

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche

Scientifique

UNIVERSITE SAAD DAHLEB DE BLIDA



**Faculté de Science et Technologie
Département de Génie des Procédés**

Option :

Génie des Procédés des matériaux

Mémoire du master

Thème :

*Élimination du 4-chlorophénol par
Adsorption sur charbon actif agricole
(Noyaux de dattes) :
Etude comparative avec le charbon
commercial*

Réalisé par :

Melle Taleb Meroua

Melle Tiss Meriem

Encadré par :

D^R. Z. Chennouf

Année Universitaire 2020/2021

Remerciements

Avant tout, Nous remercions DIEU tout puissant qui nous a donné le courage, la santé et la volonté pour réaliser ce modeste travail ;

*Le travail présenter dans ce mémoire a été réalisé au sein du laboratoire de chimie Industrielle de l'Université Saad Dahleb du Blida I, sous la direction de **Mme CHENNOUF zohra**.*

Nous tenons lui adresser notre sincère remerciement pour avoir accepté de nous encadrer. Nous sommes entièrement reconnaissantes des compétences, des bons conseils qu'elle nous a transmis durant nos années d'études.

Nos vifs remerciements vont également aux membres du jury qui ont accepté d'examiner notre travail et de l'enrichir par leurs propositions.

Nous remercions tous nos amis(es) de la promotion Génie des procédés, pour leur soutien et leurs encouragements, moralement surtout, ainsi que toute personne qui a participé de près ou de loin à ce travail.

*Une attention toute particulière va aux membres du Département du Génie des procédés en particulier **Mme Harrar Fatima***

Nous voudrions exprimer à nos familles, et plus particulièrement à nos parents, nos sœurs et nos frères, nos profondes reconnaissances pour leur soutien et leur réconfort dans les moments de doutes et de découragements.

Merci

Résumé

Dans ce travail, nous avons préparé et valoriser un matériau riche en carbone à partir d'un résidu naturel lignocellulosique « les noyaux de dattes » et son application dans l'élimination par adsorption du 4-Chloophénol contenu dans les eaux usées. Les étapes chronologiques d'obtention du charbon ont été : le nettoyage, séchage, broyage, tamisage, et un traitement chimique avec l'acide phosphorique. Les adsorbants ont été caractérisés par IR, DRX, point de charge nulle (pH_{PZC}), taux d'humidité, porosité et indice d'iode. L'effet de quelques paramètres tels que : l'effet de masse, concentration, pH du 4-Chlorophénol sur le charbon activé ont été étudié. Les modèles de Langmuir, Freundlich, et de temkin ont été appliqués. L'isotherme de Freundlich décrit correctement le processus d'adsorption du 4-CP sur notre charbon actif préparé avec un coefficient de corrélation proche de 1.

Cette étude a montré que l'adsorbant à base de noyau de datte est capable d'adsorber efficacement le 4-CP.

Mots clés : Adsorption, charbon actif, les noyaux de dattes, 4-Chlorophénol.

ABSTACT

In this work, we have prepared and upgraded a material rich on carbon from a natural lignocellulosic residue of date stones then it's applicated in the adsorption removal of 4-Chloophenol contained in wastewater. The chronological steps of obtaining the carbon was: cleaning, drying, crushing, sieving, and chemical treatment with phosphoric acid. The adsorbents were characterized by IR, XRD, pH pzc, moisture level, porosity and iodine number. The effect of some parameters such as: the effect of mass, concentration, pH of 4-Chlorophenol on activated charcoal have been studied. The models of Langmuir, Freundlich, and temkin were applied. The Freundlich isotherm correctly describes the adsorption process of 4-CP on our prepared activated coal with a correlation coefficient near to 1.

This study showed that the date based of adsorbent is able to adsorb 4-CP effectively.

Keywords: Adsorbent, active carbon, date stones, 4-Chlorophenol.

ملخص

في هذا العمل ، قمنا بإعداد وترقية مادة غنية بالكربون من بقايا lignocellulosic الطبيعية "أحجار التمر" وتطبيقها في إزالة الامتزاز من 4-كلوروفينول الموجودة في مياه الصرف الصحي. كانت الخطوات الكرومولوجية في الحصول على الفحم هي: التنظيف ، التجفيف ، الطحن ، النخل ، والمعالجة الكيميائية بحمض الفوسفوريك. تميزت المواد الماصة بـ IR, XRD ونقطة الشحن الصفرية (pH_{PZC}) ومحتوى الرطوبة والمسامية ورقم اليود. تمت دراسة تأثير بعض المتغيرات مثل: تأثير الكتلة والتركيز ودرجة الحموضة 4-كلوروفينول على الفحم النشط. تم تطبيق نماذج Langmuir و Freundlich و temkin. يصف متساوي الحرارة Freundlich بشكل صحيح عملية امتصاص CP-4 على الكربون المنشط المحضر لدينا مع معامل ارتباط قريب من 1. أظهرت هذه الدراسة أن مادة امتصاص نواة التمر قادرة على امتصاص CP-4 بشكل فعال.

الكلمات المفتاحية: الامتزاز ، الكربون المنشط ، أحجار التمر ، 4-الكلوروفينول .

Liste des tableaux

Tableau I.1 : La composition chimique du noyau de datte.....	4
Tableau I. 2 : Avantages et inconvénient du (CAP, CAG)	10
Tableau I.3 : Exemple de répartition des pores d'un adsorbant	12
Tableau I.4 : Principale caractéristiques du charbon active.....	13
Tableau 1.5 : Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques	31
Tableau III.6 : Variation des masses en fonction du temps à 105°C.....	50
Tableau III.7: Valeur de l'indice d'iode des deux charbons.....	51
Tableau III.8 : Densité (d), porosité et rendement du charbon préparé et charbon actif commercial.....	51
Tableau III.9 : Résultats de l'étalonnage de para-chlorophénol.....	54
Tableau III.10 : Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial CAC et préparée CAP	61
Tableau III.11 : paramètre des trois modèles appliqué sur nos charbons.....	64

Liste des nomenclatures

Abréviation	Nom complet
ND	Noyau de datte
CB	Charbon brut
CAP	Charbon actif préparé
CAC	Charbon actif commercial
4-CP	Para-chlorophénol
PZC	Point de charge nulle
DRX	Diffraction de rayon X
IR	Infra rouge
ID	Indice d'iode

SOMMAIRE

Résumé

Liste des figures

Liste des tableaux

Liste des nomenclatures

INTRODUCTION GENERALE.....1

CHAPITRE I : RECHERCHE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1	NOYAU DE DATTE	3
I.1.1	Définition et description des noyaux de dattes.....	3
I.1.2	Caractérisations physico-chimique de noyau de datte.....	3
I.1.3	La valorisation des noyaux de datte	4
I.2	CHARBON ACTIF.....	8
I.2.1	Définition du charbon actif	8
I.2.2	L'origine des charbons actifs	8
I.2.3	Différents types de charbon actif	9
I.2.4	Structure du charbon actif.....	10
I.2.5	Texture poreuse	Erreur ! Signet non défini. 11
I.2.6	Propriétés du charbon actif	11
I.2.7	Préparation des charbons actifs	12
I.3	L'ADSORPTION	19
I.3.1	Définition de l'adsorption	19
I.3.2	Types d'adsorption.....	19
I.3.3	Description du mécanisme d'adsorption (cinétique d'adsorption) ...	Erreur ! Signet non défini.
I.3.4	Les modèles de la cinétique	Erreur ! Signet non défini.
I.3.5	Les facteurs influents l'adsorption	22
I.3.6	Classification des isothermes d'adsorption.....	23
I.3.7	Modèles d'isotherme d'adsorption	Erreur ! Signet non défini.
I.4	LES COMPOSES PHENOLIQUES	29
I.4.1	Phénol et dérivés phénoliques	29
I.4.2	Les chlorophénols	30

I.4.3	Le parachlorophénol.....	31
-------	--------------------------	----

CHAPITRE II: MATERIELS ET METHODES

II.1	Matériels utilisés	37
II.2	Réactifs et produits	37
II.2.1	Les produits utilisés.....	Erreur ! Signet non défini.
II.2.2	Les adsorbants	38
II.3	Fabrication du charbon actif à partir des noyaux de dattes	38
II.4	Préparation du charbon actif	38
II.5	Description des caractéristiques physico-chimique.....	41
II.5.1	Taux d'humidité.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.2	Densité apparente.....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.3	La porosité.....	41
II.5.4	Le rendement de synthèse des CAP	42
II.5.5	Détermination de l'indice d'iode	Erreur ! Signet non défini.
II.5.6	Le pH de point de charge nulle (pHpzc).....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.7	Diffraction des rayons X (DRX).....	Erreur ! Signet non défini.
II.5.8	Spectroscopie infrarouge FTIR	45
II.6	L'adsorption	46
II.6.1	Cinétique d'adsorption	Erreur ! Signet non défini.
II.6.2	Influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption	Erreur ! Signet non défini.
II.6.2.1	Influence de la masse initiale de l'adsorbant.....	47
II.6.2.2	Influence de la concentration initiale.....	Erreur ! Signet non défini.
II.6.2.3	Influence du pH du milieu	48
II.7	La modélisation de la cinétique d'adsorption	48

CHAPITRE III: RESULTATS ET DISCUSSION

III.1	Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants.....	Erreur ! Signet non défini.
III.1.1	Etude de l'humidité	Erreur ! Signet non défini.
III.1.2	L'indice d'iode (ID)	50
III.1.3	Paramètres des charbons	51
III.1.4	pH de point de charge nulle pH (pzc) :	52
III.1.5	Diffraction des rayons X (DRX).....	52
III.1.6	Spectroscopie infrarouge FTIR	53
III.2	Préparation de la solution mère de 4-chlorophénol.....	53
III.3	Résultats de l'adsorption	54

III.3.1	Effet de temps d'adsorption	54
III.3.2	Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption	55
III.4	Modélisation de la cinétique d'adsorption	58
III.4.1	Type d'isotherme d'adsorption.....	58
III.4.2	Modèle pseudo premier et deuxième ordre.....	59
III.5	Modalisation des isothermes.....	61
CONCLUSION	66

ANNEXES

REFERENCE



"أَمْ لَهُمْ نَصِيبٌ مِّنَ الْمَلِكِ فَإِذَا

بَلَغُوا أَجْلَهُمُ اللَّهُ يَبْتَلِيهِمْ أَئِنَّهُمْ لَكَاذِبُونَ النَّاسَ نَقِيرًا"

النساء ٥٣

INTRODUCTION GENERALE

De nos jours, la demande croissante des matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non classiques, en particulier à partir des déchets végétaux. Les matières premières servant de précurseurs sont d'origines variées dérivés lignocellulosiques (les bois, les coques de noix de coco, les coques d'amandes de noisettes et de noix, les noyaux d'abricot, pulpe de pomme, les noyaux de pêches ainsi que les noyaux d'olives, les noyaux de dattes etc.

Des quantités importante de noyaux de dattes sont générées chaque année et constituent une source significative de déchets agricoles. De tels sous-produits correspondants à cette perte sont pourtant susceptibles de présenter un intérêt économique non négligeable. Il s'avère, ainsi, important de valoriser de tels déchets [1].

Les composés phénoliques tels que le phénol et le parachlorophénol qui sont les produits de dégradation des phénoxyherbicides, ont été largement utilisés en tant qu'insecticides, herbicides et fongicides ; plusieurs travaux scientifiques ont montré que certains pesticides persistent dans les sols et les eaux naturelles avec des concentrations pouvant atteindre plusieurs g/kg ; alors que les normes de rejet imposent des limites admissibles très sévères.

Les possibilités d'élimination des pesticides des eaux sont limitées car même les procédés d'oxydation par l'ozone ou l'eau oxygénée conduisent à la formation de dérivés pouvant présenter également une certaine toxicité.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des composés organiques à partir des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination, et le charbon actif est l'adsorbant le plus communément employé, mais il reste très onéreux et nécessite en plus une régénération ; cela limite son utilisation dans les pays en voie de développement [2].

Les recherches se sont alors orientées vers des procédés de traitement faisant appel à des matériaux naturels moins coûteux, concrètement à partir des déchets végétaux. La préparation de charbons actifs à partir de ces déchets végétaux est pourtant très intéressante du point

de vue économique, car nous profitons à partir de transformations simples, à une application directe de ces matériaux de départ [2].

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

Ce travail est structuré en trois chapitres :

- Le premier chapitre, est consacré à une synthèse bibliographique sur les charbons actifs, l'adsorption, les matériaux adsorbants et les composés phénoliques utilisés y sont décrits aussi.
- Le deuxième chapitre, décrit les modes opératoires, les procédures expérimentales utilisées pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs.
- Le troisième chapitre, est consacré à la l'interprétation des résultats expérimentaux obtenus.

En fin, ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats ainsi que des recommandations.

I.1 NOYAU DE DATTE

Introduction

Les noyaux de palmier dattier sont des déchets de beaucoup d'industries de sa transformation, ils sont dans la plupart des pays producteurs de dattes jetés ou partiellement incorporés dans l'alimentation animale. Leur valorisation dans l'alimentation humaine reste très faiblement explorée en dehors de quelques applications traditionnelles [3].

I.1.1 Définition et description des noyaux de dattes

Le noyau de datte (ou graine) est de forme allongée et de grosseur variable. Son poids moyen est environ d'un gramme, il représente 7 à 30 % du poids de la datte. Le noyau de datte, enveloppé dans l'endocarpe membraneux, est constitué d'un albumen corné d'une consistance dure protégé par une enveloppe cellulosique (figure I.1) [4].

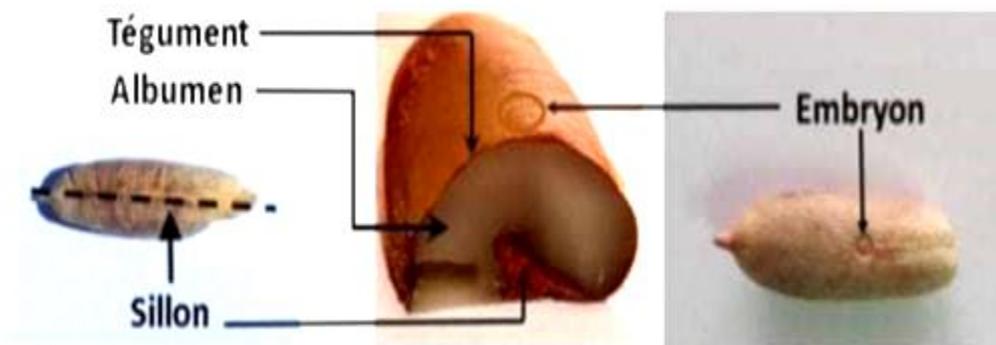


Figure I.1 : Noyaux de dattes du palmier dattier

I.1.2 Caractérisations physico-chimique de noyau de datte

La caractérisation physicochimique et structurale, nous semble nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques à la valorisation des noyaux de dattes.

I.1.2.1 Les caractéristiques physiques des noyaux de datte

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral, l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée.

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen de 2 à 3 mm [5].

I.1.2.2 Les caractéristiques chimiques des noyaux de datte

La composition chimique moyenne du noyau de datte est rassemblée dans le tableau suivant :

Tableau I.1. La composition chimique du noyau de datte [5]

Composition chimique (%)	Teneur
Teneur en eau	7 à 19
Matière protéique (shahal) (MS)	2.29
Matière grasse	13.2
Sucres	4.4 à 4.6
Fibre	70
Polyphénols (MS)	0.0215 à 0.0526
Analyse élémentaire	
• C	42.32%
• H	6.73%
• N	0.98%
• S	0.25%
• O	45.54%

I.1.3 La valorisation des noyaux de datte

De nombreux travaux de recherche consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme d'acide acétique, de charbon actif, alimentation de bétail ; crème cosmétique à base de noyaux de dattes.

D'autres travaux s'intéressent aux métabolites primaires des noyaux de dattes, comme la matière grasse, les protéines, les acides aminés etc.

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Y. Tzebagou et al. [6] : ont étudié la valorisation des noyaux de quatre variétés de dattes locales de la région Sebseb (Ghardaïa) via la détermination de son composition chimique par une analyse phytochimique. L'analyse qualitative des extraits aqueux et méthanoliques des noyaux montre la présence des polyphénols, des flavonoïdes, des carbohydrates en grandes quantités traduit par l'intensité des couleurs développées lors la mise en contact des extrais avec les réactifs spécifiques. Les tanins, les anthocyanes, les stéroïdes, les terpènes, les alcaloïdes et les saponines ont été parmi les métabolites présent dans ces extraits tout dépend la variété, le pH, le solvant, la méthode et le protocole à suivis. La présence de telles métabolites confèrent aux noyaux des multiples effets pharmacologiques, activités biologiques et des propriétés organoleptiques suggère l'utilisation de ce biomasse à des fins agroalimentaire comme additives alimentaires, un antioxydant naturel contre l'altération de certains aliments ou pour des applications cosmétiques, médicinales et/ou industrielles.

L. BAFFI et al. [7] : ont évalués l'activité antioxydants de trois variétés des noyaux de datte du type végétal "Phoenixdactylifera L" : Ghars, Deglet-Nour et Mech-Degla. Elles ont obtenu les extraits en trempant la poudre de noyau de datte dans de l'eau distillée. Les résultats d'extraction ont donné des rendements différents pour les trois variétés Ghars, Deglet-Nour et Mech-Degla (8,68%, 8,80% et 7,35%) successivement. Les résultats du métabolisme secondaire révèlent que les noyaux des dattes contiennent un taux important de polyphénols égale à $(75,87135 \pm 3,238113, 82,46535 \pm 5,376123, 71,16135 \pm 9,965554 \text{ mg EAG/ g d'extrait de noyau})$ successivement, et les flavonoïdes égale à $(13,16637 \pm 0,234862, 13,39447 \pm 1,368558, 21,84832 \pm 1,319337 \text{ EQC /g d'extrait de noyau})$ successivement. Les résultats de ces travaux nous ont permis d'affirmer que l'ensemble des extraits de la plante étudié présentent des très bonnes propriétés anti oxydantes qui pourraient nous permettre de les recommander dans la biotechnologie.

F.Bendjerad et al. [8] : ont étudié la valorisation des tourteaux (résidus) des noyaux de datte, cette matière non comestible par l'homme est considérée comme un déchet non valorisé, qui lui permettent d'être un matériau valorisable pour la production de biogaz, ainsi que les techniques adoptées pour atteindre les meilleurs résultats en termes de qualité. Grâce aux procédés technologiques. La méthanisation est une biodégradabilité de la matière organique à

l'aide de l'activité des bactéries méthanogènes (micro-organismes) dans un milieu anaérobie. Par un montage d'un prototype de digesteur au niveau du laboratoire nous avons pris en considération dans ces essais les quantités optimales de biogaz produites par chaque échantillon testé. Notre expérience s'est déroulée dans des conditions contrôlées et des notes ont été quotidiennement prises pendant une durée de 60 jours. Les résultats de cette étude ont montré que le volume du biogaz produit accumuler 1449 ml de biogaz à partir de l'échantillon non traité et de 2817.5 ml de l'échantillon traité, et nous avons pu obtenir une source d'énergie traduite par une flamme en contact avec du feu. En conclusion, les résultats de la présente recherche montrent clairement que la conversion de la matière organique contenue dans les déchets traités donné un bon rendement.

D. Benraya et al. [9] : ont étudié les noyaux de datte dans le domaine dépollution des eaux par adsorption. Le polluant étudié est le Crystal violet ; plusieurs paramètres d'adsorption telle que le pH de la solution, temps de contact, concentration initiale du colorant, et la température ont été étudiés. Les résultats de cette étude montre que le milieu acide est favorise mieux l'adsorption du colorant. L'étude cinétique montre que l'adsorption est rapide ou se déroule ou bout d'une heure le système adsorbant colorant atteint à l'équilibre. D'après les isothermes d'adsorption à 20°, la capacité maximale d'adsorption des noyaux de datte est de 300 mg/g. La température a un effet endothermique sur l'adsorption.

Y. Boudebza et al. [10] : ont étudié les caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes pour les utiliser dans la fabrication du succédané de café. Cette étude a montré l'absence d'effet significatif de la torréfaction et de son procédé sur les caractéristiques physico-chimiques des noyaux et du café respectivement. Le café de la poudre torréfiée des noyaux était le meilleur et le plus apprécié par le jury de dégustation.

H. Kemassi et al. [11] : ont caractérisé les déchets de la production traditionnelle du vinaigre de dattes et du moût de dattes de faible valeur marchande "Tefeziwin" et ont déterminé des propriétés physicochimiques et des composés biochimiques de ces déchets. Les résultats montrent que les déchets de la production de moût ou de vinaigre de datte Tefeziwin ont des valeurs différentes. Les déchets de moût sont plus riches en sucres et ont moins de cellulose, d'hémicellulose et de lignine que les déchets de vinaigre, mais sont très faibles en protéines et

en matières grasses et riches en éléments minéraux et cendres. Ces déchets semblent présenter un grand potentiel de valorisation, notamment dans l'industrie.

M. Meraghni et al. [12] : ont étudié l'effet toxique du xylène et ont validé l'effet protecteur d'extrait aqueux des noyaux des dattes " phoenixdactilifera L " au niveau de la glande thyroïdienne et le foie chez des rats Wistar Albinos. Les résultats révèlent également une diminution de taux GSH, l'activité des CAT, GST, avec une augmentation du taux de MDA dans les foies qui indique une perturbation des paramètres de stress oxydatif hépatique. En outre, les résultats obtenus d'après l'étude histologique, montrent la présence d'une inflammation dans les foies, et la présence d'une nécrose hépatique induit par le stress oxydatif. Cependant, l'administration orale d'extrait des noyaux des dattes à différents cultivars a provoqué une diminution de l'effet toxique du xylène.

