

N° : 04 / 2008-M / G.P

République Algérienne Démocratique et Populaire
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCÉDES



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En Génie des Procédés
Spécialité : Energétique des Procédés

Par : M^{me} Kenza AKHRIB

THEME :

Elaboration et caractérisation d'un charbon actif à base de noyaux de datte. Application à l'extraction du 2-chlorophénol en solutions aqueuses

Soutenu le 13/ 04/ 2008, devant le jury composé de :

Melle	A. BENMAILI	Professeur (USTHB)	Président
Mme	Z. BENDJAMA	Professeur (USTHB)	Directeur de thèse
Mr	A. AIDER	Professeur (USTHB)	Examineur
Mme	F. KAOUAH	Maître de Conférences (USTHB)	Examineur
Mr	T. BERRAMA	Chargé de Cours (USTHB)	Invité

Remerciements

Ce travail a été réalisé au laboratoire de Génie des Procédés et Environnement, sous la direction de Madame *Z. BENDJAMA* Professeur à l'USTHB. Qu'elle trouve ici l'expression de ma profonde reconnaissance et mes sincères remerciements, pour m'avoir accueillie dans son laboratoire sans oublier les conseils et les encouragements qu'elle n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Je suis très honorée que le Professeur *A. BENSMAILI*, (USTHB), ait accepté de présider ce jury.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur *A. AIDER*, Professeur à l'USTHB et Madame *F. KAOUAH*, Maître de conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

J'adresse mes vifs remerciements à Monsieur *M. LADJAMAA*, *A. BRITAH*, *A. CHARA*, *F. AIT IHADDADENE* et *N. CHIRIFI* pour la réalisation des analyses.

J'adresse mes remerciements à Monsieur *T. BERAMA* pour ses conseils et à toute l'équipe du laboratoire de Génie des Procédés et Environnement.

Enfin, je ne saurais terminer, sans oublier de remercier mes amies surtout *Nassima* et toute Personne qui m'a aidée et encouragée tout le long de ce travail.

Dédicaces

A ma très chère mère MENANA.

A mes très chers parents.

*A mes très chers frères et sœurs : FAYÇAL, AMINE, ZINE EDDINE,
LAMIA, HASSIBA, IKRAM.*

A mon cher mari ABDELHADI, pour son soutien et sa confiance.

A ma fille NOURHANE.

KENZA

SOMMAIRE

LISTE DES FIGURES	
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS	
LISTES DES TABLEAUX	
INTRODUCTION GENERALE	1
CHAPITRE I : REVUE BIBLIOGRAPHIQUE	
I.1 CHLOROPHENOLS ET ENVIRONNEMENT	3
I.2 GENERALITES SUR L'ADSORPTION	4
I.2.1 Mécanisme d'adsorption	4
I.2.2 Types d'adsorption	5
I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption	6
I.2.4 Isothermes d'adsorption	6
I.2.5 Cinétique d'adsorption	9
I.2.5.1 Transfert de matière interne	9
I.2.5.2 Réaction d'adsorption	10
I.3 GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF	11
I.4 GENERALITE SUR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES MATERIELS ET METHODES	14
I.5 TRAVAUX ANTERIEURS	16
CHAPITRE II : ELABORATION ET CARACTIRASATION D'UN CAHRBON ACTIVE PAR VOIE CHIMIQUE	
II.1 INTRODUCTION	19
II.2 ELABORATION D'UN CHARBON ACTIVE PAR VOIE CHIMIQUE	19
II.2.1 Matériels et méthodes	19
II.2.2 Optimisation du traitement chimique	21
II.2.3 Optimisation de la carbonisation	24
II.3 CARACTERISATION DU CHARBON ACTIVE OPTIMALEMENT	25
II.3.1 Analyse élémentaire	25
II.3.2 Analyse physico-chimique	26
II.3.3 Analyse structurale	26

**CHAPITRE III : ÉTUDE DE L'ADSORPTION DU 2-CHLOROPHENOL PAR LE
CHARBON ACTIVE DE MANIERE OPTIMALE**

III.1 INTRODUCTION	34
III.2 MATERIELS ET METHODES	34
III.3 ETUDE PARAMETRIQUE PAR LA METHODES DES PLANS D'EXPERIENCES	34
III.3.1 Technique d'expérimentation	35
III.3.2 Planification et résultats des essais d'adsorption	36
III.3.3 Traitement et exploitation des résultats	37
III.4 ETUDE DE L'ADSORPTION DU 2-CHLOROPHENOL	49
III.4.1 Équilibre Isotherme d'adsorption	49
III.4.2 Grandeurs thermodynamiques d'adsorption	52
III.4.3 Cinétique d'adsorption	53
III.4.3.1 Présentation des résultats	53
III.4.3.2 Exploitation des résultats	59
III.5 MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU 2- CHLOROPHENOL	78
CONCLUSION GENERALE	84
REFERENCES BIBLIOGRAPHYQUE	84
ANNEXES	

LISTE DES FIGURES

- Figure I.1 : Mécanisme d'adsorption
- Figure I.2 : Classification par B.E.T des isothermes d'adsorption
- Figure I.3 : Réseau cristallin du graphite
- Figure I.4 : Présentation schématique des macropores et des micropores d'un charbon actif
- Figure II.1 : Dispositif expérimental d'activation chimique
- Figure II.2 : Schéma du four électrique
- Figure II.3 : Évolution de la quantité de 2-Chlorophénol adsorbé en fonction de la concentration de H_3PO_4
- Figure II.4 : Évolution de la quantité de 2-Chlorophénol adsorbé en fonction du temps d'imprégnation
- Figure II.5 : Effet de la température de carbonisation
- Figure II.6 : Effet de la durée de carbonisation
- Figure II.7 : Diffractogramme du charbon CAO
- Figure II.8 : Diffractogramme du charbon CNT
- Figure II.9 : Spectre d'absorption infrarouge du charbon activé
- Figure II.10 : Spectre d'absorption infrarouge du charbon non activé
- Figure II.11 : Visualisation des pores du charbon non traité (CNT)
- Figure II.12 : Visualisation des pores du charbon traité (CAO)
- Figure III.1 : Effets des facteurs principaux et interactions
- Figure III.2 : Facteurs et interactions significatifs
- Figure III.3 : Variation du rendement en fonction de $C_0(x_1)$ et $V_{ag}(x_3)$
- Figure III.4 : Courbe iso-rendement. Evolution de la vitesse d'agitation en fonction de la concentration initiale du 2-chlorophénol
- Figure III.5 : Variation du rendement en fonction de $C_0(x_1)$ et $C_{ad}(x_2)$
- Figure III.6 : Courbes iso rendement. Évolution de la concentration du charbon en fonction de la teneur initiale en 2-chlorophénol
- Figure III.7 : Variation du rendement en fonction de $C_0(x_1)$ et $C_{ad}(x_2)$
- Figure III.8 : Courbes iso rendement. Évolution de la concentration du charbon en fonction de la teneur initial en 2-chlorophenol
- Figure III.9 : Variation du rendement en fonction de $C_0(x_1)$ et $T(x_4)$
- Figure III.10 : Courbes Iso rendement. Évolution de la température en fonction de la concentration initiale en 2-chlorophénol
- Figure III.11 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif.
- Figure III.12 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du 2-chlorophenol par le charbon actif.
- Figure III.13 : Évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$
- Figure III.14 : Évolution de quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de charbon actif.
- Figure III.15 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de 2-chlorophénol.
- Figure III.16 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.
- Figure III.17 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de température.
- Figure III.18 : Évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation.
- Figure III.19 : Évolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de charbon actif.

- Figure III.20 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de pH initial de la solution.
- Figure III.21 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de 2-chlorophénol.
- Figure III.22 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de vitesse d'agitation.
- Figure III.23 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de température.
- Figure III.24 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de concentration de 2-chlorophénol.
- Figure III.25 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de concentration de charbon actif.
- Figure III.26 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de température.
- Figure III.27 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de pH.
- Figure III.28 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes vitesses d'agitation.
- Figure III.29 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la concentration initiale du 2-chlorophénol.
- Figure III.30 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la concentration du charbon actif.
- Figure III.31 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction du pH.
- Figure III.32 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la température.
- Figure III.33 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la vitesse d'agitation.
- Figure III.34 : Courbes modélisées comparées aux points expérimentaux. Evolution des quantités de 2-chlorophénol adsorbées en fonction du temps à différentes concentrations en charbon actif.
- Figure III.35 : Courbes modélisées comparées aux points expérimentaux. Evolution des quantités de 2-chlorophénol adsorbées en fonction du temps à différentes compositions initiales de la charge.
- Figure III.36 : Organigramme du programme réalisé.

Liste des symboles et abréviations

Lettres latines

b	: Constante de Langmuir	$L.mg^{-1}$
b_i	: Effet des paramètres	
C_0	: Concentration initiale de la solution	$mg.L^{-1}$
C_{ad}	: Concentration d'adsorbant	$mg.g^{-1}$
C_e	: Concentration de la solution à l'équilibre	$mg.L^{-1}$
C_t	: Concentration de la solution au temps t	$mg.L^{-1}$
d_p	: Diamètre moyen des particules	m
D	: Coefficient de diffusion intragranulaire	$m^2.s^{-1}$
K	: Constante de Freundlich	
K_0	: Facteur indépendant de la température	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
K_1	: Constante de vitesse d'adsorption 1 ^{ère} ordre	s^{-1}
K_2	: Constante de vitesse d'adsorption 2 ^{ème} ordre	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
K_d	: Constante de vitesse de diffusion intra particulaire	$mg.g^{-1}.min^{-1/2}$
m	: Masse d'adsorbant	g
n	: Constante de Freundlich	
N	: Nombre de variance	
q_e	: Quantité du 2-chlorophenol adsorbé à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
q_m	: Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
q_t	: Quantité du 2-chlorophenol adsorbé à l'instant t	$mg.g^{-1}$
r	: Rayon des particules d'adsorbant	$m, \mu m$
R	: Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
R_L	: Constante adimensionnelle	
T	: Température	$K, ^\circ C$
V_{ag}	: Vitesse d'agitation	$tr.min^{-1}$
x_i	: Valeur réduite	
X	: Valeur réelle	
Y	: Réponse du phénomène étudié	

Lettres grecques

ρ	: Masse volumique apparente	g.cm^{-3}
λ	: Longueur d'onde	nm
η_{exp}	: Rendement expérimentale	
$\eta_{\text{thé}}$: Rendement théorique	
σ_E	: Écart type moyen	

Abréviations

ΔH^0	: Variation de l'enthalpie standard	KJ.mol^{-1}
ΔG^0	: Variation de l'enthalpie libre standard	KJ.mol^{-1}
ΔS^0	: Variation de l'entropie standard	$\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$
CAO	: Charbon activé de manière optimale	
CNT	: Charbon non traité	

LISTE DES TABLEAUX

Tableau I.1	: Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique
Tableau I.2	: Distribution des pores
Tableau I.3	: Caractéristiques des charbons élaborés
Tableau I.4	: Caractéristiques des charbons élaborés par R.Ulbergo-Pérez and al
Tableau I.5	: Surface spécifique des charbons élaborés
Tableau II.1	: Analyse élémentaire des noyaux de datte
Tableau II.2	: Effet des paramètres d'activation sur les pertes de masse des charbons
Tableau II.3	: Analyse élémentaire par MEB des charbons activé optimalement et non activé
Tableau II.4	: Caractéristiques physique et physico-chimique des charbons (CNT et CAO)
Tableau II.5	: Analyse par spectroscopie infra rouge
Tableau III.1	: Caractéristiques du 2-chlorophénol
Tableau III.2	: Domaine de variation des paramètres étudiés
Tableau III.3	: Essais expérimentaux programmés selon le plan 2^5
Tableau III.4	: Variances d'interactions d'ordre 3, 4 et 5
Tableau III.5	: Conditions opératoires des essais d'adsorption dans le domaine étudié
Tableau III.6	: Rendements expérimentaux et théoriques dans le domaine étudié
Tableau III.7	: Conditions opératoires des essais d'adsorption hors domaine d'étude
Tableau III.8	: Rendements expérimentaux et théoriques hors domaine d'étude
Tableau III.9	: Conditions opératoires des cas retenus
Tableau III.10	: Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich
Tableau III.11	: Grandeurs thermodynamiques de notre système
Tableau III.12	: Coefficients de corrélation obtenus avec les équations d'ordre 1 et 2 différents paramètres
Tableau III.13	: Effets des paramètres opératoires sur la constante de vitesse d'adsorption
Tableau III.14	: Valeurs de la constante de vitesse de diffusion interne K_d
Tableau III.15	: Valeurs du coefficient de diffusion intra granulaire D
Tableau III.16	: Valeurs de la constante de vitesse d'adsorption et de quantités de 2-chlorophénol adsorbé à l'équilibre pour différentes concentrations de 2-chlorophénol
Tableau III.17	: Valeurs de la constante de vitesse d'adsorption et de quantités de 2-chlorophénol adsorbé à l'équilibre pour différentes concentrations de charbon actif
Tableau III.18	: Valeurs des coefficients $A_{i(j)}$ et $B_{i(j)}$
Tableau III.19	: Valeurs de la précision des modèles

INTRODUCTION

GÉNÉRALE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbure, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite un plus grand besoin de procédés capables d'éliminer ces polluants.

