

RÉPUBLIQUE ALGÉRIENNE DÉMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

UNIVERSITÉ de BLIDA I
Faculté de technologie
Département de Génie des Procédés



Mémoire

En vue de l'obtention du diplôme de

MASTER EN GENIE DES PROCEDES

Option : Génie des procédés des matériaux

Intitulé du mémoire

**Etude expérimental de l'élimination d'un polluant
organique le 2,4,6 trichlorophénol par adsorption sur
charbon actif à partir d'un déchet synthétique (pneu)**

Présenté par :

LAIB Hadjer

KADDOURI Chafika

Encadreur : Dr Z.CHENNOUF

Année universitaire 2019/2020

Dédicace

À l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master,

Je dédie ce modeste travail à:

*Ma très chère mère le symbole de tendresse «**FOUZIA**», qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ses prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour quelle me porte.*

*Mon très cher père mon guide de ma vie «**MOHAMED** », pour tous ses conseils et pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour son dévouement pour mon bonheur : que Dieu me le garde.*

Je vous remercie du fond du cœur et j'espère vous êtes fière de moi

« Mes parents »

*À mon fiancé «**OTHAMNE**»*

*À mes chers frères «**ABDELHADI, ABDELMOUMEN, ISLEM, MANSOUR**» pour leurs soutien et leurs encouragements permanents.*

*A ma belle-sœur «**Imane** »*

À mes oncles et mes tantes

*À mon cher binôme«**HADJER**» et à tous mes amis pour leurs encouragements*

*À tous ceux qui ont connu «**KADDOURI CHAFIKA**» Merci d'être toujours avec moi*

Dédicace

À l'occasion de la réalisation de ce mémoire de master,

Je dédie ce modeste travail à:

Ma très chère mère le symbole de tendresse «**RAHMA**», qui a toujours été présente pour moi, dans les moments les plus difficiles et qui sans cesse veille sur moi avec ses prières, pour ses grands sacrifices et tout l'amour quelle me porte.

Mon très cher père mon guide de ma vie «**ALI**», pour tous ses conseils et pour toute la confiance qu'il a mise en moi et pour son dévouement pour mon bonheur : que Dieu me le garde.

Je vous remercie du fond du cœur et j'espère vous êtes fière de moi

« Mes parents »

À mon cher frère unique «**OMAR**»

À mes adorables sœurs «**SOUMIA, YASMINE, RANIA,**» pour leurs soutien et leurs encouragements permanents.

À ma petite sœur adorable «**SIRINE**»

À mes anges nièces «**RINAD, MARIA** »

À mes chers neveux «**IYAD, AMIR**»

À mes oncles et mes tantes

À mes amis et spécialement «**NOUSSAIBA, Wafa** » pour leurs encouragements

À mon cher binôme «**CHAFIKA**»

À tous ceux qui ont connu «**LAIB HADJER**» Merci d'être toujours avec moi

Remerciements

*Avant tout, nous remercions **DIEU** tout -puissant et le miséricordieux qui nous a donné le courage, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste mémoire.*

*Le travail présenté dans ce mémoire a été réalisé au sein du département du génie des procédés de l'université **Saad DAHLEB du Blida I.***

Nous tenons à remercier vivement tous ceux qui, de près ou de loin ont participé à la rédaction de ce document il s'agit plus particulièrement de :

*Madame **Z. CHENNOUF** notre chère professeur et encadreur pour son suivi et son énorme soutien, sa disponibilité et son sens d'écoute et d'échange.*

*Nous remercions également nos professeurs, en particulier Pr **F. Zermane** qui nous a fourni les outils nécessaires pour la réussite de nos études.*

Nos vifs remerciements vont aux membres de jury pour avoir bien voulu examiner et juger ce travail

La réalisation de ce mémoire a été possible grâce au concours de plusieurs personnes à qui nous voudrions témoigner toute notre gratitude : parents, frères, sœurs et amis(es)

À tous ces intervenants, nous présentons nos remerciements, notre respect et notre gratitude.

Résumé

Dans ce travail, nous nous intéressons aux rejets des substances chimiques qui peuvent causer divers problèmes à l'environnement (air, sol et eau). À titre d'exemple, les composés phénoliques et plus particulièrement le 2, 4,6 trichlorophénol qui constitue une importante source de pollution et qui est le résultat des rejets industriels tels que les plastiques les polymères les insecticides etc.

L'étude consiste à préparer un charbon actif à partir d'un déchet synthétique (pneu), puis son utilisation comme adsorbant par le procédé adsorption, ensuite comparer ces performances vis à vis d'un charbon commercial.

Divers méthodes physico-chimiques ont été appliquées pour caractériser le charbon actif imprégné par un activateur chimique (l'acide phosphorique), suivant un protocole expérimentale bien définie. Les résultats obtenus montrent que le matériau présente un taux d'humidité de 0,14 %, une densité de 0.130g/cm^3 et un pH de 6.23.

Malheureusement nous n'avons pas pu terminer la caractérisation et ceci à cause de la pandémie (COVID-19), qui a touché le monde entier.

Mot clés : pneu, charbon actif, adsorption, 2, 4,6trichlorophenol

Abstract

In this work, we are interested in the release of chemicals that can cause various problems to the environment (air, soil and water). For example, phenolic compounds, particularly 2, 4,6trichlorophenol, which is a major source of pollution and is the result of industrial releases such as plastics, polymers, insecticides, etc.

The study consists of preparing an activated carbon from a synthetic waste (tire), then its use as an adsorbent by the adsorption process, then comparing these performances against a commercial coal

Various physico-chemical methods have been applied to characterize activated carbon impregnated with a chemical activator (phosphoric acid), following a well-defined experimental protocol. The results obtained show that the material has a moisture content of 0, 14%, a density of 0.130 g / cm^3 and a pH of 6, 23.

Unfortunately, we were unable to complete the characterization because of the pandemic (COVID-19), which affected the entire world.

Key words: tire, activated carbon, adsorption, 2, 4, 6trichlorophenol

الملخص

في هذا العمل، نحن مهتمون بإطلاق مواد كيميائية يمكن أن تسبب مشاكل مختلفة للبيئة (الهواء والتربة والماء). على سبيل المثال، المركبات الفينولية وعلى الأخص 2،4،6 ثلاثي كلوروفينول الذي يشكل مصدرًا مهمًا للتلوث والذي ينتج عن التصريفات الصناعية مثل البلاستيك والبوليمرات والمبيدات الحشرية وما إلى ذلك.

تتكون الدراسة من تحضير الكربون المنشط من النفايات الصناعية (الإطارات)، ثم استخدامه كمادة ممتصة من خلال عملية الامتزاز، ثم مقارنة هذه الأداء فيما يتعلق بالكربون التجاري.

تم تطبيق طرق فيزيائية كيميائية مختلفة لتوصيف الكربون المنشط المشرب بمنشط كيميائي (حمض الفوسفوريك)، بإتباع بروتوكول تجريبي جد محدد. أظهرت النتائج التي تم الحصول عليها أن المادة تحتوي على محتوى رطوبة بنسبة 0,14%، وكثافة 0,130، ودرجة حموضة تبلغ 6.23.

لسوء الحظ، لم تتمكن من إكمال التوصيف بسبب الوباء (COVID-19)، الذي أثر على العالم بأسره

الكلمات المفتاحية: الإطارات، الكربون المنشط، الامتزاز، 2، 4، 6 ثلاثي كلورو الفينول

Table des matières

Résumé	
Dédicaces	
Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Liste des abréviations	
Introduction générale.....	1
Chapitre I : valorisation des charbons actifs à partir des pneus.....	3
I.1. le pneu (déchet dans l'environnement en général).....	4
I.1.1.Introduction.....	4
I.1.2.Composition des pneumatiques.....	5
I.1.3.Les principaux monomères du pneumatique.....	6
I.1.4. Les déchets pneumatiques.....	7
I.1.4.1.Les pneumatiques usagés.....	7
I.2. le charbon actif.....	11
I.2.1.généralité sur le charbon actif.....	11
I.2.2. Les différentes formes de charbon actif.....	12
I.2.3.Texture et nature chimique de la surface des charbons actifs.....	15
I.2.4.Structure poreuse d'un charbon actif	16
I.2.5.Fabrication du charbon actif.....	17
I.2.5.1.La carbonisation.....	17
I.2.5.2.Activation.....	18
I.3. Adsorption.....	25
I.3.1.Introduction.....	25
I.3.2. Définition et description générale de l'adsorption.....	25
I.3.3. Types d'adsorption.....	25
I.3.3.1.L'adsorption chimique.....	26
I.3.3.2.L'adsorption physique.....	26
I.3.4.Facteurs influençant l'adsorption.....	26
I.3.4.1. Concentration.....	26
I.3.4.2. Vitesse d'adsorption.....	26
I.3.4.3. Nature de l'adsorbant.....	26

I.3.4.4. Nature de l'adsorbat.....	27
I.3.5. Modèles cinétiques.....	27
I.3.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	27
I.1.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	28
I.3.6. Isotherme d'adsorption.....	28
I.3.6.1. Modèle de Langmuir.....	28
I.3.6.2. Modèle de Freundlich.....	30
I.3.6.3. Modèle de Langmuir-Freundlich (sips).....	31
I.4. Généralités sur les polluants Chlorophénols.....	40
I.4.1. introduction.....	40
I.4.2. Les chlorophénols.....	40
I.4.3. Le 2-4-6 Trichlorophénol.....	42
I.4.4. Identification du 2, 4,6trichlorophénol.....	43
I.4.5. Paramètres physico-chimiques.....	44
Chapitre II : Matériels et méthodes expérimentales.....	45
II. Introduction	46
II. 2. Les produits utilisés, Matériels et appareillage.....	46
II.2.1. Les produits utilisés.....	46
II.2. 2. Matériels utilisés.....	46
II.2. 3. Appareillage.....	46
II.3. Préparation du charbon actif (adsorbant) à partir d'un pneu.....	47
II.3.1. Broyage et tamisage.....	47
II.3.2. Imprégnation.....	47
II.3.3. Activation.....	48
II.4. Caractérisation de nos échantillons.....	50
II.4.1. Mesure de pH.....	50
II.4.2. Densité.....	50
II.4.3. Taux d'humidité.....	50
II.4.4. Indice d'iode.....	51
Conclusion générale	
Référence bibliographie	

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Constitution moyenne en masse des pneus	05
Tableau I-2 : Matériaux typiques utilisés dans la fabrication des pneus	06
Tableau I.3 : Caractérisation d'un polluant organique 2, 4,6trichlorophénol	43
Tableau I.4 : Paramètres physico-chimiques d'un polluant 2, 4,6trichlorophénol.....	44
Tableau II.1 : valorisation de la masse du charbon brut en fonction du temps	51

Liste des figures

Figure I.1. Pneus grossièrement déchiquetés.....	4
Figure I.2 : Coupe de pneumatique.....	5
Figure I.3 : Principaux monomères des pneus.....	6
Figure I.4 : Les flux de recyclage de pneumatiques en 2005.....	7
FigureI.5 : Structure de charbon actif.....	12
FigureI.6 : Charbon actif en poudre.....	12
Figure I.7 : Fonctionnalités de surface d'un carbone actif	15
Figure I.8: Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif.....	16
Figure I.9: Les différentes étapes de fabrication d'un charbon actif.....	17
Figure I.10 : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.....	29
Figure I.11: Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich.....	30
Figure I.12. Structure de différents types de Chlorophénols.....	41
Figure II.1 : Charbon brut issue de pneu.....	47
Figure II.2: Dispositif expérimentale de l'imprégnation du précurseur (pneu) de D=300µm.....	48
Figure II.3 : Lecharbon actif issu de pneu après l'activation.....	49
Figure II.4 : Lavage d'un charbon actif à l'aide d'un soxklet avec l'eau distillée.....	49

Liste des abréviations

BE	Balanites Egyptiaque
BHTA	Bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium
BM	Bleu de méthylène
BR	Caoutchouc de polybutadiène
CA	Charbons actifs
CAG	Charbon actif granulé
CAG	Charbon actif en grains
CAP	Charbon actif en poudre
CODB	Carbone organique biodégradable
COV	Composés organiques volatiles
DDS	Dodecylsulfate de sodium
GCR	granulats de caoutchouc recyclés
MON	Matière organique naturelle
MT	Mortier témoin
NR	Caoutchouc naturel (poly-isoprène)
PUNR	Pneus usagés non réutilisables
PUR	Pneus usagés réutilisables
REP	Responsabilité élargie des producteurs
SBR	Caoutchouc styrène-butadiène
TCP	Trichlorophénol
ZM	Zizyphus Mauritanie

Introduction générale

Introduction générale

Dans ce travail, nous nous intéressons aux ressources d'eau polluée par les substances chimiques qui peuvent causer multiples 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 le plastique, les polymères et les insecticides [1]

De tout temps, les déchets synthétiques (pneus) sont considérés comme des produits polluants et sont estimés comme un problème écologique qui se pose avec acuité. Ces derniers représentent de par leur volume et leur durée de vie une source d'inquiétude environnementale importante dans globale, puisque les mêmes propriétés qui les rendent si utiles, font également que leur retraitement soit complexe, ils sont quasi-immunisés contre la dégradation biologique [2].

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des polluants organiques en particulier le 2,4,6 trichlorophénol à partir des effluents industriels.

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques. [3].

Le charbon activé ou le charbon actif est un matériau qui a été carbonisé à une température allant de 500 à 800°C et qui est fabriqué à l'aide de matières premières et de matières recyclées telle que les pneus usagés [4]. Il est de loin l'adsorbant le plus commun et le plus utilisé industriellement, mais il reste très couteux et nécessite également une régénération. [5]

L'utilisation du charbon actif est restée longtemps à ce jour l'adsorbant le plus efficace grâce à sa forte capacité d'adsorption principalement due à sa grande surface spécifique.

Ce mémoire est présenté de la manière suivante :

Le premier chapitre : nous évoquerons la valorisation du charbon actif à partir de pneus et nous présentons une riche étude bibliographique qui sera dédiée pour chaque partie de notre travail. Ce chapitre est divisé en quatre parties :

- *La première partie :* définition et généralités sur le pneu et la composition de ce dernier.
- *La seconde partie :* consacrée aux généralités sur le charbon actif et ses différentes formes ainsi que sa fabrication.
- *La troisième partie :* définition et description générale de l'adsorption en évoquant les facteurs influençant et les isothermes d'adsorption.

- *La quatrième partie* : présentation des Chlorophénols en particulier le 2,4,6 trichlorophénol et la caractérisation de ce polluant en citant les paramètres physico-chimique de ce dernier.

Le deuxième chapitre : nous parlons de la préparation du charbon actif à partir d'un déchet synthétique et les caractéristiques du charbon brut et les produits utilisés, matériels et appareillage.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale met en lumière les résultats de notre travail.

