



UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS MOSTAGANEM
FACULTE DES SCIENCES EXACTES ET DE
L'INFORMATIQUE
DEPARTEMENT DE CHIMIE

N° D'ORDRE : D..../2018

THESE

Présentée pour obtenir

LE DIPLOME DE DOCTORAT EN-SCIENCES
SPECIALITE: CHIMIE

Par

Mme KHALFA Aouda

**Elimination de dérivés phénoliques
par une dolomie modifiée**

Soutenue le 29/11/2018 devant la commission d'examen :

Président :	A. BELOUATEK	Professeur	Université de Mostaganem
Examineur :	M. BOUCHEKARA	Professeur	Université de Mascara
Examineur :	R. MAROUF	Professeur	Université de Mascara
Rapporteur :	K. MAROUF	Professeure	Université de Mostaganem

A la mémoire de ma belle mère ma Aouda

A mes très chers et tendres parents

Pour leurs encouragement et soutien

A mon mari Houari

A mon petit fils Abd enour

A tous ceux qui me sont chers:

Mes frères et soeurs

A Yamina

A tous mes amis

A tous mes collègues

REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Structure, Elaboration et Applications des Matériaux Moléculaires (SEA2M) (Laboratoire de matériaux), dirigé par Monsieur A. BELOUATEK Professeur à l'Université de Mostaganem.

Je remercie profondément mon encadreur Madame K. MAROUF-KHELIFA, Professeur à l'Université de Mostaganem, pour l'intérêt constant qu'elle a réservé à ce travail, pour sa disponibilité permanente et pour ses orientations et remarques pointues et son suivi constant tout au long de cette étude. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde gratitude.

Je tiens à exprimer ma reconnaissance à Monsieur A. KHELIFA, Professeur à l'Université de Mostaganem, de m'avoir accueillie au sein du laboratoire et d'avoir mis à ma disposition tous le matériel nécessaire à la réalisation de ce travail, J'ai beaucoup apprécié ses grandes qualités humaines, sa générosité, sa disponibilité et ses compétences scientifiques.

Je tiens à remercier vivement Monsieur A. BELOUATEK professeur à l'Université de Mostaganem de l'intérêt qu'il a bien voulu porter à ce travail et d'avoir accepté de présider le Jury de ma soutenance.

Je remercie vivement Monsieur M. BOUCHEKARA, Professeur à l'Université de Mascara, qui me fait l'honneur d'être parmi les membres du jury et d'avoir voulu examiner ce travail en dépit de ses nombreuses occupations.

Je tiens à remercier Monsieur R. MAROUF, Professeur à l'Université de Mascara, pour avoir très aimablement accepté de faire partie de ce jury, et pour ses précieuses discussions scientifiques.

Mes remerciements vont également à Melle I. BELARBI, doctorante au laboratoire SEA2M pour l'aide qu'elle m'a apporté pour l'accomplissement de ce modeste travail.

J'adresse mes vifs remerciements à mon époux H BENSALD pour sa patience et son réconfort dans les moments de doutes et de découragement.

Mes remerciements vont également à toute ma famille surtout ma sœur Badra.

Je ne saurai oublier toutes les personnes ayant contribué de loin ou de prêt à la réalisation de ce travail.

SOMMAIRE

INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : CONSIDERATIONS THEORIQUES	4
CHAPITRE II : CARACTERISATION DE LA DOLOMIE	42
CHAPITRE III : RECUPERATION DE DERIVEES PHENOLIQUES	70
CHAPITRE IV : PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DES DERIVEES PHENOLIQUES	144
CONCLUSION GENERALE	190

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux est devenue une réalité incontestable. Cette situation est une conséquence directe de l'industrialisation du monde moderne, du développement des cultures intensives dans le domaine agricole et du boom démographique du vingtième siècle. En effet, les effluents rejetés par les usines et l'utilisation à grande échelle de pesticides, d'engrais et de carburants constituent des sources multiples de la pollution de l'eau. En plus de cela, l'eau est de plus en plus rare à cause des sécheresses répétées liées au réchauffement climatique.

La présence des substances chimiques dans les eaux constitue un grand problème à cause de leur vaste utilisation, donc leur rejet aussi. En effet, environ 70000 produits chimiques sont utilisés dans le monde, et on estime qu'environ 1000 nouvelles substances sont produites chaque année. Parmi ces produits chimiques viennent en tête, les composés organiques qui sont très toxiques et présentent souvent une certaine solubilité dans l'eau, qui même très faible peut être significative sur le plan toxicologique.

Le phénol (3,5 millions de tonnes par an) et ses dérivés sont largement utilisés dans l'industrie, telles que la pétrochimie, la pharmacie, la papeterie, le textile, la peinture, les plastiques et l'agriculture (pesticides, fongicides et herbicides). Néanmoins, ces composés sont considérés comme des polluants majeurs pour l'environnement d'après l'agence de protection de l'environnement aux Etats Unis EPA'S (United States Environmental Protection Agency) ils sont toxiques et cancérigènes, à cause de leur bioaccumulation. Ces composés sont stables et ont une solubilité significative dans l'eau, leur élimination jusqu'à un seuil non nocif, c'est-à-dire pour une concentration limite comprise entre 0,1 et 1,0 mg/l, n'est pas aisée. Etant stables et non biodégradables, ils se concentrent dans la chaîne alimentaire provoquant des troubles sérieux pour la santé.

Les méthodes classiques de traitement des eaux usées basées sur la destruction et l'oxydation des polluants organiques telles que le traitement biologique, l'oxydation par voie chimique et les méthodes physiques basées sur les phénomènes de transfert de matière comme la filtration, la décantation, les techniques membranaires sont parfois impuissantes à éliminer certaines molécules récalcitrantes très stables telles que les composés phénoliques. Le moyen le plus facile pour éliminer ces substances pourrait être une simple adsorption. Dans ce cas, l'efficacité du procédé repose sur le choix d'un matériau avec des propriétés

Introduction générale

adsorptives très importantes ou qui peuvent être améliorées par des traitements thermiques ou chimiques.

Actuellement, les procédés d'oxydation avancée (Advanced Oxidation Processes : AOPs) peuvent être une alternative aux méthodes classiques pour le traitement des eaux usées. Ces procédés font appel à des sources d'espèces oxygénées très réactives, comme les radicaux OH^\bullet , le peroxyde d'hydrogène... Parmi ces derniers, nous trouvons la photodégradation catalytique ou photocatalyse qui apparaît comme une technique prometteuse facile à mettre en œuvre et peu onéreuse.

La photocatalyse hétérogène consiste en une excitation par un rayonnement ultra-violet ou solaire des eaux contaminées par des polluants organiques, en présence d'un semi-conducteur comme catalyseur. L'action des rayonnements UV combinée à celle d'un semi-conducteur accélère la dégradation des composés les plus dangereux du fait qu'il y a une génération importante de radicaux OH^\bullet provenant à la fois des UV et de l'excitation du semi-conducteur.

L'objectif de ce travail est l'élimination des dérivés phénoliques par une dolomie traitée thermiquement. Dans un premier temps ce matériau sera utilisé comme adsorbant afin de récupérer le catéchol, le résorcinol, le phénol et l'hydroquinone. Dans une seconde étape, il sera question de la photodégradation de ces composés en présence de la dolomie comme catalyseur.

La dolomie doit son nom au minéralogiste Deodat de Dolomieu (1750-1801) qui l'identifia et la différença de la calcite. L'élément essentiel de la dolomie est la dolomite. Il s'agit d'un minéral incolore à blanc jaunâtre, constitué d'un double carbonate de calcium et de magnésium. Elle est utilisée dans de nombreux secteurs industriels grâce à son apport en chaux et/ou en magnésie. Les secteurs qui nécessitent l'emploi de la dolomie sont ceux de la fabrication du verre, de la céramique, de la peinture, de la métallurgie, le domaine agricole, ... elle est également employée pour l'obtention des briques réfractaires magnésiennes. La dolomie est une matière abondante qui existe dans de nombreux pays du monde. L'Algérie possède un grand gisement, situé à Djbel Teiouelet, Ain M'lila (l'est algérien).

L'étude présentée dans ce manuscrit, est divisée en quatre chapitres. Le premier chapitre est dédié à une étude bibliographique relative à l'adsorption, les différents procédés d'oxydation avancée en particulier la photocatalyse et les caractéristiques de chaque polluant. Le

Introduction générale

deuxième chapitre est consacré au traitement thermique de la dolomie. A l'issue de ce traitement, nous obtenons des matériaux à base d'oxydes de calcium et de magnésium. Les phases obtenues sont identifiées par la diffraction des rayons X. Dans une seconde partie, nous avons déterminé la morphologie des cristallites, grâce à la Microscopie Electronique à Balayage. L'approche utilisée pour caractériser la texture poreuse des matériaux dolomitiques repose sur l'analyse des isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K. A travers cette analyse, l'aire spécifique a été déterminée. Le troisième chapitre porte sur la récupération de catéchol, par les solides dolomitiques. L'adsorption est réalisée en considérant différents paramètres tels que le pH, températures et ratio solide/solution. Les valeurs optimums de ces différents paramètres seront utilisées, afin de récupérer le phénol, le résorcinol et l'hydroquinone. L'étude sera menée à travers une approche cinétique et thermodynamique. Le quatrième porte sur la photodégradation des dérivés phénoliques en présence de la dolomie comme catalyseur (Dolomie/UV). A titre comparatif, la photodégradation sera, également, réalisée en présence de TiO_2 (TiO_2/UV). Par la suite, on procédera à la photocatalyse en combinant TiO_2 avec la dolomie ($\text{TiO}_2/\text{UV}/\text{D800}$). Les techniques analytiques utilisées seront la mesure de la demande chimique en oxygène et la spectrophotométrie UV. L'étude sera complétée par une étude cinétique de dégradation. Une ultime partie sera consacrée à une comparaison entre dégradation et adsorption.

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES

I.1 INTRODUCTION	4
I.2 LES COMPOSEES PHENOLIQUES	4
I.2.1 Phénol	4
I.2.1.1 Généralités	4
I.2.1.2 Propriétés physico-chimiques	5
I.2.1.2.1 Propriétés physiques	5
I.2.1.2.2 Propriétés chimiques	6
I.2.1.3 Utilisation	6
I.2.1.4 Sources et rejets	7
I.2.1.4.1 Sources naturelles	7
I.2.1.4.2 Sources anthropiques	7
I.2.1.5 Caractérisation de l'exposition	7
I.2.1.4.1 Devenir dans l'environnement	7
I.2.1.6 Pathologie-toxicologie	9
I.2.1.6.1 Homme-mammifères	9
I.2.1.6.2 Végétaux	9
I.2.1.7 Risque de pollution de l'environnement	9
I.2.1.7.1 Milieu aquatique	10
I.2.1.7.2 Atmosphère	10
I.2.1.8 Elimination et stabilisation du phénol	10
I.2.2 Catéchol	11
I.2.2.1 : Généralités	11
I.1.2.2 : Propriétés physico-chimiques	11
I.2.2.3 : Utilisations	12
I.2.2.4 Sources et voies d'exposition au catéchol	12
I.2.3 Résorcinol	13

I.2.3.1 Généralités	13
I.2.3.2 Propriétés physico-chimiques	13
I.2.3.2.1 Propriétés physiques	13
I.2.3.2 Propriétés chimiques	14
I.2.3.3 Propriétés thérapeutique et utilisations	14
I.2.3.4 Pathologie-Toxicologie	15
I.2.3.4.1 Toxicocinétique – Métabolisme	15
I.2.3.4.2 Toxicité sur l’homme	15
I.2.3.5 Valeur limité d’exposition	16
I.2.4 Hydroquinone	16
I.2.4.1 Généralités	16
I.2.4.2 Propriétés physico-chimiques	16
I.2.4.3 Utilisations	17
I.2.4.4 Identification des dangers	18
I.2.4.4 .1 Urgences	18
I.2.4.4 .2 Effets potentiel sur lasanté	18
I.3 ADSORPTION	20
I.3.1 Description théorique de l’interface solide-solution	21
I.3.2 Aspect quantitatif de la sorption	21
I.3.3 Différents types d’adsorption	21
I.3.3.1 Adsorption physique	21
I.3.3.2 Adsorption chimique	22
I.3.4 Modèle d’adsorption	22
I.4 Procédés d’oxydation avancée (POA)	23
I.4.1 Réactivité des radicaux hydroxyles	23
I.4.2 les principaux POA non photochimiques	24
I.4.2.1 La peroxonation	24
I.4.2.2 Le procédé Fenton	24
I.4.3 les principaux POA photochimiques	24

I.4.3.1 Photolyse du peroxyde d'hydrogène H ₂ O ₂	24
I.4.3.2 Ozonation couplée au peroxyde d'hydrogène en présence d'UV	25
I.4.3.3 Procédé Photo-Fenton	25
I.5 PHOTOCATALYSE HETEROGENE	26
I.5.1 Paramètres influençant la photocatalyse	27
I.5.1.1 Influence de l'intensité lumineuse	27
I.5.1.2 Influence du pH	28
I.5.1.3 Influence de la température	28
I.5.1.4 Influence de la surface catalytique	28
I.5.2 Excitation du photocatalyseur	29
I.5.2.1 Dioxyde de Titane	29
I.5.2.2 Propriétés physicochimiques de dioxyde de Titane	30
I.5.2.3 Dépôt du TiO ₂ sur support	31
I.5.3 Schéma réactionnel de la photocatalyse	32
I.5.3.1 Modèle de Langmuir-Hinshelwood	33
I.6 CONCLUSION	34
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	35

CHAPITRE I

CONSIDERATIONS THEORIQUES

I.1 INTRODUCTION

Les composées phénoliques représentent un réel problème dans les eaux polluées. Ils proviennent de la plupart des procédés chimiques impliquant des produits organiques aromatiques tels que l'industrie du papier, coton, plastiques ou de charbon et des raffineries pétrochimiques. Ainsi, plus de 70% du COT (Carbone Organique Total) rejeté par les industries du charbon sont des composés phénoliques, alors que leur seule concentration à la sortie des raffineries peut atteindre 500 ppm. La très toxicité de ces produits exige un traitement efficace de ces eaux. C'est d'ailleurs une des priorités environnementales de tous les pays industrialisés.

Les effets nocifs de la pollution par les phénols entraînent la dégradation de la faune et de la flore. Les poissons, en particulier les espèces à chair grasse : (anguilles, saumons, truites.....) accumulent ces produits et peuvent en contenir jusqu'à 30 mg/kg, ils sont alors impropres à la consommation.

I.2 LES COMPOSES PHENOLIQUES

I.2.1 Phénol

I.2.1.1 Généralités

Le phénol (C_6H_5OH) est l'un des premiers termes de la grande famille des composés aromatiques, qui sont des molécules organiques cycliques, et dont l'odeur est souvent assez remarquable, d'où leur nom. Le phénol est formé d'un cycle à six atomes de carbone liés entre eux alternativement par une liaison simple et par une liaison double : le phénol dérive du benzène. Chacun des atomes de carbone supporte, de plus, un atome d'hydrogène. Dans le phénol, l'atome d'hydrogène d'un des six carbones du cycle benzénique a été substitué par un groupement hydroxyle (-OH). Ce groupement caractérise, en chimie aliphatique (chimie des composés organiques linéaires), les alcools.

Le phénol se présente sous forme de petits cristaux blancs, ou légèrement roses s'il est

Chapitre I : Considération théoriques

quelque peu impur (même très peu) ; son odeur est forte, caractéristique et désagréable ; il est de saveur brûlante. Il est assez soluble dans l'eau (84 g/litre, à 20° C), et est hygroscopique, c'est-à-dire qu'il a tendance à absorber la vapeur d'eau de l'atmosphère.

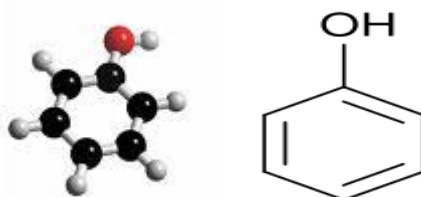
Anciennement, on désignait le phénol sous le nom d'acide phénique, parce que, mis en présence d'une base forte, il a un comportement semblable à celui des acides (les phénols ont un caractère acide plus marqué que les alcools). Il est en effet, dans ces conditions, capable de former des sels, que l'on appelle des phénolates (ou phénates). Par exemple, avec la soude (NaOH), qui est une base forte, le phénol donne du phénolate de sodium (C_6H_5ONa) :



Le pKa (constante d'acidité) du couple $C_6H_5OH/C_6H_5O^-$ est de 9,9 : le phénol est un acide très faible.

Il réagit en bleu noir sur les acides, les aldéhydes et les phénoloxydases [1].

I.2.1.2 Propriétés physico-chimiques



I.2.1.2.1 Propriétés physiques [2,3]

Dans les conditions normales de température et de pression, le phénol est un solide qui se présente sous la forme d'une masse cristalline ou d'aiguilles incolores, hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois acre et douceâtre (limite olfactive : 0,05 ppm).

En présence d'impuretés, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge.

A 25°C, le phénol est modérément soluble dans l'eau (environ 80 g/l) ; il l'est en toute proportion à partir de 65°C. Il est également très soluble dans de nombreux solvants organiques usuels tels l'acétone, l'éthanol, l'oxyde de diéthyle...

Chapitre I : Considération théoriques

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes :

Masse atomique relative: 94,11 g

Masse volumique: 1,07 g/cm³ à 20°C

Densité de gaz: 3,24

Point d'ébullition: 181,8°C

Point de fusion: 40,9°C

Tension de vapeur: 0,2 hPa à 20°C; 3,5 hPa à 50°C; 54 hPa à 100 °C

Point d'éclair: 82°C

Température d'ignition: 595°C

Limite d'explosivité: 1,3 - 9,5 % Vol.

Température d'auto inflammation : 715°C

Solubilité: dans l'eau:82g/l;

facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les graisses et les huiles essentielles

Facteurs de conversion: 1 ppm = 3,91 mg/m³, 1 mg/m³ = 0,26 ppm

Limites d'explosivité dans l'air (% en volume) :

Limite inférieure : 1,7%

Limite supérieure : 8,6%

I.2.1.2.2 Propriétés chimiques [4,5]

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants. La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène, nitrate de sodium, 1,3-butadiène...) peut être violente.

A chaud, le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) ainsi que certains plastiques, notamment le polyéthylène.

I.2.1.3 Utilisation

Le phénol est un produit chimique industriel répandu. Au Canada, la fabrication des résines phénoliques constitue environ 85 % de sa consommation [6]. La plupart des résines phénoliques servent à la fabrication de panneaux, notamment à particules orientées, d'isolant et d'articles et préparations tels que peintures, lubrifiants, crèmes, adhésifs, freins, composants électriques et électrodes [7]. Le gros des résines phénoliques est fabriqué en Ontario (108 kt), au Québec (105 kt), en Colombie-Britannique (35 kt) et en Alberta (18 kt) [8,9].

Le phénol trouve aussi une large gamme d'autres applications, notamment comme matière première de la fabrication d'autres substances organiques (notamment le bisphénol A, le caprolactame, l'aniline, l'acide adipique, les alkylphénols et d'autres) ainsi que d'adhésifs, d'explosifs, du coke, d'engrais, de gaz d'éclairage, de peintures et de décapants, de caoutchouc, d'articles renfermant de l'amiante, d'agents de préservation du bois, de textiles, de médicaments, de préparations pharmaceutiques, de parfums et de bakélite [10,11]. IL sert aussi de désinfectant, d'anesthésiant et d'antiseptique généraux, et on le trouve dans un certain nombre de produits de consommation, notamment les onguents, les gouttes pour les oreilles et le nez, les lotions pour boutons de fièvre, les gargarismes et bains de bouche, les gouttes pour soulager les maux de dents, les liniments, les pastilles et aérosols pour les maux de gorge ainsi que les lotions antiseptiques [12-14].

Le phénol peut entrer dans la composition des pesticides et il peut aussi être formé par la dégradation de certains d'entre eux dans le sol. L'évaluation des risques posés par le phénol pour l'environnement en tant que constituant des pesticides relève de l'Agence de réglementation de la lutte antiparasitaire, en vertu de la loi sur les produits antiparasitaires.

I.2.1.4 Sources et rejets

I.2.1.4.1 Sources naturelles

Le phénol peut être naturellement présent dans l'eau et le sol en tant que produit de la décomposition des végétaux ainsi que des déchets végétaux et animaux [15]. Il est libéré dans l'environnement par ces sources naturelles, la plupart du temps en traces de substances phénoliques [16]. Les incendies de forêt peuvent en augmenter les concentrations naturelles [17].

I.2.1.4.2 Sources anthropiques

Le phénol est fabriqué en tant qu'intermédiaire de la préparation d'autres produits chimiques et il peut être libéré comme sous-produit.

I.2.1.5 Caractérisation de l'exposition

I.2.1.4.1 Devenir dans l'environnement

Il existe plusieurs synthèses des publications scientifiques sur la vitesse de dégradation du phénol dans divers milieux [18-20]. On s'attend à ce que la photo-oxydation dans l'air et la biodégradation dans l'eau et le sol soient les principaux facteurs de disparition du composé. Voici un court résumé du devenir du phénol dans chaque milieu.

a) Atmosphère

Dans l'atmosphère, le phénol existe surtout en phase gazeuse [21]. Sa demi-vie estimative y varie en général selon des conditions atmosphériques précises (p. ex., température, moment de l'année); les publications donnent des temps de 2,28 à 22,8 h pour sa réaction avec les radicaux hydroxyles [22-24]. En raison de sa courte durée de vie, le phénol ne devrait pas franchir de grandes distances dans l'atmosphère. Il est susceptible d'en être éliminé par la photo-oxydation mettant en jeu des radicaux hydroxyles et nitrate, la photolyse [25-28].

b) Eau

Le phénol réagit comme un acide faible dans l'eau, mais, en raison de son pKa élevé (9,99), on ne s'attend pas à ce qu'il se dissocie dans la gamme des pH que l'on observe ordinairement dans le milieu naturel. Le phénol peut participer à de nombreux processus qui entraîneront sa disparition, notamment la biodégradation, la photooxydation, la photolyse et la volatilisation.

La biodégradation est un processus majeur d'élimination du phénol présent dans les eaux de surface [29,30], pourvu que sa concentration ne soit pas suffisamment élevée pour inhiber significativement ce processus [31]. Ananyeva *et al.* ont fait observer que le phénol n'est pas persistant dans l'eau et qu'il est totalement biodégradé en environ 70 h. On pense que sa demi-vie dans l'eau est de 55 h [19,20]. Dans les eaux de surface éclairées par le soleil, le phénol réagit généralement avec les radicaux hydroxyles et peroxyde ainsi que l'oxygène singulet. On signale une demi-vie de 100 h dans l'hypothèse d'une réaction avec le radical hydroxyle, et de 19,2 h dans celle d'une réaction avec le radical peroxyde [23]. Dans les eaux estuariennes, la photolyse est un processus mineur de transformation, particulièrement l'été, lorsque prédomine la biodégradation [29]. La demi-vie du phénol due à sa volatilisation des eaux de surface est de 3,2 mois [30].

La demi-vie estimative du phénol dans les eaux souterraines varie de 12 à 168 h [24]. De nombreux facteurs influent sur le potentiel de contamination des eaux souterraines, notamment la profondeur, le type de sol, ainsi que l'abondance des microbes [15, 17, 32].

c) Sols

Les propriétés physico-chimiques du sol qui influent sur le devenir et le comportement du phénol sont le pH, la capacité d'échange, la teneur en matière organique, la teneur en argile et la texture du sol. Le phénol peut participer à de nombreux processus entraînant son élimination, notamment la biodégradation, l'adsorption et la désorption, la volatilisation et l'oxydation. Ces processus déterminent sa mobilité (p. ex., sa lixiviation), sa répartition et sa persistance dans le sol.

Le phénol est une substance naturellement abondante, qui tend à se biodégrader rapidement dans l'environnement [15, 23, 33]. Les microorganismes du sol, aérobies comme anaérobies, sont capables de l'utiliser comme substrat de croissance, bien que sa décomposition soit plus rapide en aérobiose qu'en anaérobiose [23, 34]. La demi-vie signalée du phénol, du fait de la biodégradation, dans les divers types de sols, varie de 2,7 à 552 h [35, 34,24, 20]. La dégradation du phénol diminue lorsqu'il se présente en forte concentration, ce qui inhibe le processus de dégradation [34,36].

I.2.1.6 Pathologie-toxicologie

I.2.1.6.1. Homme-mammifères

Les vapeurs et solutions de phénol sont toxiques et pénètrent aisément dans l'organisme par voie cutanée. L'inhalation de vapeurs a un effet caustique sur les voies respiratoires et les poumons. Le contact cutané et oculaire avec des solutions de phénol entraîne de sévères brûlures (poison puissant pour le protoplasme). L'exposition prolongée entraîne une paralysie du système nerveux central ainsi que des atteintes rénales et pulmonaires. Cette paralysie peut finalement entraîner la mort. L'intoxication s'accompagne de symptômes tels que maux de tête, bourdonnements, vertiges, troubles gastriques et intestinaux, étourdissement, collapsus, empoisonnement, perte de conscience, respiration irrégulière, défaillance respiratoire, troubles cardiaques, et parfois convulsions. Selon Horn, le phénol possède un potentiel tératogène et cancérigène. Selon le test d'Ames, le phénol n'a pas d'effets mutagènes.

Généralement, l'effet organoleptique des phénols halogénés (odeur et goût) permet d'éviter les lésions faisant suite à une ingestion par voie orale [37].

I.2.1.6.2. Végétaux

Perturbation de la perméabilité passive; inhibition de la croissance.

I.2.1.7 Risque de pollution de l'environnement

Les phénols synthétiques étant plus toxiques que ceux existant à l'état naturel, une réduction des émissions s'impose. Les personnes manipulant du phénol doivent notamment éviter le contact cutané et l'inhalation de ces produits.

I.2.1.7.1 Milieu aquatique

Le phénol est plus lourd que l'eau et tend à se déposer. Il se dissout lentement et, même dilué, continue de former des solutions toxiques. En raison de sa forte toxicité dans l'eau, le phénol figure dans la catégorie de risque de pollution de l'eau.

I.2.1.7.2 Atmosphère

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

I.2.1.8 Elimination et stabilisation du phénol

La faune et la flore sont les principales cibles des effluents industriels contenant du phénol. Par exemple une concentration de phénol de l'ordre de 1 ppm dans l'environnement aquatique peut déjà provoquer des effets secondaires sur le développement de certains poissons, alors que pour une exposition de 96 heures, des concentrations comprises entre 10 et 100 ppm sont considérées comme létales pour la plupart des espèces marines [39]. Des législations ont donc été mises en place pour réguler la teneur en phénol des eaux résiduaires. Ainsi, aux Etats-Unis, la limite maximale acceptable de la concentration du phénol dans les effluents industriels est actuellement de 20 ppm, alors qu'en Suisse, cette concentration est toujours fixée à 50 ppm. Quant à la concentration maximale de phénol dans l'eau potable, elle est de 20 ppm selon l'EPA (Environmental Protection Agency.) (Agence de Protection de l'Environnement).

Actuellement, les stations d'épuration des eaux usées (STEP) ne peuvent supporter des concentrations supérieures à 1 ppm. Il est donc nécessaire que ces eaux subissent un prétraitement, avant d'être oxydée biochimiquement. Plusieurs méthodes ont été proposées pour l'élimination du phénol, comme par exemple l'adsorption sur charbon actif [40] et

l'extraction par solvants organiques [41]. Ces deux méthodes ont pour objectif la récupération d'une partie du phénol dissous, alors que l'oxydation du phénol par voie biologique [42], chimique [43] et électrochimique vise plutôt la destruction du phénol. Les procédés classiques de purification sont limités; la coagulation-floculation-décantation ne permet pas un abattement suffisant de ces composés.

I.2.2 Catéchol

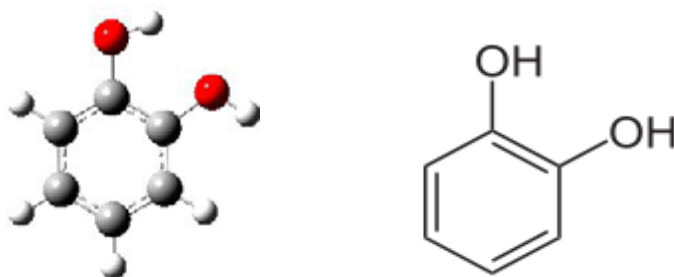
I.2.2.1 Généralités

Le catéchol (aussi appelé 1,2-benzènediol) est un produit chimique industriel utilisé pour la fabrication de certains produits. Il existe aussi à l'état naturel dans certains aliments.

Le catéchol est différent du benzène qui a déjà été déclaré « toxique » et qui est réglementé aux termes de la loi canadienne sur la protection de l'environnement depuis 1999.

Le catéchol est une substance à risque élevé, classée parmi les produits cancérigène par le Centre International de Recherche sur le Cancer (CIRC) et l'USEPA. Ses autres dangers suspectés sont ses effets toxiques sur les systèmes cardiovasculaires, gastro-intestinaux et neurologiques, ainsi que des dommages pour le sang, le foie, la peau ou les organes sensoriels [44].

I.2.2.2 Propriétés physico-chimiques [45,46]



Formule moléculaire brute : $C_6H_6O_2$

Masse moléculaire : 110,1 g/mol

Apparence : Solide cristallin, incolore ou blanc à odeur phénolique

Point de fusion : 105 °C, 378 k, 221 °F

Point d'ébullition : 245.5 °C, 519k, 474 °F

Densité: 1.344 g/cm³, solide

Solubilité dans l'eau : 43 g/100ml à 25°C.

Acidité (pK_a): 9.5

Pression de vapeur (PV) : 0.01 mmHg

Point d'éclair : 127°C

I.2.2.3 Utilisation

Le catéchol est préparé par le traitement du salicylaldéhyde au peroxyde d'hydrogène, ou encore par traitement de son éther monométhyle (guaiacol) au bromure d'hydrogène [47]. Il est trouvé à l'état naturel dans la couche tannique mycorhizienne du pin Douglas, ainsi que dans les feuilles et les branches du chêne et du saule. De plus, on a décelé sa présence dans l'oignon, le sucre de la betterave crue, la pomme, et aussi dans le charbon [48]. Le catéchol est utilisé comme pigment, agent colorant, teinture ou encre dans les vêtements tels que le cuir [49], les colorants capillaires, le développement photographique et dans d'autres industries. C'est un révélateur photographique et pour la teinture des fourrures [48]; Il peut également servir de produit de départ pour fabriquer des produits pharmaceutiques et des pesticides ou encore des fragrances, des désodorisants et des aromatisants. Il est utilisé comme intermédiaire dans la préparation d'antioxydants pour le caoutchouc et les huiles lubrifiantes, les inhibiteurs de la polymérisation et dans des produits pharmaceutiques [50]. Il peut servir d'agent oxydant dans les colorants capillaires [51]. Il peut aussi être utilisé comme réactif, dans la synthèse d'adhésifs, dans les insecticides et pour l'électroplacage, dans le papier pour télécopieur, dans les encres spéciales, comme antioxydant dans les parfums et les huiles essentielles.

Le catéchol est, donc, très présent dans les produits de grande consommation, par conséquent, le potentiel d'exposition humaine est élevé. Les études existantes sur l'exposition humaine étant restreintes et périmées, il est nécessaire de poursuivre les recherches. Le département de la santé et des services sociaux des États-Unis a recensé la consommation d'eau potable polluée et l'ingestion d'aliments contaminés comme principales voies d'exposition humaine [44]. Cette substance a été, aussi, décelée dans la fumée du tabac [50].

Au Canada, le ministère de la santé a interdit son utilisation dans les produits cosmétiques. Il est à présent inscrit sur la liste critique de composés cosmétiques à risque [52].

I.2.2.4 Sources et voies d'exposition au catéchol

L'absorption orale et l'inhalation sont les principales voies d'exposition au catéchol pour la population en général. La principale source d'exposition par absorption orale est la consommation de fruits, de légumes et de boissons, dans lesquels on trouve naturellement le catéchol. C'est d'ailleurs la façon principale d'y être potentiellement exposé. De plus, le catéchol est produit de façon endogène par le corps humain, et certains arbres, comme les douglas, les chênes et les saules, renferment aussi du catéchol endogène et en rejettent naturellement dans l'environnement.

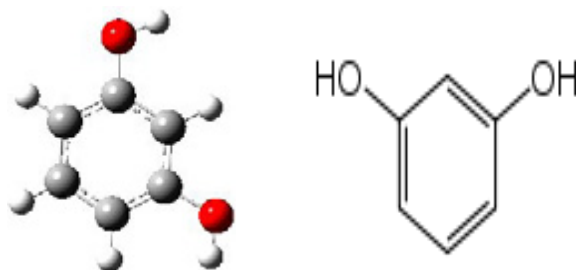
L'inhalation d'émanations de catéchol et l'exposition cutanée à ce produit pourraient survenir durant la manutention de révélateurs chimiques spécialisés utilisés par les amateurs pour le développement des films noir-et-blanc [53].

I.2.3 Résorcinol

I.2.3.1 Généralités

La résorcine (ou résorcinol, ou benzène-1,3-diol en nomenclature IUPAC) est l'isomère méta du benzènediol. C'est un diphéhol ($C_6H_4(OH)_2$) utilisé comme antiseptique et pour la préparation de certains colorants : bleu de résorcine, vert de résorcine. Le terme est composé à partir de résine et d'orcine.

I.2.3.2 Propriétés physico-chimiques



I.2.3.2.1 Propriétés physiques [54-61]

Le résorcinol se présente sous la forme de cristaux blancs hygroscopiques qui se colorent en rose sous l'influence de la lumière et de l'air ou en présence de certains catalyseurs comme le fer. Il possède une odeur caractéristique, quoique faible, et une saveur sucrée, ensuite amère.

Ses principales caractéristiques physiques sont les suivantes:

Masse moléculaire : 110,1 g/mol

Point de fusion : 110 °C, 378 K, 230°F

Point d'ébullition : 277 °C, 550 K, 531 °F

Densité: 1,28 g/cm³, solide

Chapitre I : Considération théoriques

Solubilité dans l'eau : 123 g/100ml à 25°C

Température d'auto-inflammation : 608 °C

Point d'éclair : 127 °C en coupelle fermée

Limite inférieure d'explosivité en volume % dans l'air : 1.4% à 200°C

Solubilité :

Très soluble dans :

L'eau

L'alcool (éthanol)

Facilement soluble dans :

L'éther

Soluble dans :

La pyridine

Le benzène

La glycérine

Insoluble dans :

Le chloroforme

Acidité (pK_a): 9,32

I.2.3.2 Propriétés chimiques [54,62]

On retrouve chez le résorcinol toutes les réactions typiques des phénols et, notamment, les possibilités de condensation avec les alcools, les aldéhydes, les cétones...il est plus facilement oxydé que le phénol lui-même. C'est un acide faible formant des sels lorsqu'il est mis en solution dans des bases ou des carbonates. Il peut réagir vivement avec les oxydants puissants. Il donne facilement à froid avec l'acide nitrique un dérivé trinité connu pour ses propriétés explosives. Sous l'action de la chaleur, il commence à se décomposer dès 281°C à pression atmosphérique.

Il s'agit produit caustique, irritant pour la peau et les muqueuses, pouvant réagir vivement avec les oxydants puissants. Il est peu inflammable, mais ses vapeurs peuvent former des mélanges explosifs avec l'air.

I.2.3.3 Propriétés thérapeutiques et utilisations

Matière de base pour la fabrication de résines phénoplastes (résines formaldéhyd-résorcinol) employées essentiellement dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques (renforcement de l'adhésion des constituants) et dans l'industrie du bois (colle pour bois, fabrication de contreplaqué). C'est un intermédiaire en synthèse organique pour la préparation de colorants, d'absorbants UV et de produits pharmaceutiques. Il est également utilisé dans des préparations médicales ou dans des produits d'hygiène pour ses propriétés tinctoriales, légèrement antiseptiques, anti-séborrhéiques et kératolytiques. C'est un désinfectant des

plais, d'antiseptie de la bouche, des fosses nasales, et dans certaines dermatoses : psoriasis, acné.

Autrefois appliqué sur les ulcères variqueux et utilisé per os comme antithermique (utilisation dangereuse), le résorcinol est de nos jours principalement utilisé pour les peeling chimiques et les colorations capillaires.

Ses utilisations industrielles sont également nombreuses. On retrouve le résorcinol dans l'industrie :

- Des colorants (notamment textiles et coiffures)
- Des tannages.
- Les plastiques, du caoutchouc et des pneumatiques. C'est un monomère de base pour la synthèse de résines phénoplastes et intermédiaire de synthèse d'absorbant UV pour verre de lunette. Les phénoplastes sont des résines thermodurcissables résultants d'une réaction entre le formaldéhyde et les phénols.
- Des adhésifs (colle pour bois, utilisée entre autre dans la construction marine).
- Des explosifs (synthèse de dérivés trinitrés) [54-59].

I.2.3.4 Pathologie-Toxicologie

I.2.3.4.1 :Toxicocinétique – Métabolisme

Chez l'animal comme chez l'homme, le résorcinol est facilement absorbé à partir du tractus gastro- intestinal ou à travers la peau lorsqu'il y est appliqué sous forme de solution ou de pommade. Comme les autres phénols, il est excrété dans l'urine sous forme libre ou sous forme conjuguée avec les acides glucuronique, sulfurique ou autres. On ne dispose toutefois d'aucune donnée quantitative sur la cinétique de cette élimination [54-57].

I.2.3.4.2 Toxicité sur l'homme

a) Aigue

Les intoxications peuvent se produire par ingestion ou lors de projection du produit sur de grandes surfaces de peau. Les signes les plus importants sont rapportés lors d'ingestions (même accidentelles) où l'on peut noter des troubles digestifs liés à l'effet caustique du produit (brûlures bucco- oesophagienne, douleurs abdominale et rétrosternale, nausées, vomissement), puis une atteinte systémique avec des troubles neuro-musculaires (céphalées, vertige, coma, myoclonies, convulsions), cardio-vasculaires (hypotension) et dans certains cas une méthémoglobinémie avec hémolyse. La récupération est habituellement assez rapide mais, dans certains cas sévères, on a pu observer une dégénérescence graisseuse hépatique et

cardiaque, une nécrose tubulaire rénale (par action directs ou par précipitation de myoglobine dans les tubules), un œdème aigu ou un emphysème pulmonaires [54, 55, 57, 58, 63].

b) Chronique

Une étude a été réalisée chez 180 travailleurs exposés au résorcinol dans une usine de production du produit. 140 d'entre eux avaient une ancienneté supérieure ou égale à 10 ans, 80 une ancienneté supérieur ou égale à 20 ans. La concentration moyenne en polluant dans les ateliers se situait autour de 10 ppm, Aucune plainte d'irritation ou d'inconfort n'a été signalée [56, 57, 59, 63].

Dans l'industrie du caoutchouc et des pneumatiques, des troubles respiratoires ont été signalés chez des travailleurs exposé à un mélange de 1, 3,5-tricyanométhyl hexahydro-s-triazine et de résorcinol (toux, sensation de constriction, respiration sifflante et courte) [64][63], ou bien à des résines à base d'hexaméthylènetétramine et résorcinol (toux de constriction, rhinite, réduction de la capacité ventilatoire) [65]. Dans les 2 cas, l'argent responsable de ces troubles n'a pu être identifié.

Un contact cutané répété avec le résorcinol peut être sensibilisant et provoquer des dermatoses ; il y a, dans ce cas, sensibilisation croisée avec d'autres phénols.

I.2.3.5 Valeur limité d'exposition

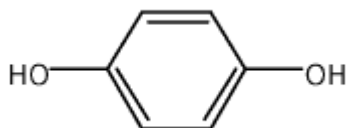
En France, le ministère du travail a fixé 10 ppm, soit 45 mg/m³, comme valeur limite de moyenne d'exposition (VME) indicative qui peut être admise pour le résorcinol dans l'air des locaux de travail.

I.2.4 Hydroquinone

I.2.4.1 Généralités

L'Hydroquinone, aussi appelée **benzène-1,4-diol**, est un composé organique aromatique apparenté au phénol, de formule suivante C₆H₄(OH)₂ et qui se présente sous une poudre solide dans les conditions normales de pression et de température. Sa structure comporte deux groupes hydroxyles liés à un noyau benzénique en position para.

I.2.4.2 Propriétés physico-chimiques [66,67]



Chapitre I : Considération théoriques

L'hydroquinone est un agent réducteur. Ce dérivé de glucide freine également la synthèse de la mélanine par inhibition de la formation de l'enzyme tyrosinase.

Nom du produit : Hydroquinone, solide

Nom chimique : 1,4-Benzènediol

État physique : solide

Aspect : poudre ou cristaux blancs ou blanc cassé

Odeur : inodore

Formule moléculaire : $C_6H_4(OH)_2$.

Seuil olfactif : Non disponible

Point d'ébullition ($^{\circ}C$) : 285 à 287

Point de fusion/point de congélation ($^{\circ}C$) : 171 à 174

Tension de vapeur (mm Hg à $20^{\circ}C$) : <0.1

Densité de vapeur (air = 1,0) : 3.8

Densité relative (g/cc) : 1.35

Masse volumique globale : Non disponible

Viscosité : Non disponible

Taux d'évaporation (acétate de butyle = 1,0) : Non disponible

Solubilité : modérément soluble dans l'eau

Volatilité en % par volume : Non disponible

pH : 3.75 (solution aqueuse 7 %).

Coefficient de répartition eau-huile : 0.5 à 0.59

Composés organiques volatils : Non disponible

Point d'éclair ($^{\circ}C$) : 165

I.2.4.3 Utilisations

L'hydroquinone est utilisée dans une vaste gamme d'applications commerciales, notamment la peinture, le caoutchouc, la transformation du caoutchouc, les vernis, les carburants, la prévention de la corrosion, et le développement photographique. C'est une substance chimique à grand volume, fournissant de nombreuses voies d'exposition humaine possible [68]. L'hydroquinone en solution aqueuse a de nombreuses utilisations principalement en

raison de son action comme agent réducteur. C'est l'un des composants majeurs dans le développement photographique où, en présence de Metol (ou 4-méthylamino) phénol), elle réduit les sels d'argent exposés, invisibles, en argent métallique.

En médecine humaine, l'hydroquinone a été utilisée en application sur la peau pour en réduire la couleur sans risque de dermatoses. Toutefois cet usage est interdit dans l'Union européenne depuis février 2001, par crainte d'effets cancérogènes et de complications graves.

En synthèse des polymères, elle sert d'inhibiteur afin de prévenir une polymérisation prématurée du monomère, due par exemple au dioxygène de l'air (c'est un biradical) qui peut amorcer la polymérisation [69].

L'hydroquinone a longtemps été le principal agent dépigmentant utilisé en cosmétique pour les taches et l'éclaircissement de la peau. Les motivations pour son utilisation varient selon les différents pays du globe et surtout selon la couleur de la peau. Par exemple, les femmes caucasiennes à peau et cheveux clairs sont plus facilement sujettes aux taches que les femmes blanches à peaux mates. Par contre les femmes asiatiques et encore plus les femmes noires sont très préoccupées par les phénomènes pigmentaires. L'épiderme des africains se couvre avec l'âge de petites taches sombres très inesthétiques qui s'installent de préférence sur le visage, dans la région du contour des yeux et des lèvres. Dans ce cas, la dépigmentation est un problème d'ordre purement esthétique [70].

I.2.4.4 Identification des dangers

I.2.4.4 .1 Urgences

Toxique ! L'inhalation et l'ingestion sont nocives. Irrite la peau et les yeux. Les poussières irritent les voies respiratoires. Le produit peut entraîner une sensibilisation de la peau ou d'autres réactions allergiques. Se reporter à la section « Autres effets sur la santé ». Danger d'explosion de poussière. À de fortes températures, le produit peut se décomposer pour donner des gaz toxiques. Les contenus peuvent développer de la pression à la suite d'une exposition prolongée à la chaleur

I.2.4.4 .2 Effets potentiel sur la santé :

a) Inhalation

Les poussières irritent les voies respiratoires. Les effets nocifs peuvent se manifester après un certain temps. Le produit peut irriter gravement le nez, la gorge et les voies respiratoires. Une

exposition répétée ou prolongée peut entraîner une toux utile, un écoulement nasal, une bronchopneumonie, un oedème pulmonaire (accumulation de liquide séreux dans les poumons) et une diminution de la fonction pulmonaire. Se reporter à la section « Autres effets sur la santé ».

b) Contact cutané

Le contact bref cause de l'irritation (prurit, rougeur localisée et enflure possible). Il y a risque de destruction de la pellicule grasseuse naturelle de la peau, d'assèchement et de gerçures. Un contact prolongé et répété peut amener une dermatite. Le contact cutané peut causer de l'irritation, particulièrement sous les ongles (et les autres endroits restreints comme sous une bague ou un bracelet de montre). Le produit peut entraîner une sensibilisation de la peau ou d'autres réactions allergiques.

c) Contact oculaire

Le produit, sous forme solide, en vapeur ou en solution, causera une irritation sévère à modérée aux yeux. En cas d'exposition sévère, les vapeurs et les poussières peuvent amener de légères taches brunes sur les paupières ou sur la couche externe de l'oeil.

d) Ingestion

Ce produit cause des irritations, une sensation de brûlure dans la bouche et dans la gorge ainsi que des douleurs abdominales.

e) Autres effets sur la santé

Les effets (irritations) cutanés et oculaires peuvent être différés et les dommages survenir sans sensation de douleur. Donner de bons premiers soins à la suite de toute exposition est essentiel.

Le produit peut entraîner une atteinte au foie, une atteinte aux reins, une méthémoglobinémie et une dépression du système nerveux central (SNC). La dépression du système nerveux central (SNC) se caractérise comme suit : céphalées, étourdissements, somnolence, nausées, vomissements, douleurs abdominales et incoordination. Les surexpositions intenses peuvent entraîner le coma et même la mort pour cause d'insuffisance respiratoire. Les dommages au foie se caractérisent par la perte d'appétit, la jaunisse et des douleurs occasionnelles dans la partie supérieure gauche de l'abdomen. Généralement, les symptômes d'une atteinte des reins évoluent comme suit : oligurie, présence de sang dans les urines et insuffisance rénale globale. Les premières manifestations de la méthémoglobinémie sont : cyanose, caractérisée par des lèvres, une langue et des muqueuses bleu marine, presque noires et une peau grisâtre. Par la suite, il y a des : vomissements, céphalées, embrouillement de la vision, ataxie,

faiblesse, étourdissements, stupeur, accélération cardiaque, syncope, dyspnée, détresse respiratoire et mort due à l'anoxie.

Dans l'air, l'hydroquinone est oxydée en quinone, produit beaucoup plus toxique. Les vapeurs de quinone et les poussières sont habituellement présents durant la fabrication de l'hydroquinone. Les effets connus sur la santé, particulièrement les blessures aux yeux, sont largement causés par l'exposition à la quinone.

Assez toxique. En ingestion aiguë, la dose dangereuse est estimée à environ un gramme chez l'homme. Des issues fatales ont été observées après l'absorption de 5 à 12 grammes. Mais c'est aussi un toxique chronique (la quantité tolérée dans l'air ne doit pas dépasser 2 mg par m³). Classée récemment "risque possible d'effets irréversibles"; autrement dit suspectée d'être cancérogène. Très toxique pour les organismes aquatiques (ne pas verser de révélateur dans votre aquarium !). Si vous jetez votre révélateur à l'égout, vous ne mettez pas en danger les poissons, car l'hydroquinone sera dégradée avant d'arriver dans la rivière [71].

I.3 ADSORPTION

L'adsorption est un phénomène dans lequel les molécules d'un soluté se fixent à la surface d'un solide. C'est un phénomène de surface qu'il faut distinguer de l'absorption qui, lui est un phénomène de volume. Autrement dit, c'est un processus de transfert de matière, d'une phase liquide, ou gaz vers un solide. En général, l'adsorption se rapporte toujours à l'étude des interfaces gaz-liquide ou liquide-solide, qui sont les plus répandus, elle est liée à la structure du solide à savoir sa porosité.

Le terme sorption ou adsorption désigne tout processus se déroulant à l'interface solide-liquide conduisant à un changement de phase d'un soluté ou à la transformation d'une surface par la présence d'un soluté ou de son environnement. Les différents mécanismes conduisant à une sorption sont :

- L'échange d'ions.
- La complexation de surface.
- La précipitation de surface.
- L'adsorption (incorporation du soluté dans la matrice solide).
- La diffusion dans la phase solide.

L'adsorbant ou le solide d'adsorption est caractérisé par une grande surface grâce à l'existence de pores, dans le solide. Cette surface est définie comme l'espace accessible aux particules d'adsorbat liquide (minérales ou organiques) ou gazeux, c'est ainsi que chaque solide possède une capacité d'adsorption vis-à-vis d'une substance.

Cette capacité d'adsorption dépendra :

→ De la surface spécifique du solide.

→ De la dimension, de la vitesse et de la concentration des substances à adsorber.

→ Des paramètres hydrodynamiques : temps de contact, température, vitesse d'agitation et du pH.

I.3.1 Description théorique de l'interface solide-solution

Dans le système biphasé constitué par une suspension de particules solides dans un milieu aqueux, l'interface est une zone dans laquelle s'effectuent des réactions chimiques particulières. Le comportement des réactifs dans la phase liquide au contact du solide et en solution est différent et les réactions se produisant à la surface du solide ne sont ni celles du solide massif ni celles de l'ion en solution. Les ions situés en surface sont immobilisés et subissent des contraintes liées à la structure du solide.

I.3.2 Aspect quantitatif de l'adsorption

Le traitement quantitatif des réactions de sorption à l'interface solide-liquide est similaire à celui utilisé pour la spéciation en solution. La description mathématique est fondée sur les principes thermodynamiques de la loi d'action de masse et de la conservation de la matière. Les réactions de sorption peuvent donc être décrites par des relations combinant ces deux principes. Les isothermes de Langmuir et de Freundlich ainsi que le coefficient de distribution sont les plus couramment utilisés.

I.3.3 Différents types d'adsorption

Selon l'importance des énergies mises en jeu, les phénomènes d'adsorption peuvent être classés en deux catégories :

I.3.3.1 Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption est un processus dans lequel les forces mises en jeu pour attirer les molécules à la surface de l'adsorbant (solide) sont les forces de physisorption qui sont de trois types :

- les forces de dispersion (Van der Waal, London) toujours présentes.
- les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores.
- les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'interaction entre l'adsorbant et la molécule adsorbée va dépendre de l'adéquation entre les propriétés des deux entités (polaire, non polaire- non polaire), de la masse molaire, de la forme de la molécule. Cette adsorption physique se caractérise également par une chaleur d'adsorption très faible, soit une enthalpie d'adsorption de l'ordre de 30 kJ/mole, une réversibilité parfaite, c'est-à-dire que par simple chauffage où baisse de pression les molécules adsorbées sont immédiatement libérées.

I.3.3.2 Adsorption chimique

L'adsorption chimique ou chimisorption est un processus qui conduit à la formation, entre la surface du solide et la molécule adsorbée, de liaisons covalentes ou électrovalentes du même type que celles qui lient entre eux les atomes d'une molécule. Cette adsorption chimique se caractérise par une chaleur importante, généralement supérieure à 50 kJ/mole. La valeur de la chaleur d'adsorption peut être considérée comme une mesure quantitative de la " force d'adsorption " c'est à dire de la stabilité des liaisons qui se forment entre la surface du solide et les molécules adsorbées. L'adsorption chimique se limite à la formation d'une seule couche moléculaire et, contrairement à l'adsorption physique. La méthode consiste à adsorber sur les atomes d'agent actif (solide) superficiels une molécule susceptible de donner lieu en surface à une réaction complète conduisant à la formation d'une monocouche chimisorbée [72,73].

I.3.3 Modèle d'adsorption

Les modèles d'adsorption classiques peuvent être appliqués dans le cas des phénomènes d'échange, si les sites d'échange sont assimilés à des sites d'adsorption et cela, lorsque la répartition de ces sites est régulière ; et proportionnelle à la surface spécifique du matériel solide. Cette utilisation de ces modèles est reportée dans de nombreux travaux de la littérature dans des études se rapportant au phénomène, qui régissent les interactions entre les solides et les espèces chimiques. Plusieurs modèles mathématiques peuvent être utilisés pour décrire les isothermes d'adsorption en solution aqueuse, mais seuls les modèles de Langmuir et de Freundlich sont fréquemment appliqués [74-78].

Une isotherme d'adsorption permet d'évaluer la répartition d'un polluant entre deux phases, à l'équilibre et à la température donnée. La notion d'isotherme a été utilisée pour décrire l'adsorption du gaz sur des solides poreux. Elle a été ensuite étendue rapidement à l'adsorption de soluté en phase aqueuse.

Une courbe isotherme d'adsorption est définie par le tracé de la quantité adsorbée par unité de masse du solide q_e (mg/g) en fonction de la concentration d'adsorbant en équilibre C_e (mg/l) dans la solution et à la température constante.

La quantité adsorbée par unité de masse du solide à l'équilibre est déterminée par la relation :

$$q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{m} \quad (I.2)$$

m : masse du solide (g)

C_i : concentration initiale du soluté (mg/L)

C_e : concentration résiduelle du soluté à l'équilibre dans la solution (mg/L)

V : volume de la solution (L).

I.4 PROCÉDES D'OXYDATION AVANCÉE (POA)

Les procédés d'oxydation avancée (POA) reposent sur la production d'espèces oxydantes hautement réactives, principalement les radicaux hydroxyles OH^\cdot , à température et pression ambiantes. Il s'agit d'exciter une substance permettant l'attaque et la dégradation en milieu oxygéné de composés organiques. Le radical hydroxyle présente plusieurs avantages par rapport à d'autres oxydants en particulier par son non sélectivité [79]. Les procédés d'oxydation avancée peuvent être photochimiques ou autres (Tableau I.1).

Tableau I.1 : Différents procédés d'oxydation avancée.

POA photochimiques	POA non photochimiques
UV / H_2O_2	Peroxonation ($\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}_2$)
UV / $\text{H}_2\text{O}_2/\text{O}_3$	Procédé Fenton ($\text{Fe}_2+/\text{H}_2\text{O}_2$)
Photo-Fenton	Sonochimie
Photocatalyse hétérogène	Radiolyse
Sonophotocatalyse	Electro-Fenton
Photolyse de l'eau	Oxydation électrochimique

I.4.1 Réactivité des radicaux hydroxyles

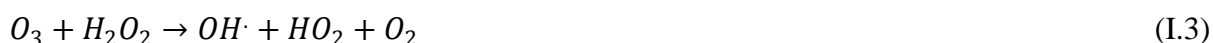
Le radical hydroxyle OH^\cdot est une molécule composée d'un atome d'oxygène et d'hydrogène possédant un électron non apparié (électron célibataire) sur son orbital externe. Les radicaux hydroxyles sont produits à partir d'une rupture homolytique d'une liaison covalente. Les électrons mis en jeu lors de cette rupture sont également partagés, un électron

pour chaque atome [80] Cette propriété particulière du radical hydroxyle lui confère un caractère très réactif vis à vis de plusieurs composés organiques, inorganiques et bactériens. La durée de demi-vie de ce radical est de l'ordre de 10^{-9} s et son potentiel normal d'oxydoréduction est de 2,81 V par rapport à l'électrode normale à hydrogène [81].

I.4.2 les principaux POA non photochimiques

I.4.2.1 La peroxonation

Les radicaux hydroxyles, principaux oxydants de la peroxonation, sont formés par réaction entre l'ozone et le peroxyde d'hydrogène.



Ce procédé est affecté par les mêmes contraintes que l'ozonation, à savoir la faible solubilité de l'ozone. L'efficacité du procédé dépend de la température et du pH de la solution [82].

I.4.2.2 Le procédé Fenton

Le procédé de Fenton (Fenton, 1894) génère un radical hydroxyle par la réaction suivante:



A pH inférieur à 3, l'ion Fe^{2+} peut être régénéré :



Ce procédé a pour inconvénient la génération de boues ferrugineuses et nécessite un contrôle strict du pH.

I.4.3 les principaux POA photochimiques

I.4.3.1 Photolyse du peroxyde d'hydrogène H_2O_2

Le peroxyde d'hydrogène est obtenu par une hydrogénation catalytique et une oxydation d'une solution d'alkyl-anthraquinone [83]. Ensuite, le peroxyde d'hydrogène est extrait par rinçage à l'eau pure. Le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 peut se décomposer dans l'eau suivant la réaction :



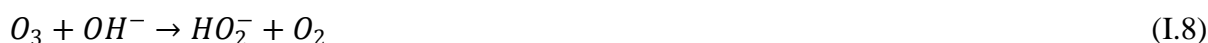
Le peroxyde d'hydrogène se décompose en deux radicaux hydroxyles lorsqu'il est soumis à une irradiation UV de longueur d'onde inférieure à 365 nm:



L'avantage de ce procédé est que H_2O_2 est soluble dans l'eau en toute proportion. Ce réactif est instable et sa décomposition en eau et en oxygène est fortement exothermique.

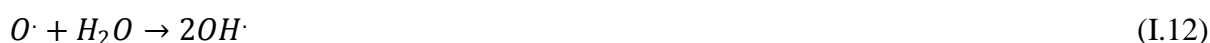
I.4.3.2 Ozonation couplée au peroxyde d'hydrogène en présence d'UV

L'ozone absorbe des longueurs d'onde inférieures à 300 nm. Sa photolyse en solution aqueuse génère le peroxyde d'hydrogène H_2O_2 . A pH inférieur à 9, il réalise une attaque directe électrophile. A pH supérieur à 9, une succession de réactions génère des espèces radicalaires, notamment le radical hydroxyle $OH\cdot$ [84].



En présence de H_2O_2 , les ions HO_2^- peuvent jouer le même rôle d'amorceur que les ions OH^- et l'ajout de H_2O_2 accélérera la décomposition de l'ozone.

En présence du rayonnement UV, l'ozone se décompose suivant le mécanisme :



L'inconvénient de l'utilisation de l'ozone est sa toxicité et une limitation par le processus de dissolution de l'ozone dans l'eau.

I.4.3.3 Procédé Photo-Fenton

L'irradiation dans ce système permet d'augmenter la vitesse des réactions et des taux de minéralisation par rapport à la réaction de Fenton. La formation des complexes avec Fe^{3+} , en présence d'irradiation UV ($\lambda = 254$ nm), met en jeu une nouvelle réaction générant un radical hydroxyle qui catalyse la réaction de Fenton [85].



Les techniques présentées précédemment permettent de fabriquer des radicaux OH[•]. Cependant, elles présentent plusieurs inconvénients liés à l'utilisation de réactifs, la production de résidus et la forte consommation d'énergie. Il est donc nécessaire d'utiliser une technique générant des radicaux hydroxyles à partir de la lumière, d'un matériau non consommé telle que se déroule la photocatalyse hétérogène. Cette technique sera détaillée dans la partie suivante.

I.5 PHOTOCATALYSE HETEROGENE

La photocatalyse hétérogène est un procédé de dépollution de l'eau et de l'air. Elle consiste à dégrader de nombreux composés organiques source de pollution tels que les : colorants, solvants, engrais, pesticides, composés organiques volatiles (COV), etc. Cette dégradation peut être totale (minéralisation totale des polluants) ou partielle (génération de produits intermédiaires).

