmée par analyse IRTF par la présence de bandes caractéristiques.

Nos résultats montrent que des mésoporeux jouent un rôle important dans l'élimination des composés toxiques comme nous l'avons montré par le phénol, grâce à leur structure mésoporeuse qui permet aux composés organiques de pénétrer dans ces pores.

Plusieurs perspectives découlent de ce travail :

- Extrapolation des résultats obtenus à une étude d'adsorption en continu sur colonne permettrait un meilleur rapprochement d'une application industrielle.
- Introduction des extractants organiques pour la modification des mésoporeux SBA15 étude de leurs apports en terme de stabilité, d'efficacité et de sélectivité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] L. B. McCusker; F. Liebau ; G. Engelhardt; —Microporous and Mesoporous Materials. Pure Appl.Chem. 2001, 73, 381-394.
- [2] F. Lebiau, “Adsorption, Surface Area and Porosity”, Micopor. Mesopor. Mater, 2003, 58, 15-72.
- [3] Xiu S. Zhao; G.Q.(Max) Lu ;andGraeme J.Millar ; “Advances in Mesoporous Molecular Sieve MCM-41”.Ind .Eng. Chem . Res ., Vol.35, N°7 ,1996.
- [4] F.Di Renzo, H.Cambon et R.Dutrate, *Micro. Mater.* 10 (1997) 283.
- [5] V.Chiola,J.E.Ritsko et C.D.Vanderpool, *US.Patent.* 3 (1971) 556.
- [6] T.Yanagisawa,T.Shimizu, K.Kuroda, C.Kato, *Bull.Chem.Soc.Japan.* 63 (1990) 988.
- [7] S.Inagaki, Y.Fukushima, K.Kuroda, *J.Chem.Soc-Chem.Commu* (1993) 680.
- [8] C.T.Kresge, M. E.Leonowicz, W. J.Roth, J. C.Vartuli, J. S. Beck. *Nature* 359 (1992) 710.
- [9] J.S.Beck, J.C.Vartuli, W.J.Roth, M.E.Leonowicz, C. T.Kresge, K.D.Schmitt, C.T.W.Chu, D. H.Olsen, E. W.Sheppard, S. B.McCullen, J. B.Higgins, J.L.Schlenker, *J. Am. Chem. Soc.* 114 (1992) 10834.
- [10] G. Oye, J. Sjoblom, M. Stoker, *Adv. Colloid Interf. Sci.*, 89, (2001), 439-466.
- [11] Q. S. Huo; D. I. Margolese; U. Ciesla; P. Y. Feng; T. E. Gier; P. Sieger; R. Leon; P. M. Petroff; F. Schuth; G. D. Stucky; —Generalized synthesis of periodic surfactant/inorganic composite materials. *Nature* 1994, 368, 317-321.

- [12] Q. S. Huo; R. Leon; P. M. Petroff; G. D. Stucky; “Mesostucture Design with Gemini Surfactants: Supercage formation in a three-dimensional Hexagonal array” *Science*, 1995, 268, 1324-1327.
- [13] D. Y. Zhao; Q. S. Huo; J. L. Feng; B. F. Chmelka; G. D. Stucky; “Nonionic Triblock and Star Diblock Copolymer and Oligomeric Surfactant Syntheses of Highly Ordered, Hydrothermally Stable, Mesoporous Silica Structures” *J. Am. Chem. Soc.* 1998, 120, 6024-6036.
- [14] S. Inagaki; S. Grun; Y. Fukushima; O. Terasaki; —Novel Mesoporous Materials with a Uniform Distribution of Organic Groups and Inorganic Oxides in their Framework” *J. Am. Chem. Soc.* 1999, 121, 9611-9614.
- [15] S.A. Babgshaw; E. Prouzet. T. J. Pinnavia; —Templating Mesoporous Molecular Sieves by Nonionic Polyethylene Oxide Sufactants” *Science*, 1995, 269, 1242-1244.
- [16] R. Ryoo; J. M. Kim ;C. H. Ko; C. H. Shin; —Disordered Molecular Sieves with Branched Mesoporous Channel Network” *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 17718-17721.
- [17] W. Zhang; T. R. Pauly; T. J. Pinnavia; “Tailoring the Framework and Textural Mesoporous of HMS Molecular Sieves through and Electrically Neutral (SOIO) Assembly Pathway” *Chem. Mater*, 1997, 9, 2491-2498.
- [18] Beck, J.S. ;Vartuli, J.C. ;Roth, W.J. ; Leonowicz, M.E. ;Kresge, C.T. ; Schmitt,K.D. ;Chu, C.T.W.;Olsen, D .H. ;Sheppard, E.W. ; McCullen,S.B. ;Higgins,J .B ;Schlenker, J .L.J.Am. Chem.Soc.1992,114,10834-10834.
- [19] S. Inagaki; Y. Fukushima; K. Kuroda; “Ordered Mesoporous Materials from Layered Polysilicate” *Journal of the Chemical Society, Chemical Communication*, 1993, 680-682.
- [20] W. W. Lukens; P. S. Winkel; D. Zhao; J. L. Feng; G. D. Stucky; “Evaluating Pore Sizes in Mesoporous Materials: A Simplified Standard Adsorption Metal and a Simplified Broekhoff-De Boer Methodology”. *Langmuir*. 1999, 15, 5403 5409.

