



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D..... /2015

Thèse pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

OPTION : GENIE DES PROCEDES

Présenté par

M^{me} DOUARA Nadia

ADSORPTION DE COMPOSÉS PHÉNOLIQUES
PAR UN DÉCHET TRAITÉ CHIMIQUEMENT

Date de soutenance :/...../2015

Devant le Jury

Président	M. Noureddine Benderdouche	Pr.	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem
Examineur	M. Mohamed SASSI	M .C.A	Université Ibn Khaldoun de Tiaret
Examineur	M. Bendraoua Abdelaziz	Pr.	U.S.T- Mohamed Boudiaf -Oran
Encadreur	M. Benaouda BESTANI	Pr.	Université Abdelhamid Ibnbadis - Mostaganem

RESUME

Dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources en eau polluées par les substances chimiques qui peuvent causer divers problèmes de santé. A titre d'exemple, les phénols constituent une importante source de pollution, et sont essentiellement le résultat de rejets industriels tel que les plastiques, les polymères, les insecticides, etc.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence la sciure de bois, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issu de la sciure de bois.

Les matériaux ont été caractérisés pour leur chimie de surface par spectroscopie Infrarouge et par mesures du point de charge nulle (pHpzc), leur structure poreuse a été réalisée par la détermination de l'indice d'iode, l'indice de bleu de méthylène.

L'application des modèles de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont permis de décrire correctement les isothermes d'adsorption. Cette étude a montré que les adsorbants à base de la sciure de bois sont capables d'adsorber efficacement ces phénols. L'étude cinétique a montré que l'adsorption des trois phénols sur les adsorbants préparés est régie par une cinétique du deuxième ordre. Les sciures de bois peuvent être valorisées par traitement chimique en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées, notamment les eaux de rejets industriels, contribuant ainsi à la protection de l'environnement.

Mots clés : sciure de bois, valorisation, adsorption, phénols, charbon actif.

SUMMARY

In this work, we are interested water resources polluted by chemicals which can cause various health problems. A For example, phenols are an important source of pollution, and are essentially the result of industrial waste such as plastics, polymers, insecticides, etc.

Our work presents a double environmental aspect, firstly under a valuation of natural product in this case the sawdust, and secondly, the study of the adsorption efficiency of activated carbon from wood sawdust. Experimental results showed that the activated found to be very effective in wastewater treatment.

Adsorption data were well described by the Langmuir, Freundlich and Temkin. Iodine number determination indicated high microporosity, accounting for the high surface area of the prepared adsorbents. The high adsorption capacity for

phenols removal exhibited by the chemically modified wood sawdust show that the latter could prove very useful in industrial water depollution.

Key words: wood sawdust, adsorption, phenols, activated carbon

ملخص

في هذا العمل، ونحن نركز على موارد المياه ملوثة بالمواد الكيميائية التي يمكن أن تسبب العديد من المشاكل الصحية. و على سبيل المثال، الفينولات التي تعد مصدرا هاما للتلوث. يظهر عملنا بعدين بيئيين، أولا في إطار تقييم المنتج الطبيعي في هذه الحالة نشارة الخشب، وثانيا، دراسة كفاءة امتزاز الكربون النشط المحضر من نشارة الخشب.

من اجل معرفة المميزات الكيميائية و الفيزيائية لنشارة الخشب المعالجة قمنا بقياس نقطة الشحنة المعدومة، تحديد المجموعات الوظيفية الكيميائية على السطح باستعمال مطياف الأشعة تحت الحمراء أما البنية المسامية تمت دراستها بقياس مساحة، مؤشر اليود ومؤشر ازرق المتيلن. أظهرت هذه الخصائص أن الكربون النشط المحضر من نشارة الخشب ذات فعالية عالية من اجل إزالة هذه الفينولات مقارنة بعدة مواد تم تحضيرها من بقايا نباتية مثل ما ورد في عدة دراسات. تطبيق النماذج المعروفة من لونغمير ، فرندليش مكن من تصنيف بشكل صحيح ادمصاص فينول ، باراكلورو فينول وبنتكلوروفينول.

اضهرت الدراسة الحركية للادمصاص انه يتماشى مع حركية من الدرجة الثانية و تأثير درجة الحرارة يكشف لنا سلوك الفينولات المدمصة اتجاه المواد المدروسة . وعليه يمكن استعمال نشارة الخشب المعالجة كيميائيا بفعالية في ازالة الفينولات ومنه المساهمة في ازالة الملوثات و حماية البيئة.

الكلمات الأساسية : نشارة الخشب، ادمصاص، فينول،الكربون النشط ، تقييم

REMERCIEMENTS

Le présent travail a été effectué au Laboratoire de Structure, Application et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de la faculté des Sciences et de la Technologie - Université de Mostaganem.

Je remercie chaleureusement, Monsieur le Professeur BESTANI Benouda Directeur de thèse pour ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments de doute et la confiance qu'il m'a accordée qui m'ont permis de mener à bien ce travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et tous ses précieux conseils.

Je suis aussi très reconnaissante à Monsieur le Professeur BENDERDOUCHE Nouredine, qui m'a accompagné dans mes débuts de recherche. Je le remercie également pour ses précieux conseils qui m'ont été d'un grand soutien pour mener à bien ce travail et pour avoir accepté de présider mon jury

Je remercie Monsieur BENDRAOUA Abdelaziz, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-Mohamed Boudiaf -Oran) d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury.

Enfin merci à Monsieur Mohamed SASSI, Maître de conférences à l'Université Ibn Khaldoun de Tiaret, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mon mari qui a joué évidemment un très grand rôle dans la préparation de cette thèse en me donnant un environnement idéal, et pour ses encouragements, avec lesquels j'ai essayé d'aborder mon travail scientifique.

Un grand merci à tous les Magistérants (es) et Doctorants(es), actuels et anciens du laboratoire S.E.A.M.M de l'Université de Mostaganem.

Je remercie Monsieur Termoul Mourad, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen pour ses conseils et son aide, Monsieur Benadjemia Mohamad Maître de conférences au Centre Universitaire de Relizane, Madame Mekibes Zohra, Melle Behnas Zohra, Madame Attouti Salima, Madame Ouldmounna Aoumia , Melle Dellali Halima, Madame Belarbi Karima, Madame Medeghri Meriem, Madame

Benguerar Sarra , Madame Belhakem Fadéla , Madame Belayachi Amel et Madame Belayachi Hanane.

Enfin, je remercie toute ma famille, je pense très fort à vous tous en écrivant ces mots et en particulier à mes parents, à ma mère et mon père, à mes frères, mes sœurs. Merci de m'avoir soutenu jusqu'au bout, c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivé là. Votre courage sera toujours un exemple pour moi.

Dédicace

A mes deux adorables et agréables parents, mon

guide dans ma vie, le symbole de tendresse

ma chère mère et le généreux père

A mon autre moitié et mon soutien, mon mari

Aux deux prunelles de mes yeux, mes anges

Abd elhadi et Mohamed

A mes deux frères et soeurs, ainsi que leurs petites

familles

A ma belle famille, mère, frères et soeurs

A toute mes amies et mes collègues le long de mes

études

Je dédie cette modeste thèse

SOMMAIRE

SOMMAIRE

Liste des tableaux	I
Liste des figures	V
Introduction générale	1
Chapitre. I. La Pollution et Les Pesticides	
I.1.Généralité	5
I.2 .Définition des Pesticides.....	5
I.3. Classification des pesticides.....	5
I.4. Utilisation des pesticides.....	6
I.5.Contamination des eaux par les pesticides	7
I.6.Toxicité des pesticides	8
I.6.1 Aspects toxicologiques vis-à-vis de l'homme.....	9
I.7. Phénol et dérivés phénoliques.....	10
1.7.1 Origine et composition.....	10
I.7.2. Pollutions par les dérivés phénoliques.....	11
I.7.3 Effets de leurs biodégradations.....	11
I.7.3.1 Végétaux	12
I.7.3.2 Chaîne alimentaire	12
I.7.4 Toxicité sur l'homme.....	12
I-7-4-1 La toxicité aiguë.....	12
I.7.4.2.La toxicité chronique	13
Chapitre .II. Le Charbon Actif	
II.1. Généralité sur le charbon actif	14
II.2. Sources du charbon actif	16
II.3. 1. Le bois.....	17
II.3.1. Composition chimique du bois	18
II.3 .1.1.La Cellulose	19
II.3.1.2.Les Hémicelluloses	19
II.3.1 .3.La Lignine.....	20
II.3.1 .4. Les Extractifs.....	21
II.4. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif	22

SOMMAIRE

II.4.1. La pyrolyse -----	22
II.4.2. Activation d'un matériau végétal-----	22
II.4.2.1. Activation physique-----	23
II.4.2.2 Activation chimique-----	23
II.5. Structure poreuse du charbon actif -----	23
II.6. Caractérisation des charbons actifs-----	24
II.6.1.Introduction -----	24
II.6.1. Descriptions des différentes techniques de caractérisation -----	24
II.6.1.1. Détermination de la surface spécifique -----	24
II.6.1.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller -----	24
II.6.1.3. Indice d'iode -----	26
II.6.1.4. Indice du bleu de méthylène -----	26
II.6.1.5. Méthode de Boehm -----	27
II.6.1. 6.Analyse FTIR -----	27
II.6.1.6.a. La spectrométrie infrarouge -----	27
II.6.1.6.b. Principe de l'analyse infrarouge -----	27
II.6.1. 6.c. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge -----	28
II.6.1. 6.Microscope Electronique à Balayage (MEB) -----	28

Chapitre. III. Adsorption En Phase Liquide

III.1. Définition -----	30
III.1.1.Adsorption physique -----	31
III.1.2. Adsorption chimique-----	31
III.1.2. Paramètres thermodynamiques liée au processus d'adsorption-----	31
III.1.3. Cinétique d'adsorption-----	32
III.1.3.1. Modèles cinétiques-----	33
III.1.3.1.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre-----	33
III.1.3.1.b. Modèle cinétique du pseudo second ordre -----	34
III.1.3.1.c. Diffusion intraparticule-----	34
III.1.4. Isotherme d'adsorption -----	35
III.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption -----	35
III.1.4.1.a. Classe L-----	36
III.1.4.1.b. Classe S-----	36
III.1.4.1.c. Classe H -----	36
III.1.4.1.d. Classe C -----	37

SOMMAIRE

III.1.4.2. Modèles d'isothermes -----	37
III.1.4.2.1. Modèle de Freundlich -----	37
III.1.4.2.2. Modèle de Langmuir -----	38
III.1.4.2.2. Modèle de Langmuir -----	38
III.1.4.2.3. Modèle de Langmuir-Freundlich -----	39
III.1.4.2.4. Modèle de Temkin -----	39

Chapitre .IV. Procédure Expérimentale

IV.1. Préparation de l'adsorbant -----	41
IV.1.1. Broyage et tamisage -----	41
IV.1.2. Activation chimique par l'acide phosphorique -----	41
IV .2. Description des différentes techniques de caractérisation -----	42
IV .2.1. Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off) -----	43
IV.2.2. Méthode BET -----	43
IV.2.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène -----	44
IV.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) -----	44
IV.2.5. Indice d'iode -----	45
IV.2.5.1. Réactifs -----	45
IV.2.5.2. Mode opératoire -----	46
IV.2.6. Indice de bleu de méthylène -----	47
IV.2.6.1. Procédure -----	47
IV.2.6.2. Calcul -----	47
IV.2.7. Analyse FTIR -----	47
IV.2.8. pH de Point de Charge Zero (pH_{PCZ}) -----	48
IV.2.8.1. Protocole expérimental -----	48
IV.3. Choix des molécules étudiées -----	49
IV.3.1. Les composés phénoliques -----	49
IV.4. Dosage par spectrophotométrie -----	51
IV.4.1. Loi d'absorption -----	51
IV.5.1.1. Loi de Beer-Lambert -----	51
IV.5. Etalonnage des solutions -----	52
IV.7. Application à l'adsorption -----	53
IV.7.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption -----	53
IV .7.2. Etude la dose de l'adsorbant -----	53

SOMMAIRE

IV.7.3. Etude de l'effet du pH -----	53
IV.7.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées -----	54
IV.4.4. Cinétiques d'adsorption -----	55
IV.4.4.1. Protocole expérimental -----	55
IV.4.5. Influence de la température -----	55

Chapitre. IV. Résultats et Discussion

Première Parties

V.1. Etudes préliminaires-----	58
V.1.1. Caractérisation des adsorbants -----	58
V.1.1.1. Teneur en cendres et le taux d'activation (burn-off) -----	58
V.1.1.2. Identification du spectre -----	58
V.1.1.3. Indice d'iode -----	61
V.1.1.4. Indice du Bleu de Méthylène-----	62
V.1.1.5. pH de point de charge zéro (pH _{pc}) -----	63
V.1.2. Application à l'adsorption-----	64
V.1.2.1. Etalonnage de la solution -----	64
V.1.2.2. Effet du temps de contact -----	65
V.1.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant -----	67
V.1.2.4. Influence du pH sur l'adsorption-----	69
V.1.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption-----	72
V.1.2.5. Isotherme d'adsorption des composés phénoliques -----	74
V.1.2.6. Cinétique d'adsorption -----	82

Deuxième Partie

V.2.1. Introduction -----	89
V.2.2. Effet de quelque paramètre sur la préparation du charbon actif -----	90
V.2.2.1. Effet de la concentration massique de l'acide phosphorique -----	90
V.2.2.1. Effet du temps d'imprégnation -----	92
V.2.2.3. Effet de la température de pyrolyse -----	93
V.2.2.4. Microscopie électronique à balayage (MEB) -----	97

Troisième Partie

V.3.1. Test d'adsorption -----	98
V.3.1.1. Détermination des temps d'équilibre d'adsorption-----	98

SOMMAIRE

V.3.1.2. Effet de la dose de l'adsorbant -----	99
V.3.1.3. Effet de pH sur l'adsorption -----	100
V.3.1.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption-----	101
V.3.1.5. Détermination des paramètres thermodynamique -----	102
V.3.2. Cinétique d'adsorption -----	104
V.3.3. Isothermes d'adsorption -----	108
Conclusion Générale -----	114
Références Bibliographiques -----	117
Annexe -----	130

Liste des tableaux

Tableau II. 1: Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des composés phénoliques.....	17
Tableau II.2: Composition centésimale de quelques essences sur base sèche.....	19
Tableau IV.1: Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques étudiées....	50
Tableau V.1 : Taux de cendres et burn-off de la sciure de bois activées à 20% d'H ₃ PO ₄ et le charbon actif de Merck.....	58
Tableau V.2 : Valeurs de l'indice d'iode pour la sciure de bois activée chimiquement et le charbon actif commercial de Merck.....	61
Tableau V.3 : Valeurs de l'indice du méthylène pour la sciure de bois activée chimiquement et le charbon actif commercial de Merck.....	62
Tableau V.4 : pH _{pzc} du charbon actif issu de la sciure de bois et le charbon actif de Merck	65
Tableau V.5 : Détermination des temps d'équilibre pour l'adsorption des phénols par les différents adsorbants étudiés.....	66
Tableau V.6 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption des phénols par les deux charbons actifs étudiés.....	68
Tableau V.7: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des phénols par les deux charbons actifs étudiés.....	69
Tableau V.8 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption des composés phénoliques à différente température.....	74
Tableau V.9: constante du modèle de Langmuir.....	80
Tableau V.10 : constante du modèle de Freundlich.....	80
Tableau V.11 : constante du modèle de Temkin.....	80
Tableau V.12.Résultats de cinétique d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif préparé à 20%.....	86
Tableau V.13 : Résultats de cinétique d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif de Merck.....	87
Tableau V.14 : valeurs de l'indice d'iode et de bleu de méthylène en fonction de la concentration de l'acide phosphorique.....	90
Tableau V.15 : valeurs de l'indice d'iode et de bleu de méthylène en fonction des	

temps de l'imprégnation dans l'acide phosphorique.....	92
Tableau V.16 : valeurs de l'indice d'iode et du bleu de méthylène Burn off et rendement de production de carbone en fonction de la température de pyrolyse.....	93
Tableau V.17 : La quantité adsorbé en bleu de méthylène et la surface accessible au BM pour les charbons actifs préparé.....	95
Tableau V.18 : Quelques caractéristiques de charbon actif préparé et le charbon actif de Merck.....	96
Tableau V.19 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption des composés phénoliques à différente température.....	102
Tableau V.20 : Résultats de cinétique d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif préparé (CAP4).....	105
Tableau V.21 : Constantes du modèle de Langmuir.....	110
.Tableau V.22 : Constantes du modèle de Freundlich.....	110
Tableau V.23 : Constante du modèle de Temkin.....	111
Tableau V.24 : Etude comparative avec d'autres travaux	111
Tableau V.25: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du phénol « OPTEZIN-2120 UV ».....	130
Tableau V.26: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du phénol« SHIMADZU1240 ».....	130
Tableau V.27: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du parachlorophénol « OPTEZIN-2120 UV ».....	131
Tableau V.29: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du parachlorophénol« SHIMADZU1240 ».....	131
Tableau V.30: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du pentachlorophénol « OPTEZIN-2120 UV ».....	132
Tableau V.31: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du pentachlorophénol« SHIMADZU1240 ».....	132
Tableau V.32: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène« SHIMADZU1240 ».....	133
Tableau V.33. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du phénol par S.B traitée	

par H_3PO_4 (20%).....	133
Tableau V.34. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du parachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (20%).....	134
Tableau V.35. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du pentachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (20%).....	134
Tableau V.36 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du phénol par S.B traitée par H_3PO_4 (60%).....	135
Tableau V.37 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du parachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (60%).....	135
Tableau V.38 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du pentachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (60%).....	136
Tableau V.39 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du pentachlorophénol par le charbon actif de Merck.....	136
Tableau V.40 : Pourcentage d'élimination du phénol et parachlorophénol en fonction du temps par le charbon actif de Merck. $C_o = 1000$ mg/L.....	137
Tableau V.41 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP1.....	137
Tableau V.42 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.....	138
Tableau V.43 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le charbon actif de Merck.....	139
Tableau V.44 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP1.....	140
Tableau V.45. Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.....	141
Tableau V.46. Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du Phénol, Parachlorophénol et Pentachlorophénol par le charbon actif de Merck.....	141
Tableau V.47: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du phénol, Parachlorophénol et Pentachlorophénol par le CAP1.....	142
Tableau V.48 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du phénol, Parachlorophénol et Pentachlorophénol par le CAP4.....	143

Tableau V.49 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du du phénol, Parachlorophénol et Pentachlorophénol par le charbon de Merck	144
Tableau V.50 : Résultats des isothermes d'adsorption du Phénol, Parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP1.....	145
Tableau V.51 : Résultats des isothermes d'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.....	146
Tableau V.52 : Résultats des isothermes d'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le charbon de Merck.....	147
Tableau V. 53 : Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par différentes charbons préparés à base de la sciure de bois.....	148
Tableau V.54 : Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par différentes charbons préparés à base de la sciure de bois.....	149
Tableau V.55: Cinétique d'adsorption du pentachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP1).....	151
Tableau V.55: Cinétique d'adsorption du parachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP1).....	152
Tableau V.56: Cinétique d'adsorption du phénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP1).....	153
Tableau V.57: Cinétique d'adsorption du phénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP4).....	154
Tableau V.58: Cinétique d'adsorption du Parachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP4).....	155
Tableau V.59: Cinétique d'adsorption du Pentachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP4).....	156
Tableau V.60: Cinétique d'adsorption du phénol par le charbon actif de Merck....	157
Tableau V.61: Cinétique d'adsorption du Parachlorophénol par le charbon actif de Merck.....	158
Tableau V.62: Cinétique d'adsorption du Pentachlorophénol par le charbon actif de Merck.....	159

Liste des figures

Figure .II.1 : Structure du charbon actif.....	14
Figure .II.2 : Domaines d'utilisation des charbons actifs dans des applications en phase liquide.....	16
Figure .II.3 : Structure du bois, observation multi échelle.....	18
Figure .II.4: Représentation schématique d'une liaison de glucose (cellulose).....	19
Figure .II. 5: Structure de l'hémicellulose.....	20
Figure .II.6: Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques.....	21
Figure .II.7 : Représentation linéaire de l'isotherme de BET.....	25
Figure .II.8 : Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif	28
Figure .III.1. Phénomène d'adsorption.....	30
Figure .III.2: classification des isothermes d'adsorption selon Giles et <i>al.</i>	35
Figure .III.3 : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.....	38
Figure IV.1: Sciure de bois.....	41
Figure IV.2 : Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique.....	42
Figure IV.3 : Structure chimiques des composés phénoliques étudiés.....	53
Figure V .1: Spectre infrarouge pour la sciure de bois brut.....	59
Figure V .2: Spectre infrarouge pour la sciure de bois activée par l'acide phosphorique 20 %.....	59
Figure V .3 : Spectre infrarouge pour le charbon actif commercial de Merck.....	60
Figure V .4 : Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés.....	62
Figure .V .5 : Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.....	63
Figure .V.6: Courbe représentant le pH zpc des charbons actifs à de la sciure de bois.....	64
Figure V.7: influence du temps sur l'adsorption des phénols par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	66

Figure V.8 : influence du temps sur l'adsorption des phénols par le charbon actif Merck.....	67
Figure V.9 : influence de la dose sur l'adsorption des phénols par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	68
Figure V.10: influence de la dose sur l'adsorption des phénols par le charbon actif de Merck.....	69
Figure V.11 : influence du pH sur l'adsorption des phénols par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	71
Figure V.12 : influence du pH sur l'adsorption des phénols par le charbon actif de Merck.....	71
Figure V.13 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption des phénols par la sciure de bois activée chimiquement.....	73
Figure V.14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption des phénols par le charbon actif Merck.....	73
Figure V.15: Adsorption des phénols sur la sciure de bois activée chimiquement avec l'acide phosphorique à 20%.....	76
Figure V.16 Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois à 20%.....	76
Figure V.17. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif issu de la sciure de bois à 20%.....	77
Figure V.18. Isotherme de Temkin pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon issu de la sciure de bois à 20%.....	77
Figure V.19: Isotherme d'adsorption du des composés phénoliques par le charbon actif commercial de Merck.....	78
Figure V.20 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif commercial de Merck.....	78
Figure V.21 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif commercial de Merck.....	79
Figure V.22 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif commercial de Merck.....	79
Figure V.23 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.....	82

Figure V.24 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.....	83
Figure V.25 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.....	83
Figure V.26 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.....	84
Figure V.27 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.....	84
Figure V.28 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.....	85
FigureV.29 : Indice d'iode et du Bleu de Méthylène du charbon actif à base de la sciure de bois en fonction des concentrations en H_3PO_4	91
FigureV.30 :Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base de la sciure de bois en fonction des temps d'imprégnation.....	92
Figure V.31 : Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base de la sciure de bois en fonction de la température de pyrolyse.....	94
Figure V.32 :Quantité adsorbé en bleu de méthylène et la surface accessible au BM pour les charbons actifs préparés.....	95
Figure V .33 : Micrographe MEB du charbon actif de Merck.....	97
Figure V.34 : Micrographe MEB du charbon à base de la sciure de bois.....	97
Figure V.35: influence du temps sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	99
Figure V.36 : influence de la dose sur l'adsorption des phénols par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	100
Figure V.37 : influence du pH sur l'adsorption des phénols par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	101
Figure V.38 : Effet de la température sur l'adsorption des phénols par le charbon actif issu de la sciure de bois.....	102

Figure V.39 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption des phénols par la sciure de bois activée chimiquement	103
Figure V.40 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du phénol ,parachlorophenol et pentachlorophenol par la sciure de bois activée chimiquement (1 ^{ier} ordre).....	106
Figure V.41 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption du phénol ,parachlorophenol et pentachlorophenol par la sciure de bois activée chimiquement (2 ^{ieme} ordre).....	107
Figure V.42 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption phenol ,parachlorophenol et pentachlorophenol par la sciure de bois activée chimiquement (diffusion intraparticule).....	107
Figure V.43: Isotherme d'adsorption du des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.....	108
Figure V.44. Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.....	109
Figure V.45. Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des composés phénoliques sur charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.....	109
Figure V.46. Isotherme de Temkin pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.....	112
Figure V.47 : Courbe d'étalonnage du Phénol.....	130
Figure V.48 : Courbe d'étalonnage du Phénol.....	130
Figure V.49 : Courbe d'étalonnage du Parachlorophénol.....	131
Figure V.50 : Courbe d'étalonnage du Parachlorophénol.....	131
Figure V.51 : Courbe d'étalonnage du Pentachlorophénol.....	132
Figure V.52 : Courbe d'étalonnage du Pentachlorophénol.....	132
Figure V.53 : Courbe d'étalonnage du Bleu de Méthylène.....	133
Figure V.54 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de éthylène par différentes charbons préparé issu de la sciure de bois.....	150

Figure V.55 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par différents charbon préparé issu de la sciure de bois.....	150
Figure V.54 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.....	160
Figure V.55 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.....	160
Figure V.56 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.....	161
Figure V.57 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois (CAP4).....	161
Figure V.58 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois(CAP4).....	162
Figure V.59 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois(CAP4).....	162
Figure V.60 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois (CAP1).....	163
Figure V.61 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois(CAP1).....	163
Figure V.62 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.....	164

Introduction générale

L'Homme et l'opinion publique mondiale sont amenés à s'interroger sur la qualité de son milieu de vie qui se dégrade à vitesse exponentielle et remet en question le développement possible des générations futures. De grandes réflexions mondiales sur l'environnement et sa préservation avaient permis en 1987 la rédaction d'un rapport du Programme des Nations Unies pour l'Environnement (PNUE, crée à Stockholm en 1972). Ce texte met en avant la notion du développement durable, et propose de tout mettre en œuvre pour assurer « un développement qui répond aux besoins du présent sans compromettre la capacité de répondre aux besoins des générations future [1].

L'eau est un élément vital dont l'importance au niveau planétaire est sans cesse rappelée. Si la molécule est assurée de subsister à profusion sauf en milieux arides, sa qualité, nécessaire à une utilisation saine par la nature et l'humanité, est en grand péril. Parmi les nombreux dangers qui concernent l'eau, la pollution par les activités industrielles et agricoles constitue un sujet de préoccupation majeur de nos sociétés et, de ce fait, un vaste sujet d'études pour réduire cette pollution à la source si possible, dans les effluents si nécessaire avec des traitements curatifs appropriés. Le génie des procédés, très concerné par la réduction des effets de l'industrie sur l'environnement, s'est depuis longtemps saisi de cette problématique, à la fois au niveau amont en concevant des procédés intrinsèquement propres, et en aval, en mettant en œuvre des procédés de traitement d'effluents adaptés aux divers effluents industriels [2].

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) et l'Union Européenne, quant à elles, ne fixent pas de lois mais donnent des orientations pour la fixation des concentrations maximales admissibles (CMA). Elles donnent des recommandations qui tiennent compte de risques et fixent un seuil de tolérance et une CMA [3].

L'organisation mondiale de la santé (OMS) considère que 80 % des maladies qui affectent la population mondiale sont directement véhiculées par l'eau : 400 millions de personnes sont atteintes en permanence de gastro-entérites, 160 millions de paludisme et 30 millions d'onchocercose [4]. Malgré les apparences, la transmission des maladies par une eau polluée n'est pas l'apanage des pays en voie de développement et l'élaboration de normes sur les eaux de consommation vise à fournir aux consommateurs une eau qui ne constitue pas un risque pour la santé [5].

De nombreux pesticides sont dispersés dans l'environnement et principalement dans les eaux naturelles, suite à leur utilisation agricole. Ces composés sont généralement persistants en milieu naturel et toxiques pour les êtres vivants qui les ingèrent. Ils peuvent provoquer des cancers ou des malformations chez les nouveaux nés [6]. Ils sont donc peu biodégradables et actifs à de très faible dose. Leur utilisation et leur taux de rejet dans les eaux sont strictement règlementés [7, 8]. Les phénols en particulier, qui ont une toxicité certaine, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants carcinogènes dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces. Ils ont pour source, généralement, les industries chimiques et pétrochimiques, et sont à l'origine dans la plupart des cas de la contamination de différents endroits de notre planète.

Les composés phénoliques tels que le phénol, le 4-chlorophénol et le pentachlorophénol qui sont les produits de dégradation des phénoxyherbicides, ont été largement utilisés en tant qu'insecticides, herbicides et fongicides. Plusieurs travaux scientifiques ont montré que certains pesticides persistent dans les sols et les eaux naturelles avec des concentrations pouvant atteindre plusieurs g/kg alors que les normes de rejet, toujours variables suivant les pays, imposent des limites admissibles très sévères. Les possibilités d'élimination des pesticides des eaux sont limitées car même les procédés d'oxydation par l'ozone ou l'eau oxygénée conduisent à la formation de dérivés pouvant présenter également une certaine toxicité. Une méthode d'élimination fiable et performante est l'utilisation du charbon actif comme adsorbants pour leurs piégeages. Celle-ci requiert toutefois une filière complète de traitement pour éliminer les traces de matières organiques qui sont en compétition avec les pesticides sur les sites d'adsorption de l'adsorbant en considération.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des composés organiques à partir des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération. Cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement. Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux.

Les sciures de bois représentent un fort volume pour l'industrie du bois. Ce sous-produit ne possède, actuellement, aucune voie de valorisation économiquement intéressante pour leurs producteurs. Cependant, d'autres secteurs d'activité trouvent un intérêt dans ce

produit connexe en lui apportant une valeur ajoutée plus ou moins importante; on le retrouve dans les secteurs du panneau de particules ou encore comme adjuvant de filtration. On peut estimer que les produits connexes du bois représentent à peu près 50% du volume traité par les industries de première et de deuxième transformation. La valorisation de ces coproduits est une nécessité économique et environnementale indispensable au maintien de ces entreprises et à la mise en valeur du massif forestier.

La préparation de charbons actifs à partir de ces déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique, car nous profitons à partir de transformations simples, à une application directe de ces matériaux de départ.

L'objectif de cette étude est d'améliorer le pouvoir d'adsorption de la sciure de bois en tant que déchet valorisé pour adsorber les polluants organiques et comparer sa performance par rapport au charbon actif commercial de Merck.

Cette thèse comprend cinq chapitres :

Le premier chapitre traite de la pollution des eaux par les pesticides et de leurs effets néfastes sur l'environnement et sur la santé humaine.

Le second chapitre, nous présenterons succinctement les charbons actifs, leurs modes de fabrication et leurs principales caractéristiques et avantages et une étude bibliographique sur les différentes techniques de caractérisation, en particulier la détermination de la surface spécifique par la méthode dite BET, la distribution de taille des pores, la microporosité par l'indice d'iode, la mésoporosité par l'indice du bleu de méthylène et l'analyse morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB). La caractérisation chimique permettant d'évaluer les groupements fonctionnels existant à la surface du charbon a été étudiée par la méthode de Boehm, analyse par IRTF et le pH_{PCZ} .

Le troisième chapitre est consacré au phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide sans réaction chimique. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats. Une étude bibliographique sur la cinétique d'adsorption et les phénomènes de transfert ainsi que les modèles de cinétique à la surface des pores sont détaillés.

Le quatrième chapitre est consacré à la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les

réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés ainsi que les procédures expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs préparés au laboratoire. Les capacités d'adsorption ont été étudiées par la mise en contact de ces derniers principalement avec des solutions modèles. Les expériences ont été réalisées en système discontinu (batch).

Le cinquième chapitre est divisé en trois parties :

La *première partie* : a été consacrée à la caractérisation de charbons actifs activés chimiquement par l'acide phosphorique à 20%. Les résultats de fixation ayant montré que certains de nos charbons actifs préparés au laboratoire étaient relativement peu performants par rapport aux charbons commerciaux, il a été envisagé de modifier leurs propriétés en vue d'obtenir des meilleures capacités de fixation des polluants considérés.

La *deuxième partie* : est d'adopter une méthode qui consiste en une variation de concentration de l'acide utilisé pour l'activation chimique suivie d'une variation du temps d'imprégnation et la température de pyrolyse. Ce choix de travail est motivé par la perspective de produire du charbon actif ayant une meilleure capacité vis-à-vis des polluants organiques.

La *troisième partie* : est une présentation des résultats expérimentaux relatifs aux performances de ces nouveaux charbons actifs réalisés en termes de capacité d'adsorption en fonction des conditions expérimentales imposées par la nature des supports adsorbants et les solutions utilisées. La modélisation des résultats expérimentaux au moyen de divers modèles mathématiques a permis de dégager les paramètres utilisés pour comparer la performance des matériaux étudiés avec celles d'autres matériaux adsorbants éprouvés de la littérature y compris les charbons commerciaux.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail et les perspectives envisagées.

I. La Pollution et Les Pesticides

I.1. Généralité

Le développement technologique et ses applications industrielles, a apporté des transformations de plus en plus profondes à nos activités et a conduit à la production de substances toxiques organiques et (ou) minérales.

La contamination des eaux par les pesticides se manifeste surtout dans les eaux de rivière et les eaux souterraines. Si la contamination des rivières ne surprend guère, quand elle suit notamment les périodes de pulvérisation dans les zones de grandes cultures, elle touche aussi, à des degrés moindres, les autres catégories d'eaux, entre autre les eaux de pluie, à des niveaux parfois très élevés (une mesure « record » de 24 µg/L a été enregistrée dans l'eau de pluie en 1996 - France) [9].

En revanche, la contamination des eaux souterraines par les pesticides est incontestable. Les contaminations sont évidemment variables selon les types de nappes (les nappes alluviales suivent naturellement les contaminations des rivières, tandis que les nappes captives sont plus préservées des pollutions de surface). Selon la nature des sols et selon leurs usages, une même région peut compter à la fois des nappes pratiquement indemnes de toute pollution et d'autres très dégradées.

Malgré cette grande variabilité, l'évolution globale est dans l'ensemble nettement défavorable selon un rapport sur les pesticides dans les eaux, publié en 2001 par l'Institut Français de l'Environnement (IFEN) [10] qui avait relevé que plus de 60 % des captages étaient altérés par les pesticides et près de 30 % à un niveau qui n'aurait pas permis leur utilisation pour l'eau potable.

I.2. Définition des Pesticides

Les pesticides ou produits phytosanitaires désignent des substances chimiques ou leurs dérivées utilisées pour lutter contre des organismes animaux ou végétaux considérés comme nuisibles pour les végétaux. Leurs usages (herbicides, fongicides, insecticides, etc.) sont très larges [11].

I.3. Classification des pesticides

Les pesticides ou les produits phytosanitaires peuvent être classés selon la nature de l'espèce nuisible que l'on veut contrôler ou en fonction de leur famille chimique [12].

Herbicides

Au sens étymologique du terme, les herbicides représentent des préparations utilisées pour combattre les plantes nuisibles à l'homme afin d'éviter leurs actions néfastes sur tout ce qui est utile à son existence [13]. Ce sont les produits phytosanitaires les plus répandus, ils représentent 44% du marché mondial [14]. Ils sont destinés à détruire les mauvaises herbes qui gênent ou empêchent le développement des implantations:

a- Produits inorganiques: AsO_2Na , ClO_3Na ...

b- Produits organiques: urées substituées, carbamates, dérivés des hétérocycles azotés, acides benzoïques.

Insecticides

Ils représentent 27% de l'ensemble des pesticides du marché mondial. Ils agissent soit en tuant directement les larves en les stérilisant, soit en s'attaquant à celles responsables des dégâts.

a- produits inorganiques: CuAs_2O_4 , NaF , Na_2SiF_6

b- produits organiques: organochlorés, organophosphorés, insecticides extraits de plantes telle que la nicotine etc....

Fongicides

Les fongicides s'attaquent aux champignons parasites des cultures

a- produits inorganiques: CuSO_4 , ZnSO_4 , $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

b- produits organiques: isothiocyanates, phénol, quinones, chloronitrobenzènes, biphényles et produits hétérocycliques azotés.

Les autres catégories de pesticides, moins utilisées, sont les molluscides qui détruisent les escargots et les limaces, les nématicides, les rodenticides et les acaricides qui détruisent respectivement les vers, les rongeurs et les acariens.

I.4. Utilisation des pesticides

Les pesticides sont employés en agriculture (traitement par épandage ou pulvérisation), dans les industries (textile et bois), dans la construction, pour le désherbage (des voies de communication par exemple) ainsi que pour la désinfection.

Malheureusement la hausse de productivité des terres et des arbres fruitiers, grâce à l'utilisation des engrais et des pesticides, s'est accompagnée d'une multitude d'effets indésirables ou nocifs, liés à la contamination croissante de la biosphère. Ces effets

s'amplifient avec l'ignorance des précautions d'emploi, bien que le recours aux pesticides reste une opération nécessaire de nos jours.

L'utilisation des herbicides s'est considérablement développée depuis une quarantaine d'années. Celle des triazines, par exemple, est passée aux Etats Unis de 24 millions de tonnes en 1966 à 104 millions de tonnes en 1988. Une fois répandus, les produits phytosanitaires lors des traitements vont se déposer dans trois compartiments de la biosphère : l'eau, l'air et le sol. Le sol, recevant la plupart des traitements, pourra à son tour contaminer l'eau et l'air.

L'introduction des pesticides dans les cultures remonte à l'antiquité où les propriétés insecticides de l'arsenic étaient déjà connues. Mais la propagation du doryphore, au début du XX siècle, a conduit à une large diffusion de produits chimiques arsenicaux. La découverte du dichloro diphényl trichloroéthane (D.D.T) pendant la seconde guerre mondiale a marqué le début de la diffusion dans notre environnement des phytosanitaires. De 1945 à 1985, la consommation de pesticides avait doublé tous les décades.

Le problème des pesticides est inséparable de celui des engrais car le déséquilibre produit par les fertilisants attire les parasites comme c'est le cas pour les doryphores. La monoculture et la résistance aux pesticides conduisant à utiliser des quantités constamment croissantes de phytosanitaires. Les parties du globe les plus consommatrices sont les Etats-Unis d'Amérique, l'Europe occidentale et le Japon.

I.5. Contamination des eaux par les pesticides

La pollution des eaux par ces produits est liée à leur entraînement par le ruissellement (contamination des eaux de surface) ou par leur infiltration (contamination des eaux souterraines) qui peut être favorisée par l'usage concomitant de produit "mouillants". Cette pollution est généralement provoquée par leurs utilisations précédemment citées ainsi que par les usages domestiques et par les déversements d'industries de fabrication et de conditionnement. L'emploi accru des herbicides pour lutter contre la végétation dans les eaux de surface contribue également à l'apparition de teneurs non négligeables. Les facteurs influant sur le transfert des pesticides jusqu'au milieu hydrique naturel sont leur solubilité dans l'eau, leur résistance à la dégradation physique et biochimique, la nature du sol, le volume et l'intensité des pluies.

Les pesticides pulvérisés sur les cultures et non fixés par les végétaux sont entraînés par l'eau dans le sous-sol ou vers les cours d'eau voisins. Il a été calculé que 50% de la quantité projetée manquent la cible et atteignent le sol. Les pesticides de la famille des

organochlorés y demeurent très longtemps et continuent à contaminer l'eau des années après l'interdiction de leur utilisation.

En outre, l'eau peut être polluée par l'épandage de pesticides en bordure d'étendues d'eau, par les retombées de pesticides évaporés dans l'atmosphère après le traitement des cultures, par des rejets accidentels et par des usages industriels. Une eau propre à la consommation ne doit pas contenir plus de 0,1 microgramme par litre par pesticide. Les limites sont abaissées pour : l'aldrine et la dieldrine avec 0,03 µg/L, 1 hexachlorobenzène avec 0,01 µg/L et le totale des pesticides ne doit pas dépasser 0,5 µg/L. Mais d'après une recherche effectuée en Mai 1990 [15]; les concentrations maximales admissibles fixées pour la plupart des pesticides ne correspondent pas à des seuils de toxicité mais aux limites de détection des techniques analytiques utilisées à ce jour. Les seuils au-delà desquels ils deviennent réellement toxiques pour l'homme restent à définir. De plus, la liste des pesticides présents dans les eaux n'est pas close. Parmi les trois cents cinquante (350) produits très utilisés en Europe, les procédés d'analyse ne sont au point que pour une centaine.

Aucune partie de la population n'est à l'abri de la contamination par les pesticides. L'exposition la plus importante concerne évidemment les personnes vivant en milieu rural, près des exploitations agricoles. Les eaux, surtout celles des puits, l'inhalation de gouttelettes de pesticides restant en suspension dans l'atmosphère après leur pulvérisation et l'ingestion d'aliments contaminés augmente ce risque. La population non agricole peut être contaminée par l'eau et les nombreuses denrées alimentaires contenant des résidus de phytosanitaires. Dans les cultures de céréales, les pesticides s'accumulent dans l'enveloppe des grains et se retrouvent dans les pains complets non biologiques. Les légumes-racines comme les carottes accumulent les pesticides comme les nitrates. Des pâturages aux herbivores et, en particulier, les bovins, jusqu'aux être humains, divers pesticides ont pu ainsi contaminer le lait de femme et les nouveau-nés.

I.6. Toxicité des pesticides

Pour l'environnement, le danger des pesticides signalé précédemment provient des quantités importantes déversées dans la nature. On avance les chiffres de 3 millions de tonnes de DDT d'une part, d'autre part on admet que la demi-vie dans l'eau du DDT est de dix ans. Si l'homme est le seul responsable de ces faits et de leurs effets, il en est aussi la première victime, car il est le dernier maillon de la chaîne alimentaire et son taux d'imprégnation dans le cas des pesticides est loin d'être négligeable: 2 ppm de DDT dans les graisses d'un européen

et 13,5 ppm dans celles d'un américain. Les empoisonnements accidentels dus aux pesticides sont estimés par l'organisation mondiale de la santé (OMS) (1973) à 500.000 cas par an, dont 1% ont une suite mortelle.

Les pesticides peuvent également provoquer des dégâts importants sur la faune aquatique; les mortalités de poissons ne sont pas rares. (PIMENTEL et al. 1993) [16] estiment qu'aux Etats Unis 6 à 14 millions de poissons sont morts chaque année à cause des pesticides entre 1977 et 1987. En ce qui concerne la mortalité de mammifères, elle est généralement engendrée par l'ingestion de nourriture contaminée. L'exposition à certains pesticides peut également engendrer des baisses de fertilité [17].

I.6.1. Aspects toxicologiques vis-à-vis de l'homme

Les expositions environnementales aux pesticides sont connues quand elles sont aiguës, survenant alors après des accidents dans l'industrie chimique. Au contraire, il y a un manque réel de connaissance des risques concernant l'exposition quotidienne, prolongée, à des doses dites faibles de pesticides provenant d'aliments variés et de l'eau. C'est inquiétant en raison de la toxicité de certaines substances qui ont un tropisme particulier pour le système nerveux et de possibles propriétés cancérigènes, mutagènes, tératogènes et immunodépressives.

La toxicité chronique de ces molécules chez l'homme se manifeste par des effets très divers. Certaines études auraient montré des effets carcérigènes, immunodépresseurs, mutagènes, neurotoxiques et tératogènes [18].

D'autres [17, 19] affirment que certaines molécules perturbent le système hormonal et immunitaire de l'homme. La réduction du nombre de spermatozoïdes chez l'homme pourrait également être un des symptômes d'une contamination chronique par les produits phytosanitaires. Le plus souvent, le produit est ingéré sous forme de résidus présents dans la nourriture mais l'absorption peut également se faire par l'intermédiaire de l'eau de boisson ou par l'air inhalé [20]. Les agriculteurs et les ouvriers qui préparent les mélanges et réalisent les traitements, sont les personnes les plus exposées. Indépendamment de l'action toxique, les pesticides peuvent occasionner des nuisances organoleptiques en affectant la qualité de l'eau. Une odeur ou une saveur persistante et détectée pour des seuils variant de 0,1µg/L à 1000 µg/L suivant la molécule.

Une coloration de l'eau peut apparaître pour des seuils très faibles pour les pesticides dérivés du phénol ou des amino aromatiques tels que le dinoterb ou le dinoseb [21]. Les

intoxications aiguës par les pesticides sont celles où, quelques heures après une exposition importante, des symptômes apparaissent rapidement. Ce sont les affections causées par les pesticides que les médecins connaissent le mieux.

Les personnes les plus fréquemment victimes d'intoxications aiguës par les pesticides sont bien sûr les agriculteurs, qui manipulent et appliquent les substances phytosanitaires sur les cultures. L'OMS a estimé qu'il y a chaque année dans le monde 1 million de personnes gravement empoisonnées par les pesticides, avec quelque 220 000 décès. Les troubles aigus provoqués par les pesticides touchent les muqueuses et la peau, le système digestif et le système respiratoire.

Les jeunes enfants sont aussi très fréquemment victimes d'empoisonnement par les pesticides, habituellement suite à des ingestions accidentelles ou à des atteintes dermatologiques. Les pesticides organophosphorés et les carbamates sont à l'origine des cas d'empoisonnements les plus fréquents.

I.7. Phénol et dérivés phénoliques

Les dérivés phénoliques sont rencontrés dans divers domaines, et sont utilisés comme désinfectants (savons, huiles de coupes), pour la fabrication de parfums, d'agents de conservation et d'herbicides, intermédiaire en synthèse organique pour la préparation des résines phénoliques et produits phytosanitaires et antioxydants. Ils interviennent aussi dans l'industrie textile comme produit de lavage. Leur utilisation comme herbicides peuvent provoquer une contamination des eaux de surface par ruissellement.

I.7.1. Origine et composition

Les phénols et les crésols sont les principaux composés phénoliques. Mais, il convient également de mentionner le thymol, les naphthols, la phénolphtaléine, le trichlorophénol et le pentachlorophénol. Les composés naturels tels que la pyrocatechine, le gayacol et leurs dérivés dont l'adrénaline, sont bien connus.

Le phénol est présent à l'état naturel dans le bois et les aiguilles de pin, dans l'urine des herbivores (sulfate phénolique) et dans le goudron de houille. Les phénols monovalents forment dans la nature de nombreuses substances odorantes (par exemple vanille, thymol dans le thym, carvacrol, zingivérone dans le gingembre, aldéhyde salicylique). Parmi les phénols polyvalents de synthèse, l'hexachlorophène est particulièrement toxique. Le phénol est obtenu par distillation du goudron de houille (sel. RÖMPP 1983, 1 tonne de houille permet d'obtenir

environ 0,25 kg de phénol) [22]. Cependant, la méthode de synthèse qui prévaut à l'heure actuelle est la dissociation de l'hydroperoxyde de cumène, avec comme sous-produit l'acétone.

I.7.2. Pollutions par les dérivés phénoliques

Les dérivés phénoliques même décomposées suite à leur dégradation, constituent une source de pollution diffuse touchant l'environnement dans son ensemble.

- **Le milieu aquatique**

Les dérivés phénoliques sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer. Ils se dissolvent lentement et, même dilués, ils continuent à former des solutions toxiques.

- **L'atmosphère**

Un chauffage poussé entraîne la formation de mélanges explosifs qui, étant plus lourds que l'air, rampent à la surface du sol. Pour cette raison, les dérivés phénoliques ne peuvent migrer vers les couches supérieures de l'atmosphère et sont généralement lessivés par des précipitations. Ceci peut entraîner une pollution des eaux souterraines à proximité de sources importantes d'émissions. La plupart des dérivés du phénol font l'objet d'une dégradation photochimique.

- **Les sols**

Dans le sol, les dérivés phénoliques subissent une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, de sorte que l'effet d'accumulation reste limité, ce qui favorise davantage leur diffusion et la pollution en profondeur. Cependant, leur accumulation est possible dans certains sols riches en minéraux argileux, car ils ont une forte affinité pour l'oxyde d'aluminium.

I.7.3. Effets de leurs biodégradations

La biodégradation des dérivés phénoliques naturels est en général très bonne, de sorte qu'une accumulation dans la flore ou la faune est peu probable. La dégradation par des bactéries est intégrale jusqu'à formation de dioxyde de carbone.