Une source lumineuse induit l'excitation d'un semi conducteur (photocatalyseur) tel que le TiO₂. Cette excitation entraîne une photogénération de charges positives et négatives qui migrent à la surface du catalyseur. Ces charges réagissent ensuite avec le milieu réactionnel pour former des espèces oxydantes et réductrices.

La photochimie des semi-conducteurs a été initiée par Becquerel en 1839. Il mit en évidence la formation d'un courant électrique suite à l'irradiation d'une électrode de chlorure immergée dans une solution d'électrolytes. Un siècle plus tard, les propriétés photocatalytiques du titane blanc utilisé dans les peintures ont été observées. En 1972 Fujishima et al ont réalisé la première dégradation photocatalytique de l'eau en utilisant le TiO₂ comme catalyseur [86].

Les phénomènes de la réaction photocatalytique peuvent se résumer en plusieurs étapes (Figure I.1) :

- 1-** Transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide (l'eau, l'oxygène, les polluants et les radicaux hydroxyles) vers la surface du catalyseur,
- 2-** Adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur,
- 3-** Réaction sur la surface de la phase adsorbée,
- 4-** Désorption des produits,
- 5-** Eloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Lampe UV

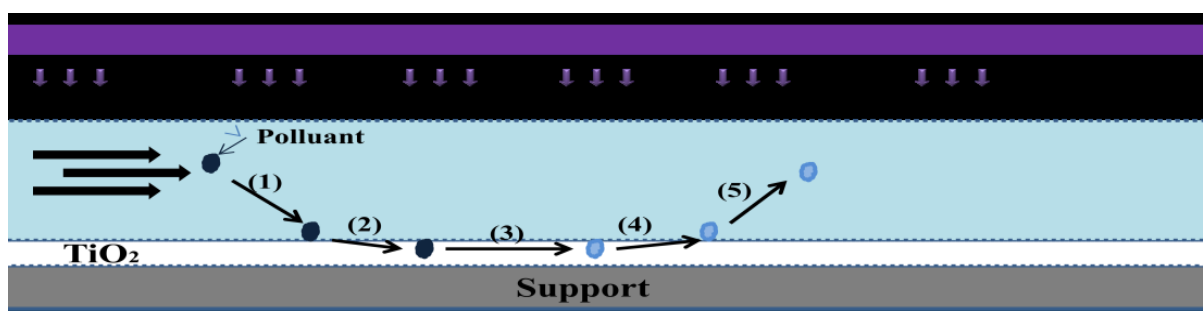


Figure I. 1 : Schéma représentatif du mécanisme réactionnel.

Dans le mécanisme global, les étapes les plus lentes déterminent la vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique.

I.5.1 Paramètres influençant la photocatalyse

La dégradation photocatalytique des composés organiques dépend de plusieurs paramètres liés aux conditions opératoires, à la nature du polluant à éliminer et au photocatalyseur.

I.5.1.1 Influence de l'intensité lumineuse

La vitesse de la réaction de dégradation photocatalytique d'un polluant est proportionnelle à l'intensité d'irradiation jusqu'à une valeur approximative de 25 mW/cm^2 à partir de laquelle la vitesse devient proportionnelle à la racine carrée de l'intensité lumineuse. [87]. L'augmentation de l'intensité d'irradiation conduit à une augmentation de la densité d'électrons e^-_{cb} et de trous h^+_{vb} et par conséquent leur vitesse de recombinaison. L'efficacité photonique est alors diminuée.

Dans la plupart des photo-réacteurs, la lumière traverse des fluides et des lames de verre. Par conséquent, elle peut être absorbée le long du trajet qui traverse les différents milieux jusqu'au catalyseur. A chaque interface, la perte d'intensité due à l'absorbance, est donnée par la loi de Lambert-Beer :

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \alpha I_a \quad (\text{I.15})$$

Où I_0 et I est l'intensité d'irradiation en Watt/m^2 avant et après absorption. A l'absorbance I_a , la longueur du chemin suivi par la lumière à travers le milieu et α est une constante appelée coefficient d'absorption, caractéristique du milieu à la longueur d'onde considérée.

I.5.1.2 Influence du pH

Le pH de la solution joue un rôle important en photocatalyse, puisqu'il définit la charge à la surface du TiO_2 [88]. Le point de charge nulle pH_{PZC} du TiO_2 vaut environ 6,3. La figure (I.2) illustre l'état de la charge de surface du TiO_2 en fonction du pH.

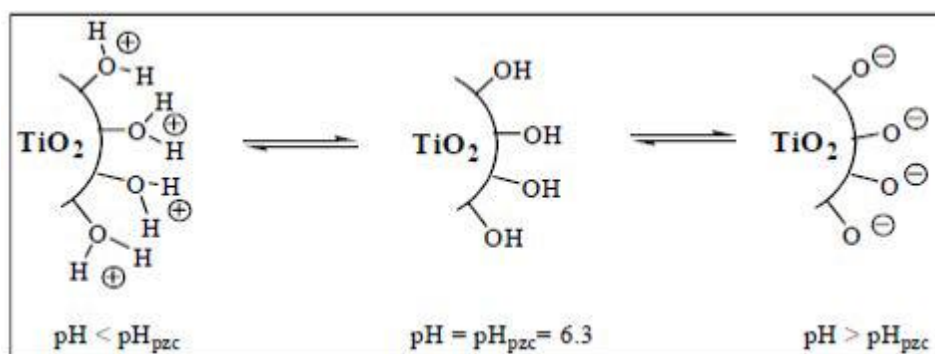


Figure I. 2: Variation de la charge de surface de TiO_2 en fonction du pH.

Le pH de la solution influence la charge de surface du TiO_2 et dans certains cas la charge du polluant (acide ou base faible). Pour un pH inférieur à 7, la charge de surface de TiO_2 est positive. Lorsque le polluant et la surface portent la même charge, un phénomène de répulsion électrostatique aura lieu et l'adsorption sera très faible.

I.5.1.3 Influence de la température

La température influence la cinétique de la dégradation photocatalytique (énergie d'activation E_a) surtout en phase gaz mais peu en phase liquide. Une augmentation de la température favorise la désorption des produits et diminue le rendement de la réaction [87].

I.5.1.4 Influence de la surface catalytique

La quantité du catalyseur déposée sur le support catalytique affecte l'activité photocatalytique. Des auteurs ont montré que la dégradation photocatalytique croît avec la charge catalytique jusqu'à une valeur limite [87-89]. Lorsque le catalyseur est déposé sur une surface, la charge catalytique est la masse du catalyseur rapportée à la surface imprégnée (mg/cm^2). Pour le dioxyde de titane TiO_2 cette charge seuil est d'environ $1,5 \text{ mg TiO}_2/\text{cm}^2$ [88]. Une valeur assez proche a été trouvée par Ould-Mame et al. dans le cas de la dégradation photocatalytique de l'acide salicylique [90].

I.5.2 Excitation du photocatalyseur

A la différence d'un conducteur qui possède une bande de conduction partiellement remplie, ce qui permet la mobilité des charges électriques et donc la conduction électrique, dans un isolant électrique la bande de conduction est vide et la bande de valence (BV) (bande sous-jacente) contient des électrons immobiles qui assurent la cohésion du cristal. La bande sans niveau ou bande interdite est trop large pour permettre le passage d'un électron de la bande de valence BV à la bande conduction BC par simple activation thermique.

Un photocatalyseur est un oxyde semi-conducteur qui permet de convertir l'énergie lumineuse en énergie chimique. Contrairement à un conducteur, la bande interdite d'un semi-conducteur est suffisamment faible pour qu'une excitation d'origine thermique ou photonique permette à un nombre d'électrons de passer de la bande de valence à la bande de conduction. Lorsqu'un semi-conducteur est soumis à une irradiation lumineuse (Figure I.3), il absorbe les photons ayant une énergie au moins égale à celle de la bande interdite. Des électrons migrent de la bande de valence vers la bande de conduction (électrons e^-_{BC}) créant ainsi des trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h^+_{BV}). Le photocatalyseur possède alors des sites d'oxydation (h^+_{BV}) et des sites de réduction (e^-_{BC}).

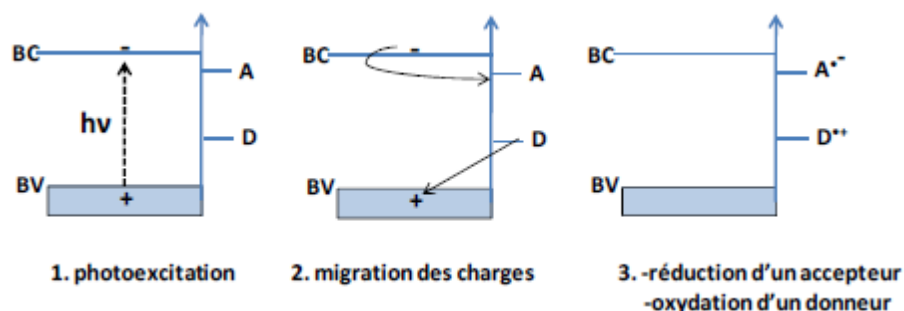


Figure I.3: Réaction d'oxydoréduction à la surface d'un photocatalyseur après photoexcitation : A (accepteur d'électrons) et D (donneur d'électrons).

I.5.2.1 Dioxyde de Titane

Le photocatalyseur le plus utilisé est le TiO_2 . Ce semi-conducteur est le plus stable, bon marché et non toxique (sauf sous forme de nanoparticules). Les formes cristallographiques actives du TiO_2 (l'anatase et le rutile) absorbent la lumière à des longueurs d'onde inférieures à 411 nm [87]. Des électrons migrent de la bande de valence vers la bande de conduction (électrons e^-_{BC}) créant des trous positifs dans la bande de valence (les lacunes h^+_{BV}) :



La Figure I.4 illustre le principe de la photocatalyse sur le TiO₂ [91].

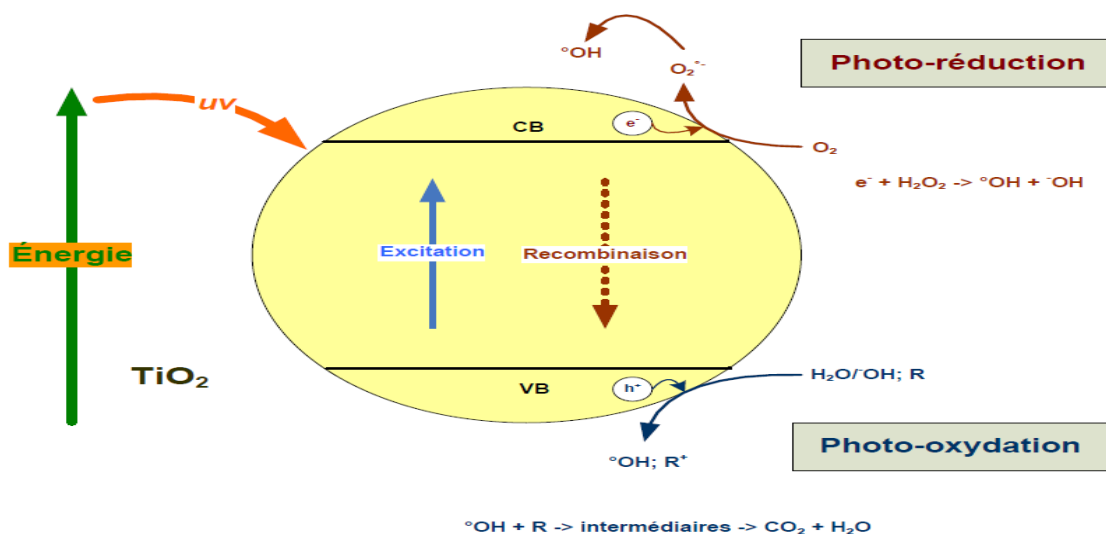


Figure I. 4: Principe général de la photocatalyse par TiO₂

I.5.2.2 Propriétés physicochimiques de dioxyde de Titane

Le dioxyde de titane possède trois formes cristallines : rutile, anatase et brookite. A l'état naturel il est combiné à d'autres oxydes. L'anatase et le rutile sont les deux formes métastables de dioxyde de titane. La transformation d'une phase à l'autre se fait à une température proche de 600 °C et l'anatase est la forme la plus photo-active des trois formes. Les structures anatase et rutile sont formés d'octaèdre de TiO₆ et d'un cation de Ti⁴⁺ entouré par six atomes d'oxygène (Figure I.5). Les cristaux ne diffèrent que par l'arrangement des octaèdres et leurs distorsions. Les distances Ti-Ti sont plus grandes dans la forme anatase que dans la forme rutile alors que les distances Ti-O sont plus grandes dans la forme rutile.

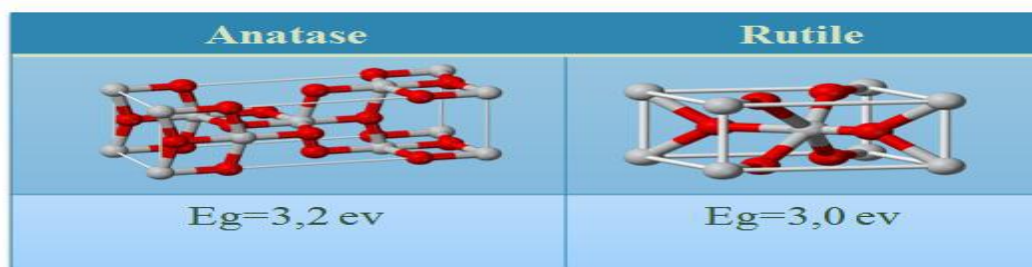


Figure I. 5 : Formes rutile et anatase du dioxyde de titane.

La largeur de la bande interdite du dioxyde de titane pour les formes rutile et anatase sont respectivement de 3 et 3,2 eV. Le spectre d'absorption du TiO₂ montre que l'absorption de la lumière est très importante dans le domaine UV et chute brutalement vers 400 nm. IL

est possible d'opérer la photocatalyse avec du TiO_2 activé par de la lumière solaire [92], cependant à peine 5% du spectre solaire est absorbé par le TiO_2 et donc utilisable pour la photocatalyse avec le TiO_2 .

I.5.2.3 Déposition du TiO_2 sur support

Le dioxyde de titane peut être utilisé, pour la dégradation photocatalytique des polluants, soit en suspension (réacteurs slurry) soit sous forme de catalyseur immobilisé. Dans le cas des réacteurs avec le catalyseur en suspension, les particules de catalyseur dispersées présentent une grande surface spécifique (surface / volume des particules). Cependant une grande partie de cette surface sera inactive, surtout pour des réacteurs de larges dimensions, car la profondeur de pénétration de la lumière est souvent limitée. Par ailleurs, l'utilisation de réacteurs slurry nécessite une étape de séparation en aval [93].

Les réacteurs avec catalyseur immobilisé permettent de s'affranchir de cette étape de séparation. Cependant, leur surface spécifique est en général plus faible et des limitations de transfert de matière du milieu réactionnel vers le catalyseur peuvent ralentir le processus réactionnel. Plusieurs procédés permettent de préparer et de fixer le catalyseur TiO_2 sur un support. L'un d'eux consiste à immerger le support plusieurs fois par une suspension aqueuse de TiO_2 . Un film de TiO_2 se forme au fur et à mesure des imprégnations. L'adhésion du catalyseur sur le support est assurée par une étape de calcination aux alentours de 500°C [94]. D'autres procédés existent, on peut citer:

-Le procédé sol-gel : Consiste à mettre un précurseur de titane dans un alcool. Après hydrolyse de la solution, on obtient un polymère inorganique sous forme de gel constitué de réseau d'atomes de titanes reliés entre eux par des ponts d'oxygène. Le gel est ensuite déposé sur le support et calciné à environ 450°C . Les précurseurs de titane les plus utilisés sont le tétra-isopropoxyde de titane (TTIP), le tétra-éthoxyde de titane (TEOT), la tri-éthanolamine de titane ou le tétra-n-butoxyde de Titane [95-96].

-Le traitement hydrothermique : Consiste à obtenir un précipité de TiO_2 en ajoutant de l'alcool (isopropanol) dans une solution aqueuse contenant un sel de titane (TiOSO_4 ou $\text{TiO}(\text{NO}_3)_2$). La calcination à $150\text{-}250^\circ\text{C}$ permet de récupérer la poudre de TiO_2 [97]. L'activité du photocatalyseur TiO_2 peut être optimisée en ajoutant à sa surface des matériaux qui modifient ses propriétés physico-chimiques. Parmi ces matériaux on peut citer les zéolithes, le charbon activé ou encore les barreaux de quartz [98]. Afin d'utiliser une gamme

plus large du spectre solaire dans le domaine du visible, le TiO₂ peut être dopé avec WO₃ [99]. Ce dopage rend la dégradation plus efficace qu'avec le TiO₂ seul en lumière visible.

I.5.3 Schéma réactionnel de la photocatalyse

L'adsorption-désorption est une réaction thermodynamiquement possible, lorsque l'énergie potentielle du système molécules adsorbées-catalyseur est inférieure aux énergies potentielles des molécules et du catalyseur isolés. Lorsque l'adsorption se fait sur une surface uniforme, les sites d'adsorption possèdent le même niveau énergétique et l'adsorption est aléatoire. En revanche, une surface catalytique hétérogène, caractérisée par des sites aux propriétés énergétiques différentes, l'adsorption se fait d'une manière sélective.

Les réactions de dégradation qui se produisent ensuite sont uniquement des réactions de surface. Les lacunes h⁺, sur la bande de valence, peuvent migrer vers sa surface et réagir avec des donneurs d'électrons tels que l'eau, les ions OH⁻ et les composés organiques R suivant le mécanisme réactionnel suivant :



Les électrons (e⁻) réagissent avec les accepteurs d'électrons tels que l'oxygène :



Les radicaux hydroxyles OH[•] ainsi formés vont attaquer les liaisons carbone des molécules organiques adsorbées R_{ads} ce qui aboutira par la suite à la formation de dioxyde de carbone, d'eau et d'autres ions selon le type de polluant dégradé.



La dégradation des composés organiques est souvent accompagnée par la formation d'intermédiaires réactionnels voire de produits secondaires. Cela se traduit par une minéralisation incomplète du polluant.

La formation des produits intermédiaires lors de la dégradation des composés organiques peut donner naissance à des sous-produits plus toxiques que le polluant d'origine.

En l'absence d'accepteurs et de donneurs d'électrons, une réaction de recombinaison lacune/électron aura lieu à la surface ou à l'intérieur du catalyseur (Figure I.7). La recombinaison est une étape très rapide qui dure quelques picoseconde [91].

Cette réaction peut être en compétition avec les réactions citées précédemment.

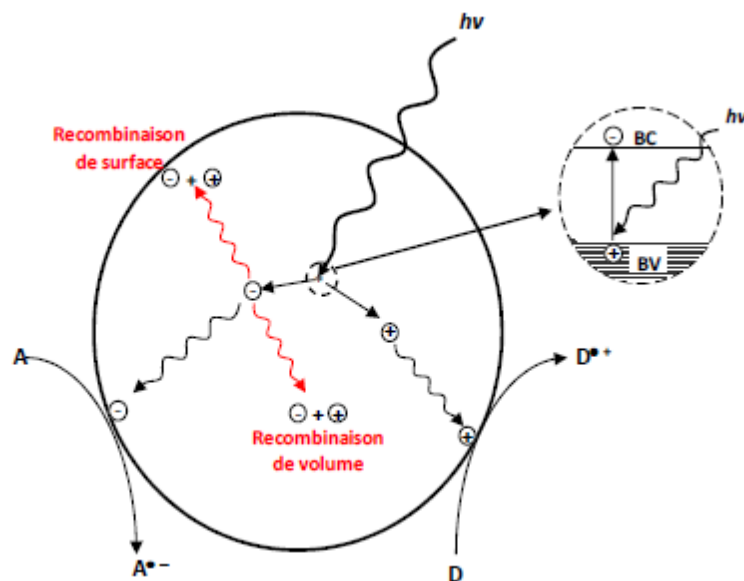


Figure I. 7 : Recombinaison lacune/électron à la surface et/ou à l'intérieur du catalyseur.

La recombinaison lacune/électron se fait suivant la réaction suivante :



I.5.3.1 Modèle de Langmuir-Hinshelwood

La cinétique de dégradation photocatalytique repose sur les hypothèses suivantes :

- Les sites d'adsorption possèdent la même énergie et la probabilité d'adsorption est proportionnelle au nombre de site non occupés,
- L'adsorption des espèces suit le modèle de Langmuir,
- Les vitesses d'adsorption r_{ads} et de désorption r_{des} sont proportionnelles au taux de recouvrement de la surface catalytique.

Sur une surface catalytique ou dans un matériau poreux, l'isotherme d'adsorption représente l'équilibre de partage entre la quantité adsorbée Q et la concentration à l'équilibre dans la phase fluide. Divers modèles existent dont le plus connu est celui de Langmuir. Ce modèle s'applique bien à la description des isothermes d'adsorption en photocatalyse.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood suppose que l'adsorption-désorption des molécules est une étape rapide par rapport à la réaction chimique. L'adsorption-désorption n'est donc pas une étape limitante du schéma réactionnel. La vitesse globale apparente r_a de la dégradation photocatalytique suivant le modèle de Langmuir-Hinshelwood est donné par l'expression :

$$r_a = r = k_r \frac{KC_s}{1+KC_s} \quad (I.23)$$

Où k_r est la constante cinétique apparente de la réaction photocatalytique, K la constante d'adsorption et C_s la concentration en polluant à la surface du catalyseur.

I.6 CONCLUSION

Le catéchol, le résorcinol et l'hydroquinone sont des substances chimiques qui ont été classées, par plusieurs organisations gouvernementales pour la défense environnementale, comme produits carcinogènes. Ces substances chimiques entrent dans une vaste gamme d'applications et sont utilisées par les consommateurs dans les produits d'hygiène personnelle, les additifs alimentaires, les pesticides, les produits de l'industrie automobile, les peintures, les adhésifs, les colorants, les désodorisants et d'autres encore. Étant donné qu'elles sont carcinogènes, il conviendrait de réduire l'exposition humaine à ces substances. Il est donc nécessaire de trouver le moyen de les éliminer. Un certain nombre de travaux ont porté sur leur élimination par oxydation ou adsorption notamment sur charbon actif.

Dans cet ordre d'idées, nous nous proposons, dans une première étape de récupérer ces composés par une dolomie modifiée thermiquement. Par la suite, ce même matériau sera utilisé en tant que catalyseur dans la photodégradation de ces polluants. A notre connaissance, il n'existe aucune étude ayant trait à l'emploi de la dolomie comme adsorbant ou comme catalyseur dans l'élimination du phénol et ses dérivés.

Bibliographie

- [1] Créateur du projet : Didier BAAR () Auteurs de la fiche technique : Didier BAAR () & Marcel LECOMTE (Cercle Mycologique de Namur & Cercle des M.L.B.).
- [2] Phenol. European Union Risk Assessment Report. European Chemicals Bureau; (<http://ecb.jrc.it>), 64 (2006).
- [3] Phénol. Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques. Verneuil en Halatte : INERIS (<http://www.ineris.fr>) (2005).
- [4] Phenol. International Program on Chemical Safety. Fiche IPCS, ICSC n°0070 ; (<http://www.cdc.gov/niosh/ipcs/icstart.html>) (1999).
- [5] Phénol. In : HSDB.NLM, (<http://www.toxnet.nlm.nih.gov>) (2003).
- [6] Environnement Canada. Résultats des enquêtes industrielles effectuées sous le régime de l'article 16 de la LCPE concernant la deuxième liste des substances d'intérêt prioritaire et le di (2-éthylhexyl) phthalate, Section des méthodes d'utilisation, Direction de l'évaluation des produits chimiques commerciaux, Hull (Québec) (1997).
- [7] SRI International. Chemical economics handbook. Phenol. Menlo Park(Californie) (1993).
- [8] Camford Information Services. CPI Product Profiles:Phenol. Don Mills (Ontario) (1994).
- [9] SRI International. directory of chemical producers. Menlo Park (Californie) (1994).
- [10] W.B. Deichmann, et M.L. Keplinger, Phenols and phenolic compounds. Dans : B.C. Clayton et F.E. Clayton (éd.), Patty's industrial hygiene and toxicology. Toxicology. 3e éd. rév., John Wiley & Sons, Inc., New York (N.Y.), 2A (1981)2567–2627.
- [11] Environnement Canada. Canadian Environmental Protection Act — Priority Substance List — Supporting document for the environmental assessment of phenol. Direction de l'évaluation des produits chimiques commerciaux, Hull (Québec) [inédit] (1998).
- [12] R.E. Gosselin, R.P. Smith et H.C. Hodge (éd.), Clinical toxicology of commercial products. 5e éd. Williams and Wilkins, Baltimore (Maryland) (1984).
- [13] J.E.F. Reynolds, (éd.).Martindale—The Extra Pharmacopoeia. 29e éd. The Pharmaceutical Press, Londres. (1989) 1896.
- [14] A. R. Gennaro, (éd.). Remington's pharmaceutical sciences. 18e éd. Mack Publishing Company, Easton (Pennsylvanie) (1990).
- [15] D.C. Dobbins, J. Thornton-Manning, D.D. Jones et T.W. Federle, Mineralization potential for phenol in subsurface soils, J. Environ. Qual. 16 (1987) 54–58.

- [16] CCREM (Conseil canadien des ministres des ressources et de l'environnement). Recommandations pour la qualité des eaux au Canada. Préparé pour le groupe de travail sur les recommandations pour la qualité des eaux (1987).
- [17] IPCS (International Programme on Chemical Safety/Programme international sur la Sécurité des substances chimiques). Environmental Health Criteria: Phenol. Organisation mondiale de la santé, Genève. 161 (1994) 151.
- [18] W. - Y. Shiu, K.-C. Ma, D. Varhanickova et D. Mackay, Chlorophenols and alkylphenols: a review and correlation of environmentally relevant properties and fate in an evaluative environment, *Chemosphere* 29 (1994)1155–1224.
- [19] D. Mackay, W.-Y. Shiu et K.-C. Ma. Illustrated handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. IV. Lewis Publishers of CRC Press Inc., Boca Raton (Floride) (1995).
- [20] DMER (Don Mackay Environmental Research) et AEL (Angus Environmental Limited).Pathways analysis using fugacity modelling of phenol for the second Priority Substances List. Rapport inédit préparé pour la Division de l'évaluation des produits chimiques, Direction de l'évaluation des produits chimiques commerciaux, Environnement Canada, Hull (Québec) par DMER, Peterborough (Ontario) et AEL, Don Mills (Ontario), (1996) 88.
- [21] S.J. Eisenreich, B.B. Looney et J.D. Thornton..« Airborne organic contaminants in the Great Lakes ecosystem. » *Environ. Sci. Technol.* 15(1981) 30–38.
- [22] RIVM (Institut national de la santé publique et de la protection de l'environnement).Criteria document: Phenol. Bilthoven (Pays- Bas) (738513002) (1986).
- [23] P.H. Howard. Handbook of environmental fate and data for organic chemicals. Large production and priority pollutants. Lewis Publishers, Boca Raton (Floride), 1 (1989) 476.
- [24] P. Howard, R. Boethling, W. Jarvis, W. Meylan et E. Michalenko. Handbook of environmental degradation rates. Lewis Publishers, Boca Raton (Floride) (1991).
- [25] R. Atkinson, S.M. Aschmann et A.M. Winer, Kinetics of the reactions of NO₃ radicals with a series of aromatic compounds, *Environ. Sci. Technol.* 21(1987) 1123–1126.
- [26] R. Atkinson, S.M. Aschmann et J.Arey,Reactions of OH and NO₃ radicals with phenol, cresols, and 2-nitrophenol at 296 ±2K, *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992)1397–1403.
- [27] N. Bunce,Atmospheric properties of substances on the Priority Substances List #2 (PSL2), Rapport à Environnement Canada. Université de Guelph, Guelph (Ontario) (1996) 13.

- [28] J. Van Dusen, Ambient air quality guidelines for phenol, CAS: 108-95-2. Section de la gestion de la qualité de l'air, ministère de l'Environnement du Manitoba, Winnipeg (rapport 96-09) (1996).
- [29] H. Hwang, R.E. Hodson et R.F. Lee, Degradation of phenol and chlorophenols by sunlight and microbes in estuarine water, *Environ. Sci. Technol.* 20 (1986)1004–1007.
- [30] U.S. EPA (United States Environmental Protection Agency). Hazardous Substances Databank (HSDB): Phenol (1990).
- [31] ATSDR (Agency for Toxic Substances and Disease Registry), Toxicological profile for phenol, U.S. Department of Health and Human Services, Atlanta (Georgie), (PB90-181249/AS) (1989) 111.
- [32] C.M. Aelion, C.M. Swindoll et F.K. Pfaender, Adaptation to and biodegradation of xenobiotic compounds by microbial communities from a pristine aquifer, *Appl. Environ. Microbiol.* 53 (1987) 2212-2217.
- [33] M.D. Baker et C.I. Mayfield, Microbial and non-biological decomposition of chlorophenols and phenol in soil, *Water Air Soil Pollut.* 13 (1980) 411–424.
- [34] H.D. Scott, D.C. Wolf et T.L. Lavy, Apparent adsorption and microbial degradation of phenol by soil, *J. Environ. Qual.* 11 (1982)107–112.
- [35] M. Alexander et M.I.H. Aleem, Effect of chemical structure on microbial decomposition of aromatic herbicides, *J. Agric. Food Chem.* 9 (1961) 1471–1478.
- [36] D. Dean-Ross, Bacterial abundance and activity in hazardous waste-contaminated soil, *Bull. Environ. Contam. Toxicol.* 43 (1989) 511–517.
- [37] G. Knoll and J. Winter, Anaerobic degradation of phenol in sewage sludge Benzoate formation from phenol and CO₂ in the presence of hydrogen, *Applied Microbiology Biotechnology* © Springer-Verlag 1987 25:384--391
- [38] DFG, Analyse of Hazardous Substance in Air. Phénols. Wiley-VCH, 2 (1982).
- [39] Taken and Lewis, Registry of Toxic Effects of Chemical Substance, 83 (1983) 107. [40] Th. M. Keinath, *AIChE Symposium Series* N° 73 (1976) 1-8.
- [41] E. Plattner and Ch. Comninellis, in *Process Technologies for Water Treatment* (edited by Stucki) Plenum, New York (1988) 205-17.
- [42] D.F. Paris, N.L. Wolfe and W.C. Steen, *Applied and Environmental Microbiology*, New York, (1982) 153-8.
- [43] N. Al-Hayek and M. Dore, *Environmental Technology Letters*, 6 (1985)37-50.
- [44] U.S. DEPARTMENT OF HEALTH AND HUMAN SERVICES. Hazardous Substances Data Bank, National Toxicology Information Program, National Library

- of Medicine, Bethesda, (MD), <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/f./temp/~Qjpwkt> (1993).
- [45] T. Boublik, V. Fried, E. Hala. The Vapor Pressure of Pure Substances: Selected Values of the Temperature Dependence of the Vapor Pressures of Some Pure Substances in the Normal- and Low-Pressure Region . Elsevier, Amsterdam, Hollande 17 (1984).
- [46] F. S. Granger et J. M. Nelson. Oxidation and reduction of hydroquinone and quinone from the standpoint of electromotive force measurements. J. Am. Chem. Soc. 43 (7) (1921) 1401 – 1415.
- [47] M.J. O’Neil et al. The Merck Index, 13th Edition. Merck & Co., Inc. New Jersey. (2001) 1432.
- [48] NLM, NIH Hazardous Substances Data Bank, Catechol. National Library of Medicine, National Institutes of Health. <http://toxnet.nlm.nih.gov/> (2005).
- [49] M. Ash et I. Ash, Handbook of Cosmetic and Personal Care Additives, 2e édition. Endicott, New York. (2002) 1456.
- [50] US EPA (Environmental Protection Agency). 2000, Catechol (Pyrocatechol) Hazard Summary. Site Web consulté le 26 octobre 2006.
<http://www.epa.gov/ttnatw01/hlthef/pyrocate.html>
- [51] R. Winter, A consumer's dictionary of cosmetic ingredients: complete information about the harmful and desirable ingredients found in cosmetics and cosmeceuticals. Three Rivers Press, New York. (2005) 433.9.
- [52] Santé Canada. 2005a. Liste critique des ingrédients dont l’utilisation est restreinte ou interdite dans les cosmétiques. Site Web consulté le 26 octobre 2006. http://www.hc-sc.gc.ca/cps-spc/alt_formats/hecs-sesc/pdf/person/cosmet/hotlist-2005liste_critique_f.pdf
- [53] Hazardous Substances Data Bank (HSDB) <http://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/htmlgen> HSDB (consulté en décembre 2006).
- [54] Kirk-Othmer-Encyclopedia of chemical technology, 3e éd., New York, John Wiley and sons, 13 (1981) 39-69.
- [55] Encyclopedia of occupational health and safety, 3e éd. Genève, BIT, 2 (1983) 1674.
- [56] Documentation of the threshold limit values and biological exposure indices, 5^{ed}. Cincinnati, ACGIH, (1986) 511.
- [57] G.D. Clayton, F.E. Clayton. Patty’s industrial hygiene and toxicology, 3e éd., New York, John Wiley and sons, 2 (1981) 286-2589.
- [58] IARC monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to humans. Lyon, Centre international de recherche sur le cancer, 15 (1977) 155-175.

- [59] C.W. flickinger, The benzenedols: catechol, resorcinol and hydroquinone. A review of the industrial toxicology and current industrial exposure limits. *Am.Ind.Hyg.Assoc.J.*, 37(1976) 596-606.
- [60] Résorcine DS-Fiche de données de sécurité.Paris, Société française Hoechst (1987).
- [61] Weiss G- Hazardous chemicals data book, 2^e ed. Park Ridge, Noyes Data Corp, (1986) 881.
- [62] INRS-fiche Toxicologique n°178 resorcinol
- [63] Sittig M.- Handbook of toxic and hazardous chemicals and carcinogens, 2e éd.Park Ridge, Noyes Data corp., (1985) 768-769.
- [64] E. Mastromatteo, Recent occupational health experiences in Ontario, *J.Occup. Med.*, 7 (1965) 502-511.
- [65] J.F. Gamble et coll.-Respiratory function and symptoms: an environmental epidemiological study of rubber workers exposed to a phenol-formaldehyde type resin.*Am. Ind. Hyg. Assoc.J.*, 37 (1976) 499-513.
- [66] Fiches signalétiques du fournisseur.
- [67] CHEMINFO, Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, Hamilton (Ontario) Canada.
- [68] Mcgregor, Douglas, Hydroquinone: an evaluation of the human risks from its carcinogenic and mutagenic properties, *Critical Reviews in Toxicology*, Informa Healthcare USA, Inc., 37 (2007) 887-914.
- [69] Hudnall, P.M. 1987. Hydroquinone, in W.Gerhartz, R. Pfefferkorn, F.T. Campbell, J.F. Rounsaville et S.Y. Yamamoto (éd.), *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, 5e éd. VCH Publishers, New York, A13. (1987) 499-505.
- [70] Direction générale de la santé. Service de protection de la consommation. Quai Ernest-Ansermet 22 Case postale 166 - 1211 Genève.
- [71] Cheminfo, Centre canadien d'hygiène et de sécurité au travail, Hamilton (Ontario) Canada.
- [72] D.G. Krishna, G. Bhattacharyya, Adsorption of methylene blue on kaolinite, *Appl. Clay. Sci.* 20 (2002) 295-303.
- [73] T. Vengris, R. Binkiene, A. Sveikauskaite, Nickel, copper, and Zinc removal from waste water by a modified clay sorbent, *Applied clay Science* 18 (3-4) (2001) 183-190.
- [74] Boulinguez. B, Bouzaza. A, Merabet. I, Wolbert. D, Photocatalytic degradation of ammonia and butyric acid in plug-flow reactor:Degradation kinetic modeling with

contribution of mass transfer. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 200 (2008), 254–261.

[75] Ferrandon.O, Bouabane.H, Mazet.Z, Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des sciences de l'eau*, 8(1995), 183-200.

[76] Guettar .N, Ait Amar.H-par A, Photocatalytic oxidation of methyl orange in presence of titanium dioxide in aqueous suspension, : Parametric study. *Desalination* 185, (2005)427–437.

[77] Kavitha.D, Namasivayam.C, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon, *Bioresource Technology* 98 (2007), 14–21

[78] Safa Özcan.A, Bilge Erdem, Özcan Adnan, Adsorption of Acid Blue 193 from aqueous solutions onto Na–bentonite and DTMA–bentonite, *Journal of Colloid and Interface Science* 280 (2004), 44–54

[79] E.Zawlotzki Guivarch, Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée 'Electro-Fenton'. Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Thèse doctorat. Université de Marne-La Vallée septembre 2004.

[80] Millet M, L'oxygène et les radicaux libres , ;Bios. - 1992. - Vols. ,23. - pp. 67-70.

[81] Pulgarin C. [et al.] , Electrochemical detoxification of a 1,4-benzoquinone solution in wastewater treatment , ; *Water Res*; 1994; Vol. 28; pp:887-893.

[82] Hernandez R, Comparing the performance of various advanced oxidation processes for treatment of acetone contaminated water, [Book]. - [s.l.] : J.Hazard.Mat, 2002. - Vol. 92 : pp. 33-50.

[83] Duperon J.C; Peroxyde d'hydrogène; *Techniques de l'Ingénieur*; 2007; Vol. J 6485.

[84] Sauleda R. and Brillas E , Mineralization of aniline and 4-chlorophenol in acidic solution by ozonation catalyzed with Fe²⁺ and UVA light, *Applied catalysis Environmental*. 2001; Vols. B, 29; pp: 135-145.

[85] Fdil F. [et al.] ,Dégradation Photochimique d'herbicides chloropénoxyalcanoïques en milieu aqueux, ; *Revue des Sciences de l'Eau*. - 2003. - Vol. 16. - p. 123_142.

[86] Fujishima A., Honda K, Electrochemical photolysis of water at a semiconductor electrode, ; *Nature*. – 1972; Vol. 238; pp:37-38.

[87] Herrmann J-M.;Heterogeneous ,photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, ; *Catalysis Today* ; 1999; Vol. 53; pp: 115–129.

- [88] Fernandez-Nieves A., and de las Nieves F.J., The role of potential in colloidal stability of different TiO₂; electrolyte solution interface; *Colloid Surface A*; 1999; Vol. 148, pp: 231-243.
- [89] Malato S, Decontamination and disinfection of water by solar photocatalysis, : Recent overview and trends *Catalysis Today*; 2009; Vol. 147; pp:1-59.
- [90] Ould-Mame S.M., Zahraa O. and Bouchy M. ,Photocatalytic degradation of salicylic acid on fixed TiO₂ – kinetic studies,; *International Journal of Photoenergy* ;2000;Vol. 2; pp: 59-66.
- [91] Zaviska F. [et al.] ,Procédés d'oxydation avancée dans le traitement des eaux et des effluents industriels,; Application à la dégradation des polluants réfractaires ; *Journal of Water Science.* – 2009 ;Vol. 22 ; pp :535-564.
- [92] Malato S. ,Photocatalysis with solar energy at a pilot-plant scale: an over view [Journal] // *Applied Catalysis B : Environmental* ;2002; Vol. 37;pp: 1-15.
- [93] Dijkstra.M.F.J., Buwalda H.,DeJong A.W., Michorius A., Winkelman J.G.M., Beenackers A.C.; «Experimental comparison of three reactor designs for photocatalytic water purification»; *Chemical Engineering Science*; 2001; Vol. 56; pp: 547-555.
- [94] Zahraa O., Marie S., Evenou F., Hachem C., Pons M.N, Alinsafi A. and Bouchy M.;Treatment of wastewater Dyeing Agent by Photocatalytic Process in Solar Reactor ; *International Journal of Photoenergy*; 2006; pp:1-9.
- [95] Takei G., Kitamori T. and Kim H-B. ;Photocatalytic redox-combined synthesis of L-pipecolinic acid with a titania-modified microchannel chip *Catalysis Communication*; 2005; Vol. 6; pp: 357-360.
- [96] Jianguo Y., Zhao X. and Qingnan Z., Photocatalytic activity of nanometer TiO₂ thin films prepared by the sol–gel method, *Materials Chemistry and Physics*;2011. - Vol. 69.- pp.25–29.
- [97] Fan J.W., Liu X.H and Zhang J, The synthesis of TiO₂ and TiO₂-Pt and their application in the removal of Cr (VI), *Environmental Technology.* - 2011. - Vol. 12.
- [98] Monneyron P, Heterogeneous photocatalysis of butanol and methyl ethyl ketone-characterization of catalyst and dynamic study, *Chemical Engineering Science*; 2003;Vol. 58. – pp: 971-978.
- [99] Alatrache A, Traitement d'effluents pollués par photocatalyse dans le visible, 8 ème Congrès International du Gruttée; Nancy; 2009:26-28

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE LA DOLOMIE

II.1 GENERALITES	42
II.2 MINERAL DOLOMIE	43
II.3 ORIGINES DE LA DOLOMIE	43
II.4 PROVENANCE DE LA DOLOMIE	44
II.5 DOMAINES D'APPLICATION DE LA DOLOMIE	45
II.6 PROPRIETES STRUCTURALES	45
II.7 PROPRIETES PHISICOCHEMIQUES	47
II.7.1 Propriétés physiques	47
II.7.2 Propriétés chimiques	48
II.8 PROPRIETES THERMIQUES	48
II.9 CARACTERISATION DE LA DOLOMIE	50
II.9.1 Introduction	50
II.9.2 Analyse granulométrique	50
II.9.3 Composition chimique	51
II.10 TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE	51
II.10.1 Procédure	51
II.10.2 Influence du traitement thermique sur la composition chimique	53
II.10.3 Analyse par diffraction des rayons x	54

II.10.4 Caractérisation morphologique	56
II.11 CARACTERISATION TEXTURALE	59
II.11.1 Généralités	59
II.11.2 Isothermes d'adsorption d'azote	60
II.11.3 Aire spécifique	63
II.12 CONCLUSION	65
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	67

CHAPITRE II

CARACTERISATION DE LA DOLOMIE

II.1 GENERALITES

Une dolomie est une roche sédimentaire formée principalement par le minérale dolomite ($\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$), il s'agit d'un double carbonate de calcium et de magnésium. Elle existe en gisements fort importants et constitue parfois des montagnes entières.

Depuis quelques décennies, des dolomies de formation récente ont été décrites dans des milieux variés, presque toujours sursalés, sans qu'on n'ait pu prouver que la dolomie puisse précipiter directement. Il semble plutôt que ce minéral résulte de la transformation de formes minérales instables ou métastables, telle que la calcite riche en magnésium, sécrétées par de nombreux organismes, ou aragonite (CaCO_3) d'origine organique ou chimique. Un autre type de dolomie résulte de la transformation plus tardive de sédiments carbonatés sous l'influence de saumures. Cette dolomitisation diagénétique est souvent contrôlée par la tectonique et peut engendrer des corps dolomitisés de formes complexes, indépendants de la stratification. Dans les temps anciens, des conditions physico-chimiques différentes des conditions actuelles ont pu permettre la formation de dolomie de précipitation directe.

La roche de dolomie est également connue sous le nom de pierre à chaux dolomitique ou magnésienne. Elle contient principalement le minéral dolomite, mais aussi souvent d'autres substances, telles que la calcite, le quartz, les carbonates, les oxydes comme celui du fer, et matière argileuse. Les dolomies pures et bien cristallisées peuvent être blanches comme la neige, mais sont généralement jaunes, crèmeuses, brunâtres ou grises, du à la présence des impuretés. Elle se trouve sous forme de cristallites et apparaissent au microscope sous forme de rhomboèdres angulaires. Elles sont souvent identifiées par cet aspect, mais elles sont fréquemment distinguées des calcaires ou des marbres par attaque avec de l'acide faiblement concentré.

La dolomie se dissout très lentement en acide chlorhydrique dilué, à froid, mais aisément quand l'acide est chauffé, tandis que les calcaires sont facilement attaqués par l'acide, quelque soit la température.

II.2 MINERALE DOLOMITE

La dolomite, du nom du minéralogiste français Deodat Guy Dolomieu, est un minéral cristallisant dans le système rhomboédrique. Sa formule, $\text{Ca Mg} (\text{CO}_3)_2$, correspond à un rapport molaire $\text{Ca/Mg}=1$; soit un rapport pondéral $\text{Ca/Mg} =1,648$. La dolomite est une pierre à chaux de magnésium. Elle contient 47,8% de CO_2 (dioxyde de carbone), 30,4% de CaO (chaux) et 21,8% de MgO (oxyde de magnésium).

En réalité la dolomie ordinaire n'est pas toujours exclusivement composée des carbonates de calcium et de magnésium, mais peut également contenir des carbonates de fer, de manganèse, de zinc ou de cobalt, quoique à très faible concentration.

Les indices optiques extrêmes sont 1,500 et 1,679 et la densité 2,86, mais la présence de Fe^{2+} à la place de Mg^{2+} peut augmenter considérablement ces valeurs. Le produit de solubilité semble se situer au voisinage de 10^{-17} .

Malgré cette faible solubilité et bien que la dolomie soit stable dans des conditions naturelles, personne n'a réussi jusqu'à maintenant à la synthétiser à la température et pression de CO_2 normales ($T= 273\text{K}$, $P=1 \text{ atm}$). Par ailleurs, on ne connaît pas avec certitude de dolomie récente de précipitation à rapport Ca/Mg très élevé.

Beaucoup de calcites organiques actuelles sont riches en magnésium. Ces dernières ne peuvent donc évoluer que par transformation en dolomite ou en calcite pauvre en magnésium ; elles libèrent, dans ce dernier cas des ions Mg^{2+} , d'où l'augmentation du rapport Ca/Mg des eaux interstitielles.

II.3 ORIGINES DE LA DOLOMIE

Les dolomies sont des roches essentiellement formées du minéral dolomite. Il y a un passage continu des dolomies aux calcaires par mélange, en toutes proportions, de la dolomite et de la calcite. On a ainsi :

- | | |
|--------------------------|------------------------|
| - Dolomies | 90 à 100 % de dolomite |
| - Dolomies calcaires | 50 à 90 % de dolomite |
| - Calcaires dolomitiques | 10 à 50 % de dolomite |
| - Calcaires magnésiens | 5 à 10 % de dolomite |
| - Calcaires | 0 à 5 % de dolomite |

La dolomie devient effervescente avec les acides à froid, si elle est pulvérisée, et à chaud, si elle est massive. Elle est plus rude au toucher que le calcaire, rayée par l'acier. Les dolomies se sont formées sous l'influence de deux mécanismes : la précipitation directe de la dolomite

ou le remplacement de la calcite par la dolomite. C'est ce deuxième processus qui est le plus répandu et qui donne des calcaires à différents stades de dolomitisation.

a) Calcaires dolomitiques

L'aspect général est assez voisin de celui des calcaires. L'examen microscopique révèle toutefois des rhomboèdres de dolomite dans une matrice calcaire. Le relief de la dolomite est plus fort que celui de la calcite et les contours des cristaux sont plus anguleux que ceux de la calcite.

b) Dolomies

Lorsque la dolomitisation est totale, l'aspect de la roche peut être varié, mais la variété est moindre par rapport aux calcaires. Les dolomies peuvent être schisteuses et compactes.

Elles comportent des grains à contours sub.rhomboédriques engrenés les uns aux autres.

c) Dolomies vacuolaires

Ce sont d'anciennes brèches à éléments calcaires et ciment dolomitique, dans les quelles le calcaire a été lessivé. Il reste une trame dolomitique caverneuse.

d) Sables dolomitiques

Ils se sont formés à partir de la dissolution des calcaires dolomitiques. Le ciment calcaire est dissout et libère les grains de dolomite. L'altération conduit à des escarpements ruiniformes et à un sable dolomitique [1].

II.4 PROVENANCE DE LA DOLOMIE

La dolomie se présente principalement comme un minéral sédimentaire. L'origine des strates sédimentaires étendues de la dolomie et leurs mécanismes de formation ont été longtemps discutés. De nombreuses recherches sur la formation de dolomie ont été entreprises, y compris des études expérimentales géochimiques et hydrologiques [2-8].

La dolomie est généralement trouvée dans la roche sédimentaire comme composant de pierre à chaux, mais peut également être issue des roches ignée et métamorphique. La roche contenant principalement de la dolomie s'appelle le dolostone. Elle se produit dans des veines hydrothermiques et peut également être associée aux gisements d'évaporite.

La dolomie est également produite à partir de la transformation de la pierre à chaux.

Elle peut aussi se former dans des veines hydrothermiques, par contact avec l'eau de mer, ou les ions de magnésium pénètrent à travers les fissures et les défauts structuraux de la roche, de sorte qu'une dolomitisation se produit.

La dolomie se trouve dans de nombreux pays dans le monde, tels que l'Algérie, la Suède, la Norvège, la Finlande, la Pologne, la Turquie, les Etats-Unis, la France, l'Italie,...

II.5 DOMAINES D'APPLICATION DE LA DOLOMIE

La dolomie est utilisée à l'échelle industrielle. Parmi ses applications on peut citer : la fabrication du verre, fibres de verre, la peinture, la métallurgie, le traitement des eaux et des boues,... L'utilisation de la dolomie, dans le domaine agricole, permet de corriger l'acidité du sol, de restituer la fertilité biologique et de favoriser l'assimilation des éléments extérieurs apportés à la plante. Le pouvoir neutralisant de MgO est 1,4 fois plus grand que celui de CaO.

Le génie civil et la construction sont des utilisateurs de ce matériau pour la construction des assises de chaussées, pour la fabrication des bétons et des agrégats de maçonnerie, pour les enrochements et les ouvrages d'art...

La dolomie est aussi utilisée comme fondant sidérurgique, environ 1,5 % de MgO dans les agglomérés pour les hauts fourneaux, soit 20 à 25 Kg de dolomie par tonne d'acier. Elle est également employée comme abrasif doux pour le polissage des métaux, dans les biscuits de faïences, les émaux et glaçures en industrie céramique.

La dolomie est employée comme réfractaire en la traitant à des températures de l'ordre de 1700°C. Les briques réfractaires à base de dolomie sont fortement résistantes et moins denses, elles ont une faible conductivité thermique [9].

la dolomite pourrait être utilisée comme matériaux de construction et ressources céramiques [10-11].

La dolomie est utilisée comme catalyseur dans la réaction de transestérification [12-19].

II.6 PROPRIETES STRUCTURALES

Les propriétés structurales de la dolomie sont les suivantes [20]:

Système cristallin Rhomboédrique

Groupe d'espace : R3

$\alpha = \beta = 90.0^\circ$, $\gamma = 120.0^\circ$

Z= 3

groupe ponctuel : $\bar{3}$

les unités de la maille élémentaire:

$a = b = 4,8016 \text{ \AA}$; $c = 16,015 \text{ \AA}$ rapport $a : c = 1 : 3.329$

$V = 320.24 \text{ \AA}^3$

volume molaire : 64.293 cm^3

densité : 2.86

positions atomiques

	x	y	z
Ca	0.0000	0.0000	0.0000
Mg	0.0000	0.0000	0.5000
C	0.0000	0.0000	0.2429
O	0.2481	-0.0347	0.2440

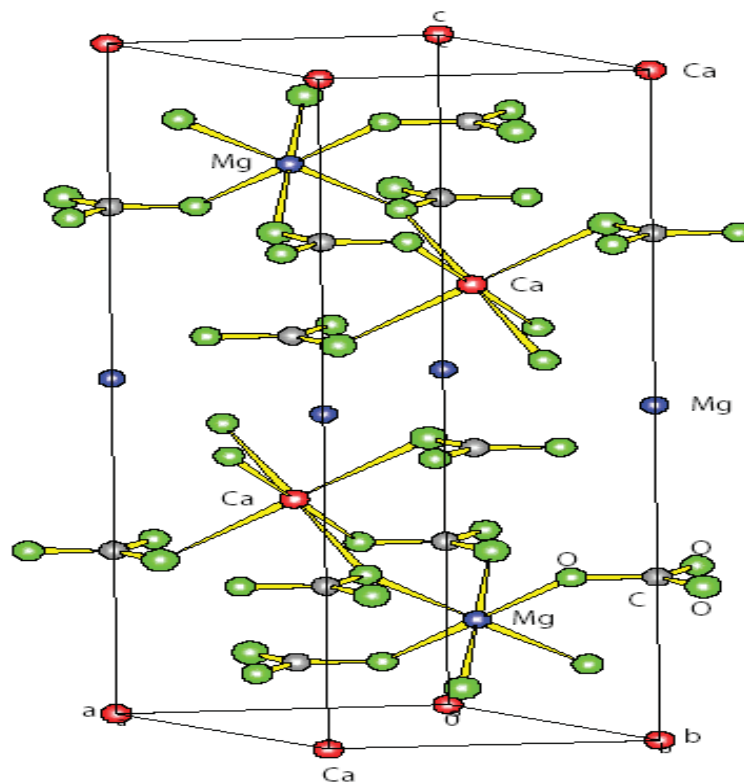


Figure II.1 : Représentation schématique de la dolomite

II.7 PROPRIETES PHYSICOCIMIQUES

II.7.1 Propriétés physiques

La dolomie ressemble énormément à la calcite du point de vue apparence ou structurale, mais les deux minéraux peuvent être distingués par le fait que la dolomite n'agit pas au contact des acides froids et dilués. Les cristaux de la dolomite varient du transparent au translucide et montrent souvent un éclat nacré, particulièrement quand les faces sont courbées.

État physique : poudre blanche

Odeur: sans

Point de fusion: décomposition à 750 °C

Dureté : 3,5 à 4,0 à l'échelle Mohs

Masse volumique: de 2,7 à 2,8 g/cm³

Inflammabilité: non inflammable

Explosivité : non explosive

Oxydation : non oxydable

Densité: 2,85 à 2,95

Solubilité: soluble dans les acides, insoluble dans l'eau

Mobilité: solide non volatile

Dégradabilité: fortement non biodégradable et persistant

Accumulation: ni bioaccumulation, ni bioamplification

Écototoxicité: toxicité aquatique négligeable, aucune toxicité pour la terre,
les plantes et les animaux

Stabilité et réactivité : la dolomie dégage du dioxyde de carbone à haute température (750 °C) et au contact d'acide.

Classification toxicologique: la dolomie n'est pas classée comme produit dangereux selon les lois européennes.

Exposition professionnelle: à la poussière inhalable de carbonate de calcium 10 mg/m³ par 8 heures, à la poussière respirable de carbonate de calcium 5 mg/m³ par 8 heures.

Composition: principalement de la dolomite, peut contenir de la calcite du quartz et de l'argile, présence possible de débris fossiles.

Classification : la dolomite est de classe A⁺⁺B⁺⁺ (CO₃)₂

Porosité: le remplacement de carbonate de calcium par le magnésium conduit à

une certaine porosité, en raison de son faible volume molaire [21].

II.7.2 Propriétés chimiques

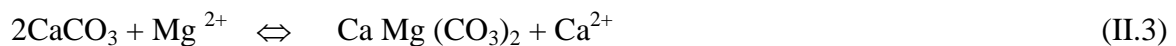
L'interaction dolomie-eau produit un phénomène de précipitation; la précipitation de la dolomie dans l'eau se produit selon la réaction suivante :



où k, la constante d'équilibre.

$$K = [\text{Ca}^{2+}] [\text{Mg}^{2+}] [\text{CO}_3^{2-}]^2 / [\text{Ca Mg}(\text{CO}_3)_2] \quad (\text{II.2})$$

Hsu [22] et Hardie [23] estiment la valeur de K à 10^{-17} et $10^{-16.5}$, respectivement, à partir de la connaissance de l'activité de Ca^{2+} , Mg^{2+} et CO_3^{2-} en l'eau de mer. Le même phénomène est a signalé pour la dolomitisation de la roche de chaux, à partir de l'eau mer, qui s'effectue selon la réaction suivante [24].



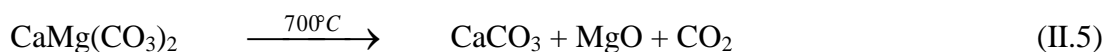
En prenant l'activité chimique égale à l'unité, la constante d'équilibre s'écrit :

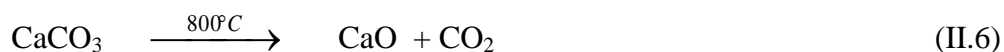
$$K = [\text{Mg}^{2+}]/[\text{Ca}^{2+}] = 0,67 \quad (\text{II.4})$$

II.8 PROPRIETES THERMIQUES

La décomposition thermique de la dolomie débute sur la surface externe de chaque grain formant ainsi une ouverture, par laquelle l'anhydride carbonique s'échappe vers l'extérieur, alors que la décomposition se poursuit vers le noyau du grain. D'autre part, la microstructure et la nature des produits dépendent fortement de la pression partielle de CO_2 , près de l'interface de réacteur, et la température de décomposition. Cette dernière se produit selon différentes manières :

Lorsque le traitement thermique se déroule sous vide ou dans une atmosphère inerte, la réaction se fait en une seule étape, en donnant un mélange d'oxyde de magnésium et de calcium [25]. Quand la décomposition se passe à l'air libre ou sous atmosphère de CO_2 , la réaction se fait en deux étapes [26]:





Effet de la masse, du temps et de l'atmosphère du four

L'influence de la masse d'échantillon, du temps et de l'atmosphère du four sur la porosité de la dolomie traitée a été observée par Stefaniak et al. [27]. Ces derniers ont préparé une série d'échantillons d'une dolomie traitée, à 800°C, sous différentes conditions expérimentales, comme le montre le tableau II.1.

Tableau II.1: Paramètres de traitement thermique de la dolomie

Température °C	Atmosphère	Temps (h)	Masse (g)	Echantillon	Volume poreux (Å)
800	Air	2	30	800/30/2	0,082
		8	30	800/30/8	0,065
		2	180	800/180/2	0,080
		8	180	800/180/8	0,038
	CO ₂	2	30	800/30/CO ₂	0,069
	Ar(Argon)	2	30	800/30/Ar	0,211

Les valeurs de la porosité (tableau II.1) montrent que la plus faible valeur est attribuée à l'échantillon (800/180/8). Ceci laisse à penser que la porosité des adsorbants dolomitiques est régie par deux facteurs : le temps de traitement et la concentration locale de dioxyde de carbone qui dépend directement de la masse d'échantillon. Selon Boynton [28], la diminution de la porosité pendant la calcination des échantillons est due au rétrécissement des nouveaux cristaux, créés. Ce processus est favorisé par la longue durée de traitement et par la concentration élevée de l'anhydride carbonique au dessus de la surface des échantillons.

La porosité de l'échantillon (800/30/CO₂) est comparable à celle du solide (800/180/8), et légèrement inférieure à celle de (800/180/2), mais elle est plus élevée que la l'augmentation de la taille des pores, de sorte à atteindre un diamètre de 250Å°, en contrepartie le volume poreux diminue. Cet effet est plus accentué pour les matériaux utilisés en grandes quantités. En effet, dans le cas où la masse de l'échantillon est importante, la diffusion de l'anhydride carbonique vers l'extérieur est beaucoup plus faible.