E. Benmahdi, et al. [13] : ont travaillé sur la valorisation des noyaux de datte par production de bioénergie dans la région d'Adrar. La valorisation des sous-produits des palmiers dattiers en biocarburant s'inscrit dans une démarche économique et environnementale. Ce travail se propose de produire du biodiesel à partir des huiles de noyaux des dattes de faible valeur marchande. Le procédé utilisé consiste à une extraction des huiles des noyaux de dattes par 8 solvants volatils par la méthode soxhlet. Les résultats obtenus montrent une teneur en huile de 4 à 5%, avec un indice d'acide très élevé de 8,9776, cela les impose de faire une réaction de l'estérification et trans-estérification. Le biodiesel obtenu un rendement de 91% et ses propriétés sont proches des normes reconnues par rapport aux études précédentes.

C. Chennouf et al. [14] : ont extrait l'huile de noyau de datte pour trois variétés de noyaux de datte Algériennes (Ghares, DagletNour et Meche-Degla) par soxhlet et ont étudié la morphologie des noyaux (longueur, largeur et poids), le taux d'humidité de chaque variété de noyaux de dattes, et les caractéristiques physico-chimiques des huiles (acidité, indice de peroxyde et UV). Les résultats ont montré que l'huile de noyau de datte pouvait être valorisée dans divers domaines (Pharmaceutique, cosmétique et alimentaire). Meche-Degla est une datte moins chère, moins consommée et riche en matière grasse donc sa valorisation est un gain économique.

I. Belmiret al. [15] : ont étudié la valorisation des noyaux de datte dans le traitement des eaux est une approche importante pour l'exploitation de sous-produit, fabrication de nouveaux

matériaux adsorbant moins coûteux, concrètement à partir de déchets végétaux. De nombreux citoyens craignent que l'eau du robinet soit polluée et ne soit pas exempte d'impuretés. Pour ceux qui en ont marre d'acheter des bouteilles d'eau en plastique, mais qui veulent de l'eau pure du robinet sans avoir à installer de filtre sur les robinets, il existe une solution : le charbon actif végétal, son objectif principal est d'utiliser des noyaux de dattes comme adsorbant sous forme de charbon actif végétal. Les auteurs souhaitent que l'eau soit purifiée par des moyens naturels et qu'elle puisse être fabriquée et utilisée dans les maisons. En revanche, ils aiment pouvoir étudier le charbon actif obtenu et le comparer avec le charbon actif commercial.

I.2 CHARBON ACTIF

I.2.1 Définition du charbon actif

Le charbon actif est un produit adsorbant obtenu à partir de matières premières riches en carbone (le bois la tourbe, le charbon, le lignite, l'écorce de coco...) [16], c'est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de (100 à 2000 m².g⁻¹) d'où sa grande capacité d'adsorption [17].

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers. Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres[17].

I.2.2 L'origine des charbons actifs

Les charbons actifs sont les plus anciens adsorbant fabriqués industriellement, ils peuvent être obtenus à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone. On distingue trois types d'origine :

I.2.2.1 Charbon actif d'origine minérale

Les charbons minéraux ou charbons fossiles qui se sont formés par décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de nature biologique, chimique ou physique. On admet que ce long processus s'est effectué au cours des âges biologiques.

I.2.2.2 Charbon actif du noir animal

Les charbons actifs du noir animal utilisés depuis plus de 150 ans en France pour la décoloration des vins et le raffinage du sucre. Le noir animal est obtenu par la carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait la matière grasse par des solvants.

Le produit de la carbonisation, concassé puis tamisé, contient 9 à 10% de carbonate et 75 à 82% de phosphate tricalcique. Dans son usage pour le raffinage du sucre, le noir animal est régénéré périodiquement (jusqu'à 600 à 1000 fois) par lavage à l'eau et l'acide, il est ensuite séché et calciné à l'abri de l'air.

I.2.2.3 Charbon actif d'origine végétale

Pour des raisons économiques, le bois, la houille, la lignine, les résidus pétroliers et la coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés, le charbon sera obtenu par pyrolyse de ces derniers, sous atmosphères inertes.

Dans ce travail, on a choisi les noyaux de datte comme une source naturelle pour préparer le charbon actif [18].

I.2.3 Différents types de charbon actif

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée.

I.2.3.1 Le Charbon Actif en Grain (GAC)

Ce sont des particules de formes irrégulières parmi une gamme de tailles allant de 0.2 mm à 5 mm. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.



Figure I.2 charbon actif en grain

I.2.3.2 Le Charbon Actif en Poudre (PAC)

Pulvérisé avec une taille de moins de 0.18 mm. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.



Figure I.3 charbon actif en poudre

I.2.3.3 Le Charbon Actif Extrudé

Ils sont de formes cylindriques avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5 mm ; Le charbon actif extrudé est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières [19].



Figure I.4 charbon actif extrudé

Les avantages et les inconvénients sont présentés dans le tableau ci-dessous :

Tableau I. 2 : Avantages et inconvénient du (CAP, CAG) [19].

	Avantages	Inconvénients
CAP	<ul style="list-style-type: none">• Il est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.• Leur dosage en quantité réglable peut suivre la concentration des polluants si celle-ci est connue.• Leur cinétique d'adsorption est rapide.	<ul style="list-style-type: none">• 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.• sa concentration applicable est limitée.
CAG	<ul style="list-style-type: none">• il est utilisé sous forme de lit filtrant• La durée de vie de ce charbon dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide.	<ul style="list-style-type: none">• Préfiltration (nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas).• La cinétique d'adsorption est lente• Déchets dangereux (ce si augmente le coût et responsabilité).

I.2.4 Structure du charbon actif

La structure des charbons actifs est constituée d'une association aléatoire de plans d'atomes de carbone ; ces atomes sont organisés sous forme de cycles aromatiques qui forment des feuilles de carbone appelés graphène. Ce dernier a une structure bidimensionnelle d'atomes de carbone rappelant celle d'un nid d'abeille.

Le nuage d'électrons π délocalisés sur ces cycles aromatique se fait d'une manière irrégulière créant entre les feuilles des interstices nommés pores, qui sont de la grande surface des charbons actifs (figures a, b) [18].



Figure I.5 : Représentations d'une feuille (a) et d'une microstructure de CA (b)[18].

I.2.5 Texture poreuse

La classification d'IUPAC définit trois types de porosité :

- a) les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores.
- b) les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mésopores.
- c) les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores (ou nanopores). La figure ci-dessous représente la compétition pour les sites d'adsorptions et le blocage des pores lors de l'adsorption sur un charbon actif.

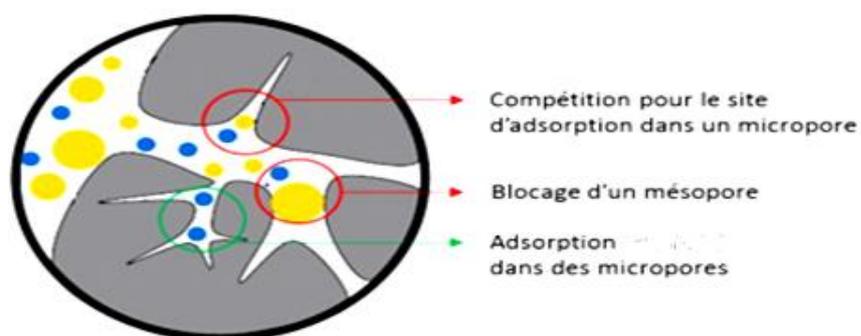


Figure I.6. Schéma des sites d'adsorptions sur le charbon actif[20].

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption. De plus, le recouvrement des champs de force générés par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par

rapport à celle dans les nano et méopores[21].Le tableau suivant présente la classification des pores d'adsorption selon le rayon, le volume des pores et la surface spécifique.

Tableau I.3Exemple de répartition des pores d'un adsorbant [22].

Désignation	Rayon moyen des pores (nm)	Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)
Micropores	< 2	0,2 – 0,6	400 – 900
Mésopores	2 – 50	0,02 – 0,1	20 – 70
Macropores	> 50	0,2 – 0,8	0,5 – 2

I.2.6 Propriétés du charbon actif

I.2.6.1 La capacité d'adsorption d'un charbon actif :

Plusieurs essais standardisés ont été définis pour caractériser la capacité d'adsorption d'un charbon actif notamment :

- **L'indice de Phénol** : détermine l'efficacité d'un charbon actif pour l'élimination des goûts et odeurs.
- **Indice d'iode** : la performance du charbon actif est évaluée par sa capacité d'adsorption de l'iode, prise comme substance de référence. L'indice est proportionnel au nombre de micropores. Plus il est grand, le niveau d'activation est donc meilleure, cet indice caractérise les performances du charbon actif pour l'élimination des composés à faible poids moléculaire (diamètre effectif de la micro pores inférieure à 40 °A).

I.2.6.2 Autres propriétés :

Plusieurs paramètres permettent de caractériser un charbon actif sont regroupées dans le tableau I.4.

Tableau I.4 : Principale caractéristiques du charbon active [19].

Propriétés	Descriptions
Diamètre Effectif	Poudre (8-9 μ m), granules (0,55-1,05mm). Augmentation du taux d'adsorption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface d'adsorption	De 850 à 1500 m ² /g ; plus cette surface est grande plus le charbon activé est efficace.
Nombre de mélasse	Il est associé à la capacité du charbon active d'absorber les impuretés de masses moléculaires élevées.
Densité brute	Evolution du volume de charbon active utilisé.

I.2.7 Préparation des charbons actifs

Les propriétés finales d'adsorption des matériaux carbonés sont attribuées à leur large surface spécifique et à leur degré de réactivité élevé ainsi qu'à la distribution des pores en surface. Ces propriétés dépendent également de la nature des précurseurs de base et des conditions d'activation [23].

La production du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique [24]. En général la préparation d'un charbon actif s'effectue selon les étapes suivantes :

- Séchage du précurseur ;
- Pyrolyse du précurseur afin de produire un résidu carboné ;
- Activation qui est réalisée par voies physique et /ou chimique.

L'organigramme de préparation des charbons actifs est représenté dans la figure I.7

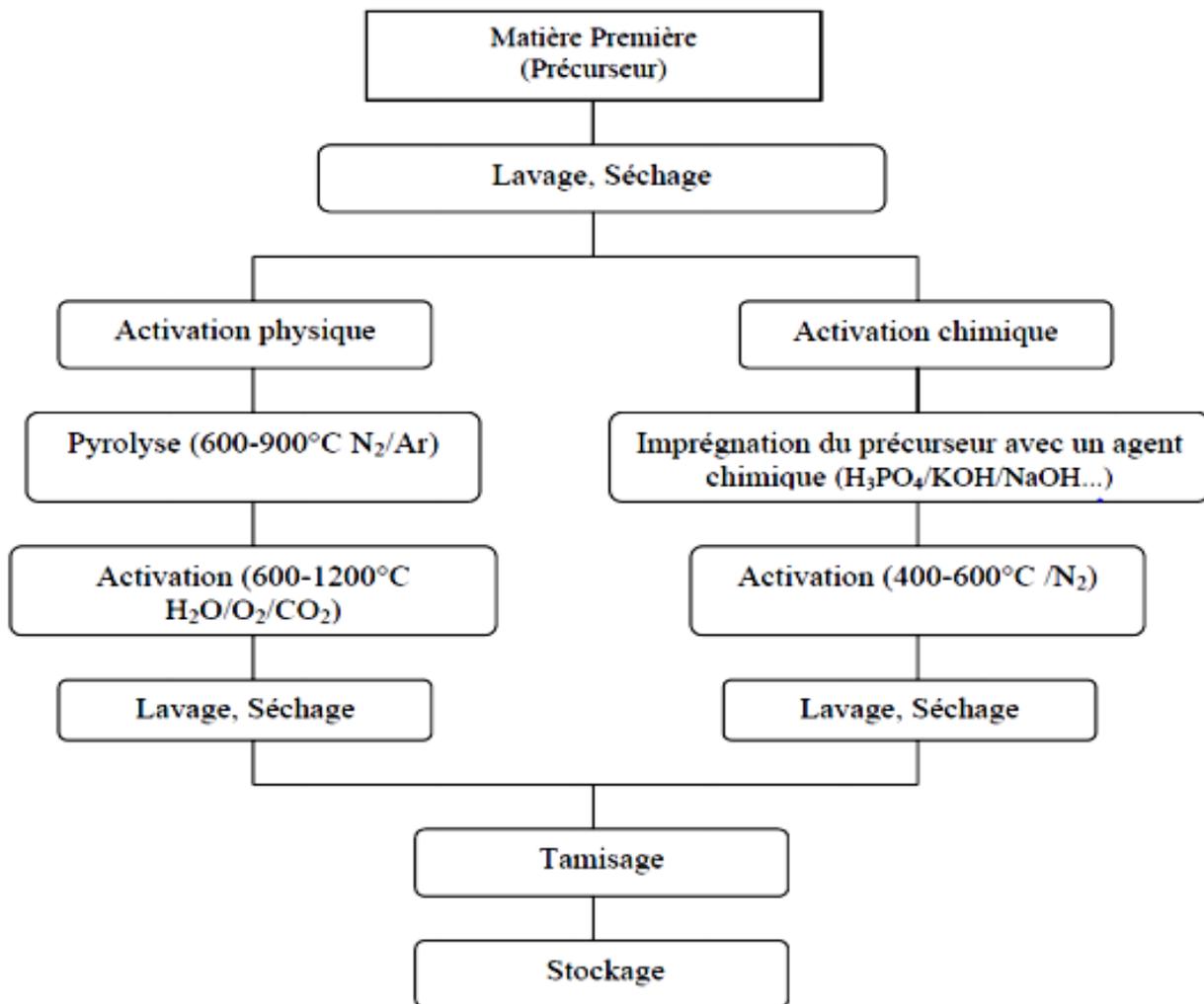


Figure I.7 : Organigramme du processus de préparation classique d'un charbon actif.

I.2.7.1 Pyrolyse

La pyrolyse est une dégradation thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1100°C. Sous l'effet de la chaleur, les hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène, l'azote ..., sont éliminés ce qui conduit à la formation d'un matériau.

I.2.7.2 Imprégnation (activation chimique)

L'activation chimique est un processus dans lequel le précurseur est imprégné par un agent oxydant et / ou déshydratation puis traité thermiquement. Les agents chimiques couramment utilisés sont les acides orthophosphorique, sulfurique, nitrique, chlorhydrique, des sels métalliques, hydroxyde de potassium... [23].

Etude bibliographique

Plusieurs études publiées concernant l'adsorption des polluants par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus d'agriculture, nous présentons quelques études :

T. Laid [25] : a fabriqué des carbones activés (biochars) à partir de roseau pour obtenir des adsorbants applicables pour la décoloration des effluents de l'industrie textile. Le roseau commun (*Phragmites australis*) de la rivière de Sed-Ksob de M'sila (Algérie) a été valorisé et utilisé comme précurseur pour la fabrication des carbones activés (biochars) par activation à l'acide phosphorique. La caractérisation de la chimie de surface des matériaux a été étudiée par titrage sélectif (dosage de Boehm), analyse thermogravimétrique (ATG), (IRTF) et (pHpzc). La texture poreuse a été étudiée par l'adsorption du bleu de méthylène (BM) et mesure de l'indice d'iode et l'adsorption/désorption de l'azote à 77,147 K. Les résultats de l'analyse ATG, IRTF et du dosage de Boehm montrent la présence de nombreux groupes fonctionnels de surface sur les carbones activés. Les teneurs en groupes fonctionnels oxygénés dépendent du rapport d'imprégnation en acide phosphorique 100x (m H₃PO₄ [g]/m Roseau [g]), à l'exception de celui obtenu à un rapport d'imprégnation de 150%. L'adsorption du BM, le test d'indice d'iode indiquent une augmentation de la surface spécifique lorsqu'on augmente le rapport d'imprégnation. Ceci est dû au développement de la microporosité et de la mésoporosité. Les carbones activés préparés ont été testés pour leurs performances d'adsorption vis-à-vis d'un colorant anionique; le méthylorange (MeO).

G. Khawla et al. [26] : ont utilisé des matières premières accessibles au moindre coût pour la production de charbons actifs ayant des propriétés absorbantes. Le pouvoir adsorbant des charbons actifs est caractérisé dans des travaux anciens et récents par la surface spécifique totale (SBET), l'indice iode, l'indice de bleu de méthylène, test de phénol, analyse des fonctions de surface par titrage sélectif de BOHEM et points isoélectriques (pHpzc). Une caractérisation des charbons actifs par les méthodes analytiques de routine à savoir : analyse élémentaire, analyses des éléments par des rayons X, microscopie électronique à balayage et la spectroscopie infra rouge (IRTF), XPS et TPD. Elles ont trouvé que des résultats obtenus à partir des travaux antérieurs ont montré que le charbon actif CAP60 de rapport d'imprégnation relativement faible à base de *Buniumincrassatum* imprégnées de chlorure de

zinc a de meilleure action de dévitalisation et d'adsorption de bactérie Gram- et Gram+. Elles ont conclure que ce charbon actif CAP60 a des propriétés antiseptiques.

S. KABDI [27]: a préparé un charbon actif à partir des racines de la plante roseaux par voie physique pour déterminer les différents paramètres influençant sur la qualité du charbon préparé tel que la granulométrie, la durée de la pyrolyse/activation, la température de pyrolyse. En deuxième étape, il a réalisé une caractérisation des adsorbants obtenus suivi par une application au traitement des eaux résiduaires et/ou domestiques. L'intérêt de son travail est la valorisation de quelques sous-produits naturels tout en contribuant à la protection de notre écosystème de certains polluants issus des rejets domestiques ou semi-industriels.

Z.Slimani [28]: a obtenu un charbon actif à partir des déchets agricoles (coquilles de noix), avec un traitement de températures variante (400 ° C, 600 ° C, 800° C et 1000 ° C) suivie par une activation chimique en utilisant le chlorure de zinc ($ZnCl_2$). Le charbon actif est d'appliquer à l'eau contaminée par un colorant (bleu de méthylène), par la méthode d'adsorption. Les résultats d'adsorptions montre que ; Le charbon actif joue un rôle important dans l'absorption des polluants de l'eau, L'effèt de divers facteurs tels que la masse, le temps de contact, la concentration et la température ont été étudié.

T. Boukheris et al. [29]: ont étudiés les intérêts de la valorisation des déchets pour le développement de nouveaux procédés et la production d'adsorbants qui a connu un vrai essor. Par conséquent, des résidus peu coûteux à haute teneur en carbone et à faible teneur en matières inorganiques ont pu être considérés comme des matières premières pour la production de charbon actif et de biocharbon. Le charbon actif est largement utilisé comme adsorbant polyvalent avec tant d'application; purification de l'eau, de l'air et de nombreux produits chimiques et naturels et il est également largement utilisé pour l'adsorption et l'élimination des polluants des phases gazeuses et liquides. Il a plusieurs applications dans les processus médicaux, industriels et pharmaceutique. Récemment, le biocharbon a attiré beaucoup d'attention en raison de son rôle prometteur dans de nombreux problèmes de gestion environnementale.

L. Andrianaivo et al. [30]: ont contribués leurs recherches à la recherche des voies de valorisation des déchets d'endocarpe de coco nucifera. Ils ont utilisés la technologie de distillation à voie sèche pour une valorisation matière. Ils ont confectionné un prototype de

distillateur de laboratoire pour avoir des résultats réels issus des divers essais de travaux de laboratoire. Les résultats issus des travaux d'expérimentation confirment que la transformation des déchets d'endocarpe de noix de coco en charbon actif est faisable techniquement par utilisation d'un réacteur fonctionnant sur le principe de la distillation à voie sèche et du procédé d'activation physique. Les résultats des tests effectués ont prouvé que le charbon actif produit possède un fort pouvoir adsorbant concurrentiel avec les produits importés. Ce qui réduira, non seulement leurs importation en charbons actifs, notamment ceux destinés pour le traitement de l'eau, mais générera aussi de nouvelle source de revenu.

R.Sahmarani et al. [31]: ont étudié la capacité de rétention de ces matériaux sur colonne en laboratoire avec des applications sur sites contaminés (effluents agricoles et rejets de la station d'épuration). La préparation de meilleurs charbons actifs à partir des noyaux de dattes par un procédé simple de pyrolyse précédé d'une imprégnation chimique à l'acide phosphorique. Le procédé sera optimisé sur la base de l'analyse du rendement massique et de l'indice d'iode. Plusieurs paramètres seront étudiés afin de déterminer les conditions optimales de l'adsorption tels que la dose du charbon actif, le pH de la solution, la concentration initiale des pesticides et le temps du contact, étant donné que la capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées, il s'avère donc indispensable d'optimiser la production du charbon actif.

A. Akinpelu [32]: a préparé un charbon actif (CDSP) à partir de poudre de graines de dattes (DSP) par activation chimique pour éliminer les hydrocarbures aromatiques polycycliques (naphtalène- $C_{10}H_8$) des eaux usées synthétiques. Le processus d'activation chimique a été réalisé en utilisant un acide de Lewis faible d'acétate de zinc dihydraté ($Zn (CH_3CO_2)_2 \cdot 2H_2O$). L'analyse de l'isotherme d'équilibre et la cinétique a été effectuée en utilisant des échantillons DSP et PSDC, et leurs performances ont été comparées pour l'élimination d'un composé organique volatil-naphtalène ($C_{10} H_8$) à partir d'effluents aqueux synthétiques ou d'eaux usées. Les données d'isotherme d'équilibre ont été analysées à l'aide du modèle de régression linéaire des équations de Langmuir, Freundlich et Temkin. Les valeurs R^2 pour l'isotherme de Langmuir étaient de 0,93 et de 0,99 pour l'adsorption du naphtalène ($C_{10}H_8$) en utilisant le DSP et le CDSP, respectivement. Le CDSP a montré une capacité de sorption à l'équilibre (Q_e) plus élevée de 379,64 $\mu g/g$. Le DSP avait une capacité de sorption à

l'équilibre de 369,06 $\mu\text{g/g}$ pour C_{10}H_8 . Le CDSP a montré une performance de sorption plus élevée que le DSP en raison de sa surface spécifique BET et de sa teneur en carbone plus élevées.