Dans le sol, une condensation avec formation d'acide humique peut se produire. En revanche, la dégradabilité des phénols synthétiques est plus faible, car un certain nombre d'entre eux ont une action bactéricide. Plus les phénols contiennent d'atomes de chlore ou d'azote, plus leur toxicité est forte. Ainsi, le pentachlorophénol est le plus toxique des chlorophénols, et le trinitrophénol (acide picrique) le plus toxique des nitrophénols.

La dégradation des dérivés phénoliques dans les eaux de surface (eaux stagnantes) est de 90% en 7 jours environ, et de 1 jour environ dans le sol sous l'effet de la microflore dégradant intégrale au bout de plus de 2 jours dans les suspensions terreuses[23].

Les métabolites des phénols peuvent également être très toxiques: la combustion incomplète de 2, 4, 5-trichlorophénol peut donner naissance à la dioxine TCDD. En règle générale, la dégradation biologique des dérivés phénoliques entraîne d'abord la formation de pyrocatechine, de o-quinone et d'acide dicarboxylique, puis d'acide acétique et de CO₂ [23]. Dans l'organisme humain, le phénol est éliminé par voie urinaire après oxydation ou liaison conjuguée avec l'acide sulfurique ou l'acide gluconique.

I.7.3.1. Les végétaux

En présence des dérivés phénols, les cycles physiologiques et biologiques se trouvent fortement perturbés, on note entre autre des disfonctionnements notamment : la perméabilité passive et l'inhibition du développement et de la croissance.

I.7.3.2. La chaîne alimentaire

L'accumulation des dérivés phénoliques dans les produits alimentaires (lait, viandes, céréales etc....) est également limitée. L'usage de la cigarette constitue un très grand risque pour les personnes qui fument et leur entourage, car la fumée de cigarette contient des phénols. La présence également de ces dérivés phénoliques dans les eaux de consommation (nappes, rivières, sources, puits etc....) contaminées a un effet toxique et cette eau sera impropre à la consommation.

I.7.4. Toxicité sur l'homme

Actuellement on ne dispose pas assez d'observations, compte tenu des résultats expérimentaux disponibles. Il faut considérer de façon générale que ces substances phénoliques exercent différents effets biologiques. Cependant on distingue diverses toxicités : Les intoxications peuvent se produire par ingestion, par inhalation ou lors de projections du produit sur de grandes surfaces de peau.

I.7.4.1. La toxicité aiguë

Les signes les plus importants sont rapportés lors d'ingestions (même accidentelles) où l'on peut noter, après une phase de latence de l'ordre de 20 à 30 minutes, des troubles digestifs liés à l'effet caustique du produit (brûlures bucco-oesophagiennes, douleurs abdominale et rétro sternale, nausées, vomissements), puis une atteinte systémique avec des troubles

neuromusculaires (coma, myoclonies, convulsions), cardio-vasculaires (hypotension et bradycardie) et, dans certains cas, une méthémoglobinémie, une acidose métabolique et une coagulopathie de consommation. Ultérieurement, ces cas peuvent se compliquer d'une cytolysé hépatique, d'une nécrose tubulaire rénale (par action directe ou par précipitation de myoglobine dans les tubules) et d'oedème aigu du poumon parfois retardé.

En raison de la faible tension de vapeur des dérivés phénoliques, il est rare que les concentrations atmosphériques soient assez fortes dans l'industrie, sauf en cas de travail sur le produit à température élevée, pour provoquer des atteintes graves. Des volontaires exposés à des doses de $6\text{mg}/\text{m}^3$ se sont plaints d'une sécheresse des muqueuses respiratoires, d'une constriction nasale et d'une irritation de la gorge. Localement, les dérivés phénoliques ont une action caustique sur la peau et les muqueuses. Sur la peau, les lésions, au début douloureuses, deviennent ensuite indolentes. Les tissus touchés ont un aspect blanchâtre, épaissi et ridé, puis ils prennent un aspect noirâtre ou brun signant la nécrose. Sur l'œil, on peut observer une conjonctivite et une kératite avec parfois une réduction séquellaire de l'acuité visuelle. L'importance des troubles est liée à la concentration de la solution et à la rapidité du lavage oculaire.

I.7.4.2. La toxicité chronique

Une absorption prolongée de faibles quantités de dérivés phénoliques à travers la peau ou par voie respiratoire peut provoquer, à terme, une intoxication systématique: les troubles fonctionnels consistent essentiellement en céphalées, nausées, dysphagie, hyper-salivation, diarrhée, anorexie, hypertension et tremblements. Le pronostic est réservé lorsque surviennent des lésions hépatiques, rénales ou pancréatiques. Localement des dermatoses peuvent survenir par contact répété avec des solutions de crésols faiblement concentrées (jusqu'à moins de 0,1% pour certains sujets hypersensibles). Ces lésions peuvent aboutir à de nécroses tissulaires et exceptionnellement, à des troubles de pigmentation (ochronose) intéressant la peau, la sclérotique, le nez, les oreilles et certains tissus fibreux.

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

II. Le Charbon Actif

II.1. Généralité sur le charbon actif

En théorie tous les solides sont des adsorbants. Dans l'industrie, les solides les plus utilisés sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silice et les alumines activées. Les capacités d'adsorption particulièrement élevées de ces matériaux sont en partie liées à leurs structures poreuses très développées et leurs grandes surfaces spécifiques [24].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré par l'US Environmental Protection Agency (E.P.A) comme une des meilleures technologies de « control environnemental » [25]. Il est caractérisé par une surface quasi non polaire, qui lui permet d'adsorber préférentiellement les composés organiques ou non polaires par rapport aux composés polaires tels que l'eau. Il peut ainsi être utilisé pour des opérations de séparation/purification de gaz sans déshumidification préalable contrairement à la plupart des autres adsorbants. L'énergie de liaison adsorbat/adsorbant est généralement plus faible pour le charbon actif que pour les autres adsorbants, ce qui diminue la quantité d'énergie nécessaire pour la phase de régénération [26].

Le charbon actif présente une faible sélectivité (capacité à séparer deux composés) par rapport aux autres adsorbants du fait de sa large distribution de tailles de pores. Cependant cette grande distribution permet d'adsorber de nombreuses espèces chimiques en particuliers les composés organiques volatiles (COV) [26]. Il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois, ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. La figure II.1 représente la structure du charbon actif :

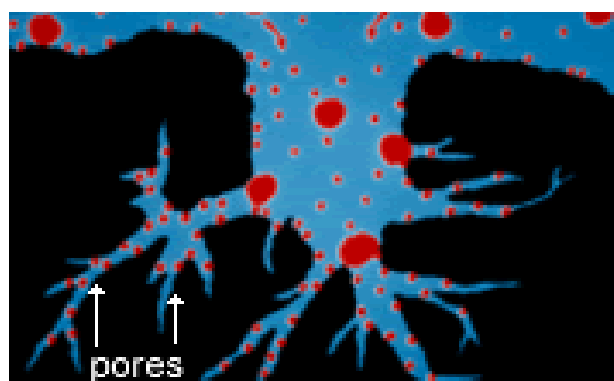


Figure II.1 : Structure du charbon actif

La diversité des charbons actifs en termes de composition chimique et de texture explique leur très large champ d'applications. On estime que la consommation de charbons actifs commerciaux (CAC) dans le monde est d'environ 400 kilotonnes par an [27] dont 82% sont utilisés en phase liquide. De nombreux secteurs d'applications sont concernés (figure II.2), à la fois pour traiter l'eau, l'air ou les gaz [28, 29].

Les CAC sont des adsorbants à très large spectre, très efficaces pour adsorber la matière organique et la micropollution dissoute (organique ou inorganique). Par exemple, les CAC permettent d'éliminer la couleur, la pollution dissoute (pesticides, organohalogénés) ou non (hydrocarbures), les odeurs, le goût et le chlore présents dans les eaux, qu'elles soient potables, domestiques et/ou industrielles. Ces adsorbants sont aussi utilisés pour purifier l'air dans des espaces clos (désodorisation), récupérer des solvants dans l'industrie chimique ou des métaux précieux (or, argent...) et d'autres composés inorganiques dans l'industrie hydrométallurgique.

Les charbons actifs ont également une action catalytique sur la réaction de réduction du chlore libre, action qui peut être mise à profit dans les procédés de déchloration. Enfin, un autre intérêt majeur de l'utilisation du charbon actif est de ne pas générer de sous-produits contrairement aux méthodes chimiques d'oxydation.

Dans le traitement des eaux, les CAC sont utilisés pour produire de l'eau destinée à la consommation humaine, pour traiter des eaux de « process » et des eaux résiduaires urbaines ou 19 industrielles, et également chez le particulier. Dans la filière de potabilisation d'une eau, les charbons sont utilisés pour traiter, par exemple, des pollutions accidentelles ou saisonnières de la ressource en eau (charbons actifs en poudres ou CAP), ou pour l'affinage de la qualité de l'eau dans un traitement tertiaire (charbons actifs en grains ou CAG). Les charbons actifs interviennent aussi dans l'industrie pour la production et le recyclage des eaux de process et pour le traitement des eaux avant rejet. L'intérêt croissant du public pour la qualité de l'eau potable distribuée a stimulé la demande en charbon actif pour des filtres domestiques, qui peuvent être placés directement sur le robinet ou au point d'entrée de la canalisation d'eau de l'habitation. Ce secteur est actuellement en plein développement.

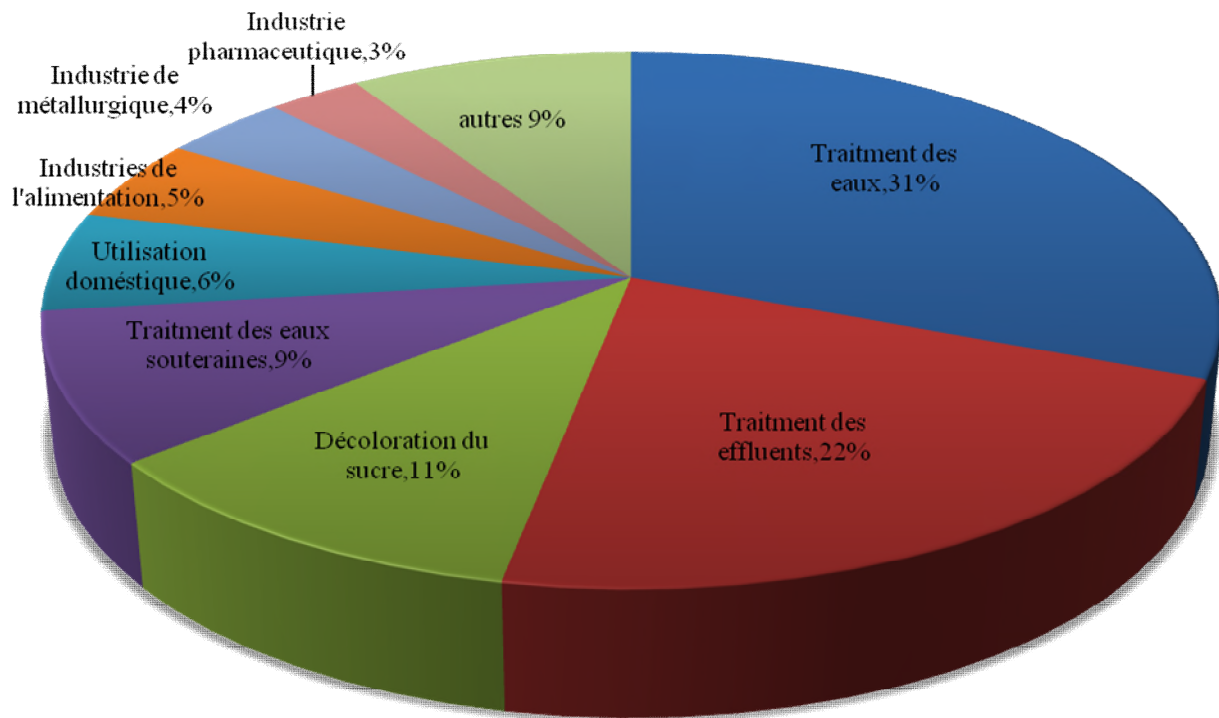


Figure II.2 : Domaines d'utilisation des charbons actifs dans des applications en phase liquide [30].

II.2. Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasse ou de sous-produits agricoles, qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs et les coques de noix [31]. A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [32].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la tourbe, le lignite, la houille, la cellulose [33], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [34], et les résines phénol formaldéhyde [35], les pneus automobiles usagés [36,37], les boues [38], et le marc de café [39]. Le charbon actif obtenu à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [40, 41, 42]. Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix et les noyaux de fruits, les coques d'amande [43, 44, 45], les noyaux d'olives ; les noyaux de pêche

[45], et la coque de pécan [46, 47]. Les sous produits agricoles tel que les grains, haricots, et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [47], cosses de riz et cosses de graines de soja [48] sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits et en grande quantité.

Tableau II.1: Quelques déchets agricoles étudiés pour l'élimination des composés phénoliques.

Déchets agricoles	phénols	références
Sciure de Mansonia	4-Nitrophénol	[49]
écorce de riz	p-Chlorophenol, p-Nitrophenol	[50]
noix de coco	2,4,6-Trichlorophenol	[51]
noix de coco	Phénol	[52]
Écorce de banane	Composés phénoliques	[53]
Enveloppe de graine de palmier	o-Cresol	[54]
La moelle de palmier	2,4-Dichlorophenol	[55]
noix de coco	Parachlorophénol, 2,4,6trichlorophénol	[56]
Les graines de noyau d'avocat	Phénol	[57]
grignons d'olive	Phénols	[58]
Fragments de coquilles d'amande	Pentachlorophénol	[59]
noix de coco	α -Picoline, β -picoline, and γ -picoline	[60]
la moelle de coco	2-chlorophénol	[61]

II.2.1. Le bois

Le bois est un tissu conducteur à l'intérieur duquel circule la sève brute ou sève ascendante. Composée d'eau et de sels minéraux, elle est puisée dans le sol par les racines et monte jusqu'aux feuilles. Le principal moteur de la montée de celle-ci est la transpiration. Les éléments conducteurs du bois se prolongent dans les racines et dans les feuilles et forment autant de petites colonnes d'eau. Celles-ci présentent une telle cohésion qu'un départ d'eau par transpiration au niveau des feuilles est compensé par une entrée d'eau au niveau des racines.

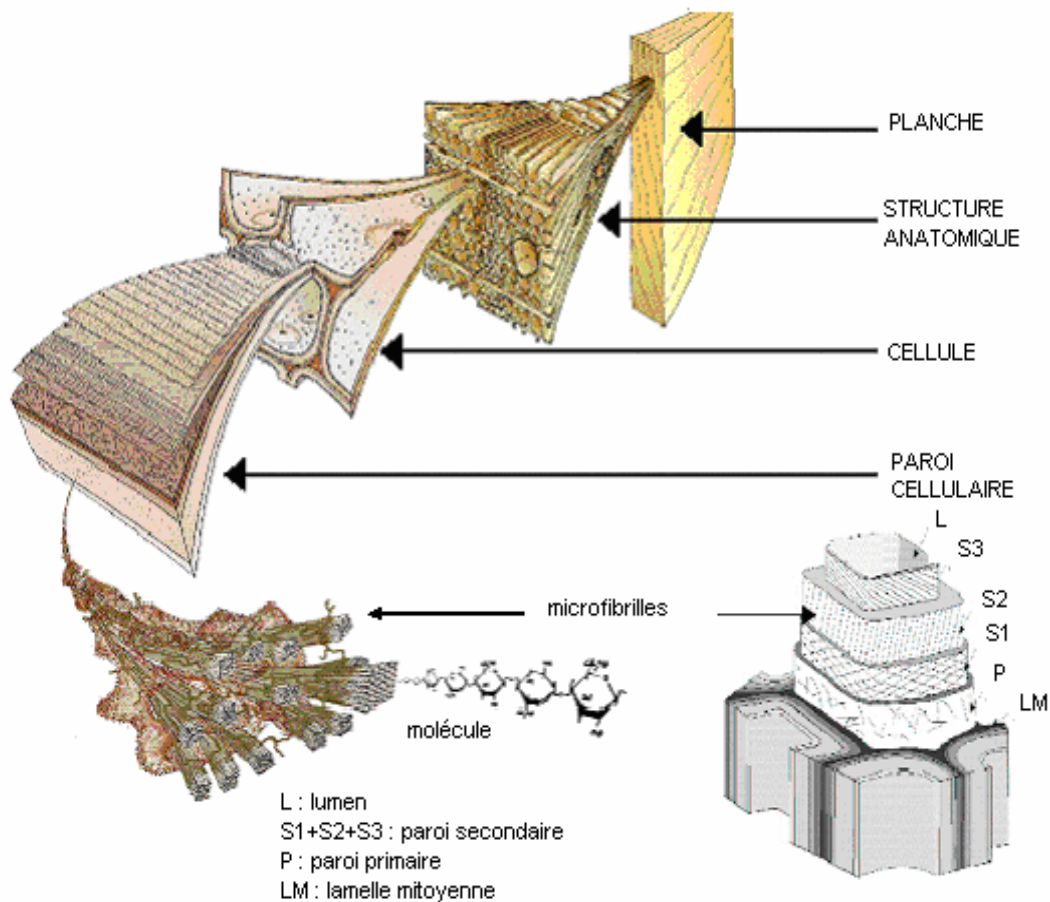


Figure II.3 : Structure du bois, observation multi échelle [62]

II.3.1. Composition chimique du bois

Comparé à d'autres combustibles, le bois est relativement pauvre en carbone et très riche en oxygène. Il contient peu de matière minérale (cendres) et presque pas de chlore ni de soufre. La composition centésimale du bois varie d'une espèce à une autre comme le montre le tableau II.2 et dépend du milieu nutritif et climatique où pousse l'arbre [63].

La constitution chimique du bois est complexe présentant une grande hétérogénéité.

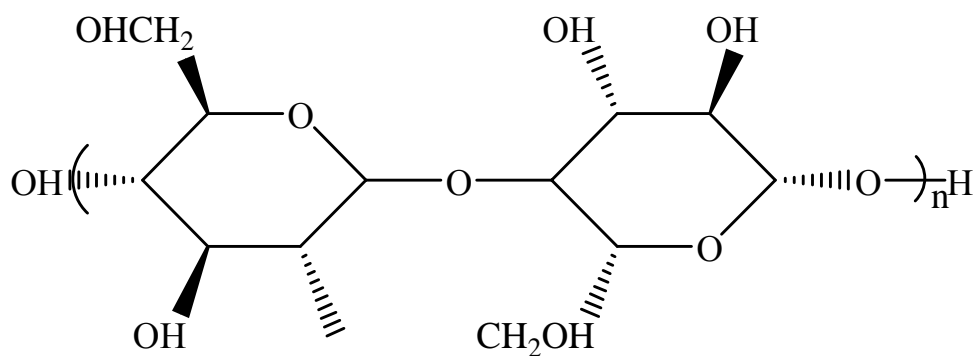
L'isolement des constituants est difficile en raison de leur étroite association dans les parois cellulaires. Trois types de polymères (cellulose, hémicelluloses et lignine) forment les principaux composés du bois et y sont présents à environ 95% en masse. En plus, on trouve une petite quantité de composés de faible masse moléculaire représentant environ 5% en masse. Ils sont désignés en tant qu'extractibles du bois grâce à des solvants plus ou moins neutres. Les quantités relatives de ces composés varient fortement en fonction de l'essence de bois étudiée, de son âge, de la saison de récolte et des conditions de récolte.

Tableau II.2: Composition centésimale de quelques essences sur base sèche [63]

	Nature d'essence				
	Hêtre	Chêne	Bouleau	Tremble	Saule
Carbone %	48,89	50,64	50,61	50,31	51,75
Oxygène %	43,11	41,61	42,04	42,39	41,08
Hydrogène %	6,07	6,23	6,23	6,32	6,19
Azote %	0,93	1,08	1,12	0,98	0,98
Autres %	1	0,44	0,01	0,01	0,01

II.3.1.1. La Cellulose

La cellulose est le polymère naturel le plus abondant sur terre puisque elle est présentée en proportions majoritaires quasiment dans toutes les espèces végétales. Elle a toujours été largement exploitée surtout dans la fabrication du papier et du coton. Bien que la structure chimique de la cellulose soit bien connue, sa structure à l'échelle tertiaire, incluant sa structure cristalline et fibreuse, n'est pas complètement résolue. La cellulose est un homopolysaccharide (ou polymère glucidique) composé d'unités H-O glucopyranose liées entre elles par une liaison glycosidique $\beta(1 \rightarrow 4)$.

**Figure II.4 :** Représentation schématique d'une liaison de glucose (cellulose) [64]

II.3.1.2. Les Hémicelluloses

Les hémicelluloses sont des polysaccharides omniprésents dans tous les végétaux, caractérisés par des masses moléculaires plus faibles que celle de la cellulose et par des structures moins régulières à la fois par la présence de différentes unités dans leurs chaînes. Les molécules de l'hémicellulose sont très hydrophiles et adhésives. Ces molécules sont facilement dissoutes dans substances alcalines et basiques.

L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses, (glucoses, mannoses, galactoses) et/ou de pentoses (xyloses et arabinoses) et également d'acide aromatique [65].

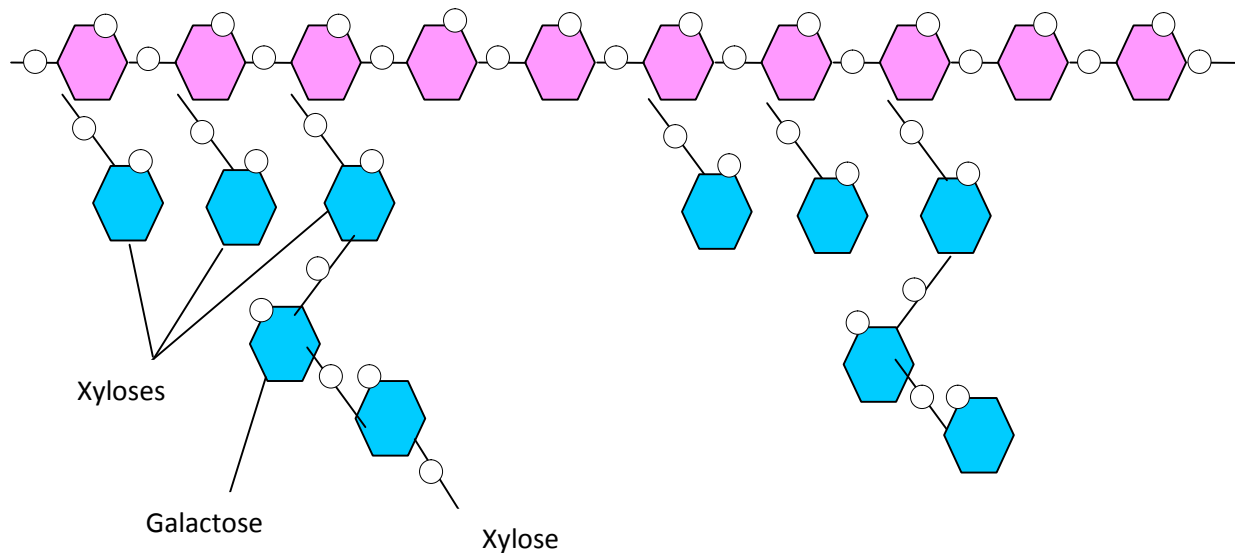


Figure II. 5 : Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu [66]

II.3.1.3. La Lignine

La lignine est le principal constituant du bois. Elle représente environ 20 à 30 % du carbone de la biomasse végétale. C'est le deuxième composé organique de la biosphère après la cellulose et donc, représente une ressource naturelle renouvelable et abondante. Peu sensible à la dégradation biologique, elle crée une barrière morphologique à la pénétration et à la progression des agents pathogènes, et contribue à la protection naturelle des végétaux contre certaines attaques parasitaires.

Le mot lignine est en fait un nom générique pour un ensemble de polymères polyphénoliques, de masses moléculaires élevées, de composition et de structure variables et complexes [66].

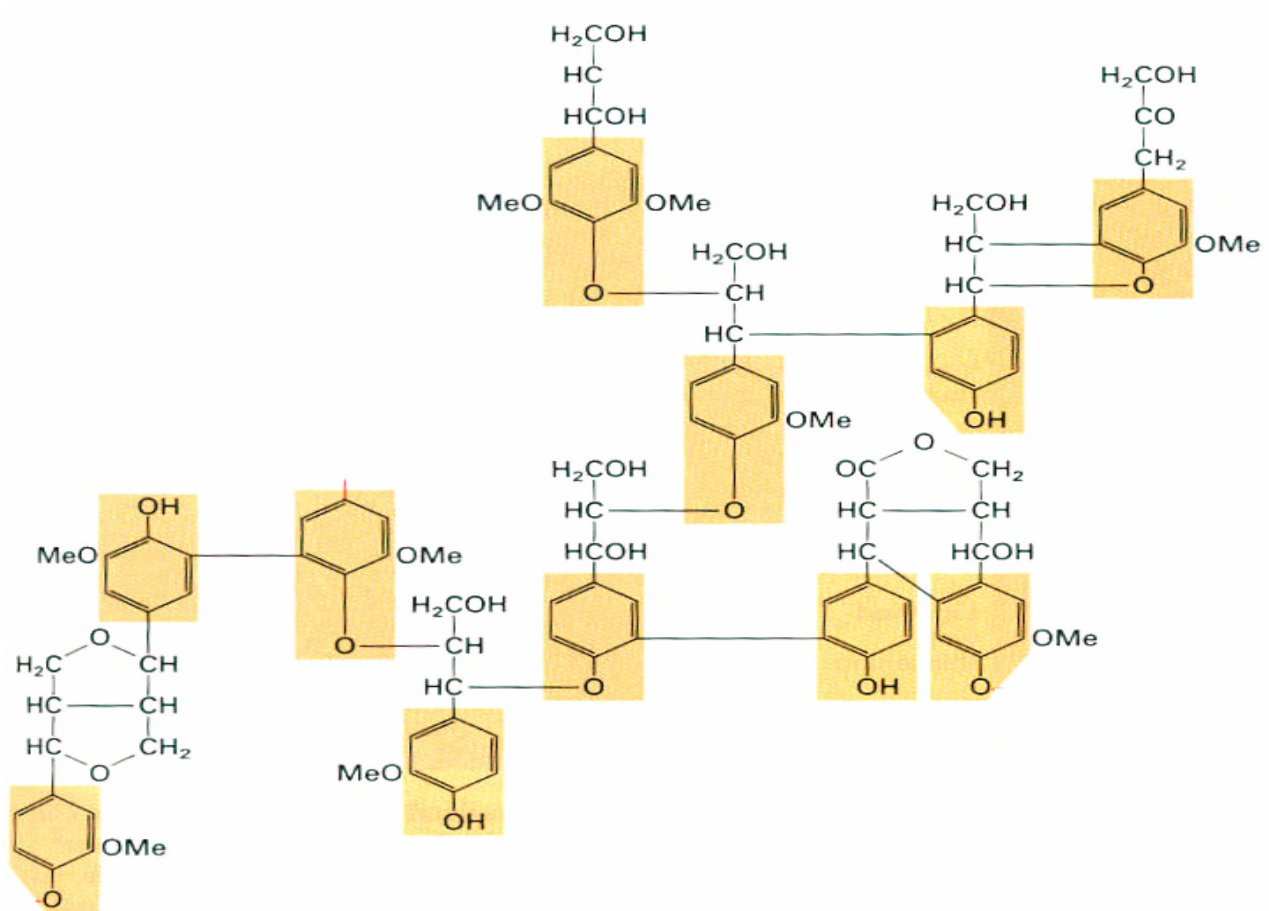


Figure II.6 : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes [66].

II.3.1.4. Les Extractifs

Les extractifs ne font pas partie intégrante de la paroi cellulaire. Ils sont facilement éliminés par des solvants naturels. Ils comprennent plusieurs substances chimiques différentes comme certaines graisses, composés aromatiques, huiles volatiles, alcools à haut poids moléculaire et acides gras. Les extractifs ne contribuent pas aux propriétés mécaniques du bois, bien qu'ils s'ajoutent au poids du bois. Les extractifs pigmentent le bois parfait et lui donnent un parfum ; ils sont toxiques et augmentent la résistance du bois parfait à la pourriture et contre-attaquent les insectes.

II.4. Transformation d'un matériau végétal en charbon actif

II.4.1. La pyrolyse

C'est un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur.

Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysat sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [66]. La température finale détermine la perte de masse et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [67, 68].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

II.4.2. Activation d'un matériau végétal

L'activation est un processus dans lequel les particules carbonisées sont exposées à un agent activant à haute température, l'activation permet d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [69].

II.4.2.1. Activation physique

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydants, sont en général, la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

II.4.2.2. Activation chimique

C'est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec H_3PO_4 afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [70].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [70].

II.5. Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité, selon la définition de l'IUPAC [71], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- Micropores : largeur inférieure à 2 nm
- Mésopores : largeur entre 2nm et 50 nm
- Macropores: largeur supérieure à 50 nm

La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [03]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micropores et les mésopores.

II.6. Caractérisation des charbons actifs

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard

telles que l'azote, l'iode, la mélasse, ou le bleu de méthylène peuvent être utilisés pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [72]. L'adsorption de l'azote en utilisant le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) est souvent utilisée pour mesurer la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbée dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le bleu de méthylène est adsorbé dans les macropores et les mésopores.

II.6.1. Descriptions des différentes techniques de caractérisation

II.6.1.1. Détermination de la surface spécifique

Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [73].

II.6.1.2. Méthode de Brunauer-Emmett-Teller (B.E.T)

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_f constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

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

Où

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \cdot \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P₀ la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est une constante donnée par l'expression :

$$C = \exp \left(\frac{H_J - H_L}{RT} \right) \quad (3)$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant P/V · (P₀-P) en fonction de P/P₀, on doit obtenir une droite de pente C-1/C·V_m et d'ordonnée à l'origine 1/C·V_m. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P₀ est compris entre 0.05 et 0.35.

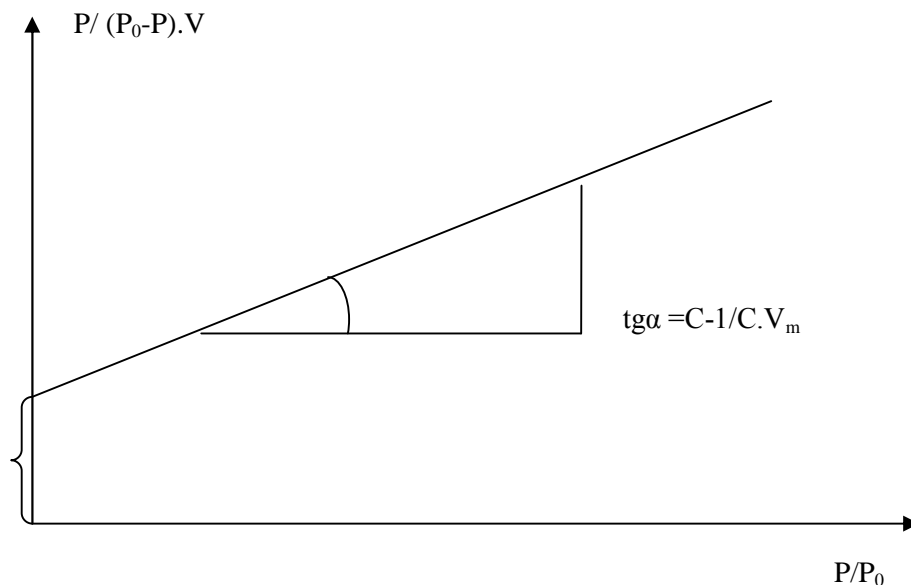


Figure II.7 : Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (4)$$

Où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (5)$$

Où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (6)$$

Où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

II.6.1.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores.

II.6.1.4. Indice du Bleu de Méthylène

L'indice du Bleu de Méthylène est le nombre de milligrammes du Bleu de Méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [74]. L'indice du Bleu de Méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du Bleu de Méthylène est 119 \AA^2 [75]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 300 mg/g [75].

II.6.1.5. Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm [75]. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [76]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58) [77]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible).

II.6.1.6. Analyse FTIR

II.6.1.6.a. La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [64]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

II.5.1.6.b. Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^{-3} m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

II.6.1.6.c. Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [77].

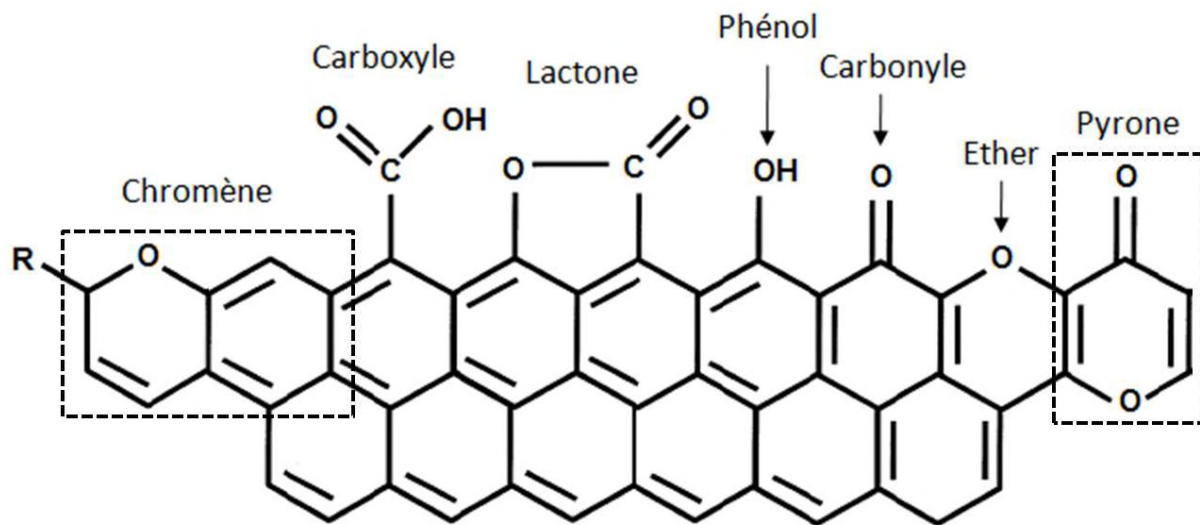


Figure II.8 : Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif [78].

II.6.1.6. Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-

même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique «sputtering» sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [79].

III. Adsorption En Phase Liquide

III.1. Définition

L'adsorption est un phénomène de surface, qui résulte de l'existence de forces attractives non compensées sur la surface, où une substance (soluté ou adsorbat) présente dans une solution est extraite de la phase liquide et concentrée sur la surface d'un matériau solide (ou adsorbant).

Les interactions responsables de l'adsorption peuvent être des forces de Van der-Waals et électrostatiques, dues à la polarité des surfaces et à la polarisabilité des molécules. Les liaisons intermoléculaires ainsi formées sont de faible valeur, et peuvent par conséquent être rompues facilement. La quantité adsorbée augmente avec la pression du gaz: elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, puis une monocouche et jusqu'à plusieurs couches (figure III.1) formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores. Une image est celle de la formation de buée sur une vitre froide allant jusqu'à la formation d'eau liquide. On comprend l'utilité de solides microporeux à grande surface interne pour obtenir de grandes quantités fixées dans un petit volume.

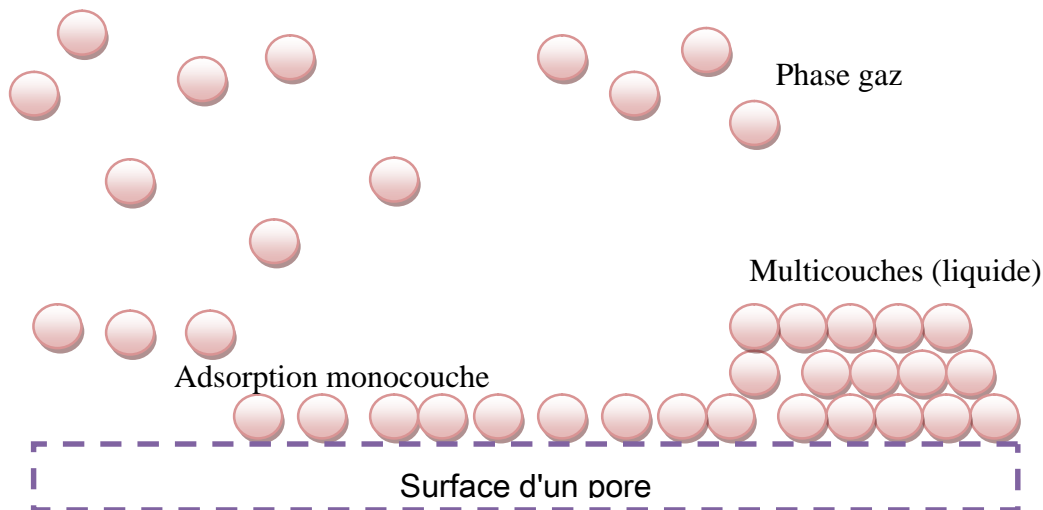


Figure III.1 : Phénomène d'adsorption.

L'adsorption est dite chimique ou physique selon la nature des interactions ayant lieu entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

III.1.1. Adsorption physique

L'adsorption physique (ou physisorption) met en jeu des interactions faibles telles que les forces d'attraction de Van Der Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. La force des liaisons créées peut être estimée par la quantité d'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ce qui est considéré comme faible. Ces interactions sont peu spécifiques et réversibles, et la désorption peut être totale. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion.

III.1.2. Adsorption chimique

L'adsorption chimique (ou chimisorption) implique la formation d'une liaison chimique qui résulte du transfert d'électrons entre la molécule adsorbée et la surface de l'adsorbant. Ces liaisons sont beaucoup plus fortes que les interactions physiques, l'énergie d'adsorption est supérieure à 80 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Ces interactions sont spécifiques et difficilement réversibles, la vitesse d'adsorption est lente et la désorption difficile. L'adsorption physique peut avoir lieu en monocouche ou en multicouches alors que l'adsorption chimique est uniquement mono moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbant et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multimoléculaires.

III.1.2. Paramètres thermodynamiques liées au processus d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont généralement utilisées pour la caractérisation des adsorbants, mais cette caractérisation est incomplète sans avoir des informations sur la quantité d'énergie mise en jeu. L'adsorption est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui conduit à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de la température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation de performances.

Coefficient de distribution K_d : Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour les espèces adsorbées à faibles concentrations. Il est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, il peut se traduire par l'expression suivante [80, 81]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq}.m.1000} \quad (7)$$

Avec

K_d : Coefficient de distribution (L/g)

C_0 : Concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)

V : Volume de l'adsorbat (mL)

m : Masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz : $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -R.T.LnK_d \quad (8)$$

Nous permet de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation suivante :

$$LnK_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (9)$$

Le tracé de $Ln K_d$ en fonction de $1/T$ donnant une droite, permet de déterminer les valeurs des paramètres thermodynamiques ΔH et ΔS à partir de l'ordonnée et la pente. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ($\Delta H > 50$ kJ/mol) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

III.1.3. Cinétique d'adsorption

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs conduisant à la cinétique la plus rapide possible [82].

Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.

- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.

- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides. Si l'adsorbant n'est pas poreux, c'est l'étape du transfert de masse externe qui contrôle la vitesse d'adsorption en faisant intervenir les paramètres classiques du transfert de masse. Cependant, avec des adsorbants poreux, ce qui est le cas le plus courant, c'est l'étape de transfert de masse interne qui limite la vitesse d'adsorption.

III.1.3.1. Modèles cinétiques

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [83, 84]. Trois modèles cinétiques sont souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

III.1.3.1.a. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [85] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (10)$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\ln (q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (11)$$

Avec

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

t : Temps de contact (min)

q_e : Capacité d'adsorption (mg/g) du matériau en mono couche (à l'équilibre expérimentale)

q_t : Quantité adsorbée (mg/g) par unité de masse du l'adsorbant à l'instant t .

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de $\ln(q_e - q_t)$ en fonction du temps t donne une droite de pente égale à k_1 et une ordonnée à l'origine égale à $\ln q_e$.

III.1.3.1.b. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre proposé par Ho et Mc Kay [86, 87] est le suivant:

$$\frac{dq}{dt} = k_2 (q_{e2} - q_t)^2 \quad (12)$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (13)$$

Avec

k_2 : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

q_{e2} : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation (mg/g)

q_t : Quantité de colorant adsorbée (mg/g) par le matériau à l'instant t .

h : qui correspond à $k_2 q_{e2}^2$, est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g min)

Le tracé de t/q_t en fonction du temps t donnera une droite de pente égale à $1/q_{e2}$ et d'ordonnée à l'origine égale à $1/k_2 q_{e2}^2$. Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente K_2 et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ($q_{e,2}$). Les paramètres k_2 et $q_{e,2}$ sont déduits de la droite $(t/q_t) = f(t)$

III.1.3.1.c. Diffusion intraparticule

Le modèle de diffusion intraparticulaire ou modèle de Weber et Morris [88], a été étudié afin de mettre en évidence le type de mécanisme de diffusion qui intervient dans le phénomène d'adsorption. Ce modèle a été utilisé avec succès dans quelques études sur l'adsorption sur charbon actif de colorants [86], de phtalates [89] et de composés phénoliques [90]. Il est représenté par l'équation suivante :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (14)$$

Où :

K_{int} : La constante de la diffusion intra particule de Weber en (mg/g min^{1/2})

q_t : Quantité adsorbée au temps t ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)

C : représente la valeur de l'épaisseur de la couche limite

t : temps (min)

Généralement, il existe quatre étapes dans le processus d'adsorption par les solides poreux [91] et qui sont les suivantes:

- ✓ le transfert du soluté de la solution vers la couche limite entourant la particule;
- ✓ Le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante;
- ✓ Le transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro et macropores;
- ✓ Interactions entre les molécules du soluté et les sites actifs de la surface : adsorption, complexation et précipitation.

III.1.4. Isothermes d'adsorption

Tous les systèmes adsorbant/adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Les phénomènes d'adsorption sont souvent abordés par leur comportement isotherme. Les courbes isothermes décrivent la relation existante à l'équilibre d'adsorption entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant donné à une température constante.

III.1.4.1. Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure III.2 illustre la forme de chaque type d'isotherme.

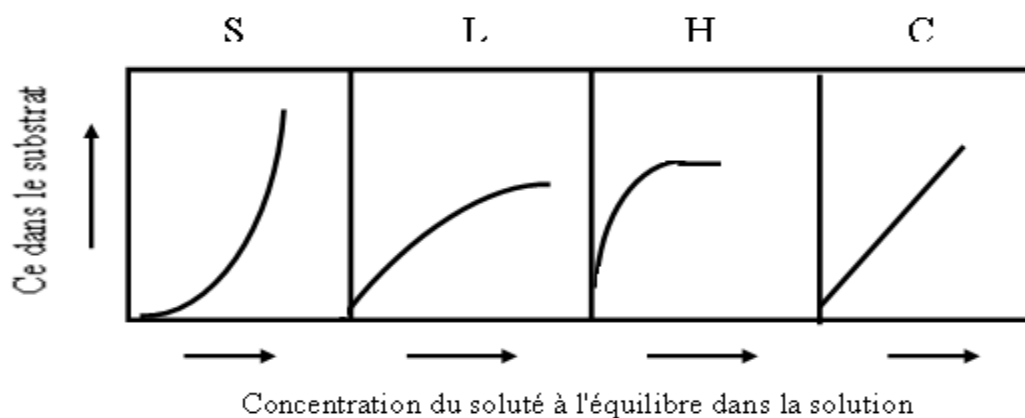


Figure III.2: Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et *al.* [92].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [92] :

- ✓ Le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté.
- ✓ Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente.
- ✓ L'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface.
- ✓ Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

III.1.4.1.a. Classe L

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

III.1.4.1.b. Classe S

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

III.1.4.1.c. Classe H

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

III.1.4.1.d. Classe C

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

III.1.4.2. Modèles d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

III.1.4.2.1. Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, et a proposé une relation décrivant bien l'équilibre représenté par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = k_f C_{eq}^{1/n} \quad (15)$$

La constante k_f est égale à la valeur de x/m lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [93]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète.

La représentation de $\log(x/m)$ en fonction de $\log(C_{eq})$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log(k_f)$.

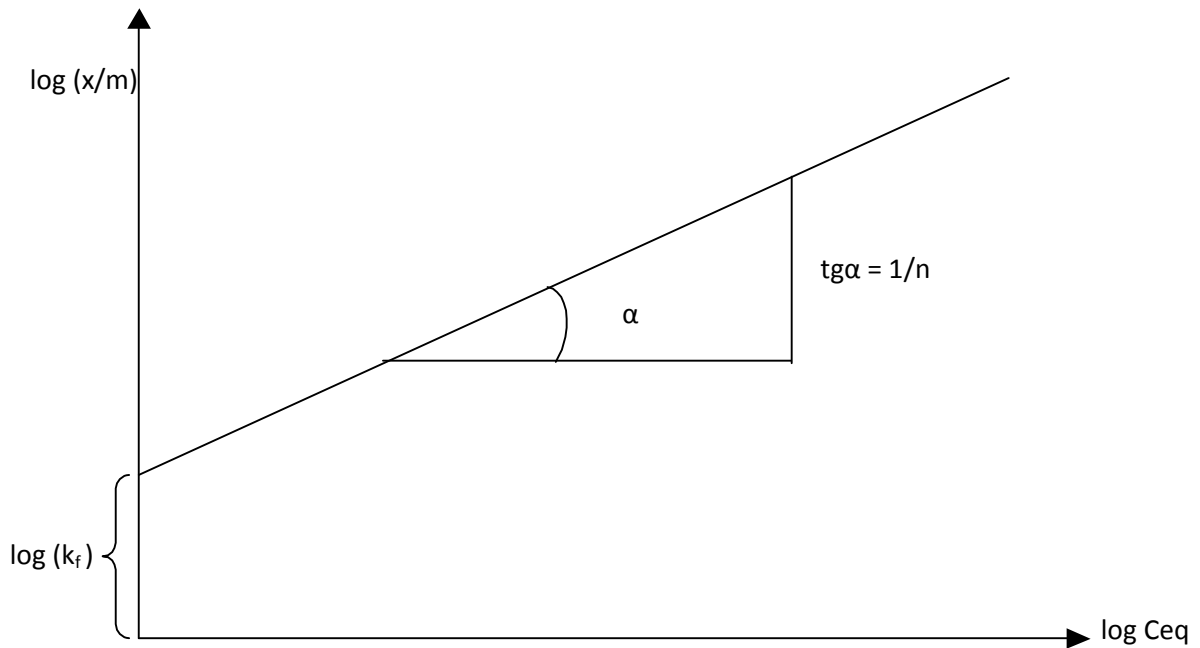


Figure III.3 : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich

III.1.4.2.2. Modèle de Langmuir

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle a deux paramètres à la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (16)$$

Où :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbat. (mg/L)

x/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption. (mg/g)

K_L : Constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

b : Capacité maximale d'adsorption.

La représentation graphique de $C_{eq} / (x/m)$ en fonction de C_{eq} est donc une droite d'ordonnée à l'origine $1/k_L b$, et de coefficient angulaire $1/b$ comme pente.

III.1.4.2.3. Modèle de Langmuir-Freundlich (Sips)

Le modèle de Langmuir-Freundlich, qui est une combinaison des équations de Langmuir et de Freundlich, est utilisé pour des surfaces hétérogènes.

Ce modèle a trois paramètres à la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_{LF} b C_{eq}^{1/n}}{1 + K_{LF} C_{eq}^{1/n}} \quad (17)$$

où C_{eq} est la concentration du soluté en équilibre avec la phase solide, (x/m) la quantité de soluté adsorbé à équilibre par unité de masse d'adsorbant, b la quantité maximale de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant (qui correspond à la formation d'une monocouche dans la surface), K_{LF} la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir-Freundlich et n une constante sans dimension. [30]

Connue aussi par l'équation de Sips [94]. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [95].