II.9 CARACTÉRISATION DE LA DOLOMIE

II.9.1 Introduction

La dolomie naturelle a fait l'objet de nombreuses recherches dans différentes applications. Elle a été utilisée pour l'adsorption des composés de méthyle carboxylique cellulose (CMC) [29] et de dioxyde de soufre [30,31]. La dolomie a servi également à la récupération des huiles industrielles [32], à l'élimination des polluants des eaux usées [33] ainsi que du plomb à partir de sols naturels [34]. Elle a mis en évidence un pouvoir catalytique très important, lors de l'obtention du méthanol à partir de dioxyde de carbone et de l'hydrogène gazeux [35]. Elle a servie également au cracking catalytique de naphtalène [36]. La dolomie contribue aussi à la formation de réfractaires à base d'alumine en obtenant une phase ternaire composé de Al_2O_3 -MgO-CaO [37]. Avant d'appliquer la dolomie de Djbel Teiouelet, il est indispensable d'étudier ses propriétés physico-chimiques à travers différentes techniques d'analyses.

II.9.2 Analyse granulométrique

La dolomie utilisée dans ce travail provient du gisement de Djbel Teiouelet, Ain M'lila, situé dans la région d'Oum El Bouaghi. C'est une matière finement broyée de couleur marron jaunâtre, dont la granulométrie est représentée dans le tableau II.2.

Tableau II.2: Analyse granulométrique de la dolomie d'Ouled Mimoun

X(μ m)	Mi(g)	Mi(%)
45	01,13	02,27
63	19,53	39,18
125	21,50	43,14
250	05,24	10,51
500	01,72	03,45
1000	00,72	01,44

On remarque que la fraction granulométrique la plus importante est comprise entre 63 μ m et 250 μ m avec un taux de 82.32%. La classe très fine, inférieure à 45 μ m, est négligeable. La fraction 63 μ m < x < 250 μ m sera utilisée pour la suite des travaux. Stefaniak et al. [38] ont trouvé une distribution granulométrique comprise entre 0,25 et 0,6 mm, dans le cas d'une dolomie provenant du gisement de Silésie (Pologne).

II.9.3 Composition chimique

La composition chimique de la dolomie a été déterminée par une microsonde de type Camera SX-50. L'analyse a révélé les résultats suivants (tableau II.3) :

Tableau II.3 : Composition chimique de la dolomie brute

constituants	SiO ₂	CaO	MgO	Cr ₂ O ₃	FeO ₃	AlO ₃	PF
pourcentages	0.01	31.18	21.05	0.01	0.02	0.002	46.50

D'après le tableau II.3, la dolomie est constituée principalement de la chaux et de la magnésie. La perte au feu, symbolisée par P.F., représente essentiellement le dioxyde de carbone associé à CaO et MgO. La valeur trouvée est de 46,5%, soit environ la moitié de la composition chimique globale. Le pourcentage d'impuretés est insignifiant car il est inférieur à 1%.

II.10 TRAITEMENT THERMIQUE DE LA DOLOMIE

La dolomie traitée thermiquement a été utilisée comme adsorbant pour différentes substances, notamment les oxydes de soufre [39], les phosphates [40], le chrome [38],... bien que les propriétés adsorptives des matières premières brutes ne soient pas significatives, elles peuvent être facilement améliorées au moyen d'un traitement thermique. La décomposition thermique des carbonates, qui mène à un changement considérable des propriétés physico-chimiques, a été discutée dans la littérature depuis le 18^{ème} siècle [41].

II.10.1 Procédure

La dolomie a été calcinée, à l'air libre, à des températures de 600, 800, 900 et 1000°C, pendant une durée de 2 heures [26, 25, 38, 40], avec une vitesse de chauffe de 10°C/min. ces températures ont été choisies suite à une étude effectuée par analyse thermique différentielle (ATD) et analyse gravimétrique (ATG) [42] ; les résultats étant représentés sur la figure II.2.

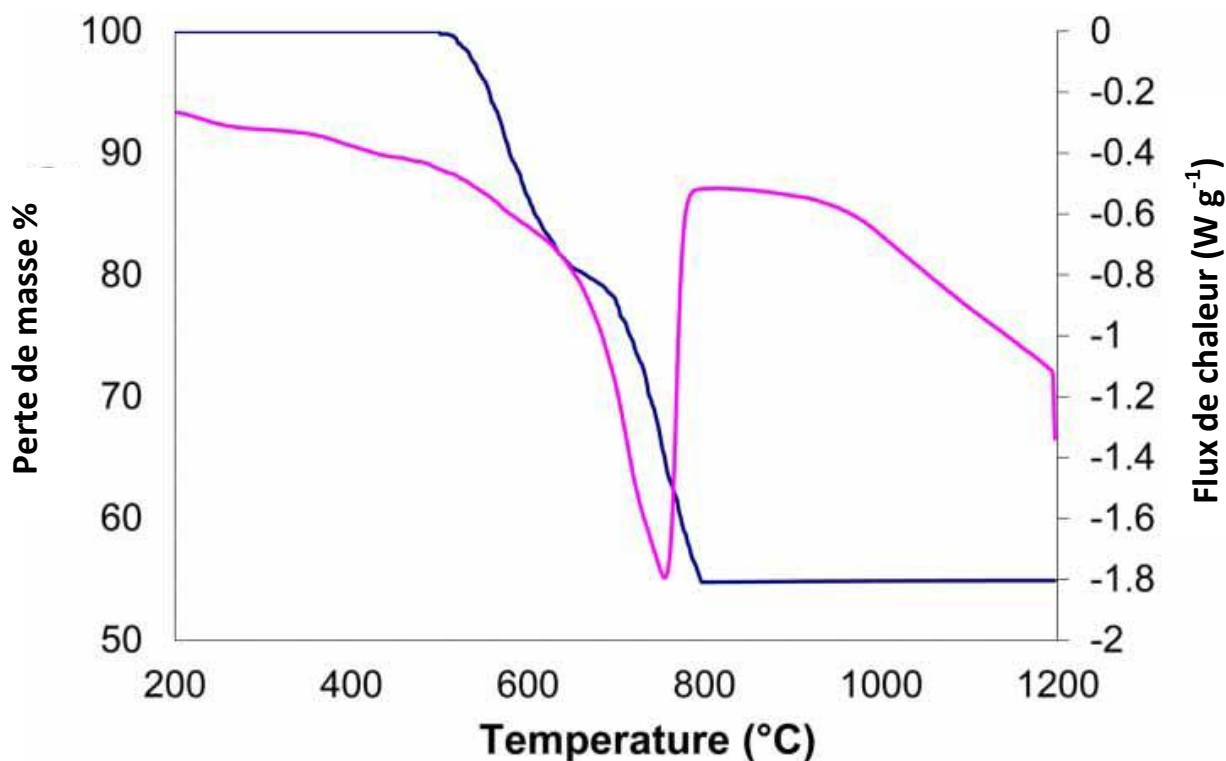
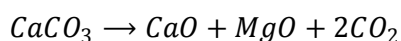


Figure II.2: ATD et ATG de la dolomie de la dolomie Djbel Teiouelet

Dans la région de 25-1000°C, la courbe relative à l'ATD montre un pic endothermique localisé à 755°C. La forme de la courbe révèle que notre dolomie se décompose à partir de 500°C à l'air libre en une seule étape, selon :



Otsuka a montré que la dolomite subit une décomposition en deux étapes si la pression partielle de CO_2 est au-dessus de 100 mmHg. Comme nous avons utilisé un échantillon de 40 mg, la pression partielle de CO_2 pendant la décomposition ne peut être que faible [43]. Rodriguez-Navarro et al ont démontré que le concept de la décomposition partielle qui consiste en la formation de MgO et CaCO_3 n'a pas de mécanisme significatif mais la décomposition directe pour obtenir les oxydes MgO et CaO se déroule en une seule étape [44]. Le pic endothermique centré à 755 °C débute à partir de ca. 500°C et rejoint la ligne de base à ca. 790°C. Cela signifie qu'à partir de 800°C, l'échantillon ne subit aucune décomposition.

La courbe relative à l'ATG montre une perte de masse continue de 500 à 800°C avec un changement de concavité à ca. 700°C. Ce point singulier serait concerné par l'élimination de CO_2 associé à MgCO_3 . Une perte totale de 45,2 % a été observée entre 500 et 800, en accord avec les 46% rapporté par Shahraki et al [45]. A partir des courbes de la TG et la dérivée de

la thermogravimétrie (DTG), Wang et al ont également démontré que la calcination de la dolomite se fait en une seule étape et qu'elle est complète à 800°C, générant deux oxydes ceux de magnésium et de calcium (CaOMgO) [46]. Ces résultats seront vérifiés par la suite à l'aide de la diffraction des rayons X.

Une recherche bibliographique montre que le traitement thermique sous vide ou sous atmosphère inerte, par exemple azotée, conduit à un spectre avec un seule pic [47]. Il est intéressant de savoir sous quelle atmosphère le traitement thermique de la dolomie s'effectue. Cependant, la diffusion du dioxyde de carbone, au sein de l'échantillon, est aussi un paramètre à prendre en considération. La décomposition thermique de la dolomie est, en effet, principalement limitée par le taux d'élimination de gaz pour la majeure partie de l'échantillon. Ce paramètre est appelé l'effet " de profondeur du lit " qui a été décrit dans la littérature, dans le cadre de la cinétique de décomposition de la dolomie [48]. Ce paramètre devient plus important avec l'augmentation de la masse et de la taille des grains. A cet effet, la décomposition thermique de la dolomie ne peut se produire qu'en une seul étape, à l'air libre, quand l'échantillon est suffisamment petit [49].

II.10.2 Influence du traitement thermique sur la composition chimique

Les échantillons traités à 800 et 1000°C ont également subi une analyse chimique par microsonde, en vue d'établir une comparaison avec la dolomie brute. Les résultats sont représentés dans le tableau II.4.

Tableau II.4: Composition chimique de la dolomie brute, D-800 et D-1000

constitutions	SiO ₂	CaO	MgO	Fe ₂ O ₃	P.F
Dolomie brute	0,01	31,18	21,05	0,020	46,50
D-800	0,05	32,15	23,58	0,013	44,20
D-1000	0,096	24,80	20,79	0,025	54,29

D'après le tableau ci-dessus, la composition chimique du solide D-800 est presque identique à celle de la dolomie brute, avec une légère augmentation concernant le pourcentage de CaO et de MgO. Ceci s'explique par le fait que le traitement thermique à 800°C n'influe pas sur le taux des oxydes.

Il existe par ailleurs une variation de la composition chimique de D-1000, par rapport à celle de la dolomie naturelle. La perte au feu est devenue en effet très importante. Ceci est du au départ de pratiquement la totalité de CO₂ contenu dans la dolomie brute.

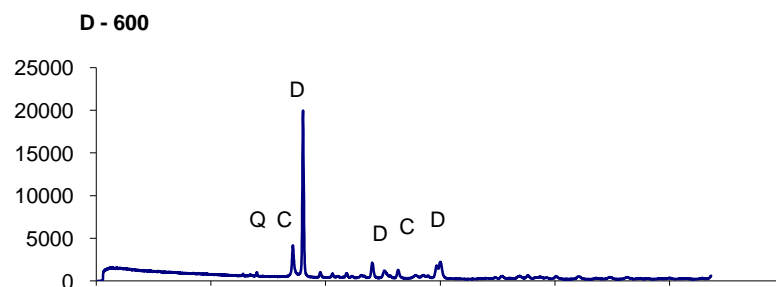
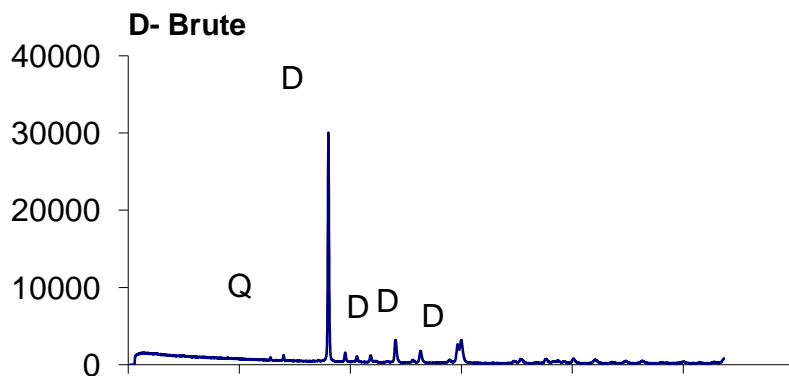
II.10.3 Analyse par diffraction des rayons x

L'échantillon à analyser est exposé aux rayons X provenant de l'anticathode de cobalt qui émet à une longueur d'onde de 1,7889 Å. Chaque échantillon nécessite une durée d'analyse de 25 minutes, le domaine de balayage se situe entre 3 et 120 degrés. Cet intervalle a été choisi afin d'identifier les pics principaux et secondaires.

Les conditions du traitement thermique ainsi qu'une caractérisation par DRX, relatives à la dolomie brute ainsi que celles traitées, sont reportées sur le tableau II.5. Les diffractogrammes sont également représentés sur les figures II.3 et II.4.

Tableau II.5: Conditions du traitement thermique et caractérisation par DRX

Echantillon	Mode de préparation	Espèce minéralogique	Perte de poids %
Dolomie brute	-	Dolomite(D), calcite(C) quartz (Q)	-
D-600	Cuite 2h à 600 °C	Dolomite(D), calcite(C) quartz (Q)	6
D-800	Cuite 2h à 800 °C	MgO, CaO	30
D-900	Cuite 2h à 900 °C	MgO, CaO	47
D-1000	Cuite 2h à 1000 °C	MgO, CaO	48



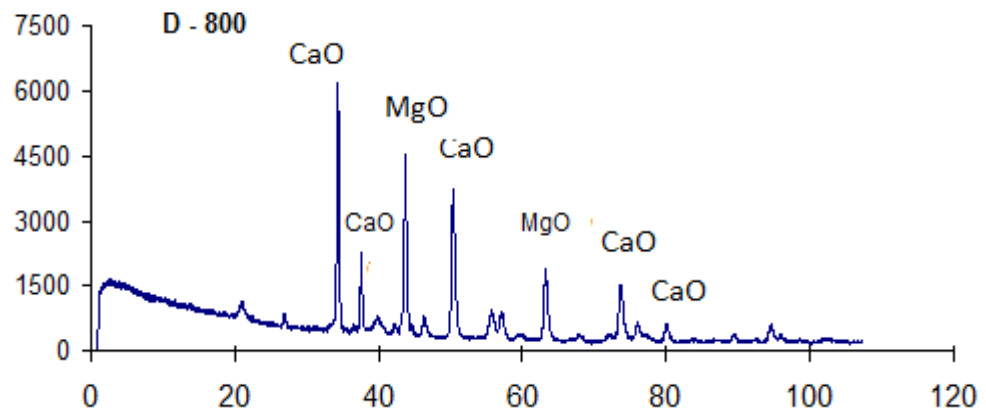
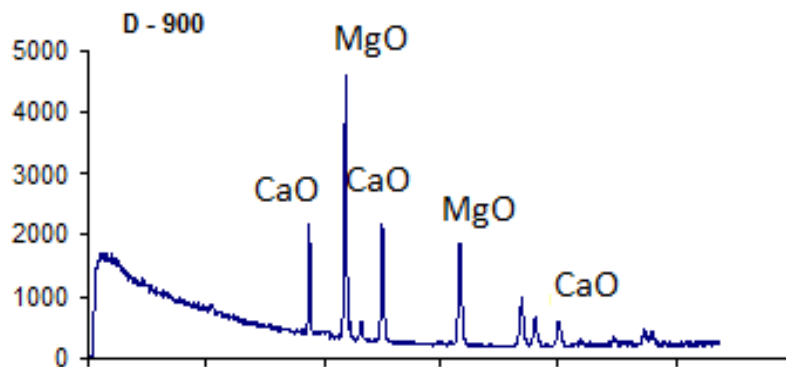


Figure II.3: Diffractogrammes de la dolomite brute, D-600 et D-800



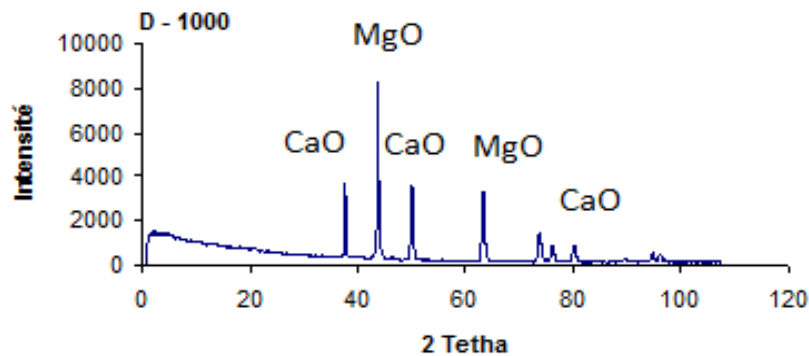


Figure II.4: Diffractogrammes de D-900 et D-1000

L'échantillon traité à 600°C (figure II.3) ne montre aucune modification structurale notable, comparativement à la dolomie brute (D-Brute), à l'exception de l'apparition d'un pic de faible intensité relatif à la calcite. A 800°C, la dolomite se transforme en oxyde de magnésium et de calcium, l'intensité des pics de ce dernier devenant de plus en plus importante. L'échantillon D-900 (figure II.4) contient principalement les oxydes de magnésium et calcium. A 1000°C, la décomposition de la dolomie est totale, l'échantillon ne renferme que les oxydes de magnésium et de calcium dont les pics caractéristiques présentent une intensité maximale. Une recherche bibliographique a montré que le traitement à 1000°C, d'une dolomie provenant de Pologne, a également abouti aux pics caractéristiques de CaO et MgO [38].

La décomposition de la dolomite, que se soit à 800 ou à 900°C, entraîne non seulement un changement dans la composition minéralogique mais également la création de la porosité au sein du minéral. Cette dernière devient de plus en plus importante au fur et à mesure que la température de calcination augmente [47].

II.10.4 Caractérisation morphologique

La caractérisation de la morphologie de la dolomie brute et celles traitées thermiquement, a été faite à l'aide d'un microscope électronique à balayage de type JSM-6360. Les clichés relatifs à la dolomie brute sont représentés sur les figures II.5 (a, b, et c).

Pour les agrandissements 650 et 3700 (figure II.5b et II.5c), les images montrent une surface plane et compacte.

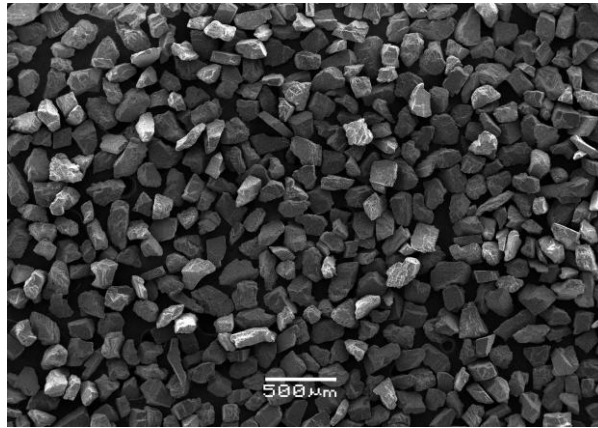


Figure II. 5a : Cliché de la dolomie brute × 30

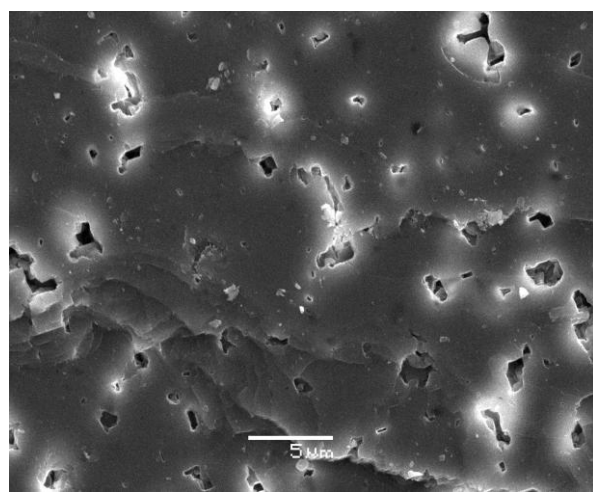
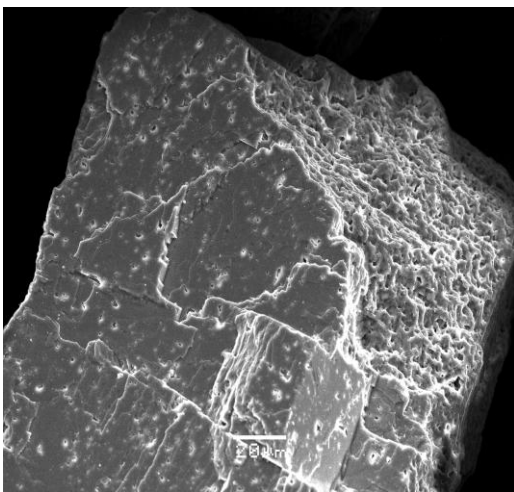


Figure II.5b : Cliché de dolomie brute × 650 **Figure II.5c** : Cliché de dolomie brute × 3700

La figure II.5a montre la présence des points lumineux vraisemblablement dus à l'existence d'inclusion de calcite ou de quartz [38].

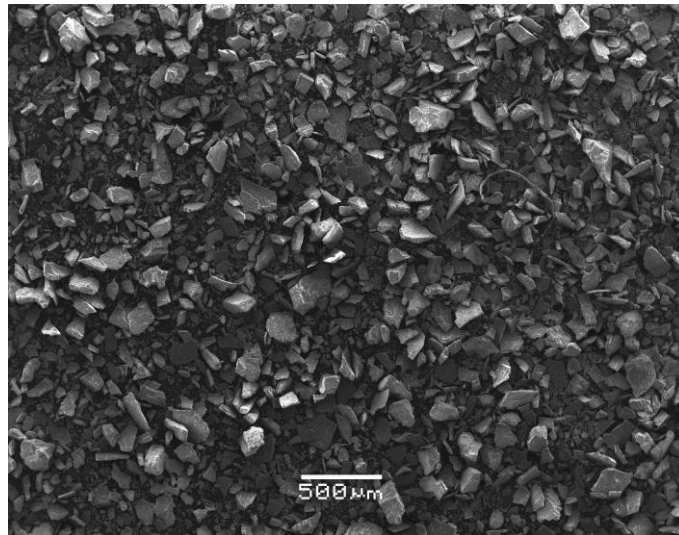


Figure II.6a : Cliché de D-800 × 30

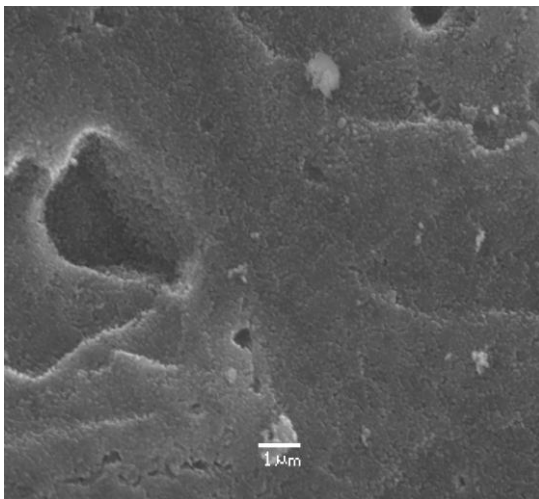


Figure II.6b : Cliché de D-800 × 10000

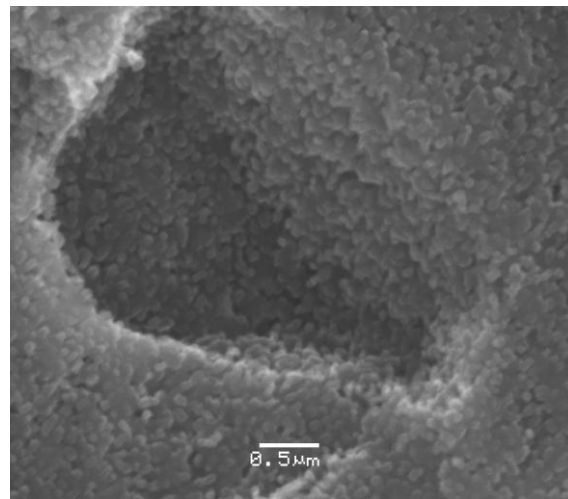


Figure II.6c : Cliché de D-800 × 27000

La figure II.6a représente l'image de l'échantillon traité à 800°C, agrandie 30 fois.

Comparativement à la dolomie brute (figure II.5a), les grains de D-800 se présentent sous une forme réduite, pointue et coupante.

Les figures II.6b et II.6c ont trait à D-800 avec un agrandissement respectif de 10000 et 27000. Elles révèlent un état de surface plus friable et un élargissement de la taille des pores, vraisemblablement causés par le départ de CO₂ associé à MgO.

Le même constat a été fait pour l'échantillon D-1000. Les figures II.7a et II.7b montrent que les grains sont devenus *spongieux* avec existence de cassures provoquant, par la suite, leur

désintégration. La figure II.7c montre que les grains de l'échantillon D-1000 se désintègrent complètement avec obtention d'une multitude de cristallites.

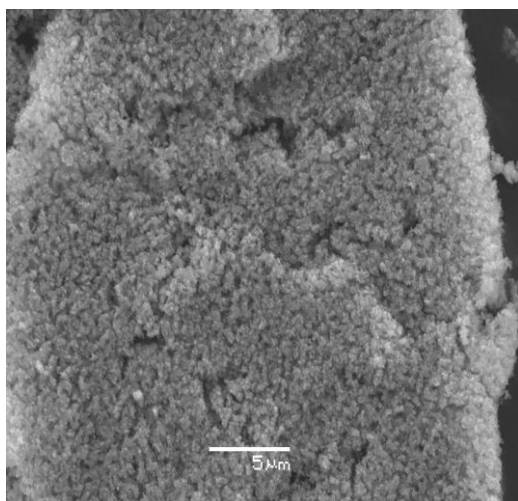


Figure II.7a: Cliché de D-1000 \times 4000

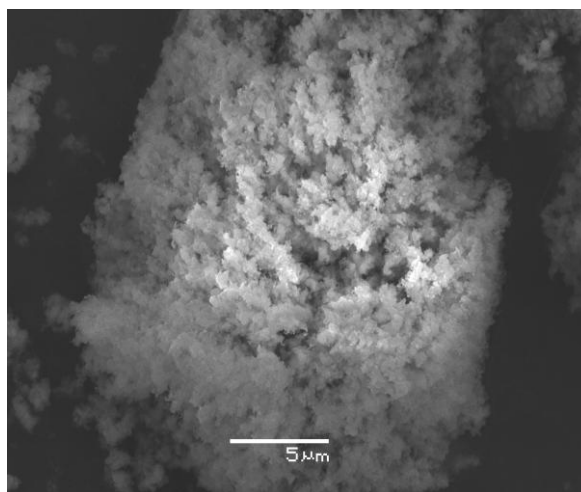


Figure II.7b: Cliché de D-1000 \times 4300

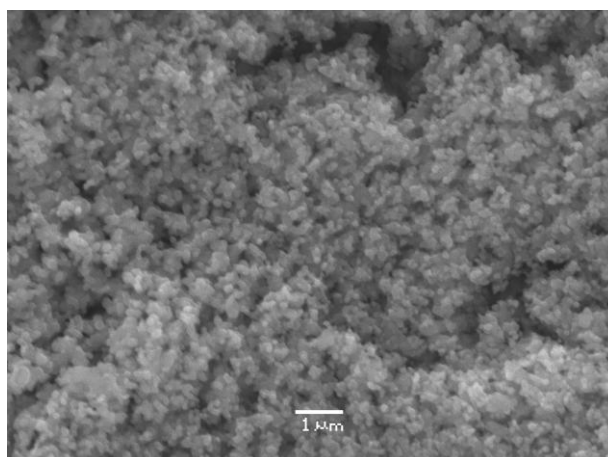


Figure II.7c: Cliché de D-1000 \times 10000

Une analyse, effectuée par microscopie électronique à balayage, sur une autre dolomie traitée également à différentes températures, a abouti aux mêmes résultats que les nôtres [38].

C'est ainsi que les images de D-800 et D-1000 ont mis en évidence la création de nouveaux pores avec élargissement des fentes initialement présentes.

II.11 CARACTERISATION TEXTURALE

II.11.1 Généralités

L'adsorption de gaz s'avère une des méthodes de caractérisation les plus utilisés actuellement et paraît particulièrement adaptée au contrôle des échantillons. L'adsorbat choisi est l'azote qui ne présente aucune difficulté à pénétrer dans la dolomie. L'adsorption d'azote est effectuée à 77 K.

II.11.2 Isothermes d'adsorption d'azote

L'adsorption d'azote a été effectuée à 77 K, à travers l'utilisation de l'appareil de mesure volumétrique ASAP 2010 de la société Micromeritics, Norcross, GA, USA. Les isothermes d'adsorption d'azote par la dolomie brute et traitée à différentes températures : 600 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C, sont représentées en coordonnées Volume adsorbé ($\text{cm}^3/\text{g STP}$) = f (pressions d'équilibre), sur les figures II.8 à II.12.

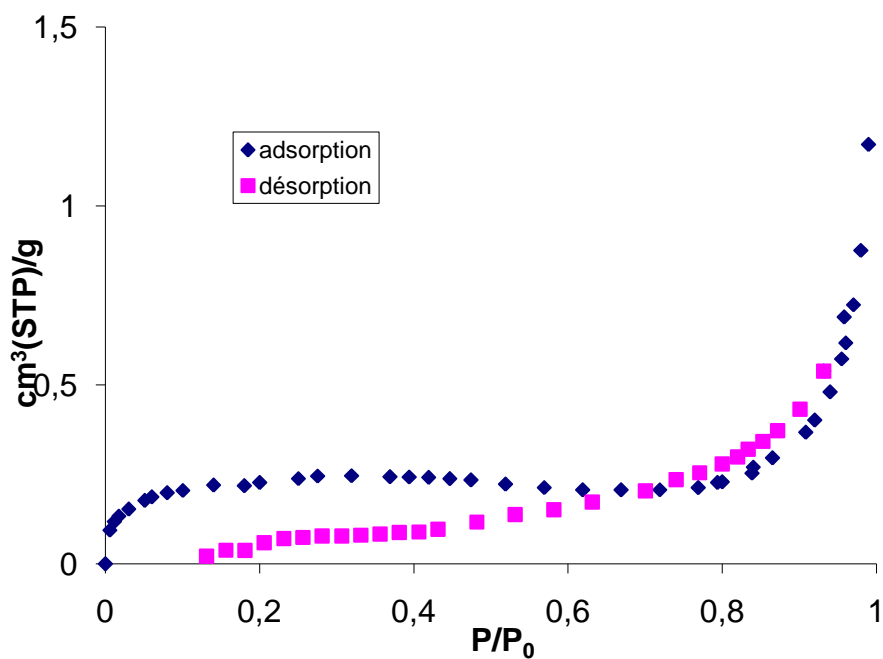


Figure II.8: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par la dolomie brute.

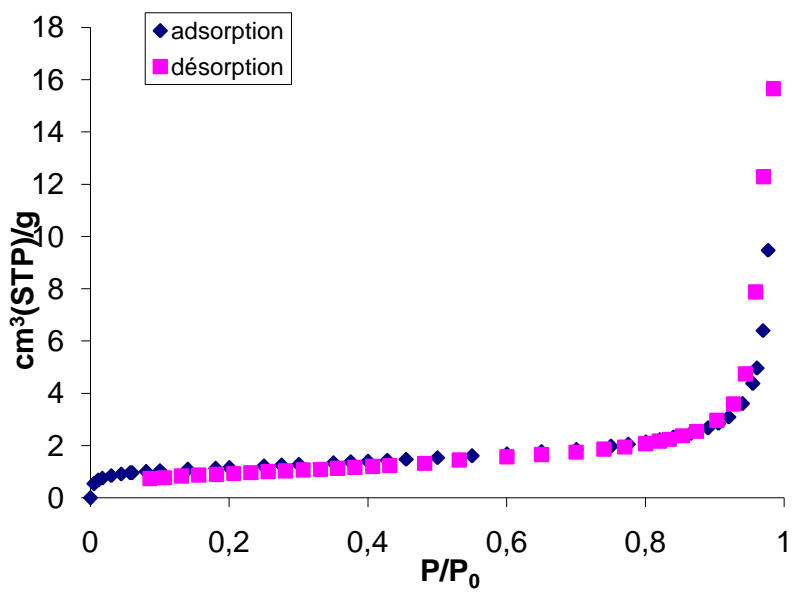


Figure II.9: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par D600.

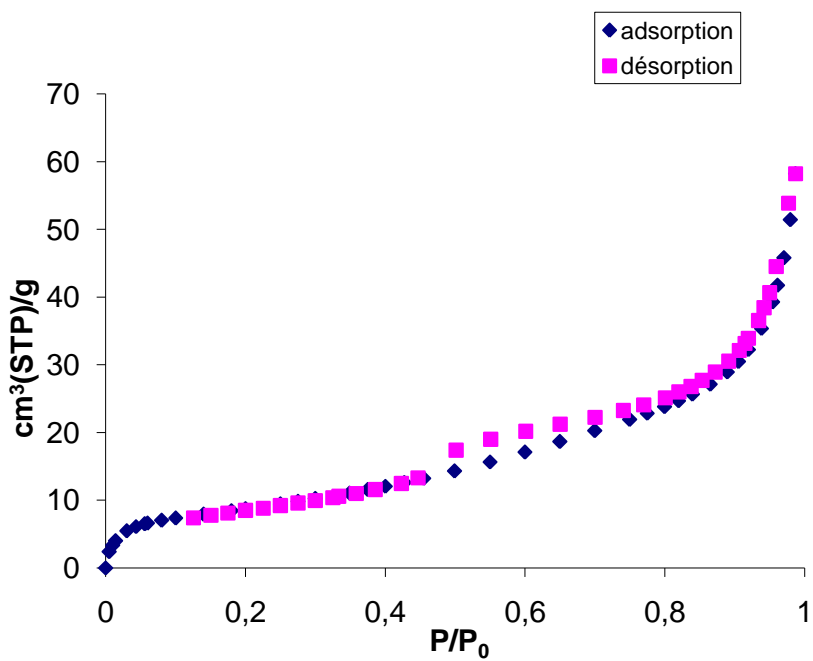


Figure II.10: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par D800.

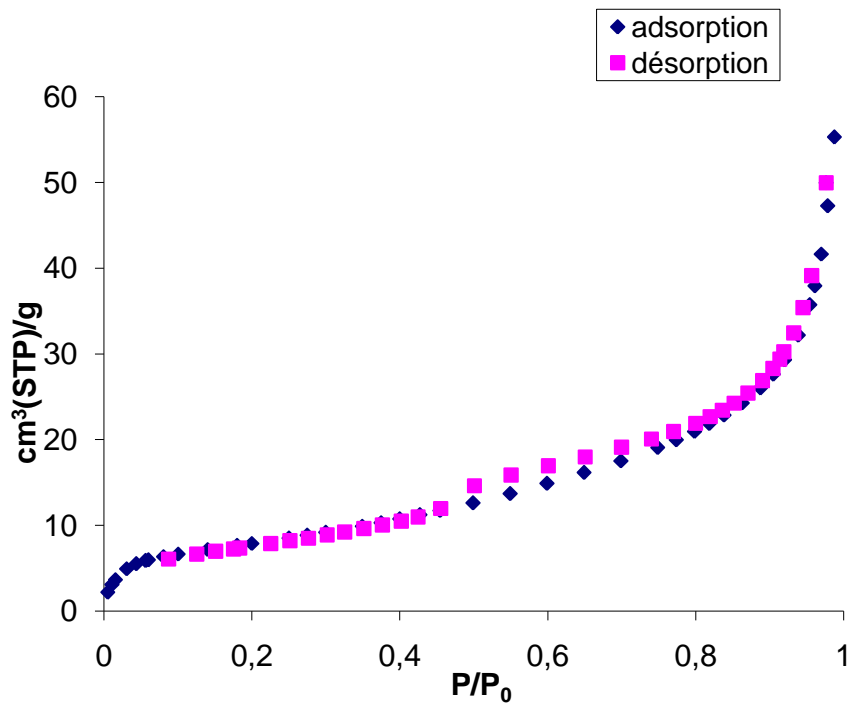


Figure II.11: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par D900.

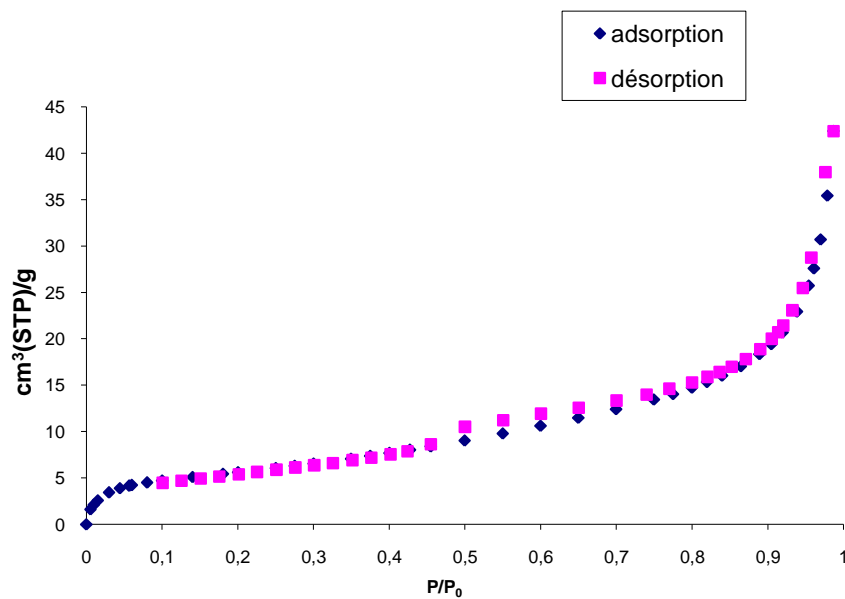


Figure II.12: Isotherme d'adsorption-désorption d'azote par D1000.

Pour les 5 isothermes d'adsorption-désorption, nous remarquons que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption. Les isothermes obtenues sont ainsi de type IV d'après la classification IUPAC. De ce fait les solides dolomitiques présentent une structure mésoporeuse.

Nous avons regroupé les différentes isothermes dans la figure II.13.

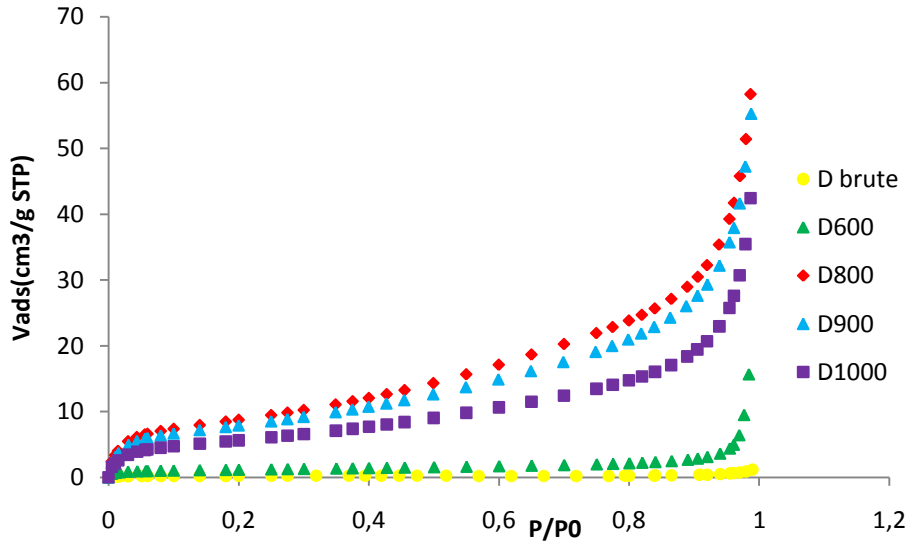


Figure II.13: L'affinité de l'adsorption de la dolomie traitée thermiquement.

Nous remarquons que l'affinité évolue selon la séquence :

D800 > D900 > D1000 > D600 > Dbrute.

La figure III.13 montre que la quantité d'azote adsorbée par la dolomie brute et la dolomie traitée à 600 °C est faible par rapport aux autres échantillons. D800 et D900 mettent ainsi en évidence une capacité d'adsorption plus grande, comparativement à Dbrute et D600. Ceci pourrait être attribué à la décomposition de la dolomie en calcite (CaCO₃) et MgO, suite au départ du dioxyde de carbone associé à la magnésite (MgCO₃), entre 700 °C et 900 °C.

Pour D1000 et au-delà la structure des solides dolomitiques se densifie conduisant ainsi à une diminution de la capacité d'adsorption d'azote.

II.11.3 Aire spécifique

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbat-adsorbant). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète. L'aire spécifique est déterminée par la formule suivante :

$$SU = 0,269.Vm.S \quad (II.7)$$

avec :

SU: aire spécifique (m²/g)

Vm: volume de la monocouche (cm³ TPN/g)

S: la surface occupée par une molécule (Å²)

La molécule d'azote occupe, à 77 K, une surface de 16,2 Å².

Selon le modèle de Brunauer Emmet et Teller (B.E.T)

Brunauer Emmet et Teller développèrent l'équation suivante :

$$\frac{P}{V(P_s - P)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{(C-1) \cdot P}{V_m \cdot C \cdot P_s} \quad (\text{II.8})$$

où :

V : quantité d'adsorbat fixée à la pression P exprimée en cm³ TPN par gramme

P_s : pression de vapeur saturée du gaz

V_m : capacité de la monocouche

C : constante liée aux énergies d'adsorption sur la première couche E₁ et de liquéfaction E_L :

$$C = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.9})$$

L'équation (II.5) représente l'isotherme d'adsorption qui présente le plus souvent une partie linéaire, pour des pressions relatives, P/P_s, comprises entre 0,05 et 0,30. L'aire spécifique des différents échantillons est calculée à l'aide de l'équation proposée par Brunauer Emmet et Teller (B.E.T). On applique cette formule en traçant P/V(P_s-P) en fonction de P/P_s. On obtient une droite dont la pente est désignée par A et l'intersection de cette droite avec l'axe des ordonnées, par B.

L'aire spécifique est obtenue par la formule ci dessous:

$$SU = \frac{0,2687 \cdot S}{(A + B)} \quad (\text{II.10})$$

Tableau II.6: Aire spécifique selon la méthode de B.E.T

Echantillon	SU (B.E.T) (m ² /g)	Coefficient de détermination	Equation des isothermes
Dolomie brute	0,79	R ² = 0,998	y=5,526x+0,001
D600	3,99	R ² = 0,999	y=1,088x+0,000
D800	31,89	R ² = 1	y=0,134x+0,001
D900	28,69	R ² = 1	y=0,149x+0,001
D1000	20,50	R ² = 1	y=0,209x+0,002

Les résultats obtenus montrent que la dolomie brute présente la plus faible valeur de l'aire spécifique, tandis que D800 manifeste la plus grande affinité vis à vis d'azote. La dolomie brute a une surface spécifique de 0,79 m²/g et, après traitement à 800°C, augmente jusqu'à 31.89 m²/g, soit un rapport d'environ 40.

La dolomie de Djbel Teiouelet possède une surface spécifique moyennement élevée par rapport à celles existantes dans différentes régions du monde. A titre d'exemple, on a relevé les valeurs de 0,14 m²/g, pour une dolomie originaire d'Erzurum (Turquie) [50], 0,693 m²/g pour celle provenant de Kosice Bankov (Slovaquie) [51] et 2,8 m²/g pour un gisement situé en Aude (France) [52]. Les valeurs susmentionnées sont relatives à la méthode B.E.T.

Les valeurs relativement faibles des dolomies brute et traitée à 600°C, s'expliquent par l'existence d'une seule phase, la dolomite, sans modification de la composition entre la température ambiante et environ 700 °C. à 800 °C, il y a une forte augmentation de la surface, suite à la décomposition de la dolomite en deux phases : CaCO₃ et MgO, avec départ de CO₂. La diminution de la surface spécifique pour le solide D-1000 s'explique par la densification de la structure.

II.12 CONCLUSION

La dolomie est constituée essentiellement de MgO et CaO, avec présence d'une quantité négligeable d'impuretés ne dépassant pas 1%. L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la dolomie brute ainsi que celle traitée à 600°C, nommée D-600, sont constituées essentiellement du minéral dolomite. A 800°C, la dolomite se décompose en oxyde de

magnésium et de calcium. A partir de 900°C, l'intensité, des pics caractéristiques de CaO et de MgO, augmente pour atteindre son maximum à 1000°C.

Les images obtenues à partir de la microscopie électronique à balayage montrent que la dolomie brute a une surface plane, peu poreuse et lisse. Cette surface devient moins compacte et beaucoup plus aérée avec développement d'une porosité au fur et à mesure que la température de traitement augmente. C'est ainsi que D-1000 présente une morphologie complètement différente du matériau de départ, suite à l'obtention d'une texture composée d'une multitude de cristallites.

Les isothermes d'adsorption d'azote, à 77 K, montrent que D-brute et D-600 présentent les plus faibles valeurs de volume adsorbé. Les quantités fixées augmentent en fonction de la température. D-800 manifeste ainsi la plus grande capacité d'adsorption, par rapport aux autres solides dolomitiques. Pour D1000 et au-delà la structure des solides dolomitiques se densifie conduisant ainsi à une diminution de la capacité d'adsorption d'azote.

Les résultats trouvés à travers l'aire spécifique, mettent en évidence la séquence suivante:

D-800 > D-900 > D-1000 >> D-600 > D-brute.

Les valeurs relativement faibles des dolomies brute et traitée à 600°C, s'expliquent par l'existence d'une seule phase, la dolomite, sans modification de la composition entre la température ambiante et environ 700 °C. A partir de 750 °C, il y a une forte augmentation de la capacité d'adsorption, jusqu'à 900 °C, suite à la décomposition de la dolomite en deux phases : CaCO₃ et MgO, avec départ de CO₂. La capacité de fixation maximale obtenue pour le solide D-800 est due à la libération de CO₂, associé à la calcite, aboutissant ainsi à une structure de type Ca + Mg. Le départ consécutif de CO₂ associé à MgCO₃ et CaCO₃, libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention. Les solides dolomitiques présentent une mésoporosité appréciable, par rapport à la microporosité. L'adsorption d'azote s'effectue en bonne partie sur la surface interne des mésopores.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] G. Aliprandi, *Matériaux réfractaires et céramiques techniques*, Septima, Paris, (1984).
- [2] H. Blatt, W.H. Freeman, *Sedimentary Petrology*, New York, (1992) 514.
- [3] C.J.R. Braithwaite, *Earth Sci.* 82 (2) (1991) 99.
- [4] A.V. Carozzi, *Sedimentary Petrography*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1993) 263.
- [5] P.W. Choquette, R.P. Steinen, J.B., Ethington, R.L. Eds, *Concepts and Models of Dolomitization*, Spec. Publ.-SEPM 28 (1980) 168.
- [6] I.J. Fairchild, *Sedimentology* 30 (1983) 579.
- [7] R.L. Gawthorpe, *Sedimentology* 34 (1987) 533.
- [8] C.M. Sperber, B.H. Wilkinson, D.R. Peacor, *J. Geol.* 92 (1984) 609.
- [9] The American Ceramic Society, *Bulletin* juin (1996).
- [10] G.Sedmale, I. Sperberga, U. Sedmalis, Z. Valancius, *Formation of high temperature crystalline phases in ceramic from illite clay and dolomite*, *J. Eur. Ceram. Soc.* 26,(2006) 3351–3355.
- [11] R. Sugranez, J.I. Alvarez, M. Cruz-Yusta, I. Marmol, J. Morales, L. Sanchez, *Controlling microstructure in cement based mortars by adjusting the particle size distribution of the raw materials*, *Constr. Build. Mater.* 41, (2013) 139–145.
- [12] O. Ilgen, *Dolomite as a heterogeneous catalyst for transesterification of canola oil*, *Fuel Process. Technol.* 92, (2011) 452–455.
- [13] C. Ngamcharussrivichai, P. Nunthasanti, S. Tanachai, K. Bunyakiat, *Biodiesel production through transesterification over natural calciums*, *Fuel Process. Technol.* 91, (2010) 1409–1415.
- [14] R. Wang, H. Li, F. Chang, J.F. Luo, M.A. Hanna, D.Y. Tan, D.Y. Hu, Y.P. Zhang, B.A. Song, S. Yang, *A facile, low-cost route for the preparation of calcined porous calcite and dolomite and their application as heterogeneous catalysts in biodiesel production*, *Catal. Sci. Technol.* 3, (2013) 2244–2251.
- [15] K. Wilson, C. Hardacre, A.F. Lee, J.M. Montero, L. Shellard, *The application of calcined dolomitic rock as a solid base catalyst in triglyceride transesterification for biodiesel synthesis*, *Green Chem.* 10, (2008) 654–659.
- [16] B. Yoosuk, P. Udomsap, B. Puttasawat, *Hydration–dehydration technique for property and activity improvement of calcined natural dolomite in heterogeneous biodiesel production: Structural transformation aspect*, *Appl. Catal. A-Gen.* 395, (2011) 87–94.

- [17] Niu. Sheng-Li, Huo. Meng-Jia, Lu. Chun-Mei, Liu. Meng-Qi, Li. Hui, An investigation on the catalytic capacity of dolomite in transesterification and the calculation of kinetic parameters, *Bioresource Technology* 158 (2014) 74–80
- [18] Chawalit Ngamcharussrivichai, Wipawee Wiwatnimit, Sarinyarak Wangnoi, Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 276 (2007) 24–33
- [19] Oguzhan Ilgen , Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol, *Fuel Processing Technology* 95 (2012) 62–66
- [20] K.J. Hsu, *Sediment*, 9b (1967) 169.
- [21] L.A. Hardie, *J. Sediment. Petrol*, 57 (1) (1987) 166.
- [22] P. K. Weyl, *J. Sediment. Petrol*, 30 (1960) 85.
- [23] M. Ferrario, R.M. Lyndenbell, Mc. Donald, I.R. Stru. *Journal of Physics. Condensed Matter*, 6 (1994)1345.
- [24] P.K. Weyl, *J. Sediment.Petrol*, 30 (1960) 85.
- [25] R.M. Mcintosh, J.H. Sharp, F.W. Wilburn, *Thermochim. Acta* 165 (1990) 281.
- [26] R. Otsuka, *Thermochim. Acta* 100 (1986) 69.
- [27] E. Stefaniak, R. Bilinski, P. Dobrowolski, J. Staszczuk, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. And Eng. Aspects* 208 (2002) 337.
- [28] R. Boynton, *Chemistry and Technology of Lime and Limestone*, Interscience Publishers, New York, London, (1966) 132.
- [29] M. Pawlik, J. S. Laskowski, A. Ansari, *J. Colloid Interface Sci.* 260 (2003) 251.
- [30] P. M. Lmkovic, F. E. Milioli, J. D. Paglinso, *Thermochem. Acta* 447 (2006) 161.
- [31] K. Malaga-Starzec, I. Panas, O. Lindqvist, *Applied surface Science*, 222 (2004) 82.
- [32] C. Solisio, A. Lodi, A. Converti, M. Del Borghi, *Water Res.* 36 (2002) 899.
- [33] G. M. Walker, J. A. Hanna, S. J. Allen, *Water Res.* 36 (2005) 2422.
- [34] A. Altin, M. Degirmenci, *Science Total Environment*, 337 (2005) 1.
- [35] K. Johnsen, H. J. Ryn, J. R. Grace, C. J. Lim, *Chem. Engin. Sci.* 61 (2006) 1195.
- [36] T. J. Wang, J. Chang, C. Z. Wu, Y. Fu, Y. Chen, *Biomass Bioenergy* 28 (2005) 508.
- [37] L. A. Diaz, R. Torrecillas, A. H. Dehasa, P. Pena, S. Deaza, *J. Eur. Ceramic. Soci.* 25 (2005) 1499.
- [38] E. Stefaniak, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, *Adsorp. Sci. Technol.* 18 (2000) 107.
- [39] E. Stefaniak, B. Bilinski, P. Staszczuk, *Adsorp. Sci. Technol.* 17 (1999) 85.
- [40] S. Karaca, A.Gürses, E. Ejder, M. Açıkyıldız, *J. Colloid Interface Sci.* 277 (2004) 257.

- [41] C.J. Keatch, D. Dollimore, *An Introduction to Thermogravimetry*, Heyden et Son LTD, London/New York, (1975).
- [42] R. Otsuka, *Thermochim. Acta* 100 (1986) 69.
- [43] R. Otsuka, Recent studies on the decomposition of the dolomite group by thermal analysis. *Thermochim Acta* 100 (1986) 183–189.
- [44] C. Rodriguez-Navarro, K. Kudlacz, E. Ruiz-Agudo, The mechanism of thermal decomposition of dolomite: new insights from 2D-XRD and TEM analyses. *Am. Mineral.* 97 (2012) 38–51.
- [45] B. K Shahraki, B. Mehrabi, R. Dabiri, Thermal behaviour of Zefreh dolomite mine (central Iran). *J. Mining and Metallur.* 45, 35–44.
- [46] Wang, K., Yin, Z., Zhao, P., Han, D., Hu, X. & Zhang, G. Effect of chemical and physical treatments on the properties of a dolomite used in Ca looping. *Energy Fuels.* 29 (2015) 4428–4435.
- [47] C. Jouenne, *Traité de céramiques et matériaux minéraux*, Ed. Septima, Paris, (1984) 251.
- [48] W.R. Bandi, G. Krapf, *Thermochim. Acta* 14 (1976) 221.
- [49] F.W. Wilburn, J. H. Sharp, *J. Thermal Anal.* 40 (1993) 133.
- [50] J. Skvarla, S. Kemet, *Colloids Surfaces A. Physicochem. Eng. Aspects.*, 111 (1996) 153.
- [51] O. Pokrovsky, J. Schott, F. Thomas, *Geochim. Cosmochim. Acta.*, 63 (1999) 3133.
- [52] S.J. Gregg, K.S.W. Sing, *Adsorption, Surface Area and Porosity*, Academic Press, London, (1982).

CHAPITRE III

RECUPERATION DE DERIVEES PHENOLIQUES

III.1 INTRODUCTION	70
III.2 RECUPERATION DU CATECHOL	70
III.2.1 Conditions opératoires	70
III.2.2 Obtention de la courbe d'étalonnage	72
III.2.3 Influence des conditions opératoires	72
III.2.3.1 Effet du ratio solide/solution	72
III.2.3.2 Effet du pH	73
III.2.4 Cinétique d'adsorption	74
III.2.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre	76
III.2.4.2 Modèle de pseudo-second ordre	77
III.2.4.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	79
III.2.4.4 Modèle de diffusion de Boyd	82
III.2.5 Isotherme d'adsorption	83
III.2.6 Affinité d'adsorption	85
III.2.7 Description des isothermes	86
III.2.7.1 Généralités	86
III.2.7.2 Isotherme de Langmuir	86
III.2.7.3 Isotherme de Freundlich	90
III.2.7.4 Modèle de Redlich-Peterson	91
III.2.8 Grandeurs thermodynamiques	95
III.2.9 Analyse de FTIR	97
III.2.10 Mécanisme d'adsorption	99

III.3 RECUPERATION DE L'HYDROQUINONE, RESORCINOL ET DE PHENOL	100
III.3.1 Hydroquinone	100
III.3.1.1 Obtention de la courbe d'étalonnage	100
III.3.1.2 Cinétique d'adsorption	101
III. 3.1.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre	102
III. 3.1.2.2 Modèle de pseudo-second ordre	103
III. 3.1.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	104
III. 3.1.2.4 Modèle de diffusion de Boyd	105
III. 3.1.3 Isothermes d'adsorption	105
III. 3.1.4 description des isothermes	106
III.3.1.5 Modèle de Redlich-Peterson	107
III.3.1.6 Grandeurs thermodynamiques	109
III.3.2 Résorcinol	111
III.3.2.1 Obtention de la courbe d'étalonnage	111
III.3.2.2 Cinétique d'adsorption	111
III.3.2.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre	112
III.3.2.2.2 Modèle de pseudo-second ordre	113
III.3.2.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	114
III. 3.2.2.4 Modèle de diffusion de Boyd	115
III.3.2.3 Isothermes d'adsorption	116
III. 3.2.4 description des isothermes	116
III.3.2.5 Modèle de Redlich-Peterson	117
III.3.2.6 Grandeurs thermodynamiques	118
III.3.3 Phénol	120
III.3.3.1 Obtention de la courbe d'étalonnage	120

III.3.3.2 Cinétique d'adsorption	121
III.3.3.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre	121
III.3.3.2.2 Modèle de pseudo-second ordre	122
III.3.3.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire	123
III. 3.3.2.4 Modèle de diffusion de Boyd	124
III.3.3.3 Isothermes d'adsorption	125
III. 3.3.4 description des isothermes	126
III.3.3.5 Modèle de Redlich-Peterson	127
III.3.3.6 Grandeurs thermodynamiques	128
III.4 ETUDE COMPARATIVE	130
III.4.1 Etude cinétique	130
III.4.2 Isotherme d'adsorption	132
III.4.3 Effet de la température	134
III.4.4 Comparaison avec d'autres adsorbants	135
III.5 CONCLUSION	137
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	139

CHAPITRE III

RECUPERATION DE DERIVES PHENOLIQUES PAR UNE DOLOMIE MODIFIEE

III.1 INTRODUCTION

Le but de cette étude est d'examiner la possibilité d'utiliser la dolomie, en vue de récupérer les dérivés phénoliques à partir de phase aqueuse. Différents paramètres sont considérés tels que le pH de la solution, le ratio solide/solution, la concentration et la température. Le travail entrepris consiste en une étude cinétique, une modélisation des isothermes d'adsorption ainsi qu'une étude thermodynamique.

III.2 RECUPERATION DU CATECHOL

III.2.1 Conditions opératoires

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostaté, 80 mg de matériau sont mélangés avec 20 mL de solution du catéchol à pH = 7 et à la concentration désirée. La fluctuation de températures dans le bain est $\pm 0,5$ K. L'équilibre est atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité du catéchol adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, à 275 nm. La même longueur d'onde a été trouvée par d'autres auteurs [1,2].

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, du ratio solide/solution et du temps de contact. Le tableau III.1 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \times \frac{V}{M} \quad (\text{III.1})$$

Où C_i : Concentration initiale du catéchol (mg/L)

C_e : Concentration du catéchol à l'équilibre (mg/L)

V: Volume de la solution (L)

M: Quantité d'adsorbant (g)

Pour l'étude cinétique, Q_e et C_e ont été remplacés par Q_t et C_t , respectivement, avec:

Q_t : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g)

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

C_t : Concentration à l'instant t (mg/L)

Tableau III.1: conditions opératoires considérées

1 / Ratio solide/solution				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	60	1 2 3 4 5	7	25
2 / pH				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	60	4	3 5 7 9 11	25
3 / Cinétique				
Temps de contact (min)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
1 3 5 10 20 40 60 120 240	200	4	7	25
4 / Isothermes d'adsorption				
Temps de contact (h)	Concentration de l'adsorbat (mg/L)	Concentration de l'adsorbant (g/L)	pH de la solution	Température (°C)
2	20 60 100 150 200 400 600	4	7	25 40 55
Les adsorbants sont :				
Dolomie non traitée thermiquement (D- brute),				
Dolomie traitée thermiquement à 600, 800, 900 et 1000 : D-600, D-800, D-900 et D-1000.				