C. Carvalho et al [33] : ont préparés du charbon actif à surface spécifique élevée à partir de l'endocarpe de Jerivá (*Syagrusromanzoffiana*) (ACJ), ils l'ont utilisés pour l'élimination des antibiotiques ciprofloxacine (CIP) des effluents aqueux. Le charbon actif (AC) est caractérisé par le MEB, spectroscopie FTIR, adsorption/désorption de N_2 et valeur du pH pzc. Le modèle cinétique d'Avrami était celui qui correspondait le mieux aux résultats expérimentaux par rapport aux modèles cinétiques de pseudo-premier et de pseudo-second ordre. Les données d'équilibre obéissaient à l'équation isotherme de Liu, montrant une capacité d'adsorption maximale de 335,8 mg/g à 40 °C. Les paramètres thermodynamiques calculés indiquent que l'adsorption du CIP était spontanée et endothermique à toutes les températures étudiées. De plus, les changements d'enthalpie libre ($\Delta H^\circ = 3,34 \text{ kJ mol}^{-1}$) suggèrent une adsorption physique entre le CIP et l'ACJ. Des effluents simulés ont été utilisés pour vérifier le potentiel de l'ACJ pour la purification des eaux usées. Les caractéristiques hautement efficaces permettent au charbon actif préparé à partir de l'endocarpe de Jerivá, un adsorbant de charbon attrayant, d'éliminer la ciprofloxacine des eaux usées.

A.Ouakouak et al. [34]:ont étudié l'efficacité de l'élimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre. Leurs essais sont déroulés sur des solutions synthétiques d'eau distillée dopées par la caféine. Ils ont pour but d'observer l'influence de divers paramètres réactionnels sur l'élimination de ce composé organique.

Les résultats qu'ils ont obtenus indiquent que le charbon actif en poudre permet une bonne rétention de ce composé après 2 heures de contact, et que les rendements d'élimination évoluent avec la masse du charbon actif introduite. En outre, il a été montré que la teneur initiale en caféine et la variation du pH influent considérablement sur la fixation des molécules de la caféine sur les sites du charbon actif en poudre.

I.3 L'ADSORPTION

Introduction

L'adsorption est un phénomène naturel pouvant être exploité pour un grand nombre d'applications, telles que : la séparation d'un mélange liquide [35,36] ou gazeux [37,38], la purification [39], le stockage de gaz comme l'hydrogène [40, 41].

Le terme d'adsorption a été proposé par Kayser en 1881 pour désigner une absorption qui ne se produit qu'en surface du solide, sans pénétration.

I.3.1 Définition de l'adsorption

L'adsorption est un phénomène physico-chimique consistant en l'accumulation ou enrichissement d'une substance, ou fluide, à l'interface de deux surfaces non miscibles [32]. Le phénomène inverse se nomme la désorption. La molécule qui s'adsorbe est appelée l'adsorbat et le solide sur lequel elle s'adsorbe, l'adsorbant. Deux types d'adsorption se distinguent alors : la chimisorption et la physisorption [40, 41].

I.3.2 Types d'adsorption

Deux types d'adsorption sont définis selon la nature des forces appliquées à la formation de la couche à l'interface : adsorption physique et l'adsorption chimique.

I.3.2.1 L'adsorption chimique (ou chimisorption)

La chimisorption est un phénomène d'adsorption qui met en jeu une ou plusieurs liaisons chimiques covalentes ou ioniques entre l'adsorbat et l'adsorbant. La chimisorption est généralement irréversible, produisant une modification des molécules adsorbées. Ces dernières ne peuvent pas être accumulées sur plus d'une monocouche. Par ce type d'adsorption, les molécules sont directement liées au solide [42]. La chaleur d'adsorption, relativement élevée est comprise entre 20 et 200 Kcal/mol [43].

I.3.2.2 L'adsorption physique (ou physisorption)

L'adsorption physique se produit à des températures basses. Les molécules s'adsorbent sur plusieurs couches (multicouches) avec des chaleurs d'adsorption souvent inférieures à 20 kcal/mol [42]. Les interactions entre les molécules du soluté (adsorbat) et la surface du solide (adsorbant) sont assurées par des forces électrostatiques type dipôles, liaison hydrogène ou Van der Waals (la liaison physique est plus faible) [43].

I.3.3 Description du mécanisme d'adsorption (cinétique d'adsorption)

Le transfert d'un soluté de la phase liquide vers les sites d'adsorption d'un adsorbant se déroule en quatre étapes [44] (figure I.8) :

- **Etape 1 :**

Le transfert du soluté de la phase liquide vers le film liquide lié à l'adsorbant par diffusion. Le gradient de concentration en soluté entre le liquide et la surface de l'adsorbant est à l'origine de cette diffusion.

- **Etape 2 :**

Le transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface de l'adsorbant par diffusion dans les macropores et les mésopores.

- **Etape 3 :**

Le transfert du soluté vers les micropores sous l'effet d'un gradient de concentration (1) à l'état libre dans le liquide intra-particulaire et (2) à l'état lié à la surface d'un site d'adsorption vers un site adjacent.

- **Etape 4 :**

L'adsorption finale du soluté à la surface de l'adsorbant au sein d'un pore. L'adsorption se produit dans un premier temps sur les sites les plus actifs de l'adsorbant. Les micropores se remplissent ensuite complètement jusqu'à atteindre un palier. A partir de ce palier, l'adsorption peut éventuellement se poursuivre en multicouches.

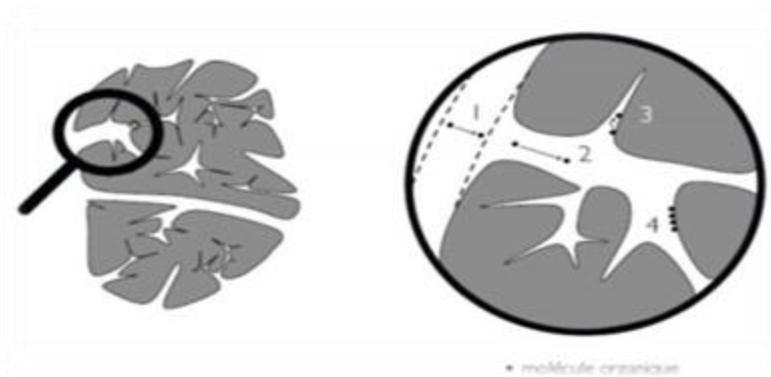


Figure I.8 : Schéma du transfert de la phase liquide au site d'adsorption à l'intérieur d'une particule de charbon actif [45].

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption (q_t) (mg/g) en fonction du temps. Elle est calculée selon l'équation suivante [46] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t).V}{m} \quad (\text{mg/g}) \quad (\text{Eq.I 1})$$

Où:

C_0 et C_t (mg/l): représentent les concentrations de l'adsorbat, respectivement à l'état initial « 0 » et à l'instant « t » (min) ;

V : est le volume de la solution (L) ;

m : représente la masse de l'adsorbant (g).

I.3.4 Les modèles de la cinétique

I.3.4.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre

Dans le cas d'une réaction d'ordre pseudo 1, la vitesse d'adsorption des métaux est proportionnelle à $(q_e - q_t)$ et peut donc être décrite par la relation suivante [47].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq.I 2})$$

Où :

K_1 : La constante de vitesse pour une cinétique du pseudo premier ordre (min^{-1}) ;

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t (mg/g) ;

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

L'intégration de l'équation (2) pour les conditions aux limites : $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\text{Ln} (q_e - q_t) = \text{Ln} q_e - K_1.t \quad (\text{Eq. I 3})$$

I.3.4.2 Modèle de la cinétique du pseudo second ordre

La vitesse de réaction de pseudo -deuxième -ordre dépend de la quantité adsorbée sur la surface de l'adsorbant et de la quantité adsorbée à l'équilibre. L'équation de la cinétique de pseudo-second ordre obéit à la relation suivante [48].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq. I 4})$$

Où :

K_2 : Constante de vitesse d'adsorption du modèle de pseudo- second -ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

q_t : La capacité d'adsorption à l'instant t,

q_e : La capacité d'adsorption à l'équilibre.

En intégrant l'équation (4) et en appliquant les conditions aux limites, $q_t = 0$ à $t = 0$ et $q_t = q_e$ à $t = t$, l'équation devient :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \cdot t \text{ (Eq.I 5)}$$

I.3.5 Les facteurs influents l'adsorption

L'équilibre d'adsorption, entre un adsorbant et un adsorbé dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont :

I.3.5.1 Surface spécifique

L'ampleur de l'adsorption est généralement considérée comme proportionnelle à la surface spécifique. La surface spécifique est la proportion de la surface totale disponible pour l'adsorption. Les adsorbants plus finement divisés et plus poreux devraient donner plus d'adsorption par unité de poids d'adsorbant. La surface peut être qualifiée d'externe lorsqu'il s'agit de renflements ou de cavités de largeur supérieure à la profondeur ou interne lorsqu'il s'agit de pores et de cavités de profondeur supérieure à la largeur [49].

I.3.5.2 Température

L'adsorption est un processus exothermique et par conséquent son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [50].

I.3.5.3 pH

Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. Le pH détermine le degré d'ionisation des métaux dans l'eau et par conséquent leurs mobilités qu'influencent sur leur adsorption [51].

I.3.5.4 Concentration de l'adsorbé et la polarité

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il ait une bonne adsorption il faut qu'il ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires. Si les dimensions des

pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [52].

I.3.5.5 Structure moléculaire de l'adsorbat

Plus la structure moléculaire des particules à fixer est grande plus, plus le remplissage des pores s'effectue rapidement et la saturation est atteinte avec des rendements faibles. Ce qui fait diminuer le nombre des sites libres pour les autres molécules [53].

I.3.5.6 Masse moléculaire de l'adsorbat

Les particules dont la masse moléculaire est faible sont légères et se déplacent plus rapidement que celles dans la masse moléculaire élevée donc leur chance d'être adsorbées est plus beaucoup plus grande [53].

I.3.6 Classification des isothermes d'adsorption

Une isotherme d'adsorption est la courbe reliant la quantité d'adsorbât adsorbée par un matériau en fonction de la pression d'équilibre (ou la concentration) de l'adsorbât à température constante.

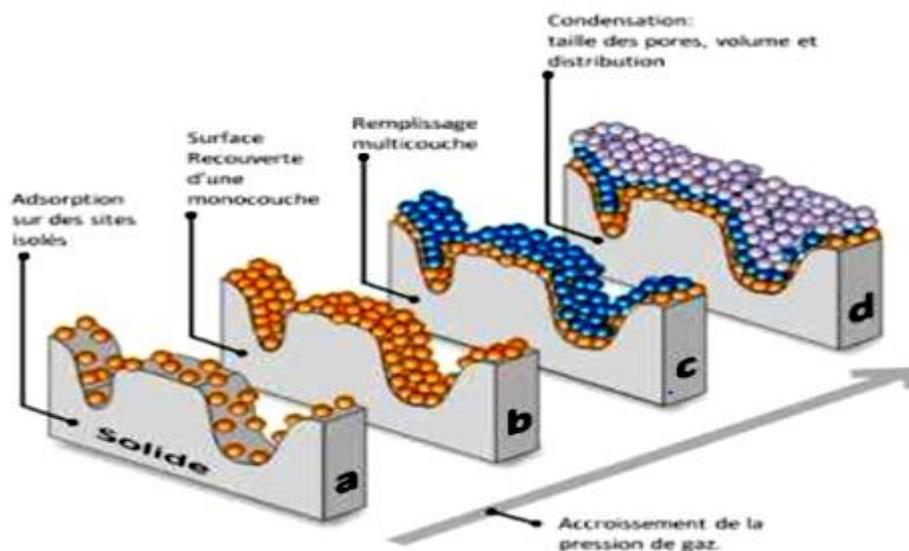


Figure I.9 : Adsorption en surface d'un solide poreux. Avec (a) adsorption localisée ;(b) Monocouche ; (c) Remplissage des micropores ; (d) Multicouches et condensation capillaire [54].

Le phénomène de physisorption à la surface d'un solide peut être représenté en 4 étapes comme le montre la (voire la figure I.9) On peut ainsi observer l'augmentation du recouvrement de la surface d'un matériau par l'adsorbât. En premier lieu (a) une adsorption

localisée sur des sites préférentiels, suivie de la formation d'une monocouche statistique (b), vient le remplissage des micropores (c) et enfin la formation de multicouches (d) et éventuellement d'une condensation capillaire.

Une classification d'isothermes d'adsorption-désorption théoriques, figure I.10, a été établie par l'IUPAC12 dès 1985 en fonction d'une première classification établie par Brunauer[55].

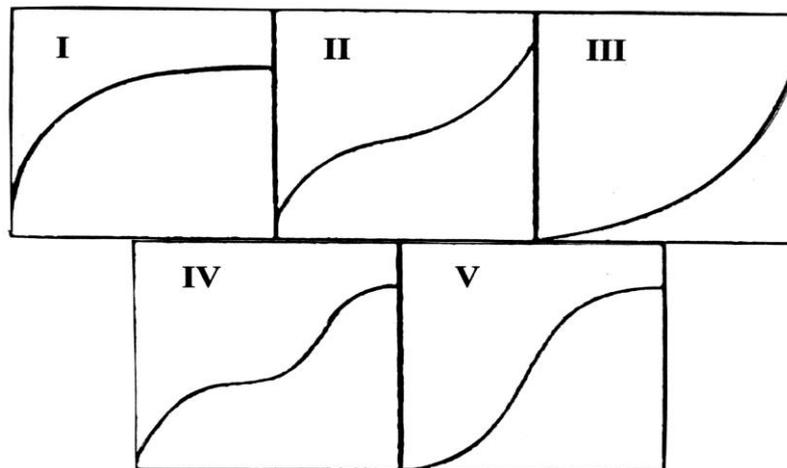


Figure I.10 : Classification des isothermes d'adsorption physique.

- L'isotherme d'adsorption de type I est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression : cette isotherme est obtenue avec des adsorbants ayant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est plus faible.
- L'isotherme d'adsorption de type II est caractérisée par une augmentation progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre : cette isotherme est obtenue pour des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. Cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire.
- L'isotherme d'adsorption de type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption de type II pour les pressions relatives les plus basses ($< 0,42$ dans le cas de l'adsorption de diazote à 77K). Mais pour les pressions relatives les plus élevées l'isotherme de type IV est caractérisée par un palier de saturation de longueur variable pouvant être parfois réduit à un point d'inflexion. Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants

mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire. La désorption de l'azote condensé par capillarité dans les mésopores n'est pas réversible et une hystérèse est généralement observée.

- Les isothermes de type III et V sont rares et diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme est interprété comme la faiblesse des interactions adsorbant/adsorbable. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorption de vapeur d'eau par une surface hydrophobe.
- L'isotherme d'adsorption de type VI présente des "marches". Cette isotherme est observée dans le cas de formation de couches adsorbées successives sur des surfaces énergétiquement homogènes.

Les isothermes réelles obtenues expérimentalement ne correspondent que rarement à l'un des types précités [56]. Une interprétation d'isotherme expérimentale est faite donc par portions en fonction de ces isothermes types.

I.3.7 Modèles d'isotherme d'adsorption

I.3.7.1 Modèle de Langmuir

Le modèle d'adsorption de Langmuir est défini par une capacité maximale d'adsorption qui est liée à la couverture des sites de surface par une monocouche. L'importance de l'isotherme de Langmuir est qu'elle peut être théoriquement appliquée à une surface parfaitement uniforme, et lorsqu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. Dans la pratique, il y a peu de systèmes qui sont décrits par une isotherme de type Langmuir du fait de l'hétérogénéité de la surface et de l'interaction des molécules adsorbées. L'isotherme est donnée par l'équation [57,58]:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (\text{Eq. I 6})$$

Avec :

q_e : quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

q_{\max} : Capacité maximal d'adsorption (mg/g),

C_e : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l),

B : constante d'équilibre (L/mg).

I.3.7.2 Modèle de Freundlich

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une couche sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par la relation suivante [59,60].

$$q_e = K_f \times C_e^{1/n} \quad (\text{Eq. I 7})$$

Avec :

q_e : Quantité du soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g) ;

C_e : Concentration du soluté dans la solution à l'équilibre (mg/l) ;

K_f : Capacité d'adsorption (L/g⁻¹) ;

n : Intensité d'adsorption.

I.3.7.3 Modèle de Temkin

Le modèle de Temkin semble être le plus adéquat pour les surfaces non uniforme ou hétérogène [61]. Temkin se base sur le fait que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement. L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{RT}{b_t} \times \ln(A \times C_e) (\text{Eq. I 8})$$

Où

R : Constante universelle des gaz parfaits (J. mol.⁻¹K⁻¹) ;

T : Température absolue (K) ;

b_t : Énergie d'adsorption (J. mol.⁻¹. g. mg⁻¹) ;

A : Constante d'équilibre (l. mg⁻¹).

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

A. DiamiDiallo et al. [62] : Ont étudié le traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actifs en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides. Les résultats ont prouvé que les charbons actifs ont été efficaces pour certains paramètres notamment la turbidité, la conductivité, les nitrites, les nitrates et l'oxygène dissous. Pour le traitement des métaux lourds (le fer, le plomb et le zinc), une diminution très nette de leurs concentrations a été observée. Le meilleur charbon pour l'épuration des eaux usées a été celui activé. Les résultats ont montré que l'acide sulfurique est un bon activateur. Cette étude nous a permis de conclure que le charbon actif en grain préparé à partir des coques d'arachide est une alternative sûre pour les pays en développement dans la maîtrise de la pollution des eaux et la protection de l'environnement par le recyclage des déchets agricoles.

K.Benrachedi et al. [63] : ont préparé un charbon actif en poudre à partir des tiges broyées de la *Ferula communis* récoltées dans les coteaux de la wilaya de Tipaza au nord de l'Algérie. La matière végétale a été imprégnée à l'acide phosphorique (H_3PO_4), puis carbonisée à 550 C dans un four à moufle. Les résultats obtenus par caractérisation du matériau adsorbant ont montré une importante porosité et une surface spécifique de 1377 m²/g. Les applications de l'adsorption du colorant rouge neutre sur le charbon actif, dans un milieu aqueux, ont révélé une capacité d'élimination de l'adsorbat allant jusqu'à 666 mg/g. L'étude thermodynamique a montré que le processus de l'adsorption est spontané et endothermique.

H.Nasri et al. [64] : Ont fait des études théoriques et comparatives sur l'adsorption du Bleu de méthylène sur quelques biosorbants. Ils ont montré à travers ces recherches que le modèle de Langmuir décrit mieux les résultats expérimentaux. Pour l'étude cinétique, le modèle de pseudo-second-ordre décrit mieux la cinétique d'adsorption de bleu du méthylène. L'étude thermodynamique a montré que l'adsorption de (BM) se fait d'une manière spontanée et que le processus est exothermique ou bien endothermique selon la nature du biosorbant. D'après cette étude, ils ont conclu que les biosorbants peuvent être remplacés les adsorbants industriels grâce à leur disponibilité, leurs coûts et leurs capacités d'adsorption.

T.Yahiaoui et al. [65] : Ont étudié l'adsorption de deux colorants, anionique (Biebrichscarlet) et cationique (éthyle violet) qui sont traités par HCl et KOH dont l'optique d'améliorer la qualité des eaux naturelles destinées à la consommation. Pour cela ils ont étudié l'influence des quelques paramètres (pH, température, concentration initiale, force ionique etc...). Ils ont constaté que l'équilibre est atteint après 120 min, le pH est le pH optimal pour l'adsorption du Biebrichscarlet et le pH=6 est réservé pour l'adsorption de l'éthyle violet. Le modèle de Sips est retenu pour décrire les résultats expérimentaux de l'adsorption du Biebrichscarlet par contre celui de Langmuir décrit d'une manière claire les résultats expérimentaux d'adsorption de l'éthyle violet. Pour décrire les cinétiques d'adsorption des colorants, le modèle du pseudo second ordre semble le plus plausible. L'adsorption des deux colorants est spontanée naturelle et elle est favorable à hautes températures (endothermique).

F.Mekhalef Benhafsa, et al. [66] : Ont comparé l'adsorption du Victoria Bleu Basique (VBB) sur du carton usagé (CU) à celle sur de la sciure de bois (SB). Le CU a été caractérisé par différentes techniques analytiques. Les paramètres influençant la réaction ont été déterminés, tels que le pH, le dosage des adsorbants et le temps de contact. L'étude cinétique a révélé que la réaction de surface s'adapte au modèle de pseudo-second ordre et que la diffusion intraparticulaire est une étape déterminante après les premières minutes. L'influence de la température sur l'adsorption a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°). La modélisation des résultats expérimentaux prédit une chimisorption spontanée, endothermique dont la rétention se fait suivant un mécanisme intermédiaire, entre une distribution en monocouche et celle en multicouche, sur le CU. À pH 6 la capacité d'adsorption du CU, égale à 205 mg·g⁻¹, est cinq fois supérieure à celle de la SB.