III.1.4.2.4. Modèle de Temkin

Temkin [96] suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement ne soit pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisent à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement,

Cette linéarité peut être due a ;

- ✓ La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- ✓ L'hétérogénéité de la surface

Le modèle d'isotherme de Temkin est généralement appliqué sous la forme suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b} \ln(K_T C_e) \dots \dots \dots (18)$$

$$q_e = B \ln K_T + B \ln C_e \dots \dots \dots (19)$$

Avec $B = (RT/b)$ (J/mol), la constante de Temkin relative à la chaleur de sorption et K_T (Lg^{-1}), la constante d'équilibre d'adsorption correspondant à l'énergie de liaison maximale, q_e ($mg\ g^{-1}$) et C_e ($mg\ L^{-1}$) sont respectivement la quantité adsorbée à l'équilibre et la concentration d'équilibre. En outre, T est la température absolue en K et R la constante des gaz parfaits : $8.314\ J.mol^{-1}.K^{-1}$.

IV. Procédures Expérimentales

Dans cette étude nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en l'occurrence la sciure de bois en vue de l'élimination de certains polluants organiques. Nous nous sommes intéressés au Phénol, le 4-chlorophénol et le Pentachlorophénol. Les propriétés d'adsorption de la sciure de bois ont été d'abord vérifiées à l'état brut activée chimiquement avec l'acide phosphorique de concentration de 20% afin d'améliorer son pouvoir d'adsorption.



Figure IV.1: Sciure de bois

IV.1. Préparation de l'adsorbant

IV.1.1. Broyage et tamisage

La sciure de bois a été lavée avec de l'eau distillée et séchée à 60°C pendant une nuit, elle est broyée dans un broyeur pendant un temps suffisant afin de réduire ses dimensions. Les particules dont le diamètre passant à travers un tamis de maille égale à 0.071 mm ont été sélectionnées.

IV.1.2. Activation chimique par l'acide phosphorique

La préparation des matériaux consiste en une activation chimique par un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20%. Les matériaux sont imprégnés pendant 1 heure 30 minutes à une température de 170 °C. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, le matériau est pyrolysé à 600°C pendant 3 heures puis lavé avec l'acide chlorhydrique (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. Ainsi le

charbon activé chimiquement est prêt de l'emploi. Le procédé de préparation du support adsorbant est décrit par le schéma suivant :

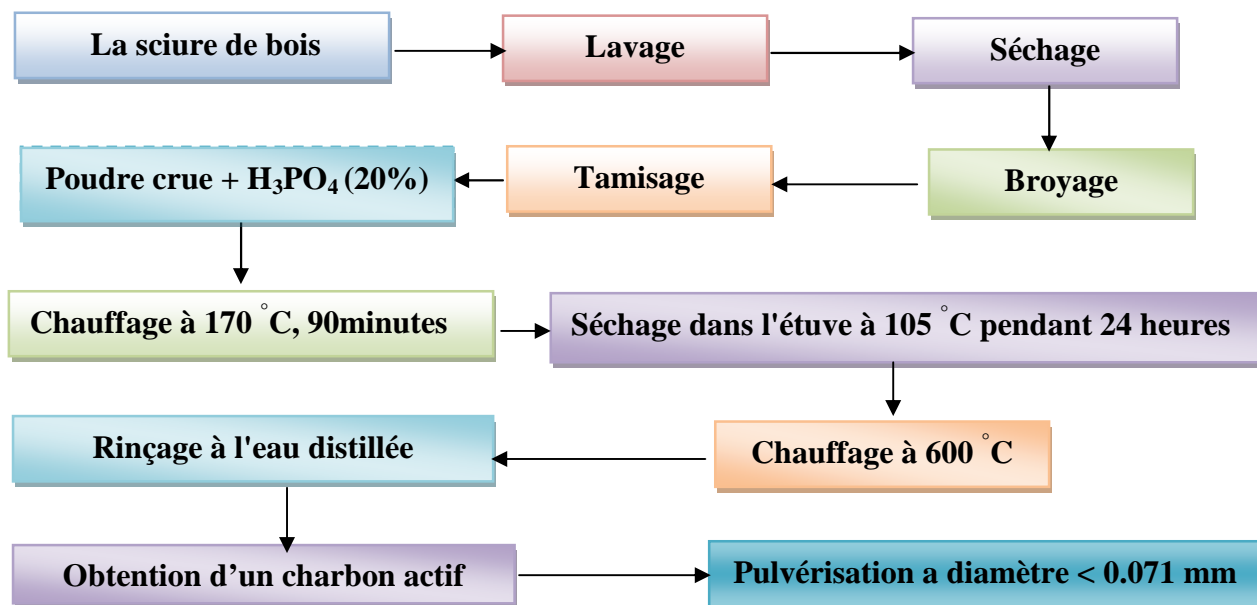


Figure IV.2 : Schéma du protocole expérimental de l'activation chimique

L'oxydation des charbons activés en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon. Dans notre cas l'oxydation a lieu avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme décrit par divers auteurs [97, 98].

Ensuite une étude a été faite en fonction des concentrations. Des échantillons d'environ 40g de charbon à base de la sciure de bois sont imprégnés dans 100 ml de l'acide phosphorique à différentes concentrations (40%, 60%, 70% et 85%) séparément puis chauffé à 170°C pendant une heure et 30 minutes. Le matériau a été préparé selon le même protocole expérimental décrit précédemment. Les charbons actifs préparés en premier lieu sont caractérisés par l'indice d'iode qui une indication de la microporosité et l'indice du bleu de méthylène indiquant la mésoporosité. En s'appuyant sur ces résultats, nous pouvant identifier les meilleurs charbons actifs sur lesquels on réalise une caractérisation plus poussée par B.E.T afin de déterminer la surface spécifique et une étude à l'infra rouge pour identifier les nouveaux groupements fonctionnels qui apparaissent enrichissant ainsi la structure de la surface des charbons préparés au laboratoire.

IV.2. Description des différentes techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont : étude de la teneur en cendre et le taux d'activation, la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour la détermination de la surface spécifique, MEB pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et

la composition chimique du matériau, la détermination de l'indice d'iode, et de l'indice du bleu de méthylène et finalement la détermination des groupements fonctionnels de surface par la méthode de l'infrarouge et celle du pHZpc.

IV.2.1. Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)

La teneur en cendres est le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Le contenu en cendres est déterminé selon la norme ASTM D2866-70 [99]: On chauffe un creuset vide pendant une heure à une température de 650 °C; puis on pèse le creuset après un passage au dessiccateur pour un refroidissement et enfin on note son poids. Ensuite on pèse 0,1g du charbon. On introduit le tout dans le four à 650°C pendant trois heures; on les pèse puis les remettre au four pendant une heure. On répète plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que la masse soit constante. Le burn-off est représenté en pourcentage (%) massique est déterminé selon l'équation :

$$\text{Burn - Off (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (20)$$

Avec :

m_0 : masse initiale et m_f : masse finale de l'échantillon exprimées en (g).

IV.2.2. Méthode BET

La méthode BET nécessite un prétraitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 °C et 300 °C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type *micrometrics ASAP 2010*. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbat est prise en compte. L'isotherme d'adsorption de l'azote (à -195 °C) permet d'accéder à la surface spécifique S_{BET}^2 (m²/g) des matériaux étudiés.

La surface spécifique peut être directement calculée à partir de l'isotherme de BET linéarisée dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0,05 et 0,3.

La méthode standard pour mesurer la surface spécifique d'un adsorbant est basée sur l'adsorption physique d'un gaz sur la surface d'un solide. L'azote est le plus souvent utilisé pour mesurer la surface spécifique, mais si cette surface est trop petite l'argon ou le krypton peuvent être utilisés pour donner une mesure sensible grâce à leurs faibles pressions de

vapeur saturantes à la température de l'azote liquide. Souvent une quantité d'azote adsorbée à l'équilibre à son point normal d'ébullition (-195,8°C) est mesurée sur un intervalle de pression sous une atmosphère. Dans ces conditions, plusieurs couches de molécules peuvent être adsorbées les unes sur les autres sur la surface du solide.

L'utilisation des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption et l'équation de Brunauer-Emmett-Teller. (BET) sont exploitées pour déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'échantillon. La quantité adsorbée correspondant à une couche monomoléculaire lorsque le recouvrement est total permet de déterminer la surface spécifique (m^2/g).

IV.2.3. Détermination de la surface accessible au Bleu de Méthylène

Le Bleu de Méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse 0,1 g de charbon actif étudié est agité avec 25 mL de solution de Bleu de Méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On détermine la surface disponible au Bleu de Méthylène par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b N S}{M_m} \quad (21)$$

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g).

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).

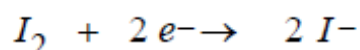
M_m : masse molaire du bleu de méthylène hydraté (319,86 g/mol).

IV.2.4. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

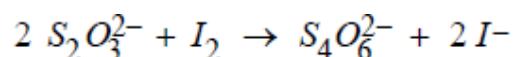
La préparation des échantillons a été réalisée par séchage (chauffage à 80 °C) des matériaux suivi d'une métallisation (dépôt de couches métalliques) dans un pulvérisateur. Les micrographes ont été obtenus au laboratoire AIME, université de Montpellier II, (France).

IV.2.5. Indice d'iode

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 a été déterminé par iodométrie. Il donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une petite molécule, cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1 N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100 mL d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore. Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles.

Ainsi 100 mL d'eau contenant 0,05 – 0,1 g d'iodure de potassium et quelques mL de solution d'amidon à 1 % prend une coloration bleue distincte par l'addition d'une goutte de solution d'iode 0,1 normale. Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalence car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction.

IV.2.5.1. Réactifs

- Solution d'iode (0,1 N),
- Solution thiosulfate de sodium penta hydraté (0,1N),
- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante,
- Acide chlorhydrique (5 % v/v),
- Solution bichromate de potassium (0,1 N),
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N).

IV.2.5.2. Mode opératoire

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous: Peser avec précision 0,2 gramme de charbon en poudre et l'introduire dans un erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon soit mouillé. Ensuite, placer l'erlenmeyer sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Laisser refroidir à la température ambiante et ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente secondes. Filtrer à travers le papier Whatman N° 2. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL pour transférer dans un autre erlenmeyer de 250 mL puis titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126,93) / m \quad (22)$$

Où m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée

Calcul de l'indice d'iode dans le cas où la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0,02 N :

• Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :

• $R = V_2 \times 0,001$ où V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017 M, la procédure doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M, calculer le facteur de correction D.

$$D = \left[\frac{0,01}{R} \right]^{0,165} \quad (23)$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92)] D}{m} \quad (24)$$

Où m est la masse de l'échantillon en (g).

IV.2.6. Indice du Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact avec le charbon actif de 30 minutes. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé [100,101].

IV.2.6.1. Procédure

1. Le charbon actif granulé doit être broyé jusqu'à ce qu'au moins 95% passent à travers un tamis 325 (50 μ m) d'écran. Les charbons en poudre peuvent également subir un broyage pour répondre à cette exigence de taille.

2. Régler la longueur d'onde du spectrophotomètre à 620 nm, et en utilisant une cellule de 10 mm pour lire des mesures et enregistrer les absorbances.

3. tracer la courbe d'étalonnage de la concentration du bleu de méthylène par rapport à l'absorbance et calculer la pente de la droite de régression.

4. Peser un poids de 0,100 g de l'échantillon séché et l'introduit dans un bécher de 100 ml.

5. Ajouter 25 mL de solution de bleu méthylène de concentration 1200 mg / L et mélanger avec un agitateur mécanique pendant 30 minutes.

6. Filtrer le mélange à travers le filtre Wattman 44 ou du papier filtre No 3 et jeter d'abord les premières 5 ml du filtrat.

7. Mesurer l'absorbance du filtrat à 620 nm (ce qui donne R, la concentration résiduelle de bleu de méthylène à partir de la courbe d'étalonnage).

V.2.6. 2. Calcul

$$\text{L'adsorption au bleu de méthylène (mg/g) de charbon} = \left[300 - \frac{R}{4} \right] \quad (25)$$

R : Concentration résiduelle du Bleu de Méthylène (mg L⁻¹).

IV.2.7. Analyse FTIR

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre à transformée de Fourier de type (*Spectrometer PerkinElmer*). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde 4000-400 cm⁻¹, avec une accumulation de η passages du faisceau infrarouge sur l'échantillon à analyser. La valeur de η

est changée de telle manière que le spectre n'évolue plus. La valeur choisie de η est de 100 dans le spectromètre *Perkin Elmer*. La résolution des spectromètres est de 2 cm^{-1} .

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ entre 1 et $1000 \mu\text{m}$, soit un nombre d'ondes $\nu = (1/\lambda)$ compris entre 1 et 10^3 m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre $2,5$ et $25 \mu\text{m}$ soit ν compris entre $0,04$ et $0,4 \text{ cm}^{-1}$). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

IV.2.7.1. Protocole expérimental

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 3 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur. Dans le cas des pastilles d'échantillon auto-supporté, 2 mg d'échantillon de charbon actif sont comprimés sous une pression uniaxiale de 0,2 GPa. La pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille.

IV.2.8. pH de Point de Charge Zero (pH_{PCZ})

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes, ce qui est le cas avec les charbons actifs.

IV.2.8.1. Protocole expérimental

50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ est le pH_{PCZ} du charbon.

IV.3. Choix des molécules étudiées

Notre choix s'est porté sur trois polluants organiques qui sont le Phénol, le Parachlorophénol et le Pentachlorophénol d'une part, par leur caractère nocif pour l'environnement et, d'autre part, par la facilité de leur dosage dans l'eau. Ils possèdent de plus, des groupements chimiques variés.

IV.3.1. Les composés phénoliques

Les chlorophénols sont introduits dans l'environnement par les activités humaines. En raison de leurs propriétés antimicrobiennes à large spectre, les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectants. Ils sont en outre utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides. Les chlorophénols peuvent aussi être générés comme sous-produits résultant de l'incinération des déchets, du blanchiment des pâtes à papiers ou lors de la désinfection avec le chlore des eaux destinées à la consommation humaine. A cause de leurs origines multiples, les chlorophénols peuvent se trouver dans les eaux souterraines, les eaux usées et les sols, et souvent dans la chaîne trophique avec des degrés de pollution bas.

Le nombre et la position des atomes de chlore à une influence sur la toxicité des chlorophénols. Ceux possédant des atomes de chlore en position 2 par rapport au groupe OH du phénol sont relativement peu toxiques (certainement à cause de l'encombrement stérique que cause l'atome de chlore au groupe hydroxyle) et très peu stables par rapport aux isomères substitués en position 3. Plus il y a d'atomes de chlore sur le phénol, plus le chlorophénol correspondant est toxique (à condition qu'il soit soluble).

La toxicité dépend aussi du pH : en milieu acide, les chlorophénols sont sous forme moléculaire plus toxiques et entraînent ainsi la destruction des membranes biologiques.

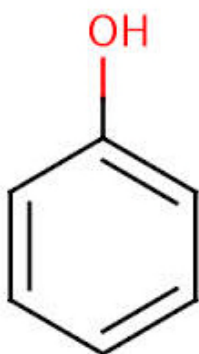
En milieu neutre ou basique, ils sont peu toxiques à cause de la prédominance de la forme ionique. Une fois introduits dans l'environnement, les chlorophénols se retrouvent en grande partie dans les eaux ; seule une petite quantité se retrouve dans l'air où elle est oxydée par le rayonnement solaire. Les chlorophénols s'adsorbent fortement dans les sols acides et riches en matières organiques. Dans les eaux de surface, ils s'incorporent aux sédiments par adsorption.

Ils peuvent ainsi persister pendant plusieurs années. Par l'action de certains micro-organismes présents dans ces milieux, ils se retrouvent dans l'environnement.

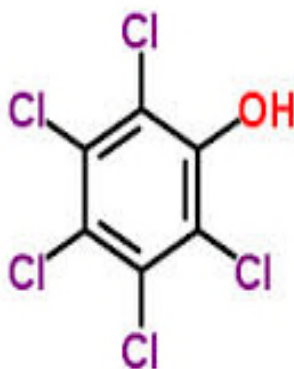
Aux concentrations voisines de 0,1µg/L, les chlorophénols engendrent un goût et une odeur désagréables dans les eaux destinées à la consommation humaine. Leur concentration limite dans ces eaux est fixée à 10 µg/L. Nous avons étudié l'adsorption de trois molécules de composé phénolique: Phénol, Pentachlorophénol et 4-chlorophénol.

Tableau IV. 1: Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques étudiées.

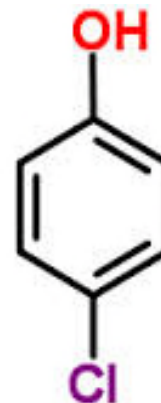
Composés phénoliques	Phénol	Parachlorophénol	Pentachlorophénol
Formule chimique	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ OCl	C ₆ HOCl ₅
Masse moléculaire (g /mol)	94,11	128,56	266,34
Solubilité dans l'eau (g /L)	77,5	27,1	0,018
Point d'ébullition (°C)	182	220	309
Point de fusion (°C)	41	43,5	191
pKa	9,89	9,41	4.75
λ_{\max} (nm)	275	280	320



Phénol



Pentachlorophénol



Parachlorophénol

IV.4. Dosage par spectrophotométrie

La spectrophotométrie UV/Visible est basée sur l'interaction des radiations lumineuses et de la matière dans le domaine du proche ultraviolet (UV) au très proche infrarouge (IR), soit entre 180 et 1100 nm.

Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert.

L'absorption a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus importante. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

IV.4.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

IV.4.1.1. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur l de solution d'un corps adsorbant. Soit I_0 la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et I la puissance rayonnante à la sortie, C la concentration du corps absorbant et ℓ l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(I/I_0) = k C \ell \quad (26)$$

Avec :

T : facteur de transmission ou transmittance.

A : absorbance ou densité optique.

C : concentration massique du composé dosé.

I, I_0 : intensité des faisceaux émergent et incident.

k : coefficient spécifique d'absorbance.

ℓ : épaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient k est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre $A = 0$ et $A = 1,2$. Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation $R^2 = 0,99$ au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini (0-1,2), les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant.

IV.5. Etalonnage des solutions

Pour tous les produits étudiés (Phénol, 4-chlorophénol et Pentachlorophénol), nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un

spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudié en fonction de la concentration (C).

Les résultats de l'absorbance avec les représentations graphiques de toutes les substances étudiés sont mentionnés dans l'Annexe.

IV.7. Application à l'adsorption

Les paramètres d'adsorption des charbons actifs étudiés ont été déterminés en étudiant l'adsorption sur ces charbons des composés phénoliques en fonction du temps, de la dose de l'adsorbant, et du pH [102, 103].

IV.7.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption de ces substances sur charbon actif en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Cette étude a été menée de manière à déterminer le taux d'élimination de Phénol, de Parachlorophénol et de Pentachlorophénol depuis leur mise en contact jusqu'à 300 min d'agitation. Dans le but de déterminer les temps d'équilibre d'adsorption, des volumes de 25 mL prélevés des solutions concernées de concentrations connues. Les solutions de ces composés ont été successivement mises en contact avec 0,1 g de chacun des adsorbants utilisés. Les solutions ont été analysées au bout de 30 min jusqu'à 300 min.

IV.7.2. Etude la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 et 0,6 g des charbons actifs étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

IV.7.3. Etude de l'effet du pH

Le pH de la solution et de l'adsorbant joue un grand rôle dans l'adsorption. Cette dernière peut être particulièrement défavorisée aux pH basiques. Beaucoup d'études [104,

105] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Le pH de la solution et de l'adsorbant joue un grand rôle dans l'adsorption. Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du Phénol, du Parachlorophénol et du Pentachlorophénol sur le charbon actif de la sciure de bois et le charbon actif commercial de Merck est effectuée entre 2 et 12. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés.

IV.7.4. Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption.

La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \quad (27)$$

Où C_0 : concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L).

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbat (L).

Dans cette partie, on étudie les isothermes d'adsorption d'une substance organique sur les trois charbons actifs proposés. Dans une série de béchers, on introduit successivement une

masse optimale (g) de charbon actif qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Puis le filtrat est analysé et la quantité q_e calculée selon l'équation citée ci-dessus.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0,90. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par le charbon actif que nous avons préparé.

IV.7.5. Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des substances organiques étudiées sur les charbons actifs à base de la sciure de bois ainsi que sur le charbon actif de Merck ont été déterminées.

IV.7.5.1. Protocole expérimental

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des substances organiques, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes. Un volume de 25 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, et 480 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

IV.7.6. Influence de la température

Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption des composés phénoliques. L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption des phénols nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) en combinant la relation thermodynamique de Gibbs $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ et l'équation de Vant'Hoff :

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique.

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [106-109]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les charbons actifs à base de la sciure de bois ainsi que le charbon actif Merck, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue de chaque composés phénoliques auxquelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant activé donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

V. Résultats et discussions

Cette partie sera divisée en trois sections :

- Une étude préliminaire concernant l'activation chimique à 20 % de H_3PO_4 .
- Des activations à différentes concentrations d' H_3PO_4 suivie d'une variation du temps d'imprégnation et la température de la pyrolyse.
- Une application pour l'élimination des trois composés phénoliques.

Première Partie

L'activation chimique est souvent utilisée pour préparer des charbons actifs à partir de déchets de la biomasse [110-123], de la lignine [124] ou du bois [125]. Les agents activant utilisés sont principalement H_3PO_4 , $ZnCl_2$, KOH , etc.... Parmi ces agents activant, H_3PO_4 offre plusieurs avantages [124, 126, 127] : 1- C'est un agent non polluant (comparé à $ZnCl_2$), 2-L'élimination est possible par lixiviation dans l'eau, et 3- Le recyclage de cet agent est possible après lavage à l'eau. De plus, l'utilisation d'acide phosphorique donne la possibilité de développer des charbons microporeux et/ou mésoporeux dont la surface spécifique est dépendante de la température d'activation.

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbons actifs à partir de déchets de la sciure de bois afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour l'élimination des effluents industriels.

Les matériaux adsorbants préparés ont été caractérisés du point de vue de leur physicochimie de surface et comparés à un charbon actif commercial. Les matériaux adsorbants (à savoir le charbon commercial et ceux issus de la sciure de bois) ont été caractérisés chimiquement en effectuant une analyse élémentaire ainsi que par des observations au microscope à balayage électronique pour apprécier la morphologie extérieure des grains. De plus, la caractérisation de la charge de surface du matériau adsorbant a été faite par des essais de détermination des pH des charbons. L'utilisation de l'IR a permis d'identifier certaines fonctions de surface. Nous nous sommes également intéressés à la texture du matériau étudiée par adsorption de l'azote à 77 K. L'utilisation de l'équation BET

et du t-plot ont permis de déterminer le volume microporeux, l'aire microporeuse, et la surface externe. L'utilisation des méthodes BJH et DFT ont permis de déterminer la distribution de la taille des pores. L'adsorption du bleu de méthylène a été utilisée pour évaluer le volume mésoporeux.

V.1. Etudes préliminaires

V.1.2. Caractérisation des adsorbants

Il est très important de caractériser les charbons actifs obtenus par les différents traitements avant leurs applications pour l'élimination de polluants.

V.1.2.1. Teneur en cendres et le taux d'activation (burn-off)

Habituellement, les matériaux avec des contenus de cendres inférieurs produisent des charbons très efficaces [128]. D'après différents auteurs, la présence de cendres dans le carbonisât aurait un effet catalytique sur la réaction de gazéification d'un charbon minéral [129, 130]. Notons que la teneur en cendres peut en partie influencer le rendement en charbon actif d'un précurseur, c'est-à-dire, plus la teneur en cendres est importante, plus le rendement en charbon actif est élevé [131].

Tableau V.1 : Taux de cendres et burn-off de la sciure de bois activée à 20% d' H_3PO_4 et le charbon actif de Merck.

Charbons	Masse initiale	Masse finale	Taux de cendre	Burn-off
à base de sciure de bois	0,1g	0,0065	6,5 %	46%
Merck	0,1g	0,008	8,02%	--

D'après les résultats obtenus, on remarque que la teneur en cendre du charbon de Merck est plus importante que celle du charbon à base de la sciure de bois, ce qui influence effectivement le rendement du taux d'activation comme il est indiqué sur le tableau V.1.

V.1.2.2. Identification du spectre

La spectroscopie infrarouge est également souvent utilisée pour caractériser les substrats. C'est une technique simple non destructive qui permet de mettre en évidence certaines fonctions comme les acides carboxyliques, les chaînes aliphatiques et les aromatiques.

Les spectres des différents échantillons obtenus sont montrés dans les figures suivantes (V.1 à V.3).

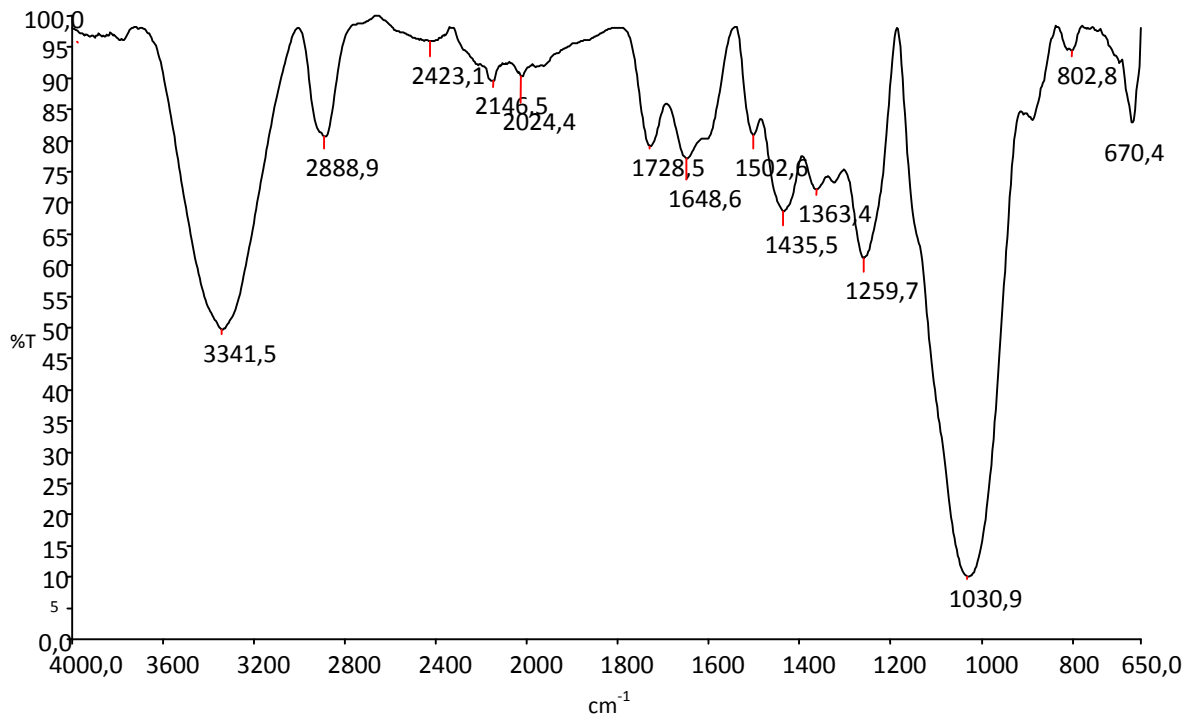


Figure V.1: Spectre infrarouge de la sciure de bois non traitée

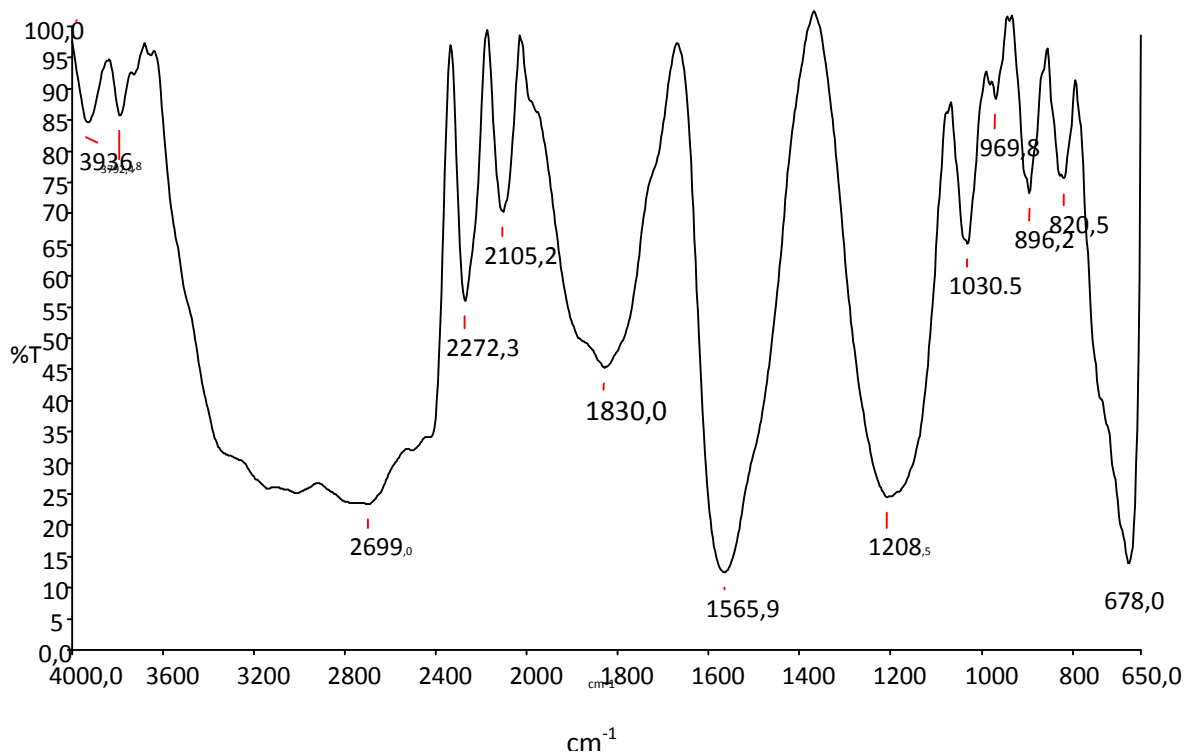


Figure V.2 : Spectre infrarouge de la sciure de bois activée par H₃PO₄ à 20 %

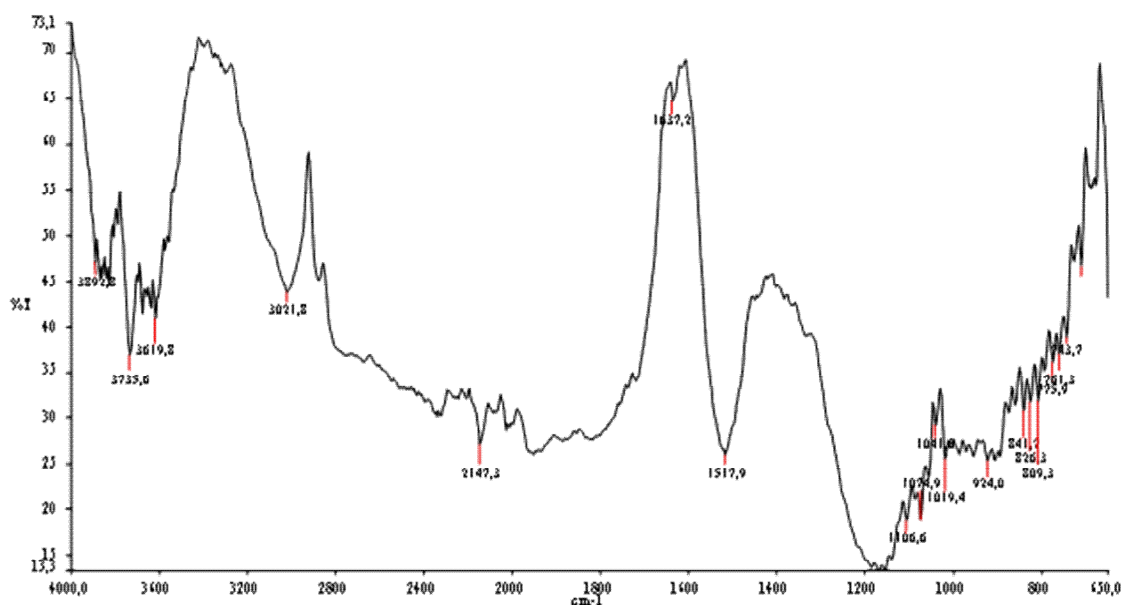


Figure V.3 : Spectre infrarouge du charbon actif commercial de Merck

L'analyse de ces spectres montre la présence de nombreux groupements fonctionnels à la surface des adsorbants préparés. Les pics observés les plus importants sont :

Pour la sciure de bois non traitée,

- A 670 cm^{-1} et $802,8\text{ cm}^{-1}$ suggèrent l'existence des groupes halogènes (C-X avec X=F, Cl, Br ou I),
- Un pic intense à $1030,5\text{ cm}^{-1}$ correspondant au vibration des alcools ou des phénols,
- Un pic à 1648 cm^{-1} correspondant aux vibrations de déformation dans le plan des liaisons N-H,
- Un autre pic à $1728,5\text{ cm}^{-1}$ correspondant une liaison de valence de C=O,
- Un pic à $2888,9\text{ cm}^{-1}$ correspondant à la liaison de valence C-H,
- Un pic à $3341,8\text{ cm}^{-1}$ indiquerait la présence de fonction alcool (liaison OH),

Pour la sciure de bois activée par l'acide phosphorique

- Dans le domaine $600\text{-}1050\text{ cm}^{-1}$, le pic dominant et assez net observé autour de 678 cm^{-1} , suggèrent la présence des groupes halogènes,
- Un pic très intense apparaît à 1208 cm^{-1} correspondant à la liaison C-C,
- Un pic très intense apparaît à 1565 cm^{-1} correspondant à la liaison C-N,
- La bande située à 1830 cm^{-1} indiquerait la présence la liaison C=O,
- Un pic très large à 2699 cm^{-1} correspondant à la liaison C-H,

Pour le charbon actif de Merck

- 3619,8, 3735,6 et 3892,8 cm^{-1} : ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols ;
- 3021,0 cm^{-1} : groupements -O-H, $-\text{NH}_3^+$;
- 2147,3 cm^{-1} : groupements $-\text{C}=\text{CH}$, $-\text{N}=\text{C}=\text{H}-$, et $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$;
- 1517,9 cm^{-1} : groupements amide de NH et $-\text{NH}_3^+$, C=N- cycles conjugués, et souffrés;
- 1106,6 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O, groupement amide I, éthers C-O-C et esters ;
- 1074,9 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O, groupements de toute classe, vibration d'élongation asymétrique de C-Cl, groupements esters C-O-C ainsi que C-O-C ;
- 1041,0 cm^{-1} : vibration d'élongation C-O (-C-OH) de groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques, groupements souffrés S=O ;
- 1019,4 cm^{-1} : groupements alcools C-OH primaire ou éventuellement tertiaires ;
- 809,3, 826,3 et 841,7 cm^{-1} : groupements alcènes, liaisons (C-H) aromatiques isolé, vibration d'élongation N=O de NO_3 , cycles benzéniques de deux atomes de H voisins (1,4- disubstitution et 1,3, 4-trisubstitution, vibration d'élongation asymétrique (C-Cl) à 809,3 et 826,3 cm^{-1} ;
- 743,7 cm^{-1} : groupements alcènes, cycle aromatique monosubstituée (cinq atomes de H voisins), cycles benzéniques 1,2-disubstitution. Vibration d'élongation asymétrique (C-Cl) ;

V.1.2.3. Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les charbons actifs préparés avec le charbon actif commercial, nous avons mesuré leurs indices d'iode qui sont regroupés dans le tableau V.2 et représentés sur la figure V.4

Tableau V.2 : Valeurs de l'indice d'iode de la sciure de bois activée chimiquement et le charbon actif commercial de Merck

Type de charbon	sciure de bois brut	Activation par H_3PO_4	Charbon actif de Merck
Indice d'iode (mg/g)	187,22	550,46	826

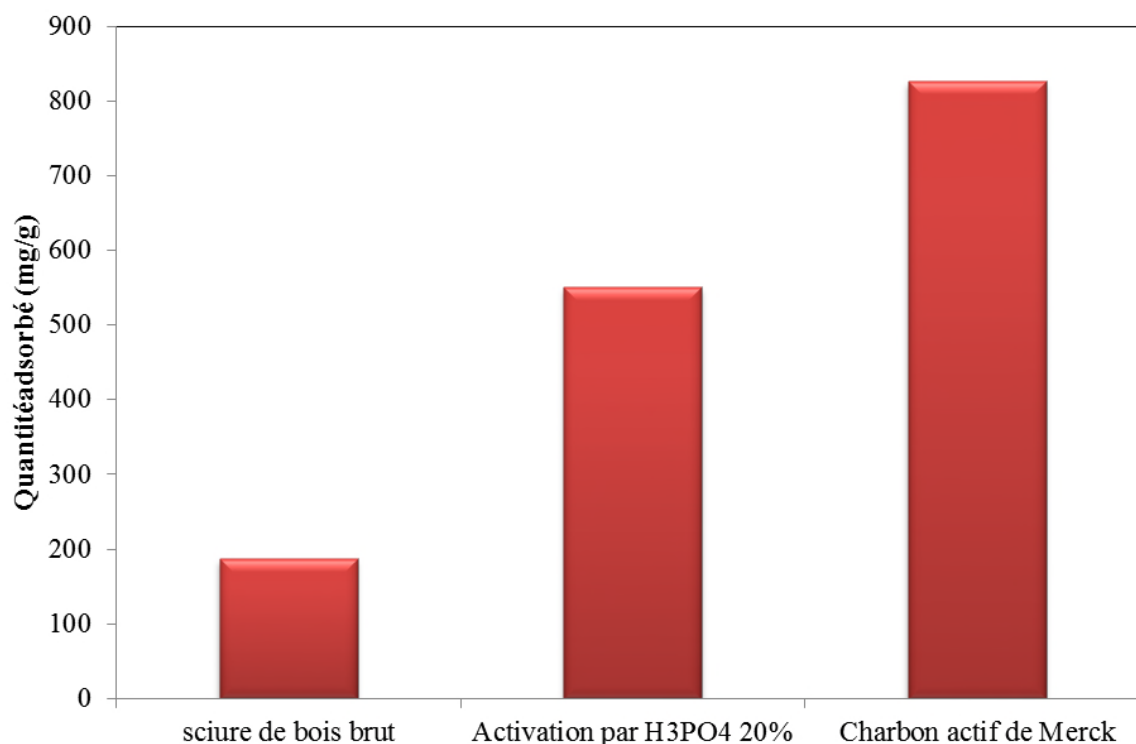


Figure V.4 : Valeurs de l'indice d'iode pour les adsorbants étudiés

Les résultats obtenus montrent bien que les charbons actifs préparés sont de capacités inférieures à 900 mg/g, tel qu'il a été montré sur l'histogramme (V.4) et donc on peut dire que leurs qualité poreuse est de type micro et mésopore.

I.1.2.4. Indice du Bleu de Méthylène

L'indice du Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon compay method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec le charbon actif. L'indice du Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par les charbons testés.

Tableau V.3 : Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène de la sciure de bois activée chimiquement et le charbon actif commercial de Merck

Type de charbon	Sciure de bois brut	Activation par H ₃ PO ₄	Charbon actif de Merck
Indice du Bleu de Méthylène (mg/g)	9,0	281,5	297,3

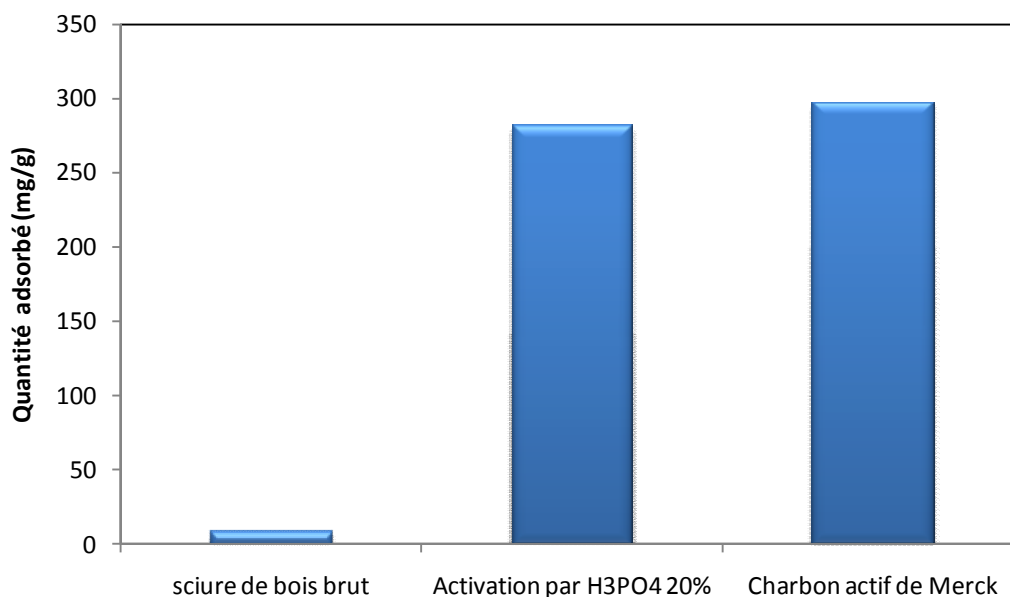


Figure V.5 : Valeurs de l'indice du Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés

La figure (V.5) représente la variation de l'indice de Bleu de Méthylène en fonction des adsorbants étudiés. Les résultats obtenus cités dans le tableau (V.3) indiquent que les charbons préparés et le charbon commercial ont une mésoprosité importante.

V.1.2.5. pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} .

Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau (V.4) et représentés graphiquement sur la figure (V.6).

Tableau V.4 : pH_{pcz} du charbon actif issu de la sciure de bois et le charbon actif de Merck

Adsorbants	pH_{pcz}
Charbon à base de sciure de bois	6
Merck	6,45

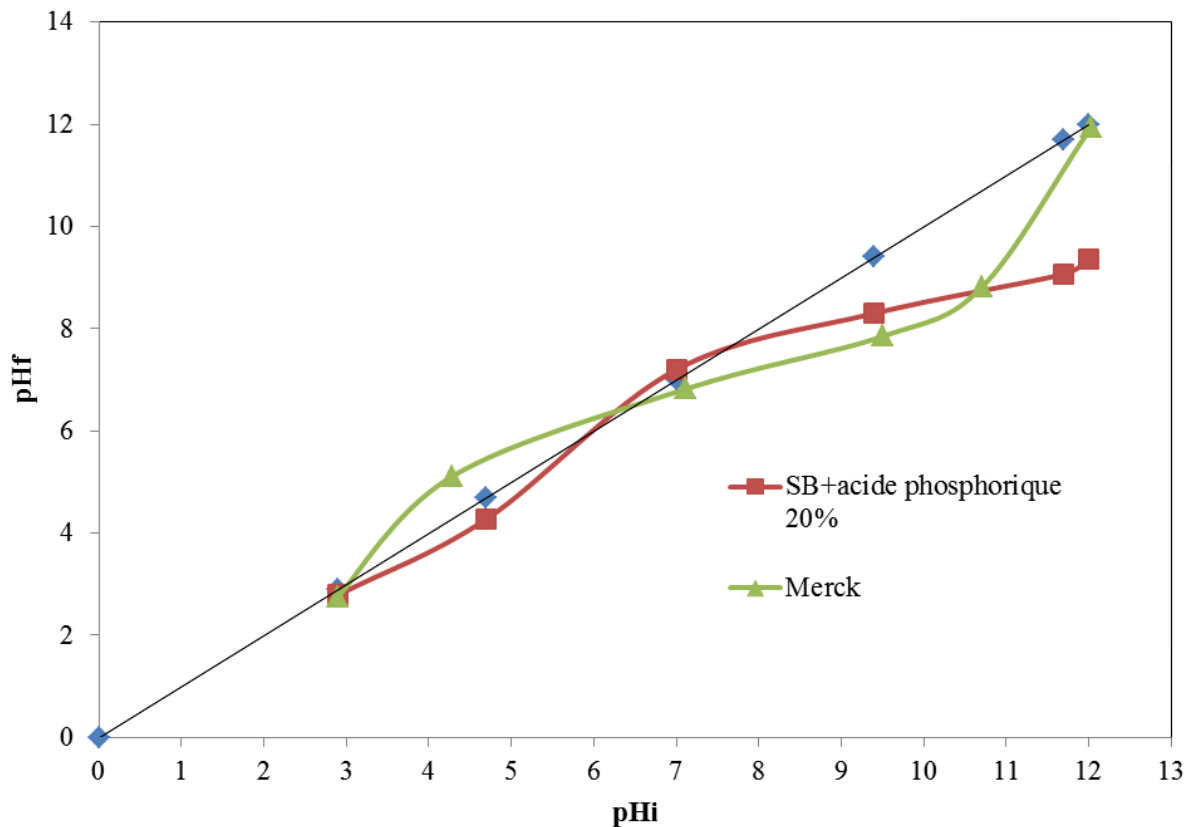


Figure V.6: Représentation du pH_{zpc} de charbons actifs de la sciure de bois et Merck

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut-être élucidée à travers la détermination du pH_{zpc} de l'adsorbant. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{pcz} ($pH < pH_{pcz}$), la surface du charbon étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH_{pcz} ($pH > pH_{pcz}$), la surface du charbon étant chargée négativement. Ces valeurs de pH_{pcz} obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Le pH_{PCZ} est de 6, au-delà de cette valeur de pH du charbon ($pH > pH_{PCZ}$) l'adsorption de substances chargées négativement (Phénol, Parachlorophénol et Pentachlorophénol) est défavorisée. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PCZ} ($pH < pH_{PCZ}$), la surface du charbon étant chargée positivement et la substance à éliminer étant chargée négativement, il y a attraction. Donc, une augmentation de la capacité d'adsorption en résulte.

V.2. Application à l'adsorption

V.2.1. Etalonnage de la solution

Les résultats de l'absorbance avec les représentations graphiques de toutes les substances étudiées sont mentionnés dans l'Annexe.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du phénol est : $A = 0,014 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,999$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

Pour le 4-chlorophénol, nous avons pris des solutions étalons de concentration bien déterminée. Celles-ci sont, par la suite, analysées à une longueur d'ondes 280 nm. La régression linéaire a donné pour le rouge Congo l'équation $A = 0,011 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$.

En ce qui concerne le pentachlorophénol, nous avons procédé aussi par dilution de la solution mère I (SMI) de concentration 1000 mg/L. Nous avons pris des concentrations à partir de 5 jusqu'à 50 mg/L. La régression linéaire a donné l'équation $A = 0,18 \times C$ avec un coefficient de régression $R^2 = 0,998$.

V.2.2. Effet du temps de contact

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide - solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface). Des études similaires ont été rapportées par [132,133].

Les figures de V.7 et V.8 montrent les résultats obtenus pour l'adsorption du Phénol, le 4-chlorophénol, et le Pentachlorophénol. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Pour chaque substance, un temps légèrement supérieur à celui obtenu et supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations, a été considéré.