III.2.2 Obtention de la courbe d'étalonnage

Le catéchol a été dosé à la longueur d'onde de 275 nm, qui a été déterminée suite à un balayage de longueur d'onde entre 200 et 400 nm. Les solutions étalons considérées sont: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 et 100 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.1.

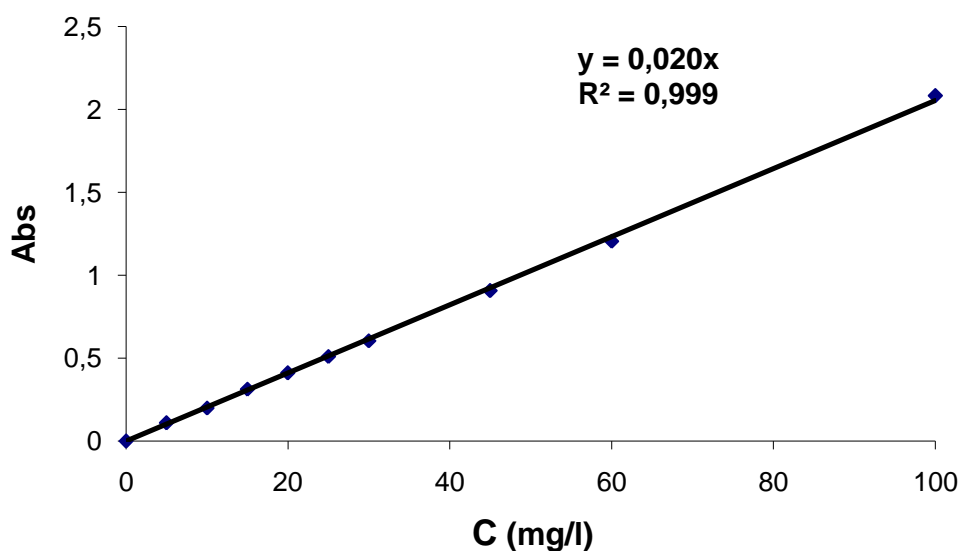


Figure III.1: Courbe d'étalonnage du catéchol

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 100 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9994.

III.2.3 Influence des conditions opératoires

III.2.3.1 Effet du ratio solide/solution

Parmi les facteurs qui influent sur les propriétés de l'adsorption, la dose de la dolomie est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût de la dolomie par unité de solution traitée.

L'influence du ratio solide/solution sur la capacité de récupération est illustrée sur la figure III.2.

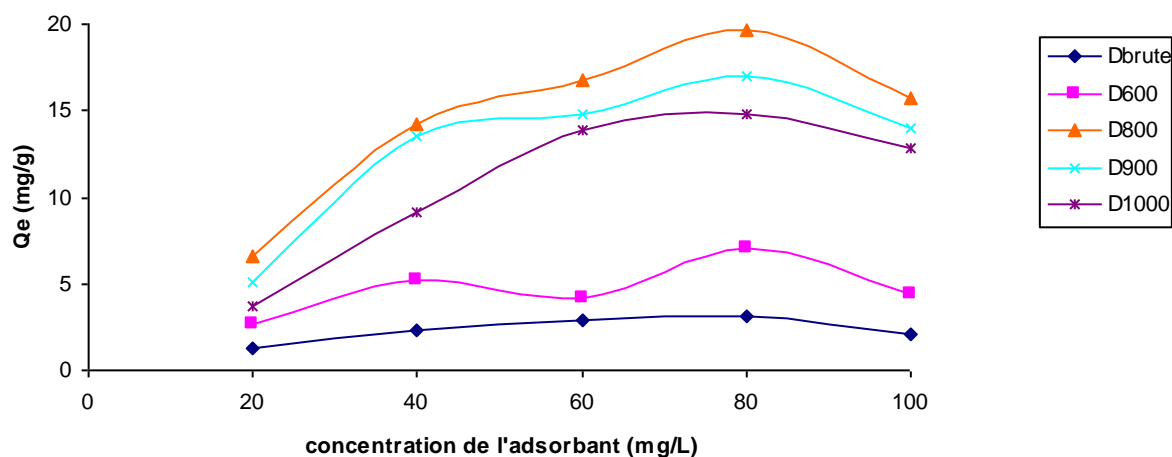


Figure III.2: Effet du ratio solide/solution sur l'adsorption du catéchol

Les résultats illustrés dans la figure III.2 montrent clairement que la quantité adsorbée à l'équilibre dépend de la nature et de la quantité de l'adsorbant. En effet, cette dernière augmente au fur et à mesure que le ratio augmente. Le maximum est obtenu pour un ratio de 4 g/L. Au delà de cette valeur la quantité adsorbée diminue. La même évolution a été observée par Salameh et al, lors de l'adsorption de l'arsenic par une dolomie [3]. Pour la suite des travaux, on considèrera un ratio de 4 g/L . A titre de comparaison, l'adsorption du catéchol sur charbon actif a nécessité 10 g/L de ce matériau[4].

III.2.3.2 Effet du pH

Le pH de la solution est un facteur qui permet le contrôle de processus d'adsorption [5,6]. La figure III.3 montre l'évolution de la quantité adsorbée à l'équilibre par chaque matériau en fonction du pH de la solution.

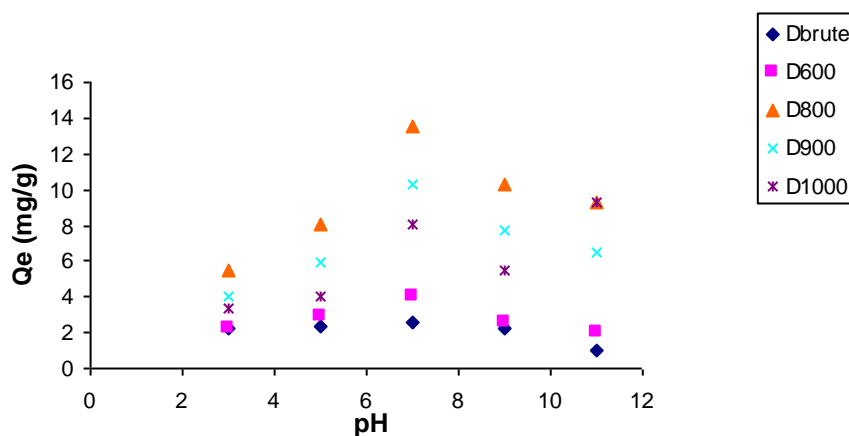


Figure III.3: Effet du pH sur l'adsorption du catéchol par les différents solides dolomitiques

La capacité de rétention est nettement favorisée par l'augmentation du pH, pour l'ensemble des échantillons.

Pour D-800, elle croît de 5,5 à 13,5 mg/g, entre 3 et 7. Au-delà de 7, la quantité adsorbée diminue légèrement. Pour la suite de l'expérimentation, nous avons ajusté le pH des solutions à 7. Blanco et al. ont également abouti à une telle évolution, dans le cas de la fixation du catéchol sur charbon actif [7]. Dans cette étude, les pH choisis étaient 7,9 et 11. Le même résultat a été obtenu par Qiu et al, dans le cas de la fixation du catéchol par un matériau composite: le palier débutant toutefois à partir de 6 [2].

Dans un travail précédent [8], le point isoélectrique, IEP, de la dolomie Djbel Teiouelet a été estimé à 6,8. De ce fait, la surface de ce matériau se charge positivement à $\text{pH} < 6,8$ et négativement à $\text{pH} > 6,8$. L'adsorption du catéchol, étant dorénavant réalisée à $\text{pH}=7$. Un pH où le catéchol est sous forme moléculaire étant donné que son pK_a est compris entre 9,3 et 13. En d'autres termes, le processus d'adsorption ne s'expliquerait par des considérations électrostatiques.

III.2.4 Cinétiques d'adsorption

La cinétique d'adsorption, exprimée en termes de taux de rétention de soluté en fonction du temps de contact, est l'une des plus importantes caractéristiques définissant l'efficacité d'une adsorption [9]. La célérité avec laquelle l'équilibre thermodynamique est atteint est fonction de la vitesse de diffusion de l'adsorbat et de l'interaction adsorbat-adsorbant [10].

La figure III.4 représente la cinétique d'adsorption du catéchol sur la dolomie brute, D-600, D-800, D-900 et D-1000.

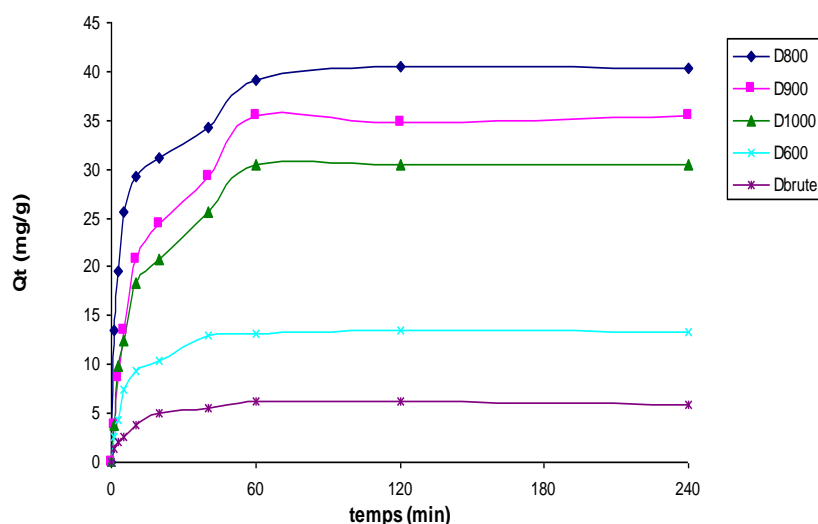


Figure III.4 : Cinétique d'adsorption du catéchol par la dolomie brute et modifiée

Les résultats obtenus montrent que le catéchol s'adsorbe sur les différents adsorbants avec la même cinétique en trois phases ; une rapide (10 min) au cours de laquelle plus de 60% de la capacité d'adsorption est atteinte pour l'ensemble des échantillons.

Au cours de la deuxième phase, la cinétique se trouve ralentie à cause d'une diffusion lente du catéchol dans les pores des adsorbants. Le dernier type de diffusion intervient au-delà d'une heure de contact et se poursuit même après quatre heures.

De nombreux travaux, concernant la fixation du catéchol par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours très rapide lors des premières minutes [4].

Pehlivan et al. ont montré que l'adsorption des ions Cu^{2+} et Pb^{2+} par une dolomie a nécessité 4 heures pour atteindre l'équilibre alors que la cinétique d'adsorption est restée constante à partir de 2 heures [11].

Ainsi, 2 heures suffisent pour avoir un taux d'adsorption élevé, contrairement à la fixation, sur charbon actif, du même polluant qui a nécessité 18 heures [1].

Nous remarquons que le catéchol s'adsorbe selon l'ordre :

$$\text{D-800} > \text{D-900} > \text{D-1000} > \text{D-600} > \text{D-brute}$$

Le meilleur échantillon est le solide D-800 avec une quantité adsorbée égale à 40 mg/g.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, plusieurs modèles cinétiques sont mis à contribution.

III.2.4.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'équation de pseudo-premier ordre ou équation cinétique de Lagergren [12] est basée sur la supposition que le taux de rétention d'un soluté, au cours du temps, est proportionnel à la différence entre la quantité adsorbée à l'équilibre et celle adsorbée à un instant t, soit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1(Q_e - Q_t) \tag{III.2}$$

où $Q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation III.2 peut être intégrée comme suit:

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \left(\frac{K_1 \cdot t}{2,303}\right) \tag{III.3}$$

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g)

k_1 : Constante de vitesse de pseudo-premier ordre (min^{-1})

t : Temps de contact (min)

Si la cinétique d'adsorption suit le modèle de pseudo-premier ordre, le tracé de $\log(Q_e - Q_t)$ en fonction du temps est une droite de pente $-k_1/2,303$. L'application du modèle est illustrée sur la figure III.5.

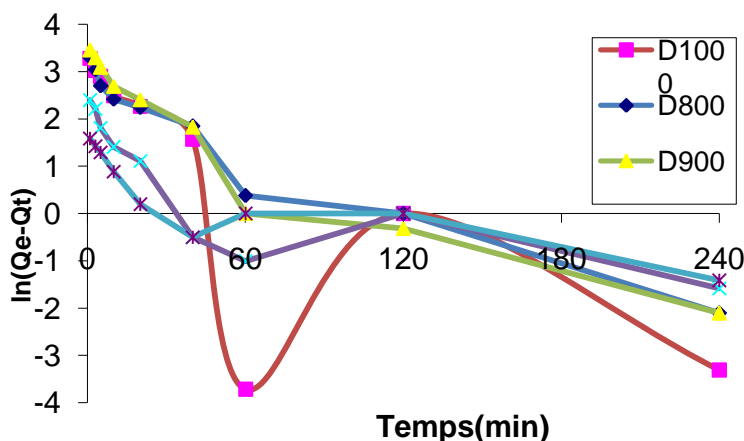


Figure III.5 : Application du modèle de pseudo premier ordre à l'adsorption du catéchol par la dolomie brute et modifiée

Nous constatons que ce modèle n'est pas en bonne adéquation avec nos résultats (figure III.5), car au lieu de droites nous obtenons des courbes. Les paramètres de linéarisation sont regroupés dans le tableau III.2.

Tableau III.2: Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre

Adsorbant	Modèle de pseudo-premier ordre			
	Q _{exp} (mg/g)	Q _{ecal} (mg/g)	K ₁ (min ⁻¹)	R ²
D	6,20	2,63	0,011	0,698
D-600	13,50	4,29	0,015	0,6227
D-800	40,51	15,32	0,022	0,9297
D-900	35,52	17,8	0,023	0,8868
D-1000	30,46	11,20	0,027	0,5996

Une différence considérable existe entre les quantités adsorbées expérimentales, Q_{exp}, et calculées, Q_{ecal}. Les valeurs du coefficient de détermination (R² faible) confirment également la non validité de ce modèle.

III.2.4.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ho et McKay [13] ont représenté le modèle cinétique de pseudo-second ordre par l'équation:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2(Q_e - Q_t)^2 \quad (\text{III.4})$$

En intégrant l'équation III.5 et en notant que Q_t = 0 à t = 0, l'équation obtenue après réarrangement devient :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot Q_e^2} + \frac{t}{Q_e} \quad (\text{III.5})$$

Où k₂ est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g /mg.min)

La vitesse initiale d'adsorption, h, à t → 0 est définie comme :

$$h = K_2 \cdot Q_e^2 \quad (\text{III.6})$$

h, Q_e et k_2 sont obtenus à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine du tracé linéaire de

t / Q_t en fonction de t (figure III.6). Les paramètres sont présentés dans le tableau III.3.

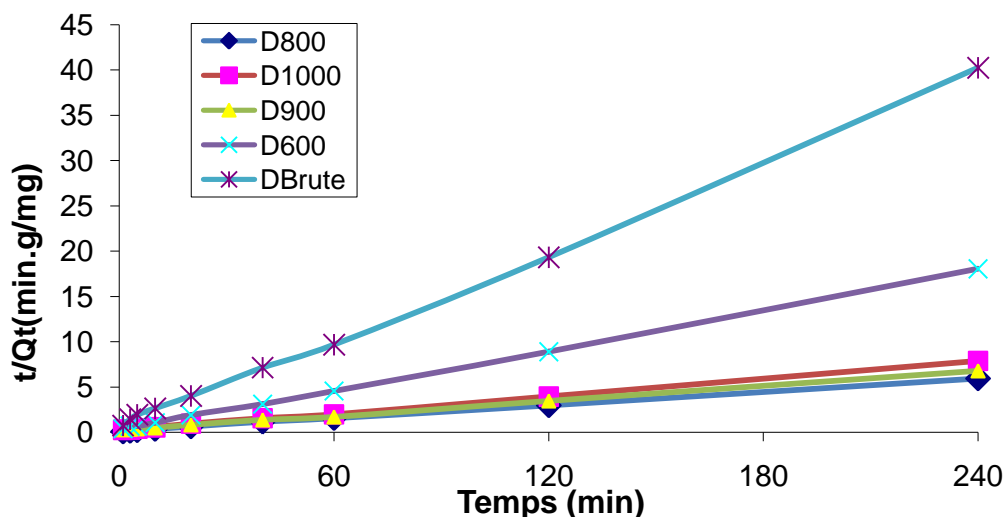


Figure III.6 : Application du modèle de pseudo second ordre à l'adsorption du catéchol par la dolomie brute et modifiée

Tableau III.3: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbants	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
D	6,20	6,16	1,46	0,03856	0,9985
D-600	13,50	13,64	3,27	0,0176	0,9994
D-800	40,51	41,15	10,11	0,00597	0,9993
D-900	35,52	36,90	4,44	0,00326	0,999
D-1000	30,46	31,54	4,42	0,00444	0,999

Les résultats montrent que l'adsorption du catéchol suit parfaitement le modèle de pseudo-second ordre. Les coefficients de détermination, R^2 , sont $> 0,99$. Ce modèle suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. Il s'agit par ailleurs d'une physisorption quoique la contribution d'une chimisorption n'est pas à écarter [13]. Ce modèle a été appliqué avec succès dans beaucoup de systèmes catéchol-matériau [1,14].

En considérant la vitesse initiale d'adsorption, h , le solide D-800 adsorbe très rapidement. Cette vitesse est environ 7 fois plus grande, comparativement à la dolomie non traitée. Ce matériau pourrait ainsi se révéler très efficace quant à la dépollution des eaux usées, une fois mis en œuvre à grande échelle. Le temps de contact est, en effet, un paramètre primordial dans tout procédé industriel.

III.2.4.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Le procédé d'adsorption à partir d'une solution aqueuse vers des solides poreux, passe par plusieurs étapes:

transport dans la solution;

diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide, connue sous le nom de diffusion externe ou diffusion de la couche limite;

diffusion dans le liquide retenu dans le pore, connue sous le nom de diffusion interne ou diffusion intra-particulaire;

adsorption ou désorption sur la surface intérieure des sites.

La première étape n'a aucun effet sur la limitation de vitesse, puisque les expériences sont réalisées sous forte agitation. Des études antérieures [15] ont montré que la dernière étape s'effectue très rapidement pour l'adsorption de molécules organiques dans des adsorbants poreux. En conséquence, les diffusions externe ou interne peuvent être des facteurs de contrôle de vitesse.

Pendant l'adsorption, le transfert de matière subit une série de résistances qui peuvent être externes, quand les molécules de soluté diffusent vers la surface externe des particules de l'adsorbant, à travers un film de soluté. Elles peuvent être aussi internes, lorsque les molécules de soluté diffusent vers les sites d'adsorption, à travers le liquide remplissant les pores.

A partir de la seconde loi de Fick, Weber et Morris [16] ont indiqué que dans le cas où l'adsorption est influencée par la diffusion intra-particulaire, la rétention d'un adsorbat (Q_t) varie linéairement avec $t^{1/2}$, selon l'équation:

$$Q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} + l \quad (\text{III.7})$$

Où k_{id} est la constante de vitesse de diffusion intra-particulaire ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{1/2}$)

L'ordonnée à l'origine, l , renseigne sur l'épaisseur de la couche limite: une grande valeur de l correspond à une couche limite épaisse.

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.7 et dans le tableau III.4.

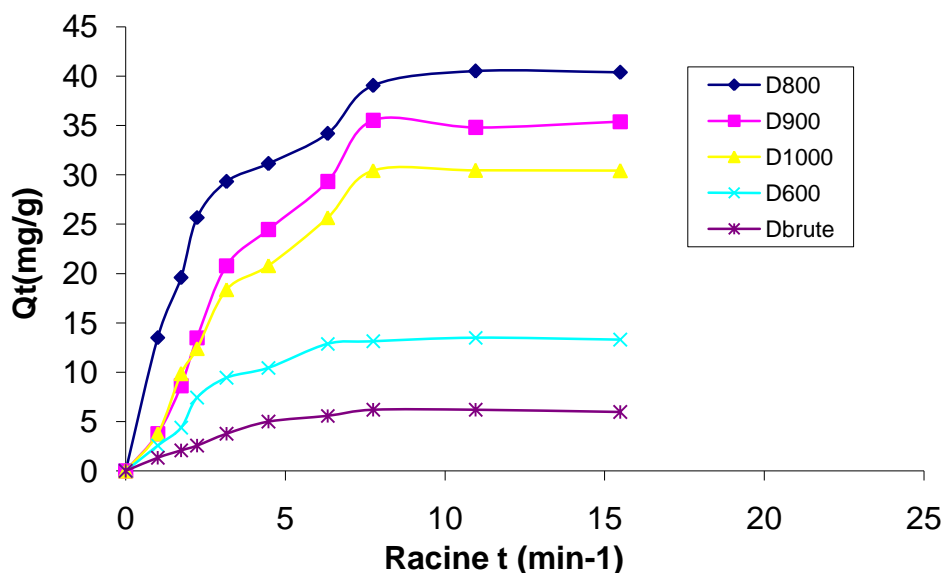


Figure III.7 : Application du modèle de la diffusion intra-particulaire à l'adsorption du catéchol

Les tracés de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ ne sont pas linéaires et mettent en évidence trois tronçons bien distincts. Une première portion linéaire, suivie par une incurvation pour atteindre par la suite un plateau. Cette segmentation révélerait l'existence de trois étapes successives d'adsorption. La première étape, étant plus rapide que la seconde, est attribuée à l'adsorption sur la surface externe. Elle correspond à la diffusion dans la couche limite des molécules de soluté, l'adsorbat migrant de la solution vers la surface externe de l'adsorbant. Le second tronçon est attribué à la diffusion intra-particulaire, laquelle détermine la vitesse de contrôle

du mécanisme d'adsorption. Le plateau correspond à un état d'équilibre: la diffusion intra-particulaire ralentit, conduisant à un maximum d'adsorption et une très faible concentration d'adsorbat dans la solution. Les coefficients de détermination du second tronçon représentés dans le tableau III.4 sont $\geq 0,92$. Ils confirment bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite. Les paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire sont regroupés dans le tableau III.4.

Tableau III.4: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{eexp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
D	6,20	0,56	2,18	0,92
D-600	13,51	1,11	5,76	0,98
D-800	40,51	1,55	24,35	0,99
D-900	35,52	2,69	12,35	0,99
D-1000	30,46	2,33	10,78	0,99

L'épaisseur de la couche limite, l , croît avec la température de calcination. Le meilleur résultat est obtenu pour l'échantillon traité à 800. Elle est ainsi 11 fois plus grande pour D-800 que pour la dolomie non traitée. Néanmoins pour D-900 et D-1000, les valeurs de l'épaisseur restent inférieures à celles de D-800. L'augmentation de l révèle une prédominance de plus en plus accrue de l'effet de la couche limite sur la limitation de la cinétique d'adsorption. Ceci implique que la diffusion intra-particulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la vitesse d'adsorption. A l'instar de la diffusion externe, d'autres mécanismes pourraient intervenir [17].

III.2.4.4 Modèle de diffusion de Boyd

Pour déterminer la vitesse réelle contrôlant les étapes d'adsorption, les résultats expérimentaux sont analysés en appliquant le modèle de Boyd [18]:

$$F = 1 - (6 / \pi^2) \text{Exp} (- B_t) \tag{III.8}$$

Où F: Fraction de soluté adsorbée au temps de contact t.

B_t: Fonction mathématique de F donnée par :

$$F = Q_t / Q_e \tag{III.9}$$

Q_t et Q_e sont respectivement les quantités adsorbées au temps t et à l'équilibre, exprimées en mg/g.

La substitution de (III.9) dans (III.8) donne:

$$B_t = - 0,4977 - \text{Ln} [1 - (Q_t / Q_e)] \tag{III.10}$$

Les valeurs de B_t sont calculées pour chaque F. Lorsque le modèle de Boyd s'applique, le tracé de B_t en fonction du temps conduit à une droite affine. Dans ce cas, la vitesse d'adsorption dépend essentiellement du transfert externe. L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.8, les paramètres étant réunis dans le tableau III.5.

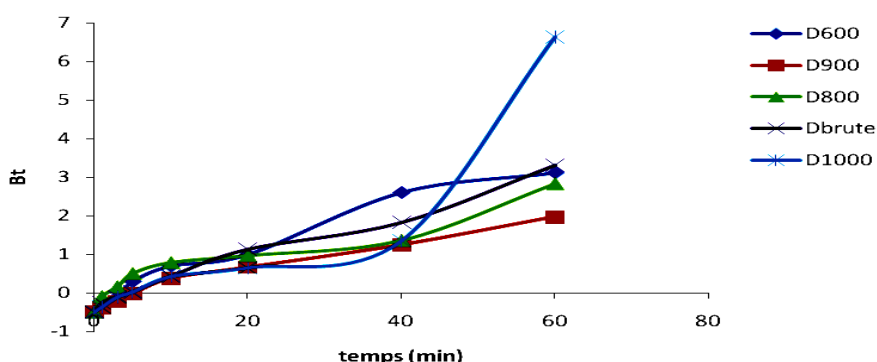


Figure III.8 : Cinétique de diffusion de Boyd appliquée à l'adsorption de catéchol par les solides dolomitiques

La linéarité de la fonction B_t = f(t) fournit des informations utiles pour distinguer entre les transferts externe et interne, dans la limitation de la vitesse d'adsorption [19]. Un tracé

linéaire montre que le processus d'adsorption est régi par la diffusion dans la couche limite [20].

L'évolution du paramètre B_t en fonction du temps est linéaire (figure III.8). Les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ce-ci pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse du processus est gouvernée par la diffusion à travers le film et non pas au niveau de la couche interne.

Tableau III.5: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd à $T=25^\circ\text{C}$

Adsorbant	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_s (min^{-1})	Ordonnée à l'origine	R^2
Dbrute	6.2	0,5601	0,056	-0,27	0,975
D600	13.5	0,3625	0.060	-0.195	0.960
D800	40.51	1,4373	0.045	-0.029	0.909
D900	35.52	0,7298	0.042	-0.309	0.931
D1000	30.46	0,0248	0.098	-0.700	0.838

III.2.5 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du catéchol à 25°C , 40°C et 55°C , par la dolomie brute et traitée thermiquement, sont représentées sur la figure III.9, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité du catéchol restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). Suite à l'étude cinétique établie précédemment, un temps d'équilibre de 2 h a été considéré pour la suite des travaux.

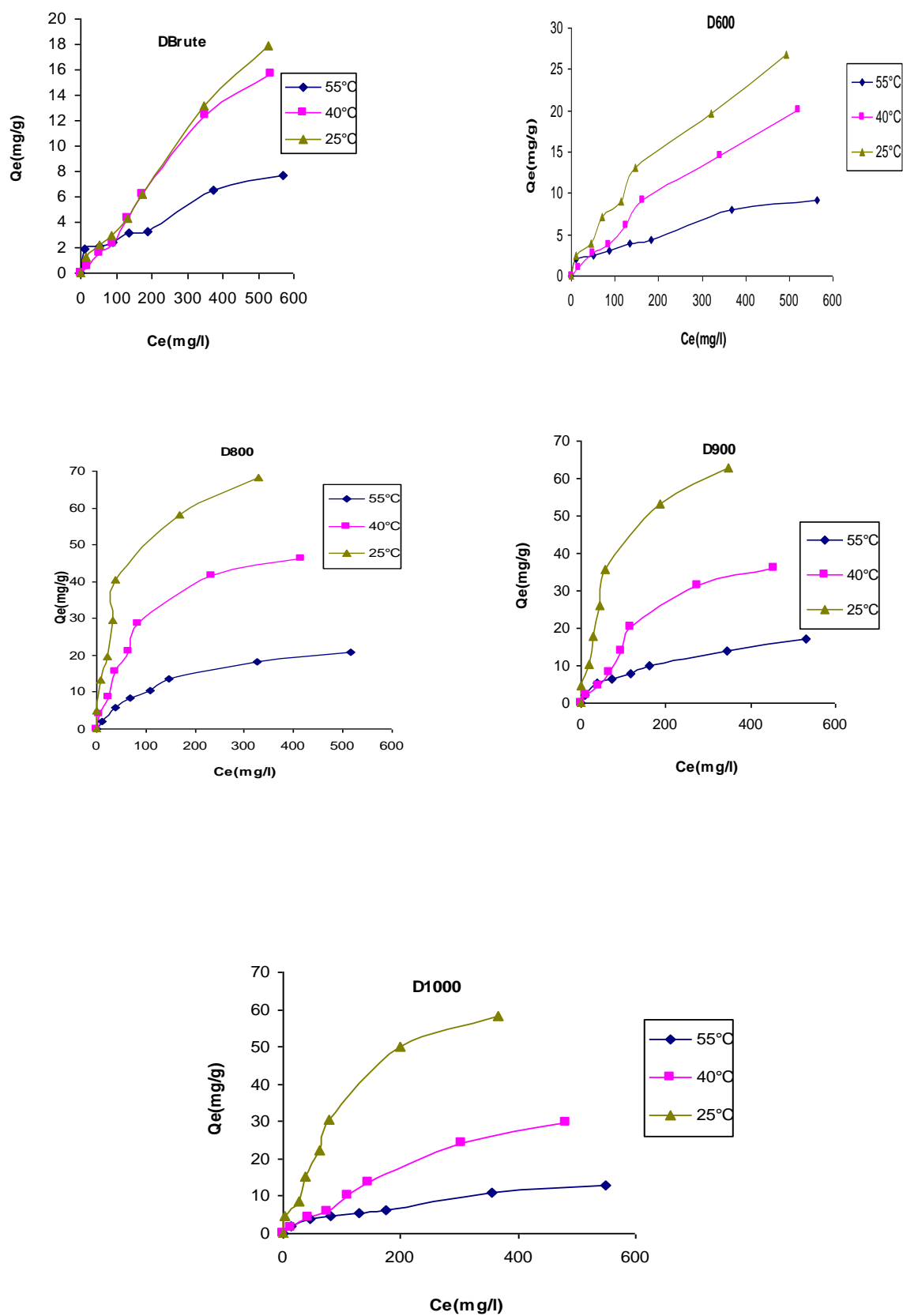


Figure III. 9 : Isothermes d'adsorption du catéchol par les solides dolomitiques

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, D-800 adsorbe 68 mg/g et 20 mg/g à, respectivement, 25°C et 55°C. Une température élevée réduit considérablement l'efficacité de nos adsorbants.

Les isothermes d'adsorption ont été classées par Giles et al. [21] en quatre principales classes, pour les solutions diluées. L'interprétation du mécanisme mis en jeu, associé à ces isothermes, est basée sur leur pente initiale et la forme de ces courbes aux fortes concentrations du soluté. En utilisant cette classification, les isothermes expérimentales obtenues sont de type L. Ce type d'isotherme est caractérisé par une pente décroissante au fur et à mesure que la concentration à l'équilibre augmente, vraisemblablement à cause de la diminution du nombre de sites d'adsorption vacants, suite au recouvrement progressif de la surface du matériau. Dans ce type d'adsorption, il n'existe pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

III.2.6 Affinité d'adsorption

L'affinité d'adsorption est la quantité de catéchol adsorbée par les échantillons, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos différentes dolomies, mesurée à 25°C, est représentée sur la figure III.10.

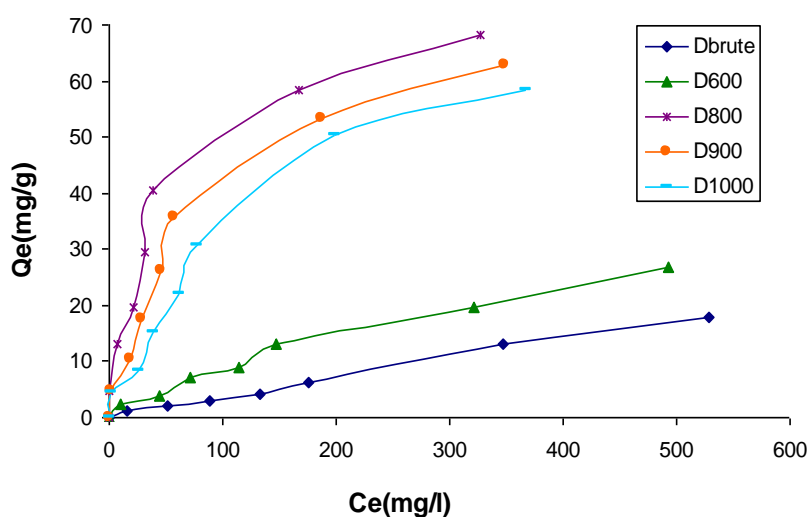


Figure III.10: Affinité d'adsorption du catéchol à 25°C

Nous remarquons que D-800 présente la plus grande affinité, tandis que la dolomie non modifiée manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:

D-800 > D-900 > D-1000 > D-600 > D-brute

Une comparaison entre la dolomie non traitée thermiquement et D-800 montre que ce dernier a une capacité de récupération environ 4 fois plus élevée. Le traitement thermique entraîne un changement considérable dans les propriétés interfaciales des adsorbants dolomitiques.

III.2.7 Description des isothermes

III.2.7.1 Généralités

L'ajustement des données expérimentales par les différentes équations d'isotherme représente un aspect important de l'analyse des données. La corrélation de ces derniers, à l'équilibre, par des équations empiriques ou théoriques est essentielle pour la simulation pratique de systèmes d'adsorption. Parmi les modèles disponibles, ceux de Langmuir et de Freundlich sont largement utilisés, grâce essentiellement à la simplicité avec laquelle on peut les linéariser à travers la méthode des moindres carrés. Nous examinerons ces deux modèles classiques, en vue de décrire les isothermes expérimentales.

III.2.7.2 Isotherme de Langmuir

Langmuir, en considérant les hypothèses suivantes, une surface librement atteinte, des sites localisés sans interaction mutuelle et énergétiquement équivalents, propose dans le cas d'une adsorption monomoléculaire, la formule générale suivante:

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{III.11})$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

Q_{\max} : Quantité adsorbée à saturation (capacité d'une monocouche) (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_L : Constante d'équilibre d'adsorption, dépendant de la température et des conditions expérimentales (L/mg).

La forme linéaire de l'isotherme de Langmuir est représentée par l'équation suivante :

$$\frac{C_e}{Q_e} = \frac{1}{Q_{\max} k_L} + \frac{C_e}{Q_{\max}} \quad (\text{III.12})$$

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

Si cette équation est vérifiée, on doit obtenir en coordonnées $\frac{C_e}{Q_e} = f(C_e)$ une droite de pente $\frac{1}{Q_{\max}}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_{\max} k_L}$. Les principaux résultats figurent dans le tableau III.6.

Tableau III.6: Paramètres de linéarisation du modèle de Langmuir

Adsorbants	T (°C)	Q _m (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm (%)
D	25	60,24	0,00073	0,214	0,72
	40	-163,93	-0,000179	0,082	0,68
	55	10,050	0,00439	0,7785	0,68
D-600	25	43,478	0,00285	0,7765	0,98
	40	59,523	0,00096	0,7372	0,36
	55	11,806	0,00497	0,8485	0,69
D-800	25	74,074	0,0276	0,9809	3,46
	40	57,803	0,0100	0,0173	1,44
	55	26,595	0,0068	0,0376	0,23
D-900	25	75,1879	0,0136	0,9364	2,76
	40	76,9230	0,0021	0,6941	1,94
	55	20,7900	0,0068	0,9578	0,89
D-1000	25	80	0,00728	0,8335	2,47
	40	75,757	0,0014	0,7987	0,6
	55	16,750	0,0050	0,8859	0,81

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

La représentativité d'un modèle théorique vis-à-vis de données expérimentales est basée sur le coefficient de détermination, R^2 , ainsi que sur l'erreur relative moyenne.

L'erreur relative moyenne, E_{rm} , est déterminée par la relation suivante:

$$E_{rm}(\%) = \frac{100}{N_{exp}} \sum_0^{N_{exp}} \frac{|Q_{exp} - Q_{cal}|}{Q_{exp}} \quad (III.13)$$

Avec Q_{exp} : quantité adsorbée expérimentale,

Q_{cal} : quantité adsorbée calculée,

N_{exp} : nombre de données expérimentales.

Les résultats obtenus montrent que le modèle de Langmuir ne décrit pas convenablement l'ensemble des isothermes expérimentales, car le coefficient de détermination, R^2 , est $< 0,9$. Par ailleurs, on remarque qu'à 25 °C, la capacité maximale, Q_{max} , est nettement plus grande que celle obtenue à 55 °C, confirmant à nouveau le caractère exothermique de l'adsorption de catéchol.

Les caractéristiques de l'isotherme de Langmuir sont également définies par le facteur de séparation, R_L , qui est calculé par la relation suivante :

$$R_L = \frac{1}{1 + k_d \cdot C_0}$$

(III.14)

C_0 étant la concentration initiale de l'adsorbat dans la solution.

Les valeurs de R_L renseignent sur le type d'adsorption qui peut être soit :

Défavorable pour $R_L > 1$

Linéaire pour $R_L = 1$

Irréversible pour $R_L = 0$

Favorable pour $0 < R_L < 1$

L'évolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale, à 25 °C et à un pH de 7, est représentée sur la figure III.11.

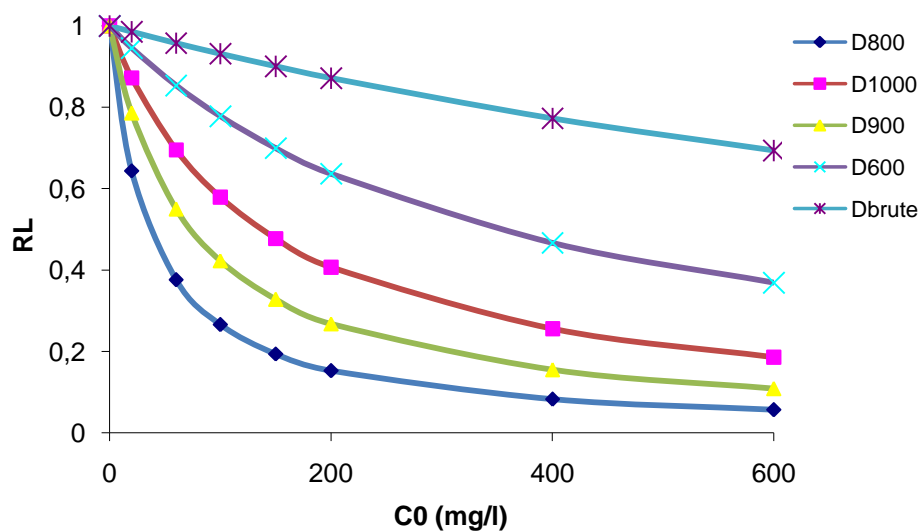


Figure III.11: Evolution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale

La figure III.11 met en évidence la diminution du facteur de séparation en fonction de la concentration initiale. Les valeurs de ce paramètre (R_L) pour tous les échantillons sont regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7: Facteur de séparation

R_L C ₀ (mg/l)	D800	D1000	D900	D600	Dbrute
20	0,644	0,873	0,786	0,946	0,986
60	0,376	0,696	0,550	0,854	0,958
100	0,266	0,579	0,423	0,778	0,932
150	0,194	0,478	0,328	0,700	0,901
200	0,153	0,407	0,268	0,637	0,872
400	0,083	0,256	0,155	0,467	0,773
600	0,057	0,186	0,109	0,369	0,694

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

Les valeurs de R_L sont toutes inférieures à 1. Ceci montre que l'adsorption du catéchol par les différents solides dolomitiques est un processus favorable.

III.2.7.3 Isotherme de Freundlich

Freundlich considère qu'il y a différents types de sites d'adsorption d'énergie différente, distribués selon une loi exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. Cette distribution des énergies d'interaction s'explique par une hétérogénéité des sites. L'équation de Freundlich ne prévoit pas de limite supérieure, ce qui confine son application aux milieux dilués. Bien que empirique, le modèle de Freundlich est très employé pour caractériser les systèmes solution-solide. Il se présente sous la forme:

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad \text{(III.15)}$$

Avec:

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g)

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/L)

K_F : Constante tenant compte de la capacité d'adsorption (L/g)

n : Constante tenant compte de l'intensité d'adsorption

Les valeurs de $n > 1$ indiquent une adsorption favorable, des valeurs de $n < 1$ révèlent une faible adsorption.

Lorsque l'adsorption suit le modèle de Freundlich, le tracé de $\ln Q_e$ en fonction de C_e est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. Les paramètres de linéarisation sont représentés dans le tableau III.8.

Tableau III.8: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Adsorbants	T (°C)	K_F	n	R^2	Erm%
D	25	0,114	1,28	0,9556	1,04
	40	0,024	0,95	0,9923	0,64
	55	0,532	2,58	0,8217	0,77
D-600	25	0,443	1,53	0,9655	0,88
	40	0,088	1,14	0,9921	0,49
	55	0,594	2,44	0,8893	0,74
D-800	25	6,615	2,39	0,9705	3,70
	40	1,742	1,73	0,9648	3,23
	55	0,560	1,63	0,9604	1,45
D-900	25	4,596	2,25	0,9253	3,84
	40	0,292	1,21	0,9606	2,86
	55	0,712	1,95	0,99	0,30

D-1000	25	2,510	1,88	0,9201	3,45
	40	0,178	1,18	0,9915	1,12
	55	0,499	1,95	0,9823	0,48

D'après les résultats de l'étude d'adsorption de catéchol sur les adsorbants à température constante, on remarque que le modèle de Freundlich s'ajuste bien aux valeurs expérimentales.

De même, ces résultats montrent que le coefficient n est presque similaire pour tous les adsorbants, ce qui démontre une hétérogénéité des sites d'adsorption à la surface des adsorbants étudiés. Grâce aux valeurs de k_f on peut différencier ces 5 adsorbants. En effet, la capacité d'adsorption est plus élevée pour le D-800 à 25°C et diminue dans le sens : D-900, D1000, D600 et D-brute, d'où la bonne affinité de ce polluant pour le D800. Un bon accord, entre les isothermes expérimentales et le modèle de Freundlich a aussi été trouvé, dans le cas de la fixation de catéchol sur un certain nombre de matériaux modifiés [4, 1, 14].

III.2.7.4 Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson [22], applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^\beta} \quad \text{(III.16)}$$

Avec :

Q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g).

C_e : Concentration de la solution à l'équilibre (mg/L).

K_{RP} et a_{RP} : Paramètres du modèle de Redlich-Peterson.

β : Facteur d'hétérogénéité dépendant des propriétés de surface du matériau.

L'ajustement des paramètres K_{RP} , β et a_{RP} , par régression non linéaire, nous a permis de déterminer les isothermes théoriques et de les comparer à l'expérience.

Les figures III.12a-e montrent une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau III.9.

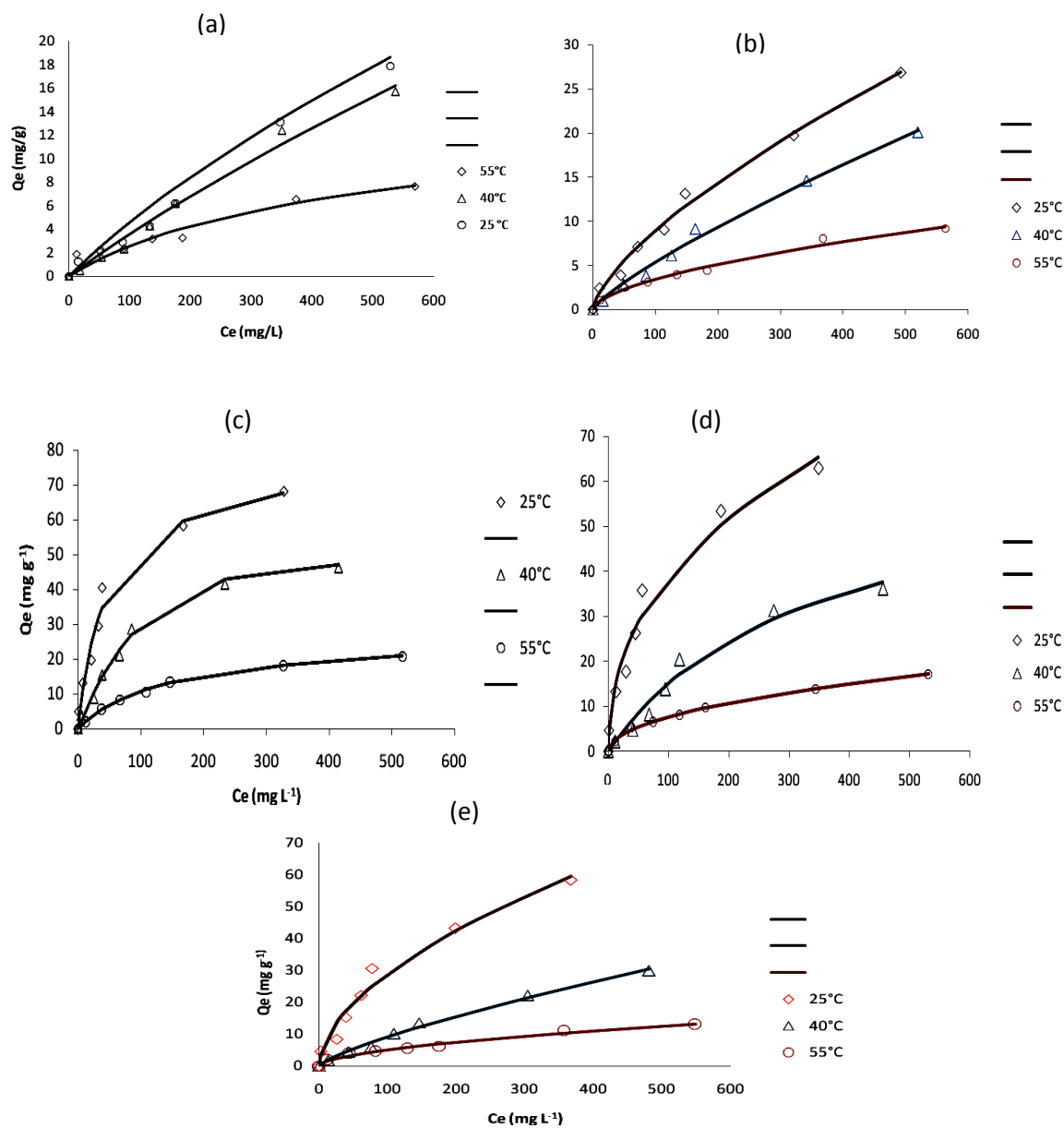


Figure III.12 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de RP (—) et expérimentales (losanges, triangles, cercles) pour (a) : Dbrute, (b) : D600, (c) : D800, (d) : D900 et (e) : D1000.

Tableau III.9: Paramètres estimés par régression non-linéaire (modèle de Redlich-Peterson) ;

Dbrute ; (b) : D600 ; (c) : D800 ; (d) : D900 ; (e) : D1000

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

Echantillon	Température (°C)	Q _{exp} (mg/g)	β	a _{RP} (mg L ⁻¹) ^{β}	K _{RP} (L/g)	R ²	Erm (%)
Dbrute	25	17,9	0,6435	0,0098	0,0548	0,965	18,2
	40	15,7	0,6508	0,0054	0,0400	0,986	13,6
	55	7,7	0,8959	0,0051	0,0338	0,951	9,2
D600	25	26,9	0,3170	5,0562	2,0246	0,9904	8,5
	40	20,08	0,1993	6,2062	0,8829	0,9923	7,7
	55	9,13	0,4234	4,2840	1,0624	0,9832	7,0
D800	25	68,18	0,9537	0,0315	1,8374	0,977	9,8
	40	46,36	1,2393	0,0017	0,4518	0,992	6,1
	55	20,81	0,9321	0,0113	0,1952	0,998	2,6
D900	25	62,85	0,5861	2,6304	15,4322	0,9716	12,0
	40	36,14	1,0000	0,0031	0,1981	0,9725	17,0
	55	17,23	0,5225	3,4291	2,9780	0,9966	4,6
D1000	25	58,32	0,4598	5,6691	8,5010	0,9715	15,9
	40	29,9	0,2491	5,6691	1,7352	0,9928	8,7
	55	13,0	0,4525	4,0234	1,6924	0,9831	8,4

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption du catechol par D600, D800, D900 et D1000 (Figure III.12a-b). Les valeurs de Erm sont globalement <10% et R² > 0,90. A l'opposé, ce modèle ne convient pas pour la dolomie. Un bon accord entre des isothermes expérimentales et le modèle de Redlich-Peterson a été trouvé dans le cas du système catéchol–charbon actif [23]. Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la température d'adsorption et, à 25 °C, augmentent selon la séquence: D800 > Dolomie, c'est-à-dire selon la séquence d'affinité. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, pour D800 et Dbrute, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes. Le facteur d'hétérogénéité, β , dépend des propriétés de surface, du degré de cristallinité et de la distribution des sites actifs. Stefaniak et al. [24] ont montré que plusieurs raisons peuvent être à l'origine de l'hétérogénéité énergétique de la surface des adsorbants dolomitiques, telles que la présence

des ions calcium et magnésium, les défauts cristallographiques, l'influence des sites voisins, les impuretés, etc.

III.2.8 Grandeurs thermodynamiques

Les paramètres thermodynamiques mettant en évidence le changement de l'énergie libre de Gibbs, ΔG , de l'enthalpie, ΔH , et de l'entropie, ΔS , permettent de prévoir la spontanéité d'un processus d'adsorption. D'une façon générale, le phénomène d'adsorption est toujours accompagné d'un effet thermique [25, 26], qui peut être soit exothermique ($\Delta H < 0$) soit endothermique ($\Delta H > 0$). La mesure de la chaleur ΔH est le principal critère qui permet de différencier la chimisorption de la physisorption.

Les grandeurs thermodynamiques sont déterminées à partir de l'équation de Van't Hoff:

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{III.17})$$

Où

K_d : Coefficient de distribution

ΔH : Enthalpie (Joule/mole)

ΔS : Entropie (Joule/mole K)

T: Température absolue (K)

R: Constante des gaz parfaits (8,314 Joule/mole.K)

Le coefficient de distribution représente le rapport entre la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration dans la solution, soit:

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad (\text{III.18})$$

Le tracé linéaire est obtenu en portant $\ln K_d$ en fonction de l'inverse de la température, l'enthalpie standard, ΔH , et l'entropie standard, ΔS , sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine, respectivement (voir la figure III.13).

L'équation suivante donne l'énergie libre de Gibbs, ΔG :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (\text{III.19})$$

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

Le tableau III.10 regroupe les grandeurs thermodynamiques, déterminées dans le cas de la dolomie modifiée.

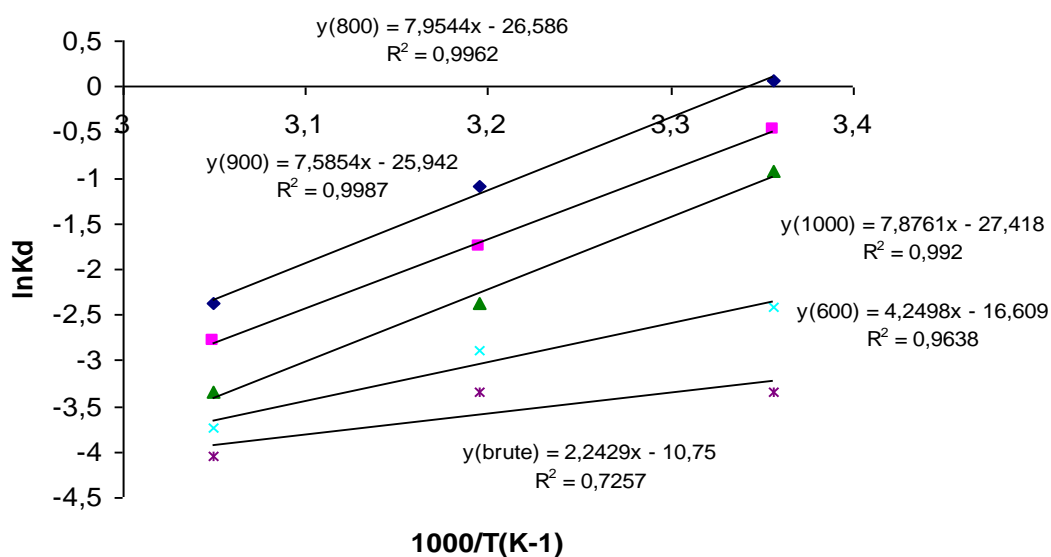


Figure III.13: effet de la température sur l'adsorption du catéchol par la dolomie brute et modifiée

Tableau III.10: Grandeurs thermodynamiques

adsorbants	$\Delta H(\text{kJ/mole})$	$\Delta S(\text{kJ/mole.K})$	$\Delta G(\text{kJ/mole})$			
			25°C	40°C	55°C	R ²
D	-18,65	-0,09	-45,28	-46,62	-47,96	0,73
D-600	-35,33	-0,14	-76,48	-78,55	-80,63	0,96
D-800	-66,13	-0,22	-0,26	3,05	6,37	0,996
D-900	-63,07	-0,22	-127,34	-130,57	-133,81	0,998
D-1000	-65,48	-0,23	-133,41	-136,83	-140,25	0,992

Les valeurs négatives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la spontanéité du processus de physisorption.

La valeur négative de ΔH° a montré que le processus est exothermique.

Les faibles valeurs de ΔH° et ΔG° (<50 kJ/mole) indiquent que le processus est probablement une physisorption [27].

Les valeurs ΔG , ΔH et ΔS sont négatives, ce qui est en accord avec les travaux de Yue et Jianhan [28,14], relatifs à la fixation du catéchol sur des polymères.

La fixation du catéchol sur la surface des solides dolomitiques aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ($\Delta S < 0$).

III.2.9 Analyse de FTIR

L'analyse par spectroscopie FTIR a été utilisée pour comprendre le mécanisme d'adsorption. Les spectres IR de D800 et de catéchol, avant et après adsorption (catéchol/D800), ont été enregistrés dans l'intervalle $4000-400\text{ cm}^{-1}$ (Figure III.14).

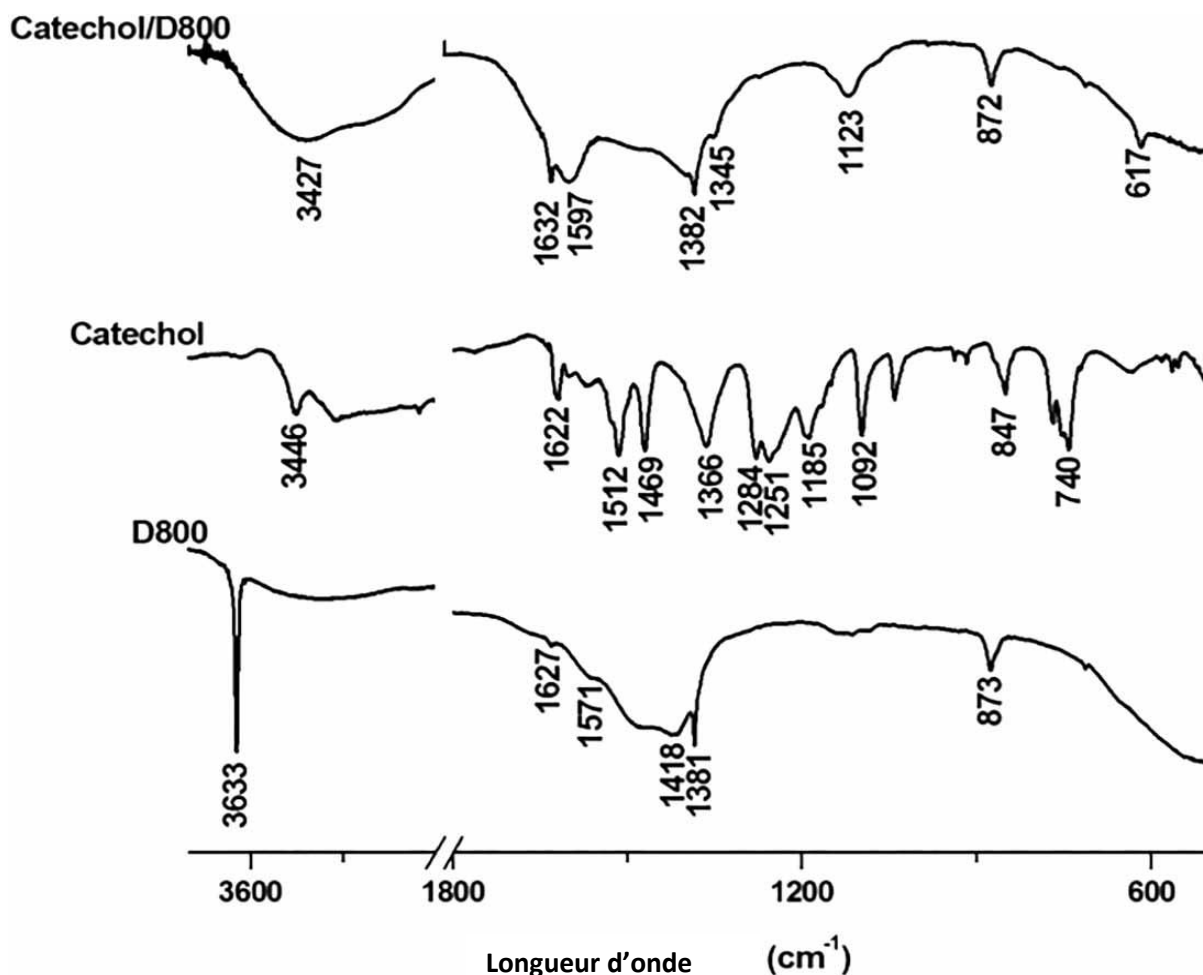


Figure III.14: Spectres FTIR de D800, catéchol et catéchol / D800

Le spectre de D800 (Figure III.14-D800) met en évidence une large et intense bande à 3633 cm^{-1} attribuée à la vibration d'élongation des groupes hydroxyles associés au Ca dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Plusieurs auteurs [29,30] ont rapporté que l'hydratation de CaO en $\text{Ca}(\text{OH})_2$ se produit à partir d'une exposition à l'eau de 1×10^{-4} Torr. . Lorsqu'un solide dolomitique calciné (décomposé) est, à nouveau, exposé à l'air, c'est-à-dire à une petite quantité de vapeurs de CO_2 et H_2O , plusieurs caractéristiques spectrales qui ont été éliminées par décarbonatation sont restaurées [31]. Par conséquent, les bandes à 1439 , 873 et 712 cm^{-1} sont causées par le CO_2 récupéré, c'est-à-dire par l'apparition des modes ν_3 (élongation asymétrique), ν_2 (déformation hors plan) et ν_4 (déformation dans le plan) de CO_3^{2-} , respectivement (Pokrovsky et al.2000) ; idem pour la bande à $1,381\text{ cm}^{-1}$. Les bandes à 1571 et 1627 cm^{-1} sont attribuées à la déformation des OH [32].