S.Hadi et al. [67] : Ont étudié la fabrication de charbon actif (CA) à partir de cosses de grenade (ASPC) par des processus d'activation consécutifs doubles avec ZnCl₂ et NaOH comme agent chimique. Après cela, l'ASPC synthétisé a été utilisé pour l'adsorption du 4-chlorophénol (4CP) en tant que composé hautement toxique pour la santé humaine et l'environnement. Différentes techniques analytiques ont caractérisé l'ASPC synthétisée à l'aide de ZnCl₂ /NaOH. Les isothermes d'adsorption et de désorption de N₂ ont montré que le volume poreux total (V total) et la surface spécifique (SBET) de l'ASPC étaient de 0,404 cm³ /g et de 811,12 m² / g, respectivement. L'adsorption du 4CP par les études de l'ASPC a révélé que l'efficacité d'élimination du 4CP la plus élevée était de 100 % et obtenue à une

concentration de 50, 100 et 150 mg/L de 4CP avec 2,5 g/L de l'ASPC. D'après les expériences par lots, l'élimination la plus élevée de 4CP a été obtenue à un pH de 6, 2,5 g/L d'ASPC et un temps de contact de 60 min. Les données d'équilibre et de cinétique d'adsorption 4CP ont été adaptées avec succès à l'isotherme de Langmuir et à l'ordre fractionnaire d'Avrami.

A.Boukhenfir et al. [68] : Ont étudié la cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant organique (vert brillant) sur une argile locale de la région de Bouathmane, Wilaya de Oum-El-Bouaghi. Les modèles cinétiques de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre ont été utilisés pour analyser les données cinétiques obtenus. Les résultats ont montré que l'adsorption suit une cinétique de pseudo-second ordre. La modélisation des isothermes d'adsorption à différentes températures montrent que le modèle de Freundlich décrit parfaitement les données expérimentales de l'adsorption et que l'adsorption est de type « S » selon la classification de Gilles. L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est endothermique, accompagnée d'un désordre du milieu, spontané et que l'adsorption est de nature chimique.

I.4 LES COMPOSES PHENOLIQUES

I.4.1 Phénol et dérivés phénoliques

Les dérivés phénoliques sont rencontrés dans divers domaines, et sont utilisés comme désinfectants (savons, huiles de coupes), pour la fabrication de parfums, d'agents de conservation et d'herbicides, intermédiaire en synthèse organique pour la préparation des résines phénoliques et produits phytosanitaires et antioxydants. Ils interviennent aussi dans l'industrie textile comme produit de lavage. Leur utilisation comme herbicides peuvent provoquer une contamination des eaux de surface par ruissellement [69].

I.4.1.1 Propriétés des phénols

a) La solubilité :

- Les phénols libres sont solubles dans les solvants organiques polaires (alcool, cétone, éther), les solutions d'hydroxyde de Na et de carbonate de Na.

b) Les phénols sont des composés instables :

- Oxydation surtout en milieu alcalin,
- Isomérisation sous l'action des UV.

c) L'extraction :

- Ils sont extraits par l'alcool ou les solutions hydro-alcooliques à pH légèrement acide.

d) La caractérisation :

- Elle se fait par les réactifs généraux des phénols (FeCl₃, vanilline sulfurique...),
Par technique chromatographique (CCM- CPG- HPLC)[70].

I.4.2 Les chlorophénols

Les chlorophénols sont des phénols chlorés renfermant un nombre variable de chlore dans leur molécule, depuis le monochlorophénol jusqu'au pentachlorophénol (PCP).

I.4.2.1 Propriétés des chlorophénol:

- Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante, sauf le 2-chlorophénol.
- La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau. Leur solubilité est faible pour certains. Leurs pressions de vapeur sont faibles dans le cas des composés à poids moléculaire élevé.
- Les chlorophénols ne comportant que quelques atomes de chlore servent surtout de produits intermédiaires pour la synthèse des phénols plus chlorés ou de dérivés des chlorophénols, tels les herbicides à acide chlorophénoxyacétique[71].

Le tableau ci-dessous représente des propriétés des quelques composés phénoliques.

Tableau I.5: Propriétés physico-chimiques des composés phénoliques [69].

Composés phénoliques	Phénol	Parachlorophénol	Pentachlorophénol
Formule chimique	C ₆ H ₆ O	C ₆ H ₅ OCl	C ₆ HOC ₁₅
Masse moléculaire (g/mol)	94,11	128,56	266,34
Solubilité dans l'eau (g/L)	77,5	27,1	0,018
pK _a	9,89	9,41	4,75
λ max (nm)	275	280	320
Point d'ébullition (°C)	182	220	309
Point de fusion (°C)	41	43,5	191

I.4.2.2 Sources de chlorophénols

Dans l'environnement, les chlorophénols proviennent de sources naturelles et anthropiques. Les chlorophénols d'origine naturelle résultent de la chloration de la matière organique naturelle, de la dégradation des acides fluviqes chlorés naturels et de l'activité biologique dans certains types de sol par les champignons, les lichens et les insectes. Les sources anthropiques sont principalement d'origines industrielle, agricole et domestique.

I.4.2.3 Utilisation des chlorophénols

Les chlorophénols sont extensivement utilisés comme préservateurs des bois, insecticides, fongicides, herbicides. Ils peuvent aussi être générés comme sous-produits dans la production industrielle et résulter de la combustion de déchets organiques [69].

I.4.3 Le parachlorophénol

Le 4-chlorophénol (4-CP) a une incidence directe sur la contamination de l'eau en raison de sa solubilité et de ses dangers graves pour la vie terrestre et aquatique. Il est caractérisé par sa toxicité aiguë et sa faible biodégradabilité et puisqu'il n'est pas dégradé par un traitement conventionnel de l'eau, il peut passer par la station de traitement des eaux usées sans être détruit.

Le 4-CP est généré comme sous-produit de l'incinération des déchets, il s'accumule comme l'un des produits finaux de la biodégradation des phénols polychlorés par les microorganismes dans des conditions anaérobies en raison de sa stabilité contre la dégradation biologique.

Par conséquent, la désintoxication du 4-CP des effluents aqueux industriels a une grande importance pratique pour la protection de l'environnement [72].

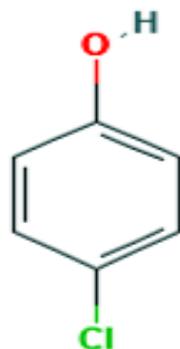


Figure I.11 structure chimique de 4-Chlorophénol

I.4.3.1 L'utilisation du parachlorophénol

Le 4-chlorophénol est utilisé comme intermédiaire dans la fabrication des chlorophénols supérieurs et des résines phénoliques et pour l'extraction des composés de soufre et d'azote à partir de charbon. Il est également utilisé dans la synthèse organique (par exemple, les colorants). Il est rejeté dans l'environnement en tant que sous-produit de diverses activités industrielles, notamment le blanchiment chloré du papier et la chloration de l'eau potable, la dégradation des médicaments et les déchets des industries du charbon, du gaz et du pétrole [72].

ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE

Z. Duan et al. [73] : ont fait des expériences d'adsorption en utilisant du 4-chlorophénol (4-CP) comme polluant de sondage et à la fois, et MAC (charbon actif magnétique à partir de charbon actif) et le charbon actif (AC) comme adsorbants. Les résultats ont montré que le taux d'adsorption suivait le modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de taux de pseudo-second ordre, et que l'équilibre d'adsorption peut s'adapter à l'équation isotherme de Freundlich. Après adsorption, du H_2O_2 a été ajouté pour initier une réaction de Fenton hétérogène catalysée par du Fe_3O_4 imprégné sur MAC. Plus de 90 % du 4-CP aqueux a été dégradé en 1 h, avec des conditions optimales de pH 3,0, 20 mm de H_2O_2 et

$\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ rapport de 3:1. Après 5 cycles d'adsorption-régénération, le composite MAC est resté > 80 % d'efficacité d'élimination pour le 4-CP, indiquant qu'il pourrait être réutilisé comme adsorbant efficace et récupérable dans le traitement de l'eau des polluants organiques.

H. Zhou et al.[74] : ont développé un nouveau composite catalytique magnétique (MBM) en combinant du $\alpha\text{-MnO}_2$ avec un biochar magnétique contenant du Fe_3O_4 . XRD et EDS ont confirmé la structure cristalline et la composition chimique du MBM, tandis que les nanotiges one- MnO_2 unidimensionnelles ont été observées sur MBM par SEM. Le 4-chlorophénol en tant que composé organique chloré toxique typique a été choisi comme polluant modèle. Même le composite MBM (teneur en MnO_2 : 0,2 g/L) a nécessité le même temps (120 min) que les nanobâtonnets de $\alpha\text{-MnO}_2$ pur (0,2 g/L) pour éliminer complètement le 4-chlorophénol (10 mg/L) avec surdosé de peroxydisulfate (PDS), le MBM a indiqué un taux d'élimination des polluants plus rapide que le $\alpha\text{-MnO}_2$ pur nanotiges dans les 100 premières minutes. Il est possible que l'adsorption du 4-chlorophénol par le biochar raccourcisse la voie de migration des espèces actives générées vers les polluants, entraînant une augmentation du taux d'élimination.

S. Hadi et al.[75] : ont fabriqué un charbon actif à partir de cosses de grenade (ASPC) à l'aide d'une activation chimique à deux étapes a été magnétisé avec des sels de fer et utilisé pour l'adsorption du 4-chlorophénol (4CP) à partir des eaux usées synthétiques. Ils ont fait une adsorption en mode batch pour déterminer l'efficacité d'élimination de la cosse de grenade au charbon actif magnétisé (MPHAC) en fonction de la concentration initiale de 4CP, du pH de la solution, de la dose de MPHAC, du temps de contact, de la force ionique et de la température. La surface rugueuse du MPHAC contenant des pores à la surface avait un volume poreux total de $0,623 \text{ cm}^3/\text{g}$ avec une surface spécifique de $1168 \text{ m}^2/\text{g}$. L'adsorption du 4CP dépendait fortement de la force ionique, du pH de la solution et de la température, l'équilibre a été atteint en 60 min de temps de contact. Des modèles cinétiques et des isothermes d'équilibre ont été utilisés pour évaluer l'aptitude des données d'adsorption ; les résultats ont été mieux ajustés avec le modèle Liu donnant des capacités d'adsorption maximales de 446,89 et 183,6 mg/g pour 1 et 2 g/L de MPHAC, respectivement. Pour l'étude de la cinétique d'adsorption, le modèle d'ordre fractionnaire d'Avrami a montré le meilleur ajustement des données expérimentales par rapport à d'autres modèles cinétiques.

X. Dan et al. [76] : ont utilisé le ferrate(VI) (Fe(VI)) pour l'élimination du P-chlorophénol pour le traitement de l'eau, il a été évalué en déterminant l'efficacité, la cinétique, la stoechiométrie et le mécanisme de dégradation. La dégradation optimale s'est produite à pH 9,20, ce qui coïncide étroitement avec une augmentation du pH (7,59 à 10,96). La cinétique de l'oxydation du 4-CP par Fe(VI) a été étudiée en fonction du pH précédent et de la température ambiante par la méthode ABTS. La réaction de Fe(VI) avec le 4-CP s'est avérée être du premier ordre par rapport à chaque réactif et globalement du second ordre. Les constantes de vitesse apparentes de la réaction ont diminué de manière non linéaire de 353,98 à 5,91 M⁻¹ s⁻¹, et les voies de dégradation du 4-CP par Fe(VI) ont été proposées. Les résultats suggèrent que le Fe(VI) est un oxydant prometteur pour la minéralisation du 4-CP dangereux afin de former des produits non toxiques dans le traitement de l'eau et des eaux usées.

I.Tchakala et al. [77] : ont éliminé le phénol et quelques dérivés sur des charbons actifs (CAK) et (CAC) microporeux (>70% du volume total des pores), ils ont utilisé la "méthode batch" pour déterminer les temps de contact dont les valeurs varient selon le charbon actif et selon le type de composé. Ils ont fait une étude systématique pour évaluer l'influence de la masse des charbons actifs et du pH initial de la solution sur la capacité d'adsorption de ces polluants. L'établissement des isothermes d'adsorption a montré que l'adsorption de ces polluants est bien décrite par les modèles à l'équilibre de Langmuir et de Freundlich. Il ressort de cette étude que les charbons actifs CA-K et CA-C sont capables de retenir les polluants phénoliques. Avec les capacités maximales d'adsorption comprises entre 17,8 mg/g et 26,9 mg/g, les charbons actifs CAK et CAC peuvent être utilisés pour l'élimination des composés phénoliques contenus dans les eaux.

X. Long et al.[78] :ont démontré qu'une version synergique de l'hydrogène a permis l'élimination simultanée et la décoloration rapide du parachlorophénol (4-CP) et du nitrate contaminant. La génération in situ de PdNP avec la biodégradation dans le biofilm MBfR a conduit à une décoloration réductrice rapide du 4-CP, avec une sélectivité > 90 % pour une cyclohexanone plus biodisponible. Ensuite, le biofilm a minéralisé la cyclohexanone en l'utilisant comme donneur d'électrons supplémentaire pour accélérer la réduction des nitrates. Le fonctionnement à long terme du Pd-MBfR a enrichi la communauté microbienne en dégradant le cyclohexane au sein de Clostridium, Chryseobacterium et Brachymonas. De

plus, le PdNP a joué un rôle important dans l'accélération de la réduction des nitrites ; tandis que NO_3^- – réduction à NO_2^- – a été entièrement accomplie par des bactéries, NO_2^- – la réduction en N_2 a été catalysée par les PdNP et les réductases bactériennes.

T. Zhang et al.[79] : Ont étudié la régénération assistée par ultrasons de charbon actif en poudre (CAP) saturé de 4-chlorophénol (4-CP). Les variables, c'est-à-dire la fréquence acoustique, les niveaux de densité, les espèces de solution en régénération, la masse de CAP usé et le nombre de cycles répétés, ont été optimisés. Les spectres UV-Vis, l'analyse thermogravimétrique (TGA), la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR), la microscopie électronique à balayage (SEM), Brunauer-Emmett-Teller (BET) et l'analyse de la structure des pores ont été utilisés pour caractériser le PAC régénéré comme par rapport au PAC vierge et épuisé. Les expériences d'adsorption ont indiqué que la cinétique d'adsorption du 4-CP correspondait bien au modèle de pseudo-second ordre et que le processus principal de chimisorption était non linéaire et hétérogène. Les résultats de désorption ont montré que l'efficacité des conditions régénérées optimisées atteint jusqu'à 86,81%. Des produits d'oxydation hydroxylés, en particulier la benzoquinone et l'hydroquinone, se sont formés lors de la régénération par ultrasons. L'échographie a principalement agi sur les fonctionnalités de surface, les mésopores et les macropores du CAP par l'oxydation des radicaux hydroxyles résultant de l'effet de cavitation.

T. Shen et al. [80] : ont utilisé la paille de blé comme matière première, ils ont remarqué que la capacité d'adsorption du 4-CP a atteint $111,0 \text{ mg}\cdot\text{g}^{-1}$ a été utilisé comme modificateur pour préparer du biochar modifié (BC), et BC a été appliqué pour adsorber le 4-CP dans une phase aqueuse. La superficie de la Colombie-Britannique est passée de 1,84 à 234,2 m. Dans le processus de régénération, un système d'irradiation par micro-ondes (MW)-BC-peroxydisulfate (PDS) a été proposé. Après 4 cycles, l'efficacité de régénération et l'élimination du 4-CP sont restées à ~ 80 % et 60 %, respectivement, supérieures à celles de la régénération par lavage à l'eau (inférieure à 30 %). DONC $\cdot\text{OH}$ et $\cdot\text{O}_2$ a joué un rôle important dans la dégradation du 4-CP par résonance paramagnétique électronique (RPE) et expériences d'extinction. Une température élevée et un ajout approprié de PDS (PDS/BC = 3/2, rapport massique) ont eu un effet positif sur la déchloration. L'idée de polluants enrichis par adsorption minéralisés par oxydation régénération a été proposée, ce qui pourrait éliminer les polluants en profondeur et réduire le coût grâce à la réutilisation.

Z. Yang et al [81] : ont développées un nouveau système hétérogène de type Fenton (Mg / Fe-O₂) capable de convertir directement l'oxygène (O₂) en radicaux peroxyde d'hydrogène/hydroxyle (H₂O₂ / OH) pour dégrader le 4-chlorophénol. Ils ont préparé les particules bimétalliques Mg/Fe par un procédé de déplacement chimique et caractérisées par XRD, SEM et TEM. La production continue in situ de H₂O₂ / OH et l'effet du rapport molaire Mg sur Fe dans les particules bimétalliques Mg/Fe et les paramètres opératoires sur la dégradation du 4-chlorophénol en Mg/Fe-O₂ système ont été étudiés en détail. Il a été constaté que les particules bimétalliques Mg/Fe avec un rapport molaire de Mg à Fe de 32:1 avaient les meilleures performances pour la dégradation du 4-chlorophénol. Il a été révélé par des expériences de piégeage des radicaux que OH, en particulier le OH lié à la surface, étaient les espèces réactives prédominantes de l'oxygène dans Mg/Fe-O₂ système pour la dégradation du 4-chlorophénol. Les principaux intermédiaires de la dégradation du 4-chlorophénol ont été détectés par chromatographie liquide à haute résolution équipée d'une spectrométrie de masse à temps de vol (HRLC-ToF-MS) et d'une chromatographie ionique (IC). Sur la base des résultats des expériences de contrôle et des tests électrochimiques, la voie et le mécanisme possibles de la dégradation du 4-chlorophénol dans le système Mg/Fe-O₂ ont été provisoirement proposés.

Introduction

Dans ce chapitre, nous allons présenter le protocole de préparation de nos charbons actifs ainsi que les différentes méthodes physico-chimiques de caractérisation. Le polluant utilisé est un polluant organique : le para-chlorophénol.

II.1 Matériels utilisés

- Cristalliseur,
- Etuve,
- Broyeur électrique,
- Tamiseur électrique,
- Balance électrique,
- Spatule,
- Ballons,
- Agitateur à thermocouple,
- Creusets,
- Four tubulaire programmable,
- Papier filtre,
- Chauffe ballon,
- Réfrigérant,
- Soxhlet,
- pH mètre,
- Eprouvettes,
- Erlenmeyers,
- Béchers,
- Barreaux magnétiques,
- Spectrophotométrie UV-Visible,
- Spectroscopie FTIR,
- Diffraction des Rayon X (DRX).

II.2 Réactifs et produits

II.2.1 Les produits utilisés

- Le résidu de Triadiménol (PARACHLOROPHENOL),
- Hydroxyde de sodium (Na OH) : M=40 g/mole, C=0.1N,
- Acide phosphorique (H_3PO_4) de (85%),
- Chlorhydrique (HCl) : M=36.45g/mole, C= 0.1N,
- Nitrate de sodium (Na NO_3), C= 0.1 N,
- Solution d'iode (0,1 N),
- Solution thiosulfate de sodium penta hydraté (0,1N),
- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante,
- Solution bichromate de potassium (0,1 N),
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N),

II.2.2 Les adsorbants

- Charbon actif « noyaux de datte » diamètre de **200 μ m**,
- Charbon actif commercial« Merck ».

II.3 Fabrication du charbonactif à partir des noyaux de dattes

Les noyaux de dattes constituent la matière première de fabrication de notre charbon actif. Les dattes sont une matière locale d'origine de la commune Biskra et les noyaux sont récupérés à partir des dattes Degulet-Nour, qui sont présentés sur la figure II.12.



Figure II.12:les dattes

II.4 Préparation du charbon actif

II.4.1.1 La collecte des noyaux de dattes :

Les noyaux de datte ont été collectés à partir d'une variété (ND) du sud Algérien voir la figure II.13.



Figure II.13 : Les noyaux extraits de dattes collectés

II.4.1.2 Le prétraitement des noyaux de dattes :

Avant de commencer le procédé de fabrication du charbon, un prétraitement des noyaux des dattes est nécessaire :

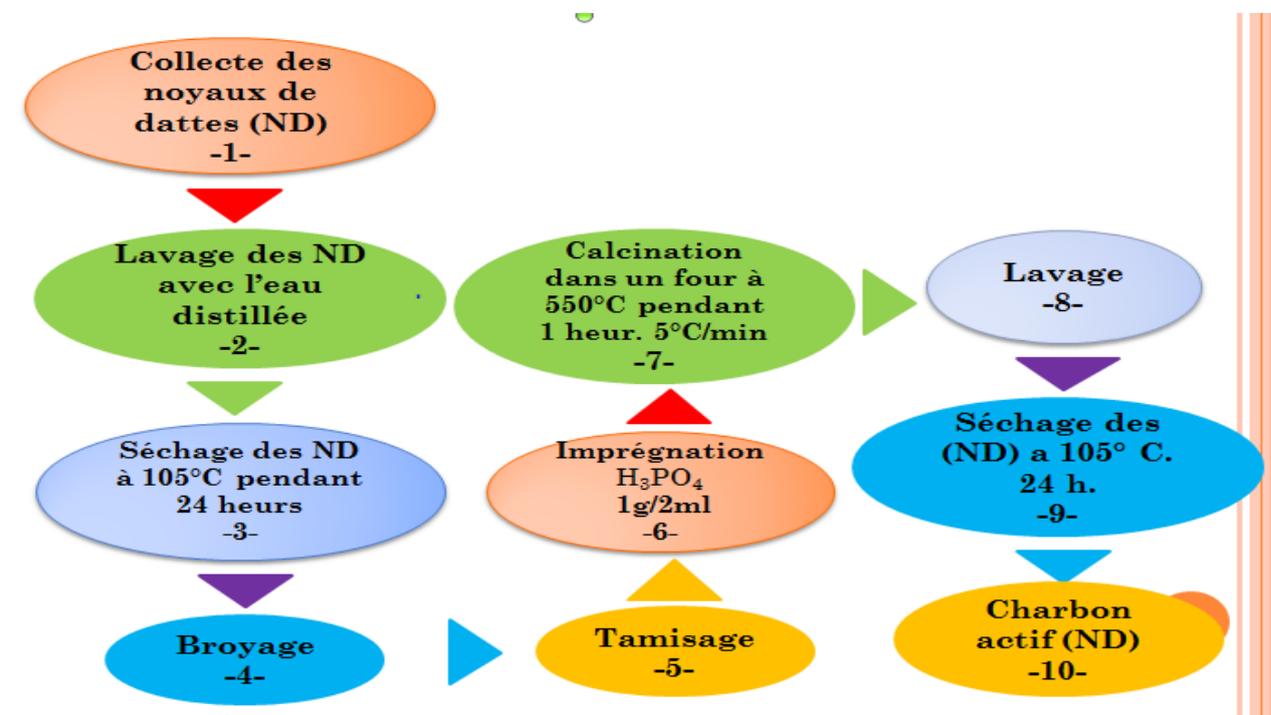


Figure II.14 : Etapes d'activation chimique par l'acide phosphorique du charbon [82]

- **Lavage**

Après la séparation de la pulpe des noyaux, ces derniers sont lavés à l'eau chaude pour enlever les traces de pulpe et toutes sortes d'impuretés qui collent à ces derniers, puis ils sont relavés par l'eau distillé pour assurer le bon nettoyage.