Chapitre I

Valorisation des charbons actifs à partir des pneus

I.1. le pneu (déchet dans l'environnement en général)

I.1.1.Introduction :

Les déchets de pneumatiques, bien que classés comme des déchets non dangereux, représentent un danger pour l'environnement et la santé publique en cas d'incendies (émissions de gaz toxiques) ou de dépôts sauvages (refuges pour les moustiques potentiellement porteurs de virus...). Il est interdit de mettre des pneumatiques en décharge, de les abandonner dans le milieu naturel ou de les brûler.

La gestion des déchets de pneumatiques est encadrée depuis 2003 sur la base du principe de responsabilité élargie des producteurs (REP). La réglementation a été renforcée en 2015 afin de préparer l'échéance de l'année 2020 qui verra l'agrément des organismes collectifs et l'approbation des systèmes individuels en matière de gestion des déchets. Le fonctionnement de la filière est aujourd'hui performant puisque quasiment tous les déchets de pneumatiques issus de pneus neufs mis sur le marché sont collectés, puis traités principalement sous la forme de valorisation énergétique (en cimenterie), matière (granulats pour des usages divers) et par la réutilisation (pneus d'occasion). On estime à 504 000 tonnes environ de pneumatiques (soit 52 millions de pneumatiques toutes catégories confondus) qui sont mis sur le marché par an en France.

Par ailleurs, les pouvoirs publics, associés aux acteurs de la filière de gestion des déchets de pneumatiques, ont organisé la résorption des stocks de déchets de pneumatiques dits "historiques" (constitués avant 2003) à travers l'association Recyvalor. Cette association, issue d'un accord interprofessionnel de 2008, a achevé dix ans après sa création sa mission : plus d'une cinquantaine de sites représentant 55 000 tonnes de déchets de pneumatiques (soit plus de 7 millions de pneus) ont ainsi pu être traités [6]. Les pneus grossièrement déchiquetés est représentée sur la figure ci-dessous.



Figure I.1.Pneus grossièrement déchiquetés [6]

I.1.2.Composition des pneumatiques

Au paravent, les pneus étaient fabriqués en caoutchouc naturel mais le développement de l'industrie chimique a autorisé la première synthèse de caoutchouc en 1909. Actuellement des centaines de composants entrent dans la formulation du caoutchouc utilisée pour fabriquer les pneumatiques : accélérateurs, antioxydants, anti ozone, charges, agents de vulcanisation, pigments, plastifiants, agents de renforcements et résines. Un pneumatique est composé de différentes couches de caoutchoucs naturels et synthétiques, qui présentent chacun des propriétés particulières.[7] La composition d'un pneu varie peu entre les pneus de tourisme et les pneus de poids lourds (Figure I.2 et Tableau I.1) à l'exception de la nature chimique des élastomères (NR utilisé en majorité dans les pneus poids lourds).

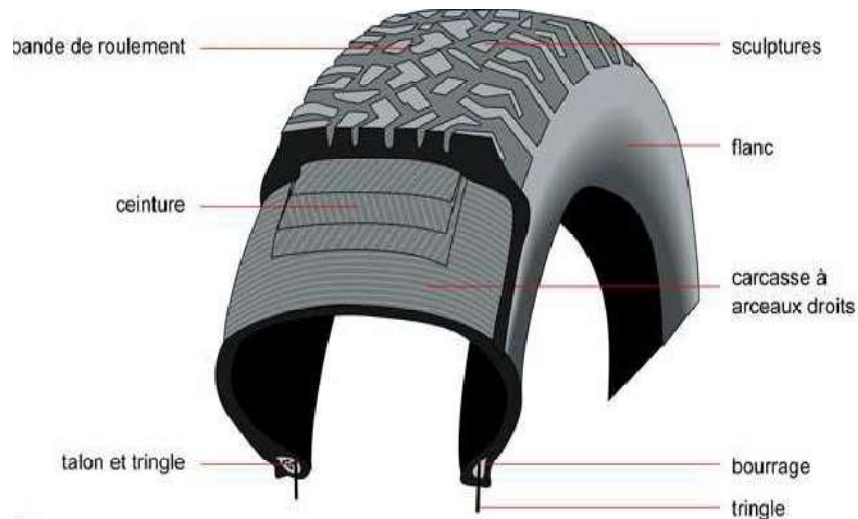


Figure I.2 : Coupe de pneumatique [7]

Tableau I.1 : Constitution moyenne en masse des pneus

matériaux	Pneu tourisme	Pneu poids lourd
élastomère	47%	43%
Noire de carbone	21.5%	21%
Acier	16.5%	27%
Textile	5.5%	-
Oxydes de zinc	1%	2%
Soufres	1%	1%
Autres	7.5%	6%

I.1.3. Les principaux monomères du pneumatique

Les monomères les plus couramment utilisés dans la fabrication des pneus (figure I.3) sont le caoutchouc naturel (poly-isoprène) (NR), le caoutchouc styrène-butadiène (SBR) et le caoutchouc de polybutadiène (BR). Ils constituent la majeure partie dégradable du pneu.

Les caoutchoucs synthétiques (BR et SBR) représentent un tiers du caoutchouc de pneu type PL et deux tiers du caoutchouc de pneu type VL (Martinez et al. 2013 ; Williams 2013). En 2010, Martinez et al ont rapporté que 24,37 millions de tonnes de caoutchouc ont été produites dont les caoutchoucs synthétiques couvrent 13,99 millions de tonnes [8].

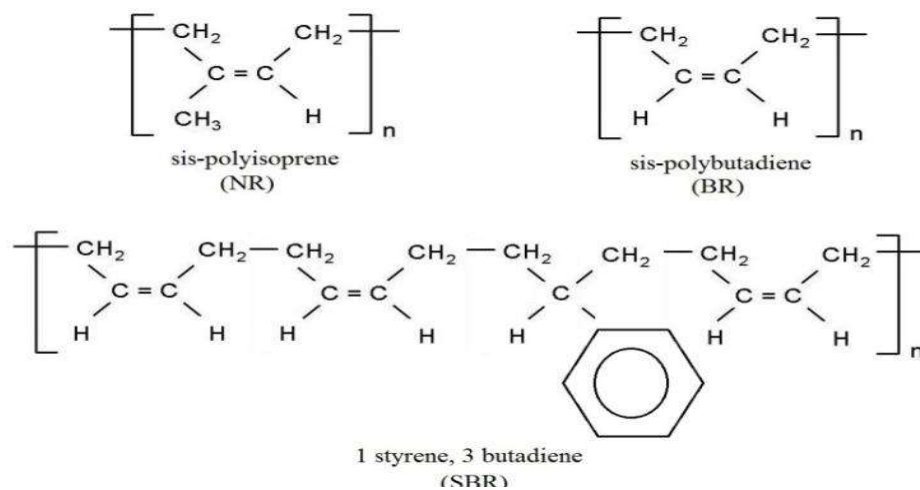


Figure I.3 : Principaux monomères des pneus [9]

La fraction d'un caoutchouc dans un pneu diffère d'un constructeur à l'autre. Le tableau I-2 présente une comparaison de la composition de base entre les pneus type VL/PL fabriqués aux Etats Unis et l'Union Européen.

Tableau I-2 : Matériaux typiques utilisés dans la fabrication des pneus

Matériaux (%massique)	Pneus VL		Pneus PL	
	USA	UE	USA	UE
Caoutchouc naturel	14	22	27	30
Caoutchouc synthétique	27	23	14	15
Noir de carbone	28	28	28	20
Acier	14-15	13	14-15	25
Nylon, soufre, accélérateur, autres	16-17	14	16-17	10

I.1.4. Les déchets pneumatiques :

Le caoutchouc est indispensable dans d'innombrables applications industrielles. Ses propriétés d'élasticité et d'imperméabilité en font une matière aujourd'hui irremplaçable [7].

La **figure I.4** porte sur les flux liés à la valorisation des pneumatiques (réutilisation, recyclage et valorisation énergétique) en 2005. Les flux partant en centre d'enfouissement ne sont pas indiqués pour ne pas alourdir la présentation.

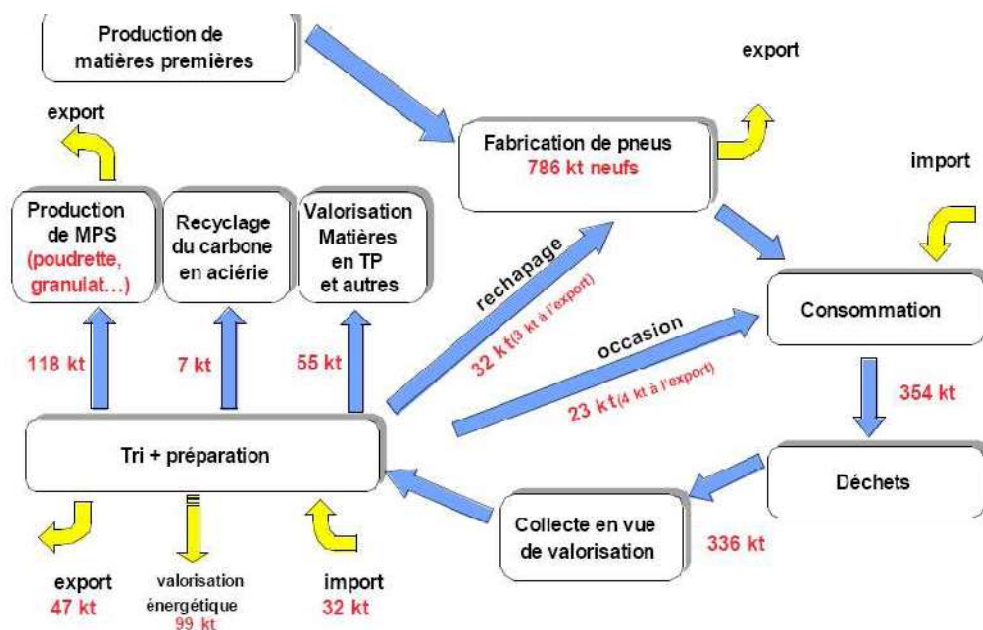


Figure I.4 : Les flux de recyclage de pneumatiques en 2005[10]

I.1.4.1. Les pneumatiques usagés

Il se vend en France chaque année, que ce soit en première monte ou en remplacement plus de 40 millions de pneumatiques « tourisme » et plus de 2 millions de pneumatiques « poids lourds ». Ces chiffres doivent être complétés par les volumes destinés aux autres marchés : camionnette, matériel agricole, génie civil, aviation, moto, vélo. Les pneus usagés se répartissent dans deux ensembles, cette répartition portant sur la profondeur de la sculpture et l'intégrité de la structure de l'enveloppe [7] :

Les pneus usagés réutilisables (PUR), qui peuvent eux-mêmes également être sous-classes en deux catégories :

- Le pneu réutilisable, généralement destiné au marché de l'occasion en France ou à l'export : il s'agit d'un pneu usagé dont la majorité des sculptures n'est pas inférieure à 1.6 mm de profondeur et qui,

après inspection de la solidité de la structure de l'enveloppe, peut être utilisé en toute sécurité.

- Le pneu rechapable : pneu usagé qui, après inspection de la solidité de la structure de l'enveloppe, peut faire objet de la vulcanisation d'une nouvelle bande de roulement afin d'être de nouveau utilisable. Cette technique permet d'offrir au pneumatique une seconde, voire une troisième vie.

Les pneus usagés non réutilisables (PUNR) : ces pneus impropres au rechapage ont des composants qui peuvent être réutilisés soit en valorisation matière, soit en valorisation énergétique.

➤ **La valorisation énergétique**

La valorisation énergétique est l'utilisation de broyats de pneus usagés ou de pneus entiers comme combustible alternatif pour la production d'énergie.

Cette énergie sert à fournir de la chaleur et/ou de l'électricité. C'est donc le pouvoir calorifique du pneu qui est recherché lorsque celui-ci est brûlé [11].

• **Applications :**

- Acierie ;
- Cimenteries

➤ **La valorisation matière**

La valorisation matière est le processus de traitement et de transformation des pneus usagés qui en permet une nouvelle utilisation sous une autre forme, par exemple en broyats, en granulats ou en poudre. [11]

➤ **La valorisation mécanique**

Dans la valorisation mécanique, le pneu usagé est employé sous différentes formes. L'ETRA a classé les demi-produits obtenus dans la valorisation mécanique dans les catégories suivantes :

- pneus coupés : morceaux supérieurs à 300 mm ;
- déchiquetas : pneus découpés en morceaux irréguliers de 15 à 300 mm ;
- granulats : pneus réduits à une granulométrie comprise entre 1 et 15 mm par processus mécanique, cryogénique ou thermique ;
- poudre : particule de granulométrie inférieure à 1 mm, obtenue par réduction mécanique, cryogénique ou thermique [7]

❖ Etude bibliographie :

- Le travail de **H. De LASA, G. GAU [12]** a procédé à l'évaluation des performances d'un réacteur à transport pneumatique opérant à faible vitesse du gaz et forte concentration volumique du solide. Ils ont montré aussi que ce réacteur est caractérisé par un grand rapport hauteur diamètre et il est représentatif d'un tube d'un réacteur à faisceau multitubulaire avec circulation de la suspension gaz-solide à l'intérieur des tubes. Deux techniques expérimentales ont été mises en œuvre : adsorption de l'ozone ou décomposition catalytique de l'ozone sur solide poreux. Les phénomènes d'agrégation des particules qui jouent un rôle important sur l'hydrodynamique du système, n'introduisent aucun freinage diffusionnel.
- **J. OLHAGARAY [13]**, montre que l'insertion de poudrettes (< 1 mm) de pneumatiques usagés (PUNR) issues de broyage dans une matrice thermoplastique (PP) est une voie de valorisation. Après formulation du mélange comptabilisé pour cinq taux de PUNR de 5% à 25%, des essais de traction ont été réalisés à trois vitesses de déformation (10^{-4} , 10^{-3} , 10^{-2} s $^{-1}$). Des observations post-mortem (MEB et tomographie) permettent de comprendre les modes d'endommagement des éprouvettes. Les modèles micromécaniques, basés sur les opérateurs inter faciaux, sont utilisés pour identifier les critères d'endommagement de ce type de matériaux.
- **L.N. THANH [14]**, vise à déterminer les possibilités d'utilisation des pneumatiques usagés comme éléments de renforcement des sols. Ce travail est orienté dans plusieurs directions : l'étude du comportement et des caractéristiques mécaniques des pneus et l'étude de l'adhérence sol-pneumatique et le dimensionnement. Les résultats positifs ont permis la réalisation d'un mur expérimental de 10M de long et 5 M de haut, décrit dans l'article.
- **M. BALLIE [15]**, incorpore les déchets des pneumatiques usagés sous forme d'éléments granulaires et à la diminution du bruit par un abaissement du niveau sonore de plusieurs décibels du a la circulation routière. Ce matériau est un enrobe pour couche de roulement dénommé Col soft et a été mis au point par COLAS. Il s'apparente à la famille des bétons bitumineux très minces français. Après un rappel de sa composition, diverses réalisations sont présentées ainsi que les suivis de chantier réalisés. Ces derniers ont mis en avant l'intérêt de cet enrobe en précisant les domaines d'emploi et les règles de fabrication et de mise en œuvre à respecter. Les performances obtenues et mesurées tant sur le plan

mécanique que sur l'adhérence les positionnent au niveau des meilleurs revêtements routiers français. Les hauteurs au sable, en fonction de sa granularité 0/6 ou 0/10, vont respectivement de 0,8 à 1,2 mm. Les mesures de bruit réalisées selon la norme française S 31-119 et S 31- 31-085, montrent un gain important d'abaissement du niveau sonore par rapport à l'ancien revêtement pouvant aller jusqu'à 8 décibels.