Le spectre du catéchol (Figure III.14-catéchol) met en évidence une bande à $3,446\text{ cm}^{-1}$ correspondant à l'élongation des liaisons OH. Le caractère aromatique de notre composé apparaît à 1622 , 1512 et 1469 cm^{-1} . Il correspond aux élongations $\text{C}=\text{C}$ aromatiques $\text{C}=\text{C}$, c'est-à-dire aux vibrations $\text{C}=\text{C}$ dans le plan. La bande à 1366 cm^{-1} est due à la déformation dans le plan des OH. Celles à 1251 et 1185 cm^{-1} sont la conséquence de l'élongation $\text{C}-\text{OH}$. La forte bande apparaissant à 1284 cm^{-1} peut être liée au couplage de l'élongation $\text{C}-\text{O}$ avec la déformation OH dans le plan. Les pics à 1092 et 847 cm^{-1} caractérisent les déformations dans le plan et hors plan de $\text{C}-\text{H}$, tandis que celui à 740 cm^{-1} est assigné à la déformation hors plan de $\text{O}-\text{H}$. L'assignement des bandes de catéchol a été réalisé à partir du livre de Mistry [33].

Le spectre du catéchol adsorbé sur D800 présente (Figure III.14 catéchol/ D800) présente quelques modifications: un certain nombre de bandes disparaissent tandis que d'autres se décalent. Ces caractéristiques spectrales mettent en évidence l'interaction de la molécule de catéchol avec la surface de D800. Une large bande de 3600 à 3000 cm^{-1} avec un maximum de $3,429\text{ cm}^{-1}$ apparaît, indiquant la formation d'une bande d'élongation de OH.

La forme de la bande et son décalage vers la droite dénotent une implication profonde des groupes OH appartenant à la fois à D800 et au catéchol. Ainsi, le catéchol et le D800 confirment la présence de liaison hydrogène via leur OH respectif.

Sur la base de la discussion ci-dessus (Figure III.14-D800), il s'agit de OH combiné à Ca dans $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (D800). Lorsque la liaison hydrogène se s'établit, les vibrations d'élongation et de déformation se déplacent vers des fréquences plus basses avec l'élargissement de la bande. C'est le cas de la bande associée à la déformation dans le plan des OH qui passe de 1366 cm^{-1} , à 1345 cm^{-1} (Figure III.14-catéchol).

III.2.10 Mécanisme d'adsorption

Le catéchol peut interagir avec la surface des solides dolomitiques par différents mécanismes tels que la complexation de la sphère interne, la complexation de la sphère externe et/ou la liaison hydrogène. Nous ne pouvons pas impliquer une complexation de la sphère interne parce que tous les paramètres déterminés montrent que le catéchol est physisorbé. En outre, dans la région de 1512-1469 et 1251-1185 cm^{-1} , aucun pic n'a augmenté d'intensité, réfutant une fois de plus la formation d'un complexe de sphères internes sur la surface de D800. De plus, il existe une différence significative, à pH 7, entre les spectres de catéchol adsorbé sur D800 et de catéchol en solution, ce qui suggère que la contribution de la complexation de la sphère externe est négligeable [34].

Dans ce contexte, le mode sphère extérieure s'est avéré prévaloir à pH élevé pour une adsorption largement régie par des interactions électrostatiques. Le fait que nos expériences ont été réalisées à pH 7 suggère que le mécanisme d'adsorption du catéchol se fait par liaison hydrogène, conséquence de cette étude spectroscopique. Lorsque le catéchol est adsorbé par liaison hydrogène, il interagit directement sur les sites de D800, tandis qu'une fois adsorbé par complexation de la sphère externe, il interagit avec l'enveloppe de solubilisation des sites de surface [35]. Lana-Villarreal et al [36] ont rapporté que l'adsorption du catéchol sur l'oxyde métallique par liaison hydrogène intervient entre l'hydrogène de l'adsorbat et l'oxygène de l'adsorbant.

À partir de la spectroscopie FTIR (Figure III.14 : catéchol/D800), nous avons constaté que le catéchol interagit avec les sites $\text{Ca}(\text{OH})_2$ à travers la liaison hydrogène. Ceci s'explique par la présence d'une forte et large bande dont le maximum apparaît à 3429 cm^{-1} et qui se rapporte à la liaison intermoléculaire polymérique de l'hydrogène [33]. En d'autres termes, le catéchol interagirait par l'intermédiaire de ses deux groupes hydroxyle avec les deux hydroxyles associés au Ca dans D800. Un tel mécanisme est décrit par la figure III.15.

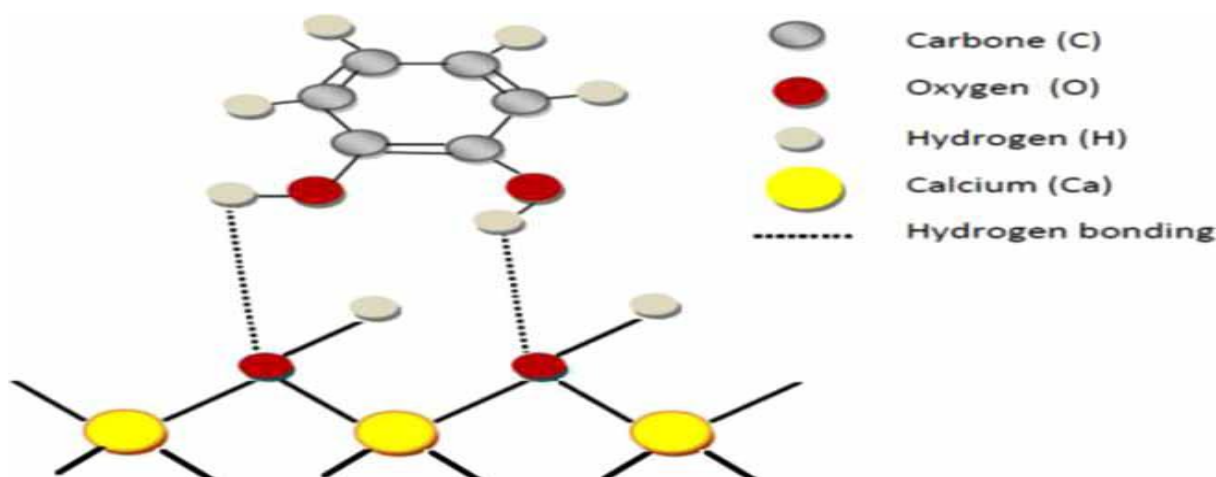


Figure III.15: Mécanisme d'interaction entre le catéchol et la surface de D800

III.3 RECUPERATION DE L'HYDROQUINONE, RESORCINOL ET DE PHENOL

L'adsorption de l'hydroquinone, résorcinol et de phénol sur D-800 (qui s'est avérée le plus efficace) a été étudiée dans les mêmes conditions que précédemment (pour catéchol) à température ambiante (25°C), pH 7, quantité d'adsorbant 4g et temps de contact 2h.

III.3.1 Hydroquinone

III.3.1.1 Obtention de la courbe d'étalonnage

La longueur d'onde caractéristique de l'hydroquinone, ($\lambda_{\max}=288\text{nm}$) a été déterminée suite à un balayage. Qiu et al. ont caractérisé ce même polluant à 221nm [2].

Les solutions étalons considérées sont: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 et 100 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.16.

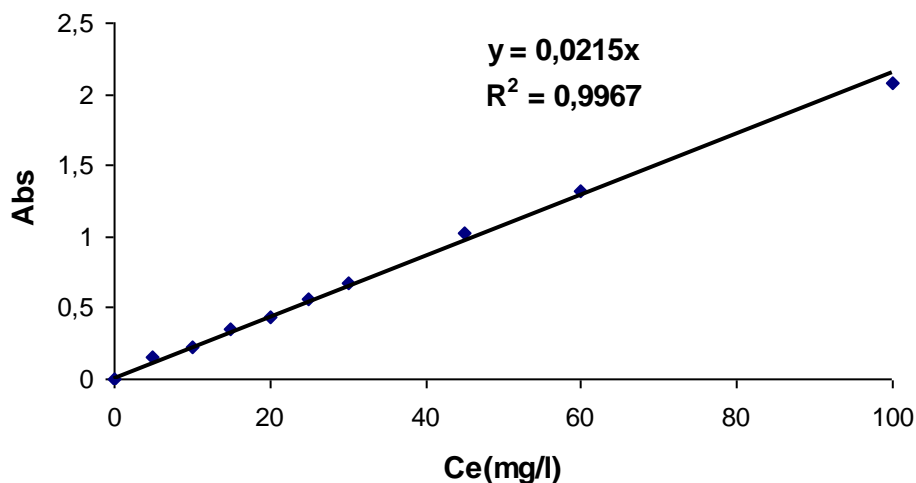


Figure III.16: Courbe d'étalonnage de l'hydroquinone

L'absorbance de l'hydroquinone à 285 nm varie linéairement avec la concentration. La droite obtenue est linéaire jusqu'à 100 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9967.

III. 3.1.2 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.17.

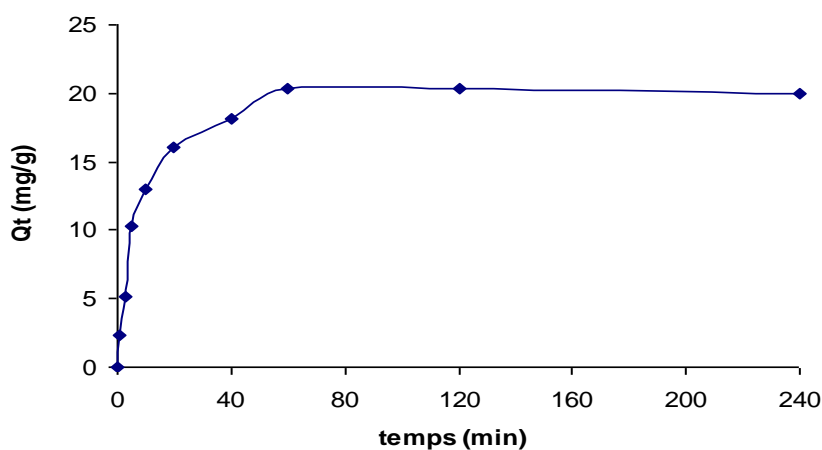


Figure III.17 : Cinétique d'adsorption de l'hydroquinone par D-800

L'adsorption de l'hydroquinone est très rapide au cours des dix premières minutes. Les courbes tendent par la suite vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact.

III. 3.1.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'exploitation des résultats de la figure III.18 nous permet de conclure si la cinétique d'adsorption est de pseudo premier ordre. Pour cela, il faut tracer $\ln(q_e - q_t)$ en fonction de temps de contact (t) en utilisant l'équation $\ln(q_e - q_t) = -k_1 \times t + \ln q_e$ donnant une droite linéaire de pente $-k_1$ et l'ordonnée à l'origine $\ln q_e$. Cette évolution est représentée sur la figure III.18. La valeur de la constante de vitesse k_1 et la capacité de sorption à l'équilibre q_e sont déterminées à partir de la droite obtenue.

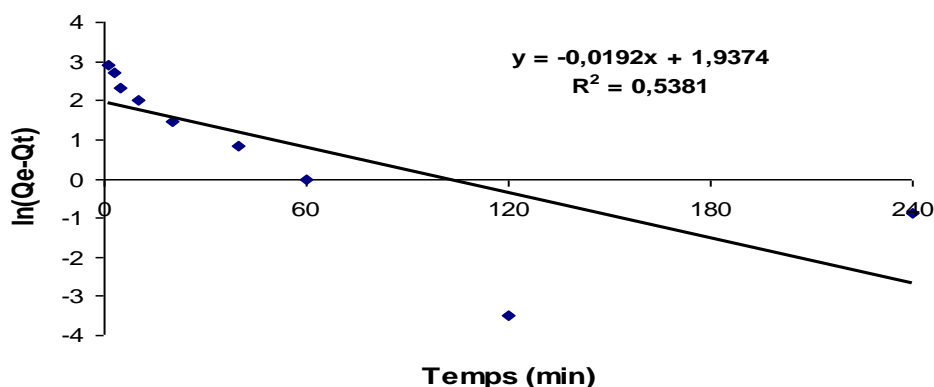


Figure III.18: Application du modèle de pseudo premier ordre à l'adsorption de l'hydroquinone par D-800

La faible valeur du coefficient de détermination (R^2) du modèle cinétique du pseudo premier ordre, laisse supposer que l'adsorption n'obéit pas à ce type de cinétique. Les capacités d'adsorption viennent confirmer cette hypothèse, puisque leurs valeurs obtenues graphiquement ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement (voir tableau III.11).

A titre comparatif, la capacité d'adsorption calculée graphiquement est de 6,94 (mg/g), par contre expérimentalement, elle est égale à 20,4 (mg/g).

III. 3.1.2.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle permet de tracer le graphe t/Q_t en fonction du temps t en utilisant l'équation $t/Q_t = (1/k_2 \cdot Q_e^2) + t/Q_e$. Si le modèle est applicable, on doit obtenir une droite linéaire de pente $1/Q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/k_2 Q_e^2$. Ces valeurs permettent de déterminer la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e . L'évolution de t/Q_t en fonction du temps est représentée sur la figure III.19.

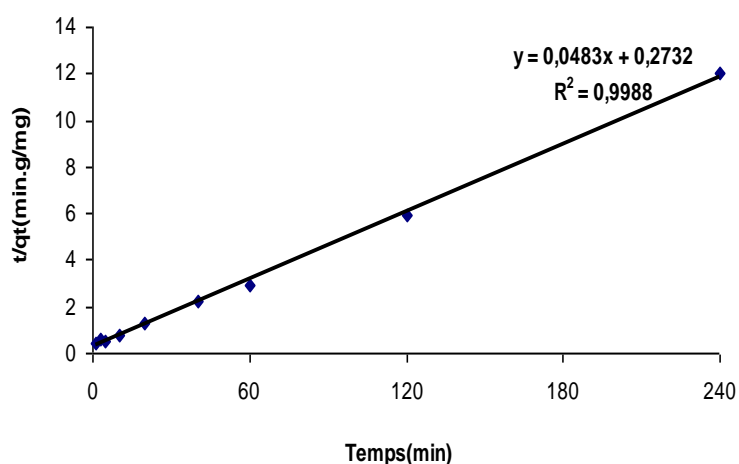


Figure III.19 : Application du modèle de pseudo seconde ordre à l'adsorption de l'hydroquinone par D-800

Nous remarquons que t/Q_t varie linéairement avec le temps avec un coefficient de détermination $R^2 = 0,9988$.

Les valeurs calculées de k_2 et de Q_e ainsi que celles de R^2 sont regroupées dans le tableau III.11.

Tableau III.11: Valeurs des paramètres cinétiques de pseudo ordre 1 et 2 d'adsorption de l'hydroquinone par D800

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre			Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{ecal} (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	k_2 (g/mg/min)	h (mg/g.min)	R^2
D-800	6,94	0,02	0,54	20,40	20,70	0,009	3,66	0,99

Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et calculées à partir du modèle de pseudo-second ordre. On déduit, ainsi, que l'adsorption de l'hydroquinone suit le modèle de pseudo second ordre.

III. 3.1.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.20 et dans le tableau III.12. Le tracé de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas linéaire et met en évidence trois tronçons bien distincts. Le coefficient de détermination du second tronçon représenté dans le tableau III.12 est 0,98. Il confirme bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite.

Tableau III.12: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{eexp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
D-800	20,40	1,54	8,49	0,98

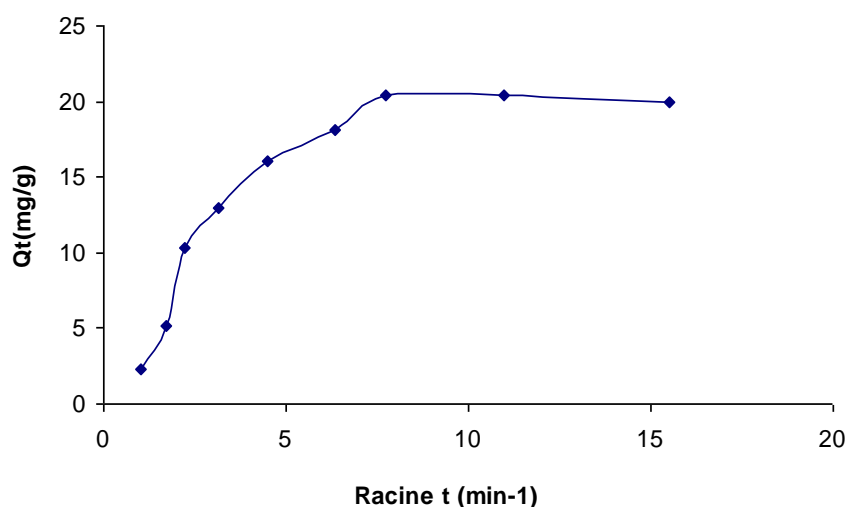


Figure III.20 : Application du modèle de intra-particulaire à l'adsorption de l'hydroquinone par D-800

III. 3.1.2.4 Modèle de diffusion de Boyd

L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.21, les paramètres étant réunis dans le tableau III.13.

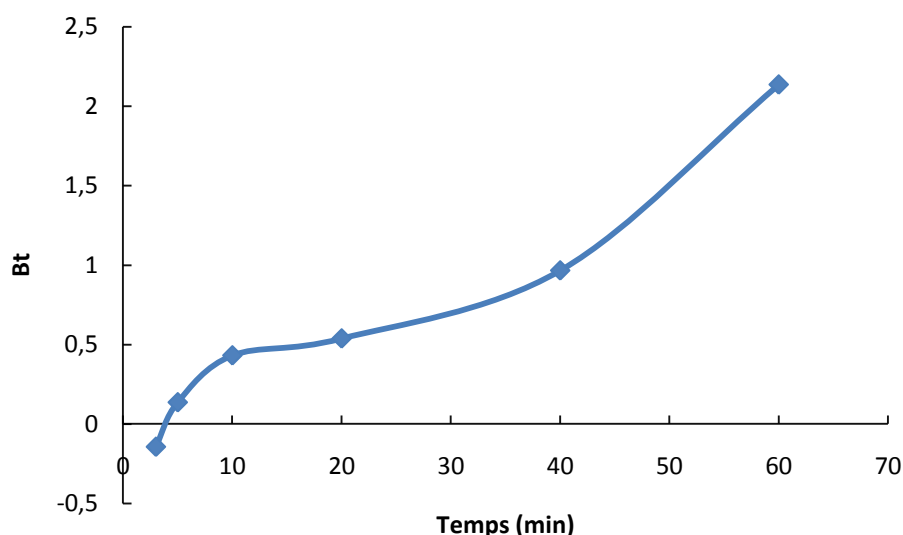


Figure III.21 : Cinétique de diffusion de Boyd appliquée à l'adsorption de l'hydroquinone par D800

L'évolution du paramètre B_t en fonction du temps est linéaire (figure III.21). Les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ce-ci pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse du processus est gouvernée par la diffusion à travers le film et non pas au niveau de la couche interne.

Tableau III.13: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd à $T=25^\circ\text{C}$

Adsorbant	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_s (min^{-1})	Ordonnée à l'origine	R^2
Dbrute	20,40	1,1900	0.034	-0.120	0.942

III. 3.1.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de l'hydroquinone à 25°C , 40°C et 55°C , par D-800, sont représentées sur la figure III.22, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de l'hydroquinone restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L).

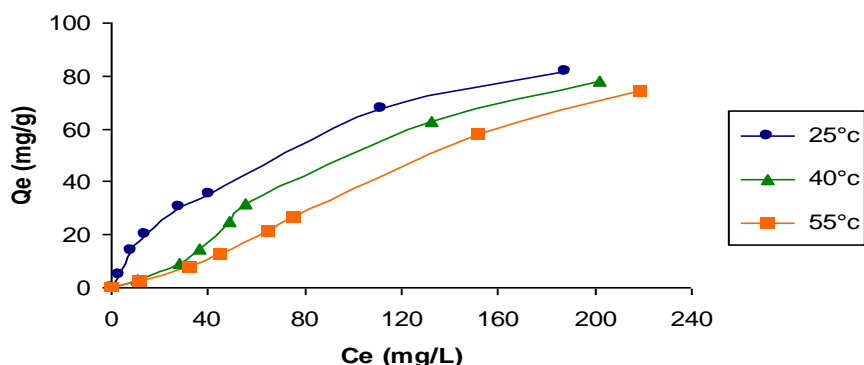


Figure III.22: Isothermes d'adsorption de l'hydroquinone par D-800

A partir de l'étude de la cinétique d'adsorption déjà établie, le temps d'équilibre choisi pour la réalisation des isothermes d'adsorption est de 2 heures.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. Une température élevée réduit ainsi considérablement l'efficacité de cet adsorbant.

III. 3.1.4 Description des isothermes

Les données expérimentales de sorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes de sorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich.

Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau III.14.

Tableau III.14: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de l'hydroquinone sur D-800

Adsorbant	Paramètres de Langmuir					Paramètres de Freundlich			
	T (°C)	Q_{max} (mg/g)	K_L (L/mg)	R^2	Erm	K_F	n	R^2	Erm
D-800	25	113,63	0,0001	0,97	35,62	2,703	1,456	0,96	4,34
	40	104,16	0,0109	0,63	39,44	0,225	1,193	0,97	5,76
	55	91,743	0,0061	0,78	25,04	0,148	0,850	0,99	2,70

Les observations faites à partir le tableau III.14, révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Freundlich avec des coefficients de détermination de 0,96, 0,97 et 0,99, à, respectivement, 25, 40 et 55°C. La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température :

$$D-800(25^{\circ}\text{C}) > D-800(40^{\circ}\text{C}) > D-800(55^{\circ}\text{C})$$

Les valeurs de la constante $1/n$, pour les trois températures, sont toutes inférieures à l'unité ($1/n < 1$) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes.

Le coefficient de détermination obtenu par le tracé de Langmuir est faible cela nous permet de conclure que ce modèle ne s'adapte pas à ce processus d'adsorption.

III.3.1.5 Modèle de Redlich-Peterson

Le modèle de Redlich-Peterson [22], applicable aux systèmes homogène et hétérogène, est représenté par la formule suivante:

$$Q_e = \frac{K_{RP} C_e}{1 + a_{RP} C_e^{\beta}} \quad (\text{III.16})$$

La figure III.23 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau III.15.

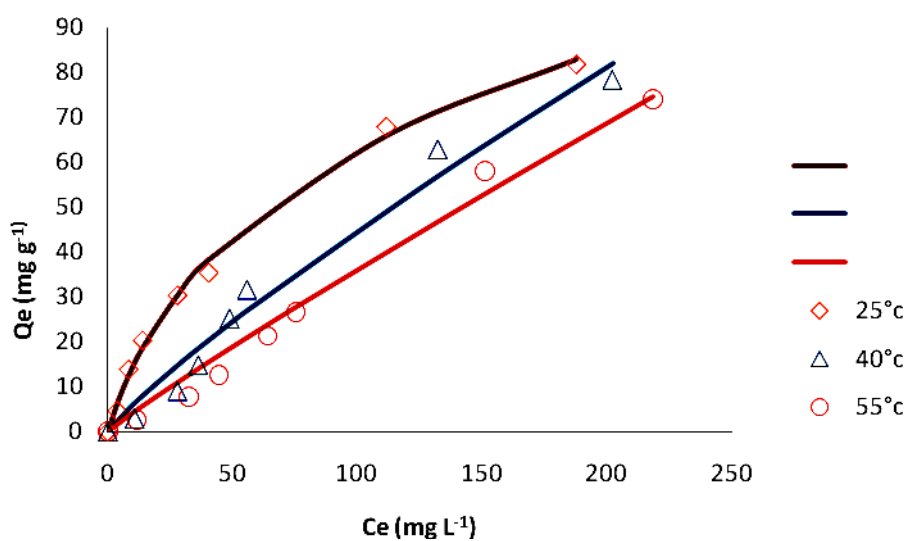


Figure III.23 : Isothermes d'adsorption selon le modèle de RP (—) et expérimentales (losanges, triangles, cercles) pour D800.

Tableau III.15: Paramètres estimés par régression non-linéaire (modèle de Redlich-Peterson) ; D800

Echantillon	Température (°C)	Q _{eexp} (mg/g)	β	a _{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	K _{RP} (L/g)	R ²	Erm (%)
D800	25	82,78	0,7461	0,0726	2,0322	0,996	9,4
	40	82,00	0,1969	0,9204	1,4665	0,975	20,5
	55	74,74	0,1100	1,0125	0,9680	0,991	20,3

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de l'hydroquinone par D800 (Figure III.23). Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la température d'adsorption. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes.

III.3.1.6 Grandeurs thermodynamiques

L'étude de l'influence de la température sur la sorption de l'hydroquinone par D-800 nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) en employant les équations suivantes :

$$K_d = \frac{Q_e}{C_e} \quad \text{(III.19)}$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad \text{(III.20)}$$

$$\Delta G = -RT \ln K_L \quad \text{(III.21)}$$

$$\ln K_L = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad \text{(III.22)}$$

Où

ΔS et ΔH : entropie et enthalpie d'adsorption;

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

ΔG : enthalpie libre ou énergie de Gibbs d'adsorption;

R : constante des gaz parfaits;

T : température absolue de l'isotherme en Kelvin (K);

K_L : coefficient de distribution.

Le tracé des droites $\ln K_L = f(1000/T)$ (voir la figure III.24) permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée et de la pente. Les paramètres thermodynamiques ainsi estimés sont regroupés dans le tableau III.16.

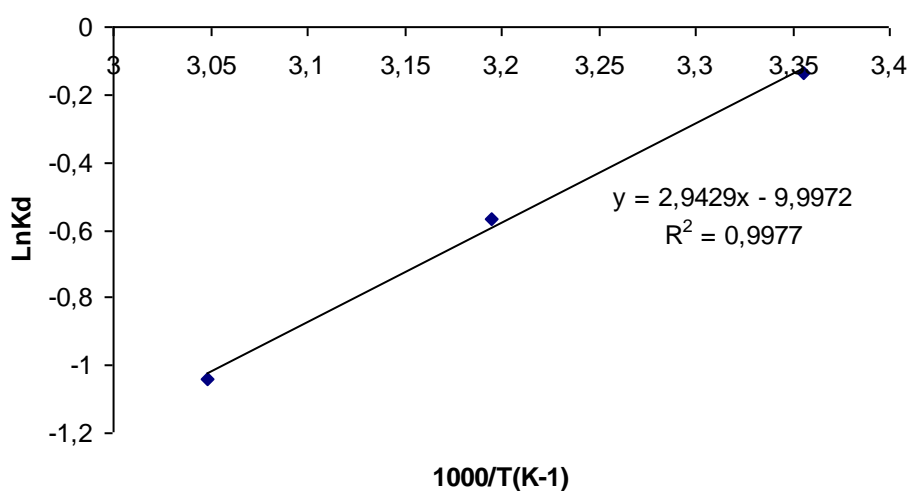


Figure III.24: Effet de la température sur l'adsorption de l'hydroquinone par D-800

Tableau III.16: Grandeurs thermodynamiques

adsorbant	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R^2
D-800	-24,47	-0,08	0,30	1,55	2,80	0,98

Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montré que la variation de l'enthalpie ΔH du système est négative. On peut dire que le processus est exothermique.

Les faibles valeurs de ΔH et ΔG (<50 KJ/mol) indiquent que le processus est probablement de type physisorption [27,37].

On remarque aussi que ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution : à 25°C on a une $\Delta G = 0.30$ KJ/mol et à $T = 55^\circ\text{C}$ la ΔG devient égale à 2.80 KJ/mol. On en déduit que à haute température (55 °C), le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les basses températures (25 °C), un minimum d'énergie est ainsi nécessaire pour avoir une grande capacité d'adsorption.

III.3.2 Résorcinol

III.3.2.1 Obtention de la courbe d'étalonnage

Le résorcinol a été dosé à 273 nm. Lors de son adsorption sur charbon actif, le résorcinol a été caractérisé à 274nm [1]. Les solutions étalons considérées sont: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 et 100 mg/L.

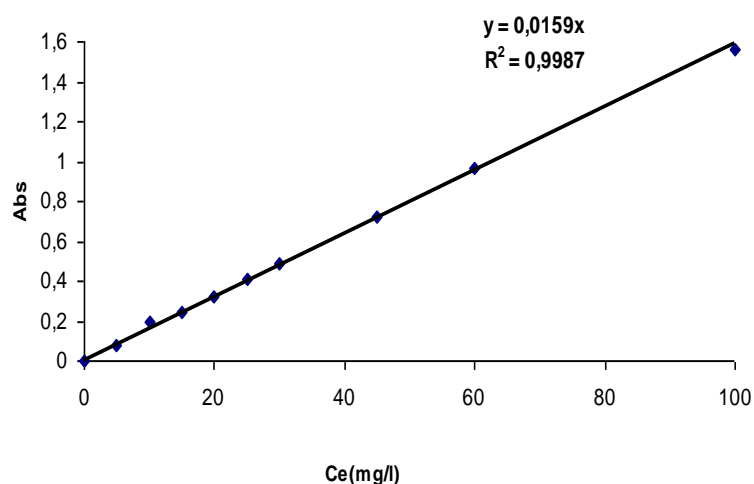


Figure III.25: Courbe d'étalonnage de résorcinol

Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.25. L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 100 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9987.

III.3.2.2 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.26.

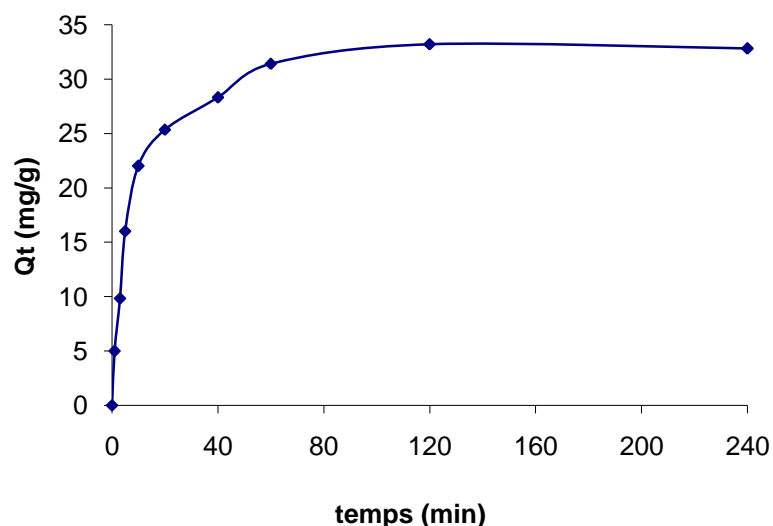


Figure III.26: Cinétique d'adsorption de résorcinol par D-800

L'adsorption de résorcinol est très rapide au cours des dix premières minutes, ce qui est en accord avec les travaux de Qiu et al. [2], relatifs à la fixation de résorcinol sur le MWCNT (multi-walled carbon nanotubes). La courbe tend, par la suite, vers un palier. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact.

III.3.2.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre

L'exploitation des résultats de la figure III.27 nous permet de tracer $\ln(qe-qt)$ en fonction du temps grâce à l'équation $\ln(qe-qt) = -k_1 \times t + \ln qe$.

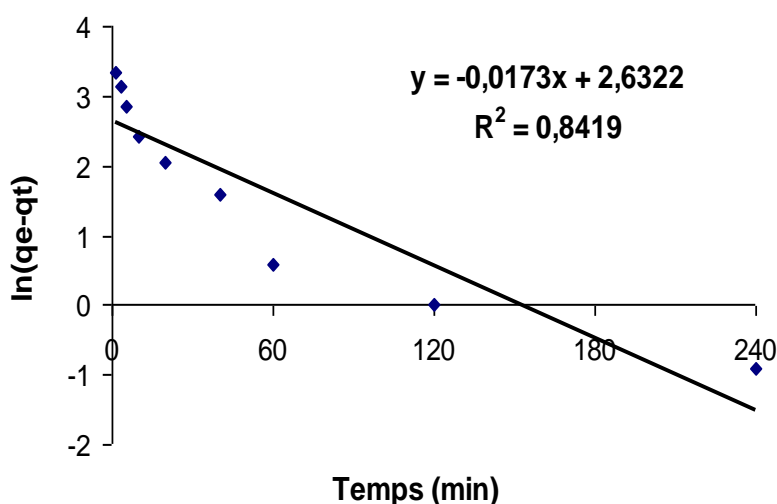


Figure III.27: Application du modèle de pseudo premier ordre à l'adsorption de résorcinol par D-800

L'évolution de $\ln(qe-qt)$ en fonction du temps n'est pas linéaire, le coefficient de détermination est faible ($R^2 < 0,9$)

La valeur expérimentale et calculée de la capacité d'adsorption à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau III.17) sont très différentes, ce qui suggère que le modèle cinétique de pseudo-premier ordre n'est pas applicable dans ce cas.

III.3.2.2.2 Modèle de pseudo-second ordre

Ce modèle suggère que le tracé des graphes t/Q_t en fonction du temps t en utilisant l'équation $t/Q_t = (1/k_2.Q_e^2) + t/Q_e$ soit une droite linéaire de pente $1/Q_e$ et l'ordonnée à l'origine $1/k_2.Q_e^2$.

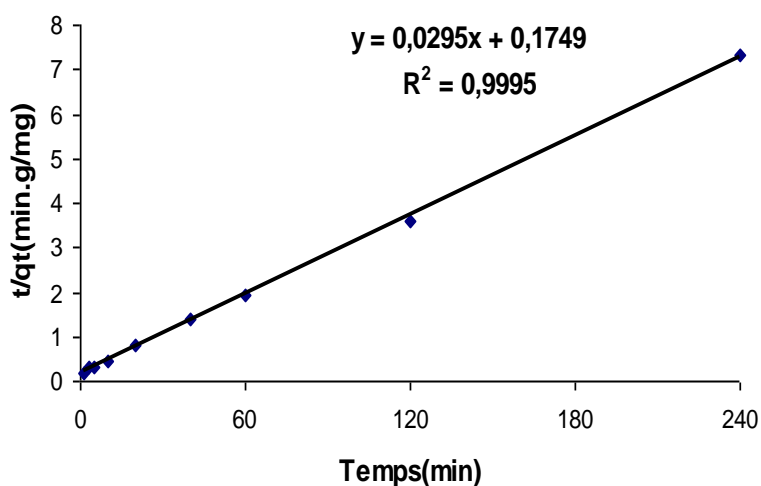


Figure III.28: Application du modèle de pseudo deuxième ordre à l'adsorption de résorcinol par D-800

Le graphe obtenu est une droite linéaire avec un coefficient de détermination supérieur à 0,99. Une bonne corrélation a été observée entre les données expérimentales et calculées par le modèle cinétique du deuxième ordre. Ce modèle a été appliqué avec succès dans beaucoup de systèmes résorcinol-matériau [1,14].

Les valeurs des différents paramètres cinétiques sont regroupées dans le tableau III.17.

Tableau III.17 : Paramètres cinétiques de pseudo ordre 1 et 2 de l'adsorption de résorcinol par D-800.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre			Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{ecal} (mg/g)	K_1 (min ⁻¹)	R^2	Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_2 (g/mg/min)	h (mg/g.min)	R^2
D-800	13,60	0,017	0,84	33,2	33,89	0,0050	5,72	0,999

III.3.2.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.29 et dans le tableau III.18.

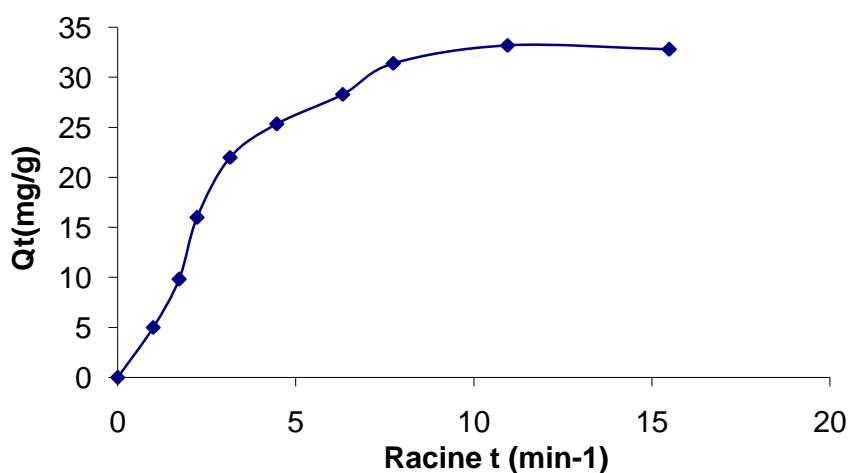


Figure III.29: Application du modèle de diffusion intra-particulaire à l'adsorption de résorcinol par D-800

Le tracé de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas linéaire et met en évidence trois tronçons bien distincts. Le coefficient de détermination du second tronçon est représenté dans le tableau III.19 est 0,99. Il confirme bien la diffusion intra-particulaire.

Tableau III.19: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{exp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
D-800	33,2	1,98	15,98	0,99

III. 3.2.2.4 Modèle de diffusion de Boyd

L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.30, les paramètres étant réunis dans le tableau III.20.

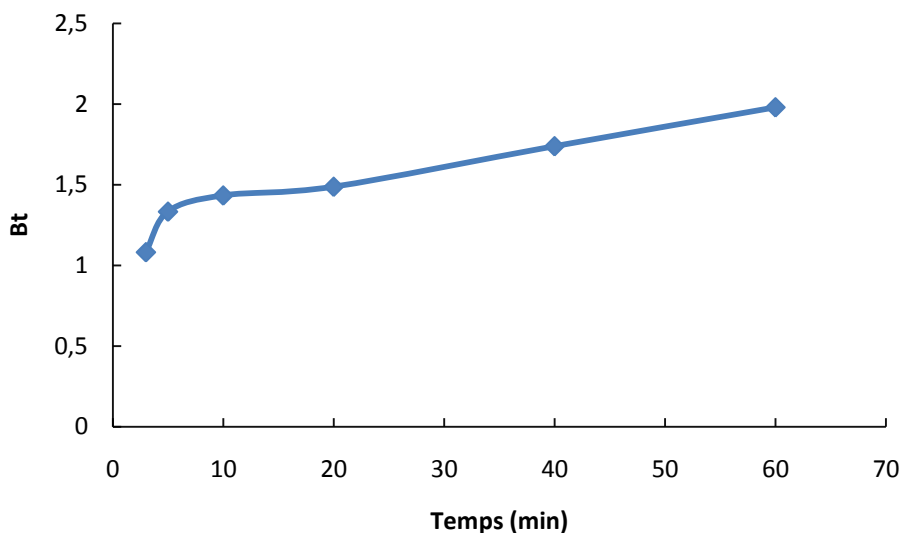


Figure III.30 : Cinétique de diffusion de Boyd appliquée à l'adsorption de résorcinol par D800

L'évolution du paramètre B_t en fonction du temps est linéaire (figure III.30). Les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ce-ci pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse du processus est gouvernée par la diffusion à travers le film et non pas au niveau de la couche interne.

Tableau III.20: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd à T=25°C

Adsorbant	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_s (min ⁻¹)	Ordonnée à l'origine	R^2
D800	33,2	0,9722	0.013	1.202	0.918

III.3.2.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption de résorcinol à 25 °C, 40 °C et 55 °C, par D-800, sont représentées sur la figure III.31, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de résorcinol restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L). A partir de l'étude de la cinétique d'adsorption déjà établie, le temps d'équilibre choisi pour la réalisation des isothermes d'adsorption est de 2 heures.

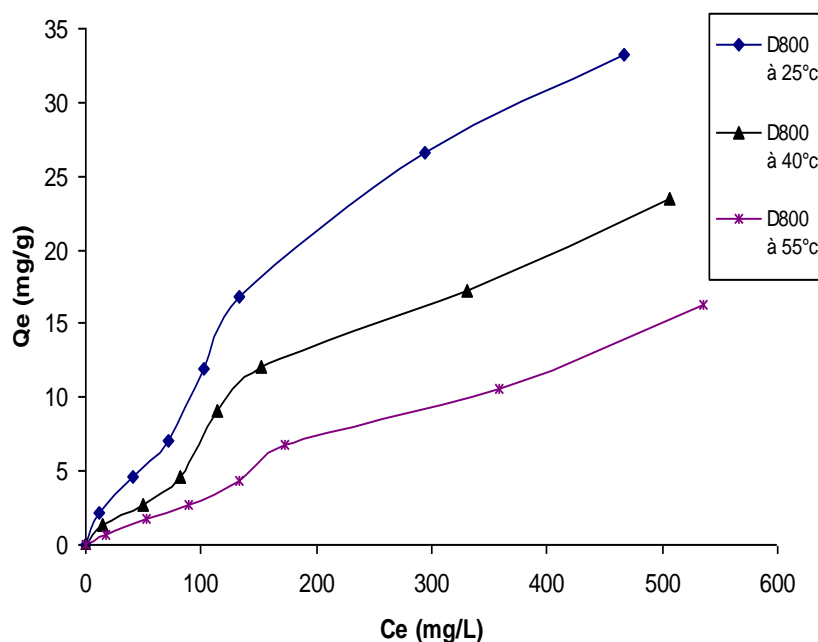


Figure III.31: Isotherme d'adsorption de résorcinol par D-800

On remarque que lorsque la température augmente on assiste à une diminution de la capacité d'adsorption. A titre d'exemple, D-800 adsorbe 33 mg/g et 16 mg/g à, respectivement, 25°C et 55°C. Une température élevée réduit considérablement l'efficacité de cet adsorbant.

III.3.2.4 Description des isothermes

Les données expérimentales de sorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes de sorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich.

Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau III.21.

Tableau III.21 : Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption de résorcinol sur D-800

Adsorbant	Paramètres de Langmuir					Paramètres de Freundlich			
	T (°C)	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	Erm	K _F	n	R ²	Erm
D-800	25	68,97	0,002	0,74	0,95	0,29	1,28	0,98	1,59
	40	60,61	0,001	0,49	0,98	0,13	1,18	0,96	1,34
	55	79,37	0,0004	0,34	0,42	0,05	1,09	0,99	0,36

On remarque que l'adsorption de résorcinol par D800 obéit au modèle de Freundlich avec des coefficients de détermination de 0,97, 0,96 et 0,99, à, respectivement, 25, 40 et 55°C. Les résultats montrent également que la capacité d'adsorption, à travers le paramètre K_F, diminue selon la séquence:

$$D-800(25^{\circ}C) > D-800(40^{\circ}C) > D-800(55^{\circ}C)$$

Les valeurs de la constante 1/n, pour les trois températures, sont toutes inférieures à l'unité (1/n < 1) et suggèrent que les sites d'adsorption ne sont pas homogènes.

La capacité d'adsorption diminue avec l'augmentation de la température.

Le coefficient de détermination obtenu par le tracé de Langmuir est faible cela nous permet de conclure que ce modèle ne s'adapte pas à ce processus d'adsorption. Par contre le modèle de Freundlich présente une courbure avec un coefficient de détermination élevé, ce qui montre qu'il convient mieux que le modèle de Langmuir. De nombreux travaux, concernant la fixation du résorcinol par différents matériaux, confortent nos résultats dans la mesure où l'adsorption est toujours obéit au modèle de Freundlich [4, 1,14].

III.3.2.5 Modèle de Redlich-Peterson

La figure III.32 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau III.22.

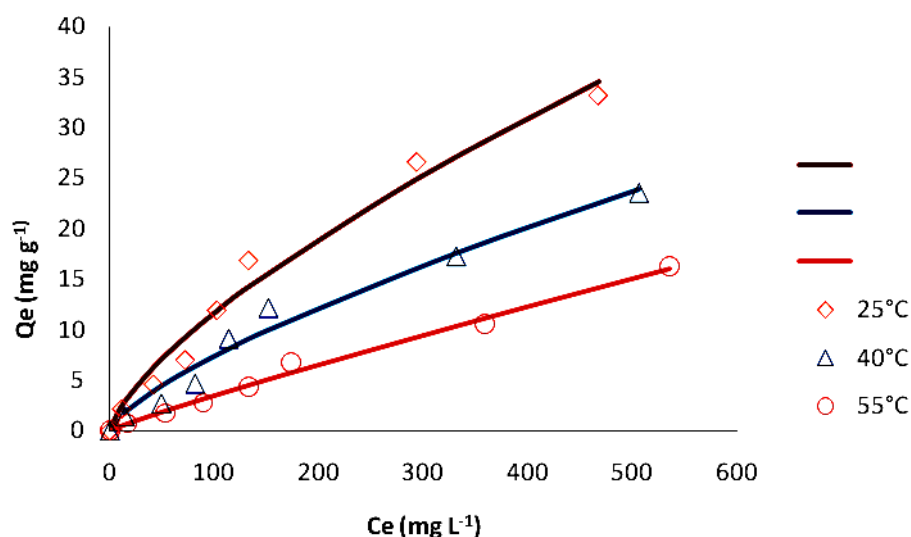


Figure III.32 : Isothermes d’adsorption selon le modèle de RP (—) et expérimentales (losanges, triangles, cercles) pour D800.

Tableau III.22: Paramètres estimés par régression non-linéaire (modèle de Redlich-Peterson) ; D800

Echantillon	Température (°C)	Q_{eexp} (mg/g)	β	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	K_{RP} (L/g)	R^2	Erm (%)
D800	25	36,73	0,3074	5,0517	2,5480	0,977	15,8
	40	23,84	0,2810	5,4214	1,5167	0,971	22,1
	55	16,05	0,0945	7,1456	0,4183	0,991	8,1

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de l'hydroquinone par D800 (Figure III.32). Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la température d'adsorption. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes.

III.3.2.6 Grandeurs thermodynamiques

L'étude de l'influence de la température sur la sorption de résorcinol par D-800 nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG , ΔH et ΔS) à partir de la relation thermodynamique de Gibbs $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ et la relation obtenue par intégration de

l'équation de Van't Hoff $\Delta G = -RT \ln K_d$. En remplaçant l'équation de Van't Hoff dans la relation thermodynamique de Gibbs, on obtient l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT}$$

(III.22)

Les tracés des droites $\ln K_d = f(1000/T)$ (voir la figure III.33) permettent de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée ($\Delta S/R$) et de la pente ($-\Delta H/R$) respectivement, sont présentés dans le tableau III.23

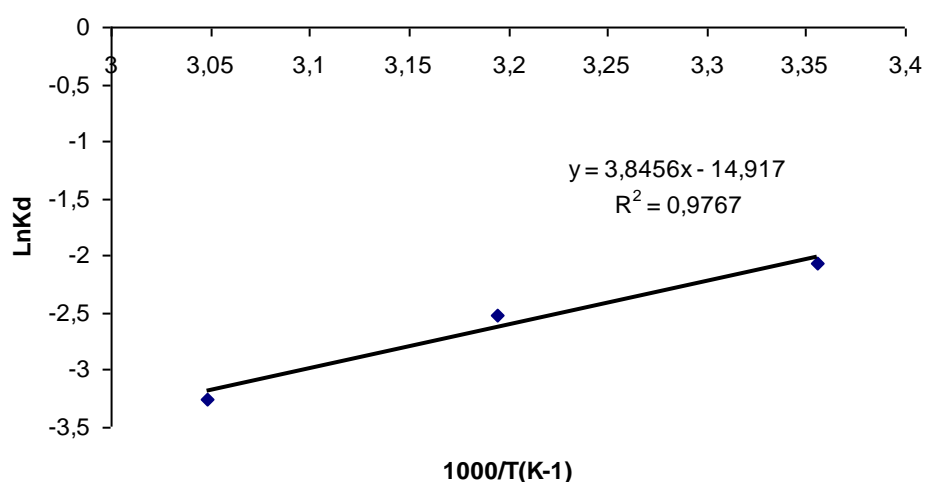


Figure III.33: effet de la température sur l'adsorption de résorcinol par D-800

Tableau III.23: Grandeurs thermodynamiques

adsorbant	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R ²
D-800	-31,97	-0,12	4,99	6,85	8,71	0,98

La valeur négative de ΔH , le critère le plus important durant l'adsorption, montre que la réaction est exothermique. Ce comportement est également observé dans l'étude effectuée par Yue et Jianhan, sur l'adsorption de résorcinol par des polymères [28,14].

La valeur de la chaleur d'adsorption obtenue confirme bien que les interactions avec le polluant sont de nature physique : l'adsorption de résorcinol est donc physique ($\Delta H < 50$

KJ/mol) [27]. Les valeurs d'entropie sont très faibles ($\Delta S_{\text{ads}} = -0.12$ (KJ/mol.K)), ΔS_{ads} étant toujours négative <0 , les atomes perdent des degrés de liberté durant le processus d'adsorption [38].

On remarque aussi que ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution. On en déduit qu'à haute température (55 °C), le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre.

III.3.3 Phénol

III.3.3.1 Obtention de la courbe d'étalonnage

La longueur d'onde caractéristique du phénol a été déterminée à 269 nm. Dans un autre travail, le phénol a été dosé à 270nm [2]. Les solutions étalons considérées sont: 5, 10, 15, 20, 25, 30, 45, 60 et 100 mg/L. Le tracé de la courbe d'étalonnage est représenté sur la figure III.34.

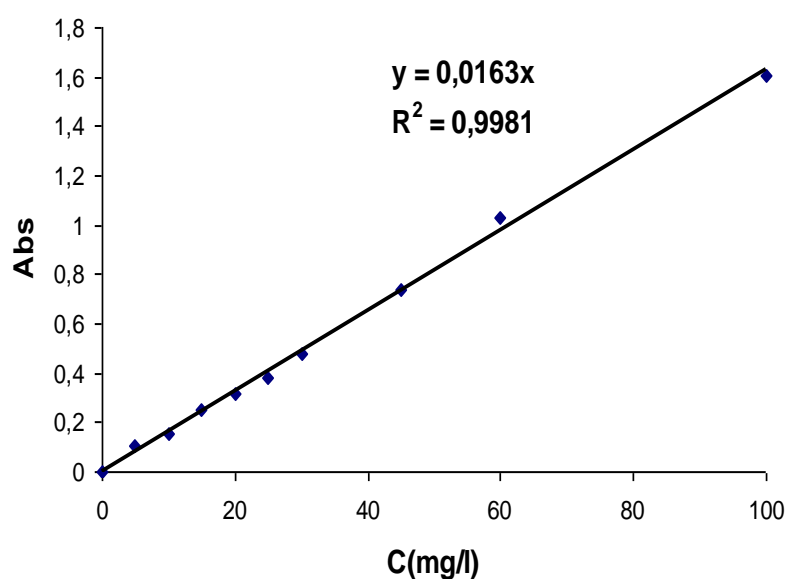


Figure III.34 : Courbe d'étalonnage du phénol

L'évolution de la densité optique est linéaire jusqu'à 100 mg/L, avec un coefficient de détermination, R^2 , égal à 0,9981.

III.3.3.2 Cinétique d'adsorption

L'évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps d'agitation est représentée sur la figure III.35.

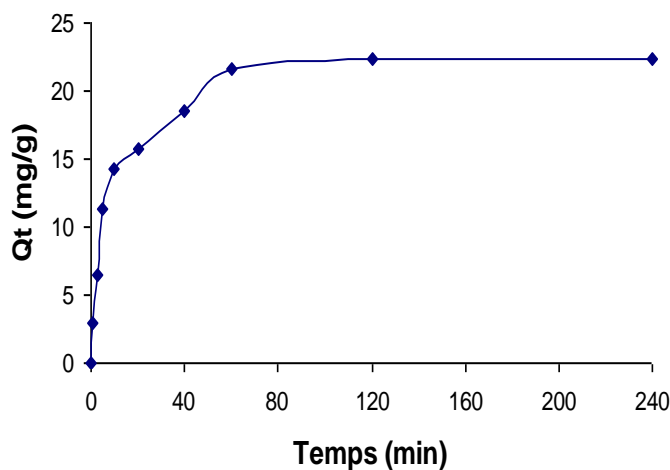


Figure III.35: Cinétique d'adsorption du phénol par D-800

L'adsorption du phénol est très rapide au cours des dix premières minutes : cela est du généralement au grand nombre de sites disponibles. Ensuite la vitesse d'adsorption est ralentie à cause du remplissage de la majorité des pores de l'adsorbant et finalement la courbe tend, par la suite, vers un palier à cause de la saturation. L'équilibre est atteint à l'issue de deux heures de contact.

III.3.3.2.1 Modèle de pseudo-premier ordre

Le suivi de la cinétique d'adsorption de pseudo-premier ordre conduit au tracé de $\ln (q_e - q_t)$ en fonction du temps de contact t (figure III.36). Ce ci est rendu possible grâce à l'équation $\ln (q_e - q_t) = -k_1 \times t + \ln q_e$.

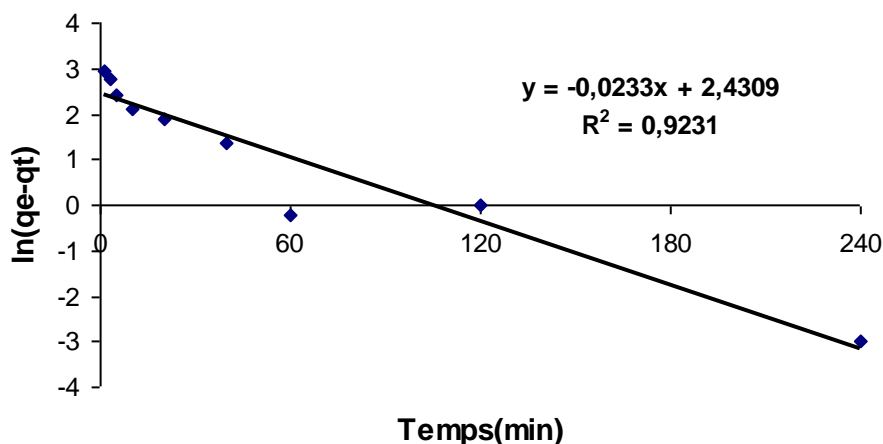


Figure III.36 : Application du modèle de pseudo premier ordre à l'adsorption du phénol par D-800

Le graphe obtenu n'est pas une droite, le coefficient de détermination R^2 est de l'ordre de 0,92. La valeur expérimentale et calculée de la capacité de rétention à l'équilibre à partir du modèle cinétique du pseudo premier ordre (voir tableau III.24) varient largement, ce qui suggère que le modèle de pseudo-premier ordre ne confirme pas nos résultats.

III.3.3.2.2 Modèle de pseudo-second ordre

L'exploitation des résultats de la figure III.37 permet de tracer les graphes t/Q_t en fonction du temps t . Les valeurs de la constante de vitesse apparente k_2 et la capacité de sorption à l'équilibre Q_e seront déduites du graphe (tableau III.24).

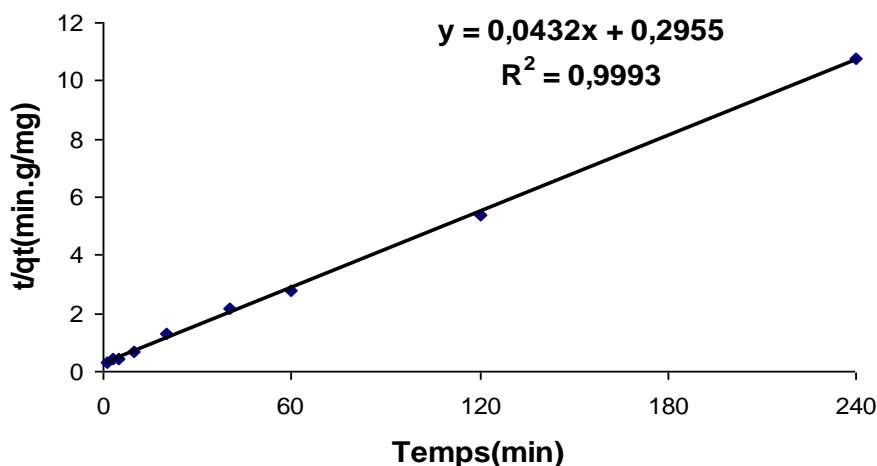


Figure III.37: Application du modèle de pseudo deuxième ordre à l'adsorption du phénol par D-800

Le pseudo-deuxième ordre est le modèle cinétique le plus adéquat pour cette étude, si l'on se réfère à la valeur R^2 ($R^2 = 0,999$) qui traduit un bon ajustement linéaire. Ceci est confirmé par les valeurs de la capacité maximale d'adsorption expérimentale et graphique qui sont presque égales.

Tableau III.24: Valeurs des paramètres cinétiques de pseudo ordre 1 et 2 d'adsorption du phénol par D-800.

Adsorbant	Modèle de pseudo-second ordre			Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{ecal} (mg/g)	k_1 (min^{-1})	R^2	Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	k_2 (g/mg/min)	h (mg/g.min)	R^2
D-800	11,37	0,023	0,92	22,4	23,15	0,006	3,38	0,999

III.3.3.2.3 Modèle de diffusion intra-particulaire

Les résultats du modèle de diffusion intra-particulaire sont représentés sur la figure III.38 et dans le tableau III.25.

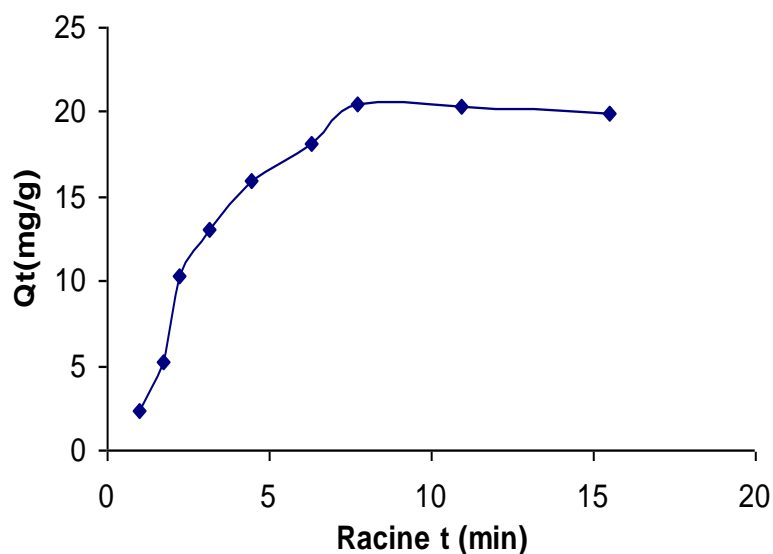


Figure III.38 : Application du modèle de intra-particulaire à l'adsorption du phénol par D-800

Le tracé de la courbe: $Q_t = f(t^{1/2})$ n'est pas linéaire et met en évidence trois tronçons bien distincts. Le coefficient de détermination du second tronçon représenté est 0,98. Il confirme bien la diffusion intra-particulaire. La pente du second tronçon caractérise la constante de vitesse de la diffusion intra-particulaire, k_{id} , l'ordonnée à l'origine, l , représentant l'épaisseur de la couche limite. Les paramètres obtenus sont regroupés dans le tableau III.25.

Tableau III.25: Paramètres cinétiques de la diffusion intra-particulaire

Adsorbant	Diffusion intra-particulaire			
	Q_{eexp} (mg/g)	k_{id} (mg/g min ^{1/2})	l (mg/g)	R^2
D-800	22,4	1,60	8,83	0,98

III. 3.1.2.4 Modèle de diffusion de Boyd

L'application de ce modèle est présentée sur la figure III.39, les paramètres étant réunis dans le tableau III.26.