Figure II.15 : Lavage des noyaux de dattes

- **Séchage**

Après le lavage, les noyaux sont mis à l'air libre pendant une semaine, et puis sont placés dans une étuve à 105°C pendant 24h pour faciliter le broyage.



Figure II.16 : Séchage dans l'étuve

- **Broyage et tamisage**

Le broyage a été réalisé à l'aide d'un broyeur à meules pour obtenir de petits fragments qui sont placés ensuite dans un mixeur électrique pendant un temps suffisant afin de réduire ses dimensions (broyage électrique), ensuite un mortier a été utilisé (broyage manuelle) pour obtenir la poudre de noyau de dattes.

Enfin, une opération granulométrique (tamisage) a été réalisée à l'aide d'un tamiseur électrique pour obtenir des particules de taille souhaitée.



Figure II.17 : Tamiseur électrique

II.4.1.3 L'activation chimique

- **L'imprégnation**

Les particules de diamètre 200µm ont été mélangées avec l'acide phosphorique concentré (85%) dans un rapport d'imprégnation de (1g de la fraction choisie /2ml d' H_3PO_4).

Le mélange réactionnel est porté à reflux à une température de 85°C pendant un temps de contact de 2 heures, temps estimé suffisant pour que l'agent chimique activant puisse occuper toute la surface du substrat et amorcer la digestion du matériau.



Figure II.18 : Procédé d'imprégnation

- **Calcination**

La calcination est faite dans un four à moufle, le mélange est soumis à une montée de température (5°C /min) jusqu'à 550°C avec un temps d'activation de 1 heure.

- **Lavage**

Le résidu obtenu est lavé à l'aide d'un Soxhlet jusqu'à pH constant (12 à 15 cycles/jours pendant 2 semaines), ensuite séché dans une étuve à 105°C durant deux heures.



Figure II.19 : lavage de charbon par Soxhlet

- **Charbon actif**

Après avoir passé par toutes les étapes précédentes, on obtient le noir du charbon actif à base de noyaux de dattes.



Figure II.20 : Charbon actif de (ND)

II.5 Description des caractéristiques physico-chimique

Les méthodes de caractérisation adaptées pour les trois CA sont : étude du taux d'humidité, mesure de (pH, densité, porosité et rendement), détermination de l'indice d'iode et le point de charge nulle (pHpzc), l'analyse de FTIR et enfin la DRX.

II.5.1 Taux d'humidité

Une masse (m_0) de chacun des échantillons (ND, CAP, CAC) est placée dans l'étuve à 105°C, on pèse la masse (chaque 10 min) jusqu'à une stabilisation de masse (m_f) [69].

$$H(\%) = \frac{m_0 - m_f}{m_0} \times 100 \quad (\text{Eq II. 1})$$

m_0 : la masse initiale du charbon (g)

m_f : la masse finale du charbon (g).

II.5.2 Densité apparente

Dans une éprouvette graduée de 50ml, une masse (m) de (ND, CAC, CAP) occupera un volume ($V_a = 10\text{ml}$). La densité apparente peut être calculée au moyen de l'équation suivante [83] :

$$\rho = \frac{m}{V_a} \quad (\text{g/cm}^3) \quad (\text{Eq II. 2})$$

II.5.3 La porosité

Une masse, m_1 équivalente à un volume V_1 de 10ml est mise dans une éprouvette de 50 ml en suite, on ajoute l'eau distillée jusqu'à la saturation. Un surnageant apparait et correspond à un volume V_2 . La porosité est calculée au moyen de la formule suivante [69] :

$$\varepsilon(\%) = \frac{V_1}{V_2} \cdot 100 \quad (\text{Eq II. 3})$$

II.5.4 Le rendement de synthèse des CAP

Le rendement de synthèse des charbons actifs est défini comme le rapport du poids du charbon actif obtenu (m_1) à celui de notre poudre de déchet naturel brut (m_0) noyaux de dattes [83].

$$R(\%) = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \times 100 \text{ (Eq II. 4)}$$

II.5.5 Détermination de l'indice d'iode :

L'indice d'iode ou le nombre de milligramme d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 a été déterminé par iodométrie.

Il donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une petite molécule, cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules.

L'iodométrie concerne la réaction avec une titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



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



Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalent car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction [69].

✓ Mode opératoire :

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous :
Peser 1g de charbon en poudre et l'introduire dans un erlenmeyer de 250ml. Ajouter 10ml 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 0,1N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente seconde.

Filtrer à travers le papier filtrant. Mélanger le filtrat et en prendre 50 ml pour transférer dans un autre erlenmeyer de 250ml 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 calculé l'indice d'iode comme suit [69] :

$$ID = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 126.93}{m} \quad (\text{Eq II.7})$$

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

NB : 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 :

$$R = V_2 \times 0,001 (\text{Eq II.8})$$

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.

$$D = [0,01R] 0,165 (\text{Eq II.9})$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant [70] :

$$Indice\ d'iode = [126,93 - (V \times 27,92)] mD (\text{Eq II.10})$$

II.5.6 Le pH de point de charge nulle (pH_{pzc})

Le pH (pzc) ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH, pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes [69].

✓ Mode opératoire :

Une façon simple et rapide pour déterminer le pH (pzc) qui consiste à placer 50 ml de solution de Na_2CO_3 (0,1 mol/L) dans des flacons fermés, le pH initial des solutions a été variée entre 2 et 11 par addition de solution de NaOH ou HCl (0,1 mol/L).

On ajoute ensuite, à chaque flacon, 0.05g d'échantillon de matériau. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. Le pH (pzc) est le point où la courbe $\text{pH}(\text{final} - \text{initial}) = f(\text{pH}_{\text{initial}})$ intercepte l'axe des X ($\text{pH}_{\text{initial}}$).

II.5.7 Diffraction des rayons X (DRX)

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse non destructive pour l'identification et la détermination quantitative des différentes formes cristallines présentes dans un solide ; elle consiste à appliquer un rayonnement de la longueur d'onde des rayons X ($0.1 < \lambda < 10\text{nm}$) sur un échantillon argileux orienté ou non.

Le rayonnement pénètre le cristal, il y a absorption d'une partie de l'énergie et excitation des atomes avec émissions de radiations dans toutes les directions. Les radiations émises par des plans atomiques qui sont en phase vont engendrer un faisceau cohérent qui pourra être détecté. La condition pour que les radiations soient en phase s'exprime par la loi de Bragg [84].

✓ Loi de Bragg

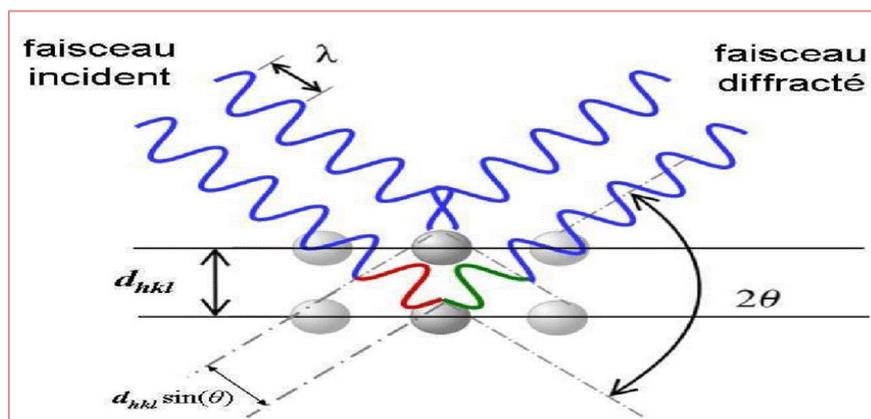


Figure II. 21 : Schéma de la loi de Bragg donnant les directions où les interférences sont constructives [84].

Si l'on calcule les directions dans lesquelles on a du signal, on s'aperçoit que l'on obtient une loi très simple : C'est la loi de Bragg

Si l'on trace des plans imaginaires parallèles passant par les atomes, et si l'on appelle (d) la distance entre ces plans ou « distance interréticulaire », alors les interférences sont constructives si :

$$2d \sin \theta = n \cdot \lambda \quad (\text{Eq II.11})$$

Où :

d_{hkl} : est la moitié de la déviation,

n : est un nombre entier (ordre de diffraction)

λ : est la longueur d'onde des rayons X [84].

II.5.8 Spectroscopie infrarouge

La spectroscopie infrarouge (IR) est une technique très utilisée pour identifier les espèces présentes à la surface des solides.

Le domaine infrarouge moyen ($4000 > \nu > 200 \text{ cm}^{-1}$) correspond au domaine d'énergie vibrationnelle des molécules, états qui dépendent de certaines propriétés moléculaires telles que :

- La symétrie de la molécule,
- Les constantes de force interatomiques,
- Le moment d'inertie autour de certains axes, etc [82].

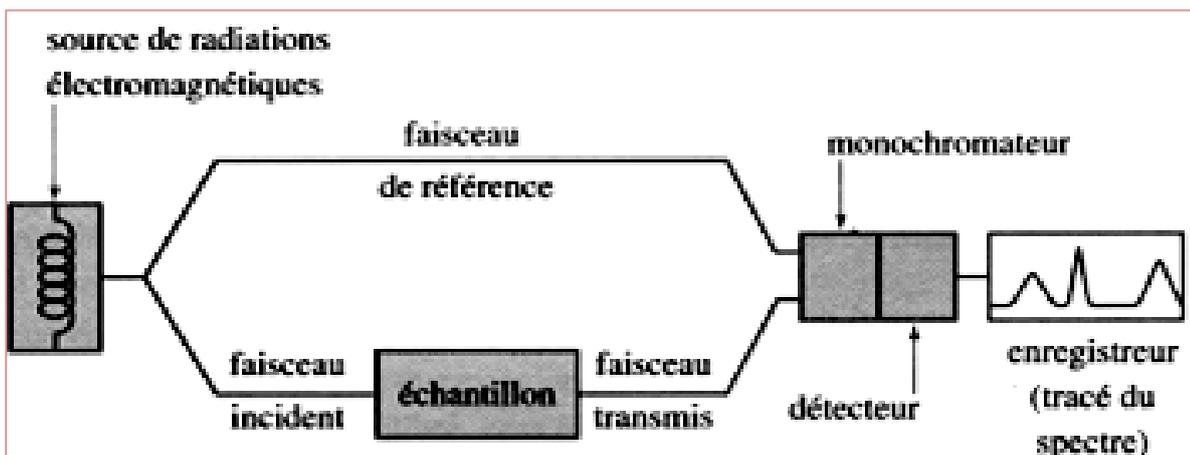


Figure II. 22 : Schéma de fonctionnement du spectromètre FTIR [84].

L'analyse infrarouge a été effectuée sur un spectromètre FTIR-8201PC dont la gamme de fréquences est comprise entre 400 et 4000 cm^{-1} .

L'échantillon est une poudre que l'on met sous forme d'une pastille aussi mince que possible pour qu'elle soit transparente aux rayons infrarouge.

La poudre est finement broyée et tamisée et ensuite mélangée avec du KBr (1/300 en poids) et puis pressé, avant qu'elle sera met dans la machine pour effectuer l'analyse [82].

II.6 L'adsorption

Dans cette partie, Nous avons étudié plusieurs paramètres ayant une influence sur le phénomène d'adsorption notamment : le temps de contact, le pH du milieu, la concentration du polluant et la masse d'adsorbant.

II.6.1 Cinétique d'adsorption

Cette étude permet de suivre les variations de concentration de polluant en fonction du temps de contact ; Le temps de saturation correspondant aux charbons ; car la détermination de ce temps correspondant à l'équilibre d'adsorption, qui permis l'établissement des isothermes d'adsorption.

Donc le tracer de la quantité adsorbée en fonction du temps permet de connaître le temps à partir duquel la concentration n'évolue plus ; et la connaissance de ce temps est essentielle pour le calcul de la capacité maximale d'adsorption et pour l'identification du type d'adsorption devant se produire en mono ou en multicouches.

✓ Mode opératoire

L'étude de l'effet de contact est effectuée pour une masse d'adsorbant (CAP et la CAC) de 0,05 g et au pH égal à 5.83, la température est de 25°C. Une concentration du 4-CP de 50 mg/l, et agitées à 200tr/min. Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps (5 ; 10 ; 20 ; 30 ; 60 ; 120 ; 240 ; 360 min).

Les essais de la cinétique d'adsorption sont réalisés à l'aide d'un secoueur sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 ml. La manipulation s'achève lorsqu'un équilibre est atteint. Celui-ci correspond à une concentration constante du composé organique en solution, soit à l'échelle de l'essai après une durée de 6 heures.

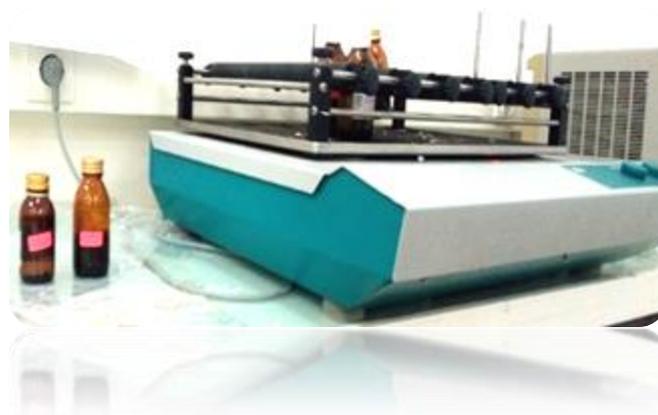


Figure II. 23 : Le secoueur

La capacité d'adsorption du 4-CP a été calculée en utilisant la formule suivante :

$$Q_t = C_0 - C_e \times \frac{V}{m} \text{ (Eq II. 13)}$$

Avec :

Q_t : La quantité adsorbée à l'instant t (min) (mg/g).

C_0 : La concentration initiale en colorant (mg/l).

C_e : La concentration en colorant à l'instant t (mg/l).

V : Le volume de la solution (ml).

m : La quantité de l'adsorbant en solution (g).

II.6.2 Influence des paramètres physico-chimiques sur l'adsorption

L'étude de l'adsorption de 4-CP charbon actif en poudre, implique de toute pour étudier l'équilibre et la cinétique d'adsorption à une température constante 25°C, on va suivre la méthodologie suivante:

- ✚ La masse initiale de charbon actif.
- ✚ La concentration initiale du polluant.
- ✚ pH du milieu.

✓ Modes opératoires

II.6.2.1 Influence de la masse initiale de l'adsorbant

Les essais ont été réalisés par agitation de 50 ml de solution du polluant, avec différentes masses de charbon actif (0,02 ; 0,03 ; 0,06 ; 0,09 ; 0,12 ; 0,15), sous une agitation constante de 200 tr/min, pendant 1h, et au pH égal à 6 à température 25°C.

II.6.2.2 Influence de la concentration initiale

L'effet de la concentration initiale est effectué à différentes concentrations du 4-CP (25, 50, 100 mg/l). La masse de l'adsorbant est de 0,05g, pH égal à 5.83, sous une agitation constante de 200 tr/min, à temps de 1 h et température 25°C

II.6.2.3 Influence du pH du milieu

Des échantillons de charbon actif de masses toutes égales à 0,05g ont été mélangés avec des volumes de 50 ml de solution du polluant dans des bouteilles. Le pH des solutions a été ajusté pour des valeurs suivantes : (2, 4, 6, 8, 10 et 12) en ajoutant soit quelques gouttes de solution concentration de HCl ou NaOH (0,1M). Les mélanges ont été agités sous les mêmes conditions opératoires précédentes.

Après chacune de ces analyses les solutions du 4-CP ont été séparées de l'adsorbant par les papiers filtres. Les concentrations résiduelles du polluant ont été déterminées par spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde qui correspond à l'absorbance maximale de l'échantillon $\lambda = 280 \text{ nm}$.

II.7 La modélisation de la cinétique d'adsorption

Tracer une isotherme d'adsorption nécessite la détermination de la quantité de soluté adsorbé en fonction de la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre à une température donnée. Plusieurs méthodes d'obtention de l'isotherme d'adsorption ont été mises à jour.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées en agitant une masse de l'adsorbant 0,50 g dans des solutions du 4-CP à une même concentration de 50 mg/l. L'adsorbant et l'adsorbat ont été mis en contact pendant 1 heure, sous une agitation de 200tr/min.

Après la détermination des concentrations résiduelles, nous avons suivi, d'une part l'évolution de $\ln Q_t = f(\ln C_e)$ selon le modèle de Freundlich et d'autre part, l'évolution de $\frac{C_e}{Q_t} = f(C_e)$ selon le modèle de Langmuir, et l'évolution de $Q_t = f(\ln C_e)$ selon Temkin. L'exploitation des isothermes d'adsorption de charbon actif sont décrites par les lois suivantes :

➤ Modèle de Langmuir :

$$q_e = q_m \frac{K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \text{ (Eq II .14)}$$

Avec :

q_m : représente la capacité maximale d'adsorption.

K_L : constante d'équilibre, égale au rapport des vitesses d'adsorption et de désorption.

➤ **Modèle de Freundlich :**

$$q_e = K_f \cdot C_e^n \text{ (EqII. 15)}$$

Avec :

q_e : quantité du soluté adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre.

K_F : constante de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

n : paramètre énergétique de Freundlich, c.-à-d. l'affinité du soluté vis-à-vis de l'adsorbant.

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre dans la phase liquide.

➤ **Modèle de Temkin :**

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(RT) \Delta Q}{\ln K_T \cdot C_e} \text{ (EqII.16)}$$

Avec :

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant,

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l),

Q_e : Quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g),

Q_m : Capacité maximale théorique exprimée en (mg/g),

K_T : Constante d'équilibre.

Introduction

Dans ce chapitre, nous avons examiné le pouvoir de rétention et la cinétique d'adsorption des différents adsorbants (CAC, CAP) en vue d'éliminer le 4-Chlorophénol.

Nous évaluons les différents paramètres des adsorbants, et les paramètres relatifs aux isothermes de **Freundlich**, **Langmuir** et **Temkin**, décrivant les cinétiques d'adsorption, ainsi que l'influence de certains paramètres.

III.1 Caractéristiques physico-chimiques des adsorbants

III.1.1 Etude de l'humidité

L'étude de l'humidité du charbon brut (CB) et le charbon commercial (CAC) ainsi que le (CAP), a montré qu'au bout de 40 minutes, la masse se stabilise. Les résultats sont indiqués dans le tableau III.6 :

Tableau III.6 : Variation des masses en fonction du temps à 105°C.

<i>t (min)</i>	0	10	20	30	40	50	60	TH(%)
$\Delta m_{ND}(g)$	45.559	45.333	45.299	45.291	45.279	45.275	45.270	0.63
$\Delta m_{CAC}(g)$	45.861	45.556	45.548	45.532	45.519	45.518	45.518	0.74
$\Delta m_{CAP}(g)$	45.184	44.580	44.558	44.556	44.537	44.532	44.532	1.44

En vue des résultats obtenus des teneurs d'humidité qui sont tous inférieurs à 2% montrent bien qu'ils sont dans la norme des taux d'humidité qui ne doit pas dépasser les 5%.

III.1.2 L'indice d'iode (ID)

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Nous avons comparé les résultats de cet indice entre le CAP et le CAC. Les résultats sont mentionnés dans le tableau III.7 :

Tableau III.7 : Valeur de l'indice d'iode des deux charbons

<i>Echantillon</i>	CAP	CAC
<i>ID (mg/g)</i>	1453.34	1320.07
<i>D (A°)</i>	34.65	13.86

Les résultats de l'indice d'iode obtenus montrent bien que les charbons actifs sont des capacités supérieures à **900 mg/g**, et d'après les résultats des diamètres, on peut dire que la qualité poreuse du CAC est de type **micropore**, et la qualité poreuse du CAP est de type **mésopore**. Ces résultats est comparable avec celle de N.Douara[70].

III.1.3 Paramètres des charbons

Les résultats obtenus pour le CB et CAC et le CAP sont illustrés sur le tableau III.8 :

Tableau III.8 : Densité (d), porosité et rendement du charbon préparé et charbon actif Commercial.

<i>Echantillon</i>	CAP	ND	CAC
<i>densité (kg/cm³)</i>	26	46	34
<i>Porosité (ε%)</i>	98%	76%	90%
<i>Rendement (R%)</i>	69%	-	-

- **Densité :** d'après les résultats obtenus, on conclut que la valeur de la densité de CB est plus importante que celle de CAC et CAP. Par conséquent plus la densité est grande, meilleur est le charbon actif.
- **Porosité :** les résultats de la porosité sont tous comprises entre 0 et 1, meilleur est le charbon actif.
- **Rendement :** le rendement du CAP avoisine les 70%, cette valeur est prometteuse pour notre charbon activé.