Tableau V.5 : Détermination du temps d'équilibre pour l'adsorption des composés phénoliques par les différents adsorbants étudiés

	Le temps d'équilibre (min)		
	phénol	parachlorophénol	pentachlorophénol
Sciure de bois activée	120	180	120
Merck	120	120	240

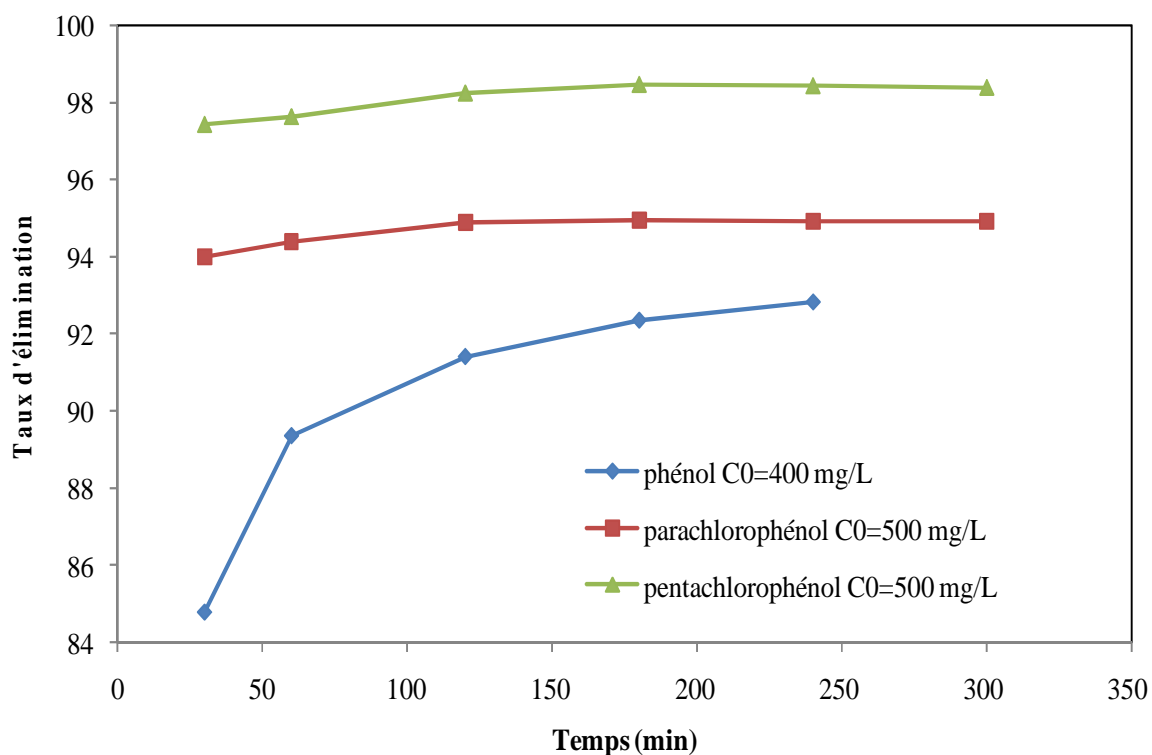


Figure V.7: Influence du temps sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

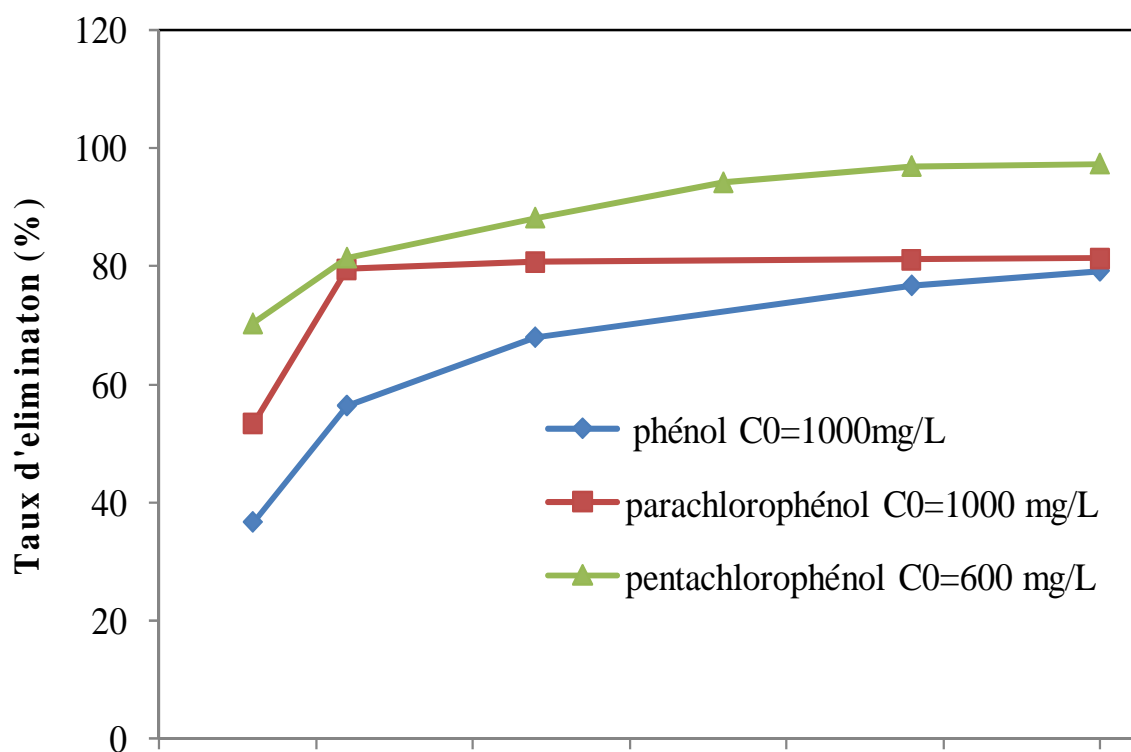


Figure V.8 : Influence du temps sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif Merck

V.2.3. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution à traiter.

L'adsorption des trois composés phénoliques choisis sur les deux systèmes étudiés avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 20 g/L ont été étudiés dans les mêmes conditions (température ambiante et vitesse d'agitation). Les figures V.9 et V.10 montrent que le taux d'élimination est différent pour tous les adsorbants, il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée. Les résultats détaillés sont regroupés dans le tableau (V.6) ci-dessous. Nous remarquons que pour les substances organiques utilisées, une dose de charbon actif préparé de 8 g/L a été trouvée étant donné qu'elle représente le taux d'adsorption le plus élevé, par contre une dose de 4 g/L pour le charbon actif commercial a été noté.

Tableau V.6 : Valeurs des doses pour l'adsorption des composés phénoliques par les deux charbons actifs étudiés.

	Dose de l'adsorbant (g/L)		
	Phénol	Parachlorophénol	Pentachlorophénol
Sciure de bois activée	8,0	8,0	8,0
Merck	4,0	4,0	8,0

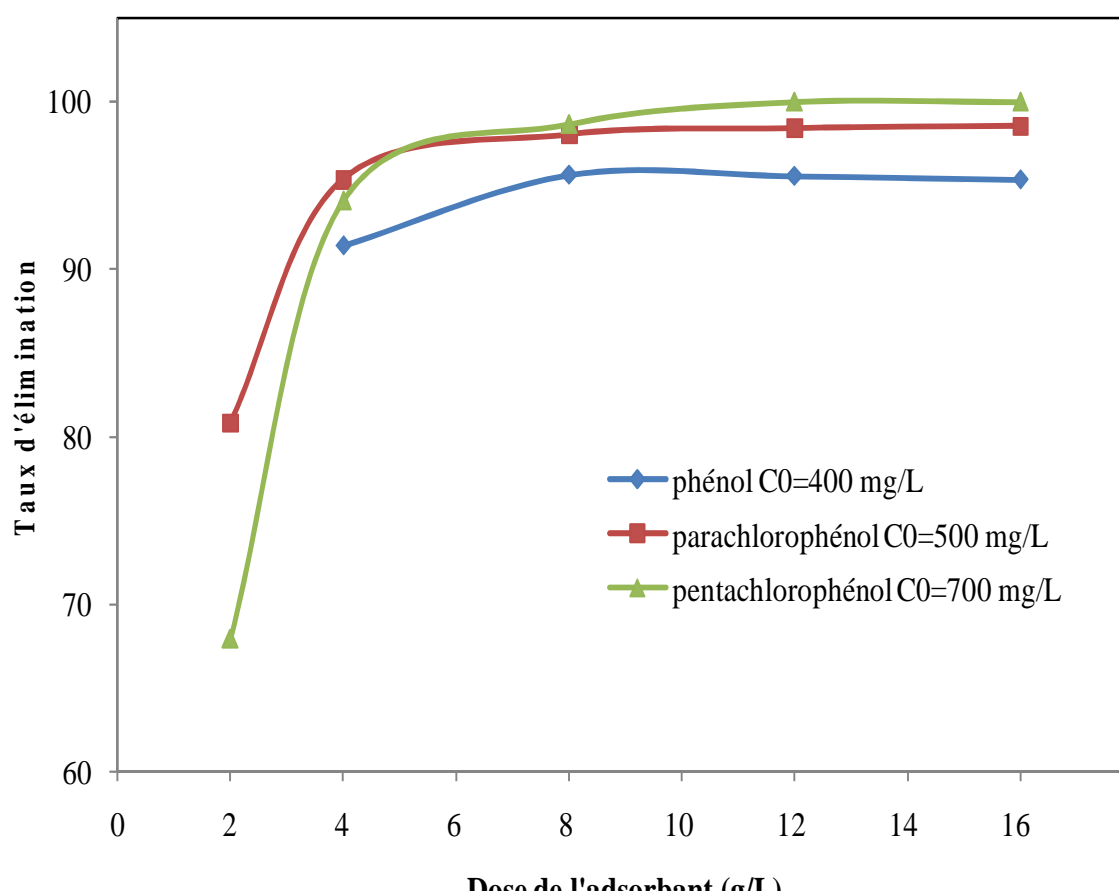


Figure V.9 : Effet de la dose sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

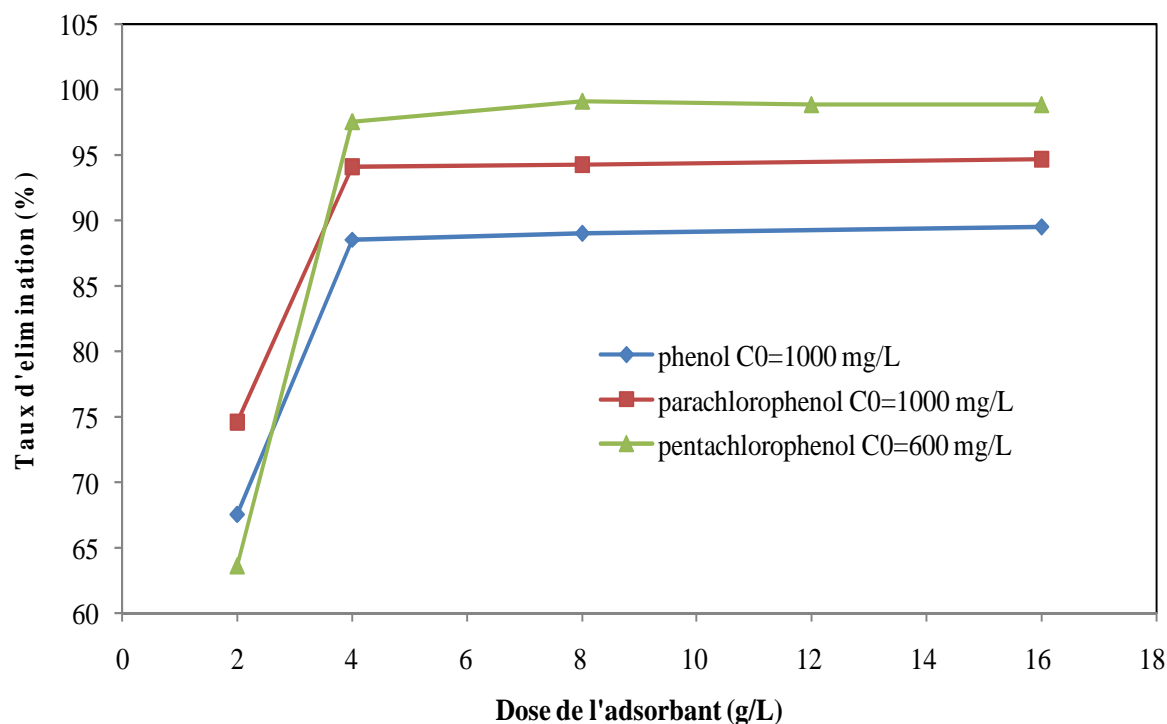


Figure V.10 : Effet de la dose sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif de Merck

V.2.4. Influence du pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus de l'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [134,135].

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du phénol, du parachlorophénol et du pentachlorophénol sur le charbon actif à base de sciure de bois et le charbon actif commercial de Merck est effectuée entre 2 et 12. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique dilués.

Tableau V.7: Valeurs optimales du pH pour l'adsorption des composés phénoliques par les deux charbons actifs étudiés.

	pH		
	Phénol	Parachlorophénol	Pentachlorophénol
Sciure de bois activée	6,5	6,5	6,5
Merck	6,5	6,5	6,5

Le pH a une influence notable sur le pourcentage d'élimination des composés phénoliques sur les deux adsorbants. Nous avons trouvé un pH 6,5 pour tous les systèmes étudiés. Selon la valeur du pH, le Phénol peut prendre deux formes: sa forme initiale non chargée et une forme anionique appelée phénolate. Pour les adsorbants étudiés, la nature des interactions et la capacité d'adsorption vont être modifiées en fonction de la valeur du pH. Snoeyink *et al* [136] ont montré que les quantités de phénol adsorbées diminuent si l'adsorption se fait à un pH supérieur au pKa (9,89). Pour un pH > pKa, le phénol prend la forme phénolate chargé négativement. La répulsion entre la couche de la surface du charbon actif et l'anion entraîne une diminution de l'adsorption. Dans ce cas, les interactions de type électrostatiques prennent une importance particulière [137, 138]. En milieu très acide, les protons s'adsorbent sur les sites carbonyles rivalisant ainsi avec le phénol [138, 139].

Concernant l'adsorption du 4-chlorophénol par les adsorbants étudiés, la valeur du pH initial de la solution pour laquelle l'adsorption est élevée est de 6,5 pour les deux systèmes étudiés. A l'instar du phénol on observe une diminution de l'adsorption pour des pH élevés, la solubilité jouant un rôle important dans l'adsorption du phénol et du 4-chlorophénol en fonction du pH. Quand on augmente le pH, la solubilité du phénol augmente. Le caractère moins acide du 4-chlorophénol est associé à un effet attracteur d'électrons en raison de la présence du chlore dans l'anneau aromatique. De même, les interactions avec la surface du charbon est due aux effets de dispersion c'est-à-dire interaction anneau-électron π , interaction donneur-accepteur d'électrons, et une attraction-répulsion électrostatique en présence d'ions [140].

Il a été montré, par ailleurs, que le pH influe considérablement sur la fixation des molécules organiques. Plus le pH est acide et plus l'adsorption est élevée. Globalement, pour un pH < pKa, les molécules existent sous forme neutre et l'adsorption est favorisée contrairement aux valeurs de pH élevés où l'adsorption est favorisée pour les espèces anioniques. Les molécules organiques portant plusieurs substituant non polaires ou bien encore des substituant à longues chaînes ont tendance à être bien adsorbées sur les matrices, du fait de l'augmentation de leurs poids moléculaires et par conséquent de la diminution de leur caractère hydrophile.

En ce qui concerne le PCP, au pH du milieu (pH = 6), il se trouve majoritairement sous forme anionique, ce qui implique une adsorption de la forme phénolate.

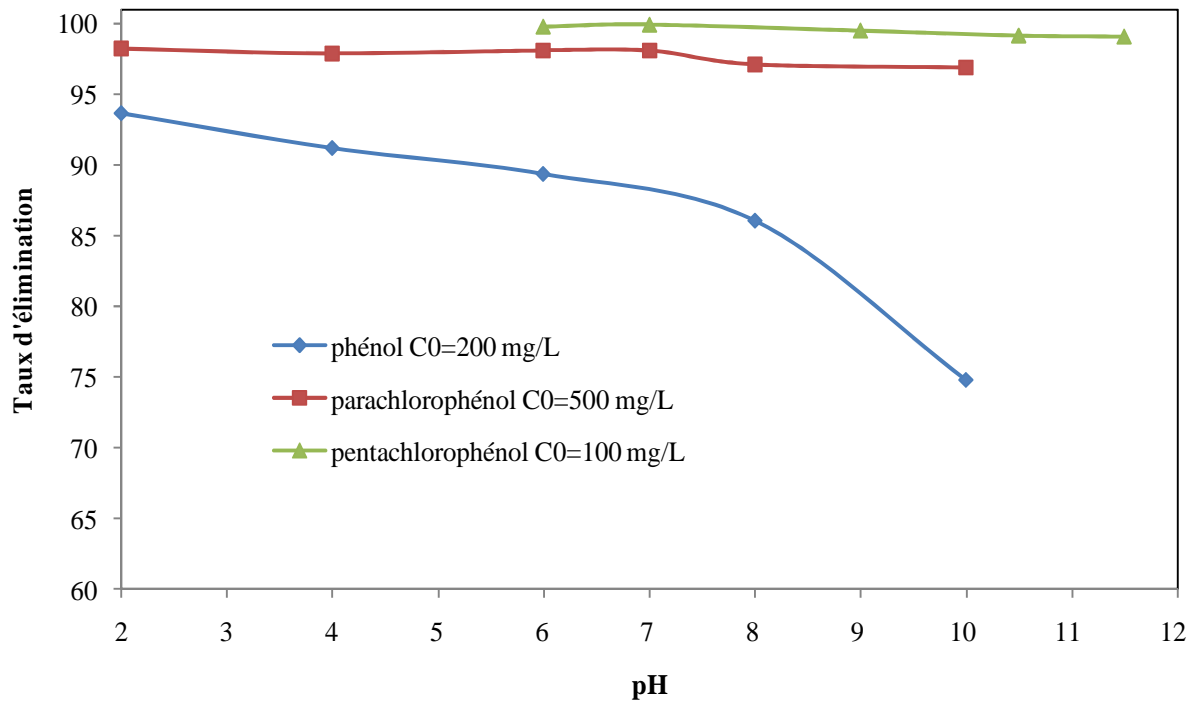


Figure V.11 : Effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

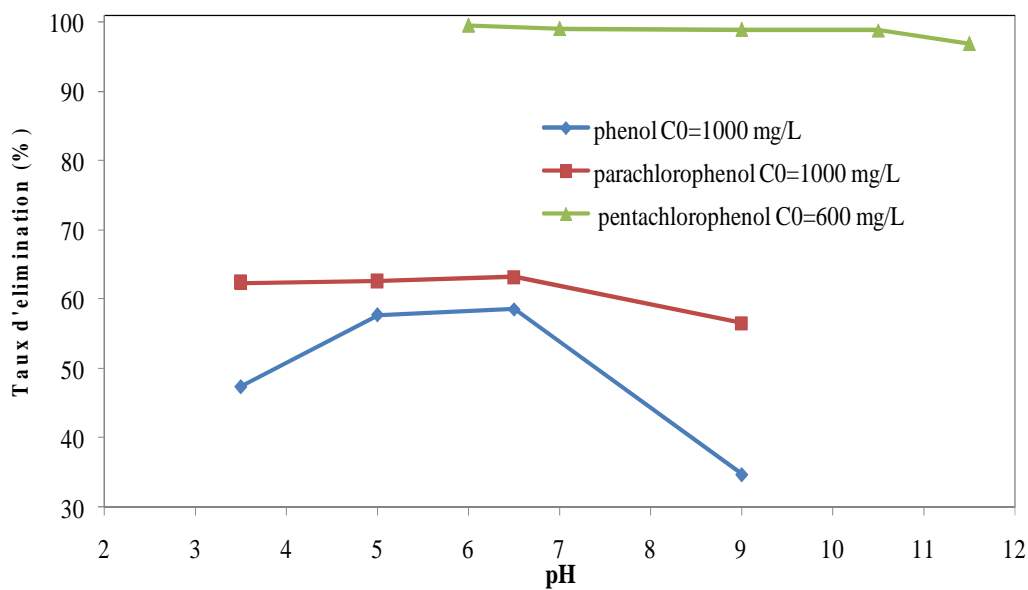


Figure V.12 : Effet du pH sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif de Merck

V.5.4. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [141-145]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

D'autres données sur les paramètres d'adsorption thermodynamique comme la variation de l'enthalpie ΔH° , de l'entropie ΔS° et de l'énergie libre ΔG° ; sont nécessaires pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide [145,146]. Les équations (8 et 9) sont utilisées pour estimer ces fonctions thermodynamiques.

Une valeur positive de ΔH° indique que le processus est endothermique pour tous les schémas expérimentaux. Une explication possible de l'endothermicité de la chaleur d'adsorption [147] vient du fait bien connu que les polluants organiques et les carbohydrates sont solvatés dans l'eau pour que les polluants organiques soient adsorbés, il faut qu'ils perdent de leur degrés de déshydratation et la déshydratation des colorants et la surface d'adsorption nécessitent de l'énergie et montre une forte probabilité pour que ce processus soit une chimisorption ; ($\Delta H^\circ > 50$ KJ/mole) et aussi que le processus est irréversible.

Une valeur de $\Delta H^\circ < 50$ kJ/mole indique que le processus est réversible et physique et donc associer aux liaisons physiques. Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La variation de ΔG° est un critère fondamental dans le processus d'adsorption puisque une variation négative de l'énergie libre ΔG° indique que le processus est rapide et spontané. Une augmentation de la valeur négative de ΔS° correspond à un degré plus élevé de désordre à l'interface solide/liquide; en plus une valeur ($\Delta S^\circ < 1$) démontre que le processus est hautement réversible [147].

Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau V.8 et représentés sur les figures V.13 et V.14

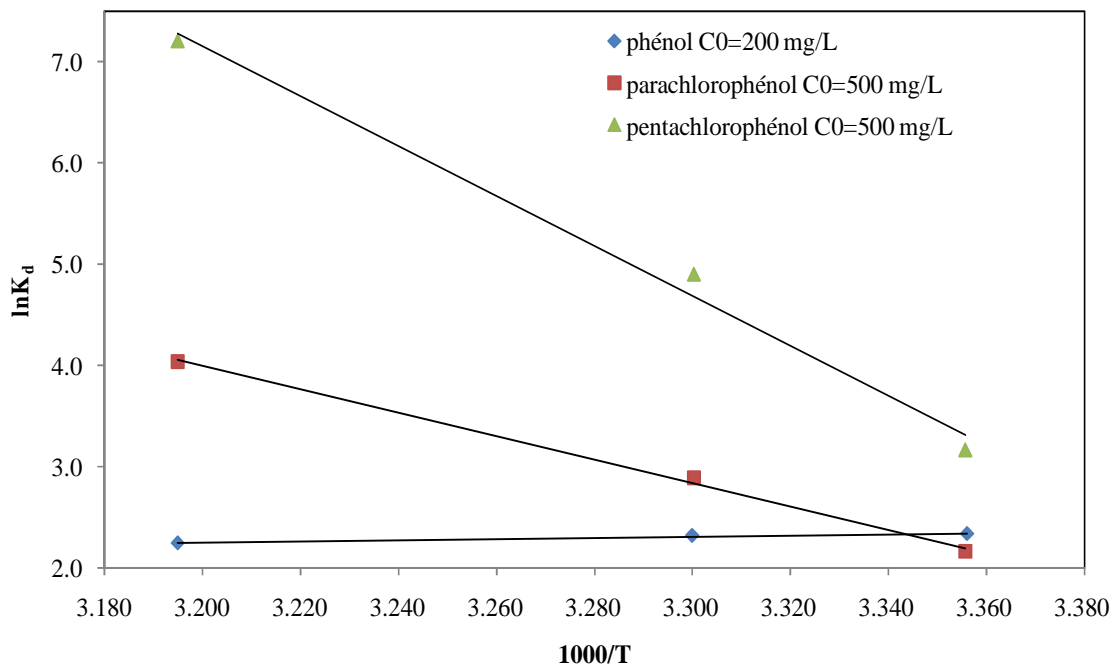


Figure V.13 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption des composés phénoliques par la sciure de bois activée chimiquement

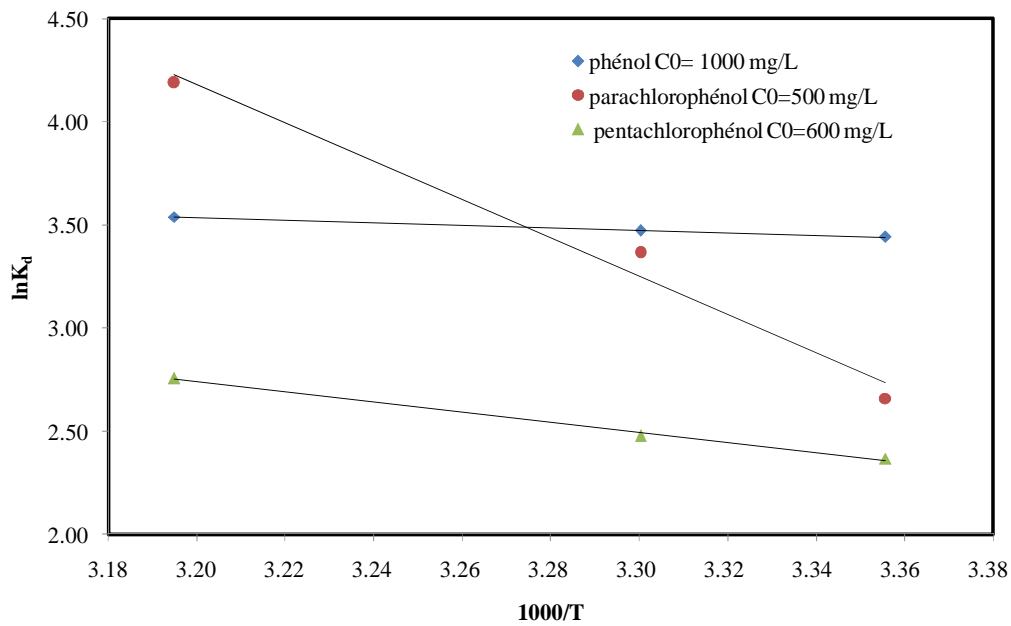


Figure V.14 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif Merck

Tableau V.8 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption des composés phénoliques à différente température

Type de charbon		ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K)
		T=298 K	T=303 K	T=313 K		
ACP à 20%	Phénol	- 5,78	- 5,83	- 5,84	- 4,83	0,003
	Parachlorophénol	- 5,35	- 7,27	- 10,51	96,19	0,34
	Pentachlorophénol	- 7,85	- 12,34	- 18,74	205,023	0,72
Charbon actif de Merck	Phénol	- 8,528	- 8,751	- 9,213	5,099	0,046
	Parachlorophénol	- 6,59	- 8,48	- 10,90	77,15	0,28
	Pentachlorophénol	- 5,867	- 6,245	- 7,175	20,3693	0,088

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ figure (V.13) et figure (V.14) montre que la variation est linéaire dans le cas des polluants proposés, Le calcul des paramètres thermodynamiques à partir des valeurs des pentes et des valeurs extrapolés tableau (V.8) fait ressortir que l'élimination des composés phénoliques est endothermique. Les valeurs négatives ΔG° indiquent que le processus d'élimination est spontané, de plus ΔG° décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température favorise l'élimination du polluant considéré. ΔS° peut être aussi utilisé pour décrire le désordre de l'interface solide-solution durant le processus d'élimination. Les valeurs positifs de ΔH° et ΔS° , suggèrent l'aspect aléatoire accru à l'interface solide-solution pendant des composés phénoliques.

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH positives, qui est un critère plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont endothermiques.

V.2.5. Isotherme d'adsorption des composés phénoliques

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir un coefficient de référence, indicateur, et caractéristique

du processus d'adsorption, qui est généralement comparé aux valeurs obtenues pour différents systèmes adsorbat/adsorbant.

L'isotherme exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) à partir desquelles on calcule la quantité adsorbé (Q_e) selon l'équation (27).

Les résultats de ces mesures sont reportés dans les tableaux V.50 et V.52 (annexe) et représentés graphiquement dans les figures V.15 à V.22. Ces figures représentent l'isotherme d'adsorption sur charbons actifs des trois des composés phénoliques en phase aqueuse obtenue expérimentalement et représentées par les trois modèles mathématiques en l'occurrence, le modèle de Langmuir, le modèle de Freundlich et le modèle de Temkin.

Les figures V.15 et V.19 nous montre que :

- Les capacités d'adsorption des composés phénoliques sur la sciure de bois et le charbon actif de Merck augmentent remarquablement avec l'augmentation de la concentration initiale.
- L'isotherme présente un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche. Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un charbon microporeux [148].
- La linéarité des droites de la figure V.16 et V.20 avec un coefficient de régression $R^2 > 0.99$ montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption b ainsi que la constante K pour les divers adsorbants étudiés.

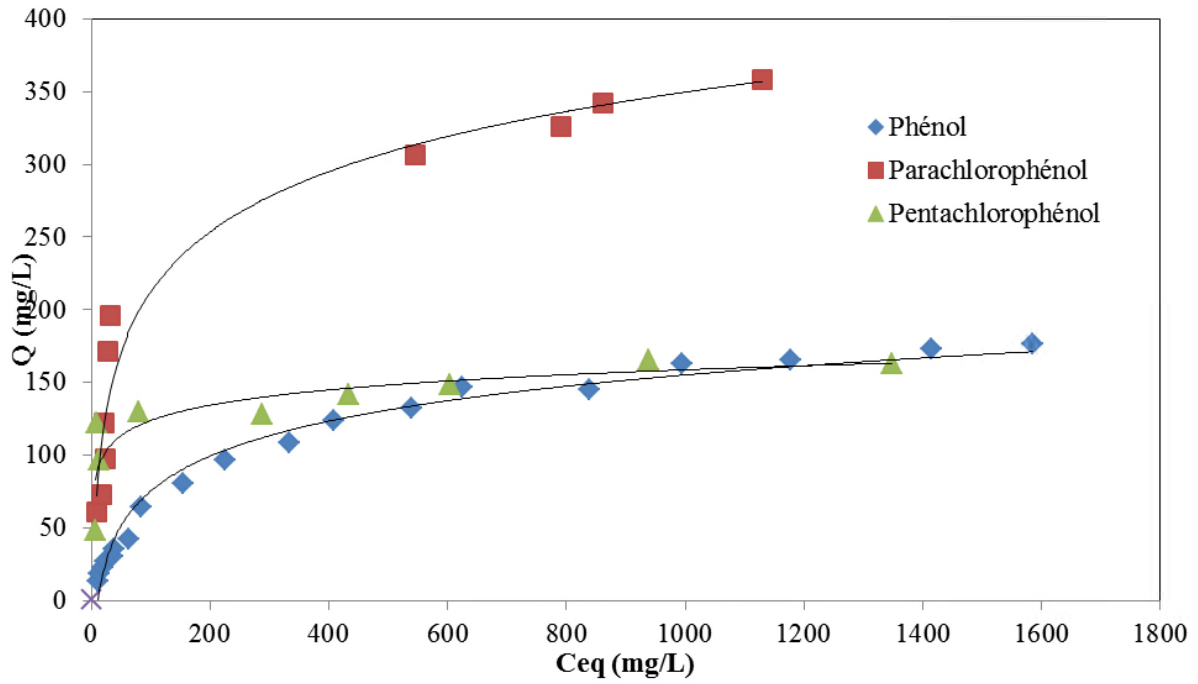


Figure V.15: Adsorption des composés phénoliques sur la sciure de bois activée chimiquement avec l'acide phosphorique à 20%

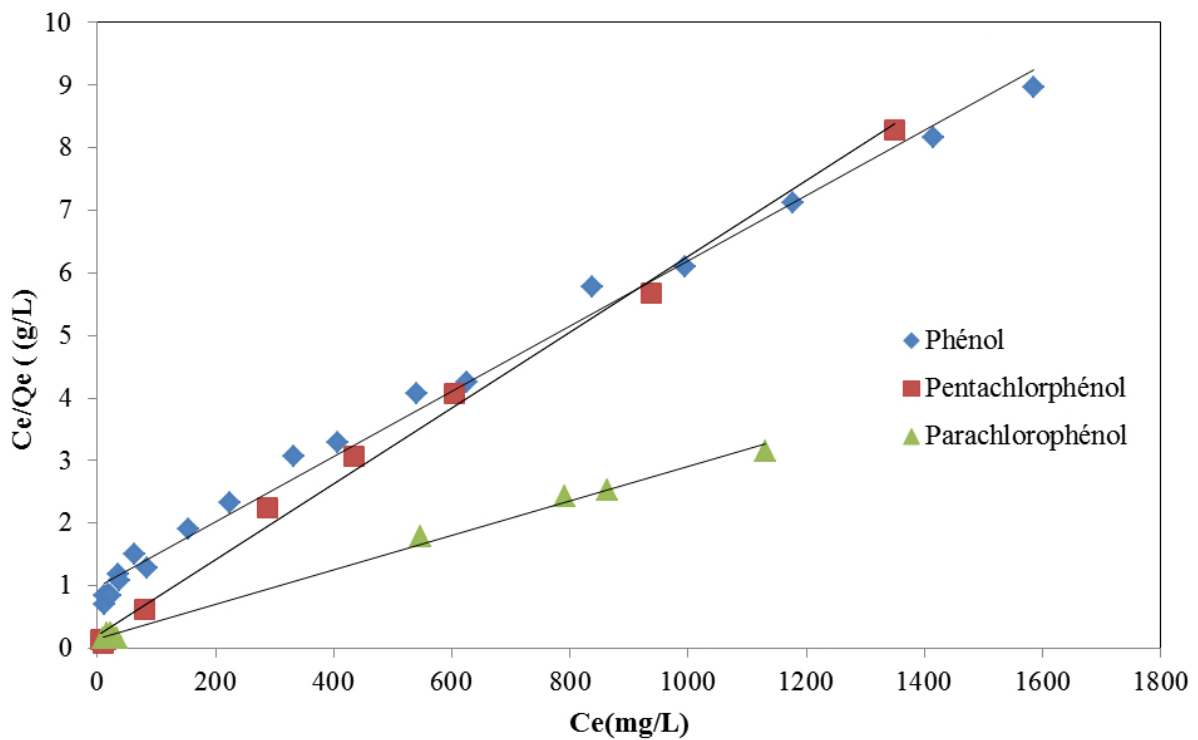


Figure V.16 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois à 20%

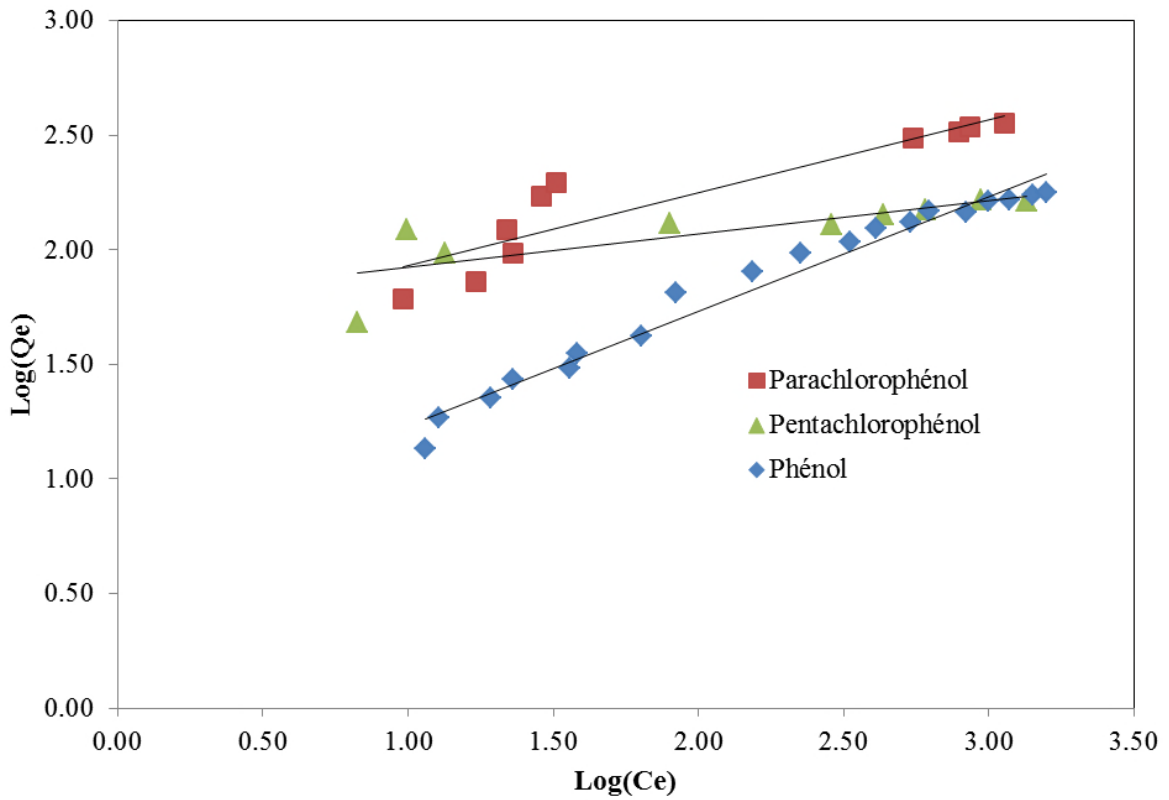


Figure V.17 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif issu de la sciure de bois à 20%

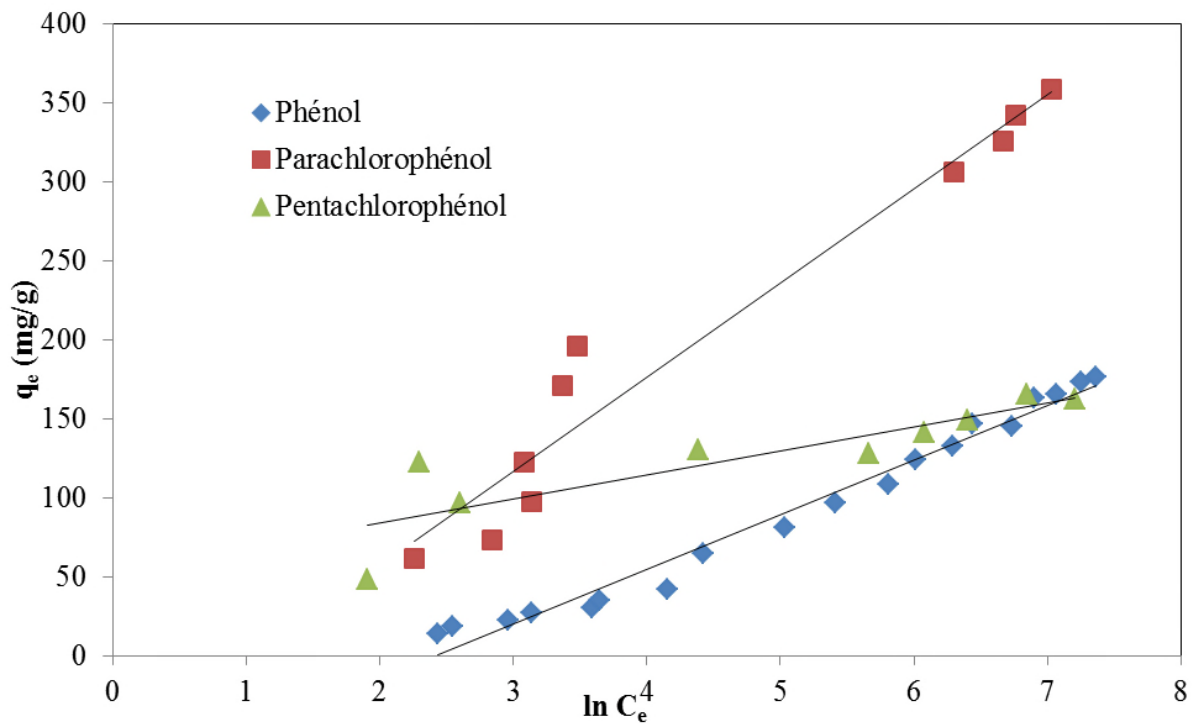


Figure V.18 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon issu de la sciure de bois à 20%

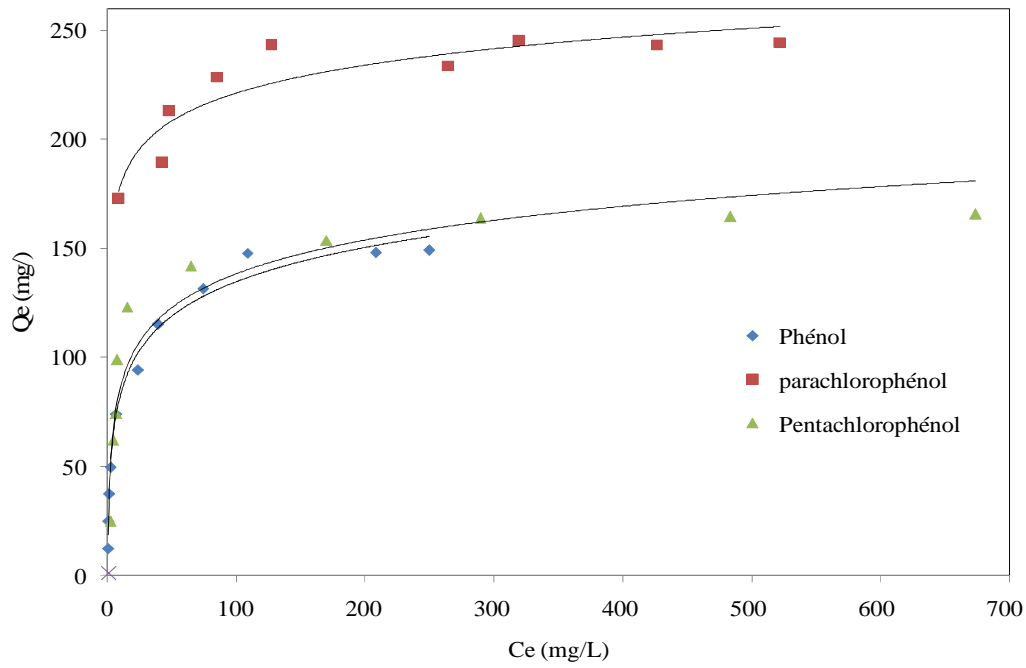


Figure V.19: Isotherme d'adsorption du des composés phénoliques par le charbon actif commercial de Merck

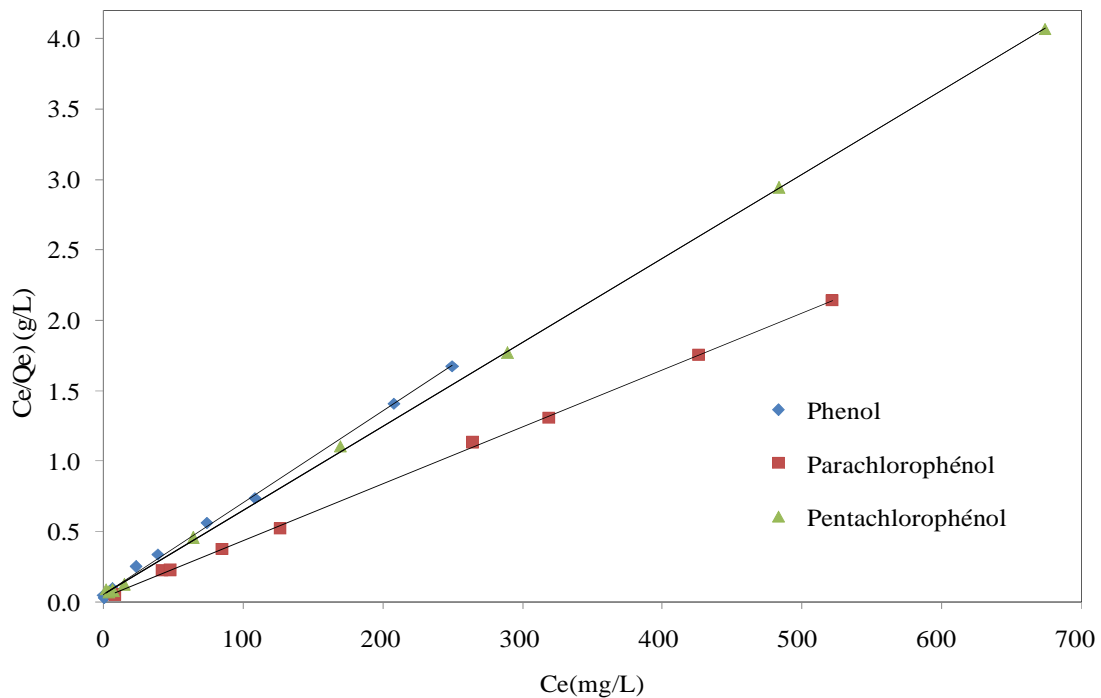


Figure V.20 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif commercial de Merck

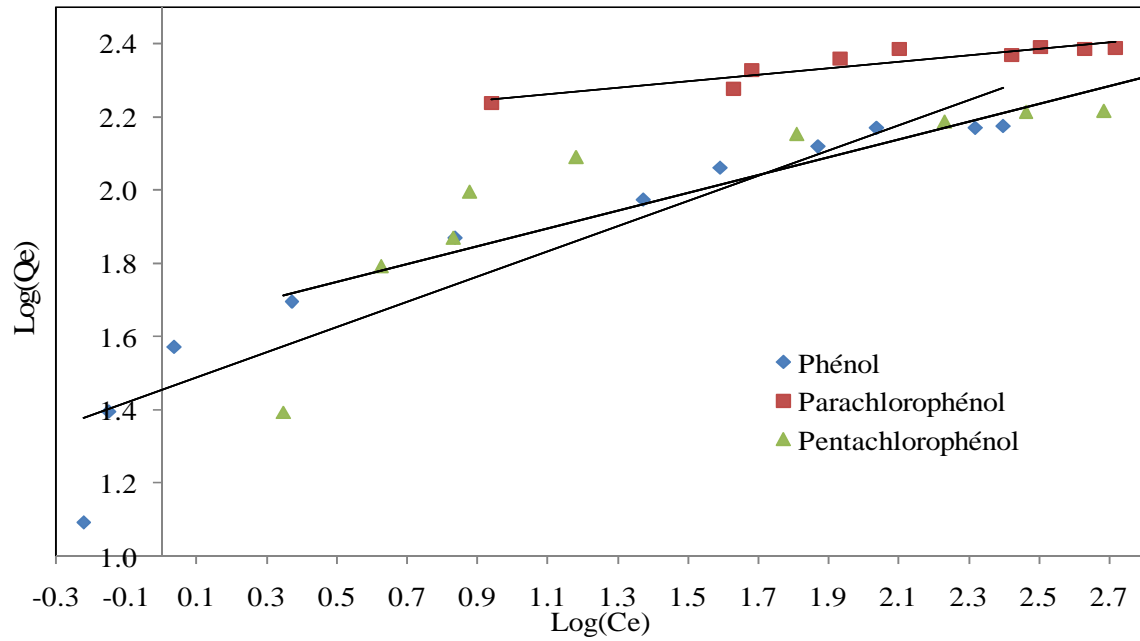


Figure V.21 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif commercial de Merck

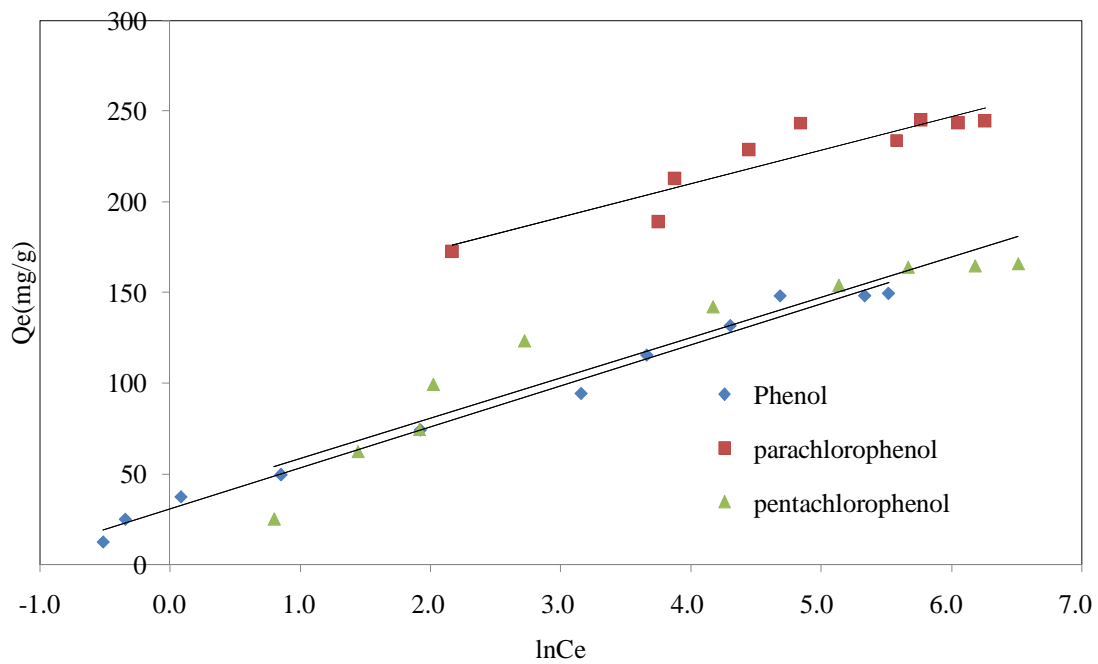


Figure V.22 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif commercial de Merck

Tableau V.9: Valeurs des paramètres du modèle de Langmuir

Adsorbants	Polluants	Equation	b (mg/g)	K_L	R^2
CAP à 20%	Phénol	0,005X+0,981	200	0,0260	0,992
	Parachlorophénol	0,002X+0,144	500	0,0104	0,996
	Pentachlorophénol	0,006X+0,192	166,67	0,0313	0,995
Merck	Phénol	0,006X+0,049	166,67	0,122	0,998
	Parachlorophénol	0,004X+0,030	250	0,133	0,999
	Pentachlorophénol	0,006X+0,054	166,67	0,111	0,999

Tableau V.10 : Valeurs des paramètres du modèle de Freundlich

Adsorbant	Polluants	Equation	n	$K_F(L/g)$	R^2
CAP à 20%	Phénol	0,499X+0,734	2,004	5,420	0,972
	Parachlorophénol	0,320X+1,609	3,125	40,644	0,854
	Pentachlorophénol	0,145X+1,777	6,897	59,841	0,632
Merck	Phénol	0,344X+1,454	2,907	28,184	0,89
	Parachlorophénol	0,087X+2,165	11,494	14,218	0,85
	Pentachlorophénol	0,243X+1,626	4,115	42,267	0,717

Tableau V.11 : Valeurs des paramètres du modèle de Temkin

Adsorbants	Polluants	Equation	B	$K_T (L/g)$	R^2
CAP à 20%	Phénol	34,70X - 84,54	34,7	0,87	0,98
	Parachlorophénol	59,72X- 62,83	59,72	0,349	0,95
	Pentachlorophénol	15,13X+ 54,16	15,13	35,861	0,75
Merck	Phénol	22,68X+ 30,25	22,68	3,80	0,988
	Parachlorophénol	18,46X+ 136,0	18,46	1583,32	0,854
	Pentachlorophénol	22,24X+ 35,94	22,24	5,03	0,892

Les tableaux V.9, V.10 et V.11 donnent les équations obtenues ainsi que les constantes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin. L'observation de ces isothermes et de ces différents paramètres d'adsorption met en évidence un certain nombre de points.