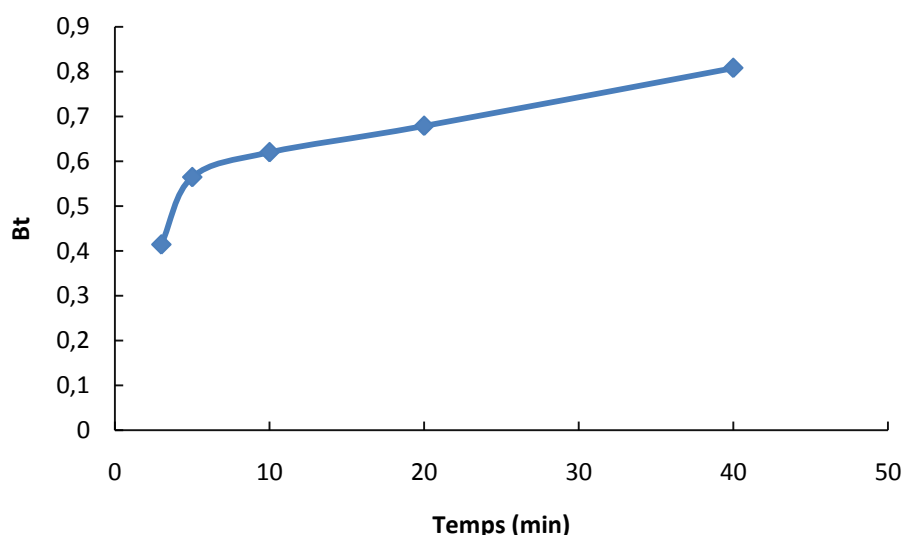


Figure III.39 : Cinétique de diffusion de Boyd appliquée à l'adsorption du phénol par D800

L'évolution du paramètre B_t en fonction du temps est linéaire (figure III.39). Les droites obtenues ne passent pas par l'origine. Ce-ci pourrait s'expliquer par le fait que la vitesse du processus est gouvernée par la diffusion à travers le film et non pas au niveau de la couche interne.

Tableau III.26: Paramètres cinétiques de la diffusion de Boyd à $T=25^\circ\text{C}$

Adsorbant	Q_{exp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	K_s (min^{-1})	Ordonnée à l'origine	R^2
D800	22,4	0,9930	0.008	0.480	0.834

III.3.3.3 Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption du phénol à 25°C , 40°C et 55°C , par D-800, sont représentées sur la figure III.40, en coordonnées quantité adsorbée par gramme d'adsorbant, Q_e (mg/g), en fonction de la quantité de phénol restante en solution à l'équilibre, C_e (mg/L).

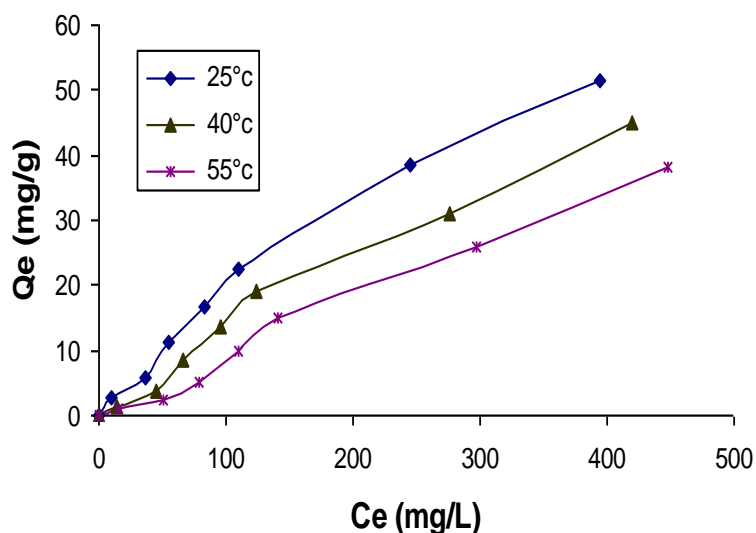


Figure III.40: Isothermes d'adsorption du phénol par D-800

D'après de la figure III.40, on constate que la quantité en mg/g d'adsorbat fixée sur la surface de D-800 croît en fonction de la concentration du phénol.

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique. A titre d'exemple, D-800 adsorbe

51 mg/g et 38 mg/g à, respectivement, 25°C et 55°C. Une température élevée réduit considérablement l'efficacité de notre adsorbant.

III.3.3.4 Description des isothermes

Les données expérimentales de sorption à l'équilibre obtenues dans cette étude sont analysées par l'utilisation des modèles d'isothermes de Freundlich et de Langmuir.

Les résultats obtenus nous permettent de tracer les isothermes de sorption qui sont finalement traitées selon les équations linéaires de Langmuir et de Freundlich.

Les paramètres de ces deux modèles ont été déterminés et regroupés dans le tableau III.27.

Tableau III.27: Paramètres des deux modèles appliqués aux isothermes de sorption du phénol sur D800.

adsorbant	Paramètres de Langmuir					Paramètres de Freundlich			
	T (°C)	Q _{max} (mg/g)	K _L (L/mg)	R ²	E _{rm}	K _F	n	R ²	E _{rm}
D-800	25	123,46	1,48E-05	0,65	21,02	0,396	1,209	0,98	1,76
	40	90,090	0,002	0,630	11,66	0,079	0,926	0,97	3,18
	55	89,285	0,0015	,78	39,44	0,038	0,872	0,97	1,62

Les observations faites à partir le tableau III.27, révèlent que les résultats expérimentaux sont bien décrits par le modèle de Freundlich avec des coefficients de détermination de 0,98, 0,97 et 0,97, à, respectivement, 25, 40 et 55°C. En effet, la capacité d'adsorption est plus élevée pour le D-800 à 25°C et diminue dans le sens : D-800 (40°C) et D-800 (55°C) d'où la bonne affinité de ce polluant pour le D800 (25°C).

Ce coefficient diverge de l'unité dans le modèle de Langmuir (0,65 et) cela nous permet de conclure que ce modèle ne s'adapte pas à ce processus d'adsorption.

En fin, il reste à signaler que toutes les isothermes que nous avons obtenues sont de type L (classification de Giles), présentant une courbure initiale convexe. Ce qui permet de dire que l'adsorption de l'hydroquinone, résorcinol et du phénol est très performante aux faibles concentrations.

III.3.3.5 Modèle de Redlich-Peterson

La figure III.41 montre une bonne corrélation entre les données expérimentales et celles obtenues à travers le modèle de Redlich-Peterson. Les valeurs de ces 3 paramètres sont rapportées dans le tableau III.28.

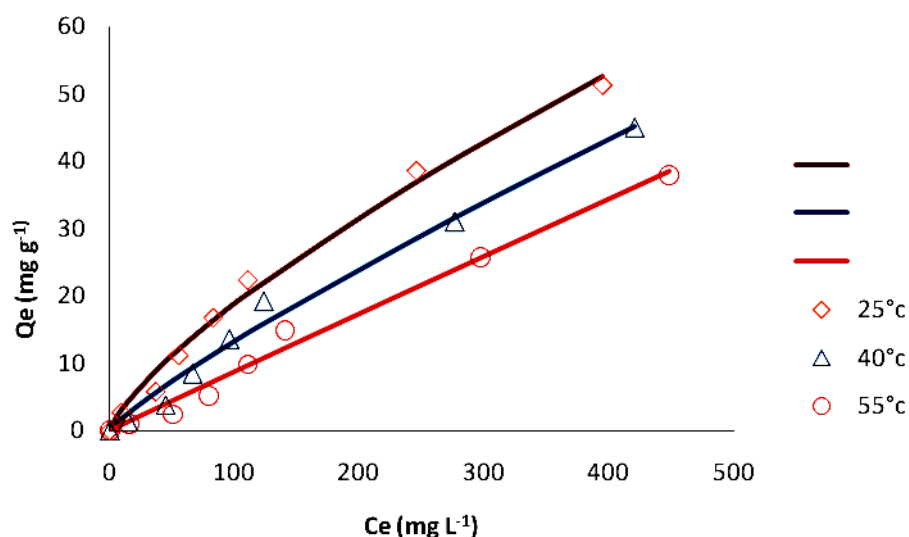


Figure III.41 : Isothermes d’adsorption selon le modèle de RP (—) et expérimentales (losanges, triangles, cercles) pour D800.

Tableau III.28: Paramètres estimés par régression non-linéaire (modèle de Redlich-Peterson) ; D800

Echantillon	Température (°C)	Q_{eexp} (mg/g)	β	a_{RP} (mg L ⁻¹) ^{-β}	K_{RP} (L/g)	R^2	Erm (%)
D800	25	52,68	0,2651	5,1776	3,5064	0,990	13,7
	40	45,17	0,1583	6,3869	1,8944	0,986	18,7
	55	38,46	0,0153	7,5870	0,8014	0,987	23,2

L'équation de Redlich-Peterson décrit très convenablement l'adsorption de phénol par D800 (Figure III.41). Les valeurs de K_{RP} diminuent avec la température d'adsorption. Le paramètre β est compris entre 0 et 1, indiquant une adsorption favorable sur des adsorbants hétérogènes.

III.3.3.6 Grandeurs thermodynamiques

L'étude de l'influence de la température sur la sorption du phénol par D-800 nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre (ΔG), l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS).

Le tracé des droites $\ln K_d = f(1000/T)$ (voir la figure III.42) permet de calculer les valeurs

des paramètres thermodynamiques ΔS et ΔH à partir de l'ordonnée et de la pente. Les paramètres thermodynamiques ainsi estimés sont regroupés dans le tableau III.29.

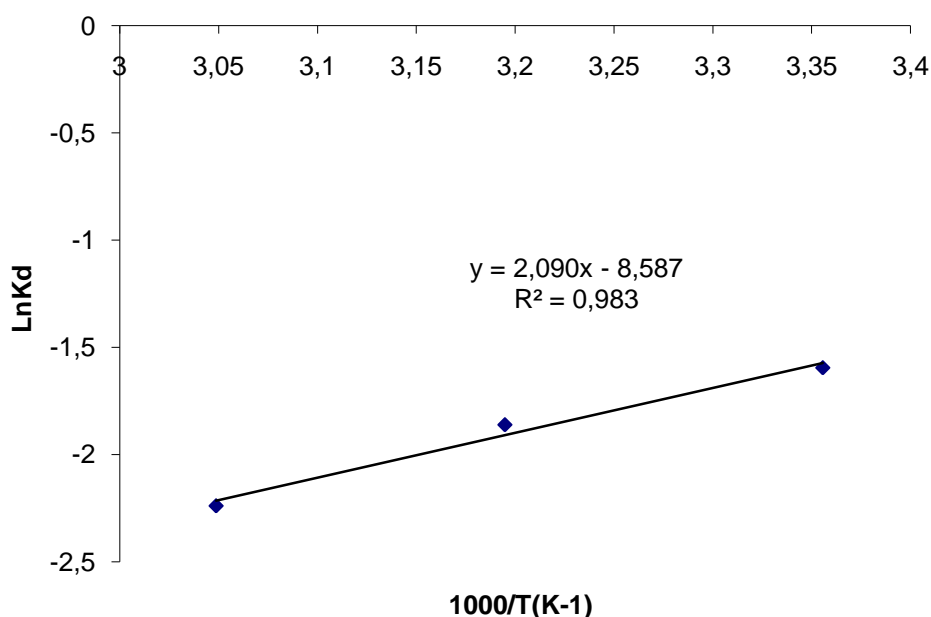


Figure III.42: Effet de la température sur l'adsorption du phénol par D-800

Tableau III.29: Grandeurs thermodynamiques

adsorbants	ΔH (kJ/mole)	ΔS (kJ/mole.K)	ΔG (kJ/mole)			
			25°C	40°C	55°C	R ²
D-800	-17,38	-0,07	3,90	4,97	6,04	0,98

Les paramètres thermodynamiques calculés à partir des résultats obtenus lors de l'étude ont montré que la variation de l'enthalpie ΔH du système est négative. On peut dire que le processus est exothermique.

Les faibles valeurs de ΔH et ΔG (<50 KJ/mol) indiquent que le processus est probablement de type physisorption [27,37].

On remarque aussi que ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution. On en déduit qu'à haute température (55 °C), le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre.

III.4 ETUDE COMPARATIVE

Dans cette étude nous nous sommes proposées d'étudier l'adsorption de phénol et trois de ses dérivés. Ce ci est dans le but d'examiner l'influence du nombre et la position du groupement hydroxyle. Les résultats relatifs à l'étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption nous ont permis d'établir une étude comparative.

III.4.1 Etude cinétique

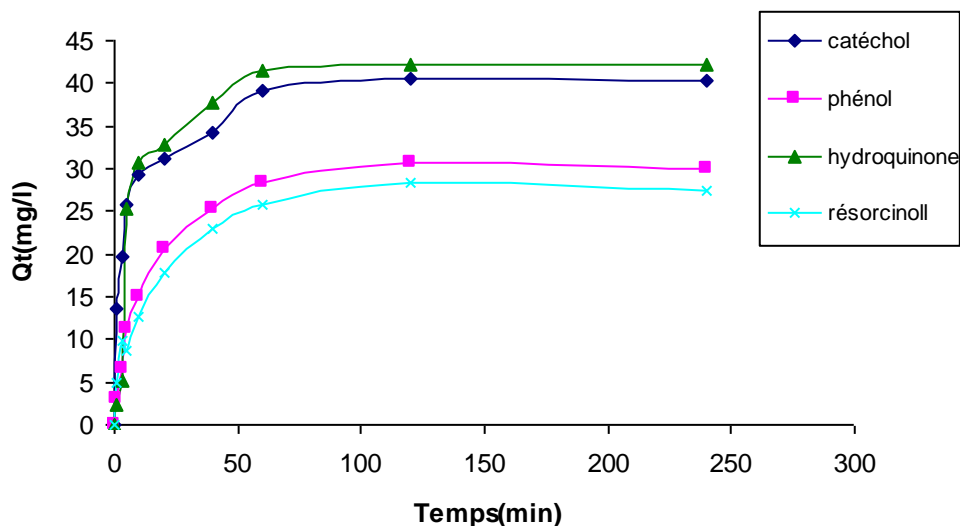


Figure III.43: Cinétique d'adsorption de dérivés phénoliques par D-800

Discussion

Les allures des courbes de la figure III.43 montrent que l'équilibre est atteint assez rapidement pour les quatre polluants (catéchol, hydroquinone, résorcinol et phénol).

L'équilibre d'adsorption est atteint à l'issue de deux heures de contact pour les quatre adsorbats. Sun et autres ont rapporté que pour la sorption du catéchol et de résorcinol sur un polymère, l'équilibre a atteint après 80 min [28].

Pour suivre la cinétique des différents composés phénoliques, nous avons appliqué les modèles de pseudo premier ordre, pseudo second ordre diffusion intraparticulaire et Boyd.

Les résultats concernant le premier modèle étaient différents de ceux trouvés expérimentalement. Ceci implique que l'adsorption des cinq polluants ne suit pas le modèle de pseudo premier ordre. Quant au deuxième modèle, les résultats obtenus sont représentés sur la figure III.44 et les paramètres de linéarisation sont regroupés dans le tableau III.30.

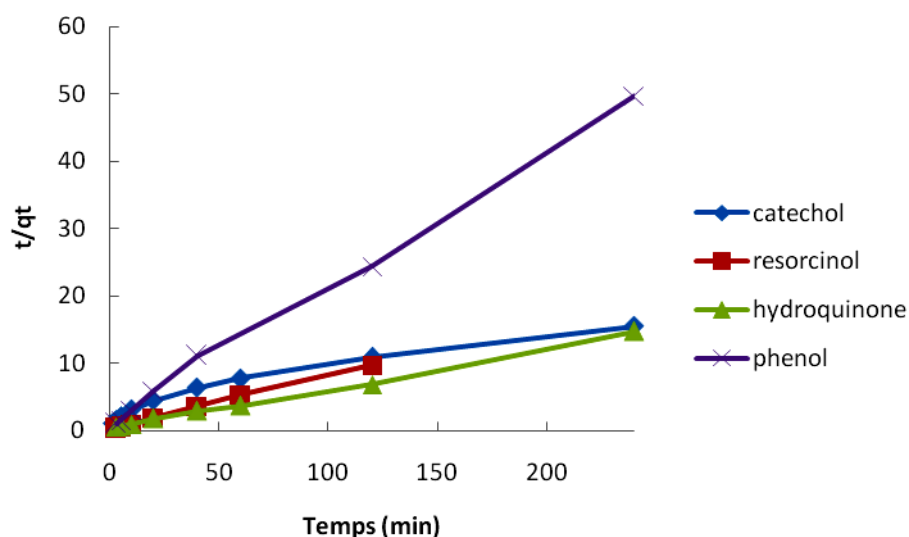


Figure III.44 : Application du modèle de pseudo deuxième ordre à l'adsorption de dérivés phénoliques par D-800

Tableau III.30: Paramètres cinétiques du modèle de pseudo-second ordre

Adsorbat	Modèle de pseudo-second ordre				
	Q_{eexp} (mg/g)	Q_{ecal} (mg/g)	h (mg/g.min)	K_2 (g mg ⁻¹ min ⁻¹)	R^2
catéchol	40,51	41,15	10,11	0,006	0,9993
hydroquinone	42,3	44,44	4,57	0,002	0,9926
phénol	30,8	31,74	3,32	0,005	0,9988
résorcinol	28,3	28,82	3,30	0,004	0,9976

Discussion

La cinétique d'adsorption de composés phénoliques par D-800 suit une expression de vitesse de sorption du pseudo deuxième ordre. En effet les courbes $t/qt = f(t)$ obtenus dans la ligne sont linéaires avec des coefficients de détermination $R^2=0,99$ pour les quatre composants. Les deux valeurs des capacités maximales d'adsorption expérimentale et graphique sont presque égales pour les quatre composants. Les résultats relatifs à la diffusion

intra-particulaire ont montré que la vitesse d'adsorption n'est pas régie uniquement par la diffusion interne. D'autres facteurs peuvent être responsables comme la diffusion externe. Ceci a été confirmé par l'application du modèle de Boyd.

III.4.2 Isotherme d'adsorption

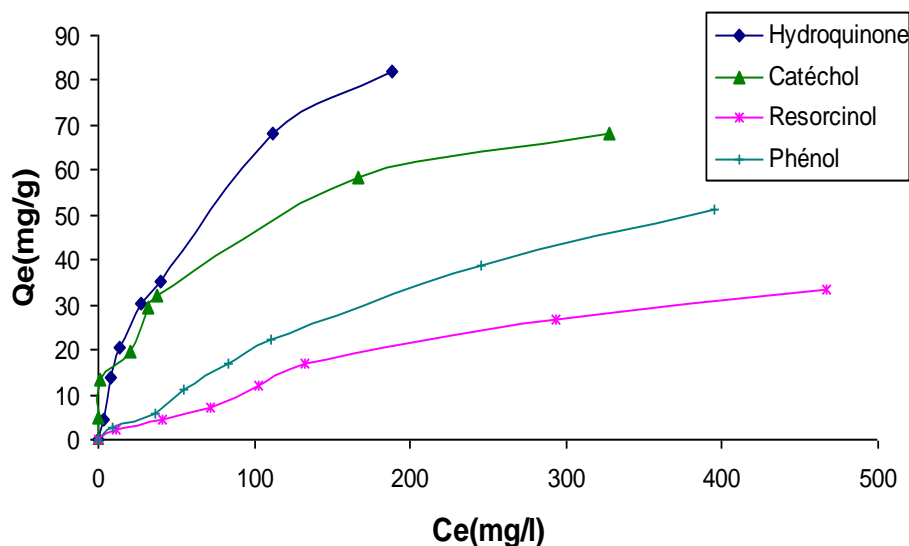
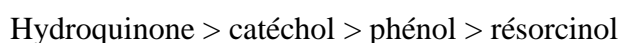


Figure III.45 : Isothermes d'adsorption de dérivés phénoliques par D-800 à 25°C

Discussion

La figure III.45 montre les résultats obtenus pour l'adsorption des quatre polluants par D-800. Nous remarquons que l'hydroquinone présente la plus grande capacité d'adsorption, tandis que le résorcinol manifeste la plus petite capacité de fixation. La séquence suivie est la suivante:



Dans un autre travail, avec du charbon actif, le catéchol a été adsorbé plus que le résorcinol à cause de sa solubilité et la position du groupement hydroxyle sur le benzène aromatique [4]. Le résorcinol est plus soluble dans l'eau que catéchol [39], donc il présente une forte affinité pour l'eau (hydrophile).

La solubilité de ces composés en phase aqueuse peut contribuer à expliquer ce résultat. En effet, la solubilité a une influence directe sur leur adsorbabilité: plus le caractère hydrophobe du soluté est important et plus l'adsorbabilité risque d'être élevée. Par ailleurs, suresh et al ont montré que la solubilité combinée à la position ortho du groupement hydroxyl font que le catéchol s'adsorbe mieux que le résorcinol [40].

De façon générale, les isothermes obtenues avec les quatre composés sont de type L d'après la classification de Gill et al.

Dans le but de modéliser les isothermes obtenues, nous avons appliqué deux modèles celui de Freundlich et Langmuir. Pour ce dernier, les résultats obtenus ont montré que ce modèle ne s'applique pas à l'adsorption des composés phénoliques, ce qui est en accord avec la littérature.

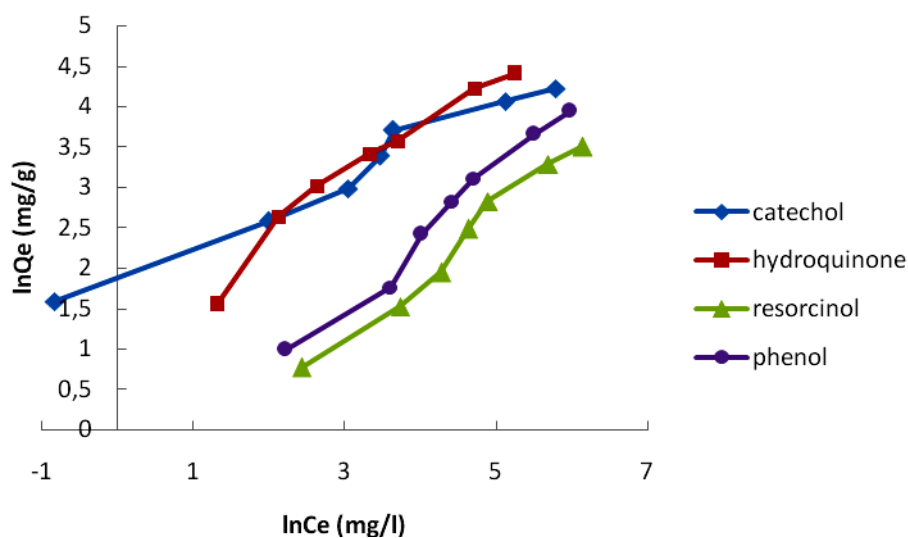


Figure III.46 : L'isotherme d'adsorption de Freundlich

Tableau III.31: Paramètres de linéarisation du modèle de Freundlich

Adsorbat	L'isotherme d'adsorption de Freundlich			
	K_F	n	R^2	Erm%
catéchol	6,615	2,39	0,97	3,7
hydroquinone	2,703	1,456	0,96	4,34
phénol	0,396	1,209	0,98	1,76
résorcinol	0,29	1,28	0,98	1,59

Discussion

Selon le coefficient K_F de Freundlich, nous pouvons classer les quatre adsorbats selon la séquence suivante : catéchol > hydroquinone > phénol > résorcinol

Les quatre isothermes d'adsorption de composés phénoliques sur D-800 à pH 7, qui sont de type L, donnent des coefficients $n > 1$. Ceci signifie que l'adsorption est plus importante pour des faibles concentrations et que l'adsorption est beaucoup plus importante pour le catéchol et hydroquinone que pour le phénol et résorcinol.

III.4.3 Effet de la température

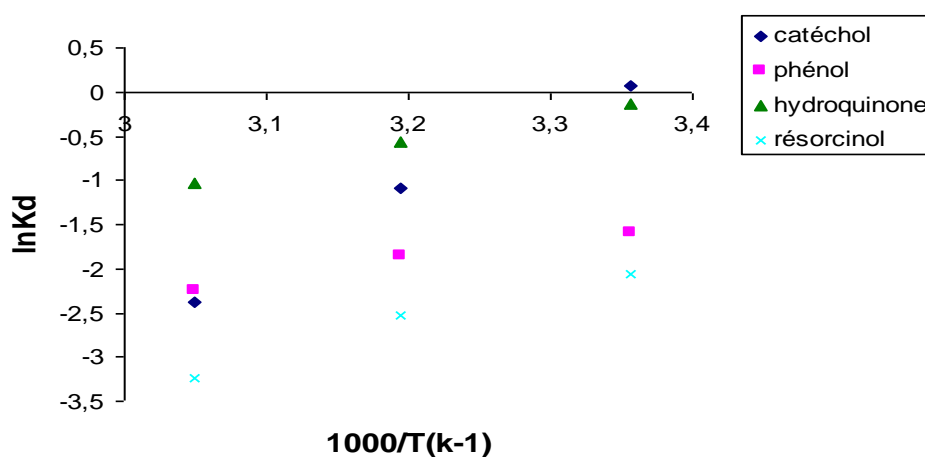


Figure III.47 : effet de la température sur l'adsorption de dérivés phénoliques par D-800

Tableau III.31 : Les valeurs des paramètres thermodynamiques

		catéchol	hydroquinone	résorcinol	phénol
ΔH (KJ/mol)		-66,13	-24,47	-31,97	-17,38
ΔS (KJ/mol.K)		-0,22	-0,08	-0,12	-0,07
ΔG (KJ/mol)	298 K	-0,26	0,30	4,99	3,90
	313 K	3,05	1,55	6,85	4,97
	328 K	6,37	2,80	8,71	6,04

Discussion

Les valeurs négatives de ΔH , le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont exothermiques.

Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment bien que les interactions avec les polluants sont de nature physique.

Dans le cas d'une physisorption, la variation de l'énergie libre se situe entre 0 et 20 kJ/mole, quant à la chimisorption, elle se trouve dans l'intervalle [80-400 kJ/mole] [41]. Les valeurs positives de l'énergie libre, ΔG , impliquent la non spontanéité du procédé de physisorption.

On remarque aussi que, pour les cinq adsorbats, ΔG augmente avec l'augmentation de la température de la solution. A titre d'exemple, le catéchol a une $\Delta G = -0,26$ et $6,37$ KJ/mol à 25°C et 55°C respectivement. On en déduit qu'à haute température (55°C), le système a besoin d'une plus grande énergie pour atteindre l'équilibre. Tandis que, pour les basses températures (25°C), un minimum d'énergie est suffisant pour avoir une grande capacité d'adsorption.

Les valeurs négatives de ΔH et ΔS indiquent que l'adsorption serait spontanée à faibles températures [42]. Elles montrent également la nature exothermique du processus d'adsorption. La fixation du catéchol sur la dolomie modifiée aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné ($\Delta S < 0$).

III.4.4 Comparaison avec d'autres adsorbants

Les valeurs de la capacité d'adsorption maximale des différents adsorbants aux dérivés phénoliques sont indiquées dans le tableau 32. Les résultats montrent que le D800 a une grande capacité - plus élevée que pour les adsorbants tels que l'hydroxyde de Fe(III) le charbon actif et d'autres adsorbants. Par conséquent, le D800 semble être très efficace pour éliminer les dérivés phénoliques des eaux usées.

Tableau 32 : Comparaison des capacités d'absorption des dérivées phénoliques pour différents adsorbants

Adsorbants	Adsorbats	Qmax (mg g⁻¹)	Ref
CTAB-B	HQ	17 to 22	Yildiz et al. [43]
CTAB-B	HQ	17 to 22	Yildiz et al. [43]
Waste Fe(III)OH	C	4.04	Namasivaya and Sumithra [44]
MWCNT	C	14.20	Liao et al. [45]
CTAB-B	C	56.83	Shakir et al. [46]
CTAB-B	C	53.41	Shakir et al. [46]
ACC	C	0.0013	Bayram et al. [47]
CZ	C	2.202	Mohamed et al. [48]
TiO ₂ -H ₂ O ₂	C	11.140	Arana et al. [49]
GAC	C	1.09 to 1.41	Suresh et al. [50]
GAC	R	1.21 to 1.27	Suresh et al. [50]
CZ	R	0.880	Mohamed et al. [48]
GAC-SAB	R	49.75	Mondal and Balomajumder [51]
TiO ₂	R	7.870	Arana et al. [49]
TiO ₂ -H ₂ O ₂	R	7.605	Arana et al. [49]
ACC	R	0.0013 to 0.0021	Bayram et al. [47]
D800	C	74.10	Khalifa et al. [52]
D800	R	68.83	Khalifa et al. [52]

III.5 CONCLUSION

Dans ce chapitre nous avons proposé l'adsorption comme méthode d'élimination de quatre dérivés phénoliques, le catéchol, résorcinol, phénol et hydroquinone. Ces derniers sont connus comme étant des polluants très toxiques. A cet effet, nous avons choisi une dolomie qui a été traitée thermiquement. Le dosage des différents composés a été effectué par spectrophotométrie visible, à leur longueur caractéristique. Les paramètres considérés suite à une optimisation sont un ratio solide/solution: 4 g/L, pH de la solution: 7, temps de contact à l'équilibre: 2 h.

Pour déterminer la vitesse et le mécanisme contrôlant le phénomène d'adsorption, trois modèles cinétiques ont été mis à contribution, soit les modèles de pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intra-particulaire. L'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion du phénol et ses dérivés, dans les pores des solides modifiés, est favorisée par la température de calcination de la dolomie et la surface spécifique. La diffusion de l'adsorbat dans les pores n'est, toutefois, pas la seule étape déterminante, la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également.

De type L d'après la classification de Gill et al, les isothermes mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique.

Pour les solides dolomitiques, le catéchol s'adsorbe selon la séquence:

D-800 > D-900 > D-1000 > D-600 > dolomie non modifiée et pour l'ensemble des composés phénoliques, la séquence est la suivante :

Hydroquinone > catéchol > phénol > résorcinol pour D-800. Ce résultat est conforté par ceux de nombreux travaux [28,53-54]

Le solide D-800 présente la plus grande capacité d'adsorption à cause de sa plus grande surface spécifique. L'adsorption de catéchol sur la surface de ce solide est réalisée via une liaison hydrogène établie entre l'oxygène de D800 et les groupements OH du catéchol.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Freundlich s'est révélé le plus efficace.

Chapitre III : Récupération de dérivés phénoliques par une dolomie modifiée

Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, exothermique et non spontané du processus de fixation des dérivés phénoliques. Leur rétention sur la surface des solides dolomitiques aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

BIBLIOGRAPHIE

- [1] Bayram Edip, Hoda Numan , Ayranci Erol, Adsorption/electrosorption of catechol and Resorcinol onto high area activated carbon cloth, *Journal of Hazardous Materials* 168 (2009) 1459–1466.
- [2] Qiu Liao, Jing Sun, Lian Gao, The adsorption of resorcinol from water using multi-walled carbon nanotubes, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 312 (2008) 160–165.
- [3] Y. Salameh, N. Al-Lagtah, M.N.M. Ahmad, S.J. Allen, G.M. Walker, Kinetic and thermodynamic investigations on arsenic adsorption onto dolomitic sorbents, *Chemical Engineering Journal*, 160 (2010) 440-446.
- [4] Arinjay Kumar¹, Shashi Kumar, Surendra Kumar, Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics, *Carbon* 41 (2003) 3015–3025.
- [5] W. R. Royl, I. G. Krapac, Adsorption and desorption of atrazine and deethylatrazine by low organic carbon geologie materials. *J. Environ. Qual.*, 23 (1994) 546-556.
- [6] J.P.Gao, J. Maguhn, J. Spitzauer, A. Kattrup, Sorption of pesticides in the sediment of the Teufelsweiher Pond (Southern Germany): Equilibrium assessment, effect of organic carbon content and pH. *Water Res.*, 32 (1998) 1662- 1672.
- [7] D.A. Blanco-Martinez, L. Giraldo, J.C. Moreno-Piraj, Effect of the pH in the adsorption and in the immersion enthalpy of monohydroxylated phenols from aqueous solutions on activated carbons, *Journal of Hazardous Materials* 169 (2009) 291–296.
- [8] R. Marouf , K. Marouf-Khelifa, J. Schott, A. Khelifa, Zeta potential study of thermally treated dolomite samples in electrolyte solutions, *Microporous and Mesoporous Materials* 122 (2009) 99–104.
- [9] K.A. Krishnan, T.S. Anirudhan, *Water SA*, 29 (2003) 147.
- [10] O. Bouras, Propriétés adsorbantes d’argiles pontées organophiles: Synthèse et caractérisation, Thèse de Doctorat, Université de Limoges (2003).
- [11] E. Pehlivan, A. Müjdat Özkanb, S. Dinc, S. Parlayici, Adsorption of Cu²⁺ and Pb²⁺ ion on dolomite powder , *Journal of Hazardous Materials* xxx (2009) xxx–xxx.

- [12] S. Lagergren, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar.* 24 (1898) 1-39.
- [13] Y.S. Ho, G. McKay, *Process Biochem.* 34 (1999) 451-465.
- [14] Jianhan Huang, Kelong Huang, Cheng Yan, Application of an easily water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent for efficient removal of catechol and resorcinol in aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* 167 (2009) 69–74.
- [15] M. Sarkar, P.K. Acharya, B. Bhatthacharya, *J. Colloid Interface Sci.* 268 (2003) 28-32.
- [16] W.J. Weber, J.C. Morris, *J. sanitary Eng. Division* 89 (1963) 31-60.
- [17] G. McKay, M.S. Otterburn, J.A. Aga, *Water, Air, Soil Pollut.* 36 (1987) 381-390.
- [18] G.E. Boyd, A.W. Adamson, L.S. Myers, *Am. Chem. Soc.* 69 (1947) 2336-2848.
- [19] M. Sankar, G. Sekaran, S. Sadulla, T. Ramasami, *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 74 (1999) 337.
- [20] V. Vimonses, S. Lei, B. Jin, C.W.K. Chow, C. Saint, *Appl. Clay Sci.* 43 (2009) 465-472.
- [21] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Makhwa, D.J. Smith, *J. Chem. Soc.* 93 (1960) 3973.
- [22] O. Redlich, D. L. Peterson, A useful adsorption isotherm, *J. Phys. Chem.* 63, (1959) 1024–1033.
- [23] Ali Hajian, Saeid Azizian, On the Adsorption of Some Catechol Derivatives from Aqueous Solutions onto Activated Carbon Cloth: Equilibrium and Kinetic Studies, *Journal of Dispersion Science and Technology*, 33 (2012) 1629–1634.
- [24] E. Stefaniak, B. Bilinski, R. Dobrowolski, P. Staszczuk, J. Wojcik, The influence of preparation conditions on adsorption properties and porosity of dolomite-based sorbents, *Colloids Surf. A* (2002) 208, 337.
- [25] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, *J. Therm. Anal. Calorim.* 71 (2003) 751.
- [26] A. Ramesh, D.J. Lee, J.W. Wong, *J. Colloid Interface Sci.* 291 (2005) 588.
- [27] P. Chingombo, B. Saha, R.J. Wakeman, Effet of surface modification of an engineered activated carbon on the sorption of 2,4-dichlorophenoxy acetic acid and benazolin from water, *J. Colloid Interf. Sci.* 297 (2006) 434-442.

- [28] Sun. Yue, Chen. Jinlong, Li. Aimin, Liu. Fuqiang, Zhang. Zhang. Quanxing, Adsorption of resorcinol and catechol from aqueous solution by aminated hypercrosslinked polymers, *Reactive & Functional Polymers* 64 (2005) 63–73.
- [29] S. Gunasekaran, G. Anbalagan, Spectroscopic study of phase transitions in dolomite mineral, *J. Raman Spectrosc.*38, (2007) 846–852.
- [30] Y. Fujimori, X. Zhao, X. Shao, S. V. Levchenko, N. Nilius, M. Sterrer, H. J. Freund, Interaction of water with the CaO(001) surface, *J. Phys. Chem. C* 120, (2016) 5565–5576.
- [31] J. Ji, Y. Ge, W. Balsam, J. E. Damuth, J. Chen, Rapid identification of dolomite using a Fourier transform infrared spectrophotometer (FTIR): a fast method for identifying Heinrich events in IODP site, u1308. *Mar. Geol.* 258,(2009) 60–68.
- [32] J. Madejova, H. Palkova, P. Komadel, IR spectroscopy of clay minerals and clay nanocomposites. *Spectrosc. Prop. Inorg. Organomet. Compd.* 41, (2010) 22–71.
- [33] B. D. Mistry, *A Handbook of Spectroscopic Data Chemistry*. Oxford Book Company, Jaipur, India. 2009
- [34] E.C. Johnson, O.T. Shafer, J.S. Trigg, J. Park, D.A. Schooley, J.A. Dow, P.H. Taghert, A novel diuretic hormone receptor in *Drosophila*: evidence for conservation of CGRP signaling. *J. Exp. Biol.* 208(Pt 7): (2005) 1239-1246.
- [35] J. R. Bargar, P. Persson, G. E. Brown Jr, Outer-sphere adsorption of Pb(II) EDTA on goethite. *Geochim.Cosmochim. Acta* 63, (1999) 2957–2969.
- [36] T. Lana-Villarreal, A. Rodes, J. M. Perez, R. Gomez, A spectroscopic and electrochemical approach to the study of the interactions and photoinduced electron transfer between catechol and anatase nanoparticles in aqueous solution, *J. Am. Chem. Soc.* 127, (2005) 12601–12611.
- [37] Joaquim Pedro Silva, Sonia Sousa, José Rodrigues, Helena Antunes, John J Porter, Isolina Gonçalves, Suzana Ferreira-Dias, Adsorption of acid orange 7 due aqueous solution by spent brewery grains, *Separation and Purification Technology* 40 (2004) 309-315.

- [38] B. Bestaani, Amélioration du pouvoir d'adsorption d'une plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques, thèse de doctorat, Université de Mostaganem, 2005.
- [39] RH. Perry, CH. In. Chilton: 5th edn, Chemical engineers handbook, Tokyo: McGraw-Hill Kogakusha, 1973.
- [40] S. Suresh, V. C. Srivastava, I. M. Mishra, Adsorption of catechol, resorcinol, hydroquinone, and their derivatives: a review, *International Journal of Energy and Environmental Engineering*, 2012, 3:32.
- [41] M. J. Jaycock, G.D. Parfitt, *Chemistry of Interfaces*, Onichester, Ellis Horwood Ltd., 1981.
- [42] W. L. Masterton, C.N. Hurley, *Chemistry: Principles and Reactions*, fifth ed. Brooks , Cole, 2003.
- [43] N. Yildiz, R. Gonulsen, H. Koyuncu, A. Calimli, Adsorption of benzoic acid and hydroquinone by organically modified bentonites, *Colloid. Surf. A: Physicochem. Eng. Aspects* 260, (2005) 87–94.
- [44] C. Namasivayam, S. Sumithra, Adsorptive removal of catechol on waste Fe (III)/Cr(III) hydroxide: equilibrium and kinetics study, *Ind. Eng. Chem. Res.* 43, (2004)7581–7587.
- [45] Q. Liao, J Sun, L Gao, Adsorption of chlorophenols by multiwalled carbon nanotubes treated with HNO₃ and NH₃. *Carbon* 46, (2008) 553–555.
- [46] K. Shakir, HF Ghoneimy, AF Elkafrawy, SG Beheir, M. Refaat, Removal of catechol from aqueous solutions by adsorption onto organophilicbentonite. *J. Hazard. Mater.* 150, (2008) 765–773
- [47] Bayram, E, Hoda, N, Ayranci, E, Adsorption/electrosorption of catechol and resorcinol onto high area activated carbon cloth. *J. Hazard. Mater.* 168, (2009) 1459–1466
- [48] Mohamed, FS, Khater, WA, Mostafa, MR, Characterization and phenols sorptive properties of carbons activated by sulphuric acid. *Chem. Eng. J.* 116, (2006) 47–52
- [49] Arana, J, Melian, EP, Lopez, VMR, Alonso, AP, Rodriguez, JMD, Diaz, OG, Pena, JP, Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds Part I. Adsorption and FTIR study. *J. Hazard. Mater.* 146, (2007) 520–528

- [50] Suresh, S, Srivastava, VC, Mishra, IM, Isotherm, thermodynamics, desorption and disposal study for the adsorption of catechol and resorcinol onto granular activated carbon, *J. Chem. Eng. Data* 56, (2011) 811–818
- [51] Mondal, P, Balomajumder, C, Treatment of resorcinol and phenol bearing wastewater by simultaneous adsorption biodegradation (SAB): optimization of process parameters. *Int. J. Chem. React. Eng.* 5, S1 (2007)
- [52] Aouda Khalfa, Senia Mellouk, Kheira Marouf-Khelifa and Amine Khelifa , Removal of catechol from water by modified dolomite , performance, spectroscopy, and mechanism. *Water Science & Technology* | 77.7 |, (2018) 1920-1930
- [53] K. Shashi, M. Zafar, J. K. Prajapati, K. Surendra, K. Sivaram, Modeling studies on simultaneous adsorption of phenol and resorcinol onto granular activated carbon from simulated aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials* xxx (2010) xxx–xxx.
- [54] K. Arinjay, K. Shashi, K. Surendra, Adsorption of resorcinol and catechol on granular activated carbon: Equilibrium and kinetics, *Carbon* 41 (15) (2003) 3015–3025.

CHAPITRE IV

PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DES DERIVEES PHENOLIQUES

IV.1 INTRODUCTION	144
IV.2 TRAITEMENT PHOTOCHEMIQUE	145
IV.2.1 Principe	145
IV.2.2 Méthodes analytiques utilisées	147
IV.3 DEGRADATION DU CATECHOL	147
IV.3.1 Analyse par spectrophotométrie UV	147
IV.3.2 Photodégradation du catéchol en présence de D800	148
IV.3.2.1 Optimisation de la quantité de D800	149
IV.3.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV	150
IV.3.4 Photodégradation du catéchol en présence de TiO₂	152
IV.3.4.1 Optimisation de la quantité de TiO ₂	153
IV.3.4.2 Traitement du catéchol en présence de TiO ₂	153
IV.3.4.3 Suivi de la demande Chimique en Oxygène (DCO)	155
IV.3.5 Photodégradation du catéchol en présence de D800 combiné à TiO₂	156
IV.3.5.1 Optimisation de la quantité de TiO ₂ en présence de D800 (UV/TiO ₂ /D800)	157
IV.3.5.2 Optimisation de la quantité de D800 en présence de TiO ₂	157
IV.3.5.3 Photodégradation en présence de D800 combiné à TiO ₂	158
IV.3.5.4 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)	160
IV.3.5.5 Modélisation de la cinétique de dégradation	160
IV.4 DEGRADATION DE L'HYDROQUINONE	164
IV.4.1 Spectre expérimental	164
IV.4.2 Photolyse de l'hydroquinone	164
IV.4.3 Traitement de l'hydroquinone par photolyse en présence de D800	165
IV.4.4 Traitement photocatalytique de l'hydroquinone en présence de TiO₂	167

IV. 4.4.1 Analyse de la DCO de l'hydroquinone +UV+TiO ₂	169
IV.4.5 Traitement de l'hydroquinone par UV/D800/TiO₂	170
IV. 4.5.1 Analyse de la DCO de l'hydroquinone +UV+TiO ₂ +D800	171
IV.4.6 Modélisation de la cinétique de dégradation	172
IV.5 DEGRADATION DE RESORCINOL	173
IV.5.1 Spectre expérimental	173
IV.5.2 Photolyse de résorcinol	174
IV.5.3 Traitement de résorcinol par photolyse en présence de D800	176
V.5.4 Photodégradation de résorcinol en présence de TiO₂	177
IV.5.4.1 Analyse de la DCO	179
IV.5.5 Traitement de résorcinol par UV/D800/TiO₂	179
IV.5.5.1 Suivi par spectrophotométrie UV	179
IV.5.5.2 Analyse de la DCO	181
IV.5.6 Modélisation de la cinétique de dégradation	181
IV.6 MECANISME DE DEGRADATION	183
IV.7 CONCLUSION	184
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	186

CHAPITRE IV

PHOTODEGRADATION CATALYTIQUE DES DERIVEES PHENOLIQUES

IV.1 INTRODUCTION

La photodégradation catalytique ou photocatalyse hétérogène est l'un des procédés d'oxydation avancée. Elle consiste à irradier un semi-conducteur, à l'aide d'un rayonnement ultraviolet UV produit naturellement via la lumière solaire ou artificiellement à l'aide d'une lampe UV. L'efficacité du traitement dépend principalement, des caractéristiques de la molécule à dégrader, de la source lumineuse UV (puissance, longueur d'onde maximale, procédé d'irradiation) et du type de semi-conducteur, jouant le rôle de catalyseur. En vogue actuellement, la photocatalyse apparaît comme une alternative technologique pour le traitement des molécules réfractaires. Elle permet, en effet, une destruction des polluants organiques tels que les phénols, menant à une minéralisation complète [1-4].

Dans la photocatalyse hétérogène, les phénomènes principaux se produisent à la surface du semi-conducteur tel que le TiO_2 . En effet, il a été observé que des liaisons se forment entre le substrat et les particules de TiO_2 à la surface. Par ailleurs, lorsqu'une liaison covalente est formée entre les composés organiques à dégrader et la surface de TiO_2 le nombre des sites actifs diminue et par conséquent l'activité photocatalytique aussi, alors que, si des liaisons hydrogènes sont établies, une rapide dégradation photocatalytique est obtenue [5]. De plus, le modèle d'Hinshelwood établissant une relation de type Langmuir entre la vitesse initiale et la concentration initiale des polluants est vérifié dans la plupart des réactions photocatalytiques de polluants organiques en présence de TiO_2 et confirme que ces réactions sont des réactions de surface [6].

Cependant, les mécanismes réactionnels à la surface sont très complexes et sont tributaires des espèces photogénérées (trous, radicaux hydroxyles, peroxydes...) et des caractéristiques des substrats, à titre d'exemple, une étude cinétique comparative entre l'oxydation photocatalytique d'acides oxalique et formique d'un côté et du 4-chlorophénol et de l'herbicide monuron (3-(4-chlorophényle)-1,1-diméthylurée) de l'autre [7], a montré une différence dans le mécanisme réactionnel. Dans le cas de l'acide oxalique et l'acide formique fortement adsorbés à la surface de TiO_2 , la minéralisation par photocatalyse est induite par un

transfert direct des trous photogénérés, elle procède en une seule étape, sans la formation d'intermédiaires, selon une cinétique d'ordre zéro. Tandis que, pour le monuron et 4-chlorophénol dont l'adsorption sur le TiO_2 est négligeable, la dégradation se fait par les radicaux hydroxyles photogénérés OH^\bullet au voisinage de la surface. La photodégradation suit une cinétique d'ordre un, tandis que, la minéralisation, par le suivi du COT, procède selon un ordre zéro. Les réactions mises en jeu, à l'interface liquide solide, entre des composés phénoliques et les radicaux OH^\bullet constituent l'étape essentielle en photocatalyse hétérogène, ainsi, le taux d'oxydation photocatalytique est proportionnel au pourcentage de recouvrement de la surface des particules du catalyseur par les molécules organiques [8].

Dans ce chapitre, nous nous intéressons à la photodégradation catalytique des dérivés phénoliques en présence de la dolomie comme catalyseur. A titre comparatif, la photocatalyse sera également réalisée en présence de TiO_2 comme catalyseur et dolomie combinée à TiO_2 . L'étude sera complétée par une modélisation en utilisant le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L.H.). Ce dernier permettra de déterminer la constante cinétique et la constante d'adsorption.

IV.2 TRAITEMENT PHOTOCHEMIQUE

IV.2.1 Principe

La dégradation des polluants organiques est possible par différents processus photochimiques qui exigent une lumière naturelle ou artificielle [4,9]. La plupart de ces méthodes nécessitent de longues périodes de traitement et réalisent rarement la dégradation complète des polluants. La réaction la plus commune observée, lorsque les polluants sont irradiés avec des irradiations UV, est la formation de nombreuses espèces radicalaires tels que les OH. L'efficacité de dégradation des procédés d'oxydation avancée photochimique peut être considérablement augmentée en utilisant des catalyseurs en phase homogène ou hétérogène [10].

Pour la suite de notre travail, nous avons procédé à la photodégradation des différents dérivés phénoliques en présence et en absence de catalyseur. La source d'irradiation lumineuse utilisée dans les traitements photochimiques (UV, UV/ D800, UV/ TiO_2 , UV/ TiO_2 /D800) est une lampe UV d'une puissance de 60 W protégée par un tube en quartz, émettant à une longueur d'onde de 365 nm. Le photoréacteur utilisé est un simple béccher de volume 50 mL se trouvant dans une chambre fermée. Le dispositif expérimental est représenté sur la figure (IV.1et 2).



Figure IV.1: Photographie du montage utilisé pour la photodégradation

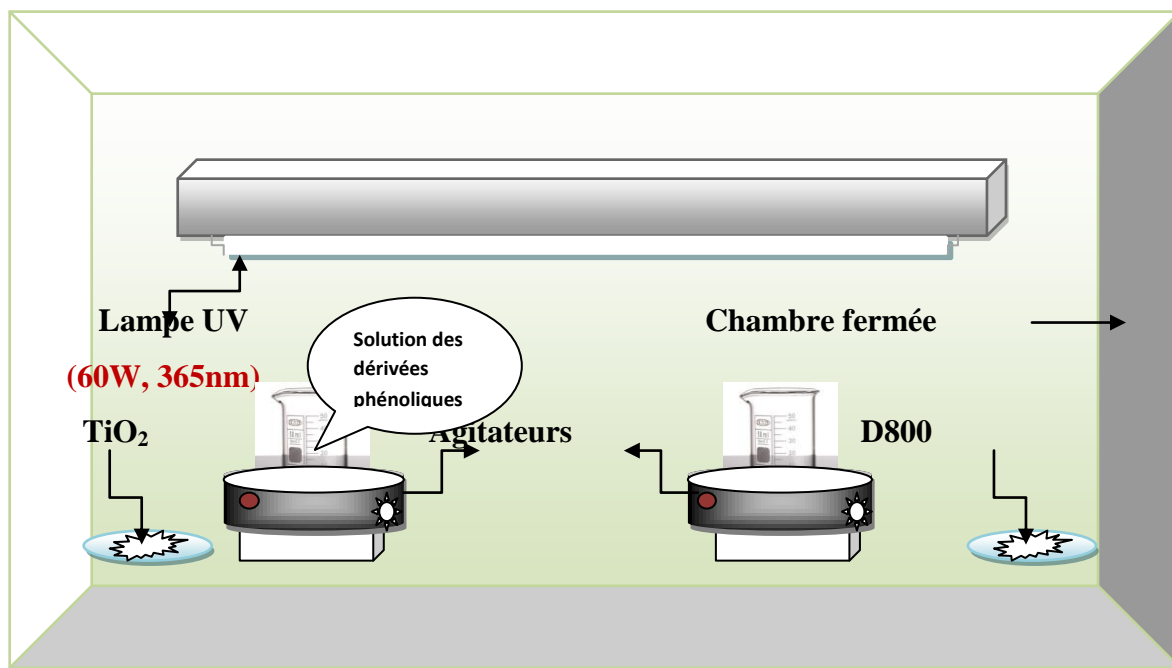


Figure IV.2 : Schéma du dispositif expérimental pour la photodégradation

IV.2.2 Méthodes analytiques utilisées

Les techniques analytiques utilisées sont la mesure de la demande chimique en oxygène (DCO) et la spectrophotométrie UV. La D.C.O. permet d'évaluer la dégradation des composés organiques. Sa détermination se fait par l'intermédiaire de l'oxydation à chaud, par le bichromate de potassium, des matières organiques de l'échantillon, suivie par l'analyse volumétrique des ions bichromate restants. Le suivi de l'évolution des bandes d'absorption, caractéristique du processus de dégradation, est réalisé à travers la spectrophotométrie UV.

IV.3 DEGRADATION DU CATECHOL

IV.3.1 Analyse par spectrophotométrie UV

Une solution de 25 ml de catéchol de concentration égale à 40 mg L^{-1} est exposée aux radiations UV pendant 240 min. Les échantillons traités subissent en parallèle une analyse spectrophotométrique. Au préalable, un balayage de longueur d'onde, entre 200 et 400 nm, est effectué, afin de déterminer les bandes caractéristiques relatives au catéchol. Le spectre obtenu est représenté sur la figure IV.3.

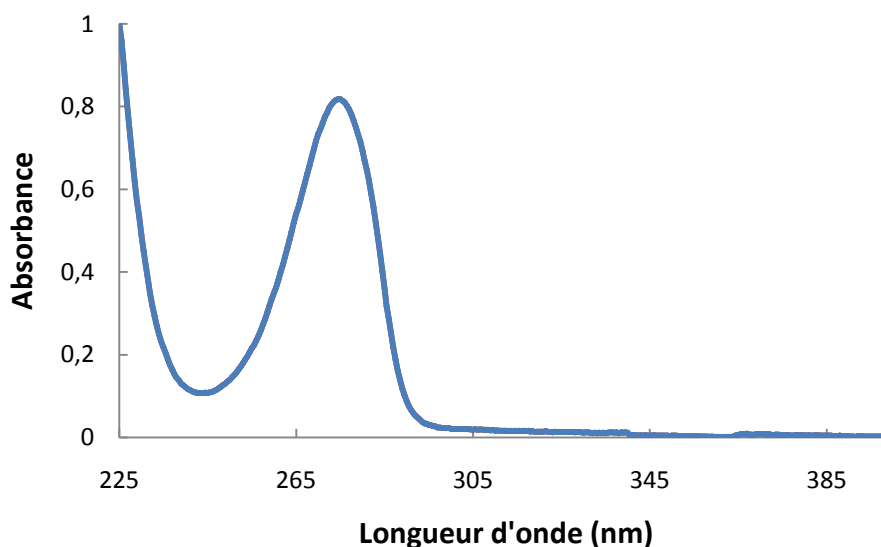


Figure IV. 3: Spectre d'absorption UV-visible du catéchol

D'après le spectre, on remarque que la bande caractéristique du catéchol se situe à 275 nm. Par la suite, nous avons établi une courbe d'étalonnage en vue de déterminer les concentrations du polluant en fonction du temps de traitement. Le spectre obtenu après photolyse est représenté sur la figure IV.4.

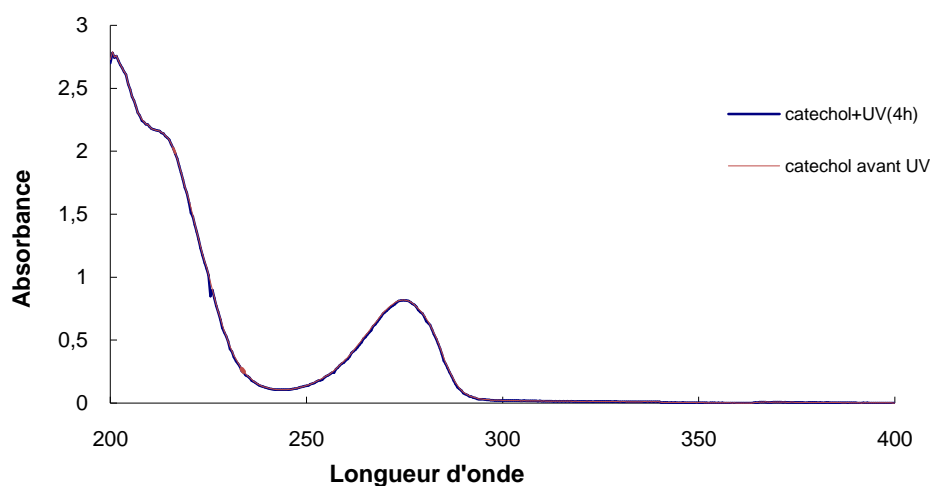


Figure IV.4 : Spectre UV du catéchol après photolyse

Nous remarquons que le spectre du catéchol traité pendant 4 heures est confondu avec celui du non traité. Par ailleurs, la bande caractéristique du catéchol, se trouvant à 275 nm, n'a subi aucun changement durant ces 240 minutes de photolyse directe. Nous avons prolongé le traitement jusqu'à 24 h mais nous n'avons obtenu aucun résultat. Cette constatation est corroborée par des résultats rapportés dans la littérature. A titre d'exemple, Sari et al. [11] opérant avec des rayonnements UV de type LED et de longueur d'onde égale à 280 nm, ont trouvé un taux de dégradation de phénol de 6% après 6h de traitement. Naeem et al. [12] observent, également, un faible taux de 7% pour le phénol et deux autres composés phénoliques à savoir, le 4-CP (4-Chlorophénol) et le 4-NP (4-Nitrophénol) en absence de catalyseur, après 6 heures d'irradiation. Wang et al. ont trouvé un taux de dégradation de 56% au bout de 3 heures pour le 4-chlorophénol pour une concentration initiale de 20 ppm [13].

IV.3.2 Photodégradation du catéchol en présence de D800

Etant donné que le traitement par les UV du catéchol n'a conduit à aucun résultat, nous avons entrepris la photodégradation en présence de D800 comme catalyseur. Le but est d'étudier l'influence de D800 sur la dégradation du catéchol. L'emploi de catalyseur est toujours bénéfique puisqu'il améliore la dégradation en augmentant la vitesse de la réaction. La dolomie calcinée a été utilisée comme catalyseur dans la réaction de transésterification d'huile de palm [14] l'huile de canola [15]. L'oxyde de calcium a été également employé dans la photodégradation de la rhodamine 6G [16] combiné à NiO dans la photodégradation du bleu de méthylène [17]. A notre connaissance il n'existe aucun travail ayant trait à la

photodégradation en présence de dolomie comme catalyseur. Avant de procéder à la photodégradation, une optimisation de la quantité de D800 s'impose.

IV.3.2.1 Optimisation de la quantité de D800

Dans la photocatalyse hétérogène, la quantité du catalyseur en suspension est un paramètre important. Peu de particules n'absorberont qu'une faible quantité de lumière UV. Dans ce cas, la quantité de paires électron/trous est insuffisante ainsi que celle des radicaux OH° photogénérés. En revanche, trop de particules diffuseront la lumière UV en faisant un effet d'écran et augmentent la turbidité. Par ailleurs, l'agglomération des particules est favorisée par la diminution de l'aire interfaciale offerte à la réaction. Aussi, la plupart des études sur la photocatalyse mettent en évidence une concentration optimale de photocatalyseur et la situe entre 0,15 et 2,5 g/l [18-24].