III.1.4 pH de point de charge nulle (pzc) :

Le point de charge nulle est le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Le graphe $pH_f - pH_i = f(pH_i)$ est illustré sur la figure III.24.

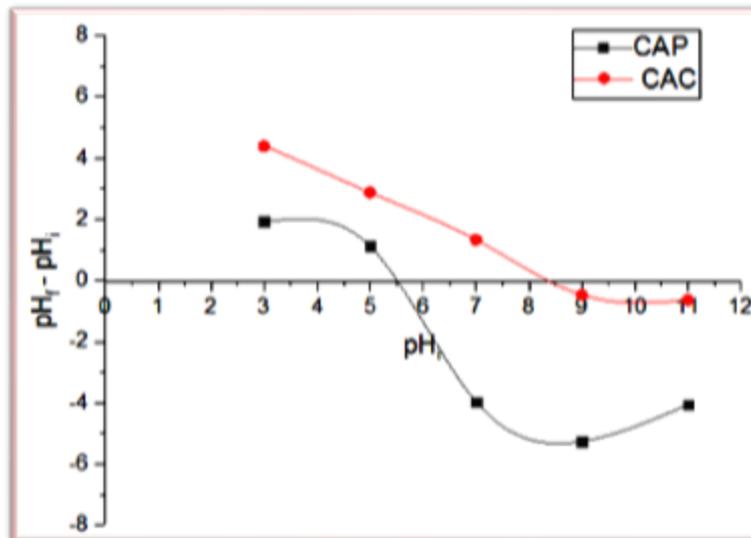


Figure III. 24 : Les valeurs du point de charge nulle des deux charbons actifs.

D'après la figure et le tableau 4 (voir annexe), on remarque que :

La quantité adsorbée diminue avec l'augmentation du pH ; quand la valeur du pH est minimale (acide) $pH = 2$ le charbon adsorbe une grande quantité de polluant (52.6mg/g) sur CAC et CAP, et quand le pH est basique $pH = 12$ la quantité adsorbée diminue jusqu'à 50.9 et 51.4 respectivement pour CAP et CAC.

D'après le graphe on remarque un pic à ($Q_{ads} = 52.2$) sur CAP à un $pH = 6$ et CAC à un $pH = 8$; ces pics en une relation directe avec les valeurs obtenues par l'analyse du (pH_{pzc}) (CAC, $pH_{pzc} = 8.47$) ;(CAP, $pH_{pzc} = 5.50$).

Donc on peut conclure, que la quantité 52.2mg/g est la quantité maximale que les charbons actifs peuvent adsorber, car le pH du point de charge nulle donne la valeur du pH, où le charbon est saturé.

III.1.5 Diffraction des rayons X (DRX)

Les résultats de notre analyse par DRX sont présentés dans la figure III. 25. D'après le tracé, on remarque qu'il a une structure amorphe.

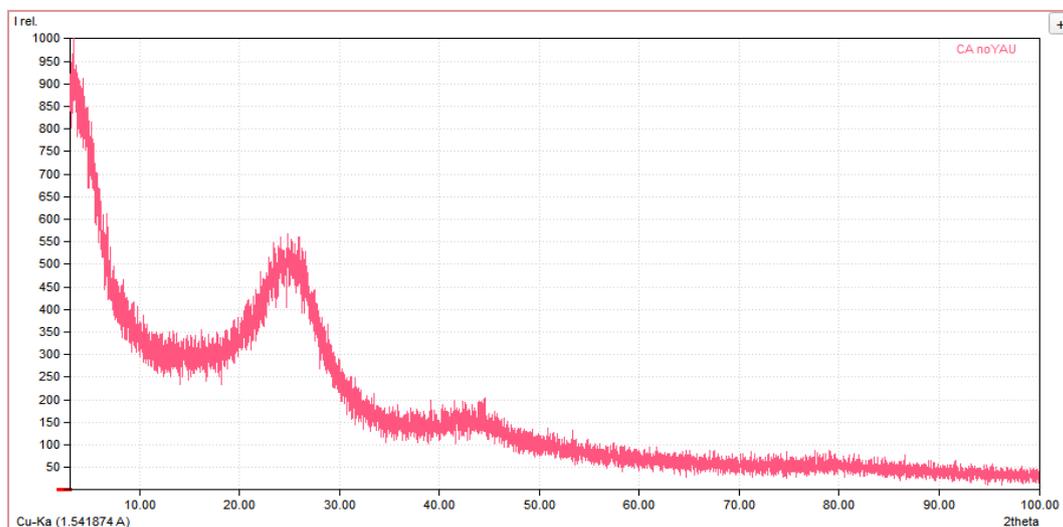


Figure III.25 : spectre DRX de CAP

III.1.6 Spectroscopie infrarouge FTIR

L'analyse par FTIR confirme les résultats obtenus par l'analyse élémentaire des noyaux de dattes cités dans la partie bibliographique. D'après le spectre (voir figure III.26) on remarque la présence des fonctions de surface suivante OH des alcools et C=O des cétones, et les groupements C-H, C=C, O-H, C=O.

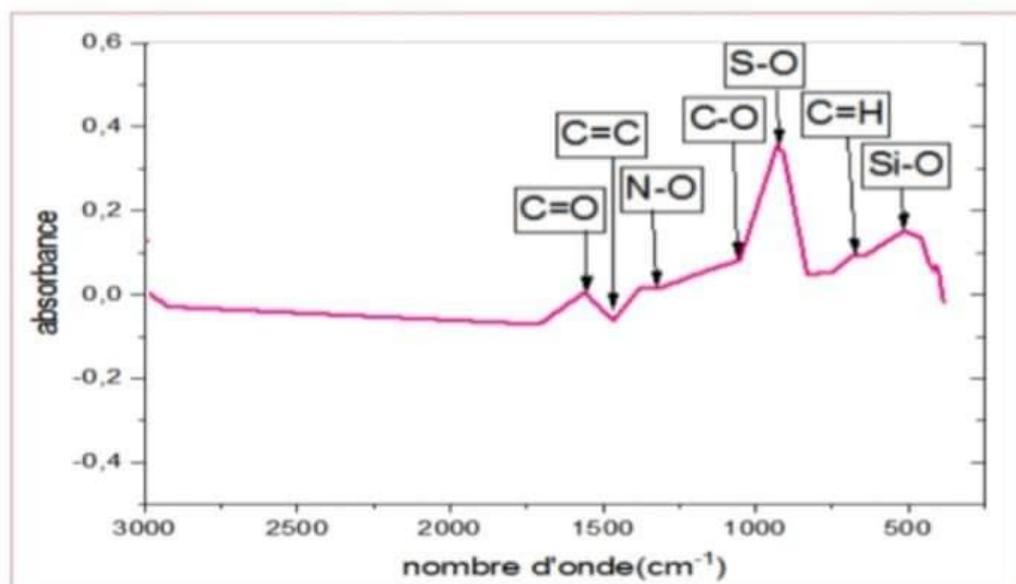


Figure III.26 : spectre FTIR du CAP.

L'examen de ce spectre fait apparaître les bandes d'absorption suivantes.

- Une bande d'adsorption située vers $875,524 \text{ cm}^{-1}$ qui correspond aux vibrations de déformation des groupements C-H (groupement aromatique).
- Une large bande située entre $1457,92 \text{ cm}^{-1}$ et $1610,18 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence des groupements (C-O, C=C).
- Une petite bande observée environ $2277,18 \text{ cm}^{-1}$ correspond aux vibrations de valence des groupements (O-H) (acide carboxylique).

III.2 Préparation de la solution mère de 4-chlorophénol

La solution mère du para-chlorophénol est préparée à raison de 1 g /l dans l'eau distillée. Des dilutions filles sont réalisées (5 ; 10 ; 20; 30; 40 mg/l) à partir de cette solution mère afin d'établir la courbe d'étalonnage, l'absorbance en fonction de la concentration du para-chlorophénol (4-CP).

Pour déterminer les densités des solutions filles à $\lambda_{max}=280 \text{ nm}$, on applique la loi de dilution : $C_1.V_1 = C_2.V_2$ (Eq II.12)

Tableau III.9 : résultats de l'étalonnage de para-chlorophénol.

$C_0 \text{ (mg/l)}$	5	10	20	30	40
Abs	0,085	0,133	0,256	0,352	0,448

La courbe représentative d'Abs = f(C) est illustrée par la figure III.27.

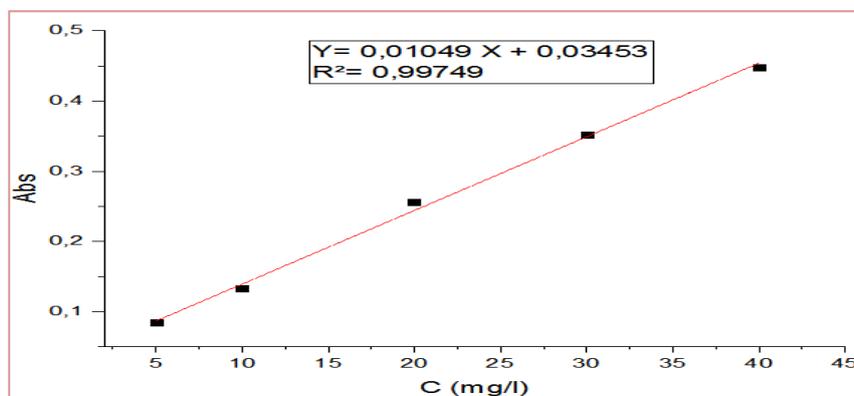


Figure III.27 : courbe d'étalonnage du 4-CP.

III.3 Résultats de l'adsorption

III.3.1 Effet de temps d'adsorption

Les courbes cinétiques d'adsorption du 4-CP sur les deux charbons actifs CAP et CAC sont représentées sous forme de quantité adsorbée en fonction du temps $Q = f(t)$.

D'après, le tableau 1 (voir annexe) et la figure III.28, nous révèle l'existence de deux étapes :

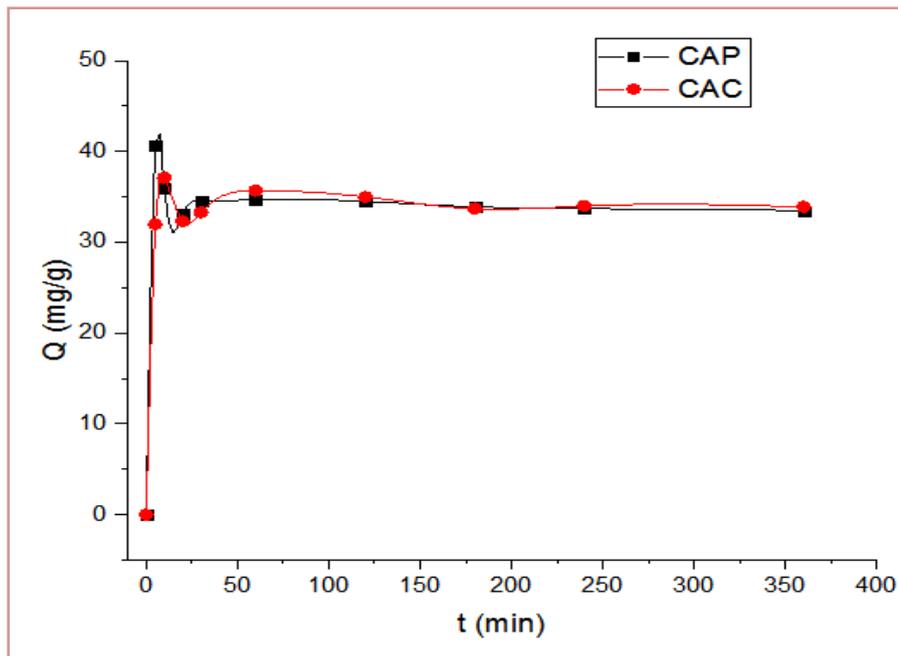


Figure III.28 : cinétique d'adsorption de 4-CP
($C_0=50\text{mg/l}$; $\text{pH}=6$; $m=0.05\text{g}$; $V=50\text{ml}$; $T=25^\circ\text{C}$)

✓ **Première étape :**

Est une étape rapide et correspond à un transfert de l'adsorbé de la phase liquide à la surface de l'adsorbant au temps de 30 minutes. Ce phénomène constate pendant quelques minutes de la réaction,

✓ **Deuxième étape :**

C'est une étape plus lente, cette zone correspond à l'établissement d'un état de pseudo-équilibre entre la vitesse d'adsorption et de désorption.

On peut remarquer sur la figure (a), une augmentation de la quantité adsorbée jusqu'à l'obtention de saturation correspondant à un temps de 60 min.

III.3.2 Influence des paramètres physicochimiques sur l'adsorption

III.3.2.1 Effet de la masse initial sur la capacité d'adsorption

Les résultats obtenus pour chaque prélèvement et la variation du rendement d'élimination du polluant et la quantité adsorbé en fonction de la masse des adsorbants sont illustrés dans le tableau 04 (voir annexe) et la figure III.29.

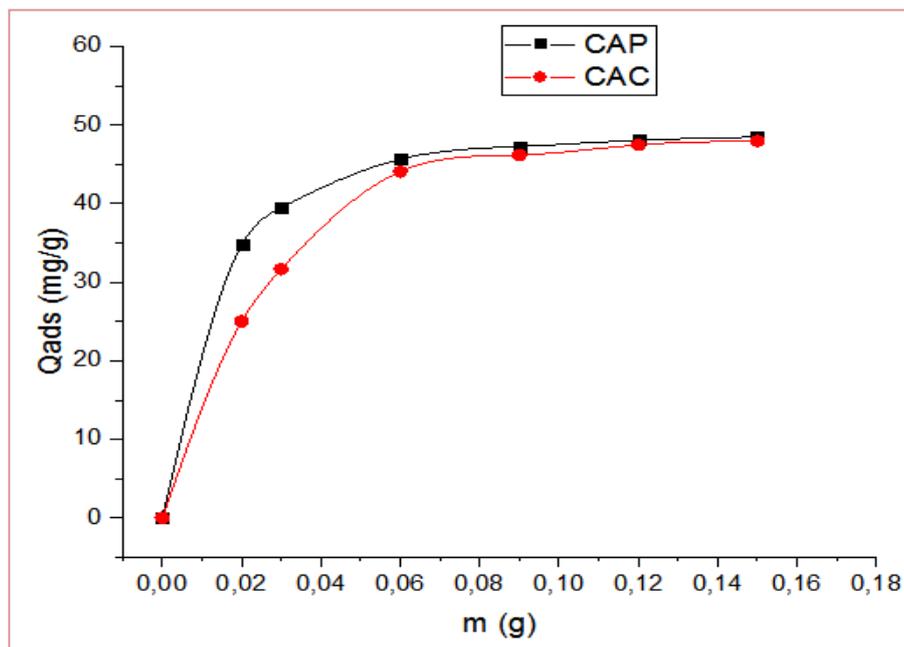


Figure III.29:Quantité adsorbé en fonction de masse,
($C_0=50\text{mg/l}$; $\text{pH}=6.83$; $t=1\text{h}$; $V=50\text{ml}$; $T=25^\circ\text{C}$)

Le maximum d'efficacité est obtenu par le charbon actif CAP qui est de l'ordre de 90.80% et le charbon actif préparé CAC est de 87.80 % pour une masse de 0.15g en termes de rendement (voir la courbe Annexe 2).

Nous constatons qu'en augmentant la dose de charbon actif, quantité d'adsorbée du 4-CP augmente jusqu'au 48.46 et 47.96 mg/g respectivement pour les CAP et CAC.

On peut conclure, que cette augmentation peut être expliquée par une saturation des sites actifs sur la surface d'adsorbant.

III.3.2.2 Effet du pH sur la capacité d'adsorption

D'après la figure III.30 suivante et le tableau 4 (voir annexe), on peut remarquer la variation du pH et la comparer avec le pH du point de charge nulle (pH pzc), on remarque que :

La quantité adsorbée diminue par l'augmentation du pH ; quand la valeur du pH est minimale (acide) **pH = 2** le charbon adsorbe une grande quantité de polluant (52.6mg/g) sur CAC et CAP, et quand le pH est basique **pH =12** la quantité adsorbée diminue jusqu'à 50.9 et 51.4 respectivement pour CAP et CAC.

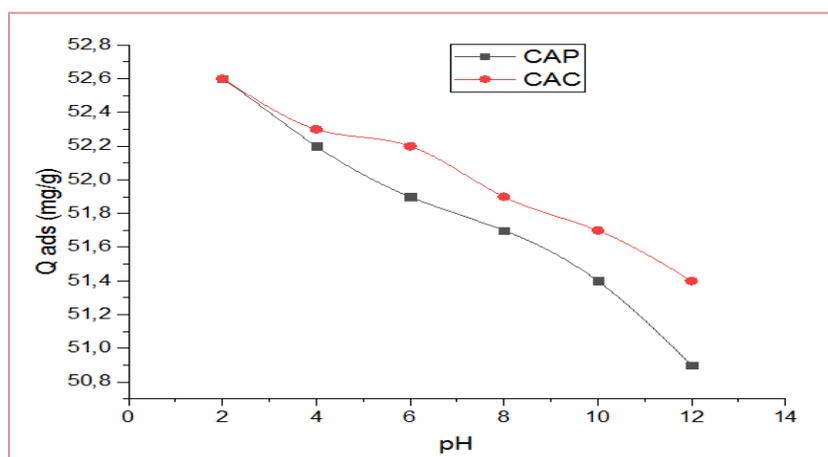


Figure III.30 : Effet du pH pour le CAC et CAP
($C_0=50\text{mg/l}$; $m=0.05$; $t=1\text{h}$; $V=50\text{ml}$; $T=25^\circ\text{C}$)

III.3.2.3 Effet de la concentration initial sur la capacité d'adsorption

Selon les résultats présentés sur la figure III.31 et le tableau 5 (voir annexe), nous pouvons constater que la capacité d'adsorption et le rendement d'élimination du 4-CP par les deux adsorbants CAC et CAP augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de notre polluant.

L'augmentation de la concentration provoque l'élévation de la force d'entraînement du gradient de concentration donc l'augmentation de la diffusion moléculaire du 4-CP en solution dans la surface de l'adsorbant.

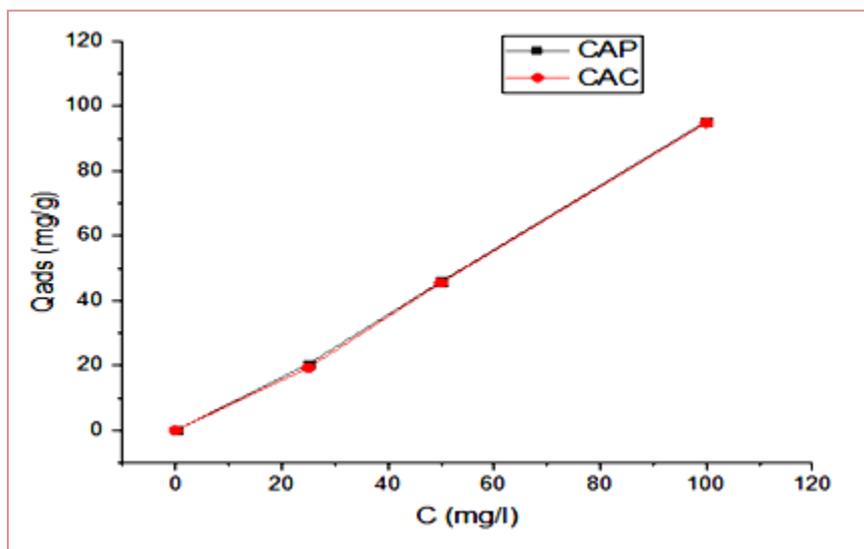


Figure III.31 : Effet de la concentration sur le 4-CP
($m=0.05g$; $pH=6.83$; $t =1h$; $V=50ml$; $T=25^{\circ}C$)

III.4 Modélisation de la cinétique d'adsorption

III.4.1 Type de cinétique d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont souvent exploitées pour la détermination des capacités maximales de fixation des polluants et pour l'identification du type d'adsorption.

Les résultats traités selon les modèles mathématiques de Langmuir, Freundlich et Temkin ont permis de calculer la capacité maximale d'adsorption ainsi que les paramètres d'adsorption.

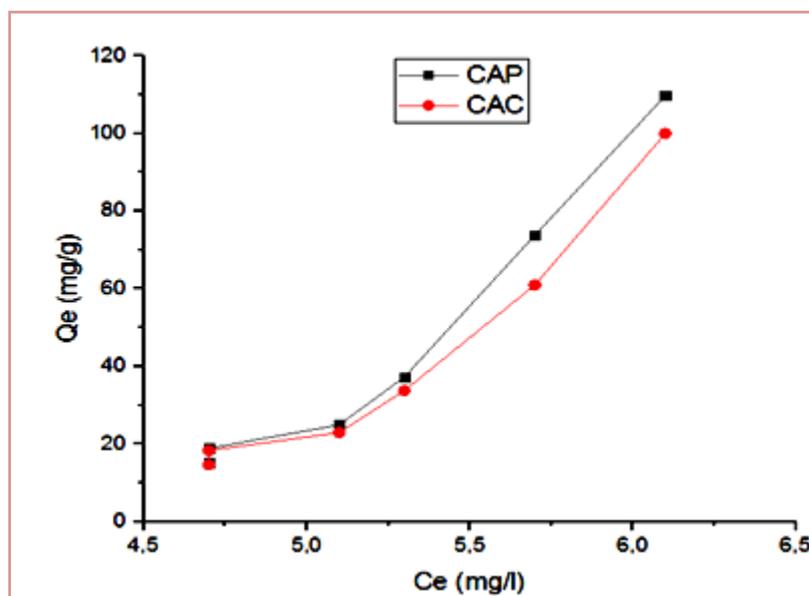


Figure III. 32 : isothermes d'adsorption $Q_e=f(C_e)$ pour CAC et CAP

L'examen des courbes des deux charbons actifs CAC et CAP sur le 4-CP montre que l'allure de ces isothermes est du (Type III, L).