Les composées organiques en général, les phénols et 2-chlorophenol en particulier, qui ont une certaine toxicité, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérigènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [1]. Ils ont pour source généralement les industries chimiques et pétrochimiques. À cela s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides. Une partie importante de ces substances atteint les nappes superficielles et les rivières.

Pour réduire cette forme de pollution, il convient de procéder au traitement de ces produits avant leur rejet dans le milieu naturel à commencer par le contrôle du niveau de pollution comme première étape dans la résolution du problème.

Il existe plusieurs techniques physico-chimiques telles que :

- L'adsorption sur charbon actif.
- L'échange d'ions.
- La coagulation.

L'emploi du charbon actif en traitement secondaire ou tertiaire permet d'obtenir un effluent de qualité. Cependant cette méthode est souvent fort coûteuse.

A cet effet la préparation de charbon actif à base de précurseurs ligno-cellulosiques (noyau de datte, d'abricot et de pêche ...) est une voie économiquement intéressante qui permet de valoriser des matériaux considérés très souvent comme un déchet.

Dans ce but nous nous sommes proposés d'étudier les potentialités d'un charbon actif élaboré à partir d'une matière première disponible localement, en l'occurrence, les noyaux de datte activé par voie chimique en utilisant l'acide ortho phosphorique et d'examiner ses caractéristiques, et ses performances dans le traitement d'une eau polluée par le 2-chlorophénol.

Cette étude est articulée autour de trois chapitres

Dans le premier chapitre, nous présenterons la pollution par les chlorophénols ainsi que quelques généralités sur l'adsorption, le charbon actif et le plan d'expériences. Nous terminerons ce volet par une synthèse des travaux publiés antérieurement, traitant essentiellement de l'adsorption du phénol et ses dérivés par des charbons actifs.

Le deuxième chapitre sera consacré à la préparation et à la caractérisation des charbons activé optimalement et non activé.

L'étude paramétrique de l'adsorption du 2-chlorophénol par la méthode des plans d'expériences fera l'objet du troisième chapitre. Cette technique de programmation des essais expérimentaux nous permettra non seulement d'examiner l'effet des paramètres considérés et de leurs interactions mais aussi d'établir un modèle mathématique de prédiction.

Dans le dernier chapitre du plan adopté, nous présenterons en premier lieu l'étude paramétrique de l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon traité de manière optimale. L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous permettra d'évaluer les grandeurs thermodynamiques et de considérer l'équilibre isotherme d'adsorption ainsi que le transfert de masse interne. Enfin nous tenterons d'établir des modèles mathématiques de prédiction. Pour conclure ce travail, nous présenterons les principaux résultats obtenus et les perspectives futures.

CHAPITRE I

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION GENERALE

La pollution des eaux, accidentelle ou volontaire, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbure, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite un plus grand besoin de procédés capables d'éliminer ces polluants.

Les composées organiques en général, les phénols et 2-chlorophenol en particulier, qui ont une certaine toxicité, sont considérés aujourd'hui comme des micropolluants cancérogènes et dangereux même lorsqu'ils existent sous forme de traces [1]. Ils ont pour source généralement les industries chimiques et pétrochimiques. À cela s'ajoute l'utilisation abusive et parfois sauvage de certains pesticides. Une partie importante de ces substances atteint les nappes superficielles et les rivières.

Pour réduire cette forme de pollution, il convient de procéder au traitement de ces produits avant leur rejet dans le milieu naturel à commencer par le contrôle du niveau de pollution comme première étape dans la résolution du problème.

Il existe plusieurs techniques physico-chimiques telles que :

- L'adsorption sur charbon actif.
- L'échange d'ions.
- La coagulation.

L'emploi du charbon actif en traitement secondaire ou tertiaire permet d'obtenir un effluent de qualité. Cependant cette méthode est souvent fort coûteuse.

A cet effet la préparation de charbon actif à base de précurseurs ligno-cellulosiques (noyau de datte, d'abricot et de pêche ...) est une voie économiquement intéressante qui permet de valoriser des matériaux considérés très souvent comme un déchet.

Dans ce but nous nous sommes proposés d'étudier les potentialités d'un charbon actif élaboré à partir d'une matière première disponible localement, en l'occurrence, les noyaux de datte activé par voie chimique en utilisant l'acide ortho phosphorique et d'examiner ses caractéristiques, et ses performances dans le traitement d'une eau polluée par le 2-chlorophénol.

Cette étude est articulée autour de trois chapitres

Dans le premier chapitre, nous présenterons la pollution par les chlorophénols ainsi que quelques généralités sur l'adsorption, le charbon actif et le plan d'expériences. Nous terminerons ce volet par une synthèse des travaux publiés antérieurement, traitant essentiellement de l'adsorption du phénol et ses dérivés par des charbons actifs.

Le deuxième chapitre sera consacré à la préparation et à la caractérisation des charbons activé optimalement et non activé.

L'étude paramétrique de l'adsorption du 2-chlorophénol par la méthode des plans d'expériences fera l'objet du troisième chapitre. Cette technique de programmation des essais expérimentaux nous permettra non seulement d'examiner l'effet des paramètres considérés et de leurs interactions mais aussi d'établir un modèle mathématique de prédiction.

Dans le dernier chapitre du plan adopté, nous présenterons en premier lieu l'étude paramétrique de l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon traité de manière optimale. L'exploitation des résultats de l'étude cinétique nous permettra d'évaluer les grandeurs thermodynamiques et de considérer l'équilibre isotherme d'adsorption ainsi que le transfert de masse interne. Enfin nous tenterons d'établir des modèles mathématiques de prédiction. Pour conclure ce travail, nous présenterons les principaux résultats obtenus et les perspectives futures.

CHAPITRE I

REVUE

BIBLIOGRAPHIQUE

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 CHLOROPHENOLS ET ENVIRONNEMENT

Actuellement les rejets des eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de chlorophénols constituent un problème de plus en plus préoccupant. Selon le classement des différents composés organiques présents dans ces rejets, le 2-chlorophénol que nous avons choisi pour réaliser cette étude appartient à la famille des chlorophénols [2].

1) Origine et utilisation des chlorophénols

Les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois. Ils sont en outre utilisés comme herbicides, fongicides et insecticides, de même comme agent intermédiaire dans la production de produits pharmaceutiques et de colorants. Les plus utilisés pour le traitement des bois sont le penta chlorophénol et le trichlorophénol. La plupart des chlorophénols revêtant une importance économique, sont obtenus par chloration directe de phénol à l'aide de gaz chloré. Les émissions de chlorophénols ont lieu au cours de leur fabrication, de leur stockage et transport [2].

2) Toxicité des chlorophénols

Les chlorophénols peuvent être absorbés par les poumons, l'appareil digestif et la peau. La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration, la position des atomes de chlore, ainsi que de la pureté de l'échantillon. Les chlorophénols provoquent des irritations des yeux et de l'appareil respiratoire. Une concentration supérieure à $0.1\mu\text{g.L}^{-1}$ de chlorophénols provoque des convulsions, des difficultés respiratoires, le coma et finalement la mort [3].

Les effets toxiques des chlorophénols sont directement proportionnels à leur degré de chloration. L'exposition aux phénols peu chlorés comme l'ortho chlorophénol provoque chez l'homme des tressaillements, des spasmes, des tremblements, des phénomènes de faiblesse et d'ataxie et des évanouissements [4].

3) Comportement des chlorophénols dans l'environnement [5]

Milieu aqueux

Dans le milieu aquatique, les chlorophénols peuvent être solubilisés à l'état libre sous forme de complexes ou peuvent être absorbés sur des matières en suspension. Leur élimination s'opère principalement par biodégradation, qui est rapide en présence de micro-organismes adaptés. Toutefois, la biodégradation du pentachlorophénol est nettement plus difficile que celle des autres chlorophénols plus légers (2 à 3 atomes de chlore) [3].

Dans l'atmosphère

Les chlorophénols migrent très facilement dans l'atmosphère. Leurs volatilités s'accroît considérablement avec l'augmentation de la température mais dépend également de la présence d'autres substances sur lesquelles ils sont fixés (nature du bois traité) [5].

Aux sols

La persistance des chlorophénols dans les sols dépend de leurs propriétés d'adsorption et de désorption. Seule l'adsorption du penta chlorophénol a fait l'objet d'études approfondies. Le penta chlorophénol est très fortement fixé sur les particules de sols, pour la majorité des auteurs l'adsorption de ce polluant est souvent proportionnelle à la concentration en carbone organique présent dans le sol et semble aussi dépendre du pH [5].

I.2 GENERALITES SUR L'ADSORPTION

I.2.1 Mécanisme d'adsorption

L'adsorption est un phénomène d'interface, qui peut se manifester entre un solide et un gaz mais aussi entre un solide et un liquide. Ce phénomène physico-chimique de surface se traduit par une modification de la concentration des molécules d'une phase liquide (ou gazeuse) sur la totalité de la surface de l'adsorbant c'est-à-dire la surface géométrique (externe) et la surface interne engendrée par les pores [6,7].

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant solide peut être décrit par les quatre étapes suivantes (figure I.1) :

1ère étape :

Transfert des molécules par diffusion du soluté de la phase liquide aqueuse externe vers la phase aqueuse liquide liée à la particule solide.

2ème étape :

Transfert du soluté à travers le film liquide lié à la particule solide vers la surface externe de l'adsorbant.

3ème étape :

Diffusion du soluté à l'intérieur de la particule d'adsorbant sous l'effet du gradient de concentration. La molécule de soluté peut soit diffuser d'un site d'adsorption à un autre site libre (après désorption) dans la phase liquide intra particulaire, soit à l'état adsorbé d'un site d'adsorption vers un site d'adsorption adjacent.

4ème étape :

Diffusion du soluté adsorbé dans les micropores.

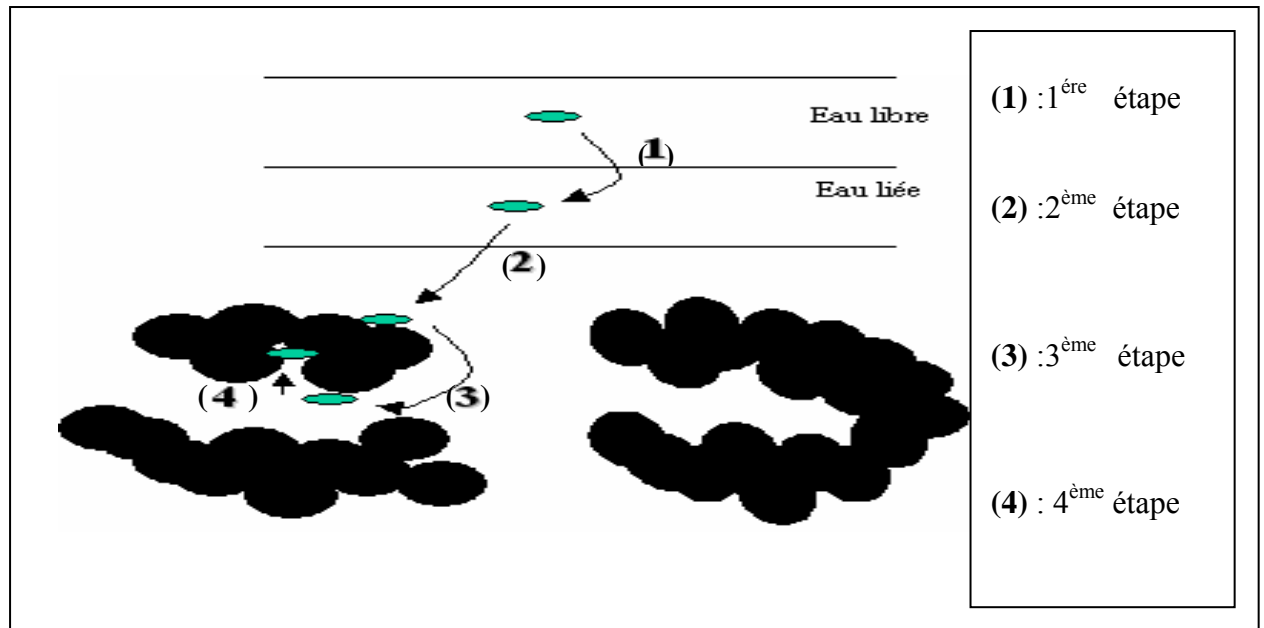


Figure I.1 : Mécanisme d'adsorption [8]

I.2.2 Types d'adsorption

Selon la nature des forces agissant à la surface d'un solide on distingue 2 types d'adsorption : L'adsorption physique (physisorption) et l'adsorption chimique (chimisorption) [9].

Adsorption physique

Les forces appliquées sont des forces de Van Der Waals. N'étant pas sélectives, ces forces peuvent s'exercer sur n'importe quelle substance. Dans ce cas l'énergie mise en jeu est faible elle est de l'ordre de $5 \text{ k cal. mol}^{-1}$.

La physisorption est un processus instantané car la vitesse d'adsorption est très rapide et ne peut avoir lieu qu'à des températures inférieures à la température d'ébullition de l'adsorbât ; la quantité adsorbée augmente, quand la température décroît.

L'adsorption physique présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant, la taille moyenne des pores ainsi que la distribution de ces derniers [10].

L'adsorption se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible [11].

Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbât et la surface de l'adsorbant [11].

En général les réactions faisant intervenir la chimisorption, ont lieu à des températures beaucoup plus élevées que celles ayant lieu, dans le cas de l'adsorption physique. La chimisorption est une réaction lente et très sensible à la température ; par ailleurs la désorption est difficile à réaliser [10,12].