- [21] R. Mokaya; W. Jones; "Synthesis of Acidic Alumino-silicate Mesoporous Molecular Sieves Using Primary Amines", *Chem. Commun*, 1996, 8, 981-982.
- [22] W. Zhang, T. R. Pauly, T. J. Pinnavaia; *Chem. Mater*, 9, 1997, 2491.
- [23] S. Inagaki, Y. Fukushima, K. Kuroda; *J. Colloid. Interface. Sci.*, 180, 1996, 623.
- [24] Q. Huo, R. Leon, P. M. Petroff and G. D. Stucky, *Science*, 268, 1995, 1324.
- [25] D. Zhao, J. Feng, Q. Huo, N. Melosh, G. H. Fredrickson, B. F. Chmelka and G.D.Stucky, *Science*, 279, 1998, 549-552.
- [26] P. Schmidt-Winkel, W. W. Lukens, D. Y. Zhao, P. D. Yang, B. F. Chmelka, and G. D.Stucky. *J. Am. Chem. Soc*, 121, 1999, 254-255.
- [27] C. Z. Yu, Y. H. Yu, and D. Y. Zhao. *Chem. Commun.*, 7, 2000, 575-576.
- [28] Q.Huo, D.Margolese, U.Ciesla, J.Feng, T.E.Gier, P.Sieger, R.Leon, P.M.Petroff, F.Schuth, G.D.Stucky, « Generalized Syntheses of Periodic Surfactant/Inorganic Composite Materials », *Nature*, 368, 1994, 317-321.
- [29] Q. Huo, D.I. Margolese, U. Ciesla, D.G. Demuth, P. Feng, T.E. Gier, P. Siéger, A.Firouzi, B.F. Chmelka, F. Schuth, G.D. Stucky. *Chem. Mater*. 6, 1994, 1176-1194.
- [30] Q.Huo, D.I.Margloese, G.D.Stucky, *Chem.Mater*, 8, 1996, 1147.
- [31] P.T.Tanew, T.J.Pinnavia, *Science*, 276, 1995, 86.
- [32] S.A.Bagshaw, T.J.Pinnavia, *Angew.Chem.Int.Ed*, 35, 1996, 1102.
- [33] D.Zhao, J.Feng, Q.Huo, B.F.Chmelka, G.D.Stucky, *J.Am.Chem.Soc*, 120, 1998, 6024-6036.
- [34] J-L Blin, A.Léonard, B-L.Su, *Chem.Mater*, 13, 2001, 3542.
- [35] P.Arnaud, Cours de chimie organique, 16^{ème} édition , Dunod,(1997) .
- [36] E.Z Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-fenton », Application à la

minéralisation des colorants synthétiques, Thèse de Doctorat, université de Manne-la-valleé,(2004)

[37] Environnement Canada, santé canada, « loi canadienne sur la protection de l'environnement-phénol », ISBN 0-662-84220-0 NO de cat. EN 40-215/45F.

[38] Internet.[http://www.wikipedia.org/wiki/phénol_\(groupe\)](http://www.wikipedia.org/wiki/phénol_(groupe)).

[39] S.MOUSSAOUI, Valorisation des palmes sèches du palmier dattier dans le traitement des eaux contaminées par phénol, mémoire de master, université Kasdi Merbah Ouargla, 2012, p,2.

[40] Technique d'ingénieur, « phénol », 1997, J6020-5000.

[41] A. Pichard, « phénol », version N°=2, INERIS 2005

[42] C.Ouahes, « chimie organique »,office des publications universitaires : 10-92 ,codification :1.03.2687.

[43] J.Bechac,B.Mercier et P.Nuer,Traitement des eaux usées,Ed Eyrolles,1984.

[44] SPF Emploi, travail et concentration social, « ph éno l »,CRC/CL/0011-F Version 1(2004) .