L'allure de la courbe montre une forte augmentation du polluant sur les deux charbons actifs en fonction de la concentration du 4-CP.

III.4.2 Modèle pseudo-premier et deuxième ordre

Les données cinétiques expérimentales d'adsorption ont été analysées en utilisant le modèle pseudo-premier ordre et deuxième ordre décrit par les équations (Chapitre 1).

III.4.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo - premier ordre

Le modèle cinétique du pseudo-premier ordre et pseudo-deuxième ordre pour l'adsorption du 4-CP sont donné dans les figures(III.33) (III.34) (III.35) (III.36); et le tableau III.5représente les paramètres et les coefficients de corrélation de chaque ordre.

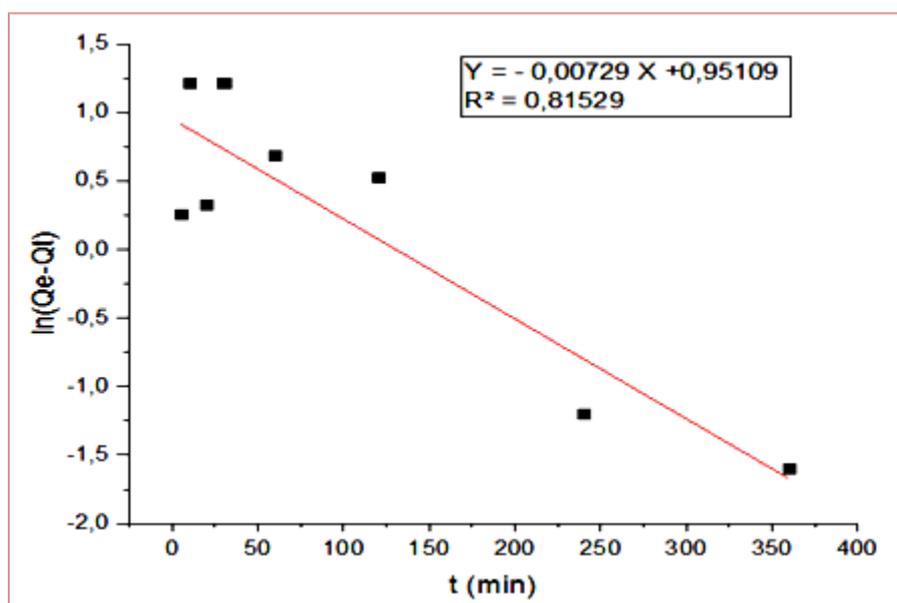


Figure III.33 : Cinétiques de pseudo premier ordre (CAC)

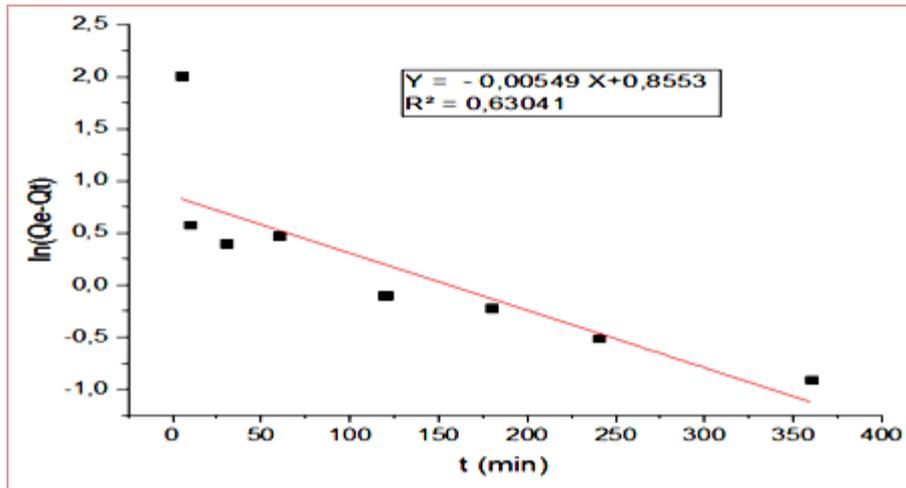


Figure III.34 : Cinétiques de pseudo premier ordre (CAP)

III.4.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo - second ordre

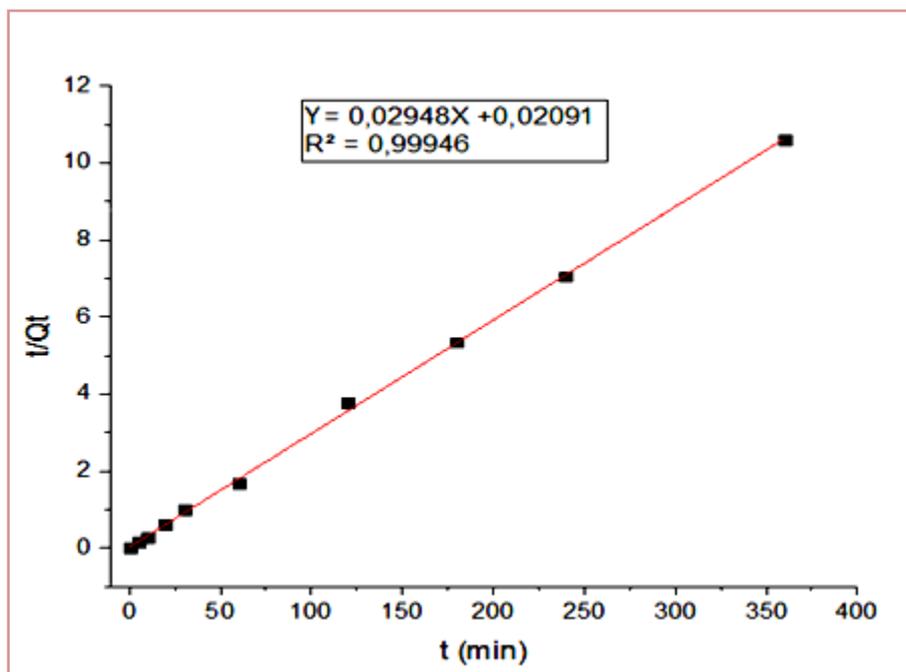


Figure III.35 : Cinétiques de pseudo second ordre (CAC)

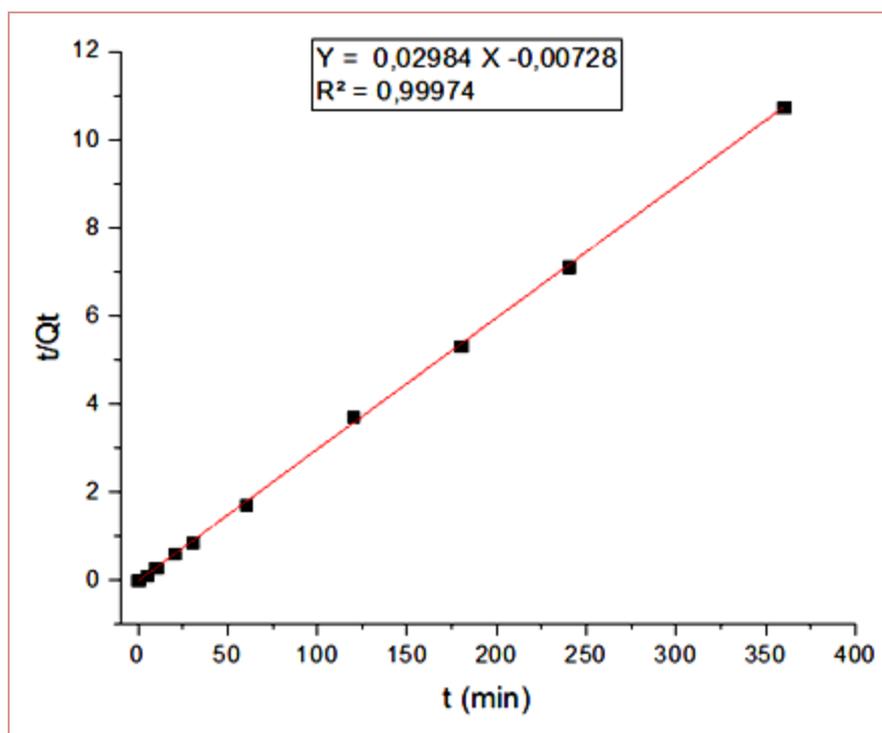


Figure III.36 : Cinétiques de pseudo second ordre (CAP)

Tableau III.10: Les constantes et les coefficients de corrélations de premier et second ordre pour le charbon actif commercial CAC et préparée CAP

concentration (mg/l)	Charbon Actif	Pseudo d'ordre 1			Pseudo d'ordre 2		
		Qe (mg/g)	K ₁ (L.min ⁻¹)	R ²	Qe (mg/g)	K ₂ (L.min ⁻¹)	R ²
50	CAP	2.35	0.00549	0.63041	33.51	0.00104	0.99974
	CAC	2.58	0.00729	0.81529	33.92	0.02091	0.99946

Nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo - second ordre « 2 » avec un coefficient de corrélation qui égale à 0.999 pour une concentration de 50 mg/L.

De ce fait, ce modèle décrit mieux nos résultats expérimentaux pour l'étude d'adsorption du 4-CP par le charbon actif.

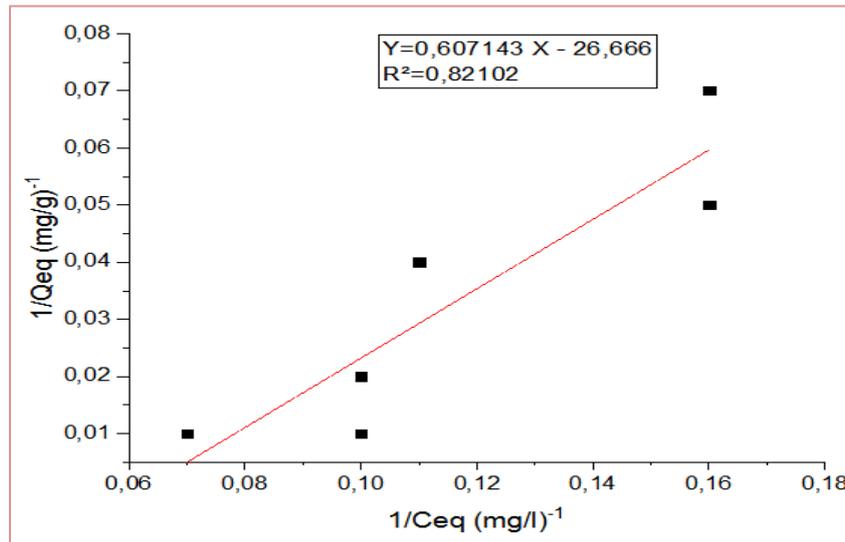
III.5 Modélisation des isothermes

La modélisation des isothermes d'adsorption a été réalisée en appliquant le modèle de

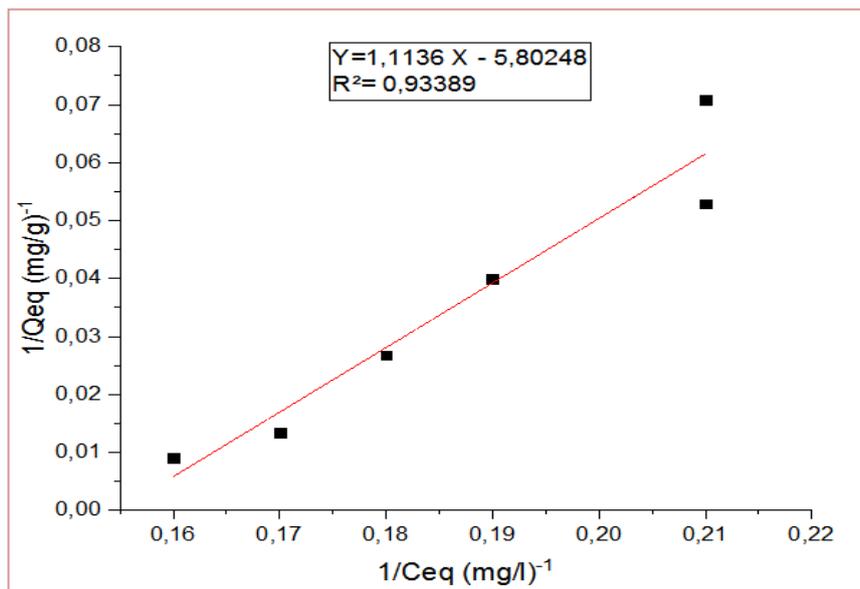
Freundlich, de Langmuir et celui de Temkin.

✓ **Modèle de Langmuir**

En portant $\frac{1}{Q_e}$ en fonction de $\frac{1}{c_e}$ on obtient une droite de pente $\frac{1}{K \cdot Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m}$, cela permet la détermination des deux paramètres d'équilibre de l'équation Q_m et K .



(a)

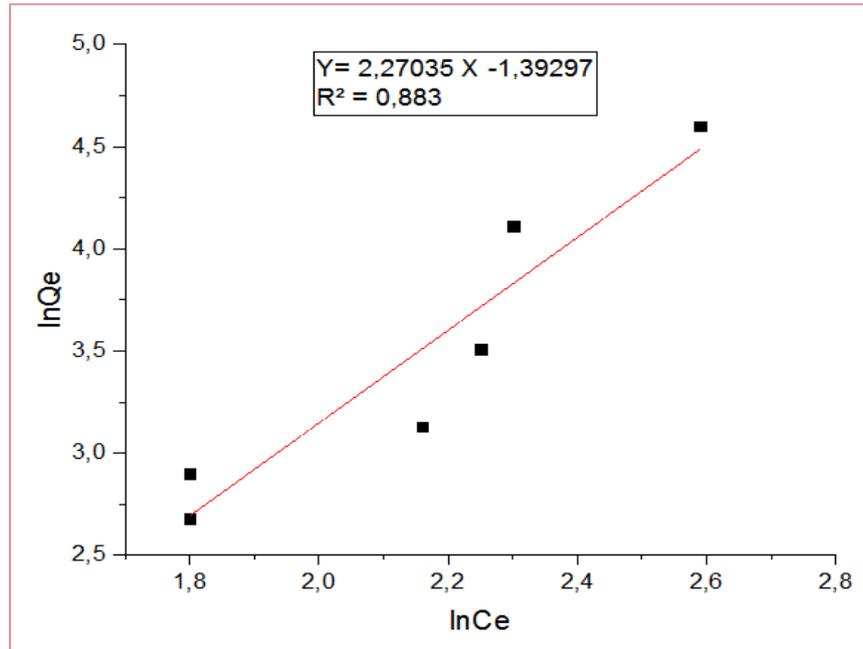


(b)

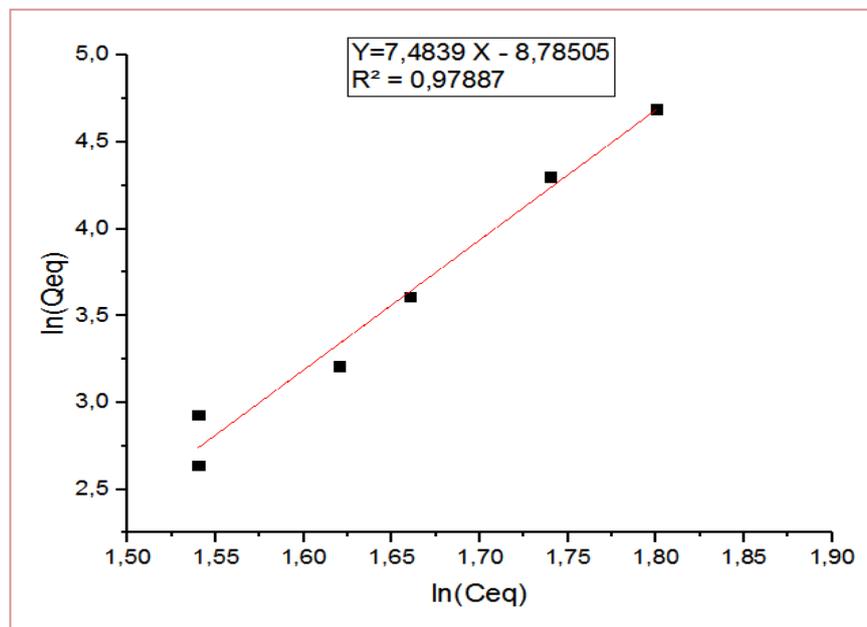
Figure III.37 : Modélisation non-linéaire par le modèle de Langmuir, (a) : CAC et (b) CAP.

✓ **Modèle de Freundlich**

En traçant $\ln Q$ en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_f$; La figure suivante représente la modélisation non-linéaire par le modèle de Freundlich.



(a)

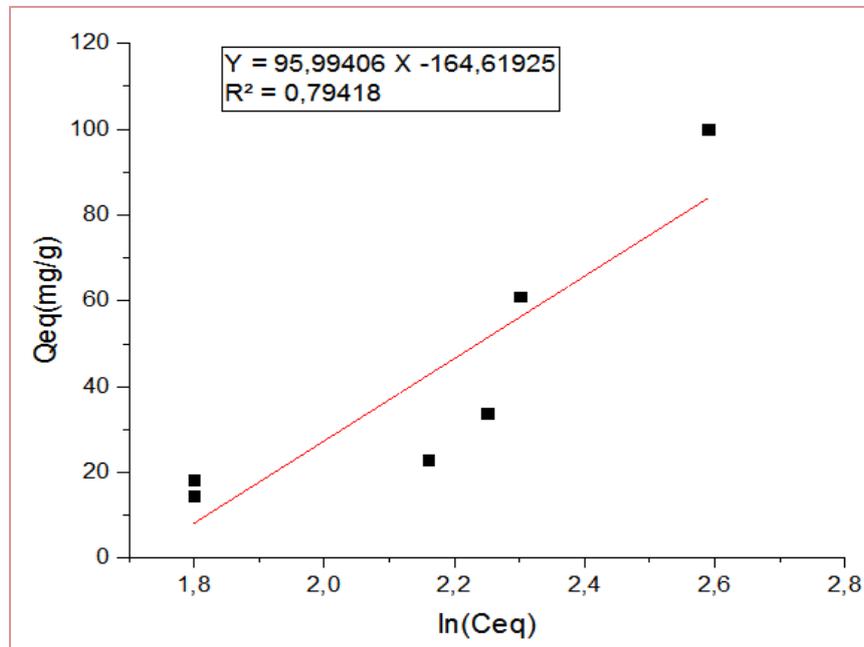


(b)

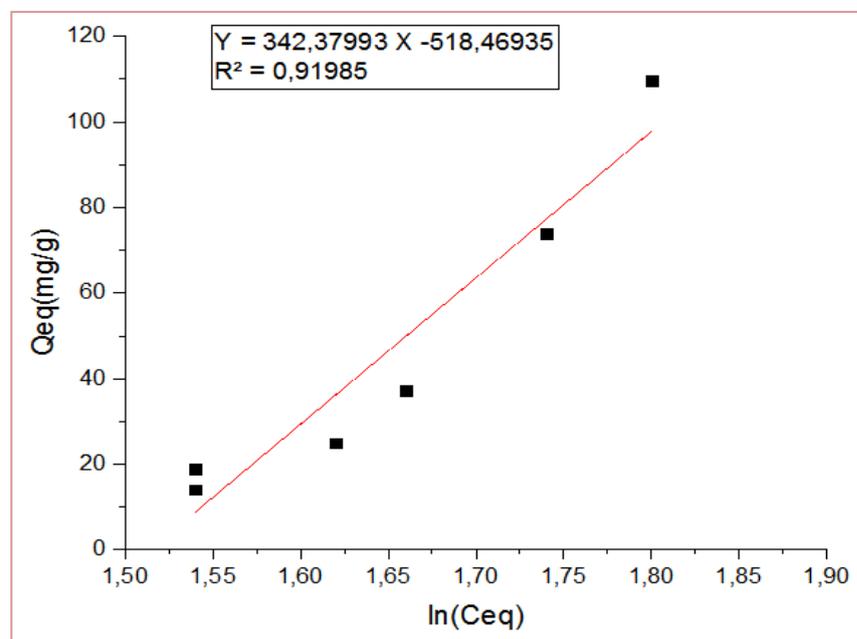
Figure III.38 : Modélisation non-linéaire par le modèle de Freundlich, (a) : CAC et (b) CAP

✓ Modèle de Temkin

Le Q_e sera tracer en fonction de $\ln C_e$, on obtient une droite de pente $\frac{RT}{b}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{RT}{b} \ln A$; La figure suivante représente la modélisation non-linéaire par le modèle de Temkin.



(a)



(b)

Figure III.39 : Modélisation non-linéaire par le modèle de Temkin, (a) : CAC et (b) CAP

Le tableau III.11 suivant représente les valeurs des paramètres de chaque modèle examiné :

Tableau III.11 : paramètre des trois modèles appliqué sur nos charbons

Charbon	Freundlich			Langmuir			Temkin		
	Kf	N	R ²	Q max (mg/g)	Kl (l/mg)	R ²	$\frac{RT}{b}$	K _T	R ²
CAC	0.248	0.440	0.88	-0.037	-16.190	0.82	95.99	0.179	0.79
CAP	1	0.133	0.98	-0.172	-6.461	0.93	342.37	0.219	0.92

Pour déterminer le mode d'adsorption du 4-CP, nous avons comparé les coefficients de corrélation des droites obtenues à partir des équations non-linéaires correspondantes.

Le coefficient le plus proche de 1 indique que la droite passe par un plus grand nombre de points expérimentaux et par conséquent l'adsorption est supposée convenir au modèle étudié.