Tableau I.1: Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique [10]

propriétés	Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption	1 à 10 k. cal .mol ⁻¹	Supérieur à 10 Kcal.mol ⁻¹
Liaison	Physique de Van Der Walls	Chimique
Désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couche	Formation de multicouches et monocouches	Formation de mono couche
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.2.3 Facteurs influençant l'adsorption

Les équilibres d'adsorption dépendent non seulement des paramètres de fonctionnement (concentration de l'adsorbant et de l'adsorbat, pH de la solution, vitesse d'agitation et température) du procédé, mais aussi de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat [12].

Nature de l'adsorbant :

Les caractéristiques des adsorbants (origine, volume poreux, surface spécifique, distribution poreuse, granulométrie et activité de surface) jouent un rôle important au cours du processus d'adsorption [13].

Nature de l'adsorbât :

Le point d'ébullition, la solubilité, la polarité, le poids moléculaire ainsi que la structure moléculaire ont une influence notable sur le phénomène d'adsorption [8].

I.2.4 Isothermes d'adsorption

1) Types d'isotherme d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont les plus souvent utilisées pour présenter les phénomènes d'adsorption ; ce sont des courbes représentant la quantité d'adsorbât (q_e) par unité de masse ou de volume d'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle de la solution à l'équilibre (C_e) [14,15]. L'examen d'un grand nombre des résultats publiés par différents chercheurs a permis à BRUNAUER, EMMET et TELLER de proposer cinq types d'isothermes (Figure I.2) :

Types I

Ce type d'isotherme correspond à la formation d'une couche monomoléculaire, c'est-à-dire au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume est totalement rempli. Ce type d'isotherme est caractéristique des charbons microporeux et des zéolites.

Types II

C'est la plus fréquemment rencontrée, elle s'obtient sur les solides non poreux ou à macro pores de diamètre supérieure à 500 Å. Les polycouches n'apparaissent que lorsque la surface est entièrement recouverte d'une couche mono moléculaire. Le point d'inflexion indique le remplissage de la première monocouche.

Type III

Cette isotherme est relativement rare et indique la formation de couches polymoléculaires dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Un tel comportement suggère que la surface n'est pas homogène et que l'adsorption se fait sur des sites préférentiels où les forces d'attraction sont les plus intenses.

Type IV

Cette isotherme se produit avec des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces dernier. Lors de la désorption, on observe un phénomène appelé hystérésis, la courbe de désorption ne coïncide pas avec la courbe d'adsorption.

Type V

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique des solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV ; cette isotherme est similaire à celle du type III aux faibles pressions, c'est-à-dire que la formation de polycouches démarre avant que la monocouche ne soit totalement formée.

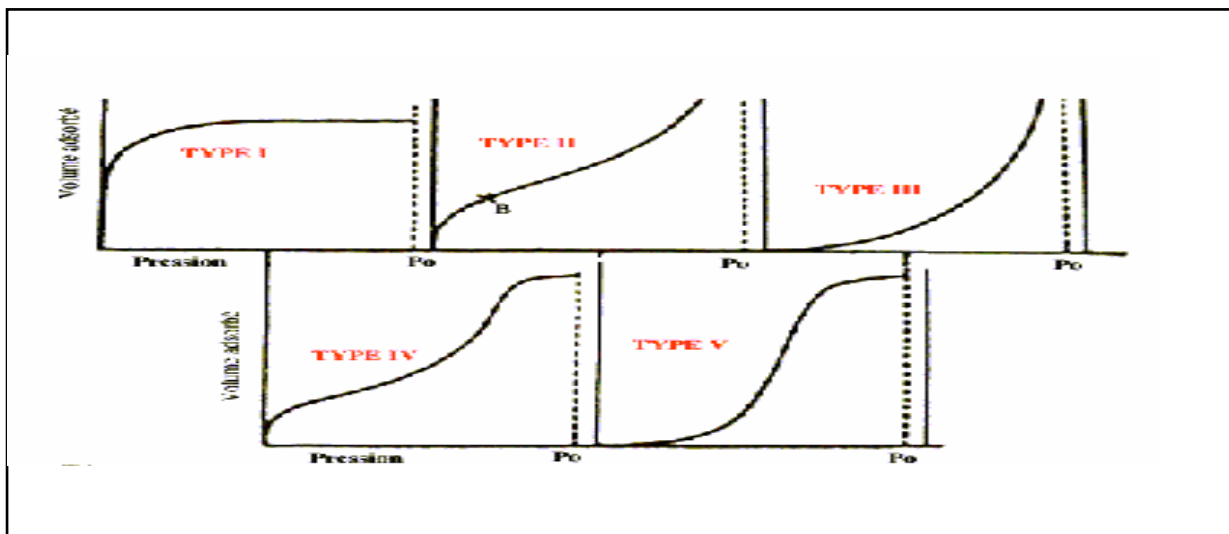


Figure I.2 : Classification par B.E.T des isothermes d'adsorption [16]

2) Modèles des isothermes d'adsorption

Plusieurs modèles décrivant les isothermes d'adsorption des gaz sur des solides ont été proposés [14]. Leur validité a été vérifiée dans le cas du système solide - liquide.

Les équations les plus utilisées pour décrire l'adsorption des substances organiques, sont celles de Langmuir et Freundlich.

Modèle de Langmuir:

Le modèle proposé par Langmuir (équation I.1), décrit une isotherme d'adsorption en couches mono moléculaires. Le modèle, théorique, est basé sur les hypothèses suivantes [7] :

- Existence de plusieurs sites d'adsorption à la surface de l'adsorbant.
- Chacun des sites peut adsorber une seule molécule.
- Chacun des sites a la même affinité pour les impuretés en solution (énergie d'adsorption constante).
- L'activité d'un site donné n'affecte pas l'activité des sites adjacents (absence d'interaction entre molécules adsorbées).

$$q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (I.1)$$

Avec :

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

q_m : Capacité maximale d'adsorption ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_e : Concentration résiduelle de la solution, à l'équilibre ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

L'équation de Langmuir sous sa forme linéaire (équation I.2) permet de déterminer graphiquement les constantes q_m , b .

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m \cdot b \cdot C_e} + \frac{1}{q_m} \quad (I.2)$$

Modèle de Freundlich :

L'équation de Freundlich, strictement empirique, décrit la plus part des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre ; la relation de Freundlich s'écrit :

$$q_e = K(C_e)^{1/n} \quad (I.3)$$

K et n sont des constantes caractéristiques, associées à la capacité d'adsorption et à l'affinité d'adsorption, respectivement.

La linéarisation de ce modèle donne l'équation (I.4)

$$\text{Ln } q_e = \text{Ln } K + \frac{1}{n} \text{Ln } C_e \quad (I.4)$$

1.2.5 Cinétique d'adsorption

En général on admet que le processus dynamique d'adsorption en phase liquide ou gazeuse comporte trois étapes :

- Le transfert de masse externe de la phase liquide à la surface du solide
- Le transfert de masse interne dans le système poreux de l'adsorbant
- La réaction d'adsorption

Pour chacune de ces trois étapes, il est possible d'évaluer les paramètres liés à la cinétique d'adsorption du transfert de matière à l'aide de modèles classiques, basés sur les lois de Fick. Dans les sous paragraphes qui suivent nous présenterons les modèles décrivant les deux dernières étapes.

1.2.5.1 Transfert de matière interne

Constante de vitesse de diffusion

La constante de vitesse de diffusion est donnée par la relation (I.5) (Weber et Morris) [17] :

$$\frac{C_t}{C_0} = K_d \cdot t^{1/2} + b \quad (I.5)$$

Avec

C_t : Concentration du soluté au temps t (mg.L^{-1})

C_0 : Concentration initiale du soluté (mg.g^{-1})

K_d : Constante de vitesse de diffusion interne ($\text{min}^{-1/2}$)

b : Constante.

La pente de la droite, représentant l'évolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ est égale à la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire K_d .

Coefficient de diffusion intragranulaire

La cinétique de pénétration d'un liquide ou d'un gaz dans un milieu poreux a fait l'objet d'un grand nombre d'études [18,19] où divers modèles phénoménologiques sont proposés sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte.

Une solution simplifiée du problème consiste à considérer les particules de l'adsorbant comme des sphères dans lesquelles le liquide (ou le gaz) diffuse selon les lois classiques de Fick :

$$J = -D \text{ grad } C \quad (I.6)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div}(J) \quad (I.7)$$

Avec :

J : Flux de diffusion de la substance considérée

D : Coefficient de diffusion en (cm².s⁻¹)

C : Concentration de la substance en (g.cm⁻³)

L'application de ces lois à une particule sphérique de rayon r₀ traitée en coordonnées polaires conduit à l'expression (I.8).

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D \cdot \left(\frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (I.8)$$

Moyennant les conditions aux limites :

r > r₀ à t = 0 C(r) = C₀

0 < r < r₀ à t = 0 C(r) = 0

r = r₀ à t → ∞ C(r) = C_e

La solution de l'équation (I.8) donne la fonction C(r, t) dont l'intégration entre les bornes r=0 et r = r₀ conduit à l'expression :

$$F(t) = \frac{C_0 - C_t}{C_0 - C_\infty} = 1 - \left[\frac{6}{\pi^2} \cdot \sum_{n=1}^{\infty} \left(\frac{1}{n^2} \right) \cdot \left(\exp \left(\frac{-D \cdot \pi^2 \cdot n^2 \cdot t}{r_0^2} \right) \right) \right]$$

F(t) : Représente la fraction de polluant adsorbé au temps t

F(t)=0 pour t=0

F(t)=1 pour t→∞

Cette équation est généralement simplifiée sous la forme :

$$F(t) = \left[1 - \exp \left(\frac{-D \cdot \pi^2 \cdot t}{r_0^2} \right) \right]^{\frac{1}{2}} \quad (I.9)$$

En portant Ln [1 - F²(t)] en fonction de t, la pente de la droite obtenue conduit à la valeur du coefficient de diffusion D.

1.2.5.2 Réaction d'adsorption

La réaction d'adsorption implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide. Cette étape étant considérée extrêmement rapide, la vitesse globale d'adsorption dépend donc essentiellement des caractéristiques du système étudié (résistance externe et interne opposées aux transferts). Par ailleurs elle est régie par le régime de turbulence, la concentration de la solution, la quantité et les caractéristiques de l'adsorbant (porosité et surface spécifique) et le nombre de sites actifs disponibles.

Réaction de 1^{er} ordre

Lagergren cité par Panday [20] a proposé pour une cinétique de pseudo premier ordre, l'équation suivante :

$$\log \left[\frac{q_e - q_t}{q_e} \right] = - \frac{K_1}{2,3} t \quad (I.10)$$

Avec

q_e : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_t : Quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, à l'instant t (mg.g^{-1})

K_1 : Constante de vitesse d'adsorption (s^{-1})

La constante de vitesse d'adsorption K_1 est déduite de la pente de la droite représentant $\log [(q_e - q_t) / q_e]$ en fonction du temps.

Réaction de 2^{ème} ordre

Pour les réactions du second ordre, l'équation (I.11) suggérée par Quek et coll (1998) [21, 22,23] décrit un large ensemble de résultats de l'adsorption.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.11)$$

La constante de vitesse d'adsorption K_2 ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) est déterminée à partir de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t .

I.3 GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

1) Origine des charbons actifs

Le charbon actif est l'un des plus anciens adsorbants industriels, il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique. On distingue des charbons d'origines minérale, animale et végétale [24,25] :

Charbon actif d'origine minérale :

Les charbons actifs minéraux ou charbons fossiles proviennent de la décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de natures biologique, chimique ou physique.

Charbon actif d'origine animale :

Les charbons actifs d'origine animale sont obtenus par la carbonisation d'os en l'absence d'air, après avoir extrait les matières grasses par des solvants. Le produit obtenu après carbonisation contient 9 à 10% de carbone et 75 à 82% de phosphate tricalcique, sa surface spécifique et de l'ordre de $120\text{m}^2.\text{g}^{-1}$. Ce type de charbon actif est utilisé pour le raffinage du sucre.

Charbon actif d'origine végétale :

Pour des raisons économiques le bois et la coque de noix de coco, sont principalement les plus utilisés. Le charbon est obtenu par pyrolyse de ces derniers sous atmosphère inerte, jusqu'à 800°C [26].

2) Forme du charbon actif

Les charbons actifs sont des matériaux carbonés qui sont traités spécifiquement, pour développer une surface spécifique élevée qui peut s'étendre de 300 à 2000 m². g⁻¹ [9]. Les charbons actifs sont utilisés sous forme de poudre ou de grain.

- Le charbon actif en poudre est un réactif de granulométrie très fine variant de 10 à 15 µm. Sa masse volumique de l'ordre de 200-600 kg.m⁻³ varie selon la fluidisation et le tassement du matériau. Il est préconisé pour lutter contre les pointes de pollution temporaires ou accidentelles de pesticides ou de toxiques divers.

- Le charbon actif en grain est quant à lui utilisé sous forme de lits filtrants pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique. La taille des grains est de 0.5 à 4 mm. L'efficacité du charbon actif en grain dépend de sa nature et des caractéristiques du micropolluant [27].