A cet effet, une solution de 50 ml de solution de catéchol en présence de D800 a été exposée aux radiations UV pendant 120 min. Les quantités de D800 considérées sont 1, 2, 3 et 4 g L⁻¹. Les échantillons sont centrifugés, pendant 30 minutes, puis filtrés. L'évolution du taux de dégradation en fonction de la quantité de D800 est représentée sur la figure IV.5. Le taux de dégradation a été déterminé en calculant la concentration de catéchol pour chaque quantité de D800.

$$\% \text{ dégradation} = \frac{[\text{catéchol}]_0 - [\text{catéchol}]_t}{[\text{catéchol}]_0} \times 100$$

Avec :

$[\text{catéchol}]_0$: Concentration initiale du catéchol (mg/L)

$[\text{catéchol}]_t$: Concentration du catéchol à l'instant t (mg/L)

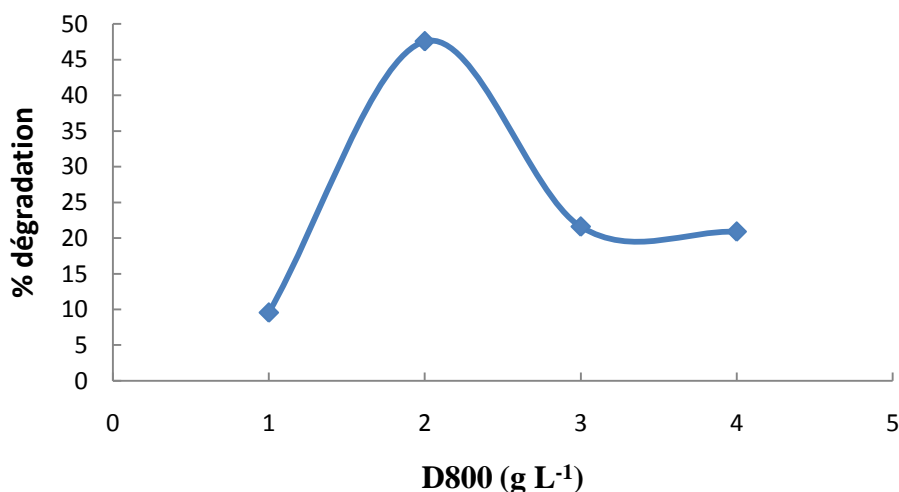


Figure IV.5: Effet de la concentration de D800 sur la dégradation du catéchol

La figure IV.5 met en évidence une augmentation du taux jusqu'à un maximum pour une quantité de D800 égale à 2 g L^{-1} . Au-delà de cette valeur, le taux diminue. Pour la suite de nos travaux, nous avons considéré une concentration de 2 g L^{-1} de D800.

IV.3.2.2 Analyse par spectrophotométrie UV

Nous avons repris le traitement du catéchol par photolyse et dans les mêmes conditions opératoires, cette fois ci, en présence de D800 comme catalyseur.

Les échantillons traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm (figure IV.6), cette analyse permet le suivi de la dégradation en fonction du temps de traitement.

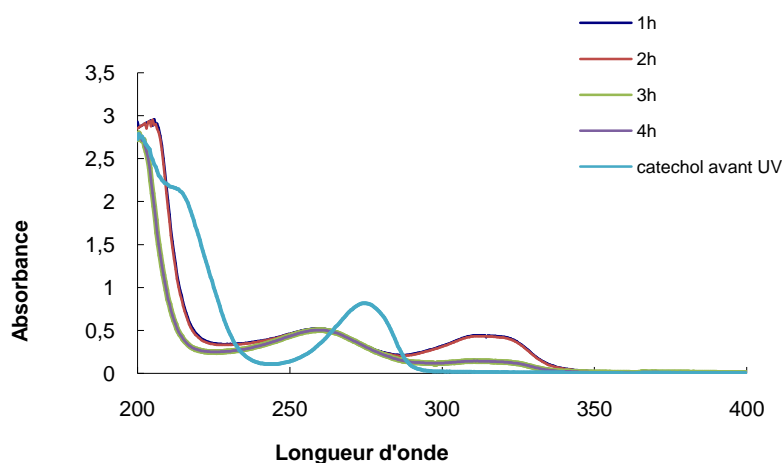


Figure IV.6 : Spectre UV-Visible du catéchol par traité par UV/D800

Les spectres UV-Visible de la dégradation du catéchol par photolyse en présence de D800 (2 g/L) en fonction du temps mettent en évidence la disparition de la bande caractéristique du catéchol se trouvant à 275 nm. En revanche, nous remarquons la présence de deux bandes principales situées à 258,5 et 312,5 nm. Ces dernières sont attribuées à la présence du benzoquinone. Il a été montré que l'oxydation du catéchol conduit à la formation d'un intermédiaire qui est le benzoquinone à pH basique [25,26]. Par ailleurs, on sait que D800 est constitué de CaO et MgO, une fois mis en solution le CaO s'hydrate et devient Ca(OH)_2 (chapitre III). L'apparition de Ca(OH)_2 dans le milieu réactionnel provoque l'augmentation du pH de 7 à 11. La formation du benzoquinone est la dernière étape dans le mécanisme réactionnel au-delà de laquelle il y a ouverture du cycle et formation d'acides tels que l'acide

oxalique malonique ... et en fin la minéralisation complète c'est-à-dire CO_2 et H_2O . Lors du traitement, la bande à 312,5 nm diminue progressivement alors que la bande à 258,5 nm reste constante indiquant que le cycle benzénique est toujours présent. Le suivi spectrophotométrique a permis de calculer les concentrations résiduelles en catéchol à différents temps de traitement (figure IV.7).

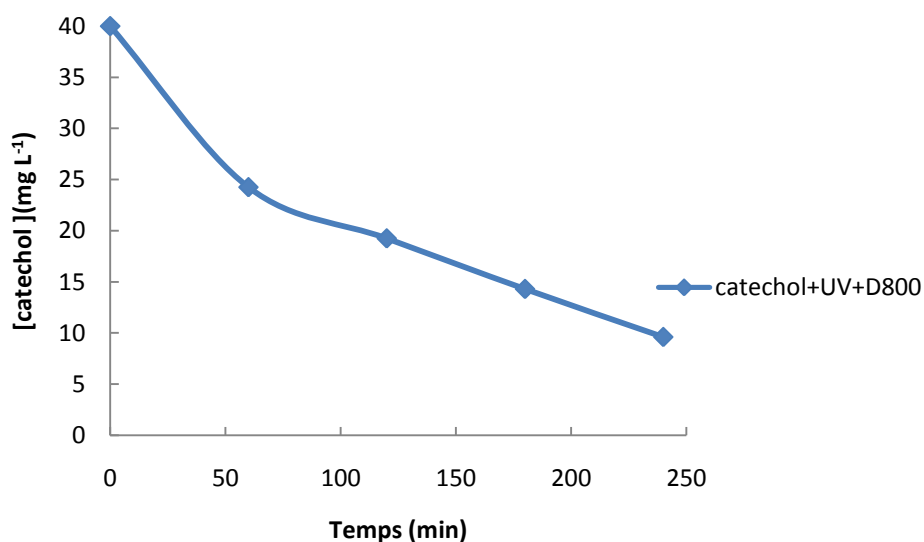


Figure IV.7 : Evolution de la concentration résiduelle en fonction du temps

Nous avons noté une amélioration de la dégradation par rapport au traitement en absence de catalyseur. On a une diminution de la concentration du catéchol de 40 à 24 mg L⁻¹ après 120 minutes et diminue progressivement jusqu'à 9,62 mg L⁻¹ après 4 h. Soit un taux de dégradation de 76% pour 4 heures de traitement. Ngamcharussrivichai et al ont effectué la transestérification de l'huile de palm en présence de dolomie calcinée à 800 °C. Dans cette étude, 98 % de la teneur en ester méthylique a été obtenue au bout de 3 h de réaction [14]. Par ailleurs, la photodégradation de la rhodamine 6 G en présence de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ comme catalyseur a abouti à 50% d'élimination au bout de 4 heures [16].

Dans le but de connaître la cinétique d'élimination du catéchol, nous avons tracé l'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure IV.8) avec :

C_0 : est la concentration initiale du catéchol

C : est la concentration du catéchol à l'instant t

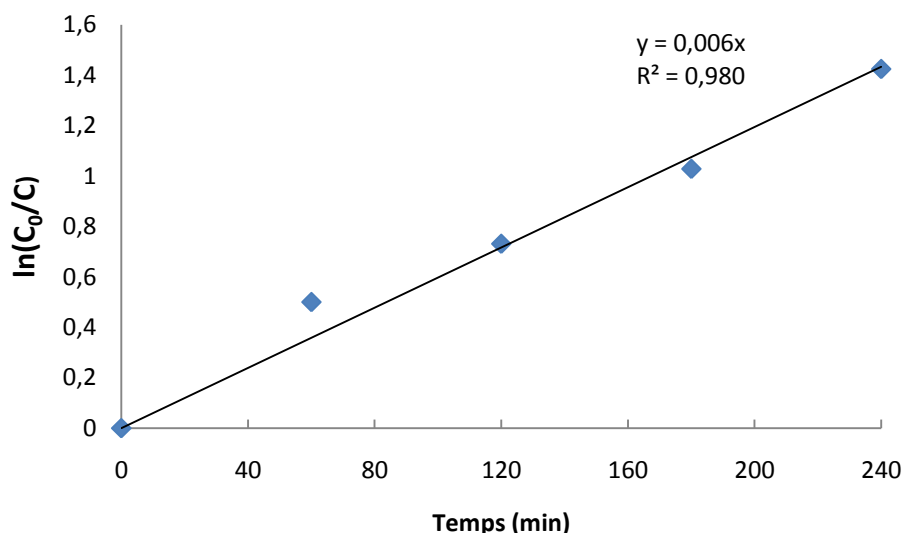


Figure IV.8 : Cinétique d'élimination du catéchol en présence de D800

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire. Ce résultat montre que la dégradation du catéchol en présence de D800 suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à $0,006 \text{ min}^{-1}$.

IV.3.4 Photodégradation du catéchol en présence de TiO_2

Dans le but de comparer l'effet catalytique de D800 avec d'autre catalyseur, nous avons entamé la dégradation du catéchol en présence de l'oxyde de titane TiO_2 . Il s'agit du semi conducteur le plus utilisé. De nombreux auteurs se sont intéressés à la dégradation du catéchol en présence de TiO_2 [27-30]. Parmi les différents types de dioxyde de titane disponibles, nous avons choisi l'anatase Acros Organics (anatase > 99%; surface spécifique : $135 \text{ m}^2/\text{g}$; taille des particules: 60 nm).

IV.3.4.1 Optimisation de la quantité de TiO_2

Afin de déterminer la concentration optimale, nous avons varié la quantité de TiO_2 de 40 à 500 mg L^{-1} en gardant, tous les autres paramètres constants (pH, température, concentration). Pour une concentration initiale de catéchol égale à 40 mg L^{-1} , nous avons déterminé le taux de dégradation (%) en fonction du temps et de la concentration de TiO_2 . Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.1.

Tableau IV.1. Évolution du taux de dégradation du catéchol en fonction de la quantité de TiO₂ et du temps

T (min) TiO ₂ (mg/L)	Taux de dégradation de TiO ₂				
	40	100	200	400	500
60	0,79	6,63	5,23	14,58	13,29
120	1,96	35,49	36,78	46,01	49,51
180	2,42	59,21	60,62	82,00	78,84
240	2,66	77,21	79,08	92,87	87,26

D'après les valeurs du tableau IV.1, nous remarquons une augmentation du taux de dégradation au fur et à mesure que la quantité de TiO₂ augmente jusqu'à 400 mg/L. au-delà de cette valeur, le taux diminue. Le maximum se situe, donc, à 400 mg/L pour un taux égal à 93% et pour une durée de traitement de 4 heures.

IV.3.4.2 Traitement du catéchol en présence de TiO₂

La photocatalyse a fait l'objet de beaucoup travaux de recherche dans le traitement des eaux et l'air [27, 31-40]. Le protocole consiste à irradier 50 ml d'une solution de catéchol de concentration 40 mg L⁻¹ durant 240 minutes de traitement en présence de 400 mg/L de TiO₂. Après chaque traitement les échantillons sont centrifugés et filtrés. Le suivi de la dégradation a été rendu possible par spectrophotométrie UV. Les spectres obtenus sont regroupés dans la figure IV.9.

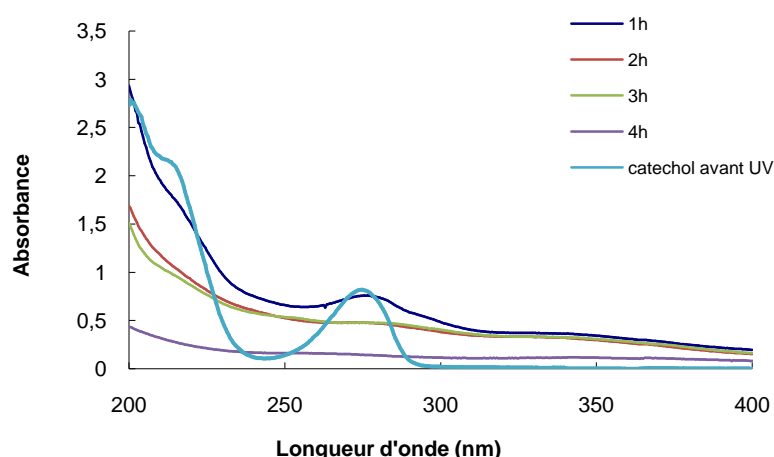


Figure IV.9 : Spectre UV-Visible du catéchol traité par UV/TiO₂

La figure IV.9 fait apparaître clairement la diminution progressive de la bande caractéristique du catéchol localisée à 275,5 nm qui disparaît totalement après 4 heures de traitement. Le spectre correspondant à cette durée ne montre aucune autre bande. Ce résultat confirme l'efficacité de TiO_2 en tant que catalyseur. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique permet de calculer le taux de dégradation représenté sur la figure IV.10.

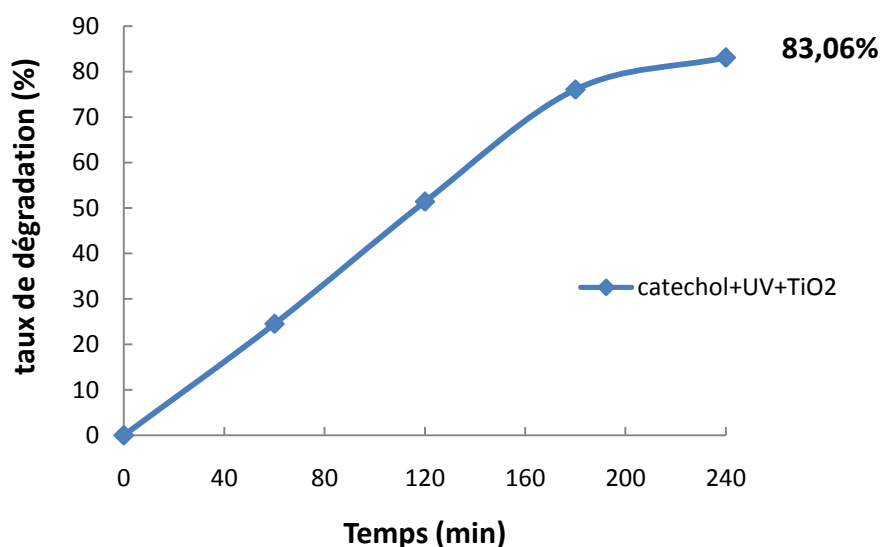


Figure IV.10 : Taux de dégradation en fonction du temps

Le taux de dégradation du catéchol évolue progressivement avec le temps du traitement atteignant 51,38 après 120 minutes d'irradiation. Au-delà de cette durée, le taux augmente pour atteindre une valeur de 83,06 % au bout de 240 min.

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation du catéchol, nous avons tracé la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure IV.11)

C_0 : est la concentration initiale du catéchol

C : est la concentration du catéchol à l'instant t

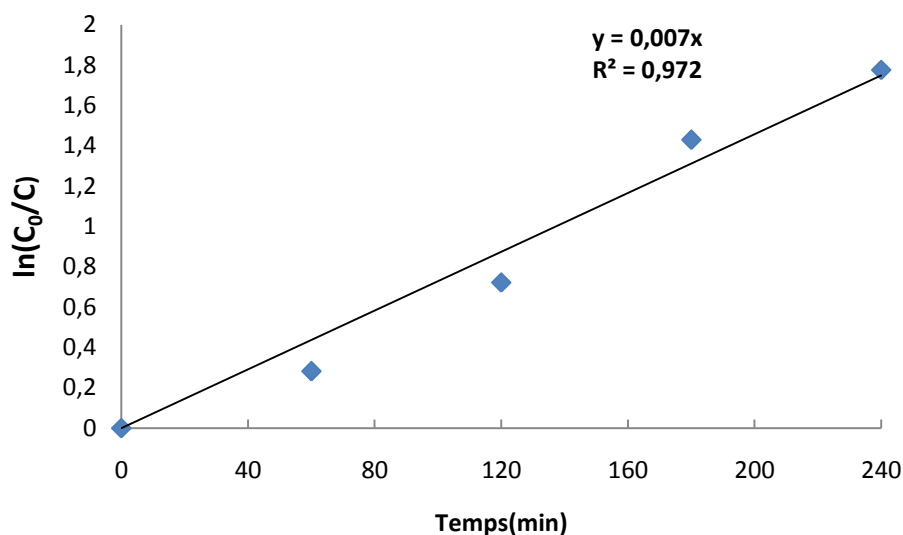


Figure IV.11 : Cinétique d'élimination du catéchol en présence de TiO₂

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire. Ce résultat montre que la dégradation du catéchol en présence de TiO₂ suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à $0,007 \text{ min}^{-1}$.

IV.3.4.3 Suivi de la demande Chimique en Oxygène (DCO)

La mesure de la DCO est effectuée après chaque traitement. Les résultats trouvés sont représentés dans la figure IV.12.

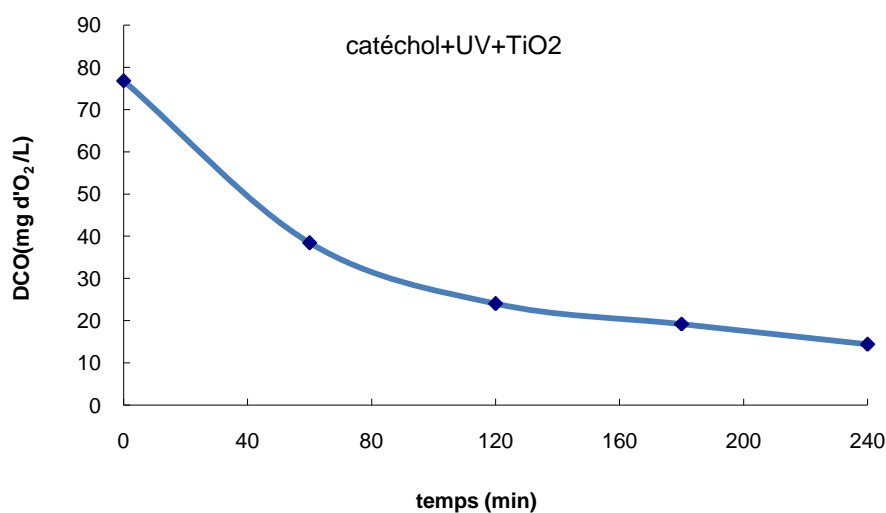


Figure IV.12 : Evolution de la DCO en fonction du temps

La figure IV.12 met une évidence un taux d'abattement de la DCO au fur et à mesure que le temps de photocatalyse augmente. En effet, la DCO diminue de 76,8 à 14,4 mg d'O₂/L soit un taux de l'ordre de 81% au bout de 4 heures. Par ailleurs, on remarque que la DCO expérimentale du catéchol avant traitement est égale à 76,8 mg d'O₂/L. Cette valeur est presque identique à celle obtenue théoriquement.

Le calcul de la DCO théorique est basé sur la réaction d'oxydation globale du catéchol qui s'écrit comme suit :



Le DCO_{th} théorique peut se calculer comme suit :

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole } \text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2 \longrightarrow \frac{13}{2} \text{O}_2 \\ \frac{40}{110} \longrightarrow x \end{array} \right\} x = \frac{40 \cdot 13}{110 \cdot 2}$$

$$\left. \begin{array}{l} 1 \text{ mole d'O}_2 \longrightarrow 32 \\ \frac{40 \cdot 13}{110 \cdot 2} \longrightarrow x \end{array} \right\} x = 75,36 \text{ mg d'O}_2 \cdot \text{L}^{-1}$$

Pour notre cas, avec une concentration de 40 mg L⁻¹, on a une DCO_{th} égale à 75,36 mg O₂ L⁻¹

IV.3.5 Photodégradation du catéchol en présence de D800 combiné à TiO₂

Dans le but d'améliorer le traitement du catéchol et d'augmenter les performances catalytiques du solide dolomitique D800 et TiO₂, nous avons entamé la dégradation en combinant ces deux catalyseurs. Avant de procéder au traitement, nous avons optimisé la quantité de D800 et TiO₂ dans le mélange.

IV.3.5.1 Optimisation de la quantité de TiO₂ en présence de D800 (UV/TiO₂/D800)

Pour trouver la quantité maximale de TiO₂, nous avons, En premier lieu, fixé la quantité de D800 (2 g/L) et nous avons varié celle de TiO₂. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.2

Tableau IV.2 : Évolution du taux de dégradation en fonction de la quantité de TiO₂ en présence de D800

T (min) TiO ₂ (mg/L)	Taux de dégradation de TiO ₂ (ppm) en présence de D800				
	40	100	200	400	500
60	17,96	43,91	61,90	3,36	28,95
120	54,31	63,19	73,00	64,82	62,60
180	61,55	73,70	95,55	86,56	90,88
240	73,00	77,68	99,06	94,27	96,96

Le tableau IV.2 montre que le catéchol se dégrade mieux en présence de UV/ TiO₂ /D800 par rapport au UV/TiO₂ seul. La combinaison de D800 avec TiO₂ améliore nettement le traitement puisque au bout de 60 min, on a obtenu à 60% de dégradation contre 50 % pour la photodégradation en présence de TiO₂ seul. Une dégradation complète du catéchol est obtenue après 4 heures pour une concentration en TiO₂ de 200 mg/L en présence de D800.

IV.3.5.2 Optimisation de la quantité de D800 en présence de TiO₂

Le but est d'étudier l'influence du D800, lorsqu'il est combiné à TiO₂, sur la dégradation du catéchol, pour cela il faut d'abord trouver la quantité optimale à ajouter à la solution, on a procédé au suivi de la dégradation (%) durant 240 min à différentes quantités de D800 (25, 50, 75, 100 et 200 mg) en présence de 200 mg/L de TiO₂. Les résultats trouvés sont regroupés dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3 : Évolution du taux de dégradation en fonction de la quantité de D800 en présence de TiO₂

t (min) (D800)(mg/L)	25	50	75	100	200
60	3	16	27	62	50
120	44	69	65	73	74
180	93	93	94	96	94
240	96	97	96	99	98

Ce tableau montre que le meilleur taux de dégradation (99%) est obtenu pour une concentration de 2 g/L et 200 mg/L pour D800 et TiO₂ respectivement.

IV.3.5.3 Photodégradation en présence de D800 combiné à TiO₂

Nous avons repris le traitement du catéchol dans les mêmes conditions opératoires, la solution est soumise à une irradiation UV en présence de TiO₂/D800. Au préalable, les échantillons traités sont centrifugés et filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-Visible. Les spectres obtenus sont rassemblés dans figure IV.13.

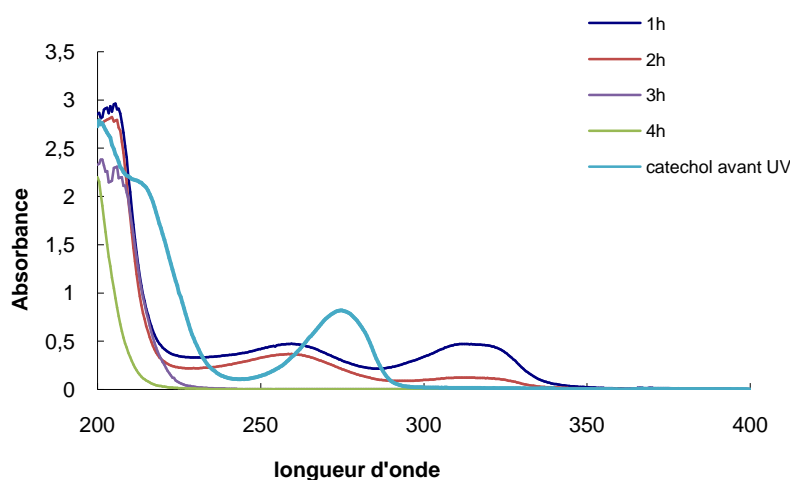


Figure IV.13 : Spectre UV-Visible du catéchol avant et après traitement par UV/D800/TiO₂ en fonction du temps

L'analyse spectrale UV affiche une diminution de la bande caractéristique du catéchol. En parallèle, nous constatons l'apparition de deux bandes à 264 et 311,5 nm après 1 heure de traitement. Ces mêmes bandes, observées lors de photodégradation du catéchol en présence de D800, sont attribuée au benzoquinone. Le traitement combiné UV/D800/TiO₂ a provoqué une faible diminution de l'absorbance à 264 nm dans les premières 120 minutes du traitement après ce temps cette dernière disparaît, par contre la bande à 311,5 nm diminue progressivement jusqu'à sa disparition totale après 180 minutes. Au-delà de cette durée aucune bande n'est observée. Ce ci est le résultat d'une complète minéralisation. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique nous a permis de calculer le taux de dégradation présenté sur la figure IV.14.

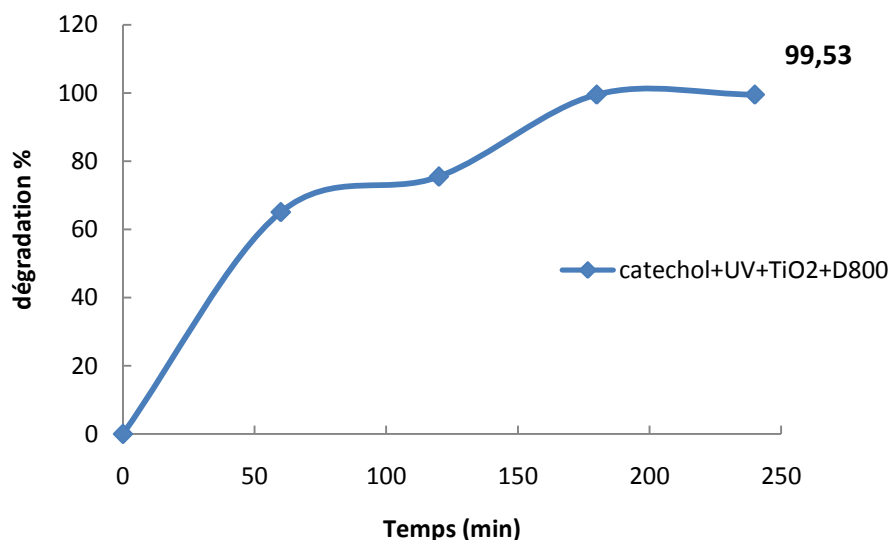


Figure IV.14 : Taux de dégradation du catéchol en fonction du temps

D'après la figure V.14, nous avons noté des taux de dégradation très satisfaisant dépassant les 65% dans les premières 60 minutes d'irradiation pour atteindre 99,53% à la fin du traitement. Ce résultat montre l'efficacité du solide dolomitique D800 en tant catalyseur et surtout lorsqu'il est combiné à d'autre oxydes. Dans une étude antérieure, des auteurs ont effectué la transestérification de l'huile de palm en présence d'une dolomie modifiée avec du nitrate de calcium. Ils ont obtenu 99,9 % de teneur en ester méthylique [14,41]. Même constatation pour TiO_2 lorsqu'il est combiné à d'autre matériaux. A titre d'exemple, Dougna et al ont trouvé le meilleur taux pour la photodégradation catalytique du phénol en présence de TiO_2 fixé sur du papier cellulosique [30]. Idem pour Mecha et al dans le cas de la dégradation du phénol en présence de TiO_2 dopé avec Ag, Cu et Fe [42].

IV.3.5.4 Suivi de la demande chimique en oxygène (DCO)

En parallèle au suivi spectrophotométrique UV, les échantillons traités sont, également, analysé afin de déterminer la DCO. L'évolution de ce paramètre en fonction du temps est représentée sur la figure IV.15.

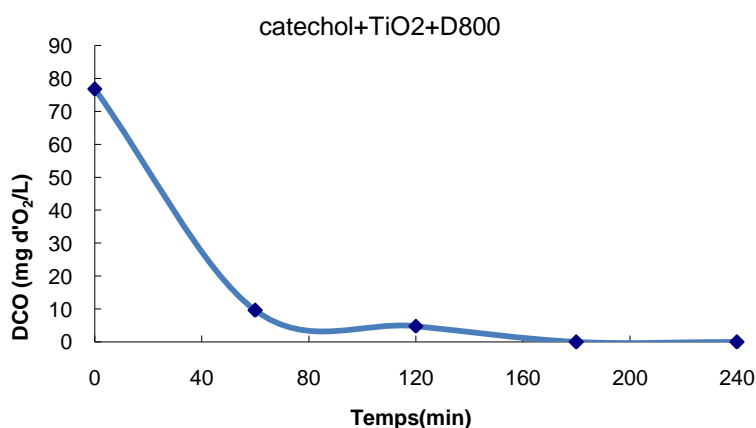


Figure IV.15 : Evolution de la DCO en fonction du temps du catéchol/UV/TiO₂/D800

La figure IV.15 montre que le traitement a abouti à un abattement totale de la DCO. Un taux d'abattement de 100% est obtenu après 180 min de traitement. Ce qui signifie que la dégradation du catéchol en présence de D800 combiné à TiO₂ conduit à une minéralisation complète. Ce résultat est conforté par celui de Li et al dans le cas de l'ozonation du catéchol en présence de TiO₂ modifié par le carbone noir au bout de 60 minutes [43].

IV.3.5.5 Modélisation de la cinétique de dégradation

La photocatalyse est une des formes de catalyse hétérogène mettant en jeu un processus de transfert électronique, couramment décrit par le modèle de Langmuir-Hinshelwood (L-H) dont les hypothèses fondamentales sont les suivantes [44-46].

- l'adsorption des molécules organiques obéit au modèle d'adsorption de Langmuir : monocouche, surface homogène, aucune interaction entre les molécules adsorbées ;
- les étapes d'adsorption et de désorption sont rapides par rapport à la réaction chimique, celle-ci est donc limitante ;
- la transformation chimique n'implique que des espèces adsorbées et des sites libres.

Le modèle cinétique de Langmuir-Hinshelwood est largement admis pour décrire la cinétique de réaction de l'oxydation photocatalytique des polluants organiques. Le modèle permet d'évaluer la vitesse de dégradation d'un polluant organique à différentes concentrations. La vitesse de la réaction s'écrit :

$$r = \frac{dC}{dt} = \frac{k_r \cdot K \cdot C}{1 + K \cdot C} \quad \text{IV.7}$$

où :

r : Vitesse de la réaction de dégradation de ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$)

C_0 : Concentration initiale du composé organique (mmol.L^{-1})

C : Concentration du composé organique (mmol.L^{-1})

t : Temps d'irradiation (min)

k_r : Constante de vitesse spécifique pour l'oxydation du composé organique ($\text{mmol.L}^{-1}.\text{min}^{-1}$),

K : Constante d'équilibre d'adsorption (L.mmol^{-1})

L'inverse de l'équation (1) conduit à :

$$\frac{1}{r_0} = \frac{1}{k_r} + \frac{1}{k_r K C_0} \quad \text{IV.8}$$

En reprenant l'équation de Langmuir-Hinshelwood, il est possible d'écrire

$$r_0 = \frac{k_r K C_0}{1 + K C_0} = k_{app} \cdot C_0 \quad \text{IV.9}$$

Avec

$$k_{app} = \frac{k_r K}{1 + K C_0} \quad \text{IV.10}$$

Soit, après modification

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{K} C + \frac{1}{k_r K} \quad \text{IV.11}$$

Cette dernière expression montre que $1/k_{app}$ doit varier linéairement avec C .

La concentration initiale du polluant organique a un effet fondamental sur le taux de dégradation, c'est-à-dire que la constante cinétique diminue avec l'augmentation de la concentration initiale du polluant organique [47]. Les expériences de dégradation par irradiation UV des solutions aqueuses de polluant contenant du TiO_2 suivent la cinétique de pseudo premier ordre en ce qui concerne la concentration du polluant dans la solution.

$$r = -\frac{dC}{dt} = k_{app} C \quad \text{IV.12}$$

L'intégration de cette équation (avec la même restriction de $C = C_0$ à $t = 0$, C_0 étant la concentration initiale dans la solution et t le temps de réaction) conduira à la relation attendue:

$$\ln\left(\frac{C_0}{C}\right) = k_{app} C \quad \text{IV.13}$$

Dans laquelle k_{app} est la constante de vitesse apparente du pseudo premier ordre et est affectée par la concentration du catéchol. La figure (IV.16) présente un schéma de $\ln(C_0/C)$ par rapport au temps pour toutes les expériences avec différentes concentrations initiales du catéchol.

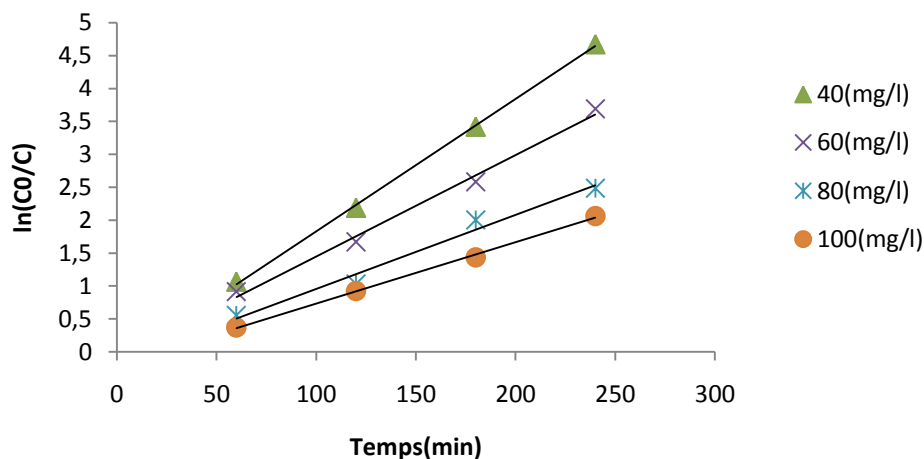


Figure IV.16: Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps à différentes concentrations initiales du catéchol.

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire et ce quelle que soit la concentration initiale. Ce résultat montre que la dégradation catalytique du catéchol suit une réaction de pseudo premier ordre. Une telle cinétique a également été trouvée, dans le cas de la dégradation de catéchol par le plasma non thermique de type décharge corona [48].

Les valeurs des k_{app} peuvent être obtenues directement à partir de l'analyse de régression de la courbe linéaire du graphique.

Les valeurs qui correspondent aux différentes concentrations initiales, ainsi que les coefficients de régression, sont indiqués dans le tableau IV.4.

Tableau IV.4: Valeurs de constantes apparentes du premier ordre pour les différentes concentrations initiales de catéchol.

C_0 (mgL ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
40	0,020	0,996
60	0,014	0,991
80	0,01	0,970
100	0,008	0,981

D'après le tableau IV.4, nous constatons que la constante de vitesse diminue lorsque la concentration initiale du catéchol augmente. Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'avec une concentration élevée la génération de radicaux OH à la surface du catalyseur est réduite puisque les sites actifs sont occupés par les molécules du catéchol. Même observation a été faite par Konstantinou et Albanis dans le cas de la photodégradation d'un colorant [49].

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de l'équation (Eq. 11). Le tracé de $1/k_{obs}$ en fonction de la concentration initiale C_0 du catéchol en présence de TiO_2 -D800 est représenté sur la figure IV.17. La courbe de la figure montre une relation linéaire entre $1/k_{app}$ et C_0 . La pente de cette droite est égale à $1/k_c$ et l'ordonnée à l'origine est égale à $1/k_c K_{LH}$.

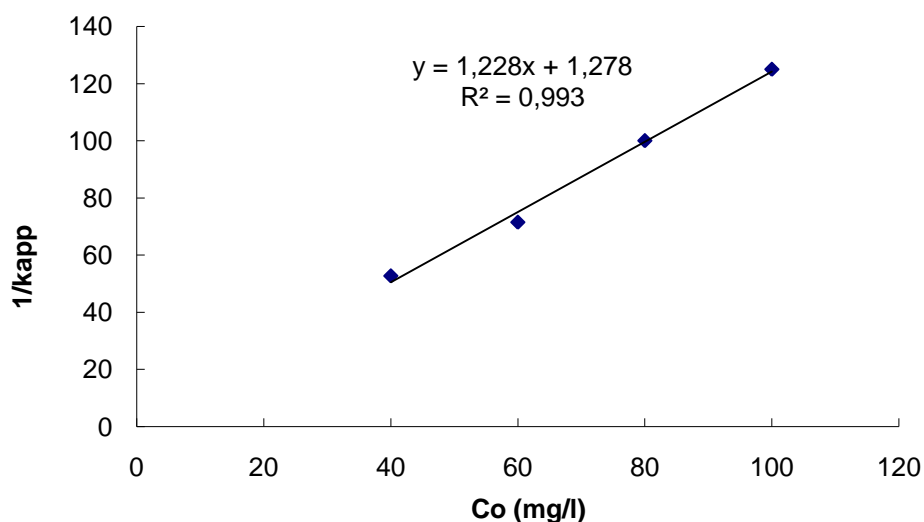


Figure IV.17: Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale du catéchol.

La cinétique de dégradation photocatalytique du catéchol montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de k_c et K_{LH} , calculées à partir de l'équation de la droite, sont $0,814 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et $0,960 \text{ L mg}^{-1}$ respectivement. Le coefficient de détermination $R^2 = 0,993$ est très satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de traitement.

IV.4 DEGRADATION DE L'HYDROQUINONE

IV.4.1 Spectre expérimental

Le spectre expérimental UV/Visible de l'hydroquinone à pH 6 et pour une concentration de 40 mg. L^{-1} , montre qu'il est caractérisé par deux bandes d'absorption à 220 et 288 nm. (Figure IV.18).

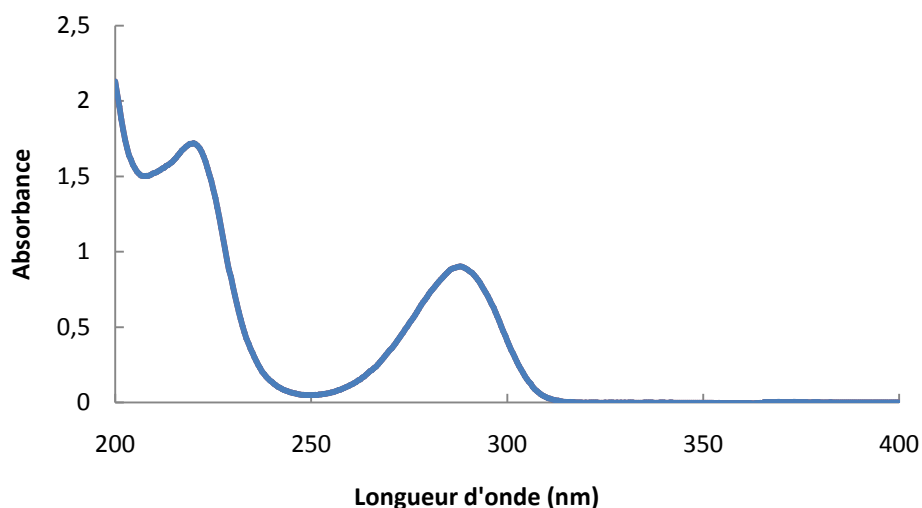


Figure IV.18 : Spectre d'absorption UV-visible de l'hydroquinone

IV.4.2 Photolyse de l'hydroquinone

Une solution de l'hydroquinone de concentration 40 mg/l est exposée pendant 240 minutes à une irradiation UV. Une analyse par spectrophotométrie UV de l'échantillon est effectuée par un balayage entre 200 et 400 nm (Figure IV.19).

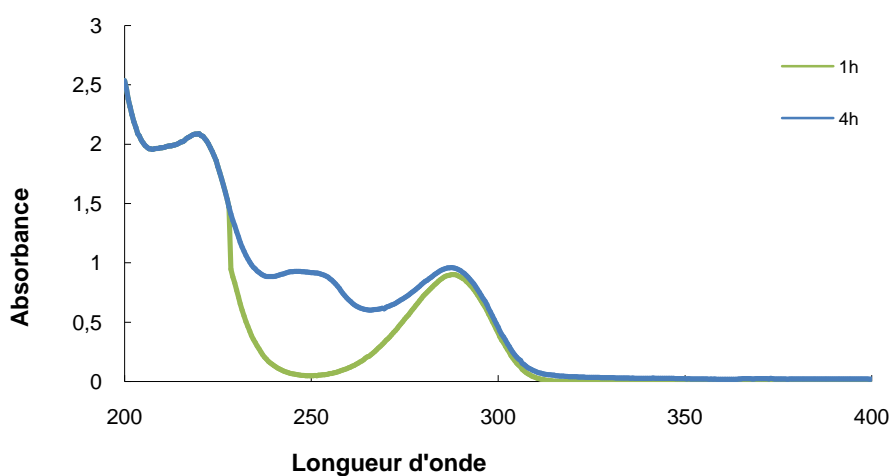


Figure IV.19: Spectre UV-Visible de l'hydroquinone traité par photolyse

D'après la figure IV.19 nous remarquons que dans les premières 60 minutes du traitement les résultats de l'irradiation ne donnent pratiquement aucun changement, le composé n'est pas photolysable. Après 60 minutes du traitement une bande à 244,5 nm apparaît qui ne subit aucun changement jusqu'à 240 minutes de photolyse directe.

IV. 4.3 Traitement de l'hydroquinone par photolyse en présence de D800

Nous avons procédé de la même manière que le catéchol c'est-à-dire la photodégradation de l'hydroquinone en présence de D800 comme catalyseur, dans les mêmes conditions opératoires. Les échantillons traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm (figure IV.20), cette analyse permet le suivi de la dégradation en fonction du temps de traitement.

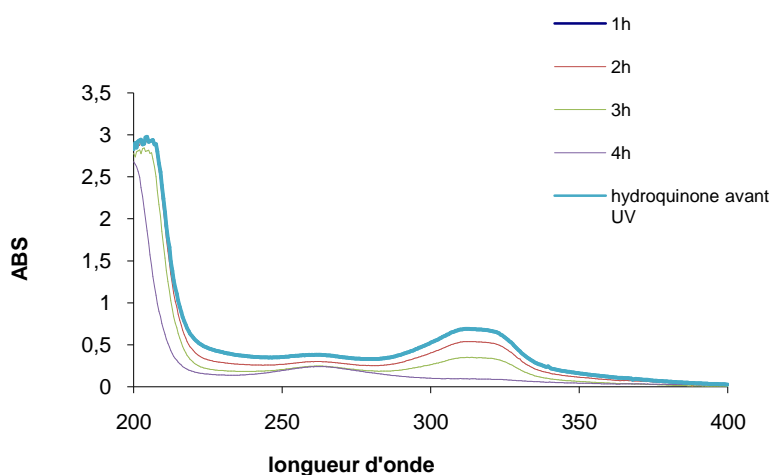


Figure IV.20 : Spectre UV-Visible de l'hydroquinone traité par photolyse+D800

L'analyse spectrale UV-Visible affiche deux bandes caractéristiques pour l'hydroquinone, l'une à 264 nm et une autre bande entre 311-319 nm. Le traitement par photolyse en présence de D800 a provoqué une diminution de l'absorbance des bandes caractéristique. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique nous a permis de calculer les taux de dégradation présenté dans la figure IV. 21.

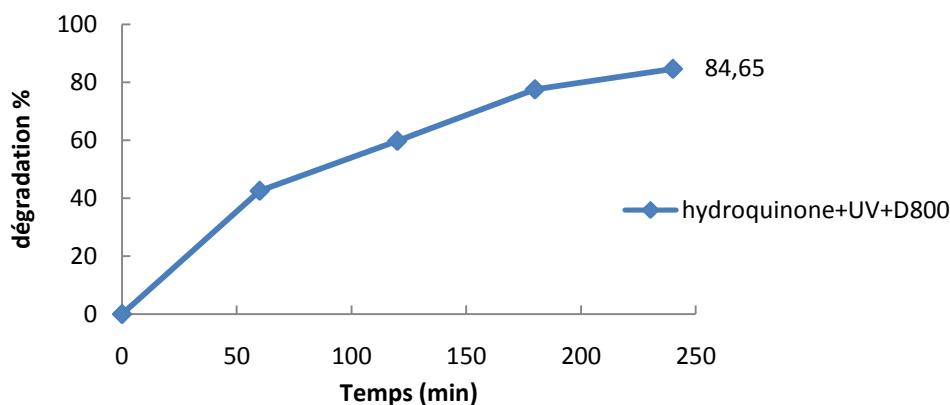


Figure IV.21 : Taux de dégradation de l'hydroquinone traité par photolyse + D800

Nous avons noté une amélioration dans le taux de dégradation. Ainsi, à 60 minutes de traitement, nous avons obtenu 43% de dégradation par rapport au traitement en absence de D800 comme catalyseur où nous n'avons obtenu aucune dégradation.

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de l'hydroquinone, nous avons tracé la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure IV.22)

C_0 : est la concentration initiale de l'hydroquinone

C : est la concentration de l'hydroquinone à l'instant t

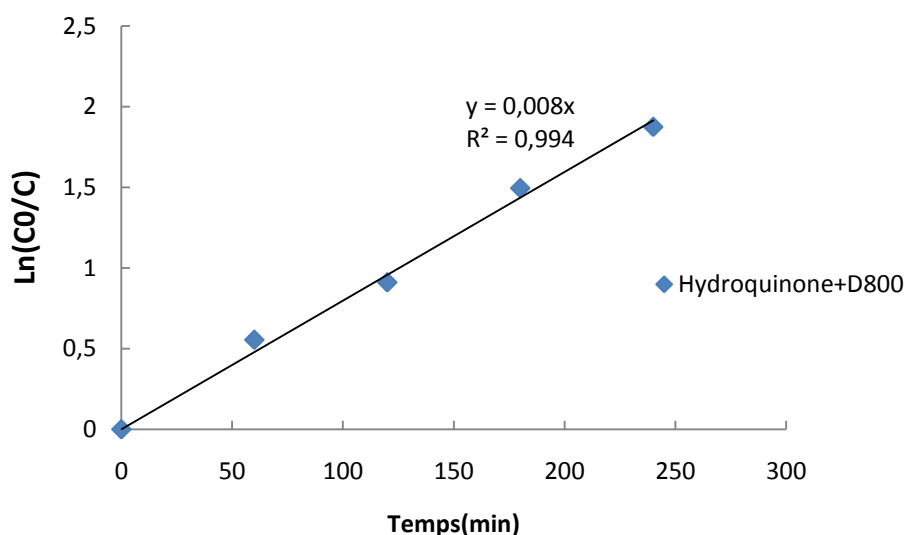


Figure IV.22 : Cinétique d'élimination de l'hydroquinone en présence de D800

La dégradation suit un ordre apparent de 1, la cinétique est de pseudo premier ordre, avec une constante de vitesse de $0,008 \text{ min}^{-1}$.

IV.4.4 Traitement photocatalytique de l'hydroquinone en présence de TiO₂

Une solution de l'hydroquinone est soumise aux radiations UV en présence de TiO₂, les échantillons sont analysés à des intervalles de temps allant jusqu'à 240 minutes. Une analyse par spectrophotométrie des échantillons est effectuée par un balayage entre 200 et 400 nm (figure IV.23).

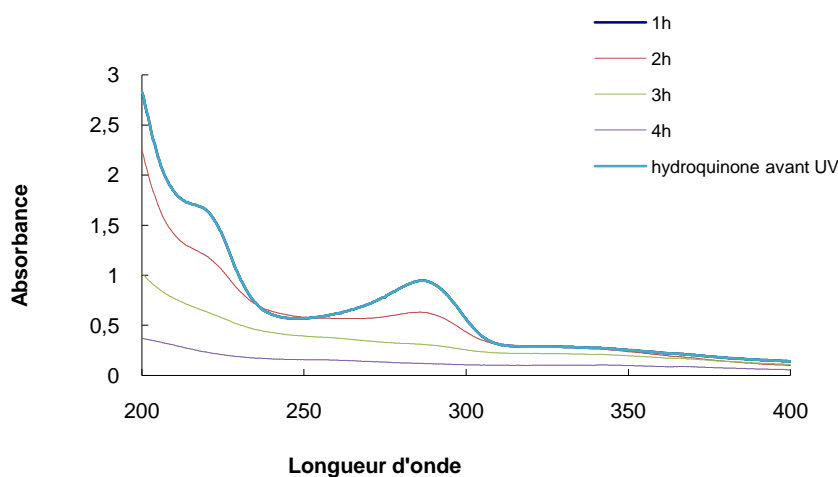


Figure IV.23 : Spectre UV-Visible de l'hydroquinone traité par UV/TiO₂

L'étude des spectres de la figure indique la présence d'une bande d'absorption à 287 nm. Lors du traitement, cette bande tend à diminuer en fonction du temps de traitement. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique nous a permis de calculer le taux de dégradation présente dans la figure IV.24.

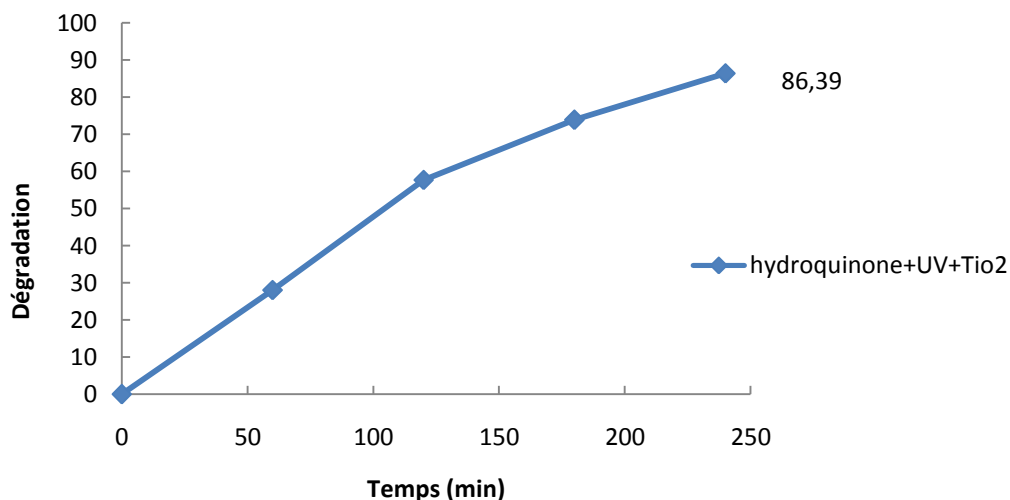


Figure IV.24 : Taux de dégradation de l'hydroquinone traité par UV/TiO₂

D'après la figure IV.23, nous avons noté des faibles taux de dégradation ne dépassant pas les 28% dans les premières 60 minutes d'irradiation UV pour atteindre 86,39% à la fin du traitement.

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de l'hydroquinone, nous avons tracé la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure IV.25)

C_0 : est la concentration initiale de l'hydroquinone

C : est la concentration de l'hydroquinone à l'instant t

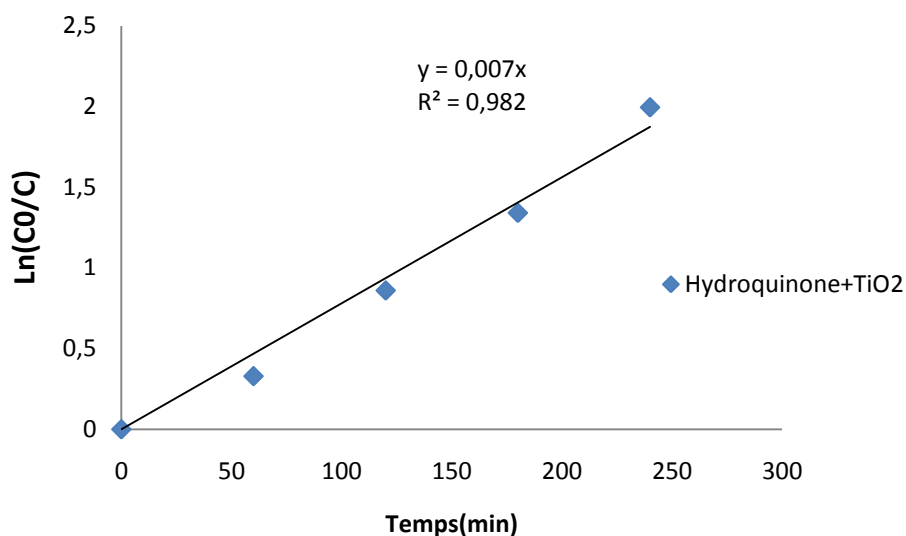


Figure IV.25 : Cinétique d'élimination de l'hydroquinone en présence de TiO_2

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire. Ce résultat montre que la dégradation de l'hydroquinone en présence de TiO_2 suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à $0,007 \text{ min}^{-1}$.

IV. 4.4.1 Analyse de la DCO de l'hydroquinone +UV+ TiO_2

Les solutions de l'hydroquinone étant déjà traitées par (photocatalyse +UV+ TiO_2) subissent une mesure de la demande chimique en Oxygène (DCO), les résultats trouvés sont représentés dans la figure IV.26.

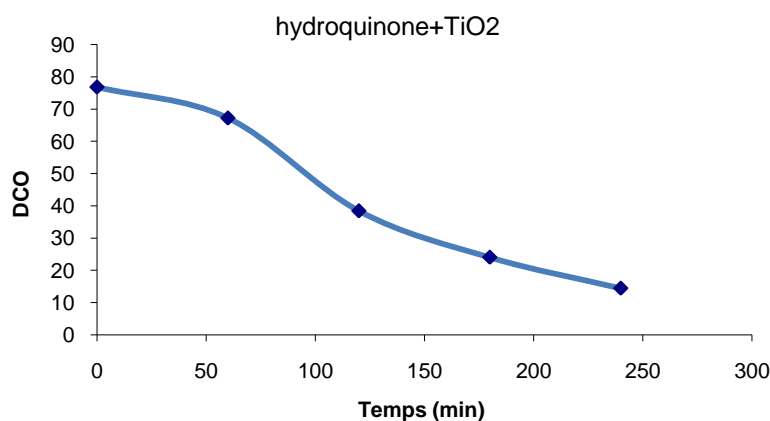


Figure IV.26 : Evolution de la DCO en fonction du temps de l'hydroquinone/UV/TiO₂

Les résultats trouvés pour l'analyse de la DCO révèlent des faibles taux de dégradation pour les premières 60 minutes soit 12,5%. Ce dernier évolue au cours du traitement pour atteindre une valeur de 80% au bout 4 heures.

IV.4.5 Traitement de l'hydroquinone par UV/D800/TiO₂

Nous avons procédé de la même manière que pour le catéchol c'est-à-dire l'irradiation de la solution de l'hydroquinone en présence de D800 combiné à TiO₂ en considérant les mêmes conditions opératoires. La dégradation de l'hydroquinone a été suivie par spectrophotométrie UV en effectuant un balayage dans un domaine allant de 200 à 400 nm (figure IV.27).

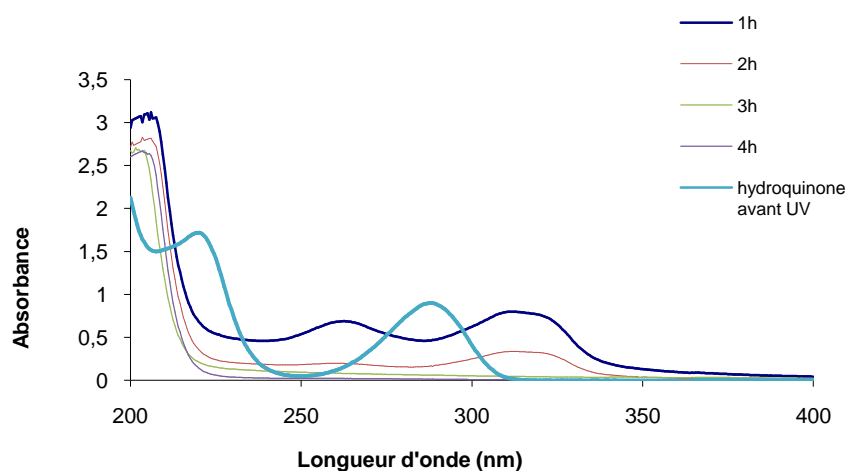


Figure IV.27 : Spectre UV-Visible de l'hydroquinone traité par UV/TiO₂/D800

L'étude spectrale montre une diminution progressive des bandes caractéristiques à 262,5 nm et 312,5 nm, jusqu'à leurs disparition. Les taux de dégradation obtenus à partir de la diminution de la longueur d'onde caractéristique sont présentés dans la figure IV.28.

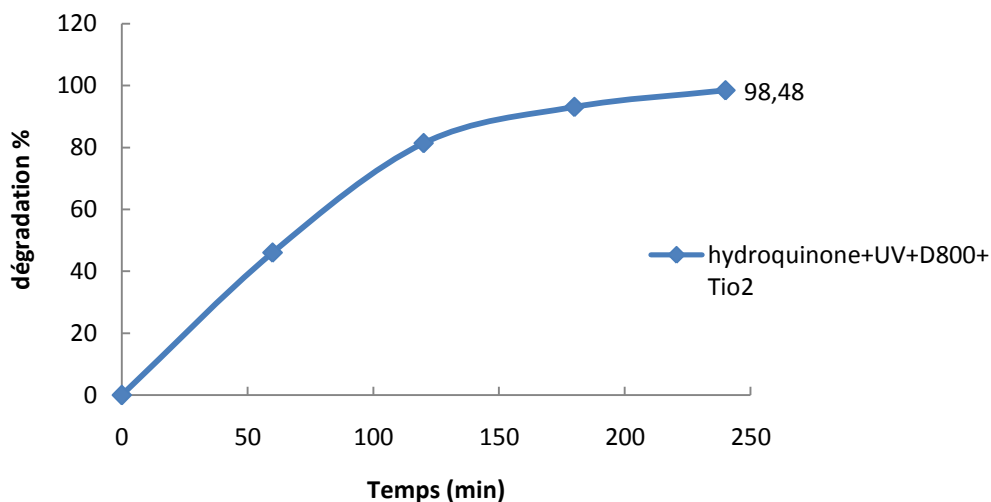


Figure IV.28: Taux de dégradation de l'hydroquinone traité par UV/TiO₂/D800

Nous avons noté une évolution rapide de la dégradation dès le début du traitement. Les taux de dégradation atteignent les 50 % après 60 minutes d'irradiation pour aboutir à 98% après 240 minutes.

IV.4.5.1 Analyse de la DCO de l'hydroquinone +UV+TiO₂+D800

Les solutions de l'hydroquinone étant déjà traitées par photocatalyse (hydroquinone +UV+TiO₂+D800) subissent une mesure de la demande chimique en Oxygène (DCO), les résultats trouvés sont représentés dans la figure IV.29.