Dans tous les cas, les deux adsorbants n'adsorbent pas le phénol avec les mêmes taux de fixation puisque nous observons une grande différence au niveau des capacités maximales d'adsorption (b) obtenues. Le charbon actif issu de la sciure de bois avec une capacité maximale d'adsorption de 200 mg/g, adsorbe plus fortement ce polluant par rapport le charbon actif de Merck avec 167 mg/g. La constante K_L , constante d'équilibre d'adsorption, est élevée pour le charbon actif de Merck traduisant une montée plus rapide vers le plateau et donc une bien meilleure possibilité de récupération par adsorption [149]. Le charbon actif issu de la sciure de bois avec une capacité maximale d'adsorption de 200 mg/g, 500 mg/g et 166 mg/g pour le phénol, le 4-chlorophénol et le pentachlorophénol respectivement, comparativement avec le charbon actif de Merck (tableau V.9) adsorbe plus fortement ces polluants.

Nous avons aussi adapté le modèle de Freundlich pour les deux systèmes. Il s'avère que ce modèle décrit bien les données pour le charbon actif issu de sciure de bois reflétant une certaine hétérogénéité de la surface de ce charbon. Il décrit moins bien celles du charbon actif de Merck au vu des coefficients de corrélation inférieurs, expliquant probablement une plus grande homogénéité de charbon actif commercial.

Mattson et al [150] ont développé une théorie selon laquelle l'adsorption du phénol serait due aussi à la formation d'un complexe donneur-accepteur. Le noyau aromatique du phénol, déficitaire en électrons, forme un complexe donneur-accepteur avec le groupement carbonyle C=O présent à la surface du charbon actif. L'oxygène est dans ce mécanisme donneur de paires d'électrons. La liaison formée est partiellement covalente (moins de 10 %) et partiellement de nature Coulombienne. Les énergies de liaison sont faibles (entre 10 et 60 kJ/mol) : en théorie, ce type de liaison est réversible. Ce mécanisme permet d'expliquer pourquoi la présence de fonctions carbonyles sur un charbon favorise l'adsorption alors que les groupements de type carboxyliques et hydroxyles ont tendance à la diminuer. Dans ce mécanisme, seuls les groupements carbonyles peuvent former un complexe donneur-accepteur. L'effet néfaste des groupements fortement acides n'intervient que dans le mécanisme d'interaction $\pi-\pi$ décrit précédemment [150]. Ce second mécanisme se produit dans les micropores de plus grande dimension [151].

Le modèle de Temkin s'applique sur le charbon issu de la sciure de bois qui suit bien ce modèle avec un coefficient de corrélation entre (0,93 et 0,98). Cette linéarité peut être due à la répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme et l'hétérogénéité de la surface [152].

Donc, on note que le charbon actif produit localement présente une excellente affinité pour ces composés phénoliques. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif pouvant être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat.

V.2.6. Cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles de cinétique ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales. Les mécanismes de contrôle du processus d'adsorption, tel que la réaction chimique, le contrôle de diffusion et le transfert de masse ont été examinés.

Trois modèles de la cinétique ont été appliqués pour l'adsorption du Phénol, Parachlorophénol et de la Pentachlorophénol, le modèle de Lagergren du pseudo premier ordre et pseudo deuxième ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux dans l'annexe et représentées graphiquement sur les figures V.23 jusqu'au V.28.

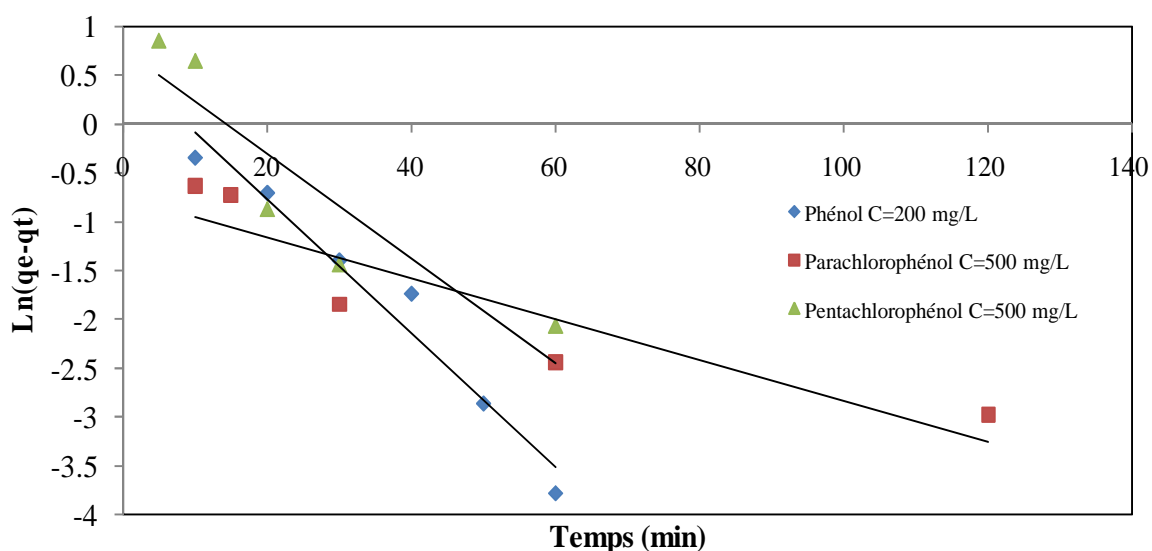


Figure V.23 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.

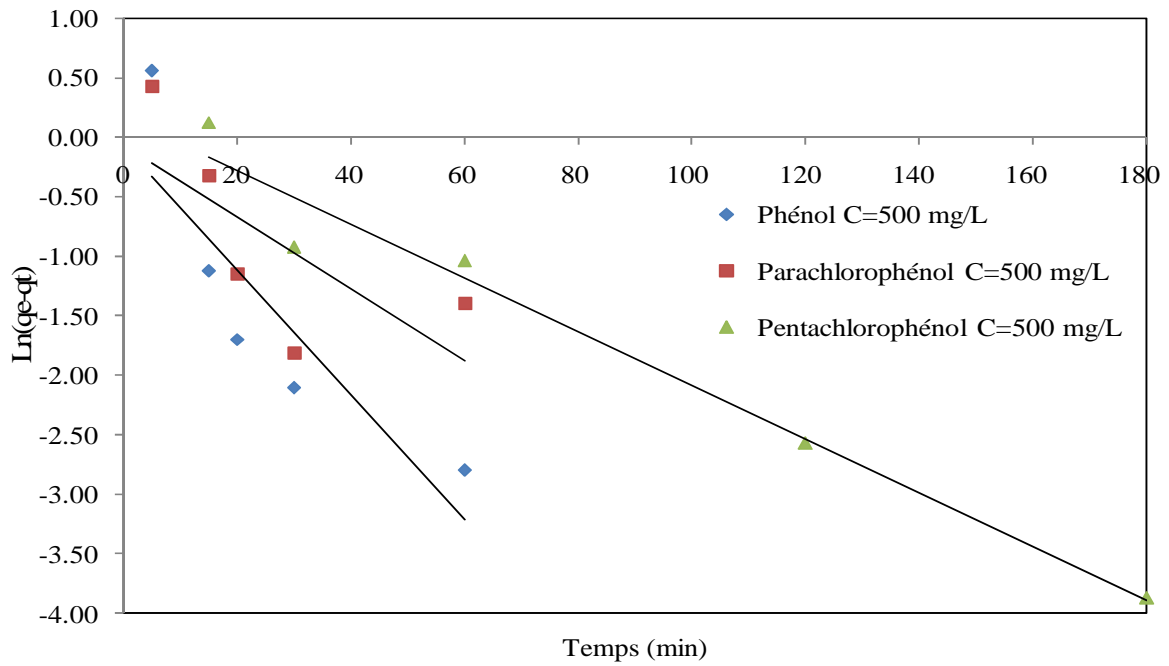


Figure V.24 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.

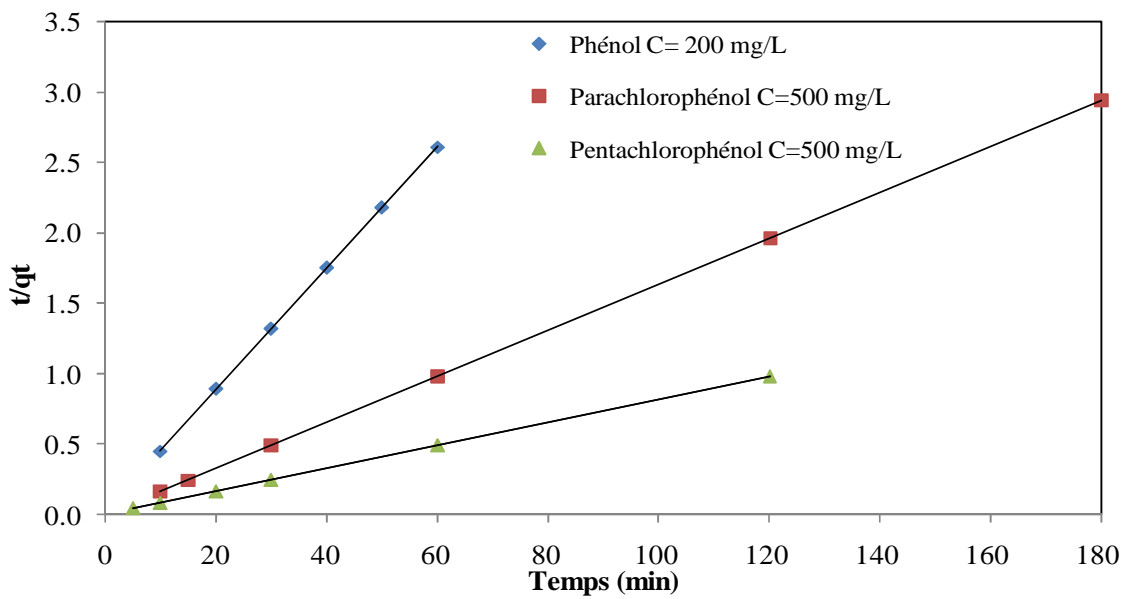


Figure V.25 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.

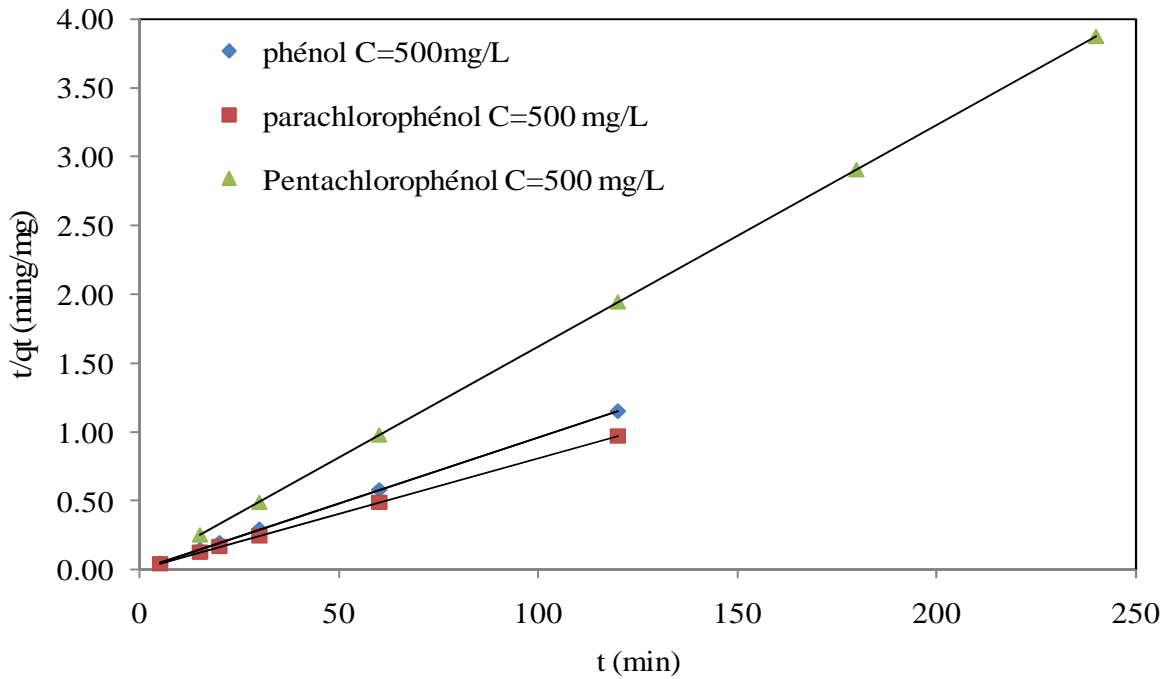


Figure V.26 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.

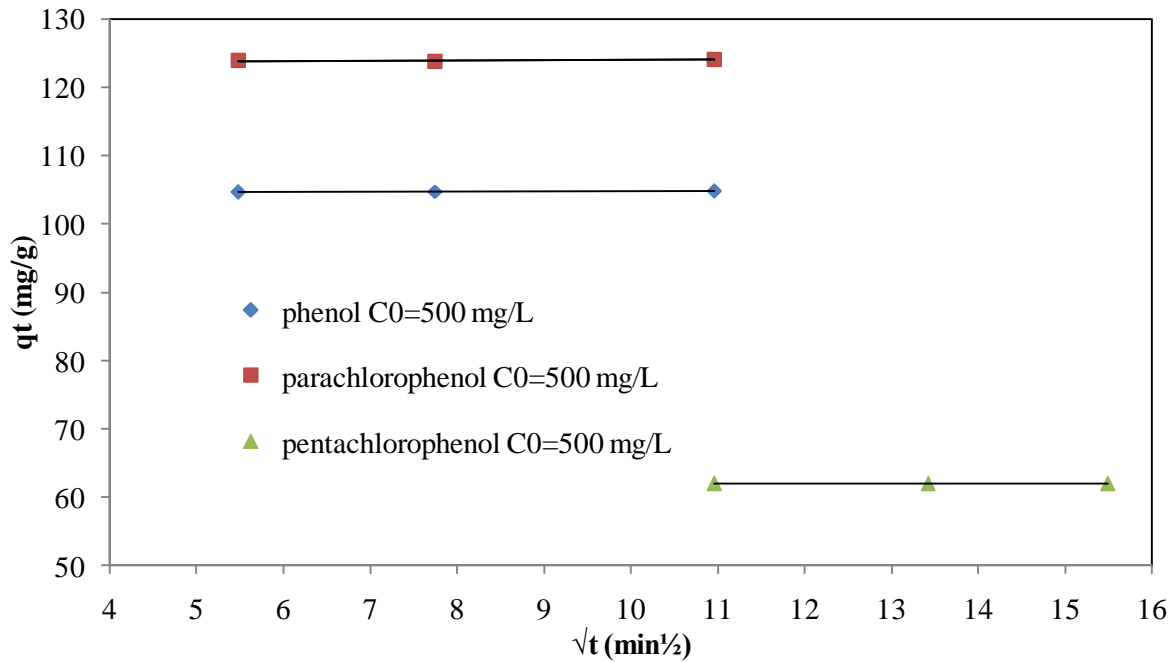


Figure V.27 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.

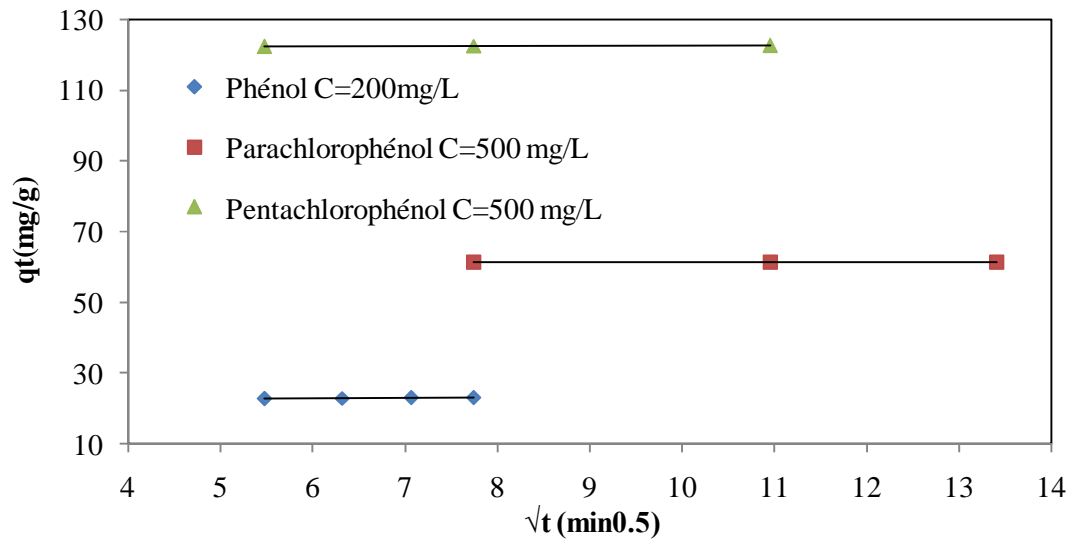


Figure V.28 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.

Tableau V.12 : Résultats de cinétique d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif préparé à 20%

Polluants		Phénol		Parachlorophénol		Pentachlorophénol		
C_0 (mg/L)		200	300	500	600	500	600	
Q_{exp} (mg/g)		23,007	33,89	61,3	72,9	122,5	73,5	
Pseudo	1^{ier} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	1,811	0,435	0,47	1,044	2,145	4,251
		K_1 (min^{-1})	0,069	0,035	0,021	0,0037	0,054	0,059
		R^2	0,964	0,974	0,86	0,83	0,83	0,97
Pseudo	2^{ième} ordre	Q_e (calc) (mg/g)	23,256	34,482	61,35	73,53	121,95	73,53
		K_2 (g/mg min)	0,084	0,168	0,15	0,04	0,075	0,040
		R^2	1	1	1	1	1	1
Diffusion intraparticule	K_{int} ($mg/gmin^{1/2}$)	0,122	0,073	0,015	0,098	0,043	0,154	
	C	22,14	33,31	61,09	72,04	122	71,95	
	R^2	0,982	0,98	0,97	0,743	0,99	0,863	

Tableau V.13 : Résultats de cinétique d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif de Merck

polluants		Phénol		Parachlorophénol		Pentachlorophénol	
C_0 (mg/L)		500	1000	500	1000	500	600
Q_{exp} (mg/g)		104,7	137,6	124,03	221,6	61,97	74,43
<u>Pseudo</u> <u>1^{ier} ordre</u>	$Q_e(calc)$ (mg/g)	0,9	3,7	1,07	137,08	1,188	1,598
	K_1 (min ⁻¹)	0,052	0,036	0,030	0,052	0,022	0,017
	R^2	0,75	0,98	0,49	0,83	0,97	0,90
<u>Pseudo</u> <u>2^{ième} ordre</u>	$Q_e(calc)$ (mg/g)	105,2	138,8	123,4	232,5	62,5	76,92
	K_2 (g/mg min)	0,150	0,027	0,109	0,00061	0,0512	0,0338
	R^2	1	1	1	0,99	1	1
<u>Diffusion intraparticule</u>	K_{int} (mg/gmin ^{1/2})	0,026	0,293	0,0397	10,244	0,017	0,065
	C	104,51	134,66	123,57	118,07	61,7	73,44
	R^2	0,95	0,87	0,69	0,81	0,95	0,91

D'après les résultats obtenus indiqués sur les Tableaux V.12 et V.13, nous remarquons que le modèle de pseudo premier ordre est le plus fiable pour déterminer l'ordre des cinétiques d'adsorption des différents polluants par le charbon actif issu la sciure de bois et le charbon actif commercial de Merck. Par contre, le bon coefficient de corrélation ($R^2 = 0,99$) et en plus on remarque que cette valeur calculée par le modèle de pseudo second ordre est très proche a celle déterminée expérimentalement implique que tous cela justifient encore que les cinétiques d'adsorption de phénol et 4-chlorophénol utilisés par charbon actif issu la sciure de bois et le charbon actif commercial de Merck sont de cet ordre. Les résultats de la cinétique d'adsorption des dans certains travaux récents pour d'autres systèmes montrent que le pseudo-deuxième ordre représente parfaitement les données expérimentales dans beaucoup de cas [153, 154]. Les valeurs de q_e calculées avec l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas cette cinétique. Au contraire, des celles calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [155].

L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations du phénol, du parachlorophénol et du pentachlorophenol. Nous avons observé qu'il y a trois étapes. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

*Deuxième Partie***V.2.1. Introduction**

Vue les résultats obtenus dans l'étude préliminaire, nous avons pensé à une amélioration de nos supports adsorbants dans la perspective d'obtenir des charbons actifs à base de la sciure de bois ayant une structure plus performante et donc une plus grande surface avec une porosité plus étendue. La propriété la plus importante du charbon actif est quantifiée par sa surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface extérieure de la particule et des surfaces délimitant les pores internes par unité de masse du charbon, et par le volume poreux, c'est à dire le volume contenu dans les pores ouverts à l'extérieur. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs [156, 157] montrent une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux suivant le précurseur et les différents traitements effectués, et une diversité dans les groupements fonctionnels ; ce qui nous permettra de miser sur de meilleurs résultats dans le domaine de la dépollution et donc une meilleure efficacité dans le phénomène de l'adsorption. La grande capacité d'adsorption du charbon actif est une conséquence du développement important de sa surface spécifique, dans laquelle la fixation des molécules se fait par l'intermédiaire des interactions développées avec cette surface. Nos charbons actifs préparés localement seront activés par un agent déshydratant non polluant qui est l'acide phosphorique cité et très utilisé dans la littérature comme [158 - 160].

Les charbons actifs, ont été souvent considérés comme des charbons amorphes, présentant un désordre de structure cristalline dans laquelle les microcristaux de graphite sont orientés de façon aléatoire. Le désordre qui existe entre les couches graphitiques en raison de la concentration des défauts dans le réseau cristallin impliquant l'apparition de lacunes entre les microcristaux. Ces lacunes sont identifiés comme des pores créés lors de la première étape dans la préparation du charbon actif à partir du précurseur, les pores sont généralement obstrués ou bloqués. Un processus d'activation adéquat conduit à un développement maximum des pores et élimine les atomes de carbone des zones les plus réactifs créant ainsi des pores en augmentant leur nombre. Une surface beaucoup plus élevée de pores internes est obtenue à partir de ce processus.

La suppression d'atomes de carbones au cours du processus d'activation n'est pas uniforme en raison des différents degrés de cristallinité des atomes de carbone dans l'étape de la première activation. Cette situation conduit à une hétérogénéité de surface impliquant une modification de la texture du pore.

Dans cette deuxième partie du travail, on essaye d'améliorer le rendement des charbons actifs préparés en fonction des concentrations de l'acide phosphorique en les faisant varier de 20 à 85 %. Cette amélioration sera évaluée en premier lieu par une évaluation de la surface spécifique des charbons en appliquant la méthode BET, la distribution de la taille des pores et la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre. Le même protocole expérimental sera suivi en utilisant les nouveaux charbons.

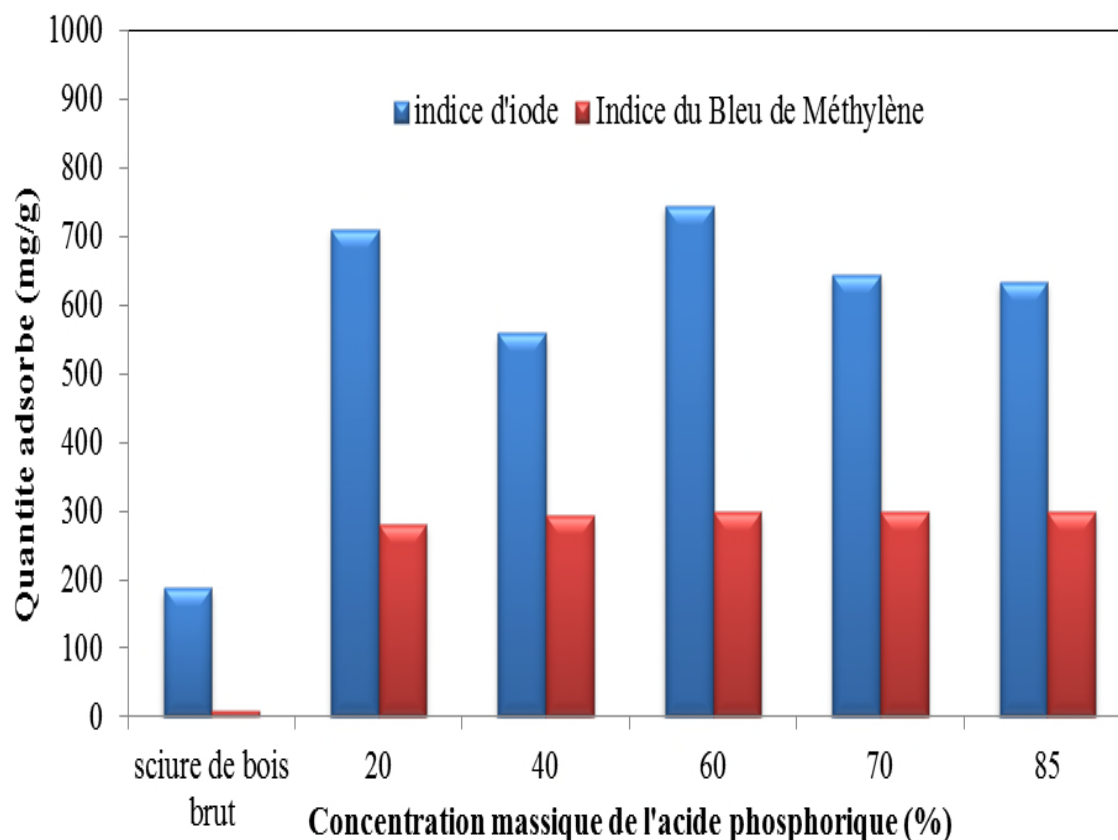
V.2.2. Effet de quelque paramètre sur la préparation du charbon actif

V.2.2.1. Effet de la concentration massique de l'acide phosphorique

Les résultats encourageants obtenus par l'activation de la sciure de bois avec de l'acide phosphorique à 20 %, nous ont poussés à préparer des charbons actifs en utilisant une activation basée sur la concentration de l'acide utilisé. Donc, des échantillons d'environ 50 g sont imprégnés dans 200 ml de l'acide phosphorique à différentes concentrations (40 %, 60 %, 70 % et 85 %). Les supports adsorbants obtenus seront aussi caractérisés par les différentes méthodes de caractérisations citées précédemment.

Tableau V.14 : Valeurs de l'indice d'iode et de bleu de méthylène en fonction de la concentration de l'acide phosphorique

H ₃ PO ₄ (%)	sciure de bois brut	20	40	60	70	85
Indice du bleu de méthylène (mg/g)	9,00	281,50	293,07	298,72	298,84	299,12
Indice d'iode (mg/g)	187,22	550,46	559,64	744,90	644,64	634,98



FigureV.29 : Valeurs des Indice d'iode et du Bleu de Méthylène du charbon actif à base de la sciure de bois en fonction des concentrations en H_3PO_4

D'après les résultats obtenus, nous remarquons une nette amélioration des deux indices en fonction de l'augmentation de la concentration d' H_3PO_4 , sauf pour les concentrations de 70% et 85% (l'acide à l'état pur) ou les deux indices diminuent considérablement. Ceci peut être expliqué du fait que la constitution biologique du matériau utilisé, se désagrège et devient désordonné à une forte concentration de l' H_3PO_4 ce qui favorise la destruction des pores ou lieu de leur création d'où la diminution de la microporosité.

En conclusion d'après les valeurs obtenues des deux indices, les charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire ayant une microporosité assez développée. Notre meilleur charbon actif préparé à base de la sciure de bois, a un indice d'iode de (744,9 mg/g) qui est une microporosité nécessaire pour un bon charbon actif et un indice du bleu de Méthylène de (298 mg/g) pour une concentration de 60% d'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse à 600°C.

V.2.2.1. Effet du temps d'imprégnation

Tableau V.15 : Valeurs de l'indice d'iode et du Bleu de Méthylène en fonction des temps de l'imprégnation dans l'acide phosphorique

Temps (min)	90	120	180	240
Indice d'iode (mg/g)	744,90	1038,66	1119,83	891,63
Indice du Bleu de Méthylène (mg/g)	298,72	299,425	299,525	299,125

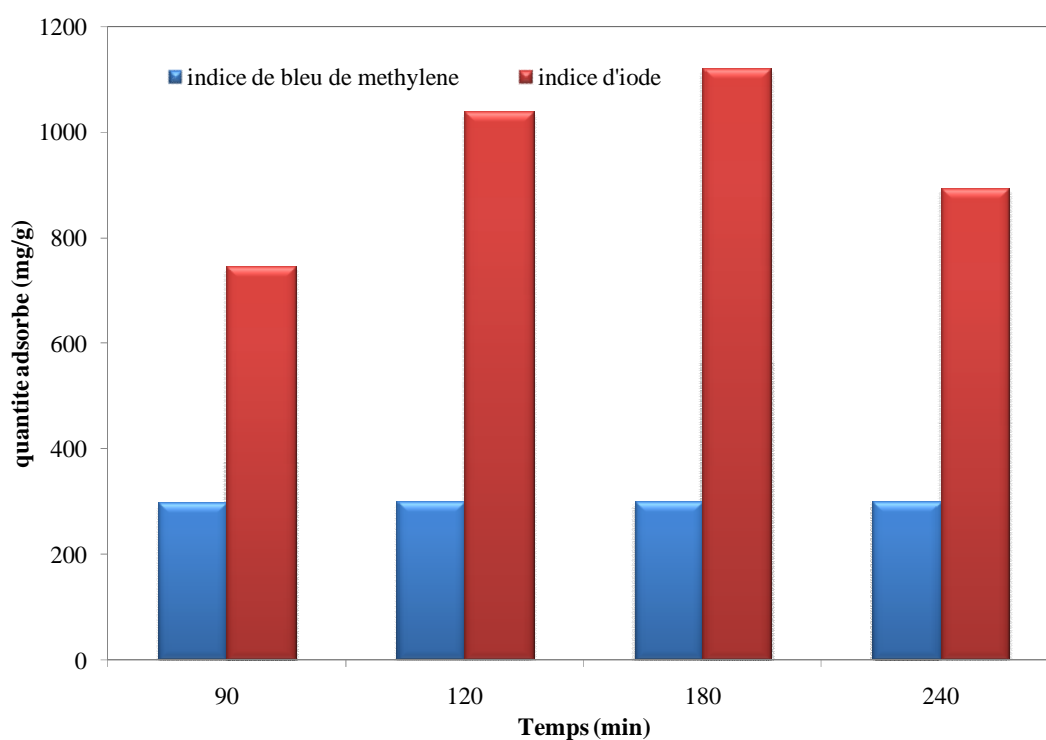


Figure V.30 : Valeurs de l'indice d'iode et du Bleu de Méthylène du charbon actif à base de la sciure de bois en fonction des temps d'imprégnation

On remarque une élévation de l'indice d'iode au fur et à mesure de l'augmentation des temps d'imprégnation de l'acide phosphorique jusqu'à 180 min puis une diminution à 240 min ce qui est clairement représenté sur la figure V.30 et le tableau ci-dessus. En se basant sur la structure du matériau, on peut dire que ce produit activé au-delà de 180 min, il y a

destruction des pores du matériau préparé. Donc à **60%** de concentration de l'acide phosphorique et un temps d'imprégnation de 180 min à 600 °C, nous obtenons un charbon actif modifié chimiquement à base de la sciure de bois d'une capacité d'adsorption de substance microporeuse de (1119 mg/g) et de capacité d'adsorption de substances mésoporeuses de (299 mg/g). Ces deux paramètres indiquent que notre charbon actif préparé est un charbon actif de bonne qualité. Pour plus de caractérisations, nous pourrions renforcer nos arguments par l'étude de l'infrarouge de ces matériaux à l'état activé selon les concentrations identifiées de l'acide utilisé.

V.2.2.3. Effet de la température de pyrolyse

Après avoir identifié les meilleurs charbons actifs selon la concentration d'acide phosphorique et le temps d'imprégnation, nous continuons notre expérience toujours par activation chimique, mais en faisant varier cette fois-ci la température de pyrolyse dans l'intervalle de 600 °C à 800 °C selon le même protocole expérimental. En plus des caractérisations courantes des charbons obtenus telles que le MEB pour connaître la morphologie interne.

Le "rendement" de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (m_1) à celui de la sciure de bois sec (m_0) :

$$\text{Rendement} = \frac{m_1}{m_0} \times 100$$

Le « burn-off » représente la perte de masse de la sciure de bois imprégné par l'acide phosphorique due au traitement thermique à l'étape d'activation.

Tableau V.16 : Valeurs de l'indice d'iode et du bleu de méthylène, Burn off et rendement de production de carbone en fonction de la température de pyrolyse

Température (°C)	600	700	750	800
Indice d'iode (mg/g)	1119,8	1205,0	1210,7	1210,7
Indice du bleu de méthylène (mg/g)	299,5	299,6	299,6	299,6
Rendement de production de carbone (%)	50,5	46,5	37	10,0
Burn-off (%)	49,5	53,5	63,0	90,0

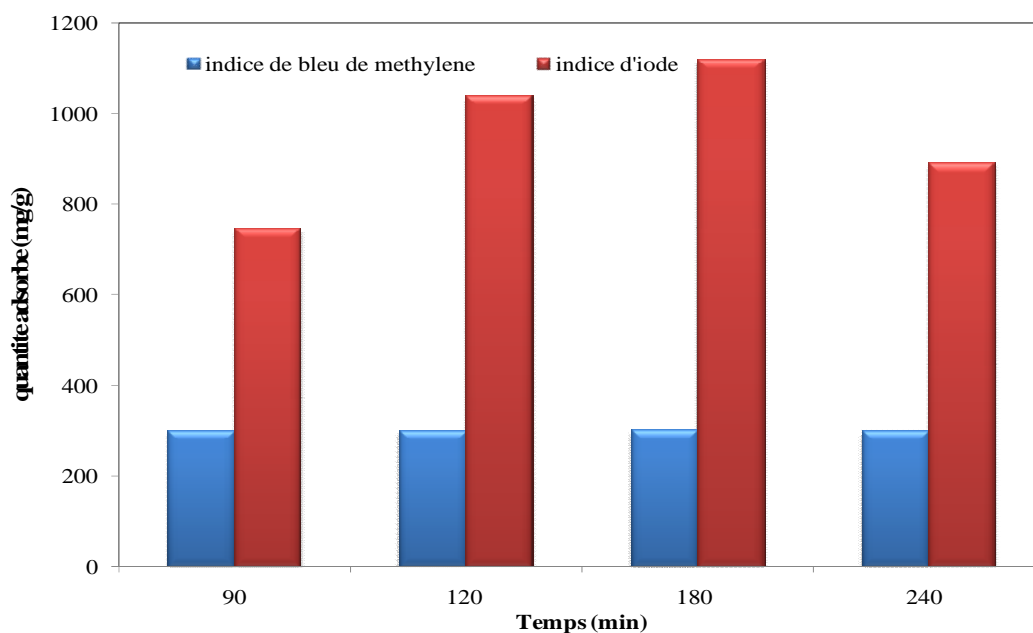
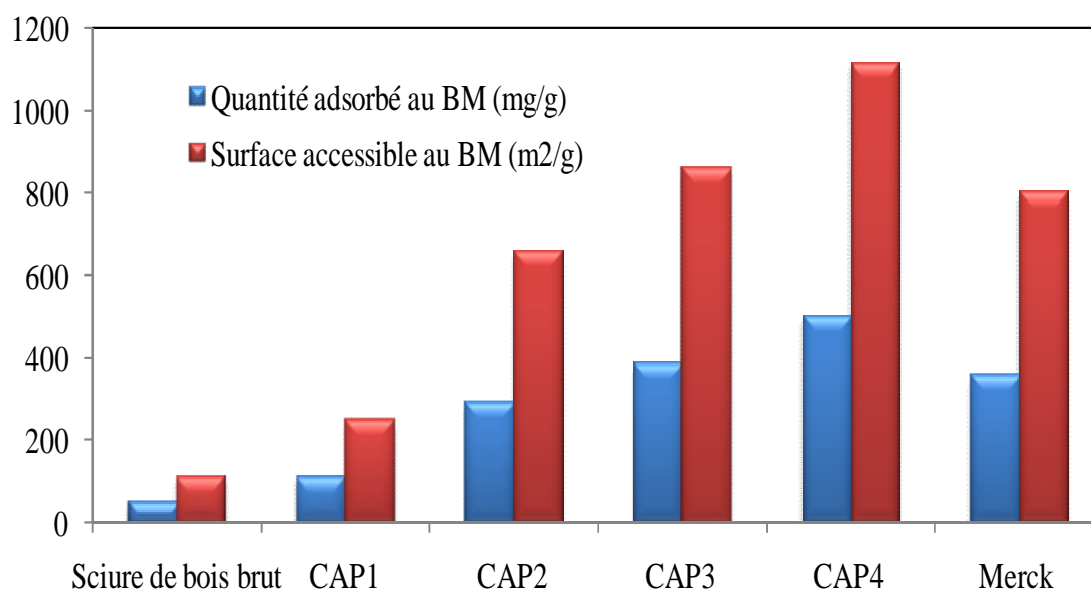


Figure V.31 : Valeurs de l'indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base de la sciure de bois en fonction de la température de pyrolyse

Nous observons une amélioration de l'indice d'iode et du bleu de méthylène au fur et à mesure que l'on augmente simultanément la température jusqu'à atteindre leur maximum c,-à-d, (Indice d'iode de 1210 mg/g et du bleu de méthylène de 299,5 mg/g) à une température de pyrolyse de 800°C pendant trois heures. La température de 800°C n'est pas prise en considération dans cette étude malgré les bons résultats obtenus vue le rendement de production de carbone est très minime; de ce fait nous retenons les résultats obtenus à la température de 700°C considéré comme étant l'une parmi les meilleures conditions pour la préparation d'un charbon actif de bonne qualité avec des indices élevés. D'après la figure V.31, nous pouvons déduire le meilleur indice d'iode qui est de 1205 mg/g qui dépasse largement les 900 mg/g imposé pour établir la qualité du charbon préparé ce qui traduit la bonne capacité d'adsorption des substances de petites tailles ainsi qu'un indice du bleu de méthylène qui est de l'ordre de 299 mg/g qui signifie que ce charbon à une mésoporosité bien développée. Notre charbon préparé à base de la sciure de bois activée chimiquement à l'acide phosphorique à 60% atteint son maximum à une température de 700°C et un temps de pyrolyse et d'imprégnation de trois heures.

Tableau V.17 : Quantité adsorbé en Bleu de Méthylène et la surface accessible pour les charbons actifs préparés

Adsorbants	Sciure de bois brut	SB+H ₃ PO ₄ 20% à 90 min et 600°C (CAP1)	SB+H ₃ PO ₄ 60%, 90 min et 600°C (CAP2)	SB+H ₃ PO ₄ 60% à 3 h et 600°C (CAP3)	SB+H ₃ PO ₄ 60% à 3 h et 700°C (CAP4)	Merck
b (mg/g)	50	110	294	384,62	500	384
S _{BM} (m ² /g)	112	247,3	659,1	861,8	1120,4	800
Taux de cendre (%)	---	6,5	3,5	4,5	7,2	8,02

**Figure V.32 :** Quantité adsorbé en bleu de méthylène et la surface accessible au BM pour les charbons actifs préparés

La méthode d'activation adapté en utilisant H₃PO₄ a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour le bleu de Méthylène) de 1120 m²/g pour le charbon préparé ce qui est très appréciable. Le charbon actif préparé le plus performant est celui à base de la sciure de bois à (60% d'H₃PO₄, pyrolyse de 3 heures à 700 °C)

Tableau V.18 : Quelques caractéristiques de charbon actif préparé et le charbon actif de Merck

Propriétés	adsorbants	
	Charbon actif issue de la sciure de bois	Charbon actif de Merck
S_{BET} (m ² /g)	2256,57	1031
S_{BM} (m ² /g)	1120,4	800
S_{ext} (m ² /g)	2037,62	----
S_{mic} (m ² /g)	218,95	----
Indice d'iode (mg /g)	1205	816,05
PHzpc	7	6,45
Taux de cendre	7,2%	8 ,02

La méthode d'activation adaptée dans cette étude a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour l'azote) de 2256 m²/g pour le charbon préparé, ce qui est très appréciable. Cependant, la valeur obtenue se situe entre le charbon actif commercial, mais laisse augurer une grande capacité d'adsorption. Ces valeurs montrent bien que les charbons actifs étudiés sont de bons adsorbants car ces valeurs sont supérieures à 900 m²/g.

La capacité d'adsorption vis-à-vis du Bleu de Méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que cette molécule occupe une surface de 119 Å². La surface spécifique selon la méthode de BET est légèrement supérieure à la valeur trouvée selon la capacité maximale d'adsorption du Bleu de Méthylène. La grande surface spécifique obtenue pour le charbon actif préparé s'accorde avec la valeur de l'indice d'iode (1205 mg/g). Donc, à partir des valeurs de l'indice d'iode, on peut dire que la sciure de bois activée, on a une porosité plus importante que le charbon actif de Merck. Cette valeur aussi indique que le charbon actif préparé présente une plus grande capacité à adsorber les molécules de petite taille.

En conclusion, nous pouvons avancer qu'une température d'activation de 700°C, une durée d'activation de trois heures et une concentration d'acide phosphorique égale à 60 % en poids initial de matériau de base, sont les conditions optimales pour avoir un matériau poreux susceptible d'être un bon adsorbant qui pourrait être utilisé pour l'élimination d'entités considérées comme polluantes de l'eau. Ainsi, c'est dans les conditions susmentionnées que nous allons préparer notre charbon actif.

V.3.4. Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures V.33 et V.34 ci-dessous représentent l'analyse par microscopie électronique à balayage pour le charbons actif de Merck et le charbon actif à base de la sciure de bois préparé par traitement thermique à 700 °C pendant 3 heures (CAP4), l'analyse par MEB montre que l'échantillon de charbon actif préparé à base de la sciure de bois possède une structure hétérogène, La porosité développée est claire à un grossissement de $\times 2000$ nm (figure V.34).

Confirmant ainsi la valeur élevée de S_{BET} obtenue pour ces échantillons, l'analyse par MEB de charbon actif de Merck a révélé une porosité peu uniforme.

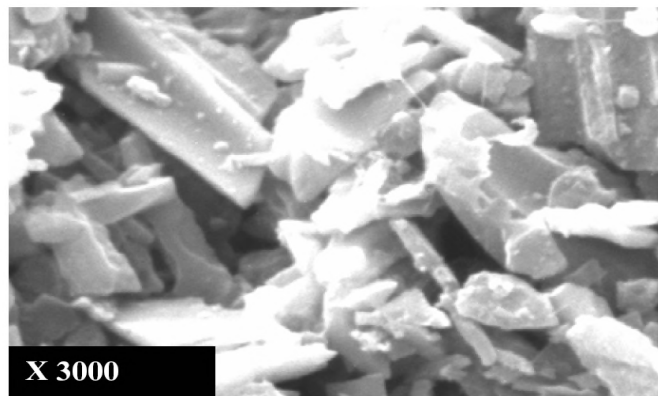


Figure V .33 : Micrographe MEB du charbon actif de Merck

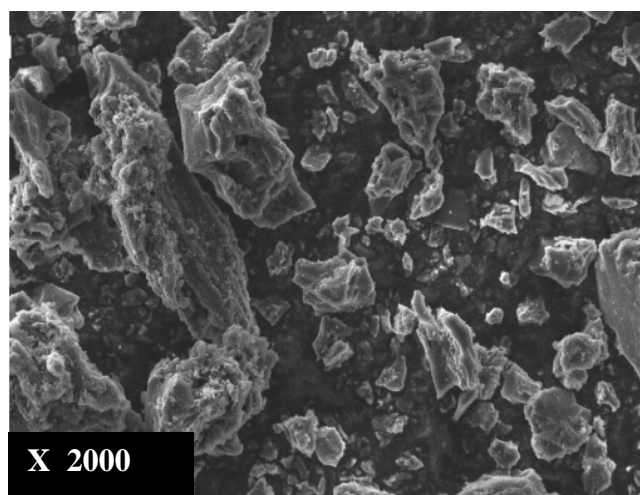


Figure V.34 : Micrographe MEB du charbon à base de la sciure de bois

Troisième Partie

V.3.1. Test d'adsorption

Au cours de ce chapitre, nous étudierons le comportement de charbon amélioré préparé à base de la sciure de bois (CAP4) vis-à-vis de l'adsorption des composés phénoliques. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de différents paramètres sur la capacité d'adsorption : le temps de contact, la dose d'adsorbant, le pH initial de la solution et l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption des composés phénoliques. Dans une seconde partie, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesse de pseudo premier-ordre, pseudo second-ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire pour simuler les données expérimentales de cinétique d'adsorption des polluants. Enfin, nous avons étudié les isothermes d'adsorption représentées par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin.