[45] F.Oughlis , « Modélisation de phénomène d'adsorption du phénol sur la charbon commercial dans un réacteur turbulaire à lit fixe fonctionnant en circuit fermé »,mémoire de magistère ,université de bejaia 2004.

[46] INRS, « fiche toxicologique N° =15-phénol », édition 1997.

[47] N. Hamaidi, Modélisation et optimisation du procédé d'adsorption du phénol dans un réacteur batch par les plans d'expériences, thèse doctorat en sciences, 2012.

[48] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, H. Aït-Amar, 2009. Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of lead ions from aqueous phase using activated carbon developed from coffee residue activated with zinc chloride, J. Environ. Manage., 90, 3031-3039.

- [49] F. Boudrahem, F. Aissani-Benissad, A. Soualah, 2011. Adsorption of lead(II) from aqueous solution by using leaves of date trees as an adsorbent, *J. Chem. Eng. Data*, 56, 1804-1812.
- [50] F. Boudrahem, F. A. Soualah, F. Aissani-Benissad, 2011. Pb(II) and Cd(II) Removal from Aqueous Solutions Using Activated Carbon Developed from Coffee Residue Activated with Phosphoric Acid and Zinc Chloride, *J. Chem. Eng. Data*, 56, **1946-1955**.
- [51] V. K. Gupta, A. Rastogi, 2009. Biosorption of hexavalent chromium by raw and acid-treated green alga *Oedogonium hatei* from aqueous solutions, *J. Hazard. Mater.*, 163, 396-402.
- [52] V. K. Gupta, A. Rastogi, A. Nayak, 2010. Biosorption of nickel onto treated alga (*Oedogonium hatei*): Application of isotherm and kinetic models, *J. Colloid. Interface. Sci.*, 342, 533-539.
- [53] N. Daneshvar, M. Rabbani, N. Modirshahla, M.A. Behnajady, 2004. Kinetic modeling of photocatalytic degradation of Acid Red 27 in UV/TiO₂ process. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.*, 198, 39-45.
- [54] M. Kaustubha, D. Das, M. N. BISWASOU, Adsorption of phenol from aqueous solutions using activated carbons prepared from *Tectona grandis* sawdust by ZnCl₂ activation, *Chemical Engineering Journal* vol 115 p. 121–131, 2005.
- [55] W. J. WEBER., B. M. VANVIELT., *Ann. Arbor. Sci. Publ.*, Ann. Arbor, 1, 15, 1980.
- [56] De Flora S., Wetterhahn K.E. (1989)- Mechanisms of chromium metabolism and genotoxicity. *Life chemi Reports*, 7, 169-244.
- [57] A. REFFAS, (2010), Étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, Thèse de doctorat, Université Mentouri-Constantine.
- [58] J. Roggenbuck, G. Koch, M. Tiemann, *Chem. Mater*, 18 (2006) 4151.

[59] V. Meynen, P. Cool, E.F. Vansant, *Micro. Meso. Mater.*, 125 (2009) 170.

[60] R. Pechini., *US Patent* 3, 330, 697 (1967).

[61] M. Hesse, H. Meier et B. Zeeh, *Méthodes spectroscopiques pour la chimie organique*, Ed. Masson (1997).

[62] S. Brunauer, P.H. Emmett et E.Teller, *J. Amer. Chem. Soc.*, 60 (1938) 309.

Résumé

Les mésopores sont des matériaux qui ont un diamètre des pores entre 2 et 50nm, ces matériaux sont utilisés dans plusieurs domaines (catalyse, chromatographie, adsorption,).

Nous avons étudié les possibilités d'élimination d'une certaine classe de composés phénolique, dont les structures chimiques renferment des fonctions, susceptibles d'interagir à la surface des supports solides.

L'adsorption des phénols sur des mésopores nous donne des rendements respectifs : 50/, 63/, 75 ,80 /. L'influence d'autre paramètre, a montre qu'à PH acide le rendement d'élimination à atteint en moyenne 85/.

Mots clés : mésopores ; adsorption ; phénol .

Abstract

The mésopores are materials which have diameter of the pores between 2 and 50, these matériaux are used in several domains (catalyses, chromatography, adsorption ,.....)

We are studies the possibilities of elimination of a certain class of compounds phenolic, of which the chemical structures contain fonctins , likely to interact on the surface of the supports solodes.

The adsorption of phenols on mésopores does not give outputs respctifs 50/,63/, 75/, 80/. The influence of another parameter, has watch that with pH acid the output of elimination with reached on average 85 / . .