➤ L'efficacité et l'innocuité de la rétinopexie pneumatique dans le traitement du décollement de rétine rhégamtogène a été réalisé par **P. JE ZERIA et al. [16]**. Ils ont mené une étude rétrospective incluant 50 patients (50 yeux) atteints d'un décollement de rétine simple par déchissance supérieure et ayant été opéré en première intention par une rétinopexie pneumatique, entre janvier 2001 et mars 2006. Le recul variait de 6 à 57 mois, avec un recul moyen de 22 mois.

➤ Cet article rédigé par **L. GUELMINE [17]** montre que les déchets produits par la société industrielle ne cessent de croître en quantité et en complexité. L'objectif principal de cette étude consiste à examiner l'effet des granulats de caoutchouc recyclés (GCR) des pneus usagés sur les propriétés de mortier de ciment. Les mélanges étudiés sont quatre : un mortier témoin MT, et trois autres mortiers de caoutchouc obtenus par la substitution partielle d'une masse des granulats de sable et une masse égale de granulats de caoutchouc recyclés pour les dosages suivants : 0, 3, 6 et 9%. Les résultats montrent que les granulats de caoutchouc recyclés GCR diminuent les propriétés mécanique des mélanges étudiés. Néanmoins, les autres propriétés comme la conductivité thermique, la capacité d'absorption d'eau et la capacité d'absorption des chocs mécaniques des mortiers de caoutchouc sont fortement améliorées par rapport au mortier témoin. Ces propriétés innovantes des granulats de caoutchouc recyclés GCR non seulement peuvent améliorer la durabilité et le confort des bâtiments, mais aussi peuvent protéger l'environnement vis-à-vis les effets nocifs des déchets de pneus.

➤ **F. MEZINI et al. [18]**, montre l'évolution des mentalités et de la technique, avec les exigences en termes de protection de l'environnement, de plus en plus contraignantes ainsi que la révision des repères économiques inspirés du développement durable, font que le recyclage et la valorisation de sous-produits industriels constituent désormais un souci, qui s'impose de plus en plus à l'homme. Composés de mélanges de caoutchoucs, d'acier et de textiles divers, les pneus usagés ne sont pas des déchets dangereux, mais ils présentent

un danger pour l'environnement et la santé, en cas d'incendie sur le site de stockage. L'objectif de notre étude est, la réduction de la pollution de l'environnement par le recyclage et la valorisation de pneus usés dans le domaine routier.

I.2. le charbon actif

I.2.1.généralité sur le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé industriellement. Il est considéré comme des meilleures technologies de « control environnemental » [19]. 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 [20].

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). 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 structure d'un charbon actif est représentée sur la figure ci-dessous [20].



Figure I.5 : structure de charbon actif

I.2.2. Les différentes formes de charbon actif

a. Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm [3]. Le charbon actif en poudre se présente sous forme de fines particules de granulométrie comprise entre 1 et 100 μm . Les particules ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion μ la vitesse d'adsorption est très rapide. Le charbon actif en poudre est fréquemment utilisé pour le traitement d'effluents liquides. Par contre il est difficile à manipuler et à récupérer ce qui pose des problèmes de régénération [5]. Le charbon actif en poudre est représenté sur la figure ci-dessous.



Figure I.6 : charbon actif en poudre

a. 1. Utilisation de charbon actif en poudre

Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification. Il est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculant. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau [21].

a. 2. avantage de charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.

- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible [21].

a. 3. Inconvénients du charbon actif en poudre

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.

La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée [21].

b. charbon actif granulé(CAG)

Le charbon actif peut-être fabriqué sous forme de grains formés de particules de taille supérieure à 1 mm. Il est caractérisé par une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ainsi la cinétique d'adsorption est beaucoup plus lente que dans le cas d'un charbon actif en poudre [22].

b. 1. utilisation de charbon actif granulé

Le charbon actif granulé est utilisé dans des différents types dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous- produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches, les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Il est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous, en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) : couleur, goût, odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C [21].

b. 2. avantage du charbon actif granulé

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché [21]

b. 2. Inconvénient de charbon actif granulé

- Durée de vie limitée.
- Coût : Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et responsabilité [21].

1.2.3. Texture et nature chimique de la surface des charbons actifs

Les charbons actifs sont des adsorbants constitués d'un matériau carboné essentiellement amorphe. Leurs structures consistent en une association aléatoire de plans de carbone formant une structure poreuse contenant quelques hétéro-éléments (oxygène, soufre,..). Brièvement, ce sont des matériaux solides résistant aux hautes températures et ayant une capacité d'adsorption définie par leurs structures poreuses et leurs groupements fonctionnels de surface [23].

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. A la surface des charbons actifs on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le carbone activé a subi un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Les groupements oxygénés additionnels sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types de sites à la surface : acides, basiques et neutres. Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph (-O-) Ph), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph) (Figure I-5). Les sites acides rendent le charbon actif plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface.

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons π situées aux plans basaux. Ces derniers représentent les feuillets poly aromatiques constituant la structure du charbon actif. Le processus d'oxydation augmente la proportion en oxygène et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [25]. La figure I.7 représenté les fonctionnalités de surface d'un carbone active.

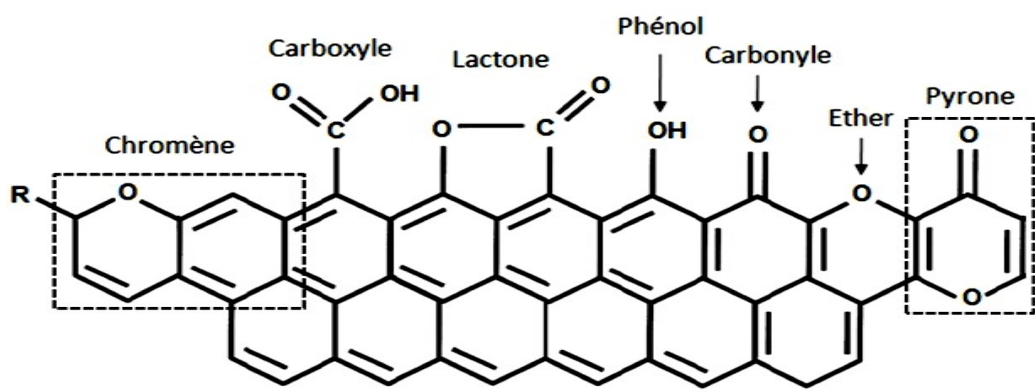


Figure I.7 : Fonctionnalités de surface d'un carbone active.

I.2.4. Structure poreuse d'un charbon actif

Un charbon actif est un matériau poreux, qui possède des cavités ou des canaux (**Figure I.8**), appelés pores, dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique.

Selon la classification de l'IUPAC, les pores sont répartis en trois groupes [24]:

- (a) les pores de diamètres supérieurs à 50 nm appelés macropores,
- (b) les pores de diamètres compris entre 2 et 50 nm appelés mésopores,
- (c) les pores de diamètres inférieurs à 2 nm appelés micropores.

Les micropores sont divisés en deux sous-groupes : les super micropores dont la largeur des Pores sont compris entre 0,7 et 2 nm et l'ultra micropore de largeur inférieure à 0,7 nm [25]. La figure ci-dessus représente la structure poreuse du charbon actif [22].

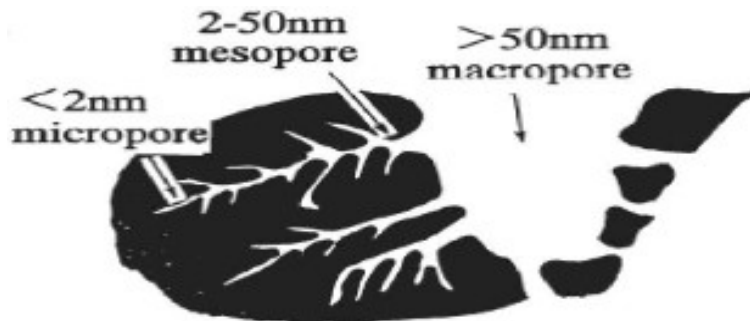


Figure I.8 : Représentation schématique de la structure poreuse du charbon actif

I.2.5.Fabrication du charbon actif

La fabrication de charbon actif comporte plusieurs étapes (**figure I.12**). La matière première une fois lavée et séchée, elle est envoyée vers section broyage puis tamisage ensuite elle subit un traitement de calcination et/ou activation dans le but d'améliorer son pouvoir adsorbant. Ces deux étapes sont essentielles dans le procédé de fabrication du charbon actif [26].

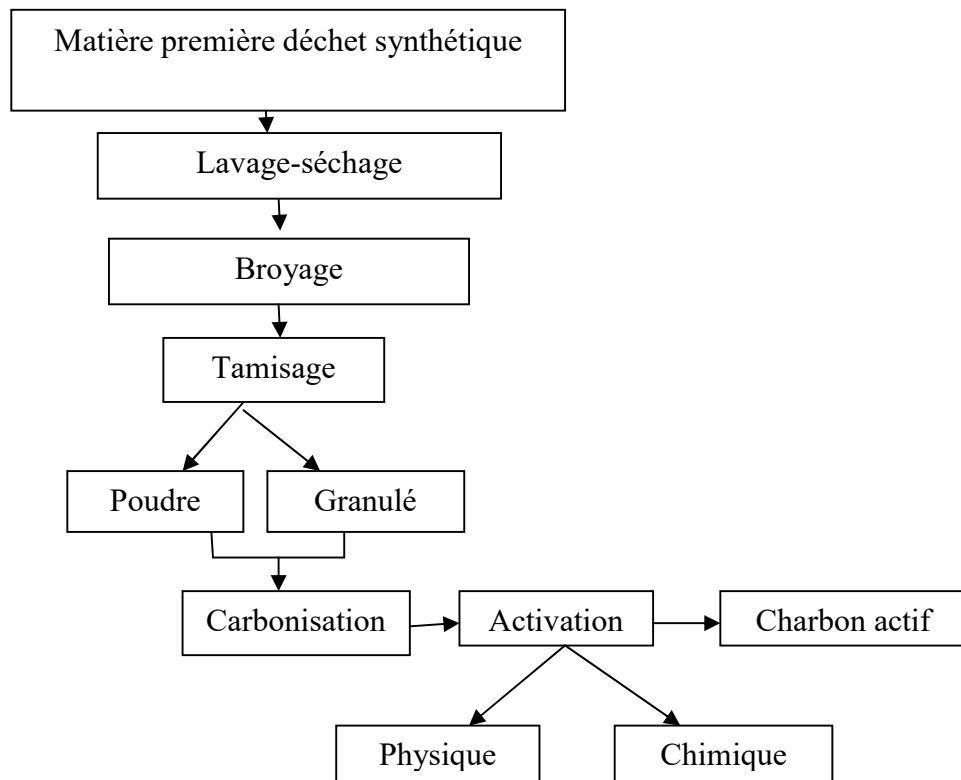


Figure I.9 : Les différentes étapes de fabrication d'un charbon actif

I.2.5.1.La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées en l'absence d'O₂, elle est assimilée à la pyrolyse : les espèces autres que le carbone sont éliminées [27]. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800° C sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption [27]. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

I.2.5.2.Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800 et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz [27].

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, ...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 et 800°C à l'abri de l'air, puis est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale [27].

❖ Etude bibliographie

➤ **J.B.DONNETPE et al. [28]** étudie la variation de la texture d'un charbon minéral lors de l'oxydation par l'air à basse température (225–325 ° C), lors de la carbonisation et de l'activation progressive à la vapeur d'eau à 900 ° C. Les résultats obtenus confirment le mécanisme d'activation déjà proposé. De plus, l'influence de la teneur initiale en oxygène des produits avant activation sur la formation des pores de transition est soulignée. La diffusion des rayons X aux petits angles et les observations au microscope électronique des échantillons corroborent nos conclusions. Démontre que les ions calcium libérés de la surface d'un charbon activé utilisé pour le traitement des eaux, ont un rôle très important dans le processus de fixation de micropolluants organiques anioniques. Des concentrations micro molaires en ion calcium augmentent l'adsorption du dodécylsulfate de sodium (DSS) sur un charbon actif débarrassé de la plus grande partie de ses ions métalliques de surface par suite d'un traitement à l'acide chlorhydrique. L'ajout de calcium neutraliserait à la fois les charges négatives des groupements fonctionnels situés à la surface de ce charbon ainsi que les charges négatives provenant du DSS déjà adsorbé, permettant ainsi la fixation supplémentaire de DSS. Cette étude montre qu'il est nécessaire de bien préciser les traitements qu'a subis le charbon activé lors d'une étude expérimentale de l'adsorption des micropolluants, ces traitements pouvant grandement affecter la valeur observée des paramètres de l'adsorption. D'autre part, l'ajout d'une quantité d'ions calcium dans une eau à détoxifier permettrait d'augmenter les rendements de l'adsorption de micropolluants anioniques sur le charbon actif.

➤ Les travaux d'**O.FERRANDON [29]** donnent les résultats de l'adsorption sur charbon actif en poudre de solutions aqueuses de différents composés organiques : phénol, aniline, nitrobenzène, acide salicylique, nitro-4 phénol, méthyle-2 dinitro-4,6 phénol, phénylalanine et tyrosine qui ont été modélisé par les équations de Langmuir, Elovich, Freundlich, Temkin, Fowler-Guggenheim, Hill et De Boer, Kiselev afin de déterminer divers paramètres d'équilibre.

La capacité maximum d'adsorption, l'énergie d'adsorption et les constantes d'équilibre adsorbat-adsorbant et les interactions (éventuelles) entre les molécules adsorbées ont été calculé. La relation de Temkin $\theta \approx \frac{RT}{\Delta\phi} \ln K_0 C$ permet de déterminer la variation de l'énergie d'adsorption Q et la constante Ko de l'équilibre.

L'équation de Fowler-Guggenheim $K_1 C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{2\theta W}{RT}\right)$ conduit à la détermination de l'énergie d'interaction W entre molécules adsorbées et à une constante d'équilibre K.