Après avoir préparé nos charbons actifs en suivant notre protocole de travail qui se base sur l'effet de la meilleure concentration en acide phosphorique et en respectant la température et le temps optimaux, nos charbons actifs à base de la sciure de bois sont prêts à être utilisés pour l'adsorption de ces polluants en comparaison avec le charbon actif commercial de Merck.

V.3.1.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption

L'adsorption de ces substances sur charbon actif en fonction du temps permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Les essais d'adsorption ont été réalisés en système batch. Cette étude a été menée de manière à déterminer le taux d'élimination de Phénol, de Parachlorophénol et de Pentachlorophénol depuis leur mise en contact jusqu'à 300 min d'agitation. L'équilibre d'adsorption des trois polluants est atteint en 3 heures et 4 heures avec le charbon actif issu de la sciure de bois.

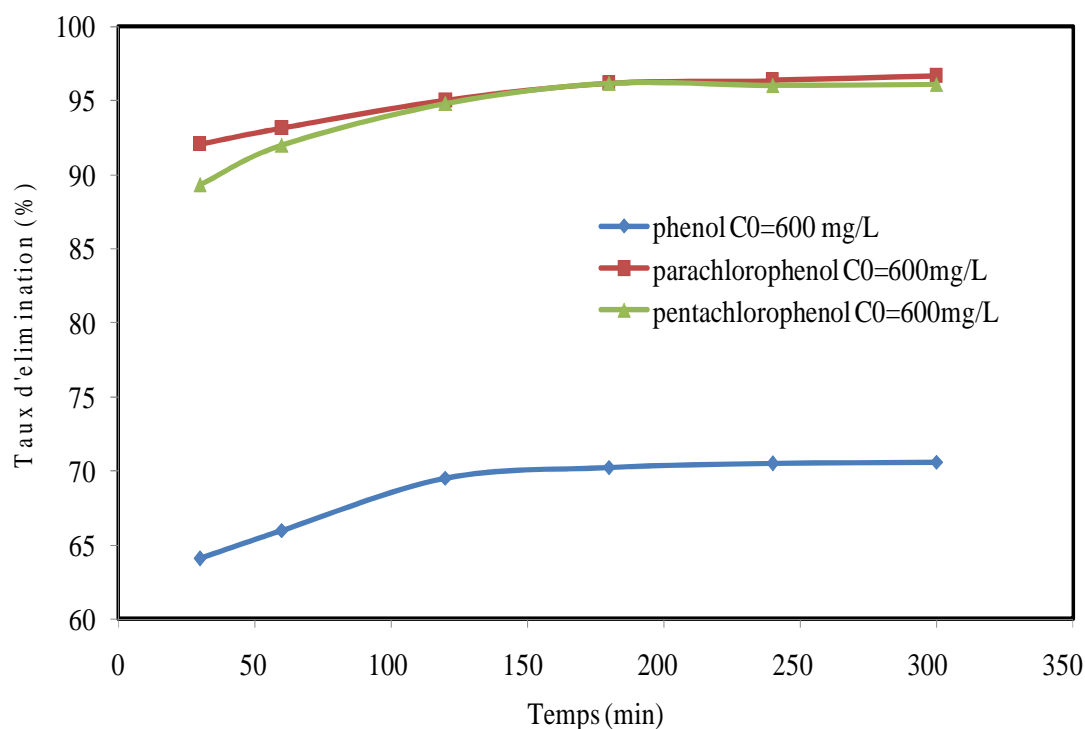


Figure V.35: influence du temps sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

V.3.2.1. Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 et 0,6 g des charbons actifs étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer. Nous remarquons que pour toutes substances organiques étudiées une dose de charbon actif de 8 g/L a été trouvée pour le charbon actif préparé. Ces doses présentent le taux d'adsorption le plus élevé. Par conséquent, ces concentrations d'adsorbant ont été utilisées pour toutes les manipulations.

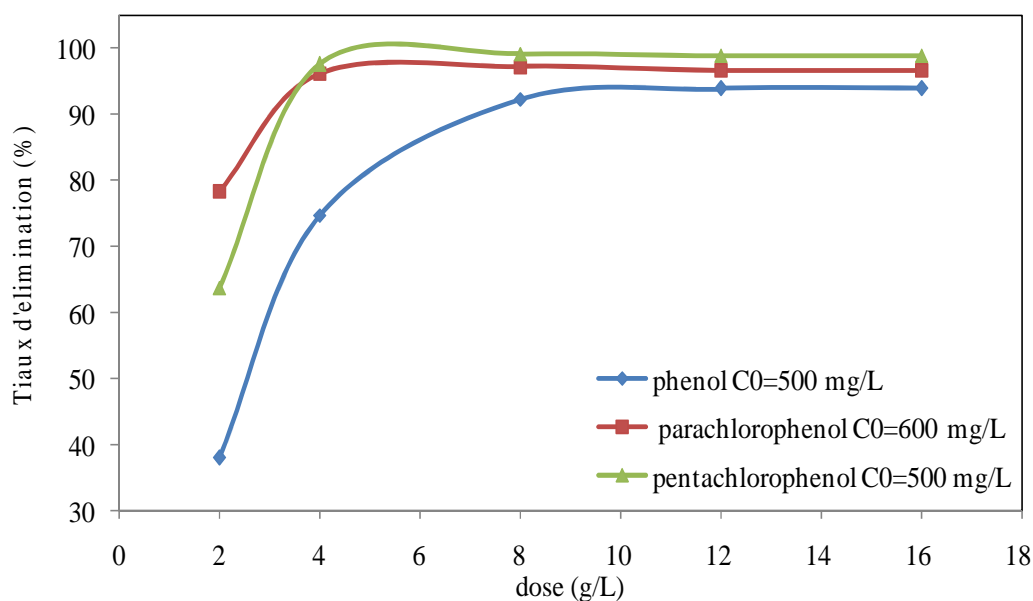


Figure V.36 : Influence de la dose sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

V.3.3.1. Effet de pH sur l'adsorption

Le pH de la solution et de l'adsorbant joue un grand rôle dans le processus d'adsorption. Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du Phénol, du Parachlorophénol et du Pentachlorophénol sur le charbon actif de la sciure de bois est effectuée entre 2 et 12. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique dilués.

Le pH de la solution peut favoriser l'adsorption d'une molécule par rapport à une autre lorsque des interactions électrostatiques entrent également en jeu. Les conditions de pH vont avoir une influence sur l'adsorption de ses dérivés substitués et sur la nature des interactions mises en jeu [161]. Lorsque le pH est inférieur au pKa, les interactions sont de nature dispersive (interactions π - π , complexe π). Lorsque le pH est supérieur au pKa, les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique : les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Dans le cas de charbons actifs acides (dont les fonctions de surface prennent aussi la forme anionique, les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption [162].

Le pH a une influence notable sur le pourcentage d'élimination de Phénol sur les deux adsorbants. Nous avons trouvé un pH 6,5 pour tous les systèmes étudiés. Selon le pH, le phénol peut prendre deux formes : sa forme initiale non chargée et une forme anionique appelée phénolate.

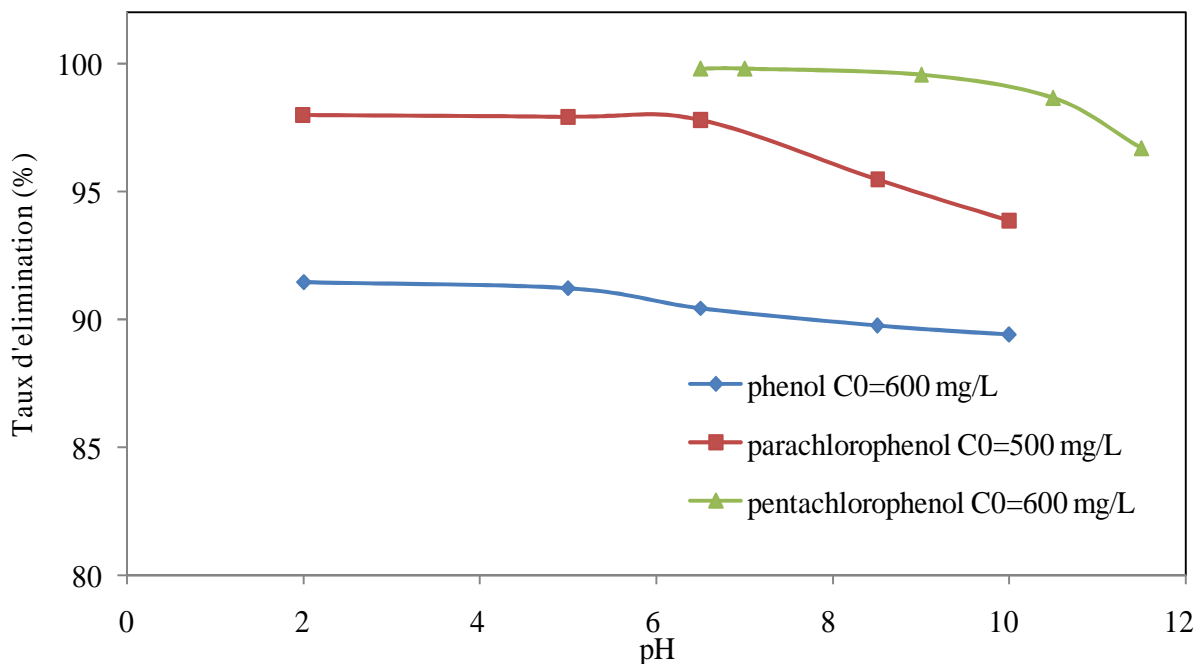


Figure V.37 : Influence du pH sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

V.3.4.1. Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

La température a deux effets majeurs sur le processus de l'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution, et d'autre part, elle fournit de l'énergie pour les particules ioniques qui leur permet à leur tour de surpasser les forces de répulsion avec les supports jusqu'à une certaine limite, au delà de laquelle la température devient inefficace (état de saturation). Cette augmentation aurait donc un effet sur la capacité d'adsorption [163].

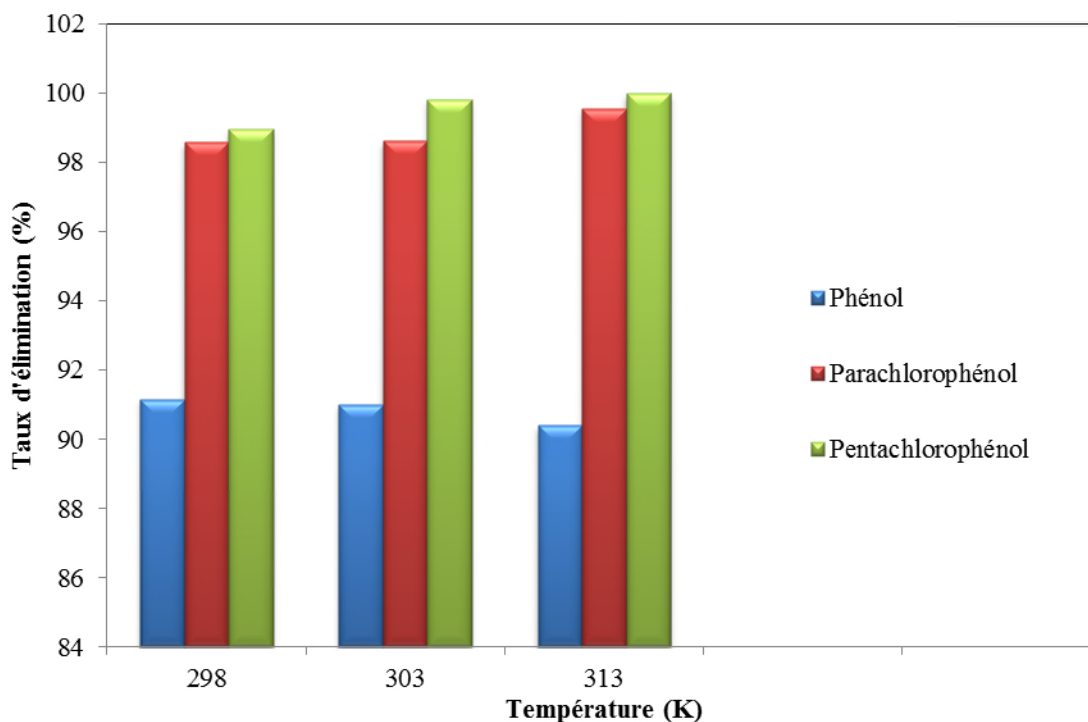


Figure V.38 : Effet de la température sur l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif issu de la sciure de bois

La figure V.38 nous montre qu'une légère variation du taux d'élimination des composés phénoliques avec l'augmentation de la température par le charbon actif préparé issu de la sciure de bois (CAP4).

V.3.5.1. Détermination des paramètres thermodynamique

Tableau V.19 : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption des composés phénoliques à différente température

Substances	ΔG (KJ/mol)			ΔH (KJ/mol)	ΔS (KJ/mol K)
	T=298 K	T=303 K	T=313 K		
Phénol	-1,44	-1,37	-1,22	-5,77823	0,015
Parachlorophénol	-6,88	-9,06	-13,64	127,70	0,452
Pentachlorophénol	-11,15	-11,60	-12,64	18,64	0,10

D'après le Tableau V.19, l'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$). L'effet de la température sur l'élimination des composés phénoliques par la sciure de bois activée a montré que le processus est exothermique ($\Delta H < 0$) et la valeur positive de ΔH pour les autres systèmes a montré que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est endothermique. Les valeurs positives de l'entropie montrent que l'adsorption de ces composés phénoliques sur les deux adsorbants est accompagnée par un désordre du milieu. Ce résultat montre que les molécules des composés phénoliques adsorbées sur la surface des deux adsorbants étudiées sont organisées de façon beaucoup plus aléatoire que par rapport à la situation dans la phase aqueuse.

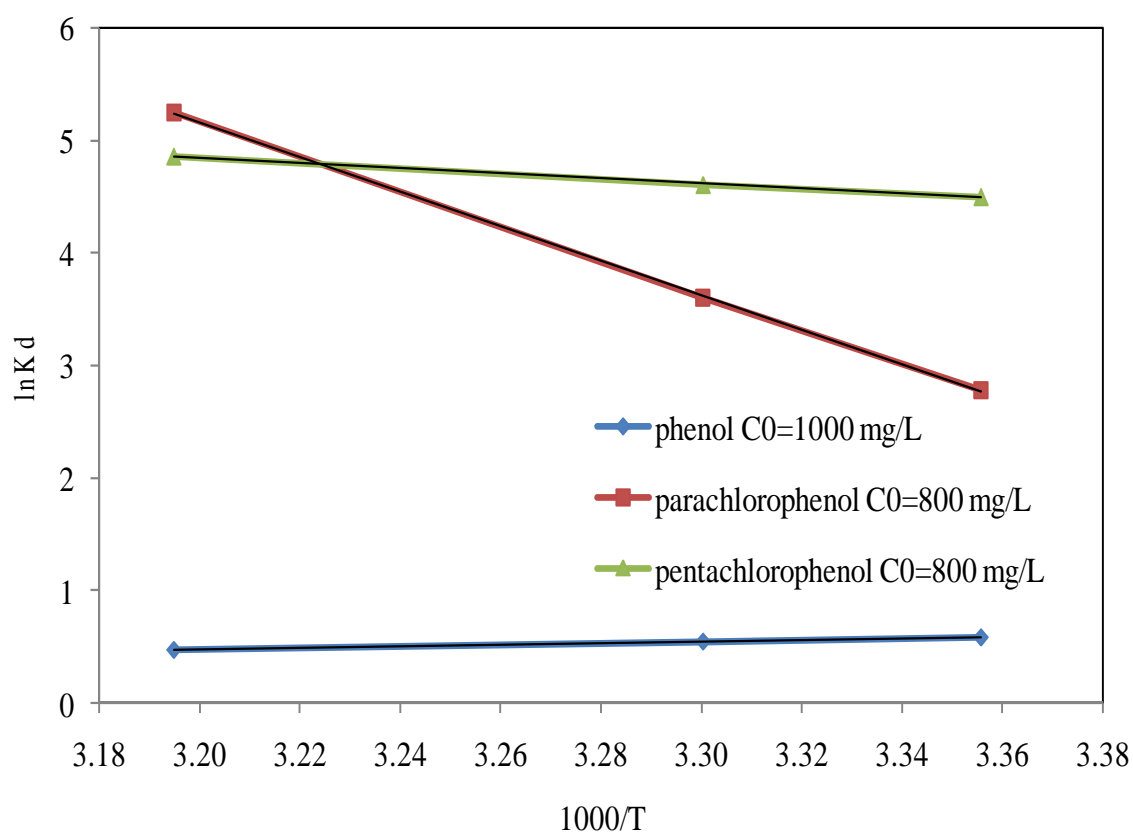


Figure V.39 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1000/T$ pour l'adsorption des composés phénoliques par la sciure de bois activée chimiquement

V.3.2. Cinétique d'adsorption

Trois modèles cinétiques sont utilisés afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques et inorganiques. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et les pH optimum obtenus précédemment pour Les matériaux. Les résultats obtenus sont regroupé dans l'annexe.

Les cinétiques d'adsorption peuvent être gouvernées par plusieurs phénomènes dans les matériaux adsorbants tels que: le transfert de matière externe, le transfert de matière interne macroporeux, le transfert de matière interne microporeux et, enfin, le phénomène d'adsorption physique. L'importance des phénomènes de transfert externe et interne macroporeux est directement liée à la taille des particules. Le transfert externe dépend de la surface externe de l'adsorbant, le transfert interne macroporeux dépend, quant à lui, de la porosité et de la taille des particules. Dans le cas des poudres employées, les particules sont de très petite taille, leur conférant ainsi une surface externe importante; l'influence des phénomènes de transfert externe sur la cinétique d'adsorption peut donc être considérée comme négligeable. L'influence du transfert interne macroporeux est également négligeable car, étant donnée la taille des particules. La cinétique est donc très probablement contrôlée par le transfert interne microporeux car l'adsorption physique est généralement plus rapide que les phénomènes de transfert [164].

Les paramètres de l'équation de pseudo-premier ordre et de deuxième ordre ont été obtenus pour les trois composés phénoliques et présentés dans les tableaux V.20.

Tableau V.20 : Résultats de cinétique d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif préparé (CAP4)

Polluants		Phénol		Parachlorophénol		Pentachlorophénol	
C ₀ (mg/L)		500	600	600	800	600	800
Q _{exp} (mg/g)		59,36	70,09	74,86	99,2	74,93	99,86
<u>Pseudo</u> <u>1^{er} ordre</u>	Q _e (calc) (mg/g)	1,54	16,26	6,60	8,61	1,79	2,21
	K ₁ (min ⁻¹)	0,025	0,045	0,0119	0,0069	0,011	0,012
	R ²	0,97	0,98	0,66	0,67	0,51	0,85
<u>Pseudo</u> <u>2^{ème} ordre</u>	Q _e (calc) (mg/g)	59,52	71,43	74,63	99,01	76,92	100
	K ₂ (g/mg min)	0,046	0,008	0,02	0,02	0,028	0,025
	R ²	1	1	1	0,99	1	1
<u>Diffusion</u> <u>intraparticule</u>	K _{int} (mg/gmin ^{1/2})	0,049	0,226	0,126	0,239	0,112	0,142
	C	58,7	67,23	73,01	95,73	73,3	97,86
	R ²	0,97	0,85	0,74	0,77	0,77	0,89

Les valeurs généralement faibles du coefficient de régression (R²) du modèle cinétique de premier ordre (figure V.40) pour les trois systèmes étudiés pour les deux concentrations utilisées suggèrent que ce modèle ne décrit pas leur cinétique d'adsorption. Les capacités d'adsorption confirment cette conclusion, puisque les valeurs calculées ne correspondent pas à celles trouvées expérimentalement (tableau V.20).

Les résultats de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques rapportés dans les travaux récents pour les autres systèmes montre que le pseudo-deuxième ordre représente correctement les données expérimentales dans beaucoup de cas [165,166]. Ce qui est en accord avec les résultats obtenus de la capacité d'adsorption q_e selon l'équation de pseudo-deuxième ordre (figure V.41) qui sont assez proches aux résultats expérimentaux. Cela révèle

qu'il s'agit d'une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [167,168].

L'équation de diffusion intra particulaire a été appliquée sur les résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{1/2}$ pour deux différentes concentrations du phénol, parachlorophénol et du pentachlorophénol.

D'après les résultats présentés sur les figures V.42, nous avons observé qu'il existe de deux parties distinctes qui sont différentes pour chaque système étudié pour les deux concentrations de soluté. Au début de l'adsorption, il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suivie par la deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores.

D'après le tableau V.20, la constante C augmente avec l'augmentation de la concentration du Phénol, Parachlorophénol et Pentachlorophénol, indiquant une augmentation de l'épaisseur de la couche limite [169].

Les résultats montrent que ce modèle décrit légèrement la cinétique d'adsorption du Phénol, du Parachlorophénol et du Pentachlorophénol par le charbon actif issu de la sciure de bois pour les deux concentrations. La valeur de K_{int} augmente aussi légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale.

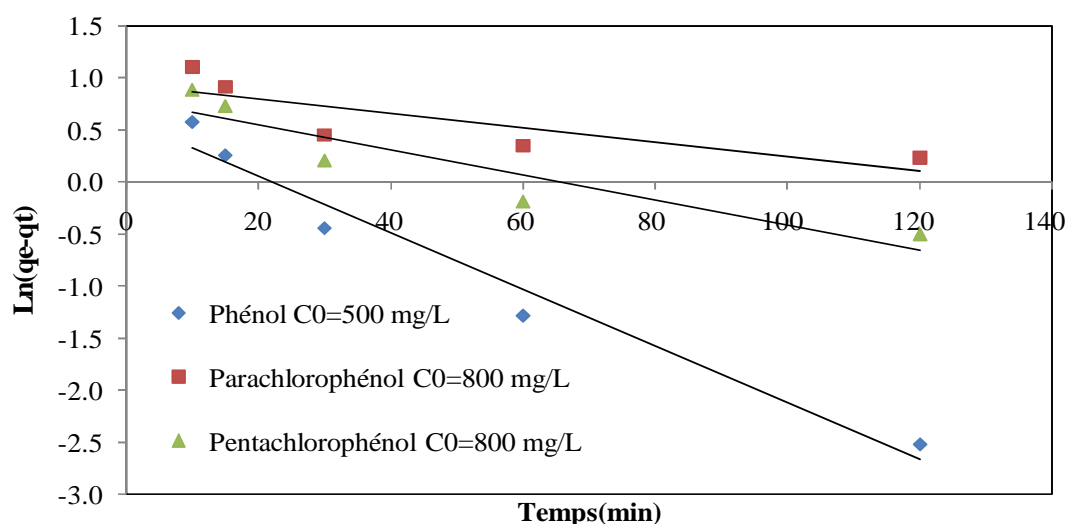


Figure V.40 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques par la sciure de bois activée chimiquement (1^{er} ordre)

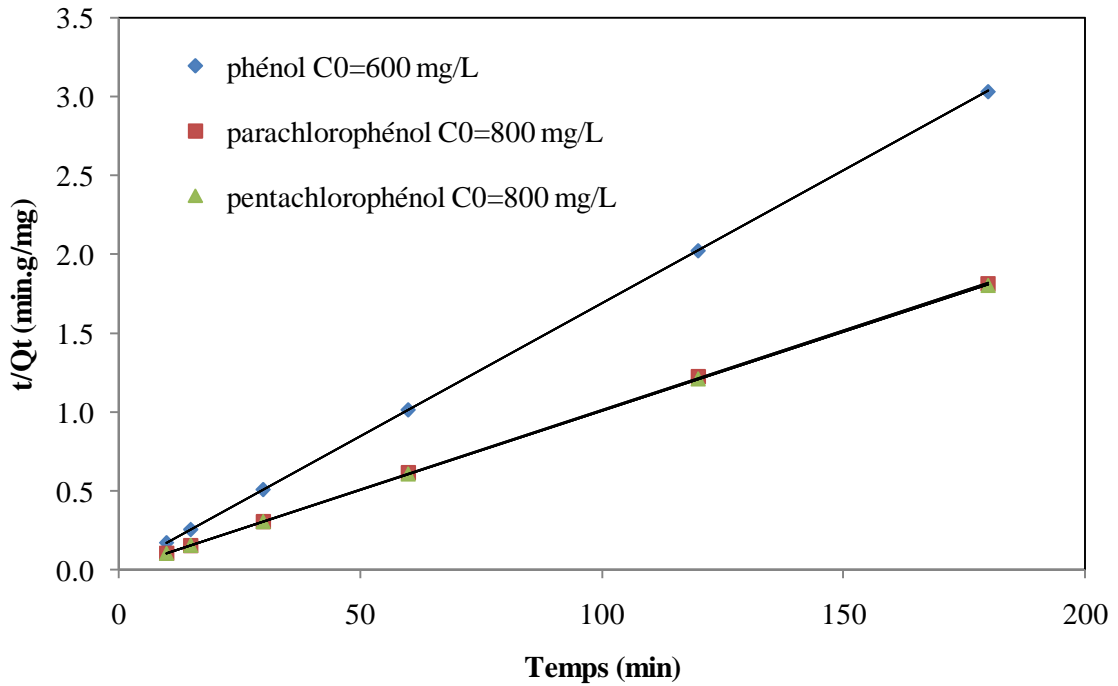


Figure V.41 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques par la sciure de bois activée chimiquement (2^{ième} ordre)

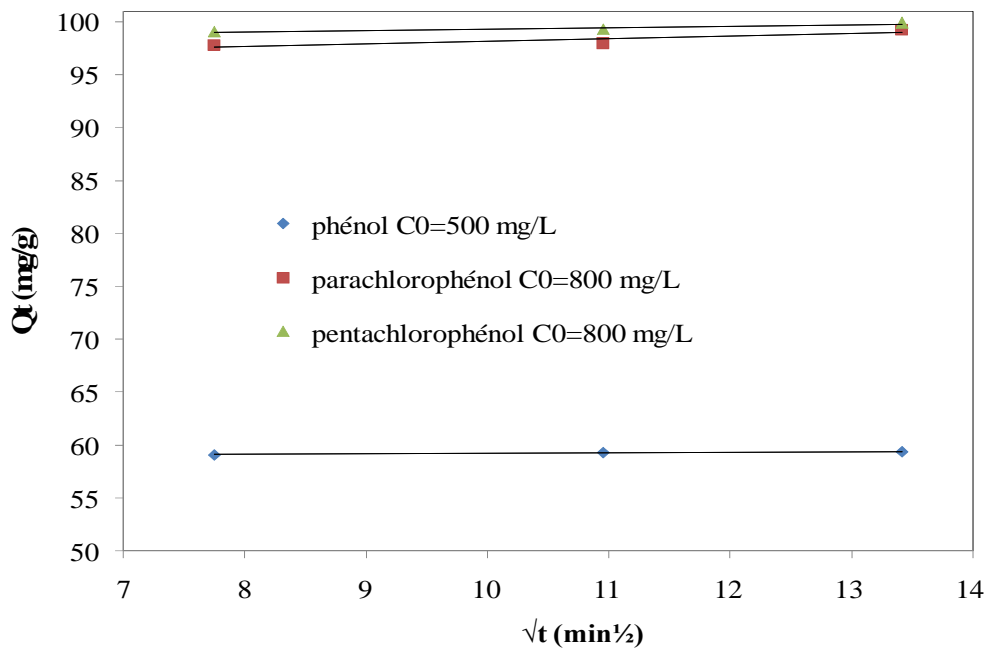


Figure V.42 : Représentation graphique de la cinétique d'adsorption des composés phénoliques par la sciure de bois activée chimiquement (diffusion intra particule)

V.3.2. Isothermes d'adsorption

L'adsorption à l'équilibre des trois composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois a été étudiée en construisant des isothermes d'adsorption. Elles représentent la variation de la quantité de polluant adsorbée à l'équilibre (Q_{eq} en mg/g) en fonction de la concentration en composés phénoliques dans la solution (C_{eq} en mg/L), de façon à éliminer l'influence de la quantité d'adsorbant utilisée pour construire les isothermes. Q_{eq} est déterminée par l'équation (27). Une isotherme d'adsorption permet donc de traduire graphiquement l'équilibre s'établissant entre les molécules des composés phénoliques présentes dans la solution et celles adsorbées sur le charbon préparé. Les propriétés de cet équilibre se répercutent sur la forme des isothermes [170]; notamment, lorsque le matériau adsorbe une quantité finie de composés phénoliques par unité de masse, l'isotherme d'adsorption présentera un plateau correspondant à la capacité d'adsorption maximum du matériau, notée Q_{max} . La réalisation expérimentale de ces isothermes est faite selon le protocole expérimental employé mentionné dans le chapitre III. Les isothermes sont construites à température ambiante. Pour chaque isotherme, les conditions expérimentales utilisées sont précisées dans la légende de la figure.

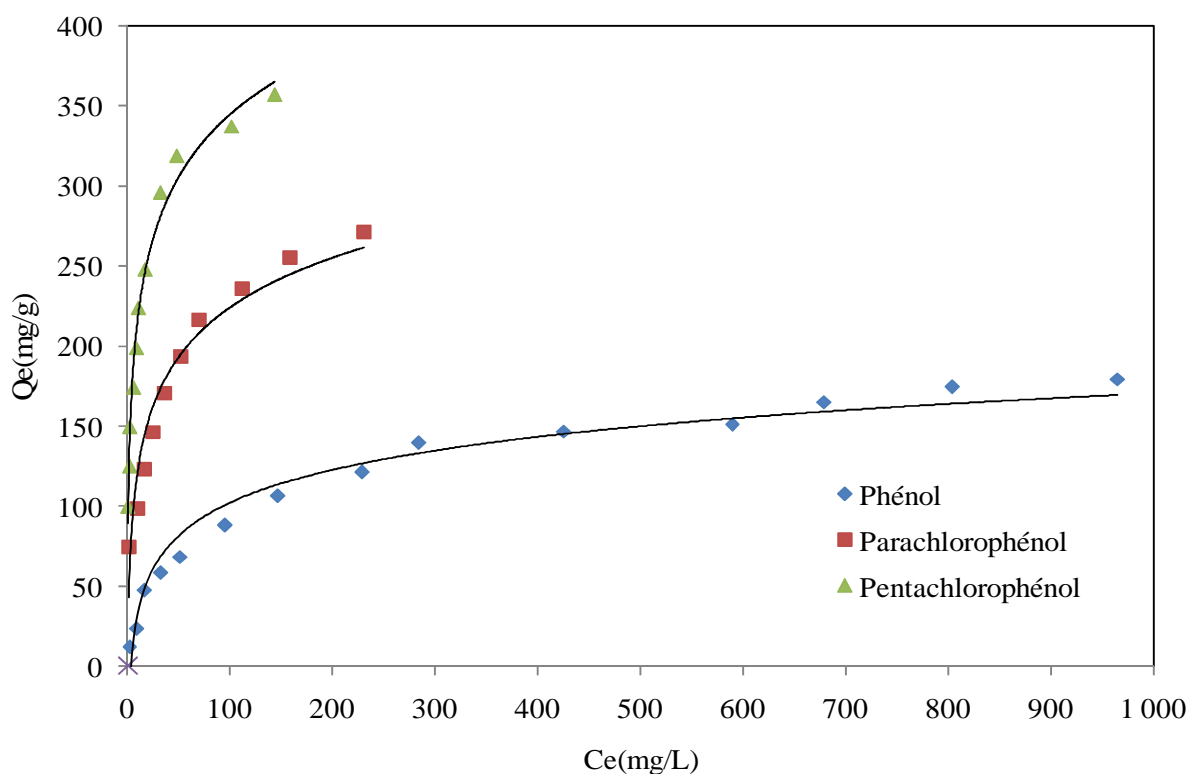


Figure V.43 : Isotherme d'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.

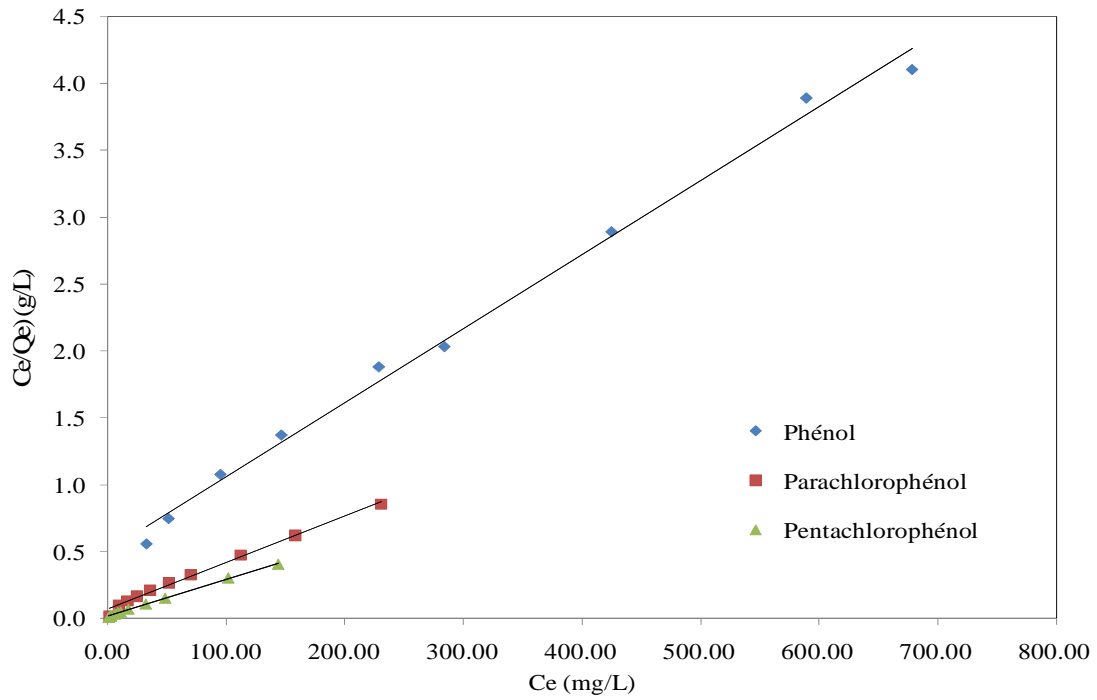


Figure V.44 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.

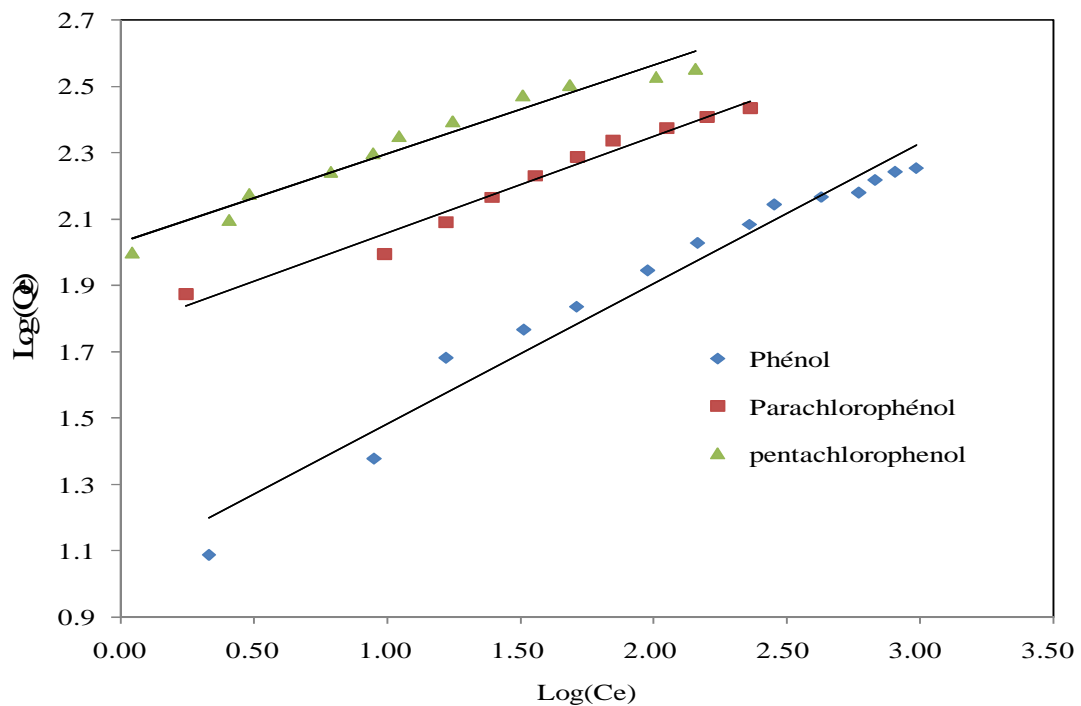


Figure V.45 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.

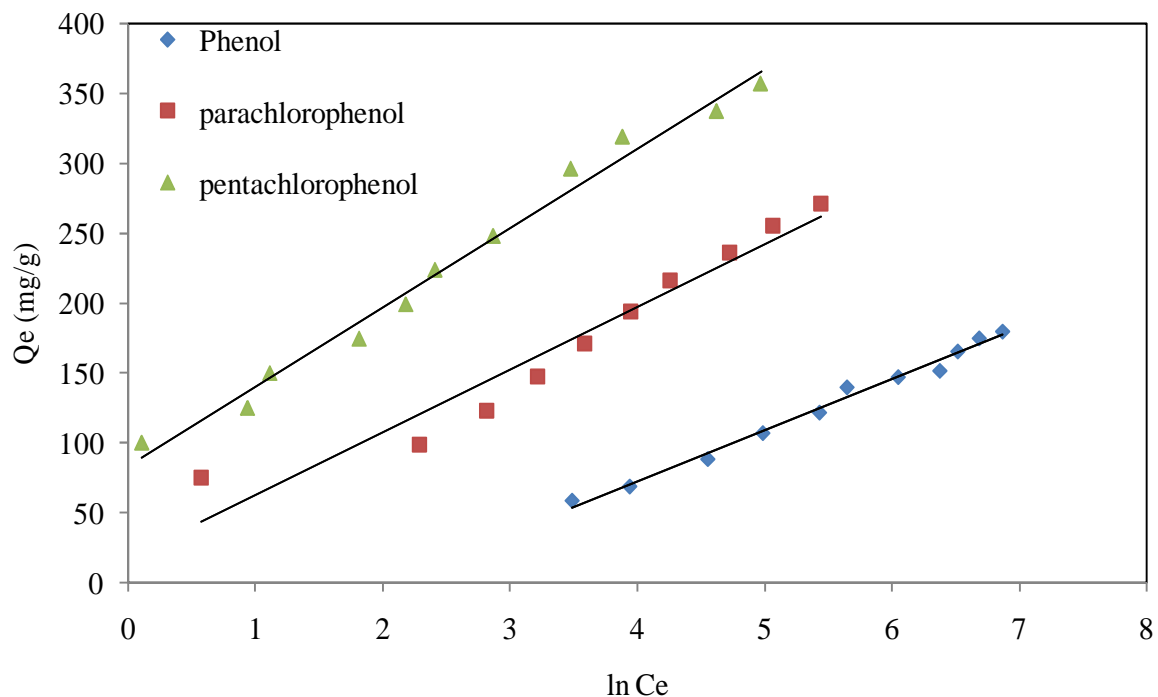


Figure V.46 : Isotherme de Temkin pour l'adsorption des composés phénoliques sur le charbon actif à base de la sciure de bois activé chimiquement.

Tableau V.21 : Constantes du modèle de Langmuir

Adsorbants	Polluants	Equation	b (mg/g)	K_L	R^2
ACP4	Phénol	$0,005X+0,505$	200	0,010	0,994
	Parachlorophénol	$0,003X+0,071$	333,33	0,042	0,992
	Pentachlorophénol	$0,002X+0,017$	500	0,118	0,998

Tableau V.22 : Constantes du modèle de Freundlich

Adsorbant	Polluants	Equation	n	$K_F(L/g)$	R^2
ACP4	Phénol	$0,423X+1,263$	2,364	11,429	0,964
	Parachlorophénol	$0,267X+2,028$	3,745	106,660	0,961
	Pentachlorophénol	$0,291X+1,765$	3,436	58,210	0,974

Tableau V.23 : Constantes du modèle de Temkin

Adsorbants	Polluants	Equation	B	K_T (L/g)	R^2
ACP4	Phénol	$36,55X - 73,94$	36,550	0,132	0,986
	Parachlorophénol	$44,82X + 17,72$	44,820	1,485	0,939
	Pentachlorophénol	$56,63X + 83,63$	56,630	4,379	0,986

Tableau V.24 : Etude comparative avec d'autres travaux

polluant	Adsorbant	b (mg/g)	Référence
4-chlorophénol	CA de sciure de rotin	188,68	[169]
	CA de noix de coco	72,69	[172]
	chitosane fonctionnelle	179,73	[173]
	Sciure de bois	333,33	Cette étude
Phénol	chitosane fonctionnelle	131,50	[173]
	CA de fibres de kéraf	140,84	[174]
	Charbon actif à base des racines de vétiver	145	[175]
	Sciure de bois	200	Cette étude
Pentachlorophénol	bentonite	54,5	[176]
	chitosane	$58,59 \cdot 10^{-3}$	[177]
	sédiments superficiels	1,571	[178]
	bentonite	113,64	[179]
	sciure de bois	500	Cette étude

D'après la Figure V.43, nous observons qu'à partir des isothermes d'adsorption du Phénol, le Parachlorophénol et le Pentachlorophénol sur le charbon actif préparé, la quantité des polluants augmente plus au moins rapidement pour de faibles concentrations en solution, puis s'atténue pour atteindre un plateau formé correspondant à une saturation des sites d'adsorption, et traduisant une adsorption en mono-couche. L'isotherme obtenu est de type L d'après la classification de Giles [92].

L'adaptation du modèle de Langmuir linéarisé est représentée sur la figure (V.44) avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir avec des capacités maximales d'adsorption : b (mg/g) telles qu'obtenues des pentes et ordonnées à l'origine de la figure (V.44) et représentées dans le tableau (V.21). Les valeurs de b obtenues pour chaque composé phénolique, confirment la tendance observée précédemment en suivant l'ordre d'affinité des composés phénoliques sur le charbon actif issue de la sciure de bois et le charbon actif de Merck.

Dans tous les cas, les deux adsorbants n'adsorbent pas les trois composés phénoliques avec les mêmes capacités puisque nous observons une grande différence au niveau des capacités maximales d'adsorption obtenues. Le charbon actif issu de la sciure de bois avec une capacité maximale d'adsorption de 200 mg/g, 333 mg/g et 500 mg/g pour le Phénol, le 4-chlorophénol et le Pentachlorophénol respectivement, comparativement avec le charbon actif de Merck (tableau V.9) et dans la littérature (tableau V.24) adsorbe plus fortement ces polluants.

Le modèle de Freundlich s'adapte aussi à l'adsorption des trois composés phénoliques avec $R^2 > 0,96$ par le charbon actif à base de la sciure de bois. Les résultats sont représentés sur la figure (V.45) et le tableau (V.22).

Donc, nos charbons actifs améliorés présentent une excellente affinité pour les trois composés phénoliques. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat et la grande surface accessible selon les différentes tailles des pores disponibles dans le charbon actif préparé [180].

Nous supposant que cette grande capacité d'adsorption du charbon à base de la sciure de bois est peut être due à l'activation chimique par l'acide phosphorique qui a pu changer la nature des sites carboxylate chargés négativement en groupements fonctionnels chargés positivement d'où l'interaction entre les trois polluants étudiées et le charbons actif ainsi préparé.

L'application du modèle de Temkin pour les résultats expérimentales obtenus en traçant Q_e en fonction de $\ln C_{eq}$ donne un bon ajustement linéaire avec des coefficients de corrélation R^2 entre 0,93 et 0,98, les constantes de Temkin K_t qui est la constante de liaison à l'équilibre et la constante B liée à la chaleur d'adsorption sont calculées à partir du tracé Q en fonction $\ln C_{eq}$ d'après les résultats reportés dans le tableau V.23 l'adsorption est considérée chimisorption. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature [181.182].

Conclusion générale

Avec l'essor et le développement du secteur industriel, le problème de la pollution reste le sujet d'intérêt de nombreux scientifiques, puisqu'il touche plusieurs secteurs vitaux. Dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources en eau polluées par les substances chimiques qui peuvent causer divers problèmes de santé. A titre d'exemple, les composés phénoliques constituent une importante source de pollution, et sont essentiellement le résultat de rejets industriels tels que les plastiques, les polymères, les insecticides, etc.

Cette étude a eu pour objectif d'évaluer la possibilité de valoriser la sciure de bois comme étant un déchet solide en l'activant afin d'obtenir un charbon actif performant dans le but d'éliminer un certain nombre de composés phénoliques. Nous avons choisi de préparer les charbons à base de la sciure de bois par une activation chimique en présence d'acide phosphorique en variant la concentration de l'acide, le temps d'imprégnation et la température de carbonisation.

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous-produits naturels en l'occurrence la sciure de bois, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante du charbon actif issu de la sciure de bois.

La première partie accomplie dans le cadre de cette thèse consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant la performance de plusieurs supports adsorbants pour l'adsorption en phase aqueuse. L'aptitude d'une grande variété de supports biologiques à servir de substituant aux charbons actifs commerciaux a été clairement mise en évidence, à travers des capacités d'adsorption recensées. Cette recherche bibliographique a été suivie par la préparation des charbons à base de la sciure de bois par activation chimique, puis une caractérisation de ces derniers pour connaître la nature de nos charbons préparés.

Enfin, une étude complète sur l'adsorption des trois composés phénoliques (phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol) a été menée en réalisant l'étude des cinétiques et isothermes ainsi que l'effet de la température de ces polluants organiques sur le matériau préparé a été réalisée et a permis d'approcher les mécanismes de fixation de ces composés organiques en comparaison avec le charbon actif commercial Merck utilisé comme référence. Cette étude a permis de situer la

performance de nos charbons préparés et dont les capacités d'adsorption sont significatives par rapport aux capacités de charbon commercial.

La deuxième partie a été consacrée à la préparation des charbons actifs toujours à base de la sciure de bois par activation chimique en impliquant une variation de concentration de l'acide phosphorique utilisé en maintenant fixe la pyrolyse à une température de 600°C et un temps de 1 heures et 30 minutes. Les charbons obtenus sont caractérisés essentiellement par les indices d'iode et de bleu de méthylène pour identifier la concentration la plus efficace à la réalisation d'un meilleur charbon avec une surface spécifique assez importante. La concentration en acide phosphorique la plus performante est de **60% d' H_3PO_4** pour le charbon actif à base de la sciure de bois avec un indice d'iode de **744,90mg/g** et une surface spécifique disponible pour le bleu de méthylène est **659,10 m²/g**.

Après avoir identifié les meilleurs charbons actifs selon la meilleure concentration d'acide phosphorique, nous continuons notre expérience toujours par activation chimique, mais en variant cette fois ci le temps d'imprégnation selon le même protocole expérimental. Donc à **60%** de concentration de l'acide phosphorique et un temps d'imprégnation de **180 min** à une température de 600°C, nous obtenons un charbon actif modifié chimiquement à base de la sciure de bois d'une capacité d'adsorption de substance microporeuse de (**1038 mg/g**) et une surface spécifique de bleu de méthylène est **861,8m²/g**.