3) Fabrication des charbons actifs

Le charbon actif peut être produit à partir de tout matériau présentant une forte teneur en carbone. Pratiquement, on utilise des précurseurs d'origine végétale. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. Le procédé de fabrication comporte deux étapes : la carbonisation et l'activation.

- La carbonisation de la matière première impliquant un chauffage entre 400 et 800 °C sous atmosphère inerte, permet en même temps l'élimination des produits volatils et la formation d'une structure poreuse [23].

- l'activation quant à elle peut être réalisée par voie chimique ou physique.

- La méthode chimique consiste à traiter le précurseur par un agent oxydant et /ou déshydratant (le chlorure de zinc, acide ortho-phosphorique...) [22]. Appliqué aux matériaux lignocelulosiques, ce traitement conduit généralement à l'obtention d'un charbon microporeux. Il faut noter que le développement de la structure poreuse et par conséquent de l'aire spécifique de l'adsorbant dépendent du degré d'imprégnation et aussi de la température de carbonisation [18, 28].

- L'activation physique réalisée sous l'action d'un oxydant (oxygène, eau, CO₂...) à haute température (850 à 1100°C) permet de développer la structure microporeuse par suite de l'élimination des résidus de la carbonisation existant dans les micropores.

4) Structure et texture des charbons actifs

Structure

La structure du charbon actif est caractérisée par l'organisation interne du solide au niveau atomique. Elle peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée Elle dérive de la structure idéale du graphite (Figure I.3) [29].

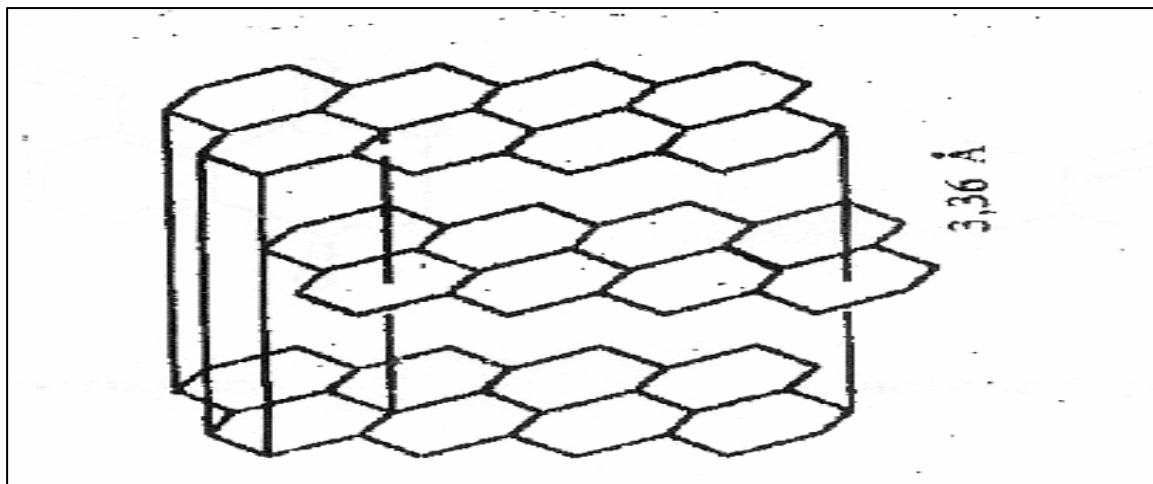


Figure I.3 : Réseau cristallin du graphite [30]

Texture

Les charbons actifs sont composés de micro cristallites élémentaires de graphite. Les espaces entre ces cristallites forment les pores dont la distribution des tailles est assez large.

On distingue les micropores (< 2 nm), méso pores (2 à 50 nm) et les macropores (> 50 nm). Les charbons actifs utilisés pour la séparation en phase liquide ont des tailles de pores distribuées autour de 3 nm [11].

Diverses techniques permettent d’analyser la texture du charbon actif et des solides poreux, les rayons X, la microscopie électroniqueetc. La principale caractéristique du charbon actif est la porosité qui est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique ($\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$), leur rayon (Å) et leur surface (cm^2) [8, 28]. L’étude par microscopie à transmission haute résolution a conduit à établir un modèle pour la répartition de la micro texture de charbon actif, qui se présente sous la forme de paquets de feuilles de papier froissées (Figure I.4).

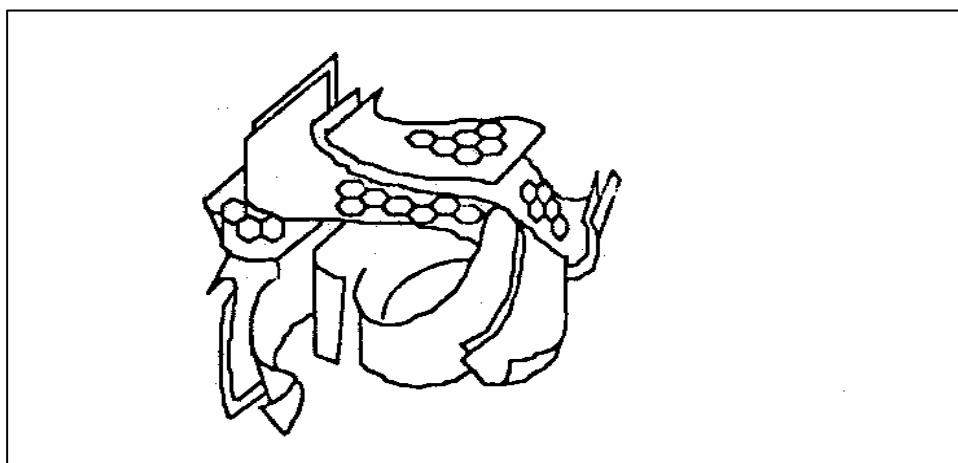


Figure I.4 : Présentation schématique des macropores et des micropores d’un charbon actif [31]

Une classification basée sur la taille des pores a été proposée par DUBININ en 1960 et adoptée par l’union internationale de chimie pure et appliquée (IUPAC) tableau I.2 :

Tableau I.2 : Distribution des pores [32, 33]

Type de pore	Dimension de pore (nm)
Macropore	> 50
Mésopore	1.8 – 2
Micropore	< 1.8

5) Applications du charbon actif

Le procédé d'adsorption utilisant le charbon actif pour traiter des phases gazeuses et liquides ; parmi celles-ci on peut citer [34,35] :

Phases gazeuses :

- Récupération des solvants dans les industries.
- Purification des gaz.
- Industrie des caoutchoucs.
- Chromatographie.

Phases liquides :

- Décoloration, désodorisation et épuration des eaux potables.
- Purification des produits pharmaceutiques.
- Purification de certains produits alimentaires.
- Purification des bains de revêtements électrolytiques.
- Traitement des eaux résiduaires.

III.4 GENERALITES SUR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Planification factorielle des expériences

Un modèle est la représentation plus ou moins approchée d'un processus. Il est dit mathématiques, lorsque l'ensemble du processus est soumis à l'exemple d'équations mathématiques.

Une fois établi, le modèle peut rendre compte du comportement du système. Il permet de faire des prévisions, de formuler des recommandations et il ouvre donc la voie aux problèmes de l'optimisation.

Le plan d'expériences consiste à réaliser une série d'essais selon un programme systématique permettant d'aboutir à un modèle mathématique moyennant le minimum d'essais [36,37].

Méthodologie

L'un des plans les plus utilisés est le plan factoriel à deux niveaux, dit aussi plans factoriel 2^n . Un tel plan nécessite 2^n essais, correspondant au total des combinaisons des n variables, le chiffre 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux, un niveau bas désignant la borne inférieure retenue par l'expérimentateur et un niveau haut, indiquant la borne supérieure. Cette stratégie de choix des valeurs extrêmes pour chaque paramètre conduit à une meilleure estimation des effets principaux et des interactions des variables considérées [38].

Il existe d'autres plans où les variables occupent 3, 4 ou même m niveaux, on parlera alors des plans 3^n , 4^n ou m^n .

Modèle associé aux plans d'expériences

Le traitement des résultats par la méthode de Yates [39-40] conduit à l'obtention d'un modèle mathématique représenté par un polynôme de premier degré par rapport à chacun des facteurs. Dans le cas où le plan factoriel est 2^5 l'équation est donnée (I.12) :

$$Y = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_3 x_3 + b_4 x_4 + b_5 x_5 + b_{12} x_1 x_2 + b_{13} x_1 x_3 + b_{14} x_1 x_4 + b_{15} x_1 x_5 + b_{23} x_2 x_3 + b_{24} x_2 x_4 + b_{25} x_2 x_5 + b_{34} x_3 x_4 + b_{35} x_3 x_5 + b_{45} x_4 x_5 + b_{123} x_1 x_2 x_3 + b_{124} x_1 x_2 x_4 + b_{125} x_1 x_2 x_5 + b_{134} x_1 x_3 x_4 + b_{135} x_1 x_3 x_5 + b_{145} x_1 x_4 x_5 + b_{234} x_2 x_3 x_4 + b_{235} x_2 x_3 x_5 + b_{245} x_2 x_4 x_5 + b_{345} x_3 x_4 x_5 + b_{1234} x_1 x_2 x_3 x_4 + b_{1235} x_1 x_2 x_3 x_5 + b_{1245} x_1 x_2 x_4 x_5 + b_{1345} x_1 x_3 x_4 x_5 + b_{2345} x_2 x_3 x_4 x_5 + b_{12345} x_1 x_2 x_3 x_4 x_5. \quad (I.12)$$

Avec:

Y : Réponse du phénomène étudié.

x_i : Variables réduites du paramètre i ($i=1, 2, 3, 4, 5$).

b_0 : Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses

b_i : Coefficients du paramètre i ($i=1, 2, 3, 4, 5$).

$b_{12}, b_{13}, b_{14}, b_{15}, b_{23}, b_{24}, b_{25}, b_{34}, b_{35}$ et b_{45} : Coefficients représentant les effets d'interaction de deux paramètres.

$b_{123}, b_{124}, b_{125}, b_{134}, b_{135}, b_{145}, b_{234}, b_{235}, b_{245}, b_{345}$: Coefficients représentant les effets d'interaction de trois paramètres.

$b_{1234}, b_{1235}, b_{1345}, b_{1245}$ et b_{2345} : Coefficients représentant les effets d'interaction de quatre paramètres.

b_{12345} : Coefficient représentant l'effet d'interaction de cinq paramètres.

Coordonnées réduites

La matrice d'expérience est toujours fournie en coordonnées réduites indépendantes des dimensions. Le passage de la valeur réduite à la valeur réelle se fait selon la relation (I.13) :

$$X = X_0 + x \cdot \Delta x \quad (I.13)$$

X représente la valeur réelle et X_0 la valeur réelle au centre du domaine. Cette dernière est donnée par la relation (III.14).

$$X_0 = \frac{X_{\max} + X_{\min}}{2} \quad (I.14)$$

x_i : La valeur réduite (varie de -1 à +1).

Δx : Equivalent d'une unité réduite en unité réelle ($\Delta x = \frac{X_{\max} - X_{\min}}{2}$).

I.5 TRAVAUX ANTERIEURS

Dans ce paragraphe, nous présenterons les travaux utilisant comme précurseur les noyaux de fruit (datte, pêche et abricot), et quelques études traitant de l'activation chimique des matériaux ligno- cellulosiques. Une synthèse des principaux travaux relatifs à l'adsorption de quelques composés phénolés (phénol, 2-chlorophéol et 4-chlorophéol) sur divers supports adsorbants sera également développée.

1) Travaux utilisant des matériaux ligno- cellulosiques

Une étude réalisée par Sentorun-shalaby et al [41] sur trois espèces de noyaux d'abricot révèle que les charbons préparés dans les mêmes conditions avec ces trois précurseurs, montrent des différences dans leur structure poreuse ; en effet leur porosité et leur surface spécifique, sont d'autant plus développées que la teneur en soufre du précurseur utilisé est faible. L'échantillon de charbon présentant la plus grande surface spécifique ($1992 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$) a été élaboré à partir des noyaux les moins riches en soufre (0.04%).

Pour leur part, M. Kobyta et al [42] ont travaillé avec les noyaux d'abricot traités à l'acide sulfurique carbonisés à $200 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 24 h. Le charbon actif obtenu d'aire spécifique égale à $566 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$, a été utilisé pour étudier l'effet du pH sur la fixation d'une série de métaux lourds.

La transformation des matériaux ligno-cellulosiques en charbon actif ainsi que l'influence des agents chimiques d'activation sur le développement de la porosité ont été étudiés par plusieurs auteurs. M. Molina et F. Rodriguez –Reinoso [43] ont montré que les charbons actifs obtenus par carbonisation de ces matériaux (noyaux d'olive et de pêche) en présence de H_3PO_4 , ZnCl_2 et KOH sont essentiellement microporeux. KOH produit seulement un élargissement des micropores, le ZnCl_2 développe de petits mesopores le H_3PO_4 quant à lui conduit à une distribution de la dimension du pore plus hétérogène. Les volumes poreux varient de 0.5, 0.6, $0.4 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ pour ZnCl_2 , H_3PO_4 et KOH respectivement.

M. Molina et F. Rodriguez – Reinoso [44] quant à eux ont préparé des charbons à grande capacité d'adsorption à partir de noyaux de pêche traités à l'acide ortho phosphorique (100 cm^3 de solution H_3PO_4) à différentes concentrations en faisant varier la durée d'imprégnation et le degré d'évaporation ; ils ont remarqué que l'augmentation de la concentration de l'acide se traduit par un développement du volume poreux et la surface spécifique (tableau I.3). En effet pour une concentration de 85 % en masse l'aire spécifique du charbon élaboré est de $1323 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ pour une évaporation total de l'acide.