Donc l'isotherme de Freundlich semble être le plus adaptée à la modélisation du phénomène d'adsorption (multimoléculaire) du para-chlorophénol par le charbon actif. La différence des résultats obtenus pourrait s'expliquer par les restrictions liées aux hypothèses d'application de chacun de ces modèles, car, d'après Porquet [85], l'adsorption avec le modèle de Langmuir ne permet pas la superposition de molécules sur les sites déjà occupés et cette adsorption est mono-moléculaire ; M.Nko'o Abuiboto et al.[86], ont trouvé le coefficient de corrélation du modèle de Freundlich très proche a 1 donc nos résultats sont identiques.

CONCLUSION GENERALE

L'objectif de cette étude est la préparation d'un adsorbant (charbon actif) à partir de noyaux de datte afin d'obtenir un produit applicable dans le traitement des eaux et notamment pour la dépollution des effluents (élimination du 4-chlorophénol). L'agent activant utilisé est l'acide phosphorique (H_3PO_4).

Le charbon actif préparé (CAP) obtenue à des caractéristiques physico-chimiques tel que:

- Taux d'humidité (1.44%),
- Mesure de densité (0.026kg/cm^3),
- L'indice d'iode (1453.34mg/g),
- Le rendement (69%),
- Porosité (98%),
- $pH_{pzc} = 5.5$.

L'étude d'essais pour la rétention du 4-Chlorophénol sur le charbon actif préparé a mené à un ensemble de résultats :

- Les cinétiques d'adsorption présentent deux étapes distinctes, la première étape est rapide tandis que la deuxième est stable. Et le temps de contact nécessaire pour obtenir un pseudo équilibre est environ une 1h.
- L'étude sur le charbon activé, montre que l'adsorption du 4-Chlorophénol est favorisée dans le milieu neutre.
- L'isotherme des charbons actifs préparé et commerciale sont de type L, avec des capacités d'adsorption maximale 40.6 et 37.1 mg/g pour les CAP et CAC respectivement.
- L'isotherme d'adsorption du polluant 4-CP sur notre adsorbant est bien décrite par le modèle de Freundlich.

ANNEXES

A. Les tableaux :

Tableau 01 : Cinétique d'adsorption de 4-CP.

	CAP	CAC
0	0	0
5	40,6	32
10	35,9	37,1
20	33,1	32,3
30	34,6	33,3
60	34,7	35,7
120	34,5	35
180	33,9	33,7
240	33,7	34
360	33,5	33,9

Tableau 02 : Effet de la concentration du charbon actif.

Concentration	CAP	CAC
0	0	0
25	20,5	19,3
50	45,9	45,5
100	95,3	94,8

Tableau 03 : Effet de PH du charbon actif.

PH	CAP	CAC
2	52,6	52,6
4	51,9	52,3
6	52,2	51,9
8	52	52,2
10	51,6	52,1
12	50,9	51,4

Tableau 04 : Rendement de cinétique.

t (min)	CAP	CAC
0	0	0
5	81,2	64
10	76,4	74,2
20	66,2	64,6
30	69,2	66,6
60	69,8	71,4
120	69	70
180	67,8	67,4
240	67,4	68
360	67	67,8

Tableau 05 : Rendement de concentration.

Concentration	CAP	CAC
0	0	0
25	82	77,2
50	91,8	91
100	95,3	94,8

Tableau 06 : Rendement de la masse.

Masse	CAP	CAC
0	0	0
0.02	80	73,2
0.03	86,1	80
0.06	89,9	84,9
0.09	90,2	86,3
0.12	90,6	87,8
0.15	90,8	87,8

B . Les figures

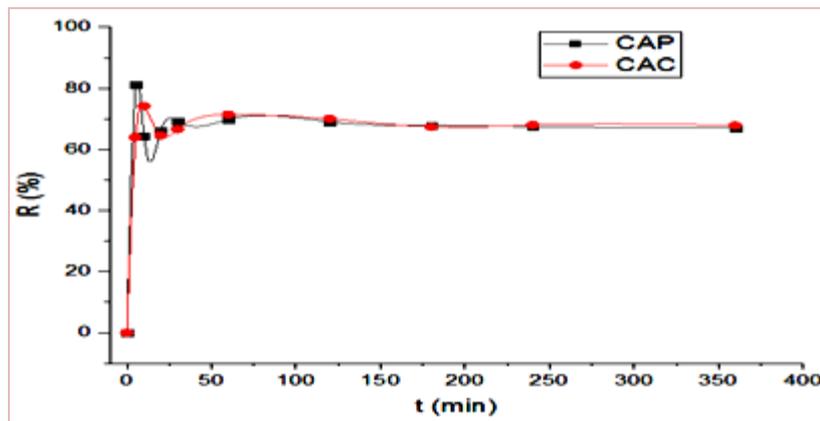


Figure 01 : Courbe de rendement de cinétique .

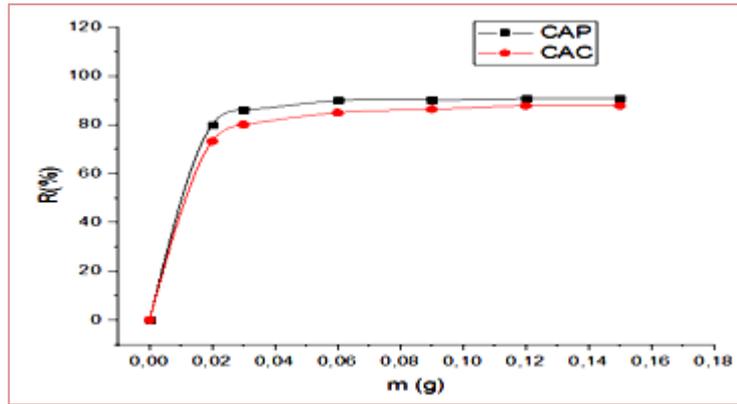


Figure 02 :courbe de rendement de la masse.

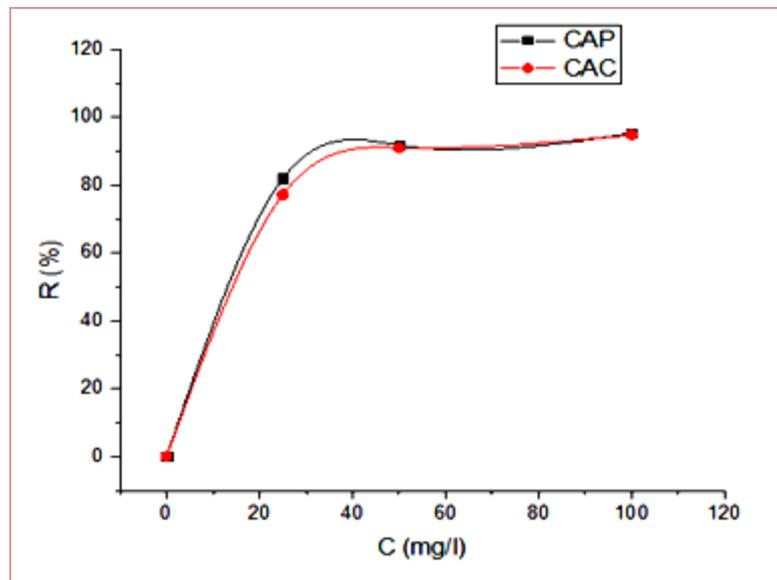


Figure 03 :Courbe de rendement de la conentracion.

Références bibliographiques

- [1] B. Boukhari et al. Fabrication et application du charbon actif (carbone activé) à partir des noyaux de dattes, Université-Biskra, (2015).
- [2] N. Douara et al. Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, thèse de doctorat, Université-Mostaganem, (2015).
- [3] M. Khali et al. Effet de l'incorporation de noyaux de dattes sur les caractéristiques technologiques et fonctionnelles de la farine de blé tendre. Revue « nature & technologie ». B- sciences agronomiques et biologiques, n°12, (2013).
- [4] Z. Boussena et al. Extraction et composition chimique d'huile de noyaux de dattes algériennes, thèse de doctorat. Université-blida1, (2016)100-106.
- [5] M. Gorman et al. Structure and biochemistry of endosperm breakdown in date palm (*Phoenix dactylifera* L.) seeds, *protoplasma*, Vol.126, no 3, (1985)159-167.
- [6] Y. Tzebagou et al. L'étude phytochimique qualitative des extraits des noyaux de quelques variétés de datte locales (sebseb).université -ghardaya (2020).
- [7] L. Baffi. Contribution et al. L'étude phytochimique et l'activité antioxydant des noyaux des dattes "Phoenix dactylifera L." variétés « Ghars ; DegletNour ; Mech-Degla. Université – el oued (2020).
- [8] F. Bendjerad et al. Production de biogaz à partir des tourteaux des noyaux des dattes dans la région d'adrar(2020).
- [9] D. Benraya. La valorisation des co-produits végétaux « Noyaux de dattes » dans le domaine de préservation de l'environnement. Université mohamed boudiaf-m'Sila. (2019).
- [10] Y. Boudebza et al. Valorisation des noyaux de datte dans la fabrication d'un café décaféiné. Université Guelma.dz (2018).
- [11] H. Kemassi. Caractérisation des déchets ligno-cellulosiques des industries agro-alimentaires de dattes de la région de ouargla (sahara septentrional est algérien). *livestock research for rural development*. vol.32, (2020).
- [12] M. Meraghni. Effet des extraits des différents noyaux de dattes « Phoenix dactylifera L » sur les hormones sous l'effet de xylène chez les rattes *Wister albinos*.Univ-eloued, (2019).
- [13] El. Benmahdi, Valorisation de noyaux de dattes par production de bioénergie dans la région d'adrar. Université d'adrar (2019).

- [14] C. Chenouf, Extraction et caractérisation physico-chimique de l'huile des noyaux de dattes (Ghars, Deglat-Nour, Meche-Degla). Université mohamed el bachir el ibrahimi-B.B.A.(2019).
- [15] I. Belmir et al. Valorisation d'un déchet organique, le cas de noyaux de datte, dans le traitement des eaux ; Université ahmed draria-adrar(2020).
- [16] B. Boukhari et al. Fabrication et application du charbon actif (carbone activé) à partir des noyaux des dattes, Université mohamed khider – biskra, (2015).
- [17] C. Sakher et al. Préparation d'une nouvelle Phase adsorbante et étude comparative, Université de Tébessa, (2016).
- [18] E. Dounia et al. Préparation de charbon actif à partir de la biomasse et application comme support à l'argent et la dépollution bactérienne, (2019).
- [19] O. ASMA et al. Evaluation du traitement des rejets de charbon actif, Université de ghardaïa, 2020.
- [20] R. Guillosoou et al. Elimination des micropolluants organiques dans les eaux résiduaires urbaines par adsorption sur charbon actif : compréhension des processus et implications opérationnelles, thèse, université paris, 2019.
- [21] S. Mohammed Abdel basset et al. modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale soutenue le 3 décembre, doctorat, université de neuchâtel, 2002.
- [22] M. Carmen et al. Procédé ad-ox d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), doctorat, école doctorale : transferts, dynamique des fluides, énergétique et procédés 2007.
- [23] T. Laid et al. Caractérisation de charbons actifs fonctionnalisés et étude de leurs applications en élimination de polluant, synthèse; université de m'sila, 2022.
- [24] S. Madrau et al. Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption module en pression, thèse, 1999.
- [25] G. Khawla et al. Etude de la fabrication, caractérisation et test biologique des carbones activés antiseptiques à base de biomasse, journal, 2020.
- [26] S. KABDI, Préparation et caractérisation de charbon actif à partir de roseaux par activation physique, université de ouargla - KasdiMerbah, (2021).
- [27] Z. Slimani, Etude d'effet des paramètres physico-chimique sur fabrication du charbon actif à partir des coquilles des noix, doctorat, Université Biskra, 2020.
- [28] T. Boukheris et al. Comparaison entre charbon actif et biocharbon (étude théorique), université de jijel, 2020.

- [29] L. Andrianaivo et al. Production de charbon actif à partir de l'endocarpe de coco nucifera, cas de la cote-est de madagascar, journal, 2021.
- [30] R. Sahmarani et al. Valorisation des déchets agroalimentaires (noyaux des dattes-phoenix dactylifera) pour l'élimination des pesticides organochlorés des eaux contaminées, thèse, université libanaise (lille), 2019.
- [31] A. Akinpelu et al. Études d'adsorption de composés organiques volatils (naphtalène) à partir d'effluents aqueux : processus d'activation chimique utilisant l'acide de lewis faible, la cinétique d'équilibre et la modélisation isotherme, journal, 2020.
- [32] C. Carvalho et al. Études cinétique d'équilibre et thermodynamique sur l'adsorption de la ciprofloxacine par le charbon actif produit à partir de jerivá (syagrus romanzoffiana), journal, 2020.
- [33] T. Zhang et al, Régénération du 4-chlorophénol à partir de charbon actif en poudre usé par ultrasons, journal, 2019.
- [34] A. Ouakouak et al. Elimination de la caféine par adsorption sur charbon actif en poudre, journal, université de Biskra, 2013.
- [35] L. Alaerts et al. Selective adsorption and separation of ortho-substituted alkyl aromatics with the microporous aluminum terephthalate MIL-53. *J. AM. Chem. Soc.*, 2008.130 (43):P.14170-14178.
- [36] M. Maes et al. Selective removal of n-heterocycli aromatic contaminants from fuels by lewis acidic metal –organic framework. *angewandte chemie*, 2011.123 (18):P.4296-4300.
- [37] H. Drese et al. Adsorbent materials for carbon dioxide capture from large anthropogenic point sources, *chemsuschem*, 2009.2(9): P.796-854.
- [38] S. Keskin et al. metal-organic framework materials play a useful role in large-scale carbon dioxide separations, *chemsuschem*; 2010.3 (8):P.879-891.
- [39] F. Meunier et al. Adsorption: procédés et applications *Techniques de l'ingénieur Technologies de l'eau* ; 2005.2 (J2731).
- [40] M. Latroch et al. Hydrogen storage in the giant-pore metal-organic frameworks mil-100 and mil -101. *Angewandte chemie*; 2006.118 (45): P 8407-8411.
- [41] L. Yetal et al. Assembly of metal-organic framewoek (MOFS) based on indium-trimer building blocks: A porous mof with so topology and high storage *angewandte chemie international edition*, 2007, 46 (18): P.3278-32-83.
- [42] R. Perrion et al. *Chimie industrielle Massoned .Vol.2.1995, Parris.*

- [43] TH. Wallace et al. Biological treatment of synthetic dye water and an industrial textile wastewater containing azo dye compounds, in environmental engineering, faculty of virginia polytechnic institute virginia (2001).
- [44] D. Dumitriu et al. Photocatalytic degradation of phenol by TiO₂ thin films prepared by sputtering. Applied catalysis B: Environmental, 200.25 (2-3):p.83-92.
- [45] Weber, W.J. Evolution of a technology. J.Environ.Eng. 110,899-917.[http://doi.org/10.1061\(ASCE\) 0733-9372 5110:5](http://doi.org/10.1061(ASCE) 0733-9372 5110:5) (899), (1984).
- [46] Merle, T et al. Couplage des procédés d'adsorption et d'ozonation pour l'élimination de molécules bio-récalcitrantes, (2009).
- [47] B.H. Hameed. Removal of cationic dye from aqueous solution using jackfruit peel as non-conventional low-cost adsorbent; Journal of hazardous materials.162, 344-350, (2009).
- [48] M. Ozcar et al. Adsorption of reactive dye on calcined alunite from aqueous solution.J.Hazard.98211-224, (2003).
- [49] HO.YS. McKay et al. Kinetic model for lead (II) sorption onto peat,adsscitechnol; 943-55, 1999.
- [50] F. çeçen,ö.Aktas et al. Activated carbon for water and wastewater treatment: Integration of adsorption and biological treatment .John Wiley & Sons, (2011).
- [51] A. Ramesh, et al. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, Colloid and interface science, 291 (2).205.588-592.
- [52] A. Abid et al. Etude de l'efficacité d'un charbon actif à base de noix de dattes sur adsorption des métaux (calcium), université d'Ouargla, (2011).
- [53] S.J.Gregg et al. Adsorption. Surface area and porosity academic .New York,curhon ,NO1). Vol 25,59-6X, 1984.
- [54] N. Yahiaoui et al. Étude de l'adsorption des composés phénoliques des margines d'olive sur carbonate de calcium, hydroxyapatite et charbon actif, Université de Tizi Ouzou, (2012).
- [55] D.cornet et al. Techniques de l'ingénieur. Génie des procédés in 1J1250, 1J1250.1992.
- [56] Brunauer, S,et al. On a theory of the van waals adsorption of gases. Journal of the american chemical society, 1940.62 (7):p.1723-1732.
- [57] F.Rouquerol et al .Adsorption by powders and porous solids, academic press, london, 1999.
- [58] I.Langmuir. The constitution and fundamental properties of solids and liquids, journal of the American chemical society, 38, 2221-2295), 1916.

- [59] I. Langmuir. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. Journal of the American Chemical Society, 40, 1361-1403, 1918.
- [60] H.M.F. Freundlich. Over the adsorption in solution. Journal of physical chemistry, 57, 385-470, 1906.
- [61] H.M.F. Freundlich. Colloid and capillary chemistry. Methuen, London, UK, 1926.
- [62] Vlad t. Popa and James a. Schwarz. Two-step sequences with extended temkin non uniform re activity--rate-determining step revisited. Chemical engineering science, 1996 vol. 51, no. 14, pp. 3657-3664.
- [63] A. Diallo et al. Traitement des eaux usées par adsorption sur charbon actif en grain (CAG) préparé à partir des coques d'arachides, afric science, (2020), Vol(16), N°2, pp101-109.
- [64] K. Benrachedi et al. Etude l'adsorption d'un colorant cationique en milieu aqueux sur le charbon actif issu de la ferula communis, Journal of environmental science et technology 7(2), Algerien (2021).
- [65] H. Nasri et al. Adsorption d'un colorant (Bleu de méthylène) par biosorbants, université Ahmed Draria-Adrar, 2020.
- [66] T. Yahiaoui et al. Contribution à l'étude de l'élimination des colorants textiles par adsorption sur des matériaux naturels traités, Université Sétif, 2018.
- [67] F. Mekhalef Benhafsia et al. Etude comparative de l'adsorption du colorant victoria bleu basique à partir de solutions aqueuses sur du carton usagé et de la sciure de bois; Journal, université djillaliliabes de sidi bel abbès, BP 89, 22000 Algérie, 2018.
- [68] S. hadi et al, Adsorption du 4-chlorophénol par du charbon actif magnétisé à partir de cosses de grenade utilisant une activation chimique à deux étapes, article, 2020.
- [69] A. Boukhenfir, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption du colorant vert brillant sur une argile locale, université oum el bouaghi, 2020.
- [70] N. Douara, Adsorption de composés phénoliques par un déchet traité chimiquement, thèse, université abdelhamid ibn badis de mostaganem, 2015.
- [71] I. Chouika et al, L'élimination De 2, 4,6-Trichlorophénol Par Adsorption Sur Charbon Actif (Noyau De Datte) : Etude Comparative Avec Le Charbon Commercial, Master, 2020.
- [72] C. Nassima, Epuration Des Eaux Usées: L'élimination Des Micropolluants Dans Les Eaux Usées Par Un Matériau Argileux, Université Souk-Ahras, 2013
- [73] H. Benbachir, élimination de quelques chlorophenols par des procédés d'oxydation avancée, thèse, université abou-bekr belkaid – tlemcen, 2018.

- [74] Z. Duan et al, Fe Magnétique $_{3}O_{4}$ /charbon actif pour l'adsorption combinée et l'oxydation de fenton du 4-chlorophénol, journal, 2020.
- [75] H. Zhou et al, Nanotige A-Mno $_{2}$ supportée par biochar magnétique pour l'adsorption amélioration de la dégradation du 4-chlorophénol via l'activation du peroxydisulfate, journal, 2020.
- [76] S. Hadi et al, Adsorption Du 4-Chlorophénol Par Du Charbon Actif Magnétisé A Partir De Cosses De Grenade Utilisant Une Activation Chimique A Deux Etapes, journal, 2021.
- [77] X. Dan et al, Dégradation Oxydative Du *P*- Chlorophénol Par Le Ferrate(Vi) : Cinétique, Intermédiaires Et Voies, journal, 2021.
- [78] I. Tchakala et al, Etude d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol sur deux charbons actifs préparés à partir des tourteaux de karité (ca-k) et des graines de coton (CA-C) : étude cinétique, journal, 2019.
- [79] X. Long et al, Élimination du para- chlorophénol (4-CP) par un biofilm revêtu de palladium : couplage déchloration catalytique et minéralisation microbienne par dénitrification, journal, 2021.
- [80] T. Zhang et al, Régénération Du 4-Chlorophénol A Partir De Charbon Actif En Poudre Usé Par Ultrasons, journal, 2019.
- [81] T. Shen et al, adsorption du 4-chlorophénol par le biochar de paille de blé et sa régénération avec du persulfate sous irradiation micro-ondes, journal, 2021.
- [82] Z. Yang et al, Nouveau système de type fenton (mg/fe-o $_{2}$) pour la dégradation du 4-chlorophénol, journal, 2019.
- [83] C. Sakher, Préparation d'une nouvelle phase adsorbante et étude comparative, journal, université de tébessa, 2016.
- [84] K. Boutareg et al, Préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet synthétique (pneu) et application dans l'adsorption d'un phénol, journal, 2017.
- [85] J. W. Jeffry, Method in X-R Cristallography et radiographie, journal, 2000.
- [86] C. Porquet. Elaboration des charbons actifs magnétisables, thèse de doctorat, université de technologie de compiègne, France, 24p, (1999).
- [87] M. Nko'o Abuiboto et al, Évaluation des propriétés de charbons actifs de résidus de Moabi (*Baillonella toxisperma* Pierre) par adsorption d'iode en solution aqueux, journal, 2016.