La troisième partie est pratiquement liée à l'identification des paramètres de températures selon la concentration d'acide identifiée en faisant varier ce paramètre de (T= 600°C à 800°C) qui nous ont permis d'obtenir de charbon actif doté d'une surface spécifique plus importante avec une texture poreuse riche en groupements fonctionnels favorisant l'adsorption de polluants organiques considérés. Après caractérisation par une étude de B.E.T, M.E.B et infrarouge ainsi que l'indice diode et de bleu de méthylène des différents charbons élaborés au laboratoire; ces paramètres sont identifiés d'où la température optimale (**T=700°C**) et le temps nécessaire (**t=3heures**). Par ces paramètres recherchés nous avons réalisé des charbons à base de la sciure de bois avec de surface de BET **2256.57m²/g**, une surface de bleu de méthylène de **1120.4 m²/g** et indice d'iode de **1205mg/g**.

La dernière partie consistait à l'application de l'adsorption sur les charbons préparés. On a testé ces nouveaux charbons par l'étude des isothermes et des cinétiques ainsi que l'effet de la température. Selon les résultats obtenus pour l'adsorption des polluants organiques tels que le phénol, le parachlorophénol et le pentachlorophénol, nous constatons que les capacités d'adsorption obtenues sur les nouveaux charbons actifs préparés augmentent de façon significatives

Le charbon actif commercial de Merck a été utilisé comme élément de comparaison afin d'évaluer ultérieurement les performances de charbon activés préparés à partir de la sciure de bois. Les caractérisations texturale et chimique ont montré que le charbon commercial et les charbons à base de la sciure de bois présentent des propriétés bien distinctes.

Ces résultats démontrent le grand potentiel des charbons actifs préparés à partir de ce déchet par activation de H_3PO_4 , en tant qu'adsorbants moins coûteux pour le traitement économique des effluents industriels. L'ensemble de ces résultats montrent que l'activation combinée thermique et chimique de la sciure de bois permet d'obtenir des charbons actifs ayant de bons rendements massiques, des surfaces spécifiques plus élevées et des performances intéressantes vis à vis de l'élimination des polluants organiques. Ce mode d'activation évitant le prétraitement thermique pourrait permettre d'envisager un développement à l'échelle industrielle de la production de ces charbons actifs.

Des recherches plus approfondies seront souhaitables à l'avenir pour une valorisation prometteuse de la sciure de bois, ce qui pourrait concurrencer des adsorbants commerciaux dans les traitements des eaux résiduaires, notamment les effluents organiques et inorganiques pour préserver un environnement sain et vivable.

Références bibliographiques

- [1] Christophe Jammes. Co-valorisation d'effluents gras et de résidus lignocellulosiques déshydratation mécanique et compostage. Thèse de doctorat. Ecole doctorale science technique – sante, Université de Limoges, 23 mars 2007.
- [2] Catherine Ayrat. Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat. Institut National Polytechnique de Toulouse, Université de Toulouse, avril 2009.
- [3] Omar Bouras. Propriétés adsorbantes d'argiles pontées organophiles : synthèse et caractérisation. Ph, D, thèse, E.D.S.T.S, Université de Limoges, 02-2003.
- [4] Desjardins R., Le traitement des eaux, 2e Ed, Montréal : Ecole Polytechnique de Montréal, (1997) pp. 1-10.
- [5] Elodie Zawlotzki Guivarach. Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton". Application à la minéralisation des colorants synthétiques. Institut Francilien des Géosciences, Université de Marne-La-Vallée, 2004.
- [6] H.D. Burrows, M.L. Candle, J.A. Santaballa, S. Steenken. Journal of Photochemistry and Biology, volume 67, issue 2, 71-108. (2002).
- [7] Prammer B. Directive 98/83/CE relative to the quality of waters for human use. Official Bulletin of the EC, European Union, Brussels. 32. (1998).
- [8] World Health Organization, Guidelines for drinking water quality, Geneva: WHO. (1993).
- [9] Ménard Miquel. Rapport sur la qualité de l'eau et de l'assainissement en France, Paris, 2001.
- [10] « Les pesticides dans les eaux » - Sixième bilan annuel - Données 2002 (Juillet 2004)
<http://www.ifen.fr/publications/ET/et42.htm>
- [11] Marcel Mazoyer., Larousse agricole, le monde agricole au XXIe siècle, Paris, 2002.
- [12] Kamel Ezzine Djabbar., transformation directe et indirecte de deux herbicides le 2,4-D et le diuron en solution aqueuse, thèse de doctorat, Constantine, 2002.
- [13] J. Fournier., Chimie des pesticides, Tec et Doc, 1988.
- [14] Auberlet. A Delle-Vedove., Thèse, Université d'ANGERS, n0 106, 1995.
- [15] S. Deoux., L'écologie c'est la santé, Edition Frison Roche, (1993), p 271.
- [16] Pimentel. D., Acquay. H., Biltonen. M., Rice. P., Silva. M., Nelson. J. Lipner.S, Giordan.S, Horowitz.A., "Assessment of environmental and economic impacts of pesticide use", 1993.
- [17] Leblanc G.A., 1995. Are environmental sentinels signalling, Environmental Health

Perspectives, 103, 888-890.

[18] Hayes W.J., 1991. Dosage and other factors influencing toxicity: Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, San Diego, CA, USA, 39-105.

[19] Spear, R., 1991. Recognised and possible exposure to pesticides: Handbook of Pesticide Toxicology. Academic Press, San Diego, CA, USA, 245-274.

[20] Culliney. T.W., Pimentel. D., Pimentel M.H., 1992, Pesticides and natural toxicants in foods. Agriculture, Ecosystems and Environment, 41, 297-320.

[21] Rodier. J., L'analyse de l'eau, 7^{ème} édition, Dunod, Paris, 1984.

[22] Y. Hafsi., Dosage des phénols en milieu biologique cas de cokerie SIDER, mémoire ingénieur en chimie, 1994.

[23] Rippen., Agency for toxic substances and disease registry, pub healt statement phenol, December, 1989.

[24] Carmen Manole Crenga. Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique).Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Toulouse, 2007.

[25] Sarah Khirani. Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échange ionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation. Thèse de doctorat, institut national des sciences appliquées de Toulouse ,2007

[26] Marc Clausse. Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects, Thèse de doctorat, 2003.

[27] Derbyshire. F, Jagtoyen. M, Andrews. R, Rao. A, Martin-Gullon. I, Grulke. EA, Carbon materials in environmental applications, in Chemistry and Physics of Carbon, Radovic L.R, ed. Marcel Dekker, New York, 2001.

[28] Bansal. R.C, Donnet. J.B, Stoeckli. F, Active carbon, New York, Marcel Decker, 1988.

[29] Baker. F.S ,Repik A.J., Tolles E.D, Active carbon, Kirk-Othmer Encyclopeda of Chemical Technology, 5th, ed. John Wiley & Sons 4 (2001) 741.

[30] Reffas Abdelbaki, Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosane et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse du Doctorat en sciences en génie des procédés. Université Mentouri Constantine 2010.

[31] Young, C.T. 1996. Nuts. Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology 17: 521-579

[32] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. Carbon 32, 4 (1994) 693-702.

[33] Lambiotte, A. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent 2,289,917. (1942).

- [34] Von Blucher, H. and De Ruiter De. Process for producing granulated activate carbon. US Patent 5,977,016. (1999).
- [35] Teng, H. and Wang, S-C. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38: 817-824. (2000).
- [36] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent .3,822,218. (1974).
- [37] Teng, C.L. and Wang F-S. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent . 5,976,484. (1999).
- [38] Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. US Patent . 6,030,922. (2000).
- [39] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 . *Journal of Hazardous Mterials*, B119, 189-194. (2005).
- [40] Laila B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9. (1999).
- [41] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4, 693-702. (1994).
- [42] F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1, 19-24. (1985).
- [43] Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 : 949-953. (1991).
- [44] Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using $ZnCl_2$ activation. *Biomass and Bioenergy* 22, 397-400. (2002).
- [45] Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: An overview. *Carbon* 30, 1111-1118. (1992).
- [46] Ahmadena, M., Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. LSU Ag Center Bulletin 809. (2001).
- [47] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. US Patent . 6,225,256. (2001).
- [48] E. Khamlich, Thèse de Doctorat d'état, Faculté des Sciences, Rabat (2002).
- [49] A.E. Ofomaja, E.I. Unuabonah, Kinetics and time-dependent Langmuir modeling of 4-nitrophenol adsorption onto *Mansonia* sawdust, *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.* 44 (2013) 566–576.
- [50] M. Ahmaruzzaman, D.K. Sharma, Adsorption of phenols from wastewater, J.

Colloid Interface Sci. 287 (2005) 14–24.

[51] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, Adsorption isotherm, kinetic modeling and mechanism of 2,4,6-trichlorophenol on coconut husk-based activated carbon, Chem. Eng. J. 144 (2008) 235–244.

[52] R. Peel, A. Benedec, Attainment of equilibrium in activated carbon isotherm studies, Environ. Sci. Technol. 14 (1980) 66–71.

[53] M. Achak, A. Hafidi, N. Ouazzani, S. Sayadi, L. Mandi, Low cost biosorbent ‘‘banana peel’’ for the removal of phenolic compounds from olive mill wastewater: kinetic and equilibrium studies, J. Hazard. Mater. 166 (2009) 117–125.

[54] S. Rengaraj, R. Sivabalan, B. Arabindoo, V. Murugesan, Adsorption kinetics of o-cresol on activated carbon from palm seed coat, Ind. J. Chem. Technol. 7 (2000) 127–131.

[55] M. Sathishkumar, A.R. Binupriya, D. Kavitha, S.E. Yun, Kinetic and isothermal studies on liquid-phase adsorption of 2,4-dichlorophenol by palm pith carbon, Bioresour. Technol. 98 (2007) 866–873.

[56] M. Radhika, K. Palanivelu, Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent – kinetics and isotherm analysis, J. Hazard. Mater. B138 (2006) 116–124.

[57] L.A. Rodrigues, M.L.C. Pinto da Silva, M.O. Alvarez-Mendes, A. dos Reis Coutinho, G.P. Thim, Phenol removal from aqueous solution by activated carbon produced from avocado kernel seeds, Chem. Eng. J. 174 (2011) 49–57.

[58] A.S. Stasinakis, I. Elia, A.V. Petalas, C.P. Halvadakis, Removal of total phenols from olive-mill wastewater using an agricultural by-product, olive pomace, J. Hazard. Mater. 160 (2008) 408–413.

[59] B.N. Estevinho, N. Ratola, A. Alves, L. Santos, Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues, J. Hazard. Mater. B137 (2006) 1175–1181.

[60] D. Mohan, K.P. Singh, S. Sinha, D. Gosh, Removal of pyridine derivatives from aqueous solution by activated carbons developed from agricultural waste materials, Carbon 43 (2005) 1680–1693.

[61] C. Namasivayam, D. Kavitha, Adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon, J. Hazard. Mater. 98 (2003) 257–274.

[62] A. Karouite, A. Elabed, A. Zeriuoh, E. Khamlich, L. Belkbir, Effect of the conditions of activation on the morphological aspect of the activated carbon of the arganier wood, Asian Journal of Chemistry, Article in press, (2006).

- [63] E. Fernandez, I. 2002. Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et moux, Ph.D.Thèse, Institut De Chimie, Université De Granada.
- [64] E. Soltés and T. Elder. Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass. CRC press, Boca Raton, FL, 1981.
- [65] Molecular Cell Biology, Second Edition. J Darnell, H. Lodish, D. Baltimore.1990, Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company.
- [66] H.Mellouk. Extraction des volatils a partir du bois par détente instantanée contrôlée (DIC) :valorisations industrielle des extraits et des résidus solides.
- [67] C.E. Byrne and D.C. Nagle. Carbon 35, N°2 (1997) 267-273.
- [68] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. Ads. Sci. & Tech. Vol.19, 8, (2001) 645-53.
- [69] Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University
- [70] Blanco Castro, J., Bonelli, P.R., Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. 2000. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane : Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, Industrial and Engineering Chemistry Research, 39, 4166-4172.
- [71] International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure & Appl.Chem,57(1985),63.
- [72] Michelle Clements. Granular activated carbon management at a water treatment Plant.Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [73] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [74] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.(2008)
- [75] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. Equilibrium and dynamic adsorption of methylene blue from aqueous solutions by surface modified activated carbons. Carbon Science. 5, 170. (2004).
- [76] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. Angew. Chem. Int. Ed 3, 669. (1966).
- [77] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. Fuel Processing Technology, 62, 45–52. (2000).
- [78] F. Rodriguez-Reinoso, M. Molina-Sabio, Adv. Colloid Interface Sci., 1998, 76, 271.

- [79] Sophie Gendrault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat des sciences en biochimie. (2004).
- [80] Selhan Karagoz a, Turgay Tay b, Suat Ucar a, Murat Erdem b. Activated carbons from waste biomass by sulfuric acid activation and their use on methylene blue adsorption. *Bioresource Technology* 99 (2008) 6214–6222 ;
- [81] Emmanuel Tertre. Thèse de doctorat. Adsorption de Cs⁺, Ni²⁺ ET des lanthanides sur une kaolinite et une smectite jusqu'à 150°C : étude expérimentale et modélisation, université de Toulouse, 2005.
- [82] Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. 1974. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218.
- [83] Acemioglu, J. *Colloid Interface Sce.*274 (2004) 371-379.
- [84] P. K Malik, *Dyes pigments* 56 (2003) 239-249.
- [85] P.E.P. Barrett, L.G. Joyer, P.P. Halenda, *J.Am. Chem. Soc.*73 (1951) 373-380.
- [86] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Chem. Eng.J.*70 (1998) 115-124.
- [87] Y.S.HO, G. Mc Kay, *Process Biochem.*34 (1999) 451-465.
- [88] W. J. Weber Jr, J. C. Morris, J. Saint, *Eng Div. Am Soc Civil Eng* (1963).
- [89] Venkata M. S., Shailaja S., Rama C. M., Sarma P. N., Adsorptive removal of phthalate ester (di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon : A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials* 146, 278-282, 2007.
- [90] Tan I. A. W., Ahmad A. L., Hameed B. H., Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2,4,6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon, *Journal of Hazardous Materials* 164, 473-482, 2009.
- [91] Lopez. A, Iguaz. A, Esnoz. A and Virseda. P, 'Thin Layer Drying Behaviour of VegetableWastes From Wholesale Market', *Drying Technology*, Vol. 18, pp.995 -1006, 2000.
- [92] Giles, C.H., Smith, D, Huitson, A, 1974, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J, Colloid ,Int, Sci*, 47 (3),755-765.
- [93]Cooney, D.O., 1999. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL
- [94] Sips, R. 1948. *J. Chem. Phys.* 16, 490-495.
- [95] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. 2001. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791.

- [96] Biswas, K., Saha, S.K., Ghosh, U.C., 2007. Adsorption of fluoride from aqueous solution by synthetic iron (III) aluminum (III) mixed oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (16), 5346-5356.
- [97] V Gomez-serrano) ;Activité de l'acide phosphorique, preparatiron of activated carbons by phosphoric acid chemical activation.Study of microporosity and fractal dimension ; *Journal ESEVIER Materials Letters* 59 ;846– 853 .(2005).
- [98] L.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon *Journal ESEVIER. Desalination* 218 (2008) 304–312
- [99] ASTM D 2866-70 Total Ash Content of Activated carbon.Extracts were repinted; with permission from the Annual book of ASTM Standart copyright,ASTM. 1916 Race Street, Philladelphia PA19103.
- [100] B. Bestani , N. Benderdouche , B. Benstaali , M. Belhakem , A. Addou . Methylene blue and iodine adsorption onto an activated desert plant. *Bioresource Technology*, 99 (2008) 8441–8444.
- [101] Nemchi, F., Bestani, B., Benderdouch, N., Belhakem, M., de Minorval, L.C., Adsorption of Supranol Yellow 4GL from Aqueous Solution onto Activated Carbons Prepared from Seawater Algae. *Adsorption Science & Technology*. 30 (1), (2012), 81-95.
- [102] Catalogue des normes antipollution, Manuel sur l'environnement ; Documentation pour l'étude et l'évaluation des effets de l'environnement, Volume 2, Ed. Viewg. (1996).
- [103] Kifuni K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nuc.*18, ½, 135 – 144. (2002).
- [104] Avom J., Mbadcam J. Ketcha, Matip M.RL et Gertmain P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2, 2, 1 – 7. (2001).
- [105] Cooney, D.O. *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1999).
- [106] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [107] Hicham El Bakouri. *Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N)*. Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), (2006).

- [108] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 207–214. (2008).
- [109] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed .Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 ; 337–346. (2008).
- [110] Guo, Y, Rockstraw, D.A, 2007, Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation, *Bioresour, Technol*, 98, 1513–1521.
- [111] Evans, M.J.B., Halliop, E., MacDonald, J.A.F, 1999, The production of chemically activated carbon, *Carbon*, 37, 269–274.
- [112] Suárez-García, F., Martínez-Alonso, A., Tascón, J.M.D, 2001, Porous texture of activated carbons prepared by phosphoric acid activation of apple pulp, *Carbon*, 39, 1103–1116.
- [113] Girgis, B.S., El-Hendawy, A.-N.A, 2002, Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid, *Micropor, Mesopor, Mater*, 52, 105–117.
- [114] Rodriguez, G., Lama, A., Rodriguez R., Jiménez, A., Guillén, R.L., Fernandez-Bolanos, J, 2008, Olive stone an attractive source of bioactive and valuable compounds, *Bioresour, Technol*, 99, 5261–5269.
- [115] El-Hendawy, A.-N.A., Samara, S.E., Girgis, B.S, 2001, Adsorption characteristics of activated carbons obtained from corncobs, *Colloids Surf, A: Physicochem, Eng, Aspects*, 180, 209–221.
- [116] Baquero, M.C., Giraldo, L., Moreno, J.C., Suarez-Garcia, F., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D, 2003, Activated carbons by pyrolysis of coffee bean husks in presence of phosphoric acid, *J, Anal, Appl, Pyrolysis*, 70, 779–784.
- [117] Hirata, M., Kawasaki, N., Nakamura, T., Matsumoto, K., Kabayama, M., Tamura, T., Tanada, I, 2002, Adsorption of dyes onto carbonaceous materials produced from coffee grounds by microwave treatment, *J, Colloid, Int, Sci*, 254, 17–22.
- [118] Tsunoda, R., Ozawa, T., J.-I. Ando, 1998, Ozone treatment of coal and coffee grounds based active carbons: water vapor adsorption and surface fractal micropores, *J, Colloid, Int, Sci*, 205, 265–270.
- [119] Nakamura, T., Tokimoro, T., Kawasaki, N., Tanada, S, 2003, Decolorization of acidic dye by charcoal from coffee grounds, *J, Health, Sci*, 49, 520–523.
- [120] Namane, A., Mekarzia, A., Benrachedi, K., Belhaneche-Bensemra, N., Hellal, A, 2005, Determination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds by

chemical activation with $ZnCl_2$ and H_3PO_4 , *J. Hazard, Mater*, B119, 189–194.

[121] Yagmur, E., Ozmak, M., Aktas, Z, 2008, A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy, *Fuel*, 87, 3278–3285.

[122] Valix, M., Cheung, W.H., McKay, G, 2004, Preparation of activated carbon using low temperature carbonization and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption, *Chemosphere*, 56, 493–501.

[123] Laine, J., Calafat, A., Labady, M, 1989, Preparation and characterization of activated carbons from coconut shell impregnated, *Carbon* 27, 191–195.

[124] Suhas, P.J.M., Carrott, M.M.L., Carrott, R, 2007, Lignin from natural adsorbent to activated carbon, *Bioresour, Technol*, 98, 2301-2312.

[125] Jagtoyen, M., Derbyshire, F, 1998, Activated carbons from yellow poplar and white oak by H_3PO_4 activation, *Carbon*, 36, 1085-1097.

[126] Ioannidou, O., Zabanistou, A, 2007, Agricultural residues as precursors for activated carbon production, *Renew, Sustain, Energy Rev*, 11, 1966-2005.

[127] Marsh, H., Rodriguez-Reinoso, F., 2006, Activation Processes (Chemical), *Activated Carbon*, Elsevier Ltd., Oxford, pp. 322–349.

[128] K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan and V. Ramamurthi. Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp. Green Page- The Global Directory For Environmentzl Technology2. Html. June (2004).

[129] Erincin, D., Sinag, A., Misirlioglu, Z., Canel, M. Characterization of burning and CO_2 gasification of chars from mixtures of Zonguldak (Turkey) and Australian bituminous coals. *Energy Conversion and Management*. vol. 46 (17), p. 2748-2761. (2005).

[130] Wu, Z., Sugimoto, Y. Kawashima, H. Effect of demineralization and catalyst addition on N_2 formation during coal pyrolysis and on char gasification. *Fuel*. vol. 82 (15-17), p. 2057-2064. (2003).

[131] Alténor. S, Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 187 p. (2008)

[132] McKay, G., Otterburn, M.S. and Aga, J.A. Fuller's earth and fired clay as adsorbents for dyestuffs *Water, Air, Soil Pollution*. 24, 307 (1985).

- [133] El Nemr, A., Ola, A., El-Sikaily, A. and Khaled, A. Removal of direct blue-86 from aqueous solution by new activated carbon developed from orange peel .*Journal of Hazardous Materials*.161, 102.(2009).
- [134] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [135] Stoeckli, F., Ramon, M.V.L., and Castilla, C.M. Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Activated Carbons. Described by the Dubinin-Astakhov Equation. *Langmuir*, 17, 3301-3306. (2001).
- [136] Snoeyink, V.L., Weber Jr., W.J., Mark, H.B. Sorption of phenol and nitrophenol by active carbon. *Environ. Sci. Technol.*, 3, 918–926. (1969).
- [137] Müller, G., Radke, C.J., Prausnitz, J.M. Adsorption of weak organic electrolytes from dilute aqueous solution onto activated carbon. Part I. Single-solute systems. *J. Colloid Interf. Sci.*, 103, 466–483. (1985).
- [138] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070. (2005).
- [139] Liu, X., Pinto, N.G. Ideal adsorbed phase model for adsorption of phenolic compounds on activated carbon. *Carbon*, 35, 1387–1397. (1997).
- [140] Mourad Termoul, Benaouda Bestani, Nouredine Benderdouche, Mostefa Belhakem and Emmanuel Naffrechoux. *Adsorption Science & Technology* 2006 Volume 24 Number 5.
- [141] Hameed, B.H., A.A. Ahmad, N. Aziz . Isotherms, kinetics and thermodynamics of acid dye adsorption on activated palm ash *Dyes Pigments*. 133, 195-203. (2007)
- [142] Rumei Cheng, Zhiping Jiang, Shengju Ou, Yijiu Li and Bo Xiang. Investigation of acid black 1 adsorption onto amino-polysaccharides. *Chemistry and Materials Science* Volume 62, Number 1, 69-77, DOI: 10.1007/s00289-008-1005-8(2009).
- [143] M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*.V;147;p287-295;(2006).
- [144] Hicham El Bakouri. *Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), (2006).*
- [145] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed .Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 ;337–346. (2008).

- [146] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* ;153 152–156.(2008).
- [147] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida, Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, *J. Colloid Interf. Sci.* 280; 380–386. (2004).
- [148] Sun, L.M., Meunier, F. Adsorption. Aspects théoriques. Les Technique de l'Ingénieur - Opérations Unitaires – Génie de la réaction chimique, traité Génie des procédés. J 2730. (2003).
- [149] Piscopo A. Chimie solaire et traitements photocatalytiques des eaux polluées : applications aux traitements sélectifs et exemples d'utilisation de catalyseurs supportés. Thèse de l'Université de Metz, France. (2002).
- [150] Mattson, J.S., Mark Jr., H.B., Malbin, M.D., Weber Jr., W.J. Crittenden, J.C. Surface chemistry of active carbon: specific adsorption of phenols. *J. Colloid Interf. Sci.* 31, 116–130. (1969).
- [151] Terzyk, A.P. Further insights into the role of carbon surface functionalities in the mechanism of phenol adsorption. *J. Colloid Interface Sci.*, 268, 301-329. (2003).
- [152] M.Helen Kalavathy, T.Karthikeyan, S.Rajgpal, Lima Rose Miranda. Kinetic and isotherm studies of Cu(II) adsorption onto H₃PO₄-activated rubber wood sawdust. *Journal of Colloid and Interface Science* 292(2005) 354-362.
- [153] Mourad Kessoum¹, Vincent Caqueret¹, Olivier Chedeville^{2*}, Benoît Cagnon², Stéphane Bostyn², Catherine Porte¹. Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en monosolutés et en mélange sur charbon actif.
- [154] Azam T. Mohd Din, B.H. Hameed, Abdul L. Ahmad. Batch adsorption of phenol onto physiochemical-activated coconut shell. *Journal of Hazardous Materials* 161 (2009) 1522–1529.
- [155] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).
- [156] Suhas, P. J. M. Carrott et M. Carrott. Lignin – from natural adsorbent to activated carbon: A review. *Bioresource Technology*.98(12): 2301- 2312(2007).
- [157] J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla et M. Sánchez- Polo. Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: A review *Journal of Environmental Management* 85(4): 833-846. (2007).
- [158] V Gomez-serrano; Activité de l'acide phosphorique, preparation of activated carbons by phosphoric acid chemical activation.Study of microporosity and fractal dimension ; *Journal ESEVIER Materials Letters* 59 ;846– 853 .(2005).

- [159] M. Benadjemia b, L. Millière a, L. Reinert a, N. Benderdouche b, L. Duclaux a. Preparation, characterization and Methylene Blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Processing Technology* 92 (2011) 1203–1212.
- [160] A. Reffasa,b, V. Bernardeta, B. Davida, L. Reinerta, M. Bencheikh Lehocineb, M. Duboisc, N. Batissec, L. Duclauxa. Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL. *Journal of Hazardous Materials* 175 (2010) 779–788.
- [161] Moreno-Castilla C. (2004). Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials. *Carbon*, 42: 83-94.
- [162] Dabrowski A., Podkoscielny P., Hubicki Z., Barczak M. (2005). Adsorption of phenolic compounds by activated carbon--a critical review. *Chemosphere*, 58, 1049-1070.
- [163] S.A. Larson, J.A. Widegren and J.L. Falconer, Oxidation on titania discussion of rate limiting step on oxides. *J Catalysis*. 157 (2) (1995) 611-625.
- [164] D.M. Ruthven, *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, John Wiley & Sons, New York, (1984).
- [165] Guo Yanga,c,d, Honglin Chena , Hangdao Qina,d, Yujun Fenga, Amination of activated carbon for enhancing phenol adsorption: Effect of nitrogen-containing functional groups. *Applied Surface Science* 293 (2014) 299– 305.
- [166] Bouazza Fayza. Elimination des polluants organiques par des argiles naturelles et modifiées. Mémoire en vue de l'obtention du diplôme de magister. Janvier 2012,
- [167] M. Abdelkreem. Adsorption of Phenol from Industrial Wastewater Using Olive Mill Waste. *APCBEE Procedia* 5 (2013) 349 – 357.
- [168] Xun Qiu, Najun Li , Xiaoshuang Maa, Shun Yang a, Qingfeng Xu, Hua Li, Jianmei Lu Facile preparation of acrylic ester-based crosslinked resin and its adsorption of phenol at high concentration *Journal of Environmental Chemical Engineering* 2013.
- [169] H. Zhi-jun, W. Nan-xi, T. Jun, C. Jian-qiu, Z. Wen-ying, Kinetic and equilibrium of cefradine adsorption onto peanut husk, *J Desalination and Water Treatment*, 37 (2012) 160–168.
- [170] C. Hinz . Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99(3-4): 225-243. (2001).
- [171] B.H. Hameeda , L.H. China, S. Rengarajb. Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Desalination* 225 (2008) 185–198.

- [172] M. Radhika, K. Palanivelu. Adsorptive removal of chlorophenols from aqueous solution by low cost adsorbent—Kinetics and isotherm analysis. *Journal of Hazardous Materials B* 138 (2006) 116–124.
- [173] Jian-Mei Li, Xiang-Guang Meng , Chang-Wei Hu , Juan Du. Adsorption of phenol, p-chlorophenol and p-nitrophenol onto functional chitosan. *Bioresource Technology* 100 (2009) 1168–1173.
- [174] Soheil Aber, Alireza Khataee, Mohsen Sheydaei. Optimization of activated carbon fiber preparation from Kenaf using K_2HPO_4 as chemical activator for adsorption of phenolic compounds. *Bioresource Technology* 100 (2009) 6586–6591.
- [175] Sandro Altenora, Betty Carene, Evens Emmanuel, Jacques Lambert, Jean-Jacques Ehrhardt, Sarra Gasparda. Adsorption studies of methylene blue and phenol onto vetiver roots activated carbon prepared by chemical activation. *Journal of Hazardous Materials* 165 (2009) 1029–1039.
- [176] B.Fabre, J.Ayele, M.Mazet, P.Lafrance. removal of pentachlorophenol by adsorption into various materials: the effect of organics co-adsorbates (humic substances and lindane). *Revue de science de l'eau* 3(1990) 277-292.
- [177] Shaokui Zhenga,b , Zhifeng Yanga, Do Hyun Job, Yun Hee Parkb. Removal of chlorophenols from groundwater by chitosan sorption. *Water Research* 38 (2004) 2315–2322.
- [178] Xiaoli Wangb, Yu Li a,b , Deming Dong b. Sorption of pentachlorophenol on surficial sediments: The roles of metal oxides. *Chemosphere*. 73 (2008) 1–6. and organic materials with co-existed copper present.
- [179] Yaxin Zhang, Yuyang Long, Zhang Yuancheng, Yong Zhu, Hongtao Wang , Huayong Wu, Wenjing Lu. Effect of a mixed anionic-nonionic surfactant adsorption on bentonite structure and on distribution of pentachlorophenol. *Applied Clay Science* .69 (2012) ,93–98.
- [180] Bestani. B, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », Thèse de Doctorat, 2005.
- [181] Attouti Salima. « Activation de deux algues méditerranéennes par diverses méthodes pour l'élimination de colorants ». Thèse de doctorat ,2013.
- [182] Crini, G., Peindy, H.N., Gimbert, F., Robert, C., Removal of C.I. Basic Green 4 (malachite green) from aqueous solutions by adsorption using cyclodextrin- based adsorbent: kinetic and equilibrium studies. *Separation and Purification Technology*.53 (1), (2007), 97–110.

Annexe

Annexe

Tableau V.25 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Phénol « OPTEZIN-2120 UV »

C (mg/L)	0	5	10	15	20	25	30	35	40	45	50
Abs	0	0,064	0,132	0,202	0,28	0,34	0,403	0,481	0,552	0,655	0,699

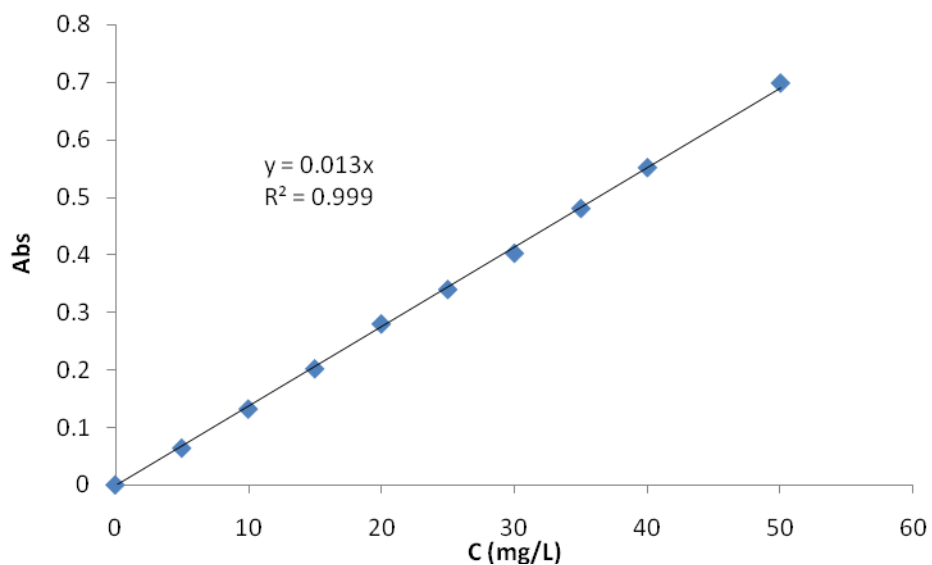


Figure V.47 : Courbe d'étalonnage du phénol

Tableau V.26 : Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Phénol « SHIMADZU1240 »

C (mg/L)	0	5	10	20	30	40	50
Abs	0	0,078	0,145	0,297	0,455	0,585	0,75

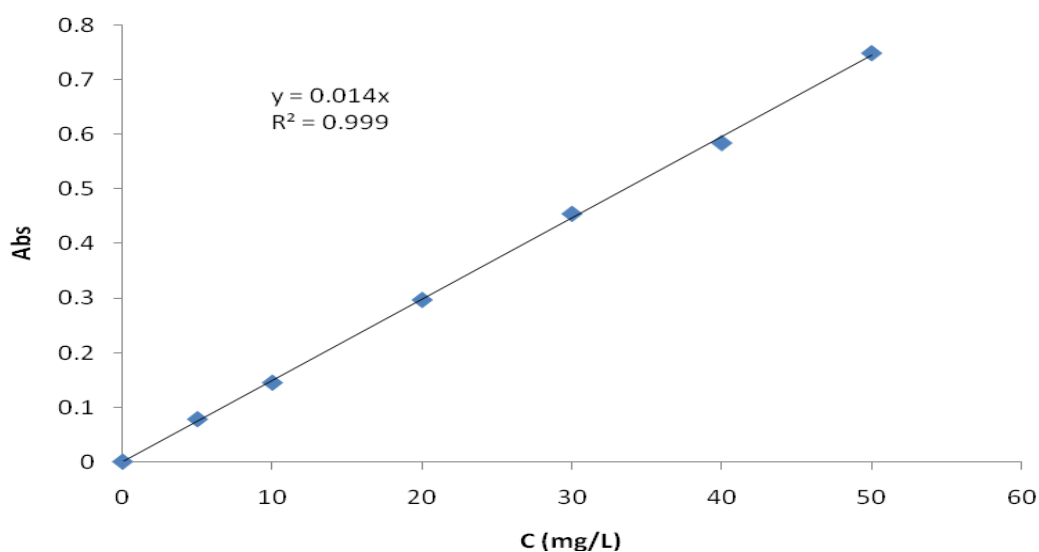


Figure V.48 : Courbe d'étalonnage du phénol

Annexe

Tableau V.27: valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Parachlorophénol « OPTEZIN-2120 UV »

Abs	0	3	5	8	10	15	20	25	30
C (mg/L)	0	0,044	0,065	0,119	0,15	0,281	0,344	0,449	0,51

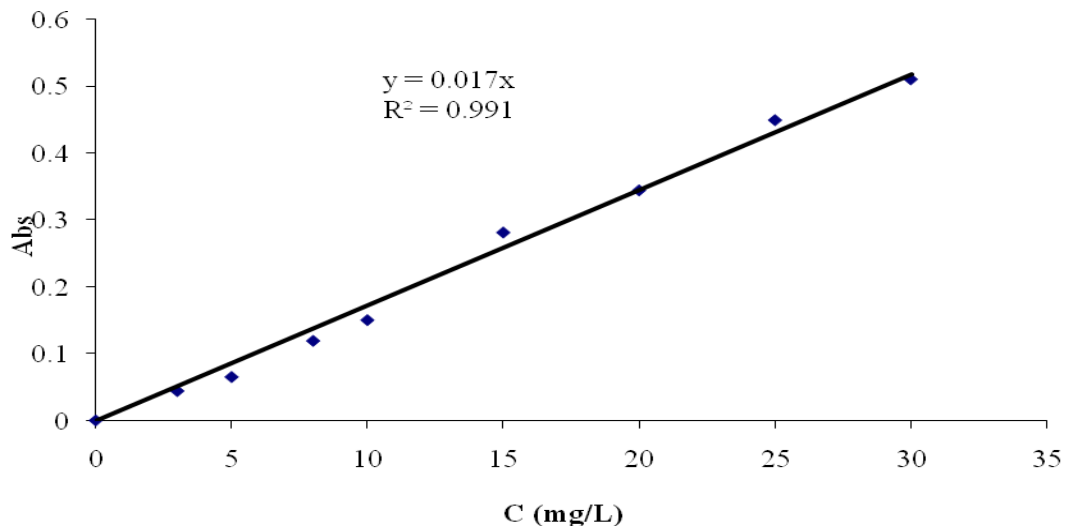


Figure V.49 : Courbe d'étalonnage du parachlorophénol

Tableau V.29: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Parachlorophénol « SHIMADZU1240 »

C (mg/L)	0	5	10	20	30	40	50
Abs	0	0,064	0,125	0,234	0,34	0,447	0,567

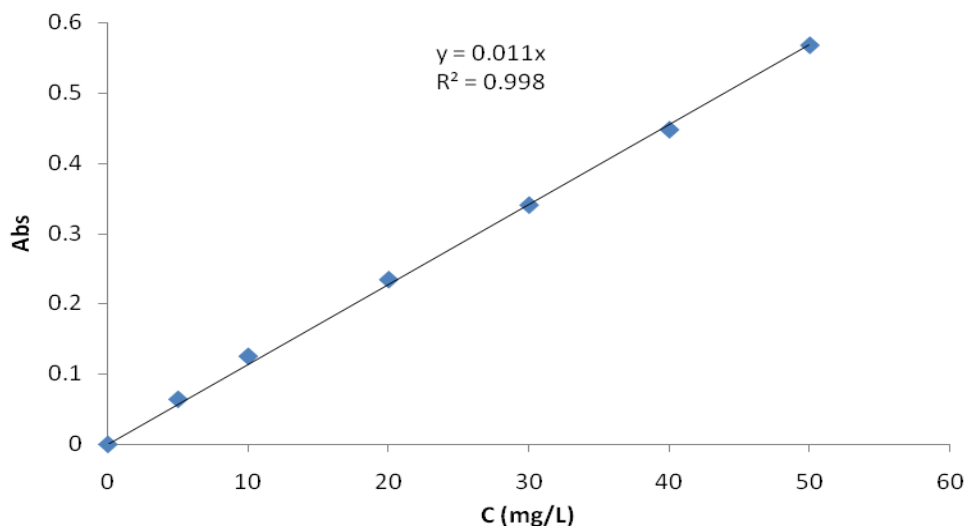


Figure V.50 : Courbe d'étalonnage du parachlorophénol

Annexe

Tableau V.30: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Pentachlorophénol « OPTEZIN-2120 UV »

C(mg/L)	0	5	10	20	30	40	50
Abs	0	0,102	0,185	0,366	0,537	0,693	0,913

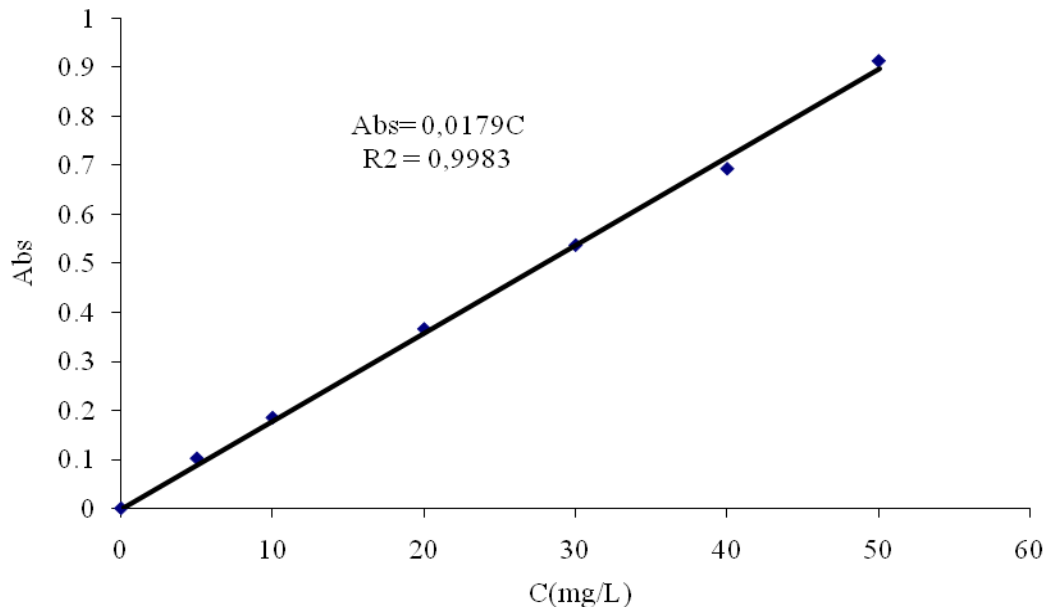


Figure V.51 : Courbe d'étalonnage du pentachlorophénol

Tableau V.31: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du Pentachlorophénol « SHIMADZU1240 »

C (mg/L)	0	5	10	20	30	40	50
Abs	0	0,092	0,161	0,369	0,57	0,72	0,925

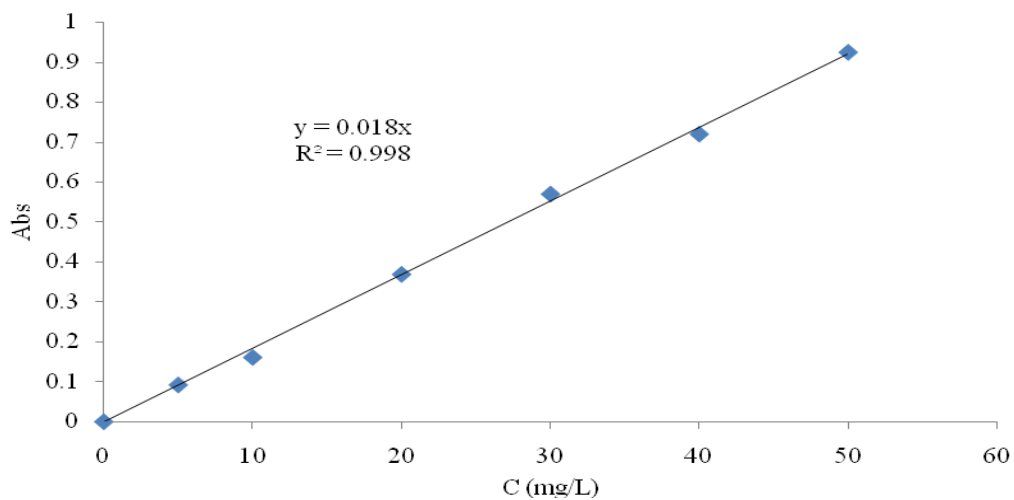


Figure V.52 : Courbe d'étalonnage du pentachlorophénol

Annexe

Tableau V.32: Valeurs obtenues pour l'établissement de La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène « SHIMADZU1240 »

C (mg/L)	0	0,5	1	2	3	4	5	6
Abs	0	0,054	0,142	0,325	0,469	0,638	0,818	0,968

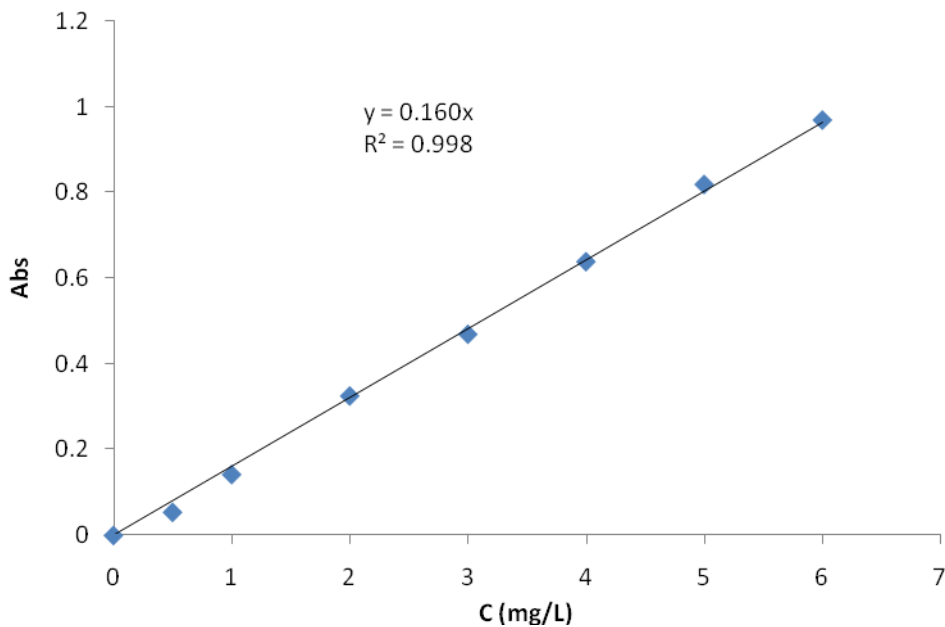


Figure V.53 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène

Tableau V.33 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du phénol par S.B traitée par H₃PO₄ (20%)

C=200 mg/L					
temps (min)	30	60	120	180	240
Abs	0,736	0,403	0,422	0,412	0,525
Ceq (mg/L)	53	29	31	30	38
% d'élimination	67	82	81	81	76
C =400 mg/L					
temps (min)	30	60	120	180	240
Abs	0,906	0,634	0,512	0,456	0,428
Ceq (mg/L)	61	43	34	31	29
% d'élimination	85	89	91	92	93

Annexe

Tableau V.34. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du parachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (20%)

Co=100 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Ceq (mg/L)	14,393	13,584	12,717	11,85	11,676	12,023
% d'élimination	85,607	86,416	87,283	88,15	88,324	87,977
Co=500 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Ceq (mg/L)	30,058	28,092	25,549	25,202	25,376	25,376
% d'élimination	93,988	94,382	94,89	94,96	94,925	94,925

Tableau V.35 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du pentachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (20%)

Co=500 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,231	0,213	0,158	0,138	0,141	0,145
Ceq (mg/L)	12,91	11,90	8,83	7,71	7,88	8,10
% d'élimination	97,42	97,62	98,23	98,46	98,42	98,38
Co=700 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,821	0,77	0,744	0,758	0,745	0,755
Ceq (mg/L)	45,87	43,02	41,56	42,35	41,62	42,18
% d'élimination	93,45	93,85	94,06	93,95	94,05	93,97

Annexe

Tableau V.36 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du phénol par S.B traitée par H_3PO_4 (60%)

Co=500mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,254	0,202	0,177	0,173	0,175	0,176
Ceq (mg/L)	181,429	144,286	126,429	123,571	125,000	125,714
% d'élimination	63,714	71,143	74,714	75,286	75,000	74,857
Co=600 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,302	0,286	0,256	0,25	0,248	0,247
Ceq (mg/L)	215,714	204,286	182,857	178,571	177,143	176,429
% d'élimination	64,048	65,952	69,524	70,238	70,476	70,595

Tableau V.37. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du parachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (60%)

Co=600 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,524	0,452	0,328	0,251	0,24	0,218
Ceq (mg/L)	47,636	41,091	29,818	22,818	21,818	19,818
% d'élimination	92,061	93,152	95,030	96,197	96,364	96,697
Co=800mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,852	0,786	0,647	0,507	0,433	0,435
Ceq (mg/L)	77,455	71,455	58,818	46,091	39,364	39,545
% d'élimination	90,318	91,068	92,648	94,239	95,080	95,057

Annexe

Tableau V.38 : Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Pentachlorophénol par S.B traitée par H_3PO_4 (60%)

Co=600 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,115	0,865	0,561	0,412	0,426	0,422
Ceq (mg/L)	63,89	48,06	31,17	22,89	23,67	23,44
% d'élimination	89,35	91,99	94,81	96,19	96,06	96,09
Co=800 mg/L						
temps (min)	30	60	120	180	240	300
Abs	0,409	0,312	0,2	0,182	0,167	0,153
Ceq (mg/L)	227,22	173,33	111,11	101,11	92,78	85,00
% d'élimination	71,60	78,33	86,11	87,36	88,40	89,38

Tableau V.39. Etude du temps d'équilibre de l'adsorption du Pentachlorophénol par le charbon actif de Merck

Co=500 mg/L						
temps (min)	0,5	1	2	3	4	5
Abs	0,113	0,785	0,622	0,243	0,222	0,124
Ceq (mg/L)	62,78	43,61	34,56	13,50	12,33	6,89
% d'élimination	87,44	91,28	93,09	97,30	97,53	98,62
Co=600 mg/L						
temps (min)	0,5	1	2	3	4	5
Abs	0,321	0,201	1,278	0,635	0,337	0,294
Ceq (mg/L)	178,33	111,67	71,00	35,28	18,72	16,33
% d'élimination	70,28	81,39	88,17	94,12	96,88	97,28

Annexe

Tableau V.40. Pourcentage d'élimination du phénol et parachlorophénol en fonction du temps par le charbon actif de Merck. $C_o = 1000$ mg/L.