Par contre, dans l'équation de Hill e De Boer $K_1 C = \frac{\theta}{1-\theta} \exp\left(\frac{\theta}{1-\theta} - \frac{K_2 \theta}{RT}\right)$ représente une constante d'énergie d'interaction entre molécules adsorbées et, dans celle de Kiselev $K_1 C = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)}$ est une constante de formation de complexe éventuel entre molécules adsorbées. L'application de la relation de Temkin est satisfaisante pour étude de tous les composés et permet de les classer selon leur affinité sur le charbon mais les résultats obtenus en utilisant les équations suivantes (Fowler ...) montrent qu'il n'y aurait pas de formation de complexe ou d'interaction entre molécules adsorbées.

➤ L'objectif de ce travail de **F.A.BOUCHEMAL [30]** est d'étudier les possibilités de rétention de la tyrosine par le charbon actif. Au cours de l'étude expérimentale, les essais en réacteur statique ont permis de suivre les cinétiques d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grains et en poudre en eau distillée. L'influence de paramètres réactionnels tels que la masse d'adsorbant, le pH ou la concentration initiale de la tyrosine a été également observée.

Pour une masse constante du charbon actif, les cinétiques ont abouti à de bons rendements d'élimination de la tyrosine. Le charbon actif en grains ainsi que le charbon actif en poudre aboutissent à des rendements importants, surtout lorsque le milieu est tamponné. Une élimination optimale est observée pour des pH acides ne dépassant pas 6. Selon la gamme considérée, un accroissement des rendements est aussi noté lorsque les masses d'adsorbants augmentent.

➤ Les essais d'adsorption de **J.AYELE [31]** sur charbon actif en poudre, de sept acides humiques (H) ou fulviques (F) et pour trois pH (5,6 ; 7,0 ; 8,8) marquent que ces acides ont un comportement différent suivant leur origine.

Lorsque le pH de la suspension de charbon est basique, l'adsorption des différentes fractions humiques diminue, ce qui est en relation avec l'augmentation de leur solubilité. Pour un même pH de la suspension, les acides humiques et fulviques d'origine aqueuse s'adsorbent mieux que ceux d'origine commerciale ou que ceux extraits de sol. La capacité maximale d'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre : 260 mg.g⁻¹ (Langmuir), est plus fortement diminuée en présence d'acides fulviques que d'acides humiques d'une part, et plus inhibée (jusqu'à 40 %) par les acides fulviques extraits d'eau (F1, F2) que par ceux extraits de sol (F3) d'autre part.

Par contre, les acides humiques provenant de substances commerciales (H4, H5) influencent moins l'adsorption de l'atrazine. L'ensemble des essais montre que l'origine et la nature des substances humiques joue un rôle prépondérant sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif, le pH ayant une influence limitée.

Enfin l'étude de l'influence de l'atrazine sur l'adsorption des substances humiques sur charbon actif en poudre indique également une différence de comportement entre les acides fulviques, pour lesquels on note peu de variation, et les acides humiques, pour lesquels ils ont noté à la fois une promotion de l'adsorption et une meilleure affinité d'adsorption sur le charbon actif en poudre en présence d'atrazine.

Ce travail met en évidence l'importance du choix des substances humiques pour des essais d'évaluation des interactions substances humiques-pesticides lors de l'adsorption sur charbon actif en poudre.

➤ Les travaux de recherche de **A.YAACOUBI et J.AYELE [32]** montrent que la contamination des eaux naturelles par les micropolluants organiques tels que les herbicides, nécessite le recours à des procédés très performants, en particulier l'adsorption sur charbon actif pour satisfaire aux normes de potabilité sur les eaux distribuées. Si le charbon actif en poudre (CAP) présente une bonne efficacité pour l'élimination des herbicides seuls dans l'eau distillée, la présence dans l'eau d'autres composés organiques et / ou minéraux aura pour conséquence la modification des paramètres de l'équilibre de

l'adsorption du système initial et la modification des performances du matériau adsorbant. Cette étude a montré que le CAP utilisé présente une bonne affinité pour les deux herbicides étudiés (atrazine et diuron), dont les capacités d'adsorption, déterminées par le modèle de Langmuir, sont 1,42 et 1,72 mmol.g⁻¹ respectivement. La présence de composés organiques tels que les tensioactifs anionique le dodécylsulfate de sodium (DSS), et cationique le bromure d'hexadécyltriméthyl ammonium (BHTA) provoque une forte diminution de la capacité d'adsorption des deux herbicides par le charbon actif. Le BHTA provoque l'effet le plus marqué, par contre, les ions calcium et bichromate n'ont pas d'influence sur l'adsorption des deux herbicides. Les essais de désorption ont montré que l'introduction des coadsorbats organiques provoque la désorption d'une partie de l'herbicide. Ce phénomène est accentué dans le cas du DSS en présence d'ions calcium. L'application de modèles simples de coadsorption, a permis de mettre en évidence l'existence presque exclusive de sites spécifiques d'adsorption pour chacun des substrats étudiés et une inhibition non compétitive due a une interdépendance possible entre les sites d'adsorption et une altération des interactions de chaque composé à la surface du charbon.

➤ Les travaux réalisés par **P.SERVAISET [33]**, en usine de production d'eau potable, de la filtration biologique sur charbon actif en grains (CAG). Le but est d'étudier la cinétique de colonisation bactérienne des filtres à CAG, d'analyser la qualité de l'eau en sortie des filtres durant la phase de colonisation biologique et de comparer le fonctionnement à l'équilibre biologique de deux filtres à temps de contact « eau-CAG » différents.

Les résultats des mesures de biomasse bactérienne fixée, effectuées par une méthode de respiration potentielle de glucose, montrent qu'un volume d'eau filtrée de 30-50 10³ m³/m² est nécessaire pour coloniser le CAG. A ce moment, la biomasse fixée est d'environ 7 µgC/mf de CAG. La comparaison de la qualité de l'eau, en terme de carbone organique dissous biodégradable (CODB), entre l'entrée et la sortie du filtre étudié montre que durant la colonisation, le processus de biodégradation, lié à l'installation d'une biomasse bactérienne suffisante, prend donc progressivement le pas sur le processus d'adsorption dominant au départ, mais qui diminue rapidement. La comparaison de filtres, fonctionnant dans des conditions différentes de hauteur de CAG et de vitesse de filtration, montre l'importance du paramètre temps de contact sur l'efficacité de la filtration biologique sur CAG. De ce point de vue, des temps de contact de 10 à 15 minutes offrent une bonne efficacité de la filtration avec un abattement de CODB pouvant dépasser 80 %.

➤ L'influence de l'activité bactérienne au sein des filtres de charbon actif en grains sur l'élimination de la matière organique a été étudiée par **J. De LAAT et al [34]**. Pour atteindre cet objectif, des filtrations sur des mini-colonnes de charbon actif ont été effectuées dans des conditions stériles et non stériles, afin de distinguer les parts respectives dues à l'adsorption et à la biodégradation dans l'enlèvement de la matière organique. Les expériences ont été réalisées à 20°C avec diverses fractions granulométriques de charbon actif CHEMVIRON F 400 et avec des solutions synthétiques diluées de produits organiques tamponnées à pH 8. Les solutions étudiées ont été, soit des mélanges renfermant un produit organique biodégradable et un composé non biodégradable (mélanges acide salicylique/acide chloro-4 benzoïque et nitro-4 phénol/méthyl-2 dinitro-4,6 phénol), soit des solutions pures d'un de ces composés. Dans les conditions stériles de filtration, les capacités d'adsorption obtenues sont pratiquement égales aux valeurs déterminées à partir des isothermes d'adsorption fournies par des expériences en statique avec du charbon en poudre. De plus, les résultats obtenus avec des mélanges permettent de montrer l'influence des phénomènes de compétition sur l'adsorbabilité des composés et sur l'allure des courbes d'épuisement. Dans les conditions non stériles, les propriétés adsorbantes du charbon actif permettent de retenir la micropollution organique biodégradable et non biodégradable au cours de la phase d'adaptation des souches bactériennes. Par la suite, le démarrage de la phase de biodégradation qui peut être caractérisé par une augmentation de la consommation d'oxygène et de la production d'anhydride carbonique conduit progressivement à une élimination de la matière organique, grâce à une minéralisation des substances biodégradables (acide salicylique et nitro-4 phénol) ainsi qu'à une régénération partielle de l'adsorbant par voie biologique. Grâce à son action sur la matière organique biodégradable, l'activité bactérienne conduit à une augmentation des capacités d'adsorption du charbon actif vis-à-vis des produits organiques non biodégradables (acide chloro-4 benzoïque et méthyl-2 dinitro-4,6 phénol).

➤ Le premier objectif de cette étude de **D.LEMARCHAND [35]** est la détermination des interactions soluté-support, lors de l'élimination des substances humiques sur charbon actif. Deux qualités ont été spécialement observées : - la porosité de ce matériau qui

influence largement la rétention des molécules en ce qui concerne leur taille. - polarité de ce support, due aux fonctions oxydées de surface. Différents types de carbones, traités à l'ozone, au persulfate ou à l'acide nitrique, ont été utilisés, ces oxydants modifiant la polarité et la porosité du carbone. Il semble que les charbons actifs ozonisés soient les meilleurs en termes de capacité d'adsorption pour les substances humiques.

➤ Les travaux réalisés par **B.DRISSA [36]**, montre que les coques de noix de coco sont des déchets difficilement biodégradables. Elles sont abondantes dans les pays tropicaux et particulièrement en Côte d'Ivoire. Cependant, malgré les potentielles sources d'énergies qu'elles présentent et la possibilité de leur utilisation dans le traitement de l'eau, elles sont peu étudiées. Le pays continue d'importer le charbon actif diversement utilisé dans le domaine de la chimie analytique. Dans le souci de valoriser les ressources naturelles de la Côte d'Ivoire, des charbons actifs ont été préparés à partir de coques de noix de coco suivant les deux modes d'activation (physique et chimique). Ces matériaux ont développé une bonne porosité (mélange de méso et de micro porosités). Les surfaces spécifiques obtenues sont comprises entre 200 m²/g et 1300 m²/g. Les études cinétiques d'élimination du diuron ont révélé que ces charbons ont une bonne affinité avec ce polluant. Les charbons activés physiquement présentent une meilleure diffusion par rapport à ceux obtenus par la méthode chimique.

➤ La fabrication de charbons actifs (CA) par **O.SANDA MAMANE [37]** à partir des coques de noyaux du Balanites Egyptiaque (BE) et du Zizyphus Mauritanie (ZM) selon la méthode d'activation chimique par l'acide H₃PO₄ et la base KOH à diverses concentrations d'agent activant a été étudiée.

Les analyses immédiates faites sur les deux biomasses, matières premières de fabrication des charbons, ont montré qu'elles ont de faibles taux de cendre (6,66% pour BE et 7,33% pour ZM), de faible taux d'humidité (3% pour BE et 2,66% pour ZM) et une grande quantité de matières volatiles (99,14% pour BE et 97,14% pour ZM), ce qui présage de l'obtention de charbons actifs de qualité à partir de ces matériaux.

Des tests ont été effectués pour déterminer les capacités d'adsorption du l'iode (I₂) et du bleu de méthylène (BM) des charbons actifs préparés. Avec certains charbons actifs, des capacités d'adsorption d'I₂ de l'ordre de 964 mg/g ont été développées. Un taux de

décoloration du bleu de méthylène de 95,55% a été obtenu avec le charbon actif préparé par activation du Zizyphus par H₃PO₄ à la concentration de 25%.

➤ Les travaux de **P.NAVARRI [38]** montre que le charbon actif utilisé depuis de nombreuses années dans l'épuration de l'air a été graduellement remplacé par des fibres de charbon actif, qui permettent d'obtenir de beaucoup plus petits pores : la surface spécifique d'un tel matériau peut atteindre 2000 m²/g. On a développé un système de génération dynamique de composés organiques volatils (COV) en vue de tester de nouveaux types de matériaux fibreux en charbon actif. Les capacités d'adsorption de ces nouveaux produits mesurées sur des COV tels que l'acétate d'éthyle, le xylène et le perchloréthylène apparaissent élevées. Suivant la concentration en COV et le nombre de couches, des capacités de 50% en masse à 10% de taux de percée peuvent être atteintes. Ces caractéristiques intéressantes couplées à une bonne maniabilité et à un bas prix permettent d'envisager ces matériaux fibreux à base de charbon actif dans les applications d'épuration des gaz.

I.3. Adsorption :

I.3.1.Introduction

Le procédé de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies les plus importantes, elle est largement utilisée pour la dépollution et la purification dans des domaines très variés, par exemple les industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques [3].

I.3.2. Définition et description générale de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses : la sorption chimique et la physisorption. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. De plus, l'adsorption est un phénomène spontané et se produit dès qu'une surface solide est mise en contact avec un gaz ou un liquide. On appelle généralement « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule [22].

I.3.3. Types d'adsorption

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie échangée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption :

L'adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.3.3.1. L'adsorption chimique

Appelée également sorption chimique, elle met en jeu une énergie élevée (supérieure à 40 kJ mol⁻¹) et correspond aux liaisons covalentes plus permanentes entre l'adsorbant et la molécule adsorbée. Les mécanismes les plus fréquents dans ce cas sont l'échange d'ions. Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbante est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption [39].

I.3.3.2. L'adsorption physique

Appelée également physisorption, elle est caractérisée par une faible énergie de liaison (inférieure à 40 kJ.mol⁻¹) et elle correspond à l'établissement de liaisons de type Van der Waals. Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbante peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [22].

I.3.4. Facteurs influençant l'adsorption

I.3.4.1. Concentration

Pour les faibles concentrations de produit dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich. Cette loi ne s'applique plus à des concentrations élevées, on observe alors que fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum, puis décroît pour devenir négative [21].

I.3.4.2. Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité on accroît la vitesse [21].

I.3.4.3. Nature de l'adsorbant

L'adsorption en phase liquide a lieu le plus souvent par le mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent. Il est ensuite séparé par filtration. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée suivant la polarité de la surface externe, car cette dernière a une affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont «hydrophiles», d'autre part les adsorbants non polaires sont en général dits « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques, et les adsorbants carbonés sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [21].

I.3.4.4. Nature de l'adsorbant

Suivant la polarité d'adsorbants et d'adsorbat, le taux d'adsorption est différent. Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne) [21].

I.3.5. Modèles cinétiques

I.3.5.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [40] :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - qt) \quad (1)$$

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

$$\ln(q_e - qt) = \ln q_e - k_1 t \quad (2)$$

Avec

k : 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)

qt: 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 – qt)** en fonction du temps **t** donne une droite de pente égale à **k₁** et une ordonnée à l'origine égale à **lnq_e**.

I.1.5.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre

Le modèle cinétique du pseudo second ordre proposé par Ho et Mc Kay [41], est le suivant :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_{e2} - qt)^2 \quad (3)$$

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

$$\frac{t}{qt} = \frac{1}{k_2 q_{e2}^2} + \frac{1}{q_{e2}} t \quad (4)$$

Avec

k₂ : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre

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

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

I.3.6. Isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide. La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ».