Tableau I.3 : Caractéristiques des charbons élaborés [44]

$[\text{H}_3\text{PO}_4]$ (% massique)	36	36	68	68	85	85
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	338	1147	632	1311	1254	1323
Volume final de la solution (cm^3)	87	0	87	0	87	0
Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0.56	0.47	0.56	0.25	0.45	0.24

Dong – Su Kim [45] a préparé des charbons actifs à base de noyaux de pêche traités avec H_3PO_4 , en faisant varier la concentration de l'acide et la température de carbonisation (200 à 650 °C). Il a constaté que la capacité d'adsorption de ses charbons croît avec l'augmentation des deux paramètres étudiés.

L'activation des noyaux d'olive utilisant KOH a été réalisée par R. Ulbergo-Pérez et al [46] pour préparer des charbons actifs à grande capacité d'adsorption. Le charbon actif présentant une surface spécifique de $1243 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ (tableau I.4) a été traité avec un rapport massique KOH/précurseur égal à 2 et carbonisé à 840°C pendant 1 heure. Ce charbon a été utilisé pour étudier l'élimination du benzène.

Tableau I.4 : Caractéristiques des charbons élaborés par R. Ulbergo-Pérez et al [46]

Masse de KOH/ masse des noyaux d'olive (% massique)	1/1	2/1	2/1	2/1
Surface spécifique ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	-	957	1243	1090
Taille des particules du précurseur (mm)	1-1.4	1-1.4	0.63-0.8	0.08-0.15
Volume poreux ($\text{cm}^3.\text{g}^{-1}$)	0.19	0.38	0.49	0.38

L'analyse à la microscopie électronique à balayage montre que la morphologie extérieure des pores a été influencée par les rapports massiques ainsi que par la taille des particules.

Une autre étude entreprise par M. Olivares-Mainard et al [47] traite de la fabrication des charbons actifs à partir de noyaux de cerise traités au KOH avec un rapport massique KOH/noyaux de cerise égal à 3. L'effet de la température de carbonisation a été examiné afin d'optimiser le procédé de fabrication. Les résultats obtenus montrent un développement de la surface spécifique avec l'élévation de la température.

N. goc. Hoo. Phan et al [48] ont publié une étude réalisée avec les charbons préparés à base de jute et fibre de noix de coco par des méthodes d'activation physique (CO_2) et chimique (H_3PO_4). Des résultats obtenus, il en ressort que les surfaces spécifiques des charbons activés par voie chimique sont plus importantes que celles des échantillons traités physiquement (tableau I.5).

Tableau I.5 : Surface spécifique des charbons élaborés [48]

	Activation chimique	Activation Physique
Surface spécifique pour la noix de coco ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	1303	1088
Surface spécifique pour le jute ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$)	959	912

Freng – Chin Wua et al [49] ont préparé un charbon actif a partir de bois de sapin et de KOH, en faisant varier le rapport massique (KOH/précurseur) de 0.5 à 6 ; ils ont trouvé que pour les rapports massiques allant de 1.5 à 6, les surfaces spécifiques et les volumes poreux varient respectivement de 891 à $2794 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ et de 0.76 à $0.82 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$. Ils ont aussi travaillé avec des charbons actifs préparés à 900°C en faisant varier la durée de carbonisation de 5 à 7 h mais sans la présence de KOH ; les charbons élaborés selon cette procédure sont caractérisés par des surfaces spécifiques comprises entre 1016 à $1131 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

2) Travaux traitant l'adsorption du phénol et ses dérivés :

S.M. Mane et al [50] ont présenté dans leur article l'effet de quelques paramètres sur l'adsorption du phénol par un charbon actif à base de noyaux de datte. Ils ont montré que la capacité de cet adsorbant à fixer le phénol croît avec l'augmentation de la teneur initiale de ce dernier, la vitesse d'agitation et la concentration du charbon. Par contre, l'élévation de la température se traduit par une baisse du pouvoir d'adsorption. Par ailleurs, ils montrent que l'adsorption isotherme du phénol sur le charbon considéré est décrite de manière convenable par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Une autre étude entreprise par Freng – Chin Wua et al [51], traite de la fabrication d'un charbon actif à base de bois de sapin à 900°C en faisant varier la durée de carbonisation de 1 à 7 h. Ils ont attribué l'amélioration de la capacité d'adsorption, principalement au développement des surfaces spécifiques qui varient de 527 à 1113 m².g⁻¹. Ils ont montré que les valeurs des constantes du modèle de Langmuir, qui décrit de manière satisfaisante l'adsorption du bleu de méthylène, du 4-chlorophénol et du phénol, augmente avec le développement de l'aire spécifique .

G. Grylewicz et al [52] ont préparé des charbons actifs sphériques à partir des huiles des grains de colza et de lin. Leur surface spécifique varie de 600-810 m².g⁻¹.

Des essais d'adsorption ont été entrepris pour examiner le comportement de trois composés organiques : le 2-chlorophénol, le 4-chlorophénol et le 4-nitrophénol.

L'adsorption du 4-chlorophénol et le 4-nitrophénol s'adaptent très bien à l'équation de Langmuir, tandis que l'adsorption du 2-chlorophénol n'obéit à ce modèle qu'aux faibles concentrations. Les isothermes d'adsorption ont montré que l'ordre de la capacité d'adsorption de ces charbons actifs est le suivant : 4-chlorophénol < 4-nitrophénol < 2-chlorophénol.

Pour l'adsorption de divers molécules organiques (phénol, 2-chlorophénol, 4-chlorophénol et 2-4 dichlorophénol), Chai et Zhao [53] ont utilisé des déchets. Il s'avère que le modèle de Freundlich décrit convenablement l'adsorption de ces molécules. L'étude de l'effet du pH sur la fixation de ces substances a montré que l'élimination est favorisée à pH acide. Il ressort également des résultats obtenus que la réaction endothermique est de 2^{ème} ordre. L'ordre de la capacité d'adsorption de ce charbon actif est le suivant : phénol < 2-chlorophénol < 4-chlorophénol < 2-4 dichlorophénol.

L'étude de l'influence du pH, de la concentration initiale du phénol et de la température réalisé par Gulbey et al [54] pour l'élimination du phénol par un charbon actif à base de pulpes de betterave a montré une dépendance du phénomène d'adsorption de ces paramètres.

C. Namasivayam et al [55] ont étudié, l'adsorption du 2-chlorophénol par un charbon préparé à base de noyaux de coir carbonisé a 700°C pendant 1heure et dont la surface spécifique est égal à 167 m².g⁻¹. Pour cette étude les auteurs montrent que la réaction d'adsorption est du 2^{ème} ordre et que le modèle de Freundlich décrit convenablement l'isotherme d'adsorption de ce système étudié.

CHAPITRE II

ÉLABORATION ET CARACTÉRISATION D'UN CHARBON ACTIVÉ PAR VOIE CHIMIQUE

CHAPITRE II

ÉLABORATION ET CARACTERISATION D'UN CHARBON ACTIVE PAR VOIE CHIMIQUE

II.1 INTRODUCTION

Les charbons actifs sont des composés complexes et hétérogènes, ils sont habituellement préparés par imprégnation de divers matériaux lignocellulosiques par des sels ou acides (KOH, H₃PO₄, H₂SO₄ ...), suivie de chauffage à l'abri de l'air.

Les charbons actifs présentent à leurs surfaces des groupements fonctionnels dépendant de leur mode de préparation qui peuvent être considérés comme des sites d'adsorption. Ces sites peuvent être des phénates, des carboxylates, des carbonyles ou des quinones [56].

L'objectif principal de ce travail consiste à élaborer des charbons à partir de noyaux de datte. Le choix de ce déchet végétal, peu coûteux, nous a été dicté par sa disponibilité en Algérie et suivi d'un traitement par voie chimique à l'acide ortho phosphorique en vue de leur utilisation dans le traitement des eaux polluées par le 2-chlorophénol.

La première partie de ce chapitre sera consacrée à la préparation des charbons actifs. La deuxième partie sera consacrée à la caractérisation des charbons élaborés.

II.2 ELABORATION D'UN CHARBON ACTIVE PAR VOIE CHIMIQUE

II.2.1 Matériels et méthodes

1) Choix du précurseur et de l'agent d'activation

Précurseur

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous nous sommes proposé d'utiliser comme précurseur les noyaux de datte provenant du sud Algérien (Deglette noir).

Le noyau de datte est une graine de forme allongée et de grosseur variable, il est constitué d'un albumen corné, de consistance dure, protégé par une enveloppe cellulosique. La masse moyenne du noyau de datte qui oscille autour du gramme, représente 7 à 30 % de la masse de la datte et [18].

Les résultats de l'analyse élémentaire des noyaux de datte sont donnés dans le tableau II.1 :

Tableau II.1 : Composition des noyaux de datte

Éléments	C	O	Mg	Al	Si	K	S	H	N
Composition (%massique)	43.75	46.44	0.62	0.32	0.18	0.73	0.25	6.73	0.98

Agent chimique d'activation

Nous avons choisi comme agent activant l'acide ortho phosphorique de formule brut H_3PO_4 . Le choix de H_3PO_4 a été fait sur la base des travaux effectués par M. Molina et al [44] qui ont utilisé cet acide pour activer les noyaux de pêche, et des résultats de quelques essais préliminaires réalisés avec différents agents chimiques (H_2SO_4 , HNO_3 et H_3PO_4).

2) Etapes et méthodes de fabrication

La fabrication du charbon actif comporte 3 étapes :

Préparation préliminaire du précurseur

Les noyaux de datte sont lavés, séchés à l'étuve à $120^\circ C$ pendant 24 heures, puis stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

Activation du précurseur

Le traitement des noyaux de datte avec des solutions de H_3PO_4 à différentes concentrations a été réalisée à $100 \pm 2^\circ C$ dans un réacteur agité muni d'un réfrigérant afin d'éviter toute variation de la concentration de la solution de H_3PO_4 . L'effet de la concentration de l'acide et celui du temps d'imprégnation ont été considérés. Le schéma du dispositif expérimental d'activation chimique est représenté sur la figure II.1.

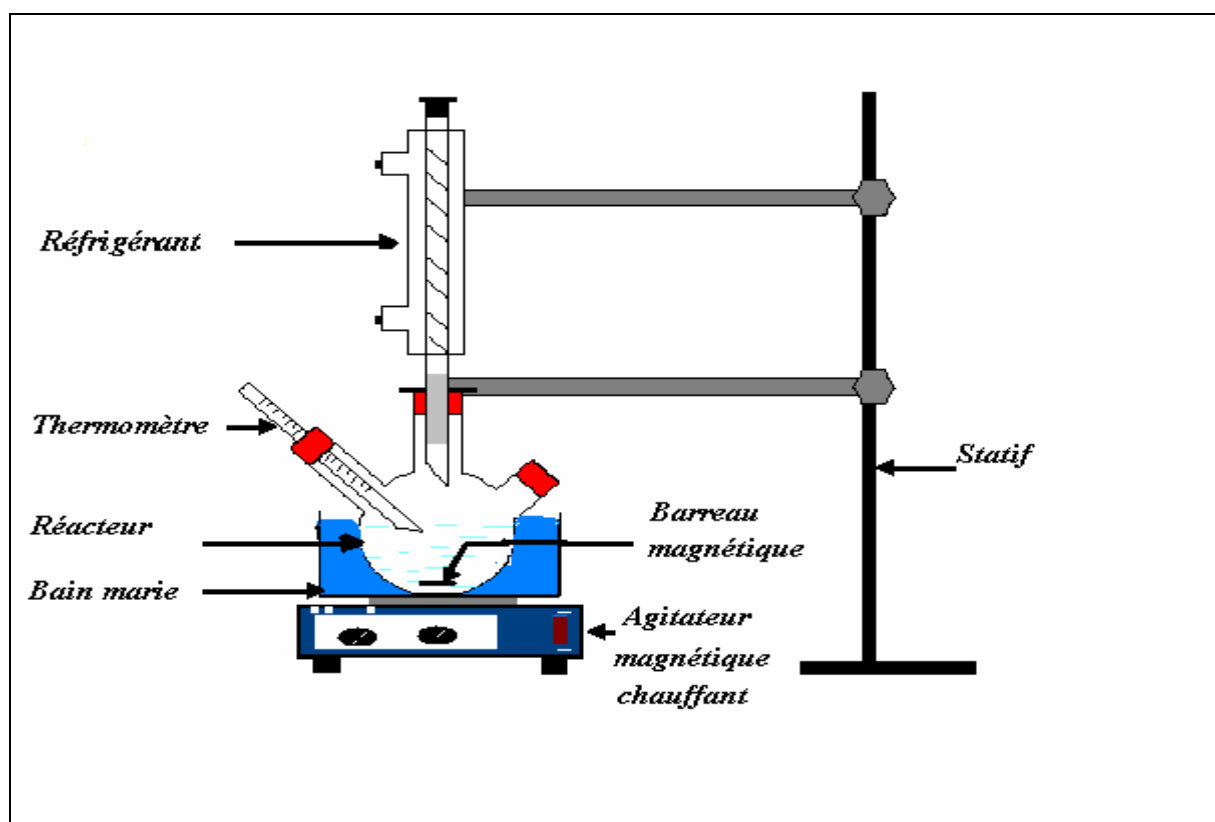


Figure II.1: Dispositif expérimental d'activation chimique

Carbonisation du précurseur traité

La carbonisation des noyaux de datte traités à l'acide orthophosphorique est réalisée dans un four électrique équipé d'un programmateur régulateur de température (figure II.2). Les échantillons imprégnés sont directement carbonisés avec une loi de chauffe de $5^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ à 800°C pendant 2 heures, puis refroidis progressivement jusqu'à température ambiante.