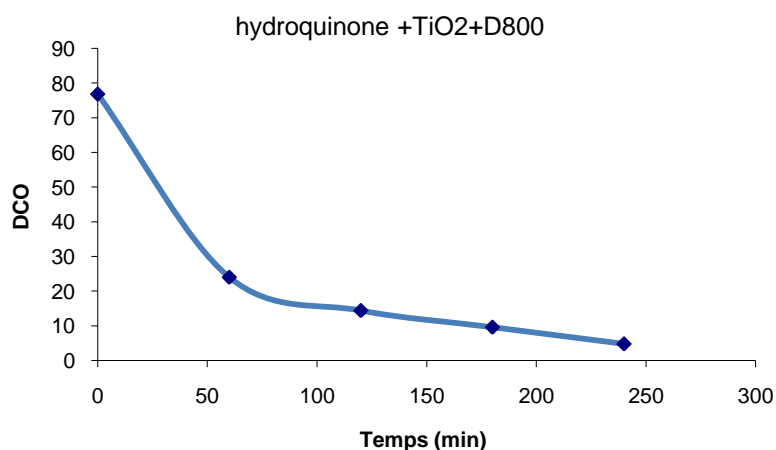


Figure IV.29 : Evolution de la DCO en fonction du temps

Les résultats trouvés pour l'analyse DCO révèlent une amélioration dans les taux de dégradation par rapport au procédé photocatalyse avec un taux moyen de 68,75% pour les premières 60 minutes et 93,75% pour 240 minutes.

IV.4.6 Modélisation de la cinétique de dégradation

Nous avons repris la même procédure suivie dans le cas du catéchol. La figure IV.30 présente l'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps pour toutes les expériences avec différentes concentrations initiales de l'hydroquinone.

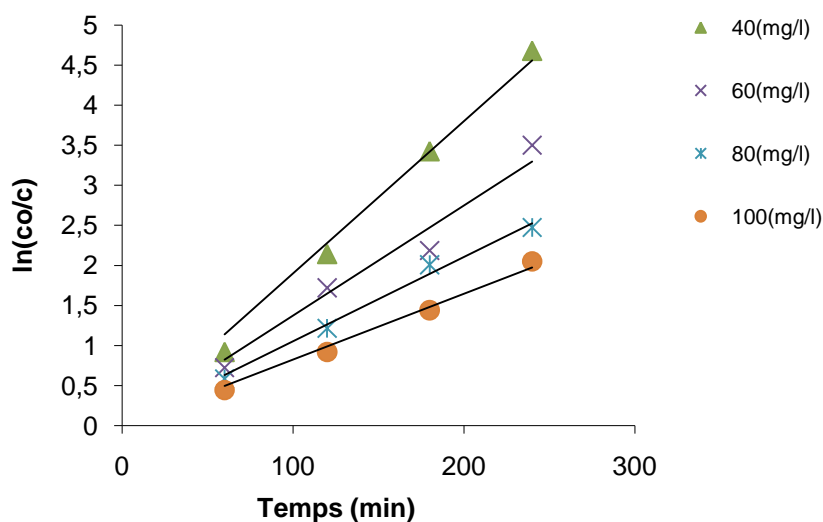


Figure IV.30 : Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps et de concentration initiale de l'hydroquinone.

Chapitre IV : Photodégradation catalytique des dérivées phénoliques

Les valeurs des k_{app} peuvent être obtenues directement à partir de l'analyse de régression de la courbe linéaire du graphique.

Les valeurs qui correspondent aux différentes concentrations initiales, ainsi que les coefficients de régression, sont indiqués dans le tableau IV.5.

Tableau IV.5: Valeurs de constantes apparentes du premier ordre en fonction des concentrations initiales.

C_0 (mgL ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
40	0,019	0,993
60	0,013	0,995
80	0,010	0,990
100	0,01	0,993

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de l'équation (Eq. 11). Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 de l'hydroquinone en présence de TiO₂-D800 est montré sur la figure IV.31.

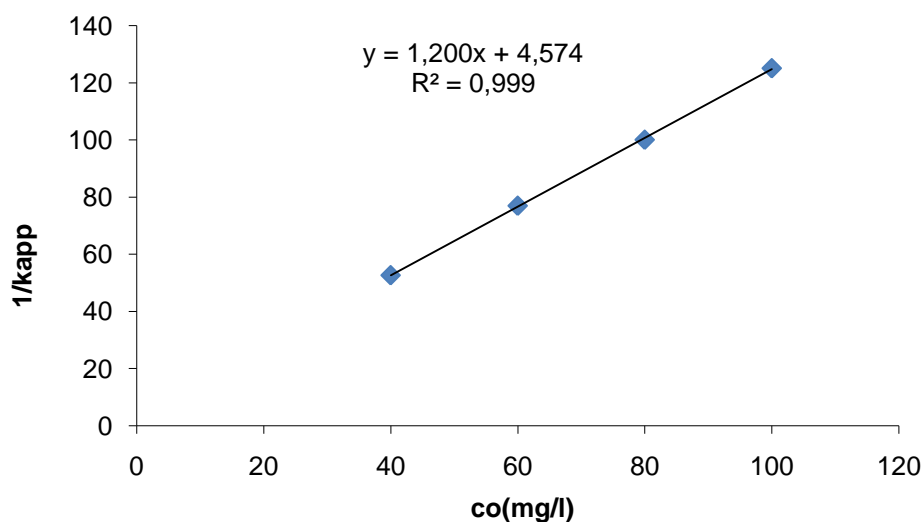


Figure IV.31: Variation de la constante de vitesse par rapport aux différentes concentrations initiales de l'hydroquinone.

La cinétique de dégradation photocatalytique de l'hydroquinone montre un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de k_c et K_{LH} , calculées à

partir de l'interception et de la pente de la ligne droite ($R^2=0,999$) étaient respectivement de $0,833 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et de $0,262 \text{ L mg}^{-1}$.

Le coefficient de corrélation $R^2 = 0,999$ est très satisfaisant, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de traitement.

IV.5 DEGRADATION DE RESORCINOL

IV.5.1 Spectre expérimental

Le spectre expérimental UV/Visible de résorcinol à pH naturel 5,9 et en solution aqueuse 40 mg. L^{-1} , montre qu'il est constitué d'une bande d'intensité de 273 nm. (Figure IV.32).

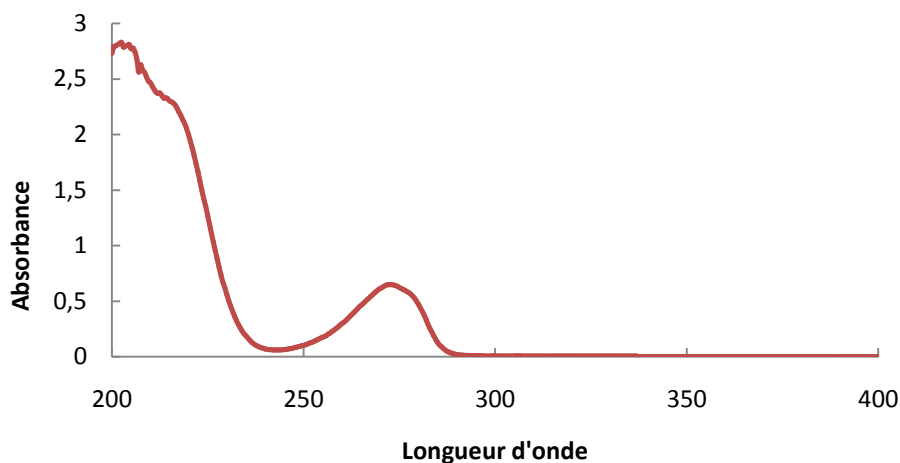


Figure IV. 32 : Spectre d'absorption UV-visible de résorcinol en solution aqueuse (40 mg. L^{-1})

Nous remarquons que la bande caractéristique du résorcinol se situe à 273 nm.

IV.5.2 Photolyse de résorcinol

Une solution de résorcinol de concentration 40 mg/l est exposée pendant 240 minutes à une irradiation UV. Une analyse par spectrophotométrie de l'échantillon est effectuée par un balayage entre 200 et 400 nm (figure IV.33).

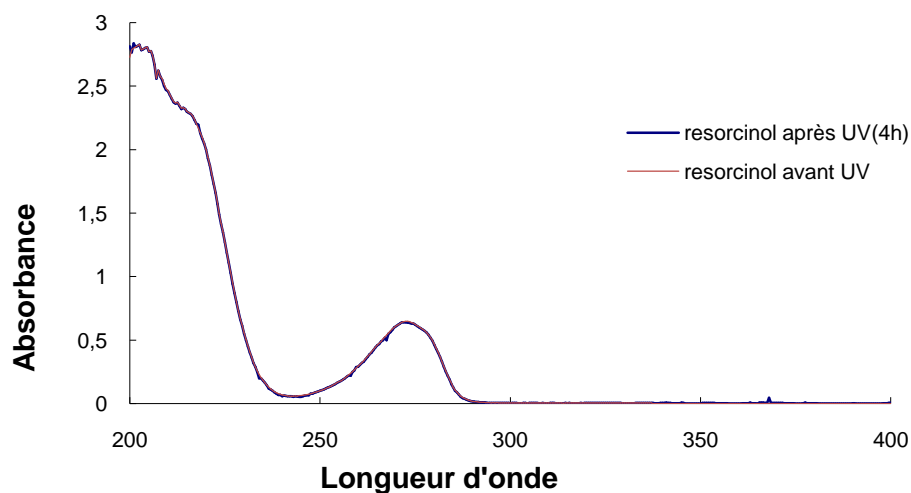


Figure IV.33 : Spectre UV-Visible de résorcinol traité par photolyse

Les résultats obtenus montrent que le composé n'est pas photolysable car il n'y a aucun changement de l'absorbance à 273 nm et ce durant 240 minutes de photolyse directe.

IV.5.3 Traitement de résorcinol par photolyse en présence de D800

Nous avons suivi le même protocole expérimental que celui du catéchol et l'hydroquinone dans les mêmes conditions opératoires. Une solution de 40 mg/L est soumise aux radiations UV en présence de D800 comme catalyseur.

Les échantillons de résorcinol traités sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible dans un domaine de longueur d'onde allant de 200 à 400 nm (figure IV.34)

Cette analyse permet le suivi de la dégradation en fonction du temps de traitement (figure IV.35).

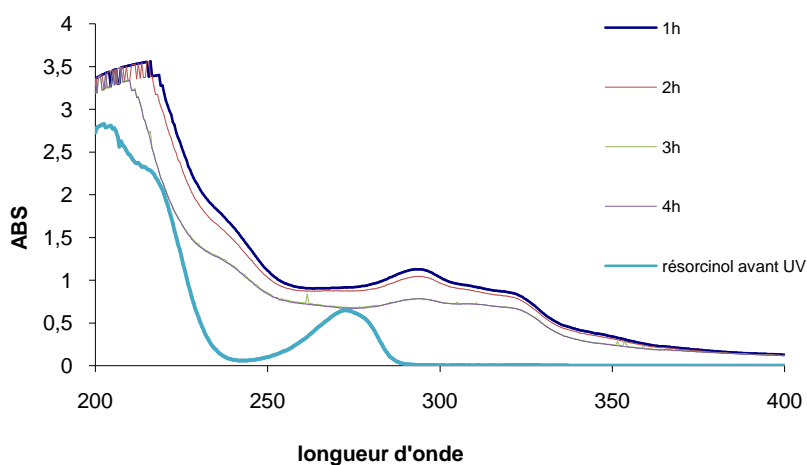


Figure IV.34 : Spectre UV-Visible de résorcinol avant et après traitement en fonction du temps

L'analyse spectrale UV-Visible affiche deux bandes caractéristiques pour le résorcinol, l'une à 216 nm et une autre bande à 293 nm. Le traitement par photolyse en présence de D800 n'a subi aucune diminution de l'absorbance des bandes caractéristique. Le suivi des absorbances à la longueur caractéristique nous a permis de calculer les taux de dégradation présenté dans la figure IV.35.

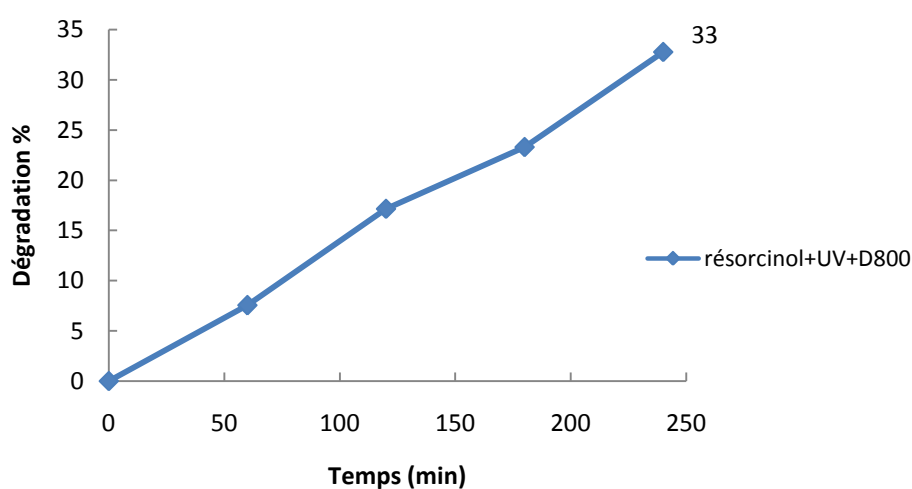


Figure IV.35: Taux de dégradation de résorcinol en fonction du temps

Les résultats obtenus montrent que le composé n'est pas photolysable à 273 nm. Ainsi, au bout de 240 min d'irradiation, le pourcentage de dégradation atteint n'est que de 33%.

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de résorcinol, nous avons tracé la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure IV.36).

C_0 : est la concentration initiale de résorcinol

C : est la concentration de résorcinol à l'instant t

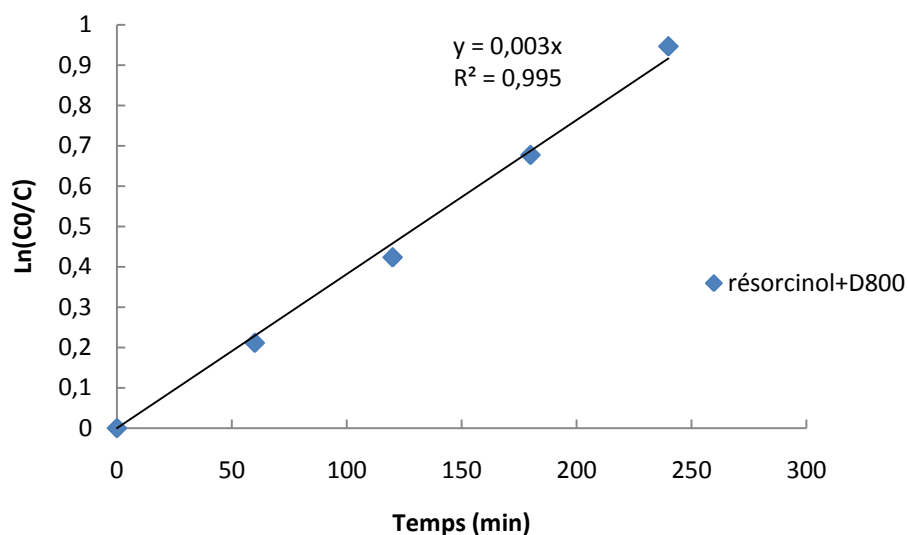


Figure IV.36 : Cinétique d'élimination de résorcinol en présence de D800

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire. Ce résultat montre que la dégradation de résorcinol en présence de D800 suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à $0,003 \text{ min}^{-1}$.

V.5.4 Photodégradation de résorcinol en présence de TiO_2

Une solution de résorcinol est soumise au traitement photocatalyse, des échantillons sont analysés à des intervalles de temps allant jusqu'à 240 minutes. Une analyse par spectrophotométrie des échantillons est effectuée par un balayage entre 200 et 400 nm (figure IV.37).

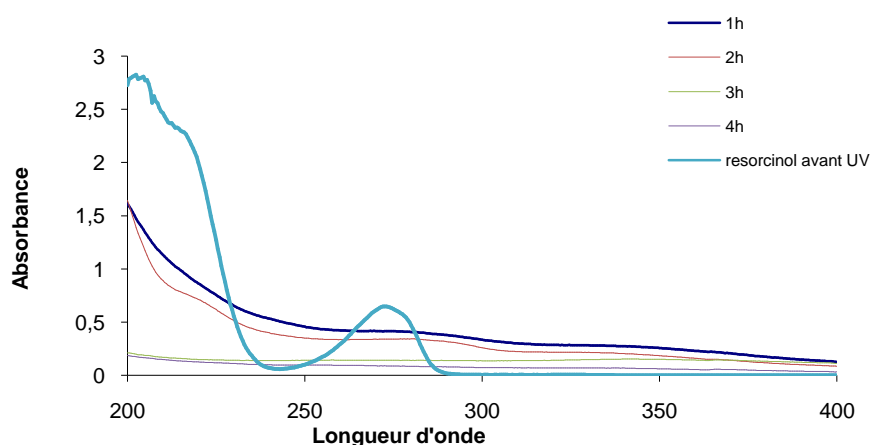


Figure IV.37: Spectre UV-Visible de résorcinol traité par UV/ TiO_2

Le spectre de résorcinol présente une bande caractéristique située entre 266 et 283 nm. Cette bande diminue progressivement en fonction du temps de traitement. Le taux de dégradation, calculé à partir de la concentration, est présenté dans la figure IV.38.

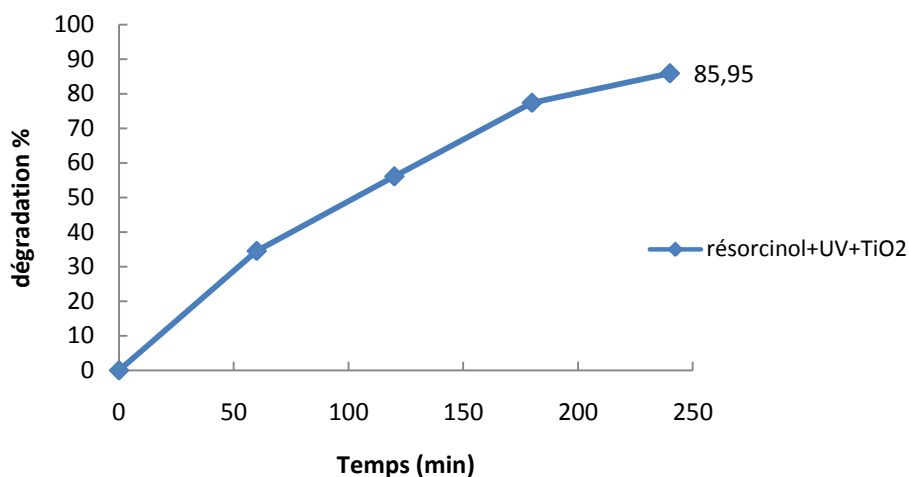


Figure IV.38 : Taux de dégradation de résorcinol traité par UV/TiO₂

Le taux de dégradation évolue progressivement avec le temps du traitement photocatalytique atteignant 34,51 et 85,95% après 60 et 240 minutes d'irradiation, respectivement.

Dans le but de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation de résorcinol, nous avons tracé la variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps (figure IV.39)

C_0 : est la concentration initiale de résorcinol

C : est la concentration de résorcinol à l'instant t

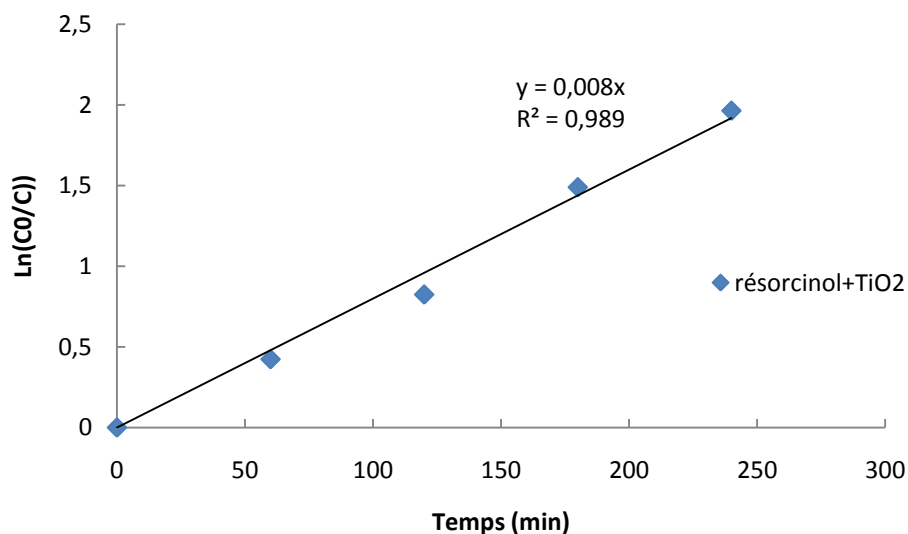


Figure IV.39 : Cinétique d'élimination de résorcinol en présence de TiO₂

L'évolution de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps est linéaire. Ce résultat montre que la dégradation de résorcinol en présence de TiO_2 suit une cinétique de pseudo premier ordre, avec une constante apparente de vitesse à $0,008 \text{ min}^{-1}$.

IV.5.4.1 Analyse de la DCO

Les solutions de résorcinol étant déjà traitées par photocatalyse (résorcinol +UV+ TiO_2) subissent une mesure de la demande chimique en Oxygène(DCO), les résultats trouvés sont représentés dans la figure IV.40.

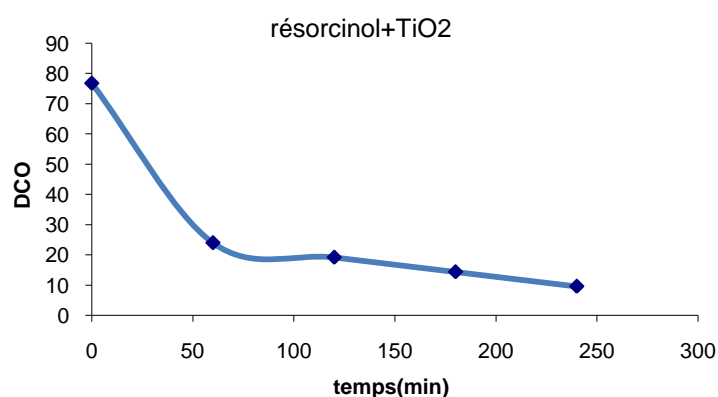


Figure IV.40 : Evolution de la DCO en fonction du temps de traitement par UV/ TiO_2

La figure montre que la photocatalyse a abouti à un abattement progressif de la DCO. Un taux d'abattement de 81,25% est obtenu après 240 minutes de traitement. Pour la même durée Lam et al ont trouvé un taux de dégradation de 96% dans le cas de la dégradation du résorcinol en présence de TiO_2 (P25) [50].

IV.5.5 Traitement de résorcinol par UV/D800/ TiO_2

Nous avons repris l'expérience du traitement du résorcinol par les UV en présence de D800 combiné à TiO_2 comme catalyseur. Nous avons les mêmes conditions opératoires que celles du catéchol à savoir une concentration en polluant de 40 mg/L et en catalyseur 2 g/L pour D800 et 200 mg /L pour TiO_2 . Le suivi de la dégradation a été rendu possible par spectrophotométrie UV et DCO.

IV.5.5.1 Suivi par spectrophotométrie UV

L'analyse par spectrophotométrie UV a abouti aux spectres représentés par balayage spectroscopique dans un domaine allant de 200 à 400 nm (figure IV.41).

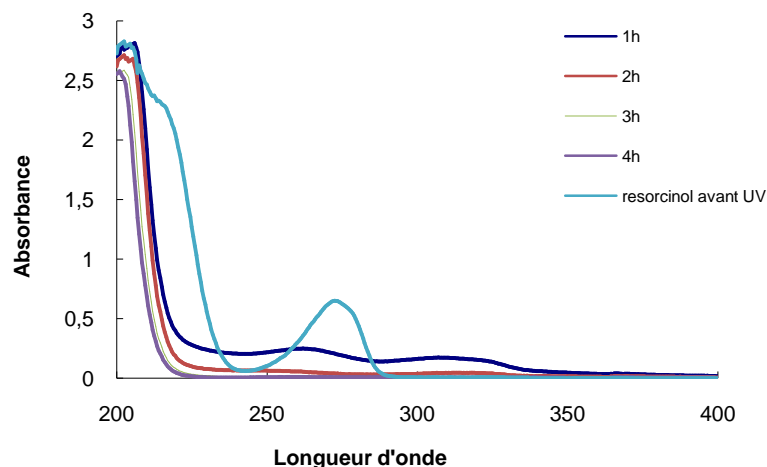


Figure IV.41 : Spectre UV-Visible de résorcinol traité par UV/TiO₂/D800

L'étude spectrale montre une diminution progressive des bandes caractéristiques, jusqu'à leurs disparition. Les taux de dégradation obtenus à partir de la diminution de la longueur d'onde caractéristique sont présentés dans la figure IV.42.

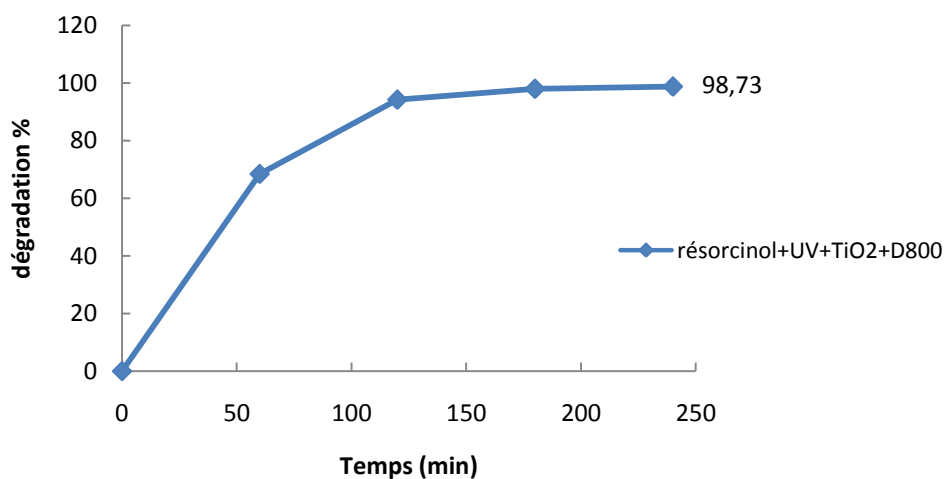


Figure IV.42 : Taux de dégradation de résorcinol traité par UV/TiO₂/D800

Nous avons noté une évolution rapide de la dégradation dès le début du traitement. Les taux de dégradation atteignent les 68 % après 60 minutes d'irradiation pour aboutir à 98,73% après 240 minutes.

IV.5.5.2 Analyse de la DCO

En parallèle, les échantillons traités sont analysés afin de déterminer la valeur de la demande chimique en Oxygène (DCO), les résultats trouvés sont représentés dans la figure IV.43.

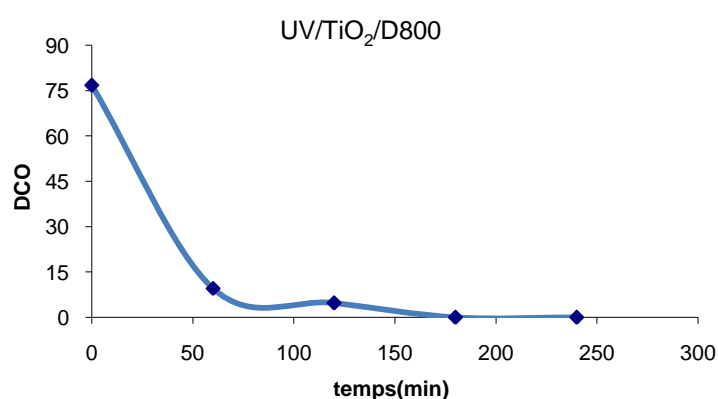


Figure IV.43 : Evolution de la DCO en fonction du temps de résorcinol/UV/TiO₂/D800

Le traitement par photocatalyse a révélé un taux d'abattement de 100% de la DCO au bout de 180 minutes du traitement.

IV.5.6 Modélisation de la cinétique de dégradation

On a repris la même procédure suivie pour le catéchol. La figure (IV.44) représente l'évolution de $\ln(C_0/C)$ par rapport au temps pour toutes les expériences avec différentes concentrations initiales de résorcinol.

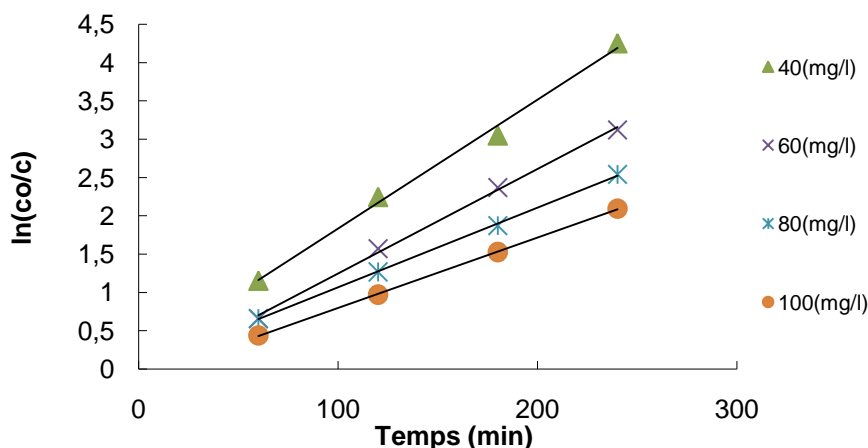


Figure IV.44 : Variation de $\ln(C_0/C)$ en fonction du temps et de la concentration initiale de résorcinol

Les valeurs des k_{app} peuvent être obtenues directement à partir de l'analyse de régression de la courbe linéaire du graphique.

Les valeurs qui correspondent aux différentes concentrations initiales, ainsi que les coefficients de régression, sont indiqués dans le tableau IV.6.

Tableau IV.6: Constante apparente en fonction de la concentration initiale de résorcinol

C_0 (mgL ⁻¹)	K_{app} (min ⁻¹)	R^2
40	0,016	0,991
60	0,013	0,995
80	0,01	0,996
100	0,009	0,993

Selon l'équation (Eq. 1), le tracé de $1/k_{app}$ par rapport à la concentration initial de résorcinol représenté dans la figure (IV.45) montre une variation linéaire, ce qui confirme la relation Langmuir-Hinshelwood pour les taux initiaux de dégradation. Les valeurs de k_c et K_{LH} , calculées à partir de l'interception et de la pente de la ligne droite ($R^2=0,995$) étaient respectivement de $0,902 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et de $0,088 \text{ L mg}^{-1}$.

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood sont déterminées par la représentation graphique de l'équation (Eq. 11). Le tracé de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale C_0 de résorcinol en présence de $\text{TiO}_2\text{-D800}$ est montré sur la figure IV.45.

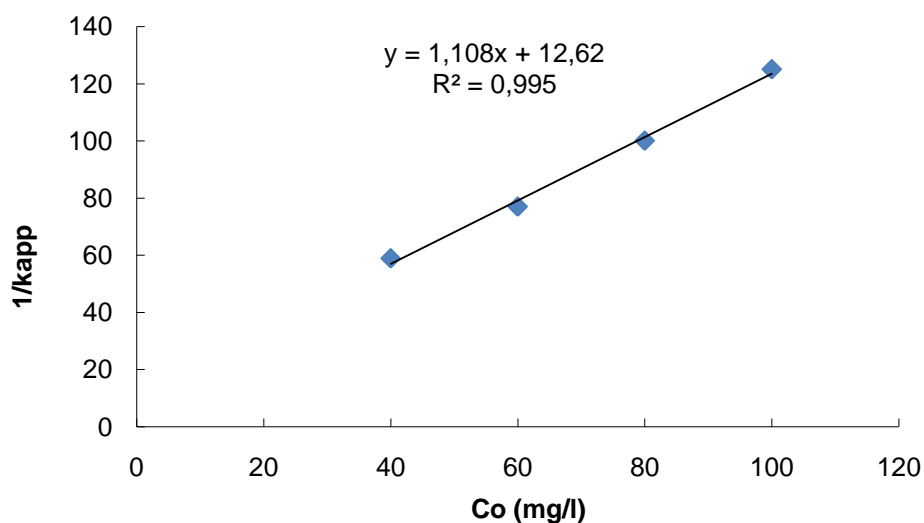


Figure IV.45: Variation de la constante de vitesse en fonction de la concentration initiale de résorcinol.

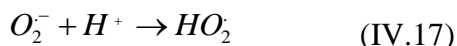
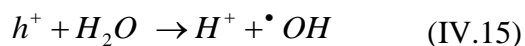
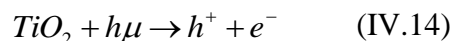
L'évolution de $1/k_{app}$ en fonction de la concentration initiale du résorcinol est linéaire, ce qui confirme que la cinétique de la photocatalytique de résorcinol suit le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Les valeurs de k_c et K_{LH} , calculées à partir de l'interception et de la pente de la ligne droite étaient respectivement de $0,902 \text{ mg L}^{-1} \text{ min}^{-1}$ et de $0,088 \text{ L mg}^{-1}$. Le coefficient de détermination $R^2 = 0,995$ est très convenable, ce qui conforte les hypothèses faites et la validité du modèle pour ce type de traitement.

IV.6 MECANISME DE DEGRADATION

En absence de catalyseur, l'irradiation des 3 dérivés phénoliques n'a conduit à aucun résultat. Dans ce cas, l'énergie fournie par le rayonnement UV est insuffisante pour dégrader ces substances qui semblent être récalcitrantes. En présence de catalyseur que ce soit D800 ou TiO_2 , qui sont tous les deux des semi conducteurs, on a abouti à des taux de dégradation supérieurs à 80%. Ce ci s'explique par la présence des radicaux OH^\bullet produits lorsqu'on irradie un semi conducteur par une lumière UV de longueur d'onde située entre 200 et 280 nm. Ces radicaux sont de puissants oxydants avec un potentiel d'oxydation égal à 2,8 V et une constante de vitesse de l'ordre de $1,4 \cdot 10^{10} \text{ L/mol s}$ lorsqu'ils réagissent avec les composés aromatiques à $\text{pH} = 7$ [51].

L'irradiation de D800 constitué de CaO et MgO conduit à la formation d'une paire d'électron et trous positifs (e^-/h^+). Ces derniers contribuent à la dégradation des dérivés

phénoliques par l'intermédiaire des radicaux OH^\bullet formés [52]. La génération des radicaux OH^\bullet lorsqu'on a irradié TiO_2 ou D800 se fait selon par exemple:



La réaction du radical OH^\bullet sur les composés organiques peut se faire selon un arrachement d'atome d'hydrogène comme indiqué dans la réaction ci dessous:



L'anatase, utilisé dans cette étude, présente une énergie de bande interdite E_g de 3,2 eV correspondant à une activation par des photons de longueur d'onde $\lambda < 388$ nm. Cette forme de TiO_2 a été montrée comme étant la forme la plus active [53]. L'action conjuguée de D800 et TiO_2 a conduit à une minéralisation du catéchol, l'hydroquinone ainsi que le résorcinol. Le même résultat a été obtenu par Pozan et Kambur dans le cas de la photodégradation du chlorophénol en présence de TiO_2 dopé par les oxydes alcalino-terreux : MgO, CaO, SrO [54].

IV.7 CONCLUSION

Dans ce chapitre, nous nous sommes intéressées à la dégradation de trois dérivés phénoliques à savoir le catéchol, l'hydroquinone et le résorcinol. Le traitement a été entrepris en absence et en présence de catalyseur. En absence de catalyseur, nous n'avons obtenu aucun résultats c'est-à-dire pas de dégradation. En présence de D800 comme catalyseur, une durée de 4 heures a été suffisante pour atteindre un taux de dégradation de 76 %, avec une constante cinétique de $0,006 \text{ min}^{-1}$. En présence de TiO_2 , les résultats étaient presque les mêmes puisqu'on a obtenu 86% de dégradation. Ce dernier a atteint une valeur de 100 % en combinant D800 avec TiO_2 dans le cas du catéchol. La valeur de $0,02 \text{ min}^{-1}$ obtenue, pour la constante de vitesse, est 3 fois supérieure à celles trouvées en présence de D800 ($0,006 \text{ min}^{-1}$) et TiO_2 ($0,007 \text{ min}^{-1}$) seuls. Même constatation pour l'hydroquinone et le résorcinol. Cette amélioration dans le taux est attribuée à l'adsorption des dérivés phénoliques sur D800 puis leur transfert à la surface de TiO_2 où ils seront dégradés.

L'étude cinétique montre que la dégradation catalytique suit le modèle de pseudo ordre 1. La description du mécanisme de la dégradation a été rendu possible en appliquant le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce dernier suggère que la vitesse de réaction est contrôlée par la

réaction des molécules adsorbées à la surface du catalyseur. La valeur de K_{LH} ($0,960 \text{ L mg}^{-1}$) trouvée pour le catéchol est nettement supérieure à celles de l'hydroquinone ($0,262 \text{ L mg}^{-1}$) et le résorcinol ($0,088 \text{ L mg}^{-1}$). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le catéchol s'adsorbe mieux à la surface du catalyseur et par conséquent sa dégradation est plus facile.

Dans tous cas, si on compare la valeur de K_{LH} à celle de la constante calculée à l'obscurité, on trouvera K_{LH} plus grande étant donné que les expériences réalisées à l'obscurité ont abouti à une adsorption négligeable. Cette augmentation de K_{LH} est due à une photoadsorption, et que la réaction de la photodégradation a lieu non seulement en surface mais aussi en solution [55]. Par ailleurs, la constante de vitesse trouvée pour le catéchol ($0,020 \text{ min}^{-1}$) est supérieure à celles obtenue pour l'hydroquinone ($0,019 \text{ min}^{-1}$) et le résorcinol ($0,017 \text{ min}^{-1}$). Ainsi, les trois dérivés phénoliques sont dégradés selon la séquence suivante : catéchol >hydroquinone>résorcinol. Ce résultat montre que le catéchol se dégrade plus vite. Même constatation a été faite par Chang Chien et al dans le cas de l'oxydation de ces trois composés en présence de MnO_2 comme catalyseur [56]. Cette différence est due à la réactivité du cycle aromatique qui augmente lorsque le groupement OH est en position ortho et para. Ainsi, l'hydroquinone et le catéchol sont très réactifs par rapport au résorcinol.

Au final, la photodégradation en présence de D800 combiné à TiO_2 a abouti à une minéralisation complète pour les trois dérivés phénoliques par rapport à leur traitement en présence des deux catalyseurs seuls. A cet effet, nous pouvons conclure qu'il y a une synergie entre D800 et TiO_2 .

L'ensemble de ces résultats, montre que la photocatalyse hétérogène en présence de D800 est une technique efficace pour la dégradation des polluants organiques, en particulier les dérivées phénoliques. Néanmoins, la photodégradation en présence de la combinaison D800/ TiO_2 reste le meilleur moyen d'élimination.

Bibliographie

- [1] M. Karkmaz, E. Puzenat, C. guillard, J.M. Herrmann, Photocatalytic degradation of the alimentary azo dye amaranth Mineralisation of the azo group to nitrogen, *Applied Catalysis B - Environmental*, 51-3, (2004) 183-194.
- [2] A.R. Khateea, M.N. Pons, O. Zahraa, Photocatalytic degradation of three azo dyes using immobilized TiO₂ nanoparticles on glass plates activated by UV light irradiation : Influence of dye molecular structure, *Journal of Hazardous Materials* 168, (2009) 451-457.
- [3] O Carp., C. L Huisman , A Reller, *Progress in Solid State Chemistry*, 32 (1-2) (2004) 33.
- [4] P. Baldoni-Andrey , Etude comparative de l'oxydation de composés aliphatiques en milieu aqueux par les procédés Fenton et photon-Fenton , thèse de doctorat, Université de Poitiers, Novembre 2001.
- [5] J. Aran, C. Fernández Rodríguez, O. González Díaz, J.A. Herrera Melián, J. Pérez Pená, Role of Cu in the Cu-TiO₂ photocatalytic degradation of dihydroxybenzenes, *Catalysis Today* 101 (2005) 261–266.
- [6] S. Qourzal, M. Tamimi, A. Assabbane, Yhya Ait-Ichou, Photocatalytic degradation and adsorption of 2-naphthol on suspended TiO₂ surface in a dynamic reactor, *Journal of Colloid and Interface Science* 286 (2005) 621–626.
- [7] J. Krýsa, G. Waldner, H. Měšťánková, J. Jirkovský, Gottfried Grabner , Photocatalytic degradation of model organic pollutants on an immobilized particulate TiO₂ layer Roles of adsorption processes and mechanistic complexity, *Applied Catalysis B: Environmental* 64 (2006) 290-301.
- [8] D. Chen, AK. Ray, Photocatalytic kinetics of phenol and derivatives over UV irradiation TiO₂, *Applied Catalysis B : Environmental* 23 (1999) 143-157.
- [9] M Rodriguez , Fenton and UV-vis based advanced oxidation processes in wastewater treatment Degradation, mineralization in wastewater treatment degradation, mineralization and biodegradability enhancement, Doctorat Université de Barcelone, Avril 2003.
- [10] M C. Edelahi , Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées, Doctorat Université de Marne-La-Vallée septembre 2004

- [11] S. H. Vilhunen, M. E.T. Sillanpää, Ultraviolet light emitting diodes and hydrogen peroxide in the photodegradation of aqueous phenol, *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1530–1534.
- [12] Kashif Naeem, Pan Weiqian, Feng Ouyang, Thermodynamic parameters of activation for photodegradation of phenolics, *Chemical Engineering Journal* 156 (2010) 505–509
- [13] N. Wang, X. Li, Y. Wang, X. Quan, G. Chen, Evaluation of bias potential enhanced photocatalytic degradation of 4-chlorophenol with TiO₂ nanotube fabricated by anodic oxidation method, *Chemical Engineering Journal* 146 (2009) 30–35.
- [14] C. Ngamcharussrivichai, W. Wiwatnimit, S. Wangnoi, Modified dolomites as catalysts for palm kernel oil transesterification, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical* 276 (2007) 24–33.
- [15] Oguzhan Ilgen, Reaction kinetics of dolomite catalyzed transesterification of canola oil and methanol, *Fuel Processing Technology*, 95 (2012) 62–66.
- [16] M. Sánchez-Cantú, Ma. De Lourdes Ruiz Peralta, A. B. Galindo-Rodríguez, E. Puente-López, E. Rubio-Rosas, C. M. Gómez, F. Tzompantzi Calcium-containing materials as alternative catalysts in advanced oxidation process, *Fuel* 198 (2017) 76-81.
- [17] L. Song, S. Zhang, A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 563–566.
- [18] C. Dominguez, J. Garcia, M.A. Pedraz, A. Torres, M. A. Galán, Photocatalytic oxidation of organic pollutants in water, *Catalysis Today* 40 (1998) 85-101.
- [19] S.K. Kansal, M. Singh, D. Sud, Studies on photodegradation of two commercial dyes in aqueous phase using different photocatalysts, *Journal of Hazardous Materials* 141 (2007) 581–590.
- [20] D. Chen, A. K. Ray, Photocatalytic Kinetics of phenol and its derivatives over UV irradiated TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental*, 23 (1999) 143-157.
- [21] M. Harir, A. Gaspar, B. Kanawati, A. Fekete, M. Frommberger, D. Martens A. Kettrup, M. El Azzouzi, Ph. Schmitt-Kopplin, Photocatalytic reactions of Imazamox at TiO₂, H₂O₂ and TiO₂/H₂O₂ in water interfaces: Kinetic and photoproducts study, *Applied Catalysis B: Environmental* 84 (2008) 524–532.
- [22] T.-Y. Wei and C.-C. Wan, Heterogeneous Photocatalytic Oxidation of Phenol with Titanium Dioxide Powders, *Ind. Eng. Chem. Res.* 30(1991) 6.
- [23] A. Assabane, Y.A. Ichou, H. Tahiri, C. Guillard, J-M Herrmann, Photocatalytic degradation of polycarboxylic benzoic acids in UV-irradiated aqueous suspensions of

Titania. Identification of intermediates and reaction pathway of the photomineralization of trimellitic acid (1, 2, 4-benzene tricarboxylic acid), *Applied Catalysis B: Environmental* 24 (2000) 71–87.

[24] J. Arana, J.M. Dona Rodriguez, O. Gonzalez Diaz, J.A. Herrera Melian, The effect of acetic acid on the photocatalytic degradation of catechol and resorcinol, *Applied Catalysis A: General* 299 (2006) 274–284.

[25] G. Albarran, W. Boggess, V. Rassolov, R. H. Schuler, Absorption Spectrum, Mass Spectrometric Properties, and Electronic Structure of 1,2-Benzoquinone, *J. Phys. Chem. A*, 114 (2010) 7470–7478.

[26] R.M. Sylverstein, G.C. Bassler, T.C. Morill, E. Larue, *Identification Spectrométrique des Composés Aromatiques*, De Boeck Université, Paris, 1998.

[27] J. Arana a,b, , E. Pulido Melian a,b, V.M. Rodriguez Lopez a,b, A. Pena Alonso a,b, J.M. Dona Rodriguez a,b, O. Gonzalez Diaz a,b, J. Perez Pena , Photocatalytic degradation of phenol and phenolic compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 146 (2007) 520–528.

[28] M. Mehrjouei, S. Müller, D. Möller, A review on photocatalytic ozonation used for the treatment of water and wastewater, *Chemical Engineering Journal*, 263 (2015) 209–219.

[29] A. Sobczynski, L. Duczmal, Photocatalytic destruction of catechol on Illuminated titania, *React.Kinet.Catal.Lett.* 82 (2) (2004) 213-218.

[30] A.A. Dougna, B. Gombert, T. Kodom, G. Djaneye-Boundjou, S. O.B. Boukari b, N. Karpel Vel Leitner, L. M. Bawa, Photocatalytic removal of phenol using titanium dioxide deposited on different substrates: Effect of inorganic oxidants, *J. Photochem and Photobiol. A: Chem.* 305 (2015) 67–77.

[31] N. Serpone, Relative photonic efficiencies and quantum yields in heterogeneous photocatalysis , *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* 104 (1997) 1–12.

[32] D. Dimitriu, A.R. Bally, C. Ballif, P. Hones, P.E. Schmid, R. Sanjines, F. Levy, V.I. Parvulescu, Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering , *Appl. Catal. B: Environ.* 25 (2000) 83–92.

[33] H. Chun,W.Yizhong, T. Hongxiao, , Destruction of phenol aqueous solution by photocatalysis or direct photolysis, *Chemosphere* 41 (2000) 1205–1209.

[34] J. Arana, E. Tello Rendon, J.M. Dona Rodriguez, J.A. Herrera Melian, O. Gonzalez Diaz, J. Perez Pena, High concentrated phenol and 1,2 propylene glycol water solutions treatment by photocatalysis, Catalyst recovery and re-use, *Appl. Catal. B: Environ.* 30 (2001) 1–10.

- [35] J. Villasenor, P. Reyes, G. Pecchi, Catalytic and photocatalytic ozonation of phenol on MnO₂ supported catalysts, *Catal. Today* 76 (2002) 121–131.
- [36] H. Liu, H.T. Ma, X.Z. Li, W. Z. Li, M. Wu, X.H. Bao, The enhancement of TiO₂ photocatalytic activity by hydrogen thermal treatment, *Chemosphere* 50 (2003) 39–46.
- [37] S. Horikoshi, H. Hidaka, H. Serpone, Hydroxyl radicals in microwave photocatalysis. Enhanced formation of OH radicals probed by ESR techniques in microwave-assisted photocatalysis in aqueous TiO₂ dispersions, *Chem. Phys. Lett.* 376 (2003) 475–480.
- [38] G. Colon, M.C. Hidalgo, J.A. Navio, Photocatalytic behaviour of sulphate TiO₂ for phenol degradation, *Appl. Catal. B: Environ.* 45 (2003) 39–50.
- [39] J. Moon, C.Y. Yun, K.-W. Chung, M.-S. Kang, J. Yi, Photocatalytic activation of TiO₂ under visible light using Acid Red 44, *Catal. Today* 87 (2003) 77–86.
- [40] A. Sobczynski, L. Duczmal, W. Zmudzinski, Phenol destruction by photocatalysis on TiO₂: an attempt to solve the reaction mechanism, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 213 (2004) 225–230.
- [41] J.TAP, IUT génie biologie CRETEIL, 2003
- [42] A. C. Mecha, M. S. Onyango, A. Ochieng, C. J.S. Fourie, M. N.B. Momba, Synergistic effect of UV-vis and solar photocatalytic ozonation on the degradation of phenol in municipal wastewater: A comparative study, *Journal of Catalysis* 341 (2016) 116–125.
- [43] L. Li, W. Zhu, P. Zhang, Z. Chen, W. Han, Photocatalytic oxidation and ozonation of catechol over carbon-black-modified nano-TiO₂ thin films supported on Al sheet, *Water Research* 37 (2003) 3646–3651.
- [44] Saien J, Khezrianjoo S, Degradation of the fungicide carbendazim in aqueous solutions with UV/TiO₂ process; optimization, kinetics and toxicity studies. *Journal of Hazardous Materials*, 157 (2008) 269-276.
- [45] Vasanth Kumar K, Porkodi K, Selvaganapathi A, Constrain in solving Langmuir-Hinshelwood kinetic expression for the photocatalytic degradation of Auramine O aqueous solutions by ZnO catalyst. *Dyes and Pigments*, 75 (2007) 246-249.
- [46] Krishnakumar B, Swaminathan M, Influence of operational parameters on photocatalytic degradation of a genotoxic azo dye Acid Violet 7 in aqueous ZnO suspensions. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 81(2011) 739-744.
- [47] CG Silva, Faria JL, Photochemical and photocatalytic degradation of an azo dye in aqueous solution by UV irradiation. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 155 (2003) 133–143.

- [48] H.H. Cheng, S.S. Chen, K. Yoshizuka, Y.C. Chen, Degradation of Phenolic Compounds in Water by NonThermal Plasma Treatment, *Journal of Water Chemistry and Technology*, 2012, 34 (4) 179–189
- [49] I. K. Konstantinou, T. A. Albanis, TiO₂-assisted photocatalytic degradation of azo dyes in aqueous solution: kinetic and mechanistic investigations A review
- [50] S.W. Lam, K. Chiang, T.M. Lim, R. Amal, G.K.-C. Low, Effect of charge trapping species of cupric ions on the photocatalytic oxidation of resorcinol, *Applied Catalysis B: Environmental* 55 (2005) 123–132.
- [51] S.W. Chang Chien, H.L. Chen, M.C. Wang, K. Seshaiiah, Oxidative degradation and associated mineralization of catechol, hydroquinone and resorcinol catalyzed by birnessite, *Chemosphere* 74 (2009) 1125–1133.
- [52] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross, Critical review of rate constant for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH• /O•-) in aqueous solution, *Journal of Physical Chemistry* 17 (1988) 513-759. A.
- [53] L. Song, S. Zhang, A simple mechanical mixing method for preparation of visible-light-sensitive NiO–CaO composite photocatalysts with high photocatalytic activity, *Journal of Hazardous Materials* 174 (2010) 563–566.
- [54] Sclafani, J.M. Herrmann, Comparison of the Photoelectronic and Photocatalytic Activities of Various Anatase and Rutile Forms of Titania in Pure Liquid Organic Phases and in Aqueous Solutions, *The Journal of Physical Chemistry* 100 (1996) 13655-13661.
- [55] G. S. Pozan, A. Kambur, Removal of 4-chlorophenol from wastewater: Preparation, characterization and photocatalytic activity of alkaline earth oxide doped TiO₂, *Applied Catalysis B: Environmental* 129 (2013) 409– 415.
- [56] N. Bouanimba, R. Zouaghi, N. Laid, T. Sehili, Factors influencing the photocatalytic decolorization of Bromophenol blue in aqueous solution with different types of TiO₂ as photocatalysts, *Desalination* 275 (2011) 224–230.

CONCLUSION GENERALE

Ce travail avait pour but de récupérer le phénol et trois de ses dérivés. Ces derniers sont connus par leur effet nocif et leur toxicité grave. Etant des composés récalcitrant et difficilement dégradable, nous avons opté, dans un premier temps, pour leur adsorption sur une dolomie provenant de l'est algérien. Dans une seconde étape, nous avons choisi la photodégradation comme moyen d'élimination en utilisant la dolomie comme catalyseur. Cette dernière a été traitée thermiquement à différentes températures.

La dolomie utilisée a une fraction granulométrique comprise principalement entre 63 et 250 μm , avec un taux de 82 %. Cette fraction a été sélectionnée pour la suite des travaux. Ce matériau est constitué essentiellement de chaux et de magnésie. Le pourcentage d'impuretés est en effet insignifiant, à savoir inférieur à 1 %. Les échantillons D600, D800, D900 et D1000 ont été obtenus, suite à une calcination de la dolomie brute à 600 °C, 800 °C, 900 °C et 1000 °C, respectivement, pendant une durée de deux heures.

L'analyse thermique différentielle a montré que la décomposition de la dolomie débute à 500°C et s'achève à 800°C. A cette température, la calcination de la dolomie est complète, elle se déroule en une seule étape, générant deux oxydes ceux de magnésium et de calcium (CaOMgO). D'après l'analyse thermogravimétrique, la décomposition est accompagnée par une perte de masse de 45,2%. Cette perte est due au départ de CO_2 associé à CaCO_3 et MgCO_3 .

L'analyse par diffraction des rayons X a révélé que la dolomie brute ainsi que D600 sont constitués essentiellement du minéral dolomite. A 800°C, ce dernier se décompose en oxyde de magnésium et de calcium. A 1000 °C, l'intensité des pics caractéristiques de CaO et de MgO atteint son maximum.

Les résultats déterminés, par adsorption d'azote à 77 K, à travers l'aire spécifique, mettent en évidence la séquence suivante:

D800 > D900 > D1000 > D600 > Dbrute.

Les valeurs relativement faibles des dolomies brute et traitée à 600°C, s'expliquent par l'existence d'une seule phase, la dolomite, sans possibilité de modifications structurale, morphologique ou texturale. A partir de 800 °C, il y a une forte augmentation de la capacité d'adsorption, jusqu'à 900 °C, suite à la décomposition de la dolomite en deux phases :

Conclusion générale

CaCO₃ et MgO, avec départ de CO₂. La capacité de fixation maximale obtenue pour le solide D-800 est due à la libération de CO₂, associé à la calcite, aboutissant ainsi à une structure de type Ca + Mg. Le départ consécutif de CO₂ associé à MgCO₃ et CaCO₃, libère de l'espace, de sorte à promouvoir une certaine porosité et, de ce fait, entraîner une augmentation de la capacité de rétention. Les solides dolomitiques présentent une mésoporosité appréciable, par rapport à la microporosité. L'adsorption d'azote s'effectue en bonne partie sur la surface interne des mésopores.

Les composés phénoliques récupérés à partir de la phase aqueuse sont le catéchol, le résorcinol, le phénol et l'hydroquinone. Le travail entrepris consistait en une étude cinétique, une modélisation des isothermes ainsi qu'une étude thermodynamique.

Les résultats relatifs à l'étude cinétique ont montré que l'adsorption de ces différents composés sur les solides dolomitiques suit le modèle de pseudo second ordre. Ce dernier suggère que l'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant.

Les isothermes d'adsorption obtenues sont de type L d'après la classification de Gilles et al. Dans l'intervalle de températures considéré, elles mettent en évidence une diminution de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est exothermique.

L'affinité d'adsorption du catéchol évolue selon la séquence suivante :

D800 > D900 > D1000 > D600 > dolomie non traitée

L'adsorption dépend du couple adsorbat-adsorbant. La diffusion du catéchol, dans les pores des solides modifiés, est favorisée par l'augmentation de la température de calcination de la dolomie. Néanmoins, à partir de 900°C la structure des solides dolomitiques se densifie conduisant ainsi à une diminution de la capacité d'adsorption. La diffusion de l'adsorbat dans les pores n'est, toutefois, pas la seule étape déterminante, la diffusion à travers le film liquide entourant la particule solide contribue également. Ce résultat est confirmé pour les quatre composés phénoliques dont l'affinité d'adsorption sur D800 suit la séquence suivante:

hydroquinone > catéchol > phénol > résorcinol

La faible adsorption du résorcinol est due à sa forte affinité pour l'eau.

Le solide D-800 présente la plus grande capacité d'adsorption à cause de sa plus grande surface spécifique. L'adsorption de catéchol sur la surface de ce solide est réalisée via une liaison hydrogène établie entre l'oxygène de D800 et les groupements OH du catéchol. Ce mécanisme d'adsorption a été établi suite à l'analyse par spectroscopie FTIR.

L'ajustement des données expérimentales par l'équation de Freundlich s'est révélé le plus efficace. L'application du modèle de Redlich-Peterson convient parfaitement à l'adsorption des dérivés phénoliques sur le solide D800. Les grandeurs thermodynamiques, déterminées à partir de l'équation de Van'Hoff, ont révélé la nature physique, exothermique et spontané du processus de fixation des dérivés phénoliques. Leur rétention sur la surface de la dolomie traitée aboutit, par ailleurs, à un système adsorbat-adsorbant beaucoup plus ordonné.

La dégradation de catéchol sans catalyseur n'a abouti à aucun résultat. A cet effet, l'ajout de catalyseur s'est avéré nécessaire. En présence de D800 comme catalyseur, le traitement des différents polluants a nécessité une durée de 4 heures avec des taux de dégradation allant jusqu'à 90%. Par ailleurs, la réaction de dégradation des composés phénoliques suit une cinétique de pseudo ordre 1. En présence de TiO_2 comme catalyseur, les résultats étaient satisfaisants avec différents taux de dégradation selon le polluant. Néanmoins, la combinaison de D800 avec TiO_2 s'est avérée la meilleure étant donné les taux de 100% obtenus. Ce résultat est confirmé par l'abatement des bandes caractéristiques du catéchol, l'hydroquinone et le résorcinol, suivi par spectrophotométrie UV. La description du mécanisme de la dégradation a été rendu possible en appliquant le modèle de Langmuir-Hinshelwood. Ce dernier suggère que la vitesse de réaction est contrôlée par la réaction des molécules adsorbées à la surface du catalyseur. La valeur de K_{LH} ($0,960 \text{ L mg}^{-1}$) trouvée pour le catéchol est nettement supérieure à celles de l'hydroquinone ($0,262 \text{ L mg}^{-1}$) et le résorcinol ($0,088 \text{ L mg}^{-1}$). Ceci pourrait s'expliquer par le fait que le catéchol s'adsorbe mieux à la surface du catalyseur et par conséquent sa dégradation est plus facile.

Au final, l'élimination des dérivés phénoliques par adsorption ou photocatalyse en utilisant la dolomie, modifiée thermiquement, comme adsorbant ou catalyseur s'est avéré efficace. Les méthodes destructives telle que la photodégradation, généralement, performantes peuvent s'avérer quelquefois inappropriées, soit à cause du fait que le polluant génère des produits intermédiaires, difficilement dégradables, plus nocifs que le produit initial, soit qu'on a affaire à un déchet radioactif dont le traitement le moins onéreux consiste en un piégeage à travers un mécanisme d'adsorption.