La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre [21]. Quelques modèles d'adsorption sont décrits ci-dessous :

I.3.6.1. Modèle de Langmuir

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes [42]:

- Le nombre de site d'adsorption sur la surface est limité.
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule.
- La surface est recouverte au maximum par une couche.
- La réaction d'adsorption est réversible.
- La surface est énergiquement homogène.
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression :

$$Q_{ads} = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (6)$$

Avec :

- ✓ Q_{ads} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹).
- ✓ C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L⁻¹).
- ✓ Q_m : capacité d'adsorption maximale (mg g⁻¹).
- ✓ K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_{ads}} = \frac{1}{Q_m \cdot K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (7)$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m \cdot K_L}$, ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre Q_m et K_L .

- 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 [43] :

$$\frac{x}{m} = \frac{KL \cdot b \cdot C_{eq}}{1 + KL \cdot C_{eq}} \quad (8)$$

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)

KL : 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 $1/CLb$, et de coefficient angulaire $1/b$.

La figure ci dessous est de la Représentation graphique de l'équation de Langmuir [43]

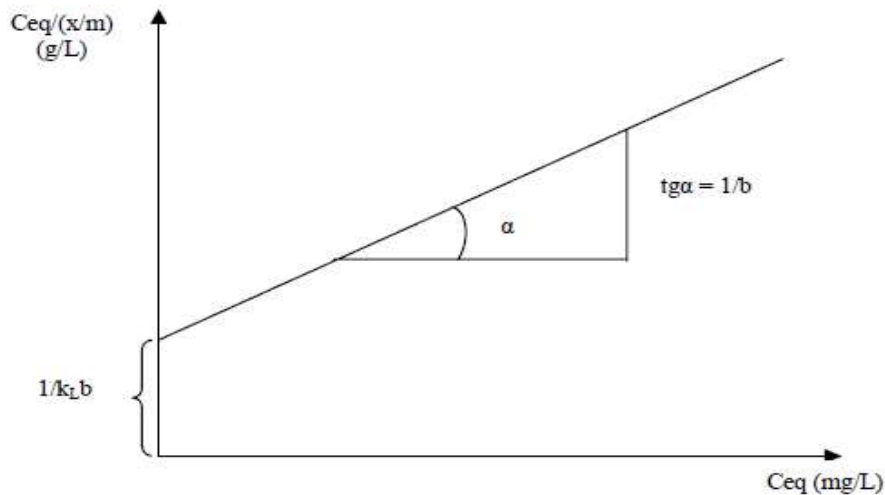


Figure I.10 : Représentation graphique de l'équation de Langmuir.

I.3.6.2. Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qu'ils contiennent 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 [44] :

$$x/m = K_f C_{eq}^{1/n} \quad (9)$$

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 [..]. 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 $\log(k_f)$. La représentation graphique de l'isotherme de Freundlich est illustrée par la figure ci-dessous [44].

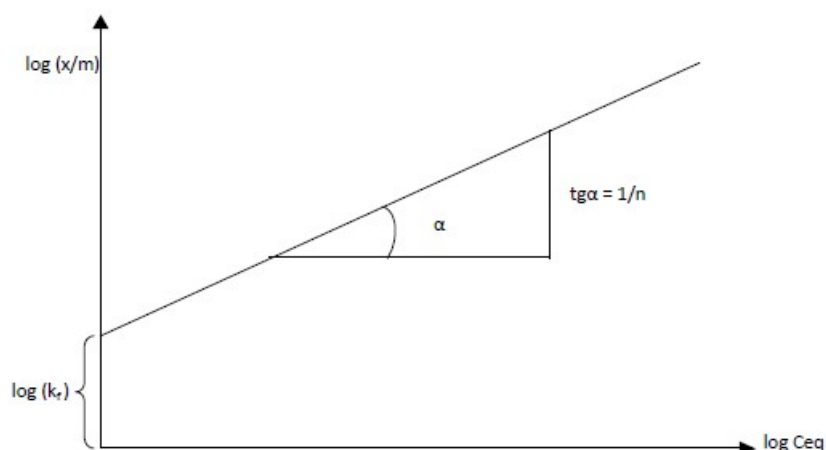


Figure I.11 : Représentation graphique de l'isotherme de Freundlich

I.3.6.3. 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 :

$$X/m = K_{LF} b C_{eq}^{1/n} / (1 + K_{LF} C_{eq}^{1/n}) \quad (10)$$

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. [45]

Connue aussi par l'équation de Sips[5]. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [46]

❖ Etude bibliographie

➤ L'adsorption des composés organiques volatils (COV), y compris l'acétone, le benzène, le toluène, l'éthylbenzène, l'o-xylène, le m-xylène, le p-xylène et l'éthénylbenzène dans l'air sur un MOF-177 synthétisé et l'influence de l'humidité sur l'adsorption ont été examinées à $25 \pm 0,5^\circ\text{C}$, **C.KUNYANG et al** [47]. Une plus grande capacité d'adsorption des COV sur le MOF-177 a été observée même à une humidité relativement élevée, ce qui suggère que le matériau poreux MOF-177 pourrait être un adsorbant potentiel pour l'élimination par sorption des COV indésirables de l'air en raison de sa grande surface et de

son volume poreux. L'adsorption des COV sur le MOF-177 est capturée par un mécanisme de remplissage des pores, montrant une relation linéaire négative entre la capacité d'adsorption volumique et la section transversale moléculaire des COV. L'adsorption des COV sur le MOF-177 dans l'air humide sera supprimée par la compétition des molécules d'eau et la décomposition de la structure de la charpente du MOF-177 avec l'eau. Il a été suggéré que le MOF-177 ne devrait pas être exposé longtemps à l'air à une HR relativement élevée et un pré-séchage du gaz est nécessaire pour éviter la suppression de la compétition de l'eau lors de l'adsorption et la décomposition de la structure de la structure du MOF-177 dans les applications de MOF-177 comme adsorbants.

➤ Les travaux de **C. MICHAEL [48]**, montre que la distribution de la taille des pores du charbon actif est un paramètre important par rapport à la capacité du carbone à adsorber par les substances humiques. L'effet de la coagulation sur l'adsorption doit également être examiné chaque fois que le charbon actif granulaire doit être utilisé après la coagulation.

➤ L'adsorption et l'électro sorption d'un composé non polaire, le benzène, sur du charbon actif granulaire ont été étudiées par **H.PLAISANCE et al[49]**. Cette étude démontre que les molécules sans moment dipolaire permanent sont soumises à l'électro sorption sur GAC. Les effets maximaux de l'électro sorption obtenus étaient de + 34% (adsorption) et - 46% (désorption). Un modèle théorique est proposé pour expliquer les résultats expérimentaux.

➤ La contamination des eaux brutes naturelles par les pesticides nécessite l'utilisation d'un traitement au charbon actif dans la station d'épuration municipale par **L.GICQUEL et al[50]**. L'un des principaux facteurs affectant l'efficacité de ce processus est la présence de matières dissoutes organiques et minérales naturelles. Cette recherche a étudié l'influence de ce matériau sur l'adsorption de l'atrazine. Les expériences ont été menées avec quatre des charbons actifs les plus utilisés dans les usines de traitement des eaux et cinq eaux, prélevées à différents stades de traitement. Les résultats confirment la compétition entre le pesticide et la matière dissoute. Ils montrent également la complexité des interactions responsables, qui dépendent de la nature du charbon actif, de la nature et de la concentration de la matière organique et minérale, ainsi que du taux de pesticide.

- Les travaux de **P.AIGRAIN[51]**, montre que la prise en compte de l'échange d'électrons entre une surface semi-conductrice et les atomes adsorbés dessus conduit à un mécanisme d'adsorption de nature électrostatique. Le calcul conduit à des valeurs pour l'énergie d'adsorption et pour le nombre d'atomes adsorbés, qui sont du bon ordre de grandeur. La théorie des semi-conducteurs permet de comprendre l'influence des atomes d'impuretés en catalyse, en tant qu'activateurs ou en tant qu'inhibiteurs (poisons).
- **M. BAGANE SAMI GUIZA [52]**, a procédé à la détermination expérimentale des isothermes et de la cinétique d'adsorption d'un colorant en solution, le bleu de méthylène, sur un matériau argileux. Une grande capacité d'adsorption est observée : de l'ordre de 300 mg/g d'argile sèche. Une série d'expérience a été réalisée afin d'étudier l'influence, sur la cinétique d'adsorption, de certains paramètres tels que : (i) la masse d'argile, (ii) la température, (iii) la concentration initiale en colorant, (iv) le pH de la solution et (v) la vitesse d'agitation. A la suite des discussions et des interprétations des résultats expérimentaux nous suggérons l'utilisation de ce matériau argileux provenant d'une région du sud Tunisien comme adsorbant industriel dans le domaine du traitement des eaux.
- **R. GROVER [53]**, a étudié les possibilités d'adsorption et de désorption de plusieurs herbicides à base de phénylurée en sols de prairies représentatifs, au moyen d'expériences d'adsorption en bouillie. Les herbicides ont montré l'ordre croissant d'adsorption suivant : fénuro<monuron<monolinoron< métobromuron< diuron< linuron < chlorbromuron. L'adsorption relative de chaque herbicide dans divers types de sols a révélé une corrélation positive avec la teneur en matière organique des sols, mais pas avec leur teneur en argile. Il a constaté que le rapport entre la valeur k et la teneur en matière organique était du type exponentiel. Le degré d'adsorption a été également inversement proportionnel à l'ordre de leurs solubilités dans l'eau. Les herbicides à base d'urée ont été facilement désorbés dans les loams sableux et les argiles lourdes à teneur faible ou moyenne en matière organique, mais pas dans les loams à très haute teneur. Il semblerait que les possibilités d'adsorption et de désorption relatives d'un herbicide puissent assurer un mécanisme par lequel les herbicides appliqués au sol peuvent être plus facilement inactivés biologiquement en sols à forte teneur en matière organique.

➤ La compréhension des mécanismes d'adsorption à l'interface solide- solution aqueuse a été étudiée par **J. M. CASES et al [54]**. Une revue des différentes méthodes conventionnelles permettant la caractérisation des propriétés texturales des solides (surface spécifique et porosité) est effectuée. L'utilisation d'une nouvelle méthode de volumétrie d'adsorption de gaz, dite de quasi-équilibre, permet de construire l'isotherme d'adsorption sur tout le domaine du remplissage de la monocouche. La méthode DIS (Dérivative Isotherme Somme) permet alors l'étude de l'hétérogénéité énergétique superficielle des adsorbants, qui n'était pas possible avec les méthodes conventionnelles de volumétrie d'adsorption de gaz. Il est alors possible, si l'on choisit judicieusement cas par cas l'adsorbat utilisé comme sonde, de caractériser les propriétés d'échange des solides, telles, par exemple, l'origine de la capacité d'échange cationique de la kaolinite ou encore l'origine de la rétention de molécules polluantes, comme le phénol, par les charbons actifs.

➤ L'adsorption du colorant textile rouge basique Neutral Red (RBNR) sur la sciure de bois a été étudiée par **DJ. B. KUMAR et S. KACHA [55]**. La cinétique, la thermodynamique et les isothermes d'adsorption ont été utilisés pour identifier les mécanismes de la rétention. Les expériences, menées en réacteur fermé et parfaitement agité, pour la détermination de la cinétique, ont été réalisées après réglage des paramètres influençant le système, tels le pH, la masse d'adsorbant et la concentration initiale en colorant. Les résultats obtenus ont été modélisés suivant les équations cinétiques du pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, ainsi que ceux liés à la diffusion externe et intra particulaire. Les résultats expérimentaux de la réaction globale sont parfaitement ajustables au pseudo-second ordre, avec de très grands coefficients de régression. La diffusion intra particulaire est l'étape déterminante dans le processus d'adsorption au-delà de 60 min de contact. La thermodynamique et les isothermes d'adsorption prédisent le passage d'une réaction de surface exothermique spontanée, de type chimio sorption, avec rétention des molécules de RBNR en monocouches organisées sur la surface de l'adsorbant.

➤ **R. COEKELBERGS [56]**, ont décrit dans le présent article, les phénomènes de sorption se produisant lorsque l'alumine, en présence d'une phase gazeuse (CO ou O₂), est soumise à l'irradiation X (55 kV). Qualitativement les résultats obtenus pour ces deux gaz sont identiques. On observe que : l'irradiation induit toujours une adsorption irréversible,

après l'arrêt de l'irradiation, l'adsorption continue à se produire (effet post-radiatif). On peut distinguer dans la courbe d'évolution de l'adsorption au cours de l'irradiation, trois périodes : une période d'induction, une période pendant laquelle la vitesse reste constante, une période durant laquelle la vitesse d'adsorption décroît lentement, jusqu'à ce qu'un état d'équilibre soit atteint. Ils ont justifié qualitativement ces résultats à l'aide d'un modèle théorique faisant intervenir les porteurs de charge créés par l'irradiation et des niveaux d'impureté susceptibles de piéger ces porteurs.

➤ L'étude cinétique de la réaction d'adsorption-désorption de la vapeur d'eau sur le gel en fonction de différentes conditions de pression et de température a été étudiée par **M.BAKASS et al [57]**, cette recherche, montre que, pour la réaction d'adsorption, le taux d'hydratation θ et la vitesse de réaction dépendent de façon notable de la pression et de la température. Pour la réaction de désorption, la vitesse de réaction est par contre peu affectée par les conditions expérimentales. L'étude de l'effet de la masse initiale de l'échantillon sur la cinétique de réaction d'adsorption et de désorption joue un rôle important dans l'étude envisagée. En ce qui concerne le vieillissement de l'échantillon, le nombre de cycles et le temps de stockage n'ont aucun effet sur la cinétique de réaction de désorption. Par contre, la cinétique d'adsorption est affectée par le nombre de cycles. Le mécanisme réactionnel établi pour les deux processus est de type pseudo-premier ordre ; il n'est affecté ni par la pression ou la température, la masse ou le cyclage.

Dans cette partie, nous présenterons quelques travaux relatifs à notre polluant le 2, 4,6 trichlorophénol.