Les échantillons carbonisés sont lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le test au bromure d'argent sur le filtrat soit négatif puis séchés pendant 16 h dans l'étuve réglée à 120°C . Après broyage et tamisage, la fraction retenue ($\varnothing < 200 \mu\text{m}$) est stockée à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés.

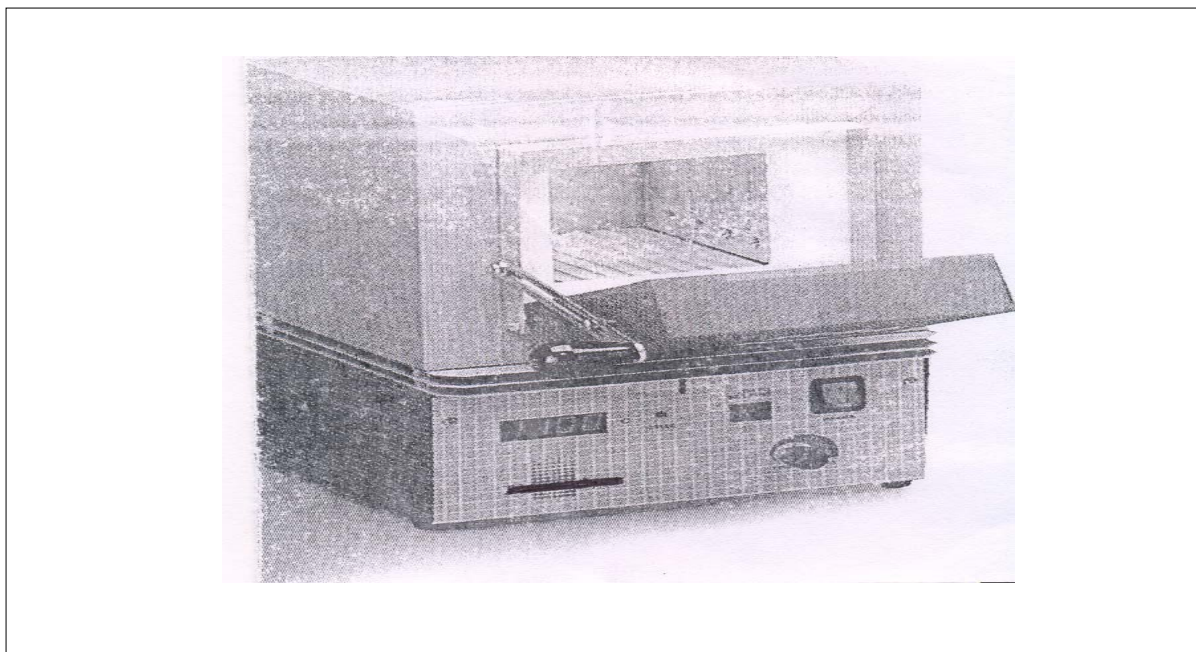


Figure II.2 : Schéma du four électrique.

II.2.2 Optimisation du traitement chimique

En général le traitement chimique d'un adsorbant quelque soit son origine, se traduit par l'apparition de nouveaux sites superficiels et par le développement de la porosité et de la surface spécifique. De nombreuses études ont montré l'efficacité de ce type de traitement sur différents matériaux lignocellulosiques.

Dans ce volet, nous avons voulu mettre en évidence l'effet de deux paramètres essentiels de l'activation chimique (la concentration H_3PO_4 et le temps d'activation) sur la capacité d'adsorption du 2-chlorophénol. Une telle démarche nous permettra d'optimiser le traitement chimique appliqué et par conséquent de poursuivre ce travail avec le charbon traité de manière optimale.

Les essais d'adsorption du 2-chlorophénol sur les charbons élaborés, ont été réalisés en batch aux conditions suivantes :

- Concentration initiale du 2-chlorophénol : $100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$
- Concentration de l'adsorbant: $1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$
- Température: 20°C
- Vitesse d'agitation : $300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$

- pH : 5.45
- Durée d'agitation : 2h

Après filtration, la concentration résiduelle de la solution est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre UV à 273 nm.

La quantité de 2-chlorophénol fixée à l'instant t par gramme d'adsorbant est donnée par la relation (II.1) :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_{ad}} \quad (\text{II .1})$$

C_0 et C_t : Représentent les concentrations respectives du 2-chlorophénol à l'instant initial et au temps t (mg.L^{-1}).

C_{ad} : La concentration de l'adsorbant (g.L^{-1}).

1) Effet de la concentration de l'agent d'activation

Cette étude a été menée avec une série de charbons comportant l'échantillon non activé et 3 autres traités avec des solutions d'acide orthophosphorique de concentration massique variant de 0 à 80%. Les autres paramètres opératoires intervenant dans le traitement chimique ont été fixés aux valeurs indiquées ci-dessous :

- Température d'activation : $100 \pm 2^\circ\text{C}$
- La vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1}
- Masse du précurseur : 20g
- Temps de contact 2h
- Volume de solution de $\text{H}_3\text{PO}_4=75.4 \text{ ml}$

Il faut préciser que la carbonisation des quatre échantillons a été effectuée à 800°C durant 2h. Les résultats obtenus illustrés par figure II.3 montrent que la quantité de 2-chlorophénol adsorbé par gramme de charbon actif croît avec l'augmentation de la concentration de H_3PO_4 . En effet la quantité maximale adsorbé (54.25 mg.g^{-1}) est obtenue avec une solution de H_3PO_4 à 80%.

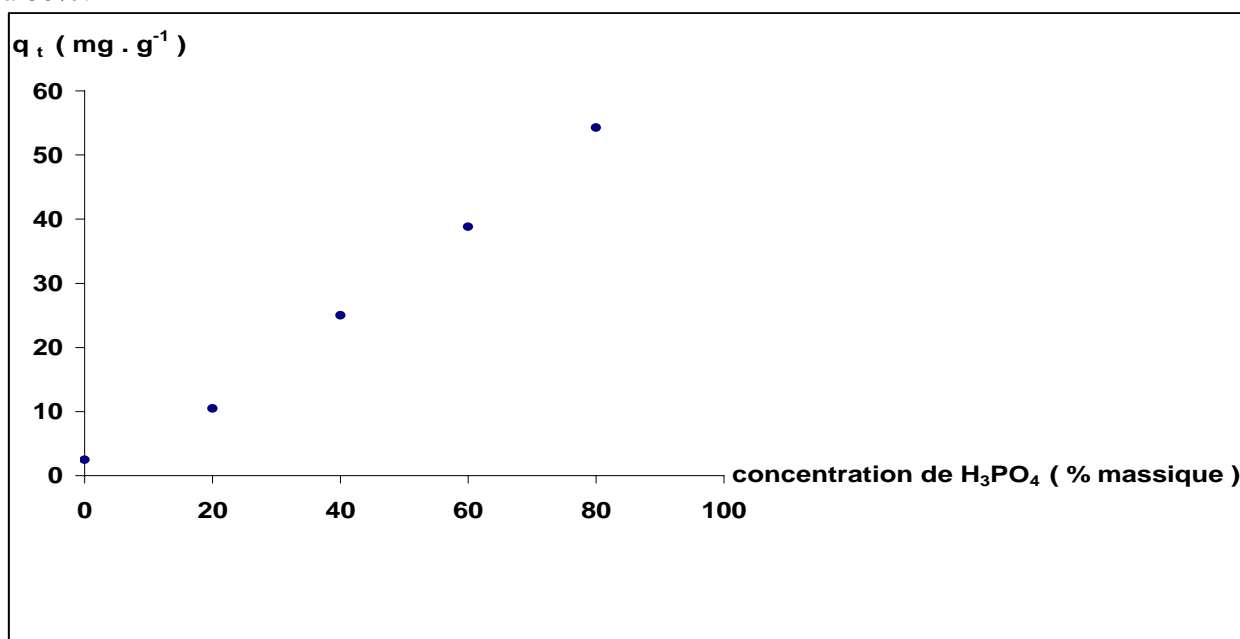


Figure II.3 : Evolution de la quantité de 2-Chlorophénol adsorbé en fonction de la concentration de H_3PO_4 .

2) Effet de la durée de traitement

L'étude de l'influence de la durée d'activation a été réalisée avec une série d'échantillons dont le mode d'activation diffère par la durée d'imprégnation que nous avons fait varier de 0 à 3 h. La concentration de la solution d'acide orthophosphorique a été fixée à 80% et la masse du précurseur à 20 g. Les résultats obtenus sont illustrés par la figure II.4.

Nous constatons que la quantité de 2-Chlorophénol adsorbé par gramme de charbon actif augmente avec le temps d'imprégnation puis se stabilise à 54.2 mg.g^{-1} , au bout de 2h.

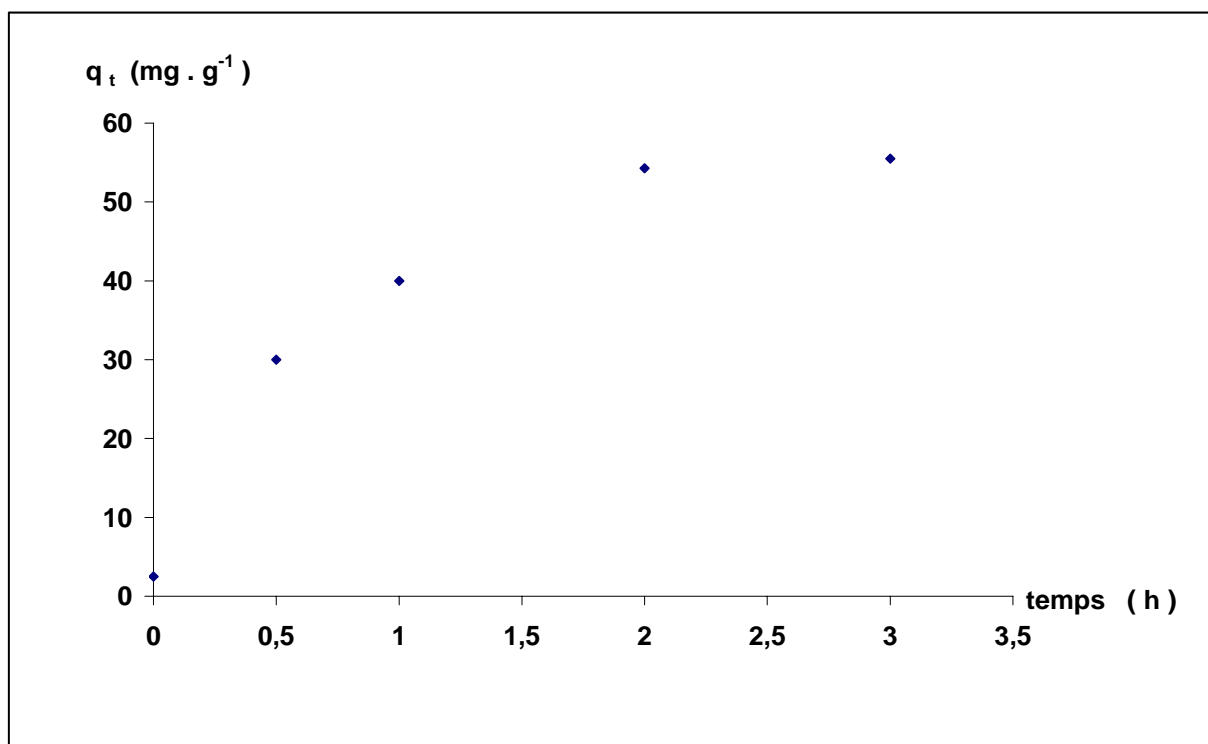


Figure II.4 : Evolution de la quantité de 2-Chlorophénol adsorbé en fonction du temps d'imprégnation.

3) Effet des paramètres d'activation sur les pertes de masse des charbons

Les pertes de masse des échantillons imprégnés ou non sont déterminées par des pesées effectuées avant et après carbonisation.

Les résultats obtenus tableau II.2 montrent que l'augmentation du taux d'adjuvant affecte la perte de masse des charbons élaborés. En effet la perte en masse augmente avec le taux d' H_3PO_4 . On note que les pertes de masses des échantillons imprégnés sont plus importantes que celle de l'échantillon non traité. Ceci est en accord avec Merzougui [32] et Molina- Sabio [41] qui ont activé, respectivement, des noyaux de datte avec différents agents chimiques et des noyaux de pêches avec H_3PO_4 . Cela pourrait s'expliquer par le fait que H_3PO_4 altère la structure du matériau lignocellulosique en formant des unités structurales plus larges, facilitant ainsi l'échappement de la matière volatile [44].

On note également une augmentation de la perte de masse avec l'augmentation de la durée d'activation. M. Molina et F. Rodriguez [44] attribuent ce comportement à l'oxydation de la matière carbonée.