Temps (min)	Phénol			Parachlorophénol		
	Abs	C_{eq} (mg/L)	% d'élimination	Abs	C_{eq} (mg/L)	% d'élimination
30	0,942	634,4	36,56	0,504	467,35	53,26
60	0,641	437,22	56,27	0,222	205,55	79,44
120	0,471	321,44	67,85	0,208	192,87	80,71
240	0,342	233,52	76,64	0,204	189,44	81,05
360	0,306	208,74	79,12	0,202	187,59	81,24

Tableau V.41. Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP1.

Phénol C=400 mg/L					
masse (g)	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
dose (g/L)	4	8	12	16	20
Abs	0,512	0,261	0,265	0,278	0,26
Ceq (mg/L)	34,4	17,5	17,8	18,7	17,4
% d'élimination	91	96	96	95	96
Parachlorophénol C=500 mg/L					
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
dose (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0,166	0,401	0,167	0,136	0,126
Ceq (mg/L)	95,954	23,179	9,653	7,861	7,283
% d'élimination	80,81	95,364	98,069	98,428	98,543
Pentachlorophénol C =700 mg/L					
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
dose (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0,402	0,744	0,17	0,003	0,004
Ceq (mg/L)	224,58	41,56	9,50	0,17	0,22
% d'élimination	67,92	94,06	98,64	99,98	99,97

Annexe

Tableau V.42. Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.

Phénol C=500 mg/L					
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
dose (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0,174	0,177	0,536	0,428	0,426
Ceq (mg/L)	310,714	126,429	38,286	30,571	30,429
% d'élimination	37,86	74,71	92,34	93,89	93,91
Parachlorophénol C=600 mg/L					
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
dose (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0,057	0,251	0,182	0,219	0,216
Ceq (mg/L)	129,545	22,818	16,545	19,909	19,636
% d'élimination	78,41	96,20	97,24	96,68	96,73
Pentachlorophénol C=500 mg/L					
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,3	0,4
dose (g/L)	2	4	8	12	16
Abs	0,131	0,222	0,078	0,102	0,099
Ceq (mg/L)	181,94	12,33	4,33	5,67	5,50
% d'élimination	63,61	97,53	99,13	98,87	98,90

Annexe

Tableau V.43 : Effet de la dose sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le charbon actif de Merck.

Pentachlorophénol C=600 mg/L				
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,4
dose (g/L)	2	4	8	16
Abs	0,131	0,222	0,078	0,099
Ceq (mg/L)	181,94	12,33	4,33	5,50
% d'élimination	63,61	97,53	99,13	98,90
Parachlorophénol C=1000 mg/L				
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,4
dose (g/L)	2	4	8	16
Abs	0,274	0,636	0,615	0,569
Ceq (mg/L)	253,7	114,1	109,54	104,5
% d'élimination	74,62	94,11	94,3	94,72
Phénol C0=1000 mg/L				
masse (g)	0,05	0,1	0,2	0,4
dose (g/L)	2	4	8	16
Abs	0,964	0,847	0,813	0,776
Ceq (mg/L)	324,51	114,1	109,54	104,5
% d'élimination	67,54	88,58	89,04	89,55

Annexe

Tableau V.44 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAPI.

Phénol $C_0=200$ mg/L						
pH	2	4	6	8	10	12
Abs	0,175	0,243	0,293	0,385	0,695	0,965
Ceq (mg/L)	12,681	17,609	21,232	27,899	50,362	69,93
% d'élimination	93,66	91,2	89,38	86,05	74,82	65,04
Parachlorophénol $C_0=500$ mg/L						
pH	2	4	6	7	8	10
Abs	0,151	0,184	0,165	0,168	0,250	0,271
Ceq (mg/L)	8,728	10,636	9,538	9,711	14,451	15,665
% d'élimination	98,25	97,873	98,092	98,058	97,110	96,867
Pentachlorophénol $C =1000$ mg/L						
pH	6	7	9	10.5	11.5	
Abs	0,039	0,011	0,087	0,151	0,166	
Ceq (mg/L)	2,179	0,615	4,860	8,436	9,274	
% d'élimination	99,78	99,94	99,51	99,16	99,07	

Annexe

Tableau V.45 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.

Phénol C0=600 mg/L					
pH	2	5	6,5	8,5	10
Abs	0,719	0,739	0,802	0,86	0,89
Ceq (mg/L)	51,357	52,786	57,286	61,429	63,571
% d'élimination	91,44	91,20	90,45	89,76	89,40
Parachlorophénol C0=500 mg/L					
pH	2	5	6,5	8,5	10
Abs	0,111	0,114	0,121	0,25	0,337
Ceq (mg/L)	10,091	10,364	11,000	22,727	30,636
% d'élimination	97,98	97,927	97,800	95,455	93,873
Pentachlorophénol C0=600 mg/L					
pH	6,5	7	9	10,5	11,5
Abs	0,02	0,02	0,047	0,145	0,359
Ceq (mg/L)	1,11	1,11	2,61	8,06	19,94
% d'élimination	99,81	99,81	99,56	98,66	96,68

Tableau V.46 : Effet du pH sur le pourcentage d'élimination du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le charbon actif de Merck.

Phénol C0=1000 mg/L					
pH	3,5	5	6,5	9	--
Abs	1,563	1,257	1,231	0,836	--
Ceq (mg/L)	526,31	423,39	414,68	563,26	--
% d'élimination	47,37	57,66	58,53	43,67	--
Parachlorophénol C0=1600 mg/L					
pH	3,5	5	6,5	9	--
Abs	0,651	0,647	0,635	0,751	--
Ceq (mg/L)	602,77	599,07	588,51	695,64	--
% d'élimination	62,32	62,55	63,21	56,62	--
Pentachlorophénol C0=600 mg/L					
pH	6	7	9	10,5	11,5
Abs	0,056	0,103	0,116	0,128	0,337
Ceq (mg/L)	3,11	5,72	6,44	7,11	18,72
% d'élimination	99,48	99,05	98,93	98,81	96,88

Annexe

Tableau V.47: Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAPI.

Phénol C=200 mg/L			
T (°C)	25	30	40
T (K)	298	303	313
1000/T	3.356	3.300	3.195
Abs	0,244	0,248	0,265
Ceq (mg/L)	17.681	17.971	19.203
Cs=C₀-Ceq	182.319	182.029	180.797
% d'élimination	91.159	91.014	90.399
k=C_s/Ceq	10.311	10.129	9.415
Ln (k)	2.333	2.315	2.242
Parachlorophénol C=500 mg/L			
T (K)	298	303	313
1000/T	3.356	3.300	3.195
T (°C)	25	30	40
abs	0.123	0.119	0.038
Ceq (mg/L)	7.11	6.88	2.20
% d'élimination	98.58	98.62	99.56
x/m	61.61	123.28	124.45
ln(k_d)	2.16	2.89	4.04
Pentachlorophénol C=600mg/L			
T (K)	298	303	313
1000/T	3.356	3.300	3.195
T (°C)	25	30	40
abs	0.112	0.02	0.002
Ceq (mg/L)	-1.04	-0.19	-0.02
% d'élimination	6.26	1.12	0.11
x/m	148.44	149.72	149.97
ln(k_d)	3.17	4.90	7.20

Annexe

Tableau V.48 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.

Phénol C=1000			
T (K)	298	303	313
1000/T	3.356	3.300	3.195
T (°C)	25	30	40
abs	0.457	0.473	0.507
Ceq (mg/L)	32.64	33.79	36.21
x/m (mg/g)	58.42	58.28	57.97
ln(k_d)	0.58	0.55	0.47
Parachlorophénol C= 800mg/L			
T (K)	298	303	313
1000/T	3.356	3.300	3.195
T (°C)	25	30	40
abs	0.111	0.098	0.019
Ceq (mg/L)	6.17	5.44	1.06
x/m (mg/g)	99.23	198.64	199.74
ln(k_d)	2.78	3.60	5.24
Pentachlorophénol C=800 mg/L			
T (°C)	25	30	40
T (K)	298	303	313
1000/T	3.36	3.30	3.19
abs	0.02	0.018	0.014
Ceq (mg/L)	1.111	1.000	0.778
x/m (mg/g)	99.861	99.875	99.903
kd	89.875	99.875	128.446429
ln(k_d)	4.498	4.604	4.856

Annexe

Tableau V.49 : Résultats de l'effet de la température sur l'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le charbon de Merck .

Phénol C= 1000 mg/L			
T (°C)	25	30	40
T (K)	298	303	313
(1/T)*10E+03	3.356	3.300	3.195
Abs	0.462	0.448	0,42
Ceq (mg/L)	31.007	30.067	28.188
% d'élimination	68.986	66.522	69.565
k=Cs/Ceq	31.251	32.259	34.476
Ln (k)	3.442	3.474	3.540
Parachlorophénol Co=500 mg/L			
T (K)	298	303	313
1000/T	3.356	3.300	3.195
T (°C)	25	30	40
abs	0.078	0.077	0.034
Ceq (mg/L)	4.33	4.28	1.89
x/m (mg/g)	61.96	123.93	124.53
ln(k_d)	2.66	3.37	4.19
Pentachlorophénol Co=600 mg/L			
T (°C)	25	30	40
T (K)	298	303	313
1000/T	3.36	3.30	3.19
Abs	0.125	0.112	0.085
Ceq (mg/L)	6.944	6.222	4.722
x/m (mg/g)	74.132	74.222	74.410
k_d	10.675	11.9285714	15.7573529
ln(k_d)	2.368	2.479	2.757

Annexe

Tableau V.50 : Résultats des isothermes d'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP1.

Parachlorophénol										
C (mg/L)	500	600	800	1000	1400	1600	3000	3400	3600	4000
Abs	0.166	0.296	0.397	0.378	0.5	0.559	0.378	0.685	0.746	0.782
ceq (mg/L)	9.595	17.110	22.948	21.850	28.902	32.312	546.243	791.908	862.428	1130.058
qe (mg/g)	61.301	72.861	97.132	122.269	171.39	195.961	306.720	326.012	342.197	358.743
Phénol										
C(mg/L)	120	160	200	240	280	320	400	600	800	1000
Abs	0.158	0.176	0.266	0.318	0.499	0.529	0.035	0.046	0.085	0.124
ceq (mg/L)	11.449	12.754	19.275	23.043	36.159	38.333	63.406	83.333	153.986	224.638
qe (mg/g)	13.569	18.406	22.591	27.12	30.48	35.208	42.074	64.583	80.752	96.92
Pentachlorophénol										
C(mg/L)	120	160	200	240	280	320	400	600	800	1000
Abs	0.158	0.176	0.266	0.318	0.499	0.529	0.035	0.046	0.085	0.124
ceq (mg/L)	11.449	12.754	19.275	23.043	36.159	38.333	63.406	83.333	153.986	224.638
qe (mg/g)	13.569	18.406	22.591	27.12	30.48	35.208	42.074	64.583	80.752	96.92

Annexe

Tableau V.51 : Résultats des isothermes d'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le CAP4.

Phénol																						
C(mg/L)	100	200	400	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	2200	2400								
Abs	0.03	0.125	0.234	0.457	0.719	0.133	0.205	0.128	0.159	0.238	0.33	0.38	0.45	0.54								
ceq (mg/L)	2.14	8.93	16.71	32.64	51.36	95.00	146.43	228.57	283.93	425.00	589.29	678.57	803.57	964.29								
qe (mg/g)	12.23	23.88	47.91	58.42	68.58	88.13	106.70	121.43	139.51	146.88	151.34	165.18	174.55	179.46								
Parachlorophénol																						
C(mg/L)	600		800		1000		1200		1400		1600		1800		2000		2200		2400			
Abs	0.02		0.111		0.188		0.281		0.406		0.585		0.795		0.127		0.179		0.261			
ceq (mg/L)	1.770		9.823		16.637		24.867		35.929		51.770		70.354		112.389		158.407		230.973			
qe (mg/g)	74.779		98.772		122.920		146.89		170.509		193.529		216.206		235.951		255.199		271.128			
Pentachlorophénol																						
C(mg/L)	800		1000		1200		1400		1600		1800		2000		2400		2600		2800		3000	
Abs	0.02		0.047		0.056		0.113		0.163		0.205		0.324		0.596		0.895		0.075		0.106	
ceq (mg/L)	1.11		2.55		3.04		6.14		8.86		11.14		17.61		32.39		48.64		101.90		144.02	
qe (mg/g)	99.86		124.68		149.62		174.23		198.89		223.61		247.80		295.95		318.92		337.26		357.00	

Annexe

Tableau V.52 : Résultats des isothermes d'adsorption du phénol, parachlorophénol et pentachlorophénol par le charbon de Merck.

Phénol											
Concentration (mg/L)	50	100	150	200	300	400	500	600	700	800	900
Abs	0.09	0.11	0.16	0.35	1020.00	0,350	0,580	1.020	1.62	1.62	//
Ceq (mg/L)	0.6	0.71	1.09	2.35	6.86	23.56	39.05	74.07	108.68	208.18	250.00
qe (mg/g)	12.34	24.82	37.22	49.41	73.98	94.10	115.23	131.48	147.83	147.95	149.20
Ceq /Qe	0.049	0.029	0.029	0.048	0.093	0.250	0.339	0.563	0.735	1.407	1.676
Parachlorophénol											
Concentration (mg/L)	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500		
Abs	0.094	0.460	0.520	0.923	0.137	0.286	0.345	0.502	0.564		
Ceq (mg/L)	8.75	42.64	48.14	85.46	126.85	264.81	319.44	426.2	522.22		
qe (mg/g)	172.81	189.33	212.96	228.63	243.28	233.79	245.13	243.45	244.44		
Pentachlorophénol											
Concentration (mg/L)	200	500	600	800	1000	1200	1400	1600	1800	2000	
Abs	0.041	0.078	0.125	0.139	0.28	0.119	0.125	0.213	0.178	0.248	
Ceq (mg/L)	2.23	4.24	6.79	7.55	15.22	64.67	169.84	289.40	483.70	673.91	
qe (mg/g)	24.72	61.97	74.15	99.06	123.10	141.92	153.77	163.82	164.54	165.76	

Annexe

Tableau V. 53 : Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par différentes charbons préparés à base de la sciure de bois

Sciure de bois brut													
C (mg/L)	50	100	200	400	600	700	800	900	1000	//	//		
Abs	0.142	0.287	0.099	0.383	0.688		0.699	0.461	0.517	//	//		
C_{eq} (mg/L)	0.78	1.581	5.455	105.510	189.532	330.579	403.306	507.989	606.061	//	//		
q_e (mg/L)	6.15	12.302	24.318	36.811	51.309	46.178	49.587	49.001	49.242	//	//		
C_{eq}/q_e (g/L)	0.127	0.129	0.224	2.866	3.694	7.159	8.133	10.367	12.308	//	//		
Sciure de bois +H₃PO₄ (20 %) pendant 1 h30 min à 600°C													
C (mg/L)	1000	1200	1400	1600	2000	2400	2800	3000	//	//	//		
Abs	0.015	0.023	0.039	0.061	0.074	0.444	0.46	0.688	//	//	//		
C_{eq} (mg/L)	0.083	0.127	0.215	0.336	4.077	61.157	253.444	379.063	//	//	//		
q_e(mg/L)	124.990	149.984	174.973	199.958	249.490	292.355	318.320	327.617	//	//	//		
C_{eq}/q_e (g/L)	0.001	0.001	0.001	0.002	0.016	0.209	0.796	1.157	//	//	//		
Sciure de bois +H₃PO₄ (60%) pendant 1h30 min à 600°C													
C (mg/L)	600	700	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600		
Abs	0.09	0.122	0.21	0.56	0.903	0.545	1.037	0.595	0.739	1.177	1.33		
C_{eq} (mg/L)	0.5625	0.7625	1.3125	3.500	5.644	34.063	162.031	92.969	230.938	367.813	415.625		
q_e(mg/L)	149.859	174.809	199.672	224.125	248.589	266.484	259.492	301.758	292.266	283.047	296.094		
C_{eq}/q_e (g/L)	0.004	0.004	0.007	0.016	0.023	0.128	0.624	0.308	0.790	1.299	1.404		

Annexe

Tableau V.54 : Résultats des isothermes d'adsorption du bleu de méthylène par différents charbons préparés à base de la sciure de bois

Sciure de bois +H₃PO₄(60 %) pendant 3 heures à600°C													
C (mg/L)	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	//	//	//	//
Abs	0.205	0.18	0.941	0.429	1.027	0.635	0.691	0.845	0.429	//	//	//	//
C_{eq} (mg/L)	1.281	1.125	5.881	26.813	64.188	79.375	86.375	211.250	268.125	//	//	//	//
q_e(mg/L)	249.680	274.719	298.530	318.297	333.953	355.156	378.406	372.188	382.969	//			
C_{eq}/q_e (g/L)	0.005	0.004	0.020	0.084	0.192	0.223	0.228	0.568	0.700	//	//	//	//
Sciure de bois +H₃PO₄ 60% pendant 3 heures à 700°C													
C (mg/L)	1000	1200	1400	1500	1600	1700	1800	1900	2000	2100	2200	2300	2400
Abs	0.151	0.184	0.185	0.318	0.487	0.862	0.271	0.796	0.431	1.496	0.855	1.675	0.892
C_{eq} (mg/L)	0.944	1.150	1.156	1.988	3.044	5.388	16.938	49.750	26.938	93.500	267.188	209.375	278.750
q_e(mg/L)	249.764	299.713	349.711	374.503	399.239	423.653	445.766	462.563	493.266	501.625	483.203	522.656	530.313
C_{eq}/q_e (g/L)	0.004	0.004	0.003	0.005	0.008	0.013	0.038	0.108	0.055	0.186	0.553	0.401	0.526

Annexe

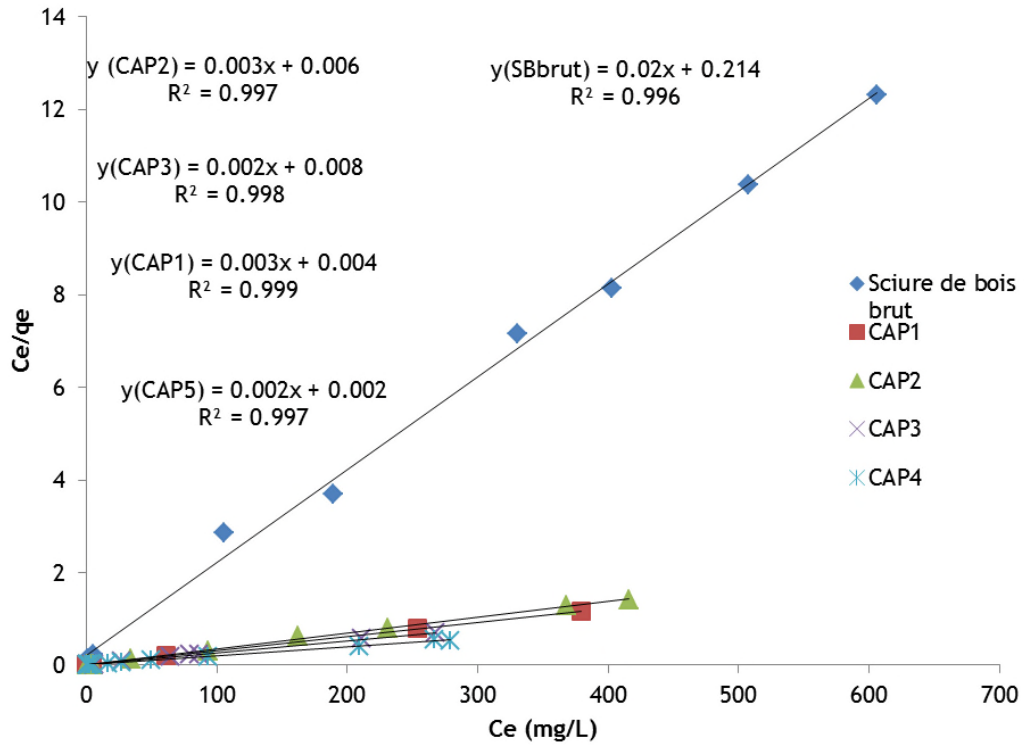


Figure V.54 : Isotherme de Langmuir pour l'adsorption du Bleu de Méthylène par différents charbons préparés à partir de la sciure de bois.

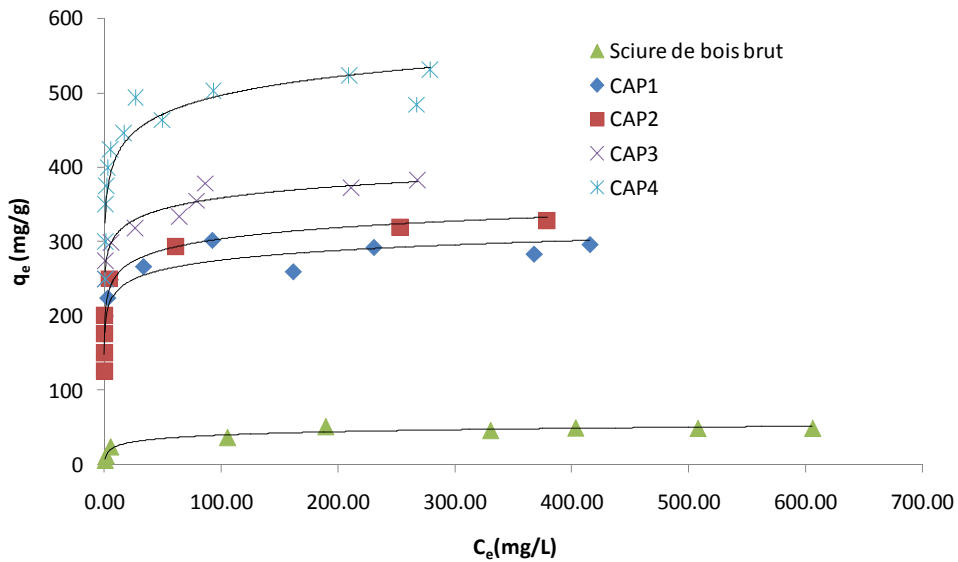


Figure V.55 : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par différents charbons préparés à partir de la sciure de bois.

Annexe

Tableau V.55: Cinétique d'adsorption du pentachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP1)

Temps (minutes)	5	10	20	30	60	120
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2.236	3.162	4.472	5.477	7.746	10.954
Co=500 mg/L						
Abs	0.345	0.314	0.208	0.195	0.187	0.178
Ceq (mg/L)	19.27	17.54	11.62	10.89	10.45	9.94
qt (mg/g)	120.18	120.61	122.09	122.28	122.39	122.51
Ln(q_{exp}-q_t)	0.85	0.64	-0.87	-1.44	-2.07	
t/qt (g min/mg)	0.04	0.08	0.16	0.25	0.49	0.98
Co=600 mg/L						
Abs	0.722	0.566	0.341	0.332	0.228	0.21
Ceq (mg/L)	40.34	31.62	19.05	18.55	12.74	11.73
qt (mg/g)	70.0	71.0	72.6	72.7	73.4	73.5
Ln(q_{exp}-q_t)	1.27	0.91	-0.09	-0.16	-2.07	
t/qt (g min/mg)	0.07	0.14	0.28	0.41	0.82	1.63

Annexe

Tableau V.55: Cinétique d'adsorption du parachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP1)

Temps (minutes)	5	10	20	30	60	120
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2.236	3.162	4.472	5.477	7.746	10.954
Co=500 mg/L						
Abs	0.239	0.233	0.188	0.178	0.173	0.166
Ceq (mg/L)	13.82	13.47	10.87	10.29	10.00	9.60
qt (mg/g)	60.77	60.82	61.14	61.21	61.25	61.30
Ln(q_{exp}-q_t)	-0.64	-0.73	-1.84	-2.45	-2.98	
t/qt (g min/mg)	0.16	0.25	0.49	0.98	1.96	2.94
Co=600 mg/L						
Abs	0.35	0.34	0.31 8	0.312	0.296	0.2
Ceq (mg/L)	20.23	19.65	18.38	18.03	17.11	11.56
qt (mg/g)	72.5	72.5	72.7	72.7	72.9	73.6
Ln(q_{exp}-q_t)	0.08	0.01	-0.16	-0.21	-0.37	
t/qt (g min/mg)	0.14	0.21	0.41	0.82	1.65	2.45

Annexe

Tableau V.56: Cinétique d'adsorption du phénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP1)

Temps (minutes)	10	20	30	40	50	60
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	3.162	4.472	5.477	6.325	7.071	7.746
Co=200 mg/L						
Abs	0,298	0,274	0,247	0,239	0,226	0,22
Ceq (mg/L)	21,594	19.855	17.899	17.319	16.377	15.942
qt (mg/g)	22.301	22.518	22.763	22.835	22.953	23.007
Ln(q_{exp}-q_t)	-0.344	-0.71	-1.397	-1.744	-2.863	-3.783
t/qt (g min/mg)	0.448	0.888	1.318	1.752	2.178	2.608
Co=300 mg/L						
Abs	0,428	0,425	0,417	0,411	0,406	0,398
Ceq (mg/L)	31,014	30,797	30,217	29,783	29,420	28,841
qt (mg/g)	33.623	33.65	33.723	33.777	33.822	33.895
Ln(q_{exp}-q_t)	-1.321	-1.429	-1.789	-2.182	-2.69	3.791
t/qt (g min/mg)	0.297	0.594	0.89	1.184	1.478	1.77

Annexe

Tableau V.57: Cinétique d'adsorption du phénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP4)

Temps (minutes)	10	15	30	60	120	180
$t^{1/2}$ (min^{1/2})	3.16	3.87	5.48	7.75	10.95	13.42
Co=500 mg/L						
Abs	0.552	0.497	0.424	0.383	0.361	0.352
Ceq (mg/L)	39.43	35.50	30.29	27.36	25.79	25.14
qt (mg/g)	57.57	58.06	58.71	59.08	59.28	59.36
Ln(q_{exp}-q_t)	0.58	0.26	-0.44	-1.28	-2.52	
t/qt (g min/mg)	0.17	0.26	0.51	1.02	2.02	3.03
Co=600 mg/L						
Abs	0.164	0.117	1.014	0.689	0.558	0.55
Ceq (mg/L)	117.14	83.57	72.43	49.21	39.86	39.29
qt (mg/g)	60.36	64.55	65.95	68.85	70.02	70.09
Ln(q_{exp}-q_t)	2.28	1.71	1.42	0.22	-2.64	
t/qt (g min/mg)	0.166	0.232	0.455	0.871	1.714	2.568

Annexe

Tableau V.58: Cinétique d'adsorption du parachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP4)

Temps (minutes)	10	15	30	60	120	180
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	3.16	3.87	5.48	7.75	10.95	13.42
Co=600 mg/L						
Abs	0.42	0.35	0.16	0.124	0.116	0.02
Ceq (mg/L)	24.28	20.23	9.25	7.17	6.71	1.16
qt (mg/g)	71.97	72.47	73.84	74.10	74.16	74.86
Ln(q_{exp}-qt)	1.06	0.87	0.01	-0.29	-0.37	
t/qt (g min/mg)	0.14	0.21	0.41	0.81	1.62	2.40
Co=800 mg/L						
Abs	0.53	0.456	0.328	0.307	0.285	0.111
Ceq (mg/L)	30.64	26.36	18.96	17.75	16.47	6.42
qt (mg/g)	96.2	96.7	97.6	97.8	97.9	99.2
Ln(q_{exp}-qt)	1.11	0.91	0.45	0.35	0.23	
t/qt (g min/mg)	0.10	0.16	0.31	0.61	1.23	1.81

Annexe

Tableau V.59: Cinétique d'adsorption du pentachlorophénol par la sciure de bois activée par l'acide phosphorique (CAP4)

Temps (minutes)	10	15	30	60	120	180
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	3.16	3.87	5.48	7.75	10.95	13.42
Co=600 mg/L						
Abs	0.496	0.204	0.123	0.108	0.097	0.01
Ceq (mg/L)	26.96	11.09	6.68	5.87	5.27	0.54
qt (mg/g)	71.630	73.614	74.164	74.266	74.341	74.932
Ln(q_{exp}-qt)	1.194	0.276	-0.264	-0.407	-0.526	
t/qt (g min/mg)	0.140	0.204	0.4045	0.8079	1.6142	2.4022
Co=800 mg/L						
Abs	0.377	0.325	0.201	0.142	0.109	0.02
Ceq (mg/L)	20.489	17.663	10.924	7.717	5.924	1.087
qt (mg/g)	97.439	97.792	98.635	99.035	99.260	99.864
Ln(q_{exp}-qt)	0.886	0.729	0.207	-0.188	-0.503	
t/qt (g min/mg)	0.103	0.153	0.3042	0.6058	1.2090	1.8024

Annexe

Tableau V.60: Cinétique d'adsorption du phénol par le charbon actif de Merck

Temps (minutes)	5	15	20	30	60	120
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2.2361	3.8730	4.4721	5.4772	7.7460	10.9545
Co=500 mg/L						
Abs	0.108	0.101	0.1003	0.1	0.0997	0.0994
Ceq (mg/L)	87.8049	82.1138	81.5447	81.3008	81.0569	80.8130
qt (mg/g)	103.0488	104.4715	104.6138	104.6748	104.7358	104.7967
Ln(q_{exp}-q_t)	0.5584	-1.1235	-1.6989	-2.1045	-2.7981	
t/qt (g min/mg)	0.0485	0.1436	0.1912	0.2866	0.5729	1.1451
Co=1000 mg/L						
Abs	0.283	0.2822	0.2813	0.2793	0.2773	0.2763
Ceq (mg/L)	460.1626	458.8618	457.3984	454.1463	450.8943	449.2683
qt (mg/g)	134.9593	135.2846	135.6504	136.4634	137.2764	137.6829
Ln(q_{exp}-q_t)	1.0019	0.8748	0.7093	0.1984	-0.9002	
t/qt (g min/mg)	0.0370	0.1109	0.1474	0.2198	0.4371	0.8716

Annexe

Tableau V.61: Cinétique d'adsorption du parachlorophénol par le charbon actif de Merck

Temps (minutes)	5	15	20	30	60	120
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	2.2361	3.8730	4.4721	5.4772	7.7460	10.9545
Co=500 mg/L						
Abs	0.1375	0.093	0.0705	0.062	0.0666	0.053
Ceq (mg/L)	9.964	6.739	5.109	4.493	4.826	3.841
qt (mg/g)	122.509	123.315	123.723	123.877	123.793	124.040
Ln(q_{exp}-q_t)	0.426	- 0.322	- 1.148	-1.813	- 1.400	
t/qt (g min/mg)	0.041	0.122	0.162	0.242	0.485	0.967
Co=1000 mg/L						
Abs	0.5016	0.4966	0.484	0.4735	0.179	0.1565
Ceq (mg/L)	363.4783	359.8551	350.7246	343.1159	129.7101	113.4058
qt (mg/g)	159.1304	160.0362	162.3188	164.2210	217.5725	221.6486
Ln(q_{exp}-q_t)	4.1355	4.1209	4.0831	4.0505	1.4051	
t/qt (g min/mg)	0.0314	0.0937	0.1232	0.1827	0.2758	0.5414

Annexe

Tableau V.62: Cinétique d'adsorption du pentachlorophénol par le charbon actif de Merck

Temps (minutes)	10	15	30	60	120	180
$t^{1/2}$ (min ^{1/2})	3.162	3.873	5.48	7.75	10.95	13.42
Co=600 mg/L						
Abs	0.496	0.204	0.123	0.108	0.097	0.01
Ceq (mg/L)	26.96	11.09	6.68	5.87	5.27	0.54
qt (mg/g)	71.630	73.614	74.164	74.266	74.341	74.932
Ln(q _{exp} -q _t)	1.194	0.276	-0.264	-0.407	-0.526	
t/qt (g min/mg)	0.140	0.204	0.4045	0.8079	1.6142	2.4022
Co=800 mg/L						
Abs	0.377	0.325	0.201	0.142	0.109	0.02
Ceq (mg/L)	20.489	17.663	10.924	7.717	5.924	1.087
qt (mg/g)	97.439	97.792	98.635	99.035	99.260	99.864
Ln(q _{exp} -q _t)	0.886	0.729	0.207	-0.188	-0.503	
t/qt (g min/mg)	0.103	0.153	0.3042	0.6058	1.2090	1.8024

Annexe

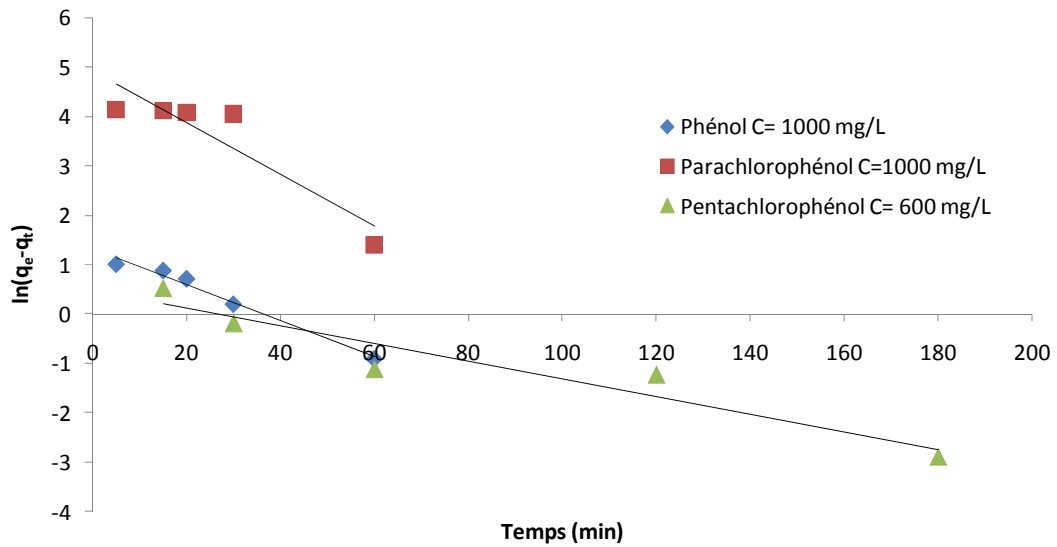


Figure V.54 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck

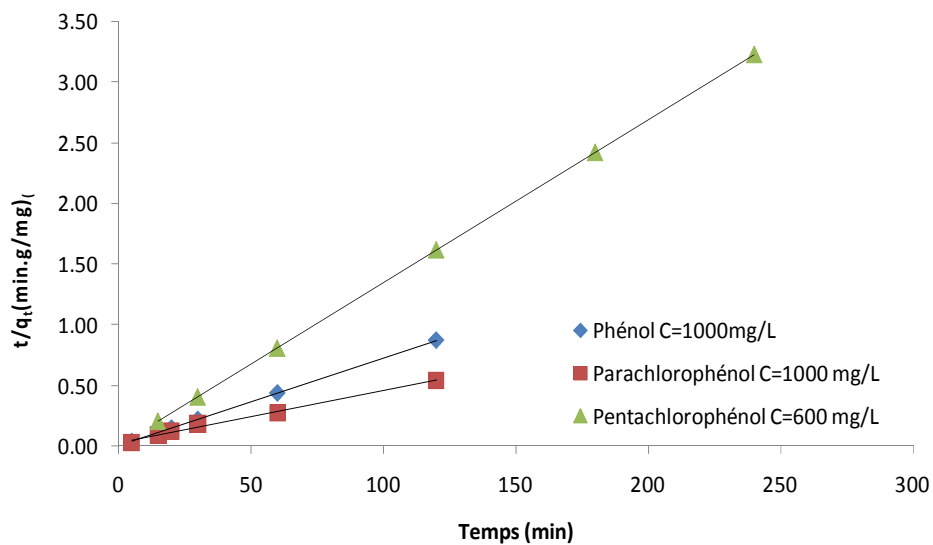


Figure V.55 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck

Annexe

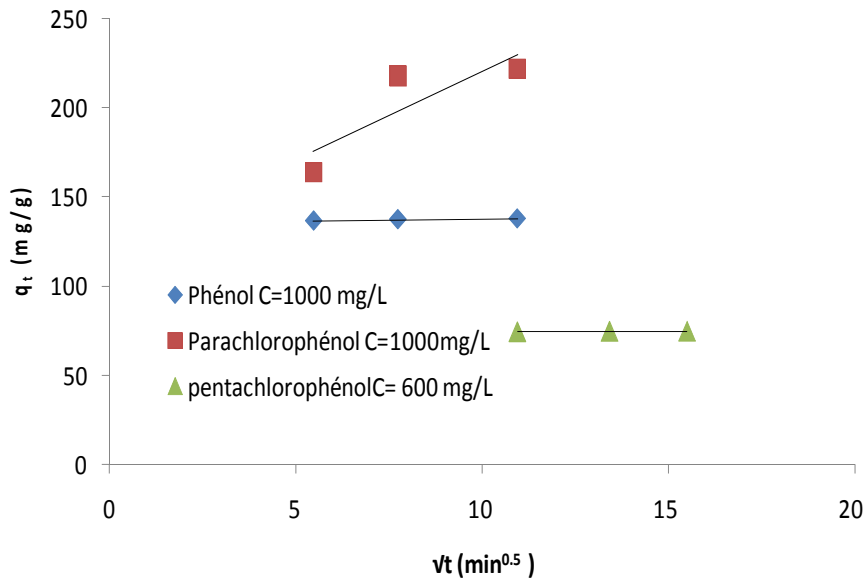


Figure V.56 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif Merck.

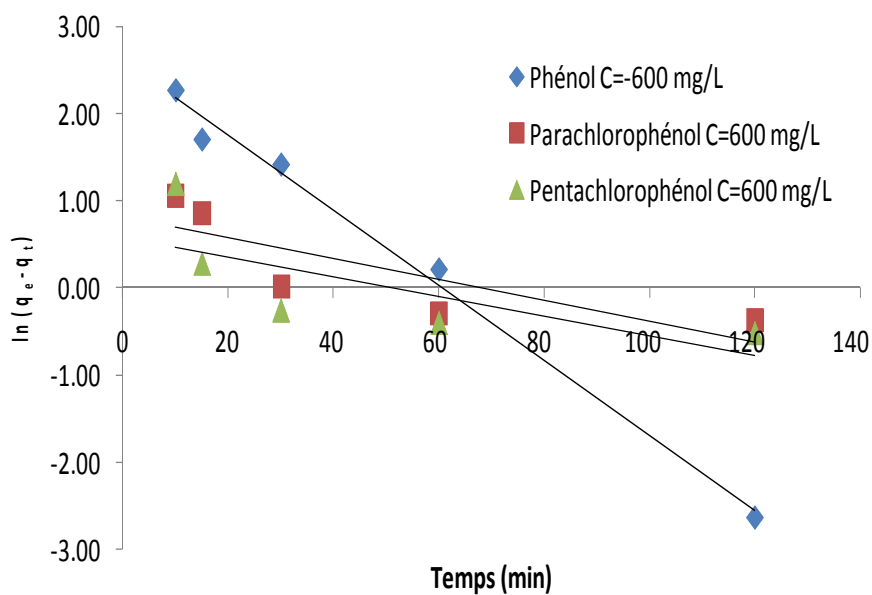


Figure V.57 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois (CAP4).

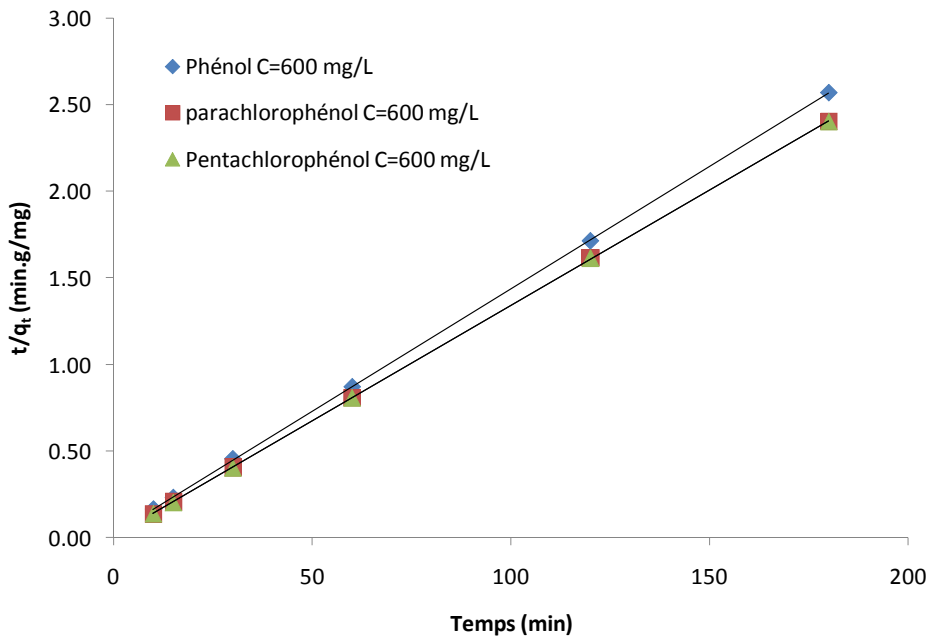


Figure V.58 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois(CAP4).

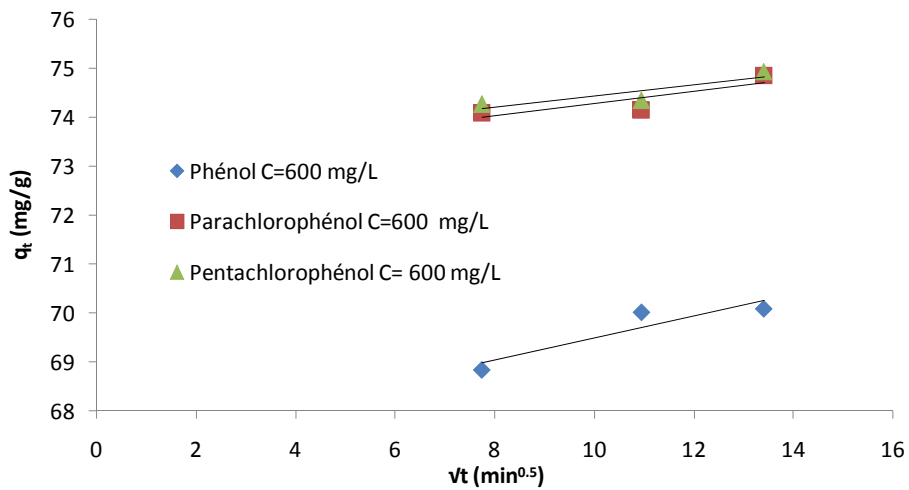


Figure V.59 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois(CAP4).

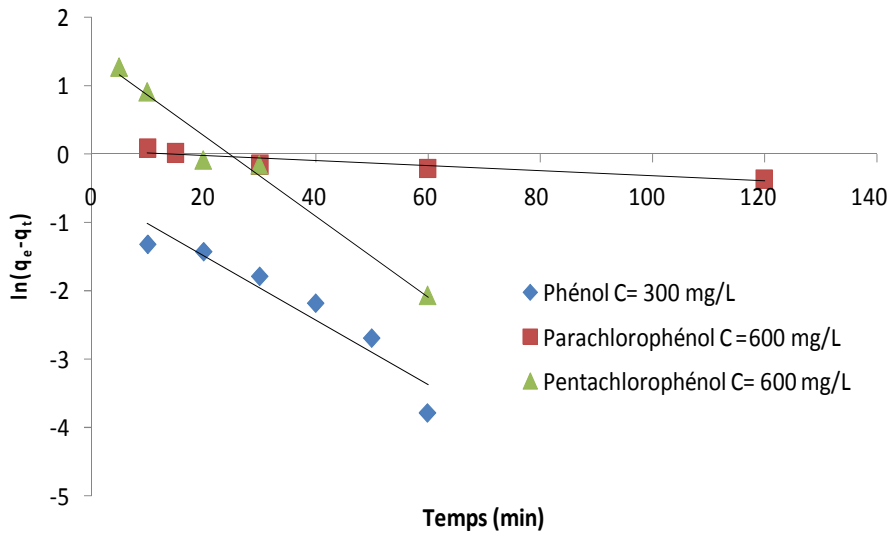


Figure V.60 : Courbe de cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois (CAP1).

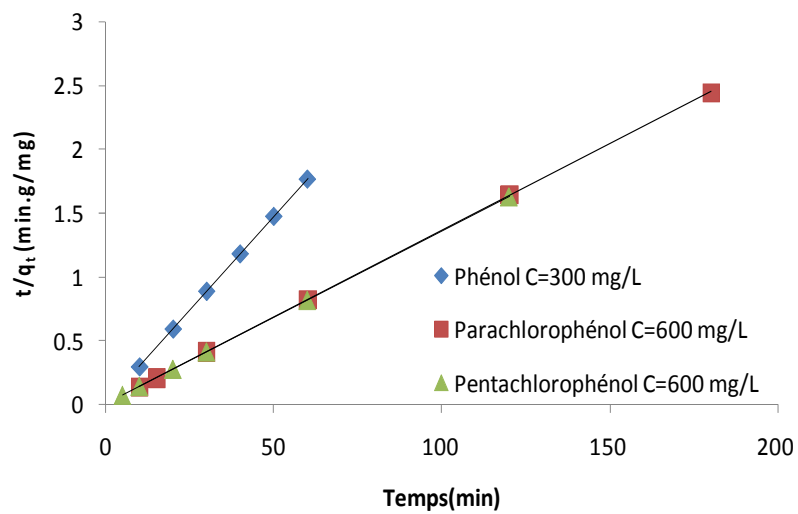


Figure V.61 : Courbe de cinétique de pseudo-deuxième ordre pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois (CAP1).

Annexe

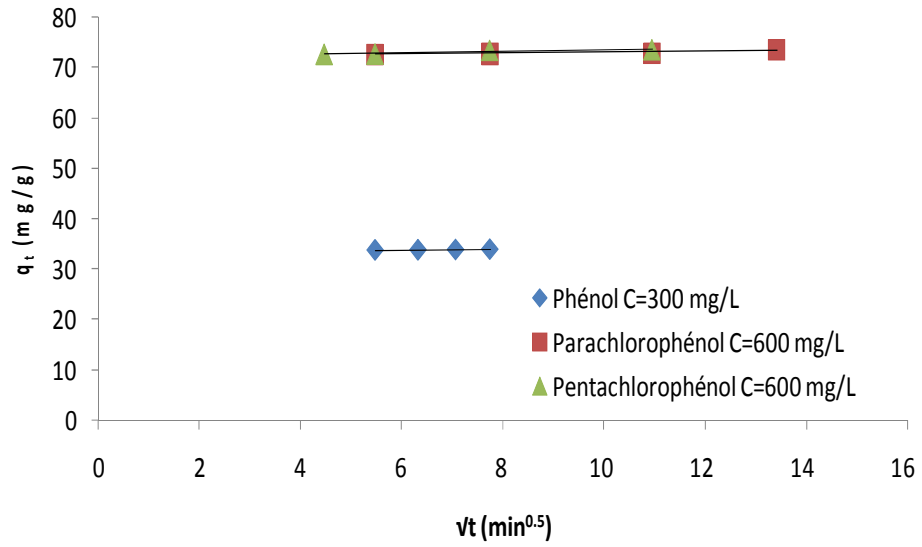


Figure V.62 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination des composés phénoliques par le charbon actif à base de la sciure de bois.