✚ Les travaux de **Zhi-guopei et al [58]**, montre que l'effet du plomb sur la sorption du 2, 4,6-trichlorophénol (2,4,6-TCP) sur le sol et la tourbe a été étudié à l'aide d'une méthode d'équilibrage par lots. Le plomb a considérablement diminué la sorption du 2,4,6-TCP, et le 2,4,6-TCP a eu peu d'effet sur la sorption du plomb. La tourbe était un adsorbant plus efficace pour le 2,4,6-TCP que le sol. L'hystérésis de désorption du 2,4,6-TCP a vérifié la présence de sites de sorption à haute énergie. Les mécanismes de l'effet de suppression du plomb sur la sorption du 2,4,6-TCP comprenaient les éléments suivants : Premièrement, le plomb accélérât l'agrégation des colloïdes, les agrégats couvraient en partie la surface et rétrécissaient la taille des pores des adsorbants, diminuant ainsi la

sorption de 2, 4,6-TCP. Deuxièmement, une étude par spectroscopie infrarouge d'absorption des rayons X et de transformée de Fourier a suggéré que le plomb était en concurrence avec le 2,4,6-TCP pour les groupes carboxyliques, phénoliques et Si-OH de la matière organique et des minéraux argileux. Cette concurrence était en partie responsable de l'effet de suppression global du plomb sur la sorption du 2, 4,6-TCP.

✚ L'efficacité de l'oxydation du 2, 4,6-trichlorophénol (TCP) réalisé par **Anke Hadasch et al [59]**, la réaction catalysée par la tétrasulfophtalocyanine de fer (FePcS) est très dépendante de la valeur du pH du milieu réactionnel, de la concentration locale en eau oxygénée et de l'organisation des molécules de FePcS en solution. Parmi les différentes formes possibles de FePcS en solution aqueuse (dimère ou monomère), la forme monomérique de FePcS est probablement la forme active du catalyseur. Le rôle clé du co-solvant organique (acétonitrile, acétone, alcool, . . .) est de déplacer l'équilibre dimère/monomère vers la forme monomérique de FePcS, le précurseur catalytique efficace. Une addition fractionnée d'eau oxygénée améliore de manière significative la conversion du TCP et permet d'utiliser moins de 1% de catalyseur par rapport au polluant.

✚ La recherche de **Ghezali.S et Mahdad.Benzerdjeb [60]**, montre que la méthode ONIOM, est l'une des méthodes développées afin de réduire les exigences informatiques pour décrire la réactivité de grands systèmes contenant une petite partie réactive. Cette méthode est basée sur une description quantique de la couche (réactive) avec un haut niveau de calcul tandis que la couche extérieure est décrite en utilisant une approximation moins coûteuse en temps de calcul [1-3]. Nous avons utilisé cette approche pour étudier le mécanisme d'adsorption d'un polluant le 2, 4,6-Trichlorophénol (TCP) sur la surface d'un fragment de kaolinite.

✚ Une zéolite de type FAU a été étudiée comme adsorbant pour éliminer le 2, 4,6-trichlorophénol (TCP) par **Yongjun Zhang et al [61]**, un polluant récalcitrant fréquemment détecté dans les plans d'eau. L'isotherme d'adsorption et la cinétique ont été étudiés avec des concentrations de TCP de 10 à 100 mg / L. Il a été observé que le TCP était effectivement adsorbé sur la zéolite avec une capacité d'adsorption élevée et une vitesse cinétique élevée. Le modèle de Freundlich et la cinétique de pseudo-second ordre ont été appliqués avec succès pour décrire les données expérimentales. L'influence du pH

de la solution a également été étudiée. De plus, de l'ozone a été appliquée pour régénérer la zéolite chargée. On a constaté qu'une adsorption efficace de TCP était conservée pendant au moins 8 cycles d'adsorption et de régénération. L'ozonation a également augmenté la surface spécifique BET de la zéolite de plus de 60% et a par conséquent amélioré la capacité d'adsorption.

✚ Les caractéristiques d'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) sur du charbon actif à base de coques de noix de coco préparé dans des conditions optimisées ont été évaluées par **B.H. Hameed [62]**. Des études d'adsorption par lots ont été menées pour étudier les effets de divers paramètres tels que la concentration initiale, le temps d'agitation et le pH de la solution sur l'adsorption du TCP. La capacité d'adsorption s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration initiale et du temps d'agitation, tandis que le pH acide était plus favorable pour l'adsorption du TCP. Les données d'équilibre ont été analysées par les modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin et Redlich – Peterson en utilisant une technique de régression non linéaire. Les données d'équilibre étaient mieux représentées par l'isotherme de Langmuir, donnant une capacité d'adsorption monocouche maximale de 716,10 mg / g à 30 ° C. La cinétique d'adsorption s'est avérée suivre le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le mécanisme du processus d'adsorption a été déterminé à partir du modèle de diffusion intra particulaire. Le graphique de Boyd a révélé que l'adsorption de TCP sur le charbon actif était principalement régie par la diffusion de particules. Le charbon actif à base de noix de coco s'est avéré être un adsorbant efficace pour l'élimination du TCP des solutions aqueuses.

✚ Cet article décrit par **I.A.W.Tan [63]** les caractéristiques d'adsorption du 2, 4,6-trichlorophénol (TCP) sur du charbon actif préparé à partir de grappes de fruits vides de palmier à huile (EFB) ont été évaluées. Les effets de la concentration initiale de TCP, du temps d'agitation, du pH de la solution et de la température sur l'adsorption du TCP ont été étudiés. L'absorption par adsorption du TCP s'est avérée augmenter avec l'augmentation de la concentration initiale, du temps d'agitation et de la température de la solution, tandis que l'adsorption du TCP était plus favorable à pH acide. Les données d'équilibre d'adsorption étaient mieux représentées par les isothermes de Freundlich et Redlich – Peterson. La cinétique d'adsorption s'est avérée suivre le modèle cinétique du pseudo-second ordre. Le

mécanisme du processus d'adsorption a été déterminé à partir du modèle de diffusion intra particulaire. Le graphique de Boyd a révélé que l'adsorption de TCP sur le charbon actif était principalement régie par la diffusion de particules. Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°), l'énergie libre standard (ΔG°) et l'énergie d'activation ont été déterminés. L'efficacité de régénération du charbon actif usé était élevée, avec une désorption TCP de 99,6%.

✚ Les auteurs **B.H.Hameed [64]**, montrent que dans la présente étude, l'argile activée a été utilisée comme adsorbant pour la cinétique de l'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) à partir d'une solution aqueuse dans un système discontinu. Des expériences ont été menées en fonction du pH de la solution (2–12), de la concentration en soluté (30–220 mg / L) et de la température (30–50 ° C). Les données d'adsorption à l'équilibre du TCP sur l'argile activée ont été analysées par des modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les résultats indiquent que le modèle de Freundlich fournit la meilleure corrélation des données expérimentales. Des modèles de diffusion pseudo-premier ordre, pseudo-second-ordre et intra particulaire ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenues à différentes concentrations. Parmi les modèles cinétiques étudiés, le pseudo-second ordre était le meilleur modèle applicable pour décrire l'adsorption du TCP sur l'argile activée. Des isothermes ont également été utilisées pour obtenir les paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre, l'enthalpie et l'entropie d'adsorption. L'adsorption du TCP est une réaction exothermique avec ΔH° à -9,37 kJ / mol.

✚ Le travail effectué par **Guang-CaiChen [65]**, montre l'équilibre d'adsorption du 2,4,6-trichlorophénol (TCP) sur des nanotubes de carbone à parois multiples (MWCNT) a été étudié pour explorer la possibilité d'utiliser des MWCNT pour la concentration, la détection et l'élimination du TCP de l'eau contaminée. L'adsorption du TCP sur les MWCNT à pH 4 était non linéaire, réversible et mieux adaptée par un modèle Polanyi-Manes. Le traitement d'oxydation a augmenté la surface et a introduit des groupes carboxyliques hydrophiles aux sites de défaut des MWCNT, augmentant ainsi la sorption du TCP et du Cu (II) individuellement. Cu (II) a supprimé la sorption du TCP sur les MWCNTs15A oxydés, mais a eu peu d'effet sur les MWCNTs 15 tels que cultivés. Le TCP n'a eu aucune influence sur la sorption du Cu (II). Les mécanismes de l'effet de suppression du Cu (II) sur l'adsorption du TCP sont attribués à la formation de complexes

de surface de Cu (II), qui a été vérifiée par spectroscopie d'absorption des rayons X. Cu (II) exerce un effet de réticulation des groupes fonctionnels sur les tubes adjacents, créant un faisceau plus étroitement tricoté et supprimant la condensation de TCP dans les espaces de pores entre les tubes. La grande sphère d'hydratation autour des complexes de surface de Cu (II) peut également pénétrer ou protéger les sites hydrophiles, conduisant à «l'éviction» du TCP autour des sites complexes de Cu (II).

✚ L'objectif de cette étude réalisé par **Sara Ghezali.S et al. [66]** évalue les performances et les capacités de la bentonite de Maghnia, modifiée au chlorure de benzyldiméthyltétradécylammonium, à éliminer le polluant organique 2, 4,6-Trichlorophénol (TCP). L'échantillon modifié a été étudié par la technique de diffraction des rayons X (XRD), la spectroscopie infrarouge (FTIR) et les méthodes d'analyse thermogravimétrique (TGA). Le meilleur taux d'élimination (99,52%) a été obtenu à 19 ° C, pH 4, concentration de solution de 50 mg / L, vitesse d'agitation de 180 tr / min et temps de contact de 60 min. Les résultats ont été bien ajustés par les modèles isothermes de Langmuir et Freundlich et le pseudo-second ordre est le meilleur modèle pour décrire le processus.

✚ Les chercheurs **Jinlin Fan et al. [67]**, montre qu'un charbon actif a été préparé à partir de la tige de la salicaire des plantes aquatiques, par activation H₃PO₄, puis a été évalué pour sa capacité à adsorber le 2, 4,6-trichlorophénol (TCP). Les effets du pH de la solution, du temps d'agitation, de la concentration initiale de TCP et de la température sur l'adsorption du TCP ont été étudiés. Les données d'adsorption à l'équilibre du TCP sur charbon actif ont été analysées par des modèles isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin. Le modèle Temkin a donné la meilleure corrélation avec les données expérimentales. L'adsorption s'est avérée suivre la cinétique du pseudo-second ordre. Le modèle de diffusion intra particulaire a été utilisé pour déterminer le mécanisme du processus d'adsorption. Des paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie standard (ΔH°), l'entropie standard (ΔS°) et l'énergie libre standard (ΔG°) ont été obtenus. L'adsorption du TCP est exothermique avec ΔH° à -12,87 kJ / mol.

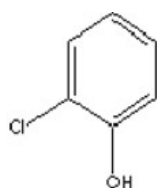
I.4. Généralités sur les polluants chlorophénols

I.4.1.introduction

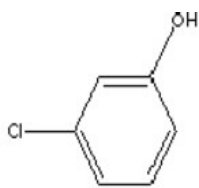
Les composés phénoliques sont des contaminants organiques persistants courants, qui présentent une faible biodégradabilité, ce qui pose des risques sérieux pour l'environnement une fois déversés dans l'eau naturelle. Certains des composés les plus toxiques de cette classe sont les composés phénoliques chloro et nitro-substitués [68]

I.4.2. Les chlorophénols

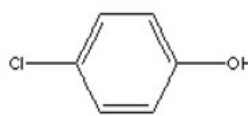
Les Chlorophénols (CPs) ont fait l'objet de nombreuses études ces dernières années en raison de leur importance environnementale en tant que substances persistantes et potentiellement dangereuses [69]. Ils contiennent un ou plusieurs atomes de chlore attachés au cycle benzénique. Les CPs sont des composés organiques non colorés, peu acides et toxiques qui présentent une faible biodégradabilité et ont de longues demi-vies [70]. Les CPs sont des composés polaires, et leur polarité diminue avec une augmentation du nombre de substitutions de chlore sur le cycle benzénique [71]. Ces organochlorés sont des matières solides à température ambiante à l'exception du 2-chlorophénol (2-CP) qui est liquide. Ils ont une forte odeur et la présence de quantités relativement faibles de CPs dans l'eau peut donner une odeur et un goût caractéristiques [72]. En règle générale, les CPs sont introduits dans l'environnement en raison de plusieurs activités artificielles, y compris la désinfection de l'eau potable par la chloration, l'incinération des déchets, les pesticides et les herbicides incontrôlés, ainsi que les sous-produits dans le blanchiment de la pâte à papier au chlore [73]. Ils sont principalement libérés dans les eaux usées générées par les industries pétrochimiques et les diverses industries de fabrication de produits chimiques tels que ceux qui fabriquent des résines phénoliques, des solvants, peintures, plastiques et autres produits chimiques[70],[74].La figure 1.15 ci-dessous donne les différents types de Chlorophénols



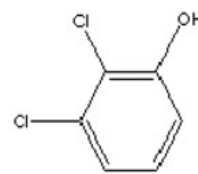
2-chlorophénol



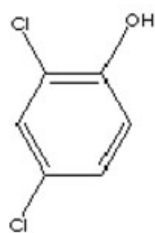
3-chlorophénol



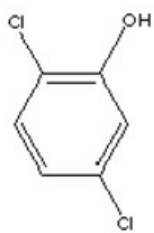
4-chlorophénol



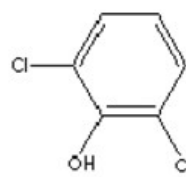
3,4-déchlorophénol



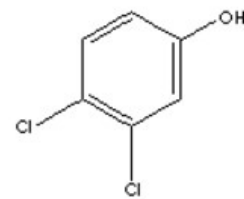
2,4-dichlorophénol



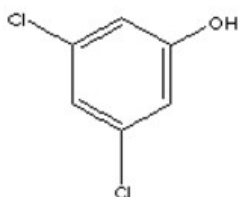
2,5-dichlorophénol



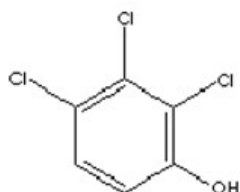
2,6-dichlorophénol



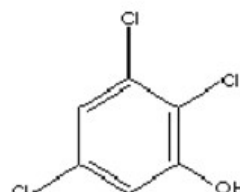
3,4-dichlorophénol



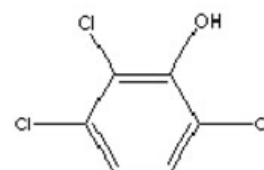
3,5-déchlorophénol



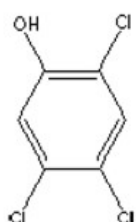
2, 3,4-trichlorophénol



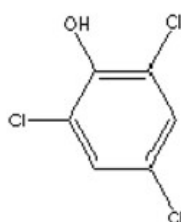
2, 3,5-trichlorophénol



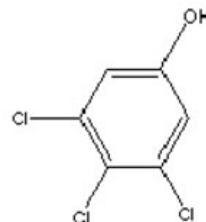
2, 3,6-trichlorophénol



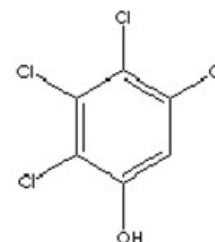
2,4,5-trichlorophénol



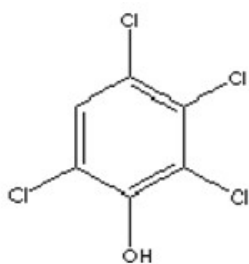
2,4,6-trichlorophénol



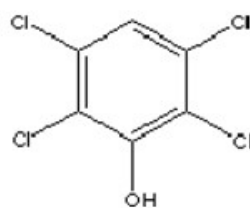
3,4,5-trichlorophénol



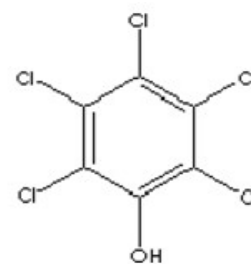
2,3,4,5-tétrachlorophénol



2, 3, 4,6-tétrachlorophénol



2, 3, 5,6-tétrachlorophénol



Pentachlorophénol

Figure I.12. Structure de différents types de Chlorophénols. [75]

I.4.3 Le 2-4-6 Trichlorophénol

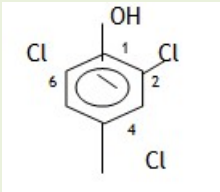
Le 2, 4,6-Trichlorophénol (2.4.6-TCP) est choisi comme un composé modèle dans la présente étude, c'est un composé organochloré résistant dans les systèmes aqueux et il est nécessaire de le convertir en espèces inoffensives [76] [77].