Tableau II.2: Effet des paramètres d'activation sur les pertes de masse des charbons

Charbon		Durée d'activation (h)	Concentration de H ₃ PO ₄ (%massique)	Perte de masse (%massique)
Non traité		0	0	70
traités	Par variation de la concentration de H ₃ PO ₄	2	20	73.2
		2	60	76.29
		2	80	79.29
	Par variation du temps d'imprégnation	1/2	80	73
		1	80	75.2
		2	80	79.29
		3	80	84.56

II.2.3 Optimisation de la carbonisation

Dans ce volet, nous avons voulu mettre en évidence l'effet de la température et la durée de carbonisation sur la capacité d'adsorption du 2-chlorophénol. Une telle démarche nous permettra d'optimiser la carbonisation.

1) Effet de la température de carbonisation

Cette étude a été menée avec une série de charbons activés pendant 2h avec une solution de 80% massique d'acide, en faisant varier la température de carbonisation.

Les résultats obtenus illustrés par la figure II.5 montrent que la quantité de 2-chlorophénol croît avec l'augmentation de la température de carbonisation. La valeur de la quantité maximale adsorbée est obtenue à une température de 800°C.

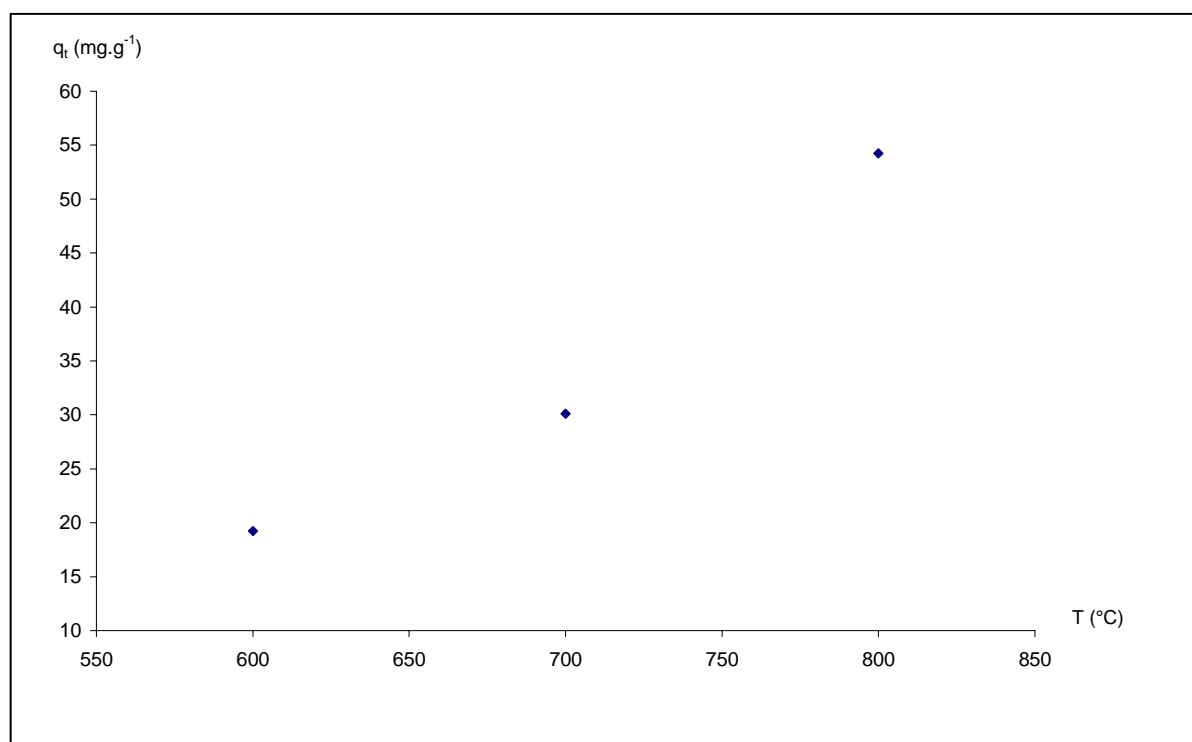


Figure II.5 : Effet de la température de carbonisation

2) Effet du temps de carbonisation

Cette étude a été menée avec une série de charbons activés pendant 2h avec une solution de 80% massique d'acide, en faisant varier la durée de carbonisation. Les résultats obtenus illustrés par la figure II.6 montrent que la quantité maximale de 2-chlorophénol adsorbée est obtenue pour une durée de 2h.

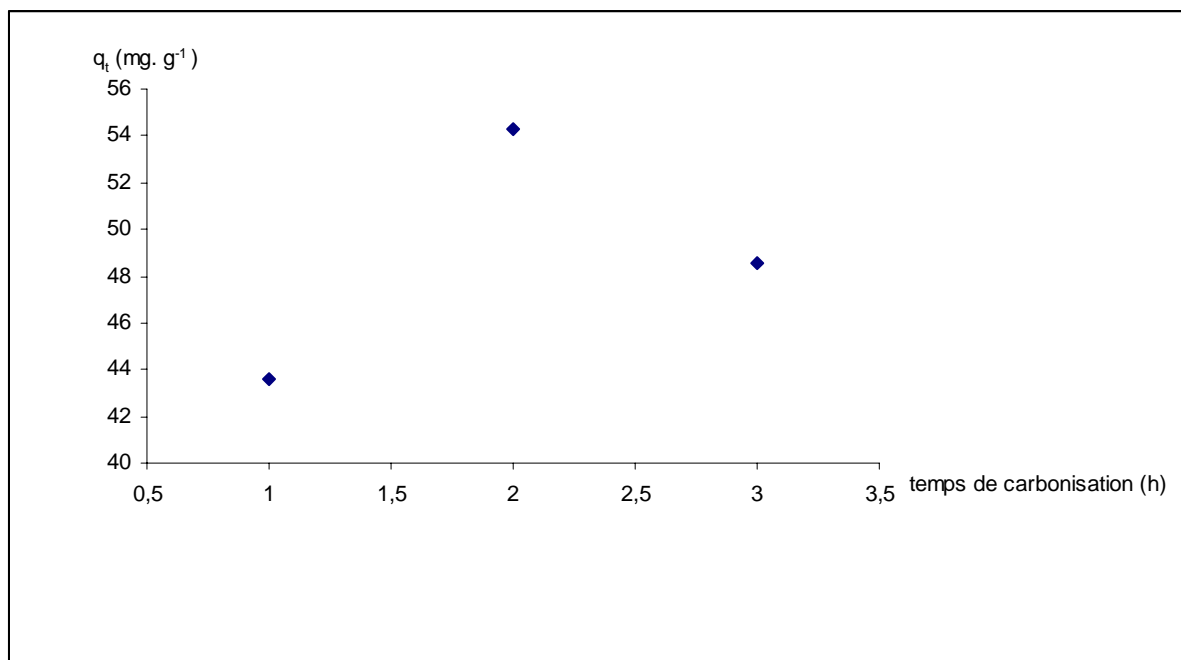


Figure II.6 : Effet de la durée de carbonisation

II.2.3 Conclusion

Cette étude paramétrique montre que le taux d'adsorption optimal est obtenu avec un charbon activé avec l'acide orthophosphorique à 80% durant 2 heures et une température de carbonisation de 800°C pour une durée de 2h.

II.3 CARACTÉRISATION DU CHARBON ACTIVE OPTIMALEMENT

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement chimique sur les caractéristiques des charbons élaborés nous avons effectué les analyses chimique, physique, physico-chimique et structurale des charbons : traité optimalement (CAO) et non traité (CNT).

II.3.1 Analyse élémentaire

La composition chimique du charbon traité de manière optimale et de celle de l'échantillon non traité a été déterminée par microscopie électronique à balayage (appareil marque Philips.Sem.515). Le taux élevé de carbone (tableau II.3) indique le bon déroulement du processus de carbonisation.

Tableau II.3 : Analyse élémentaire par MEB des charbons : activé optimalement et non activé

Échantillon de charbon	Composition (% massique)					
	C	Mg	Al	Si	K	P
CNT	98.40	0.43	0.01	0.25	0.43	0.47
CAO	90.14	0.27	0.02	0.2	0.35	9.02

II.3.2 Analyses physique et physico-chimique

- Le pH a été mesuré à l'aide d'un pH mètre de (appareil type 211, Hanna).
- Le taux d'humidité est obtenu par pesée et séchage de chaque échantillon.
- La masse volumique a été déterminée à l'aide d'un pycnomètre.
- La surface spécifique a été déterminée par B.E.T (appareil marque Quantachrome NovaWin2 Instruments version 9.0)

Le tableau II.4 regroupe les caractéristiques physique et physico-chimique des charbons (CNT et CAO)

Nous remarquons que l'aire spécifique et le volume poreux du charbon (CAO) ont augmenté comparativement au charbon non traité. Ceci est dû à l'activation chimique.

Tableau II.4 : Caractéristiques physique des charbons (CNT et CAO)

Caractéristiques	CNT	CAO
Humidité (%massique)	12.23	9.82
Masse volumique apparente (g.cm ³)	0.683	0.578
pH	7.04	5.45
Surface spécifique (m ² .g ⁻¹)	205.046	845
Volume poreux (cm ³ .g ⁻¹)	0.013	0.1714

II.3.3 Analyse structurale

Diffraction de rayon X

Il est important de remarquer que le pic correspondant à l'angle de diffraction caractéristique de la cristallinité du graphite ($2\theta = 25^\circ$) n'a pas été détecté. Cela indique que le charbon élaboré possède une forme amorphe par rapport au graphite. Selon la littérature cet état lui confère un pouvoir d'adsorption élevé [19, 57, 58].



Figure II.7: Diffractogramme du charbon activé optimalement (CAO)

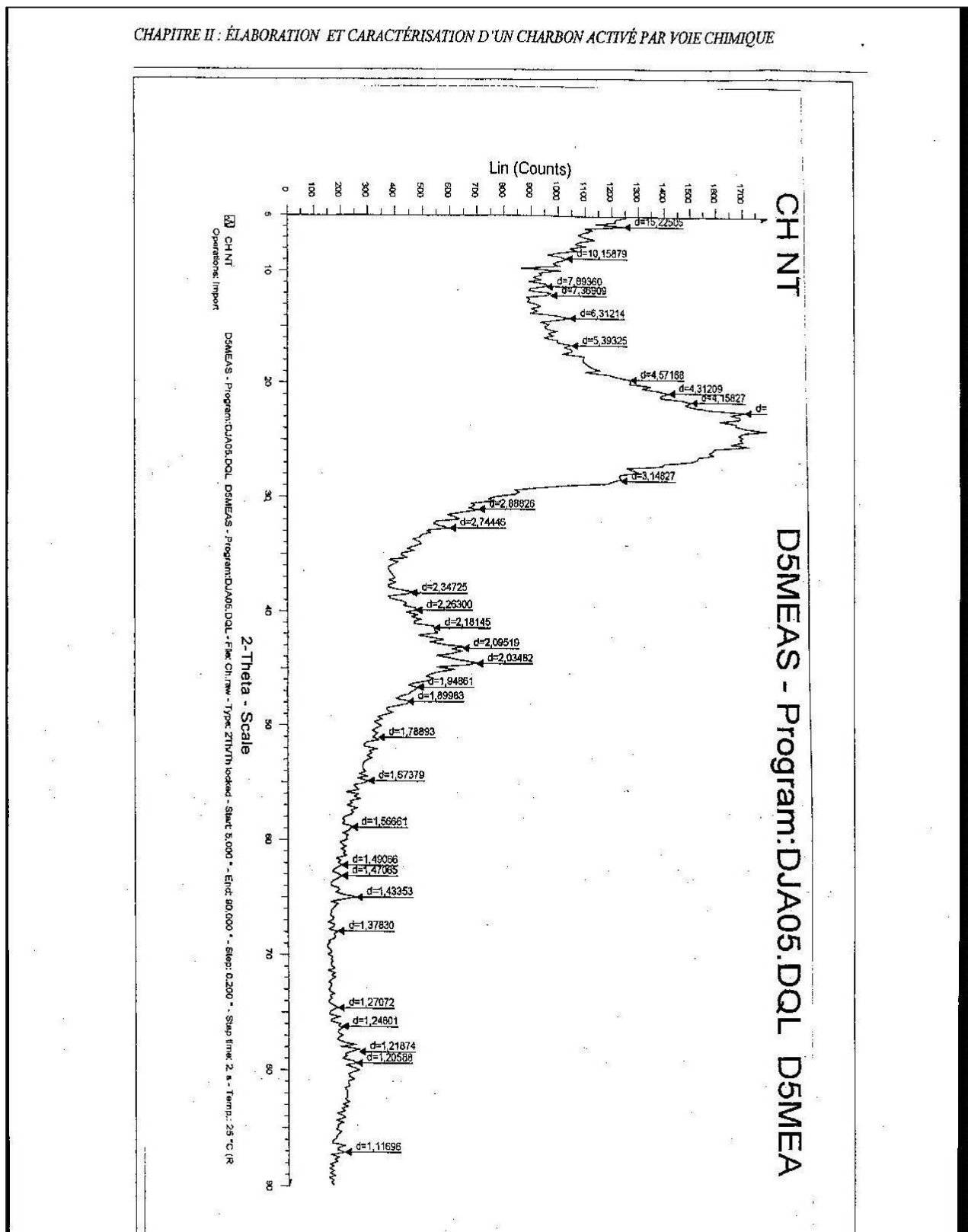


Figure II.8 : Diffractogramme du charbon non traité (CNT)

Spectroscopie infra- rouge

Cette étude a été, essentiellement, entreprise dans le but de compléter les résultats de l'analyse structurale. L'analyse par spectroscopie infra rouge a été réalisée à l'aide d'un spectrophotomètre IR de marque NICOLET.