Une importance particulière est que 2.4.6-TCP a une valeur de pKa beaucoup plus faible (environ 6,15 [78]) par rapport aux mono- et di-chlorophénols, ce qui indique qu'il est largement déprotoné dans les eaux usées et naturelles (généralement où $\text{pH} > 7$) [69]. On compte, deux types d'espèces de TCP existent dans les milieux aquatiques naturels : le phénol non ionisé et l'anion phénolate ionisé [79]. La liaison stable (carbone-chlore) et la position des atomes de chlore par rapport au groupe hydroxyle sont responsables de sa toxicité, ses propriétés cancérigènes, sa stabilisation structurale et de son persistance dans l'environnement, ce qui rend l'élimination du 2.4.6-TCP très difficile dans l'environnement [82]. Le 2, 4,6-TCP n'est pas une substance chimique naturelle, mais il se trouve dans des sources polluées telles que les eaux usées ou les effluents issus des industries de la peinture, des produits pharmaceutiques, des pesticides, des solvants, du bois, du papier ainsi que dans les procédés de désinfection de l'eau [80]. L'utilisation incontrôlée et l'élimination du 2,4,6-TCP a eu un impact important sur la qualité de l'eau de surface. Des niveaux alarmants de ce polluant ont été détectés dans plusieurs rivières provenant de différentes régions géographiques [81]

I.4.4. Identification du 2,4,6trichlorophénol

Le tableau ci-dessous représente quelques caractéristiques du polluant

Tableau I.3 Caractérisation d'un polluant organique 2, 4,6 trichlorophénol

Substance chimique	N° CAS	N° EINECS	synonyme	Forme physique(*)
2,4,6-trichlorophénol $\text{Cl}_3\text{C}_6\text{H}_2\text{OH}$ 	88.06.02	201-795-9	Phénol :2,4,6-trichloro-2,4,6-TCP	Solide cristallisé

I.4.5. Paramètres physico-chimiques

Les paramètres physico-chimiques du polluant en étude sont donnés dans le tableau 1.4

Tableau I.4. Paramètres physico-chimiques d'un polluant 2, 4,6 trichlorophénol

Paramètre	Valeur	Etendue	Référence
Masse molaire (g/mole)	197,45₍₁₎	197,45-197,46	[82] ,[86], [87] ,[89], [83]
Point d'ébullition (°C) (à pression normale)	246₍₁₎	244,5- 246	[82] [84] [85][88] [89], [83]
Pression de vapeur (Pa)	1,2 à 25 °C₍₂₎	1,1-1,3	[82] , [86]
Densité -solide -vapeur (/l'air)	D²⁵₄ : 1,675 6.81	/	[84]
Coefficient de diffusion dans l'air (cm²/s)	3,18.10⁻²	/	[90]
Coefficient de diffusion dans l'eau (cm²/s)	6,25.10⁻⁶	/	[90]
Solubilité dans l'eau (mg/L)	800 à 25 °C	/	[85], [86], [91]

Choix de valeurs :

- 1- Valeur la plus fréquemment citée.
- 2- Moyenne arithmétique de 2 valeurs.

[Tapez un texte]

Chapitre II

Matériels et méthodes expérimentales

II.1 Introduction :

Dans ce chapitre, nous allons procéder au protocole de préparation d'un charbon actif à base de déchet synthétique et déterminer les caractéristiques physico-chimiques d'un charbon brut.

II. 2. Les produits utilisés, Matériels et appareillage :

II.2.1 Les produits utilisés :

- Charbon active à base de Déchet Synthétique (pneu) CAP
- Acide phosphorique H_3PO_4
- Hydroxyde de sodium NaOH
- Acide Chlorhydrique HCl pureté
- Thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3$
- Iode
- Amidon

II.2. 2. Matérielsutilisés :

Les dispositifs expérimentaux sont :

- Erlenmeyer
- Papier filtre typeWattman
- Ballon à fondplat
- Verre de montre
- Eprouvette graduée
- Pipettegraduée
- Fiolejaugée
- Entonnoir
- Bécher
- Pissette
- Spatule

II.2. 3.Appareillage :

- Four tubulaireprogrammable
- Une balanceanalytique
- Une étuve type
- Un agitateur a thermocouple
- Un pH mètre

II.3 Préparation du charbon actif (adsorbant) à partir d'un pneu :

II.3.1 Broyage et tamisage :

Le matériau a été lavé soigneusement avec de l'eau distillée, puis séché, puis broyé et tamisé jusqu'à obtention de particules de diamètre de 300 μm . Le Matériau conservé et stocké à l'abri dans des bouteilles hermétiquement fermées.

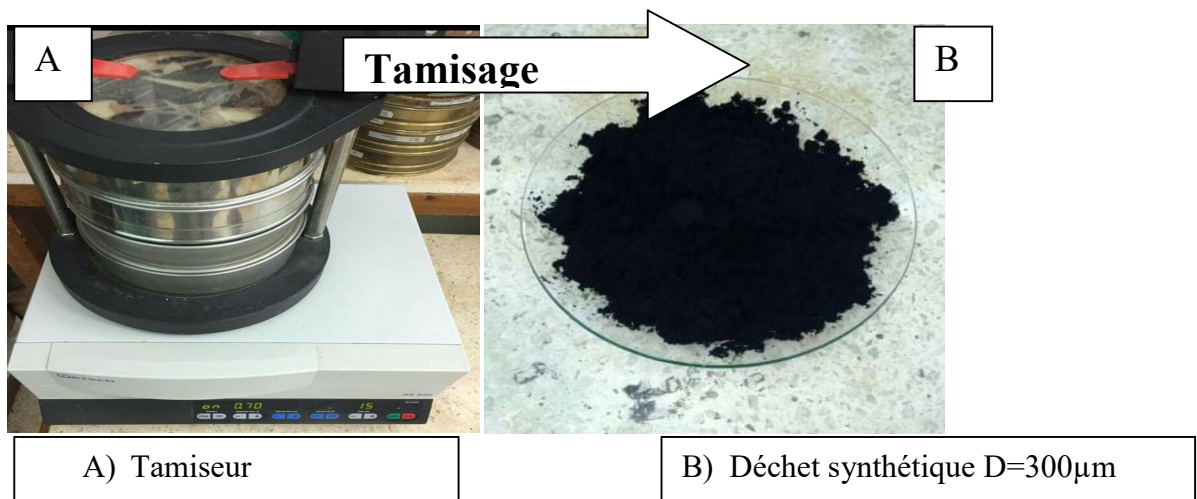


Figure II.1: Charbon brut issue de pneu

II.3.2 Imprégnation :

L'échantillon est traité chimiquement avec de l'acide phosphorique à 85%. Une certaine masse de poudre de déchet synthétique a été mélangé avec un certain volume d'une solution d'acide phosphorique H_3PO_4 à 85% (1g d'échantillon/2ml d'acide).

La porosité dépend de la nature du précurseur, celle de l'adjuvant chimique et de son taux d'imprégnation. Cette dernière est réalisée pour des particules de diamètre de 300 μm pendant un temps de 2heures à la température de 85°C. Le mélange mis à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures. Le dispositif expérimental est présenté sur la figure ci-dessous



Figure II.2 : Dispositif expérimentale de l'imprégnation du précurseur (pneu) de $D=300\mu\text{m}$

II.3.3 Activation :

Le matériau est placé dans un four à moufle, l'activation a été effectuée à une température de 550°C pendant une heure.

Enfin, le charbon actif est lavé à l'aide d'un soxhlet, suivi de plusieurs lavages d'eau jusqu'à pH constant. L'échantillon après activation est représenté par la figure II.3 Ainsi que le dispositif de lavage par la figure II.4 ci-dessous



Figure II.3 : le charbon actif issu de pneu après l'activation



Figure II.4 : Lavage d'un charbon actif à l'aide d'un soxclet avec l'eau distillée

II.4 Caractérisation de nos échantillons :

II.4.1 Mesure de pH :

5g du charbon sont placés dans une fiole munie d'un bouchon, un volume d'eau distillé a été ajouté de façon à mouiller totalement le solide. On laisse le mélange en repos pendant 24 et on mesure le pH de la solution surnageant.

D'après le résultat de pH, on constate que le charbon brut est de nature neutre car, la valeur obtenue (6,23) est très proche de celle de l'eau distillée utilisée.



Figure II.5 : mesure de pH d'un charbon brut

II.4.2 Densité :

On a pesé la masse équivalente à un volume de 10mL de charbon grâce à une fiole de 10mL puis, on a calculé la densité en termes de masse volumique par la formule suivante :

Densité = Masse / Volume

$$\text{Densité} = m_0 / v_0$$

$$m_0 = 1.30\text{g} \quad / v_0 = 10\text{ml} = 10\text{cm}^3$$

$$\text{Densité} = \frac{1.30}{10} = 0.130\text{g/cm}^3$$

II.4.3 Taux d'humidité :

On a placé une masse (m_0) du charbon dans l'étuve à 105°C, on a pesé la masse en fonction du temps chaque 5 minutes jusqu'à une stabilisation de masse (m_f). L'humidité (% massique) est donnée alors par la formule suivante :

$$H (\%) = (m_0 - m_f / m_0) \times 100s$$

Creuset vide = 22.547g / Masse brut = 5g

Creuset vide +Masse brut =27,547g

Les résultats de l'analyse sont donnés dans le tableau

Tableau II.1 : valorisation de la masse du charbon brut en fonction du temps

Temps (min)	0	10	20	30	40	50	60	70	80
Masse (g)	27.547	27,528	27,519	27,512	27,510	27,509	27,508	27,508	27,508

L'étude de l'humidité du charbon brut issu de déchet synthétique (pneu) nous a montré que la masse s'est stabilisée au bout de 60 min

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 = \frac{27,547 - 27,508}{27,547} \times 100 = 0.14\%$$

II.4.4 Indice d'iode

- 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).

➤ Mode opératoire :

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous : Peser avec précision 1 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 titré 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 :

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

Où m : La masse de charbon actif (g).

V₂ : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V₁ : 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 V₂ 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.

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

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

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

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

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail, était d'élaborer des charbons actifs afin de les utiliser dans l'adsorption des polluants organiques en l'occurrence les composés phénoliques. En raison de leur abondance dans la nature, les déchets synthétiques présentent un danger majeur à l'environnement.

A cet effet nous avons voulu préparer des charbons actifs à partir de ces déchets, dans le but de les valoriser, suivi par des caractérisations physico chimiques.

La bonne préparation de ces échantillons à la carbonisation à 550°C et au traitement chimique à l'acide phosphorique a permis d'obtenir des charbons actifs avec des propriétés physico chimiques et structurales comparable avec celles trouvés dans la littérature.

Les résultats obtenus à travers les analyses physico chimiques effectués sur le précurseur de départ ont donné un taux d'humidité correspondant à 0,14%, une densité de 0,130g/cm³, un pH proche de 6,23 et enfin un indice d'iode de

Ces résultats pourraient nous renseigner sur le comportement de notre charbon vis à vis du polluant utilisé.

Malheureusement notre travail n'a pas pu être achevé à cause de cette pandémie et qui nous a obligés à arrêter notre travail.

Références bibliographiques

Référence :

- [1] : M.L.SEKIRIFA, M.HADJ-MAHAMMED, « étude comparative de la capacité adsorbant d'un charbon actif issue de noyaux de dattes et un charbon actif commercial », Université de Ouargla, Sciences & Technologie B – N°23, juin (2005), pp. 55-59.
- [2]: WILLIAMS, P.T., BOTTRILL, R.P. « Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil », Fuel, V. 74, Issue 5, (1995), 736-742.
- [3] : NORA SEDIRA, « Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes », diplôme de magistère, Université MOHAMED CHERIF Massaadia Souk-Ahras, 2012.
- [4] : ALI BOURHANE, « caractérisation de deux types de charbons actifs brute millipore », Université du Québec à Montréal, Département des Sciences de la Terre et de l'Atmosphère SCT 8470 caractérisation des sols et résidus géologiques.2008
- [5] : DOUARANADIA, « Adsorption de composés phénolique par un déchet traité chimiquement », thèse de doctorat, université ABDELHAMID IBN BADIS de Mostaganem, 2015.
- [6] : OUSLATIFATIMA, MENDER SOUHEYLA, « effets des déchets des pneus sur les propriétés géotechniques d'une argile », 2019.
- [7] : FATEN SADAKA, « Etude de la dégradation contrôlée de poly diènes : Application au recyclage des déchets pneumatiques », Thèse Pour obtenir le grade de Docteur de l'Université Du Maine Spécialité : Chimie et Physicochimie des Polymères, mai 2010.
- [8] : AKKOUCHENAIMA, « Optimisation de la valorisation énergétique des gaz de pyrolyse des pneus hors d'usage », diplôme de doctorat en : Filière : Génie Mécanique, Option : Management des Projets Energétiques, université m'Hamed bougara-boumerdes, 2016.
- [9] : MARTINER et al ,2013.
- [10] : ADEME, bilan du recyclage, partie 1 rapport final ,1996-2005.
- [11] : ABDELHALIM AIT IDIR, « valorisation énergétique des pneumatiques usagés non réutilisables », Centre des conventions d'Oran, du 23 au 25 octobre 2017
- [12] : H. De LASSA, G. GAU, « influence des agrégats sur le rendements d'un réacteur à transport pneumatique », chemical engineering science, volume 28, issue 10, Octobre 1973, Pages 1875-1884.

[13] : OLHAGARAY, JEROME et al « étude expérimentale de mélanges thermoplastiques/poudrettes de pneumatiques usagés, »Comportement mécanique des matériaux ; AFM, Maison de la Mécanique, 39/41 rue Louis Blanc, 92400 Courbevoie, France 2011.