Les spectres infrarouge des charbons : traité (CAO) et non traité (CNT) sont représentés sur les figures II.9- II.10 respectivement :

Le spectre d'absorption du charbon activé en présence d'H₃PO₄ à 80 % fait apparaître les liaisons illustrées sur le tableau III.5 :

Tableau III.5 : Analyse par spectroscopie infra rouge

Liaisons	Appartenances	CAO	CNT
		Bande (cm ⁻¹)	Bande (cm ⁻¹)
C=O	Aldéhydes	1739.86	
C-H	Aldéhydes	2851.54 et 2918.76	2930
O-H		3434.17	3435.65
-C-O-C-	Des esters d'acide aromatique	1118.81	
P-O-C et P=O		1029.37	
N-H		1633.56	1630.76
-CH ₂ -		1454.54	
P=S		699.3	
NH ₂ -CR=O	Amides	497.9	

En comparant les deux spectres infrarouge, nous remarquons que les fonctions communes (O-H, N-H et C-H des aldéhydes) aux deux charbons sont plus intenses pour le charbon activé.

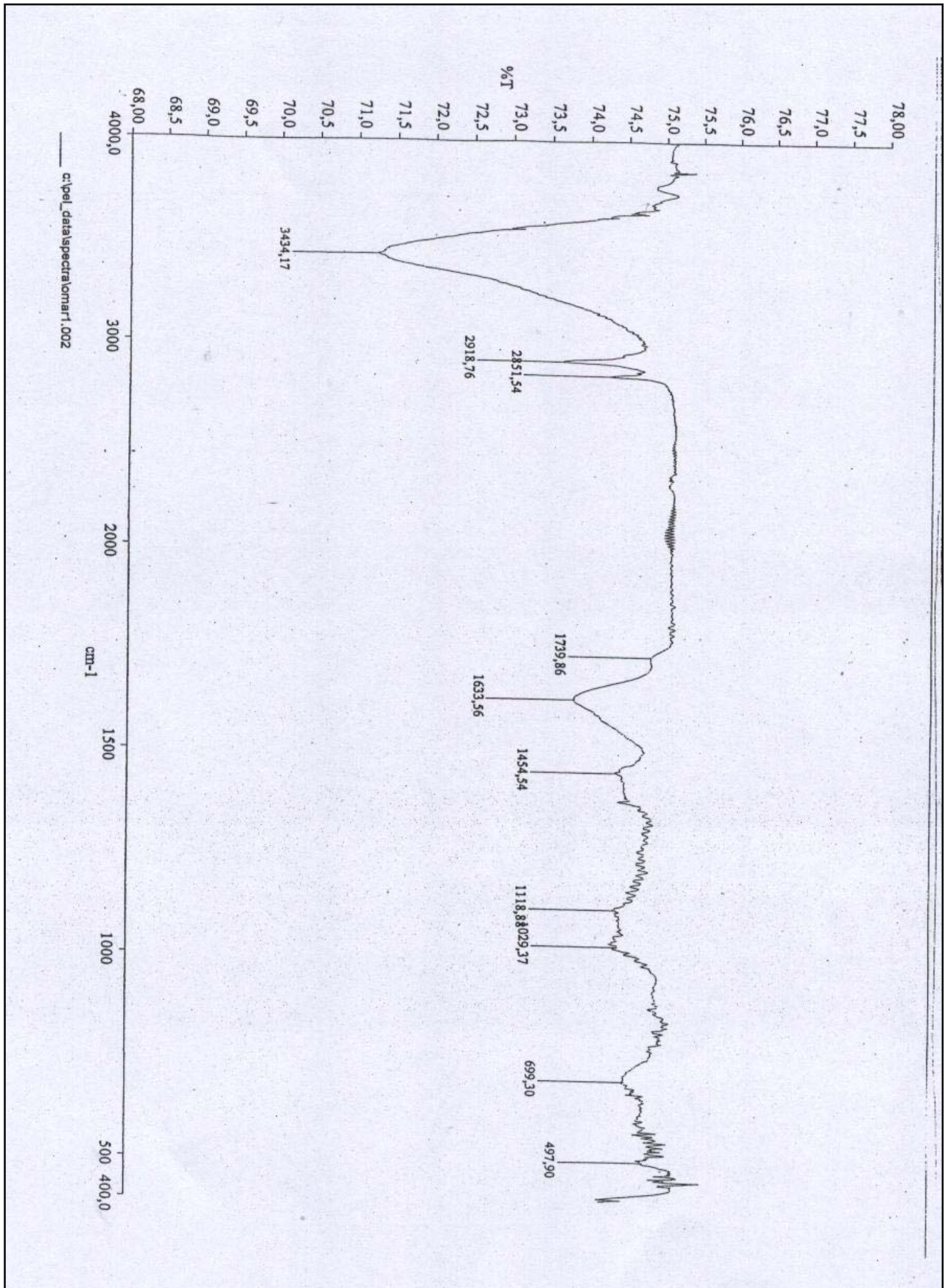
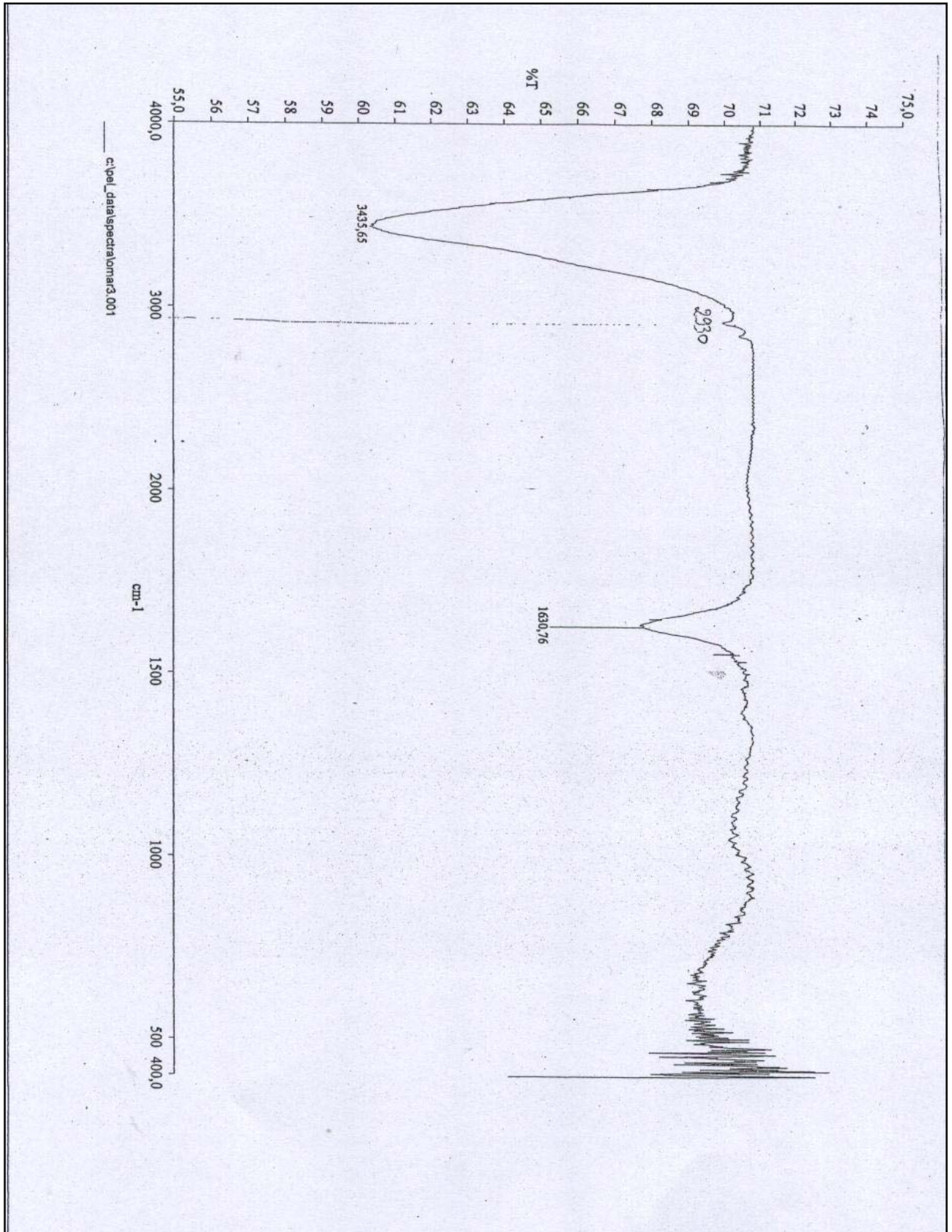


Figure II.9 : Spectre d'absorption infrarouge du charbon optimalement activé (CAO)



II.10 : Spectre d'absorption infrarouge du charbon non activé (CNT)

Microscopie électronique à balayage

L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'aide d'un appareil de type Philips.Sem.515. La grande profondeur du champ de ce dernier permet une excellente compréhension de la morphologie des échantillons analysés.

Afin de visualiser la structure poreuse des charbons nous avons procédé à des agrandissements variant de 200 à 3000 fois de leur réseau.

La comparaison des images représentant le charbon non traité (figure II.11) et traité (II.12) montre un développement intense de la porosité. La structure cellulaire du matériau semble être maintenue

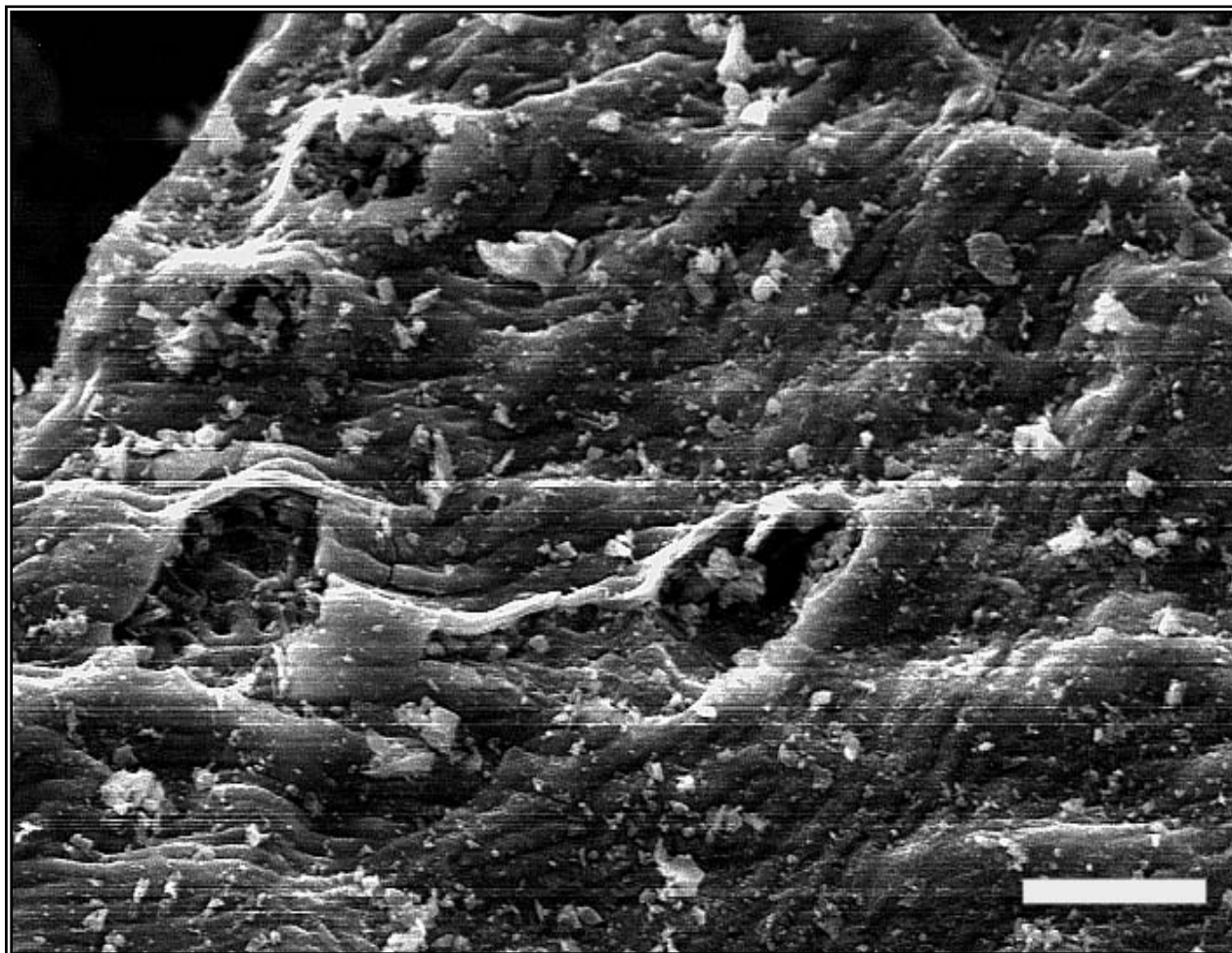


Figure II.11 : Visualisation des pores du charbon non traité (CNT)