[14] : NGUYEN THANH et al, « soutènements avec armature utilisation de pneumatiques usagés »1984-1.

[15] : BALLIE, M, « Enrobes non bruyants pour couches de roulement utilisant des poudrettes de caoutchouc issues de recyclage des pneumatiques usagés »,2000-5.

[16] : PANELS.JENZERIA S et al, « traitement de décollement rétine hémotogène par rétinopexie pneumatique : étude à-propos 50 cas », journal français d'ophtalmologie ;Volume 32, Issue 10, Décembre 2009, Pages 715-720.

[17] : L. GUELMINE et al, « Effet des granulats de caoutchouc recyclés de pneus usagés sur les propriétés physiques et mécaniques de mortier de ciment », Séminaire international de Génie Civil, SIGC 2018.

[18] : FAROUDJA MEZIANI, « Réduction de la pollution de l'environnement par recyclage et la valorisation des pneus usagé », communication Science & Technologie, janvier2012.

[19] : SARAHKHIRANI, « Procédés hybrides associant la filtration membranaire et l'adsorption/échangeionique pour le traitement des eaux usées en vue de leur réutilisation », Thèse de doctorat, institutnational des sciences appliquées de Toulouse 2007.

[20] : MARC CLAUSSE. « Etude d'un procédé d'adsorption TSA (Température swing Adsorption) à chauffage et refroidissement indirects », Thèse de doctorat, 2008.

[21] : DJIDELTADJIA, « étude de la préparation d'un charbon actif à partir du grain d'olives et application sur des rejets industriels », diplôme de Magister chimie industrielle gestion et contrôle de l'environnement », Université des Sciences et de la Technologie Med-BOUDIAF d'Oran, 2011.

[22] : HANENGUEDIDI, « Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques », Chimie organique. Université Grenoble Alpes, 2015.

[23] : M. SEGHIER ABDELKARIM, « Synthèse d'un charbon actif à base de grignons D'abricot pour la dépollution des eaux usées », diplôme de Magister Spécialité Chimie, Contrôle et Gestion de l'Environnement, MOHAMED BOUDIAF USTO-MB, 2010.

[24] : K.S.W.SING et al, " Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems", Determination of Surface Area and Porosity, Pure and Applied Chemistry 57(1985).

[25] : Y.K. Ryu et al. Eng. Chem. 39(2000) pp.2510-2518.

[26] : planete-energies, carbons/la-formation-du-charbon-55.

[27] : ABDUL RAHMAN M et al, 2010.

[28] : J.B.DONNET.P et al, « étude de la texture poreuse des charbons et des charbons et des charbons actifs minéraux », charbon, février 1970.

[29] : O.FERRANDON et al, « contribution à l'étude de la validité de différents modèles utilisés lors de l'adsorption de soluté sur charbon actif. », article of the journal Revue des sciences de l'eau 1995.

[30] : BOUCHEMAL Fet al, « essais d'adsorption de la tyrosine sur charbon actif en grain et poudre », Larhyss Journal, ISSN 1112-3680, n° 06, Décembre 2007, pp. 81-89.

[31] : J.AYELE et al, « influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre. », article of the journal Revue des sciences de l'eau ; Volume 6, Issue 4, 1993, p. 381-394.

[32] : A.YAACOUBI et J.AYELEY, « sorption de l'atrazine et diuron sur charbon actif en poudre en présence de tensioactifs ions calcium et bichromate. Essai de modélisation », article of the journal Revue des sciences de l'eau Volume 12, Issue 2, 1999, p. 389-406.

[33] :P.SERVAIS et al, « activité biologique dans un filtre a charbon actif en grains » article of the journal Revue des sciences de l'eau Volume 4, Issue 4, 1991, p. 483–498.

[34] : J DE LAAT et al, « influence de développement bactérien au sein de charbon actif en grain sur l'élimination des composés organiques biodégradables et non biodégradables », water research ; volume 19, issue 12 1985, pages 1965-1978.

[35] :P. BOUILLTM et al, « élimination de carbone organique dessous biodégradable durant la filtration biologique sur charbon actif en grain », revue des sciences de UEAU, S (n° spécial) (1992) 33-49.

[36] : D.LEMARCHAND et al,« Etude de l'adsorption des substances humiques sur charbon actif », Environmental technologie lettres, volume 4-issue 7 ,1983.

[37] : DRISSA BAMBA et al, « Etudes comparées des méthodes de préparation du charbon actif, suivies d'un test de dépollution d'une eau contaminée au diuron »,J. Soc. Ouest-Afr. Chim (2009) ;pages : 41 – 52.

[38] : OUSMAILA SANDA MAMANE et al, « Préparation et caractérisation de charbons actifs à base de coques de noyaux de Balanites Egyptiaques et de Zizyphus Mauritanie », J. Soc. Ouest-Afr. Chim. (2016) 041 ; pages : 59- 67.

[39] :P.NAVARRI et al, « Matériaux en fibre de carbone activée pour l'élimination des COV », Filtration et séparation, Volume 38, Issue 1, January–February 2001, Pages 33-40.

[40] : ABDELLAH TALIDI, Thèse de Doctorat, Université Mohammed V AGDAL, 2006.

[41]: P.E.P.BARRETT, et al, J.Am. Chem. Soc.73 (1951), pages : 373-380.

[42]: Y.S.HO, et al, Chem. Eng.J.70 (1998), pages : 115-124.

[43]:S. ZHU et al, « Poly (N, N-dimethylaminoethylmethacrylate) modification of

Activated carbon for copper ions removal". Mater ChemPhys 113 (2009) 784-789.

[44]: COONEY, D.O. "Adsorption Design for Wastewater Treatment". Lewis Publishers, Boca Raton, FL.

[45]: 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.

[46]: HINDERSO.H et al, "Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon". Journal of Chemical Engineering Data, 2001, pages: 788-791.

[47]: KUN YANG et al, « Adsorption des composés organiques volatils par des charpentes métalliques-organiques MOF-177 », Journal of environmental chemical engineering Volume 1, Issue 4, Décembre 2013, Pages 713-718.

[48]: MICHAEL C.LEE et al, « Adsorption de charbon actif de substance humique », journal Awwa Research and technologie, 01 August 1981.

[49]: H.PLAISANCE et al, « Adsorption et Électro sorption de Benzène sur Charbon Actif Granulaire », pages 1313-1325.

[50]: L.GICQUEL et al, « Adsorption de L'atrazine Par Charbon Actif en Poudre: Influence des Matières Organiques et Minérales Dissoutes des Eaux Naturelles », journal Environnementale technologie, volume 18-issue 5 ; 1997, pages 467-478.

[51]: P.AIGRAIN, C DUGAS, « Adsorption sur les Semi-conducteurs », volume 56, issue 4, juin 1952, pages 363-366.

[52]: MOHAMED BAGANE, SAMI GUIZA, « Elimination d'un colorant des effluents de l'industrie textile par adsorption », Annales de chimie science des matériaux, volume 25. Issue 8, décembre 2000, pages 615-625.

[53] : R. GROVER, « Adsorption et désorption des herbicides d'urée sur les sols », Revue canadienne de la science du sol, 1975, 55(2): 127-135.

[54] : JEAN MOURICE CASES et al , « Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse.1.connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides. »,Comptes rendus de l'académie des sciences-séries IIA-earth and planetary science ; volume 331, issue 12,30 décembre 2000, pages 763-773.

[55] : KUMAR DJAMEL BELAID et SMAIL KACHA, « Étude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois », revue des sciences de l'eau, volume 24,2011, pages87-191.

[56] :R.COEKELBERG, « adsorption sous irradiation-I adsorption d'oxygène et d'oxyde de carbone sur alumine », Journal of physics and chemistry of solids ; Volume 26, Issue 12, December 1965, Pages 1983-1993.

[57] :M.BAKASS et al, « Adsorption et désorption de l'eau vapeur sur un polymère polyacrylique super absorbant : partie II. Cinétique d'adsorption et de désorption. Influence de cyclage et du temps de stockage »,Thermochimica acta ;volume 206,10 septembre1992, pages 309-320.

[58] : ZHI-GUOPEI et al, « Effet du plomb sur la sorption du 2, 4,6trichlorophénol sur le sol et la tourbe », Environnemental pollution, volume 47,issue 3,juin 2007, pages 764-770.

[59] : ANKE HADASCH et al , « Facteurs clés dans l'oxydation du 2,4,6trichlorophénol catalysée par la tétrasulfophtalocyanine de fer: ajout séquentiel d'eau oxygénée, effets du pH et du solvant »,New journal of chemistry, issue 1,1998.

[60] :GHEZALIS et MAHDAD BENZERDJEB, « étude théorique de l'adsorption du 2, 4,6trichlorophenol sur un matériau minérale : calculs », Laboratoire des matériaux et catalyse, université Djillali Liabes, Sidi Bel Abbes, Algérie.2013.

[61] : YONGJUN ZHANG, « Adsorption du trichlorophénol sur la zéolite et régénération de l'adsorbant avec l'ozone », Journal of hazardous materials ;volume 271,30 avril 2014, pages 178-184.

[62] :B.H.HAMEED et al, « Isotherme d'adsorption, modélisation cinétique et mécanisme du 2, 4,6trichlorophénol sur charbon actif à base de coques de noix de coco », Chemical engineering journal, volume 144, issue 2, 15 octobre 2008,pages 235-244.

[63] :I.A.W.TAN et al, « Etudes sur les isothermes d'adsorption, la cinétique, la thermodynamique et la désorption du 2, 4,6-trichlorophénol sur charbon actif à base de grappes de fruits vides de palmier à huile », journal of hazardousmaterials; volume 164, issues 2-3,30 mai 2009, pages 473-482.

[64] :B.H.HAMEED, COLLOIDS, « Études d'équilibre et de cinétique de l'adsorption du 2, 4,6-trichlorophénol sur l'argile activée », physicochemical and engineering aspects, volume 307, issues 1-3,15 octobre 2007, pages 45-52.

[65] : GUANG-CAICHEN et al, « Adsorption du 2, 4,6-trichlorophénol par des nanotubes de carbone à parois multiples affectées par le Cu (II) », water research, volume 43, issue 9mai 2009, pages 2049-2418.

[66] : SARA CHEZALI et al, « Adsorption du 2,4,6-trichlorophénol sur de la bentonite modifiée avec du chlorure de benzyldiméthyltétradécylammonium »,Chemistry International 4(1) (2018).

[67] : JINLINFAN et al, « Adsorption du 2, 4,6-trichlorophénol d'une solution aqueuse sur du charbon.actif.dérivé.de.la.salicaire », Désaliénation ;volume 267,issues 2-3,15 février 2011,pages 139-146.

[68]: YINGXUN DU, “Role of the intermediates in the degradation of phenolic compounds by fenton-like process”, journal of hazardous materials b136, 859_865 (2006).

[69]: NIGEL GRAHAM, observation of 2.4.6trichlorophenol degradation by ozone. Chemosphere51,237_243 (2003).

[70]: NUKET KARTAL TEMEL, “New catalyst systems for the degradation of chlorophenols”. *Desalination* 281, 209–214 (2011).

[71]: COLLIN G. JOSEPH, «Operating parameters and synergistic effects of combining ultrasound and ultraviolet irradiation in the degradation of 2,4,6-trichlorophenol”. *Desalination* 276, 303–309(2011).

[72]: TINGTING GE, “The toxic effects of chlorophenols and associated mechanisms in fish”. *Aquatic Toxicology*, 184, 78-93 (2017)

[73]: C. SCHUMMER, ”Analysis of t-Butyldimethylsilyl Derivatives of Chlorophenols in the Atmosphere of Urban and Rural Areas in East of France”. *Chromatography*. 63, 189-195 (2006).

[74]: SURANJANA CHALIHA, Wet oxidativemethodforremovalof2,4,6trichlorophenolinwater using Fe (III), Co (II), and Ni (II) supported MCM41 catalysts. *Journal of Hazardous Materials* 150, 728–736(2008).

[75]: BENBACHIR HAYET, « Elimination de quelques Chlorophénols par des Procédés d’Oxydation » Avancée ABOU-BEKR BELKAID - TLEMEN (2018).

[76]: PARVINGHARBANI, “Heterogeneous catalytic ozonation process for removal of 4-chloro-2-nitrophenol from aqueous solutions”. *Journal of Saudi Chemical Society*. 18, 601–605 (2014).

[77]: HADIS BASHIRI, “Kinetic Monte Carlo simulation of 2,4,6-trichloro phenol ozonation in the presence of ZnO nanocatalyst”. *Journal of Saudi Chemical Society*. 20, 474–479 (2016).

[78]: ADRIEN SIMON, “Structure–reactivity relationships and substituent effect additivity”. *New J, Chem* 35, 235-241 (2011).

[79]: KIKUO YOSHIDA, “Evaluation of aquatic environmental fate of 2,4,6-trichlorophenol with k mathematical model”. *Chemosphere* 16:2531–2544.

[80]: DUDUKU KRISHNAIAH, Adsorption of 2, 4, 6-trichlorophenol (TCP) onto activated carbon. *Journal of King Saud University Science*. 25, 251–255 (2013).

[81]: UMAR IBRAHIM GAYA, “Photocatalytic removal of 2, 4, 6-trichlorophenol from water exploiting commercial ZnO powder”. *Desalination* 263, pages: 176–182 (2010).

[82]: ATSDR, “Toxicological Profile for chlorophenol”. Agency for toxic Substances and disease registry. Update U.S. Department of Health and Human Services, 1999.

[83]: “Chlorophenols. *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*”, 1986.

[84]: « 2, 4,5-trichlorophénol et 2, 4,6-trichlorophénol - Fiche toxicologique » n° 196. Institut National de Recherche et de Sécurité, 2000.

[85]: “Dataset 2, 4,6-trichlorophenol. International uniforme chemical information database”. CD-ROM, 2000.

[86]: “2, 4, 6-Trichlorophenol. Hazardous Substances Data Bank National Library of Medicine”, 2002

[87]: “Environmental Health Criteria 93 - Chlorophenols other than pentachlorophenol”. World Health Organisation, International Programme on Chemical Safety, 1989

[88]: KIRK OTHMR, “2, 4, 6-trichlorophénol. *Encyclopedia of Chemical Technology*”. New York, John Wiley and Sons, volume 5, p 86, 3 rd Ed, 1979.

[89]: A.SMITH et al “2, 4, 6-trichlorophenol. *The Merck Index - An Encyclopedia of Chemicals, Drugs, and Biologicals*, , A. Smith, P. E. Heckelman and J. F. Kinneary, p 1644 à 9774, 12th Ed, 1996.

[90]: “Dermal exposure assessment: principles and applications. U.S”. Environmental Protection Agency, 1992.

[91]: VERSCHUREN,"2, 4, 6-trichlorophenol. Handbook of Environmental Data on Organic Chemicals". New-York, John Wiley and Sons, volume 1, pp. 2085-2086, 4 th Ed, 2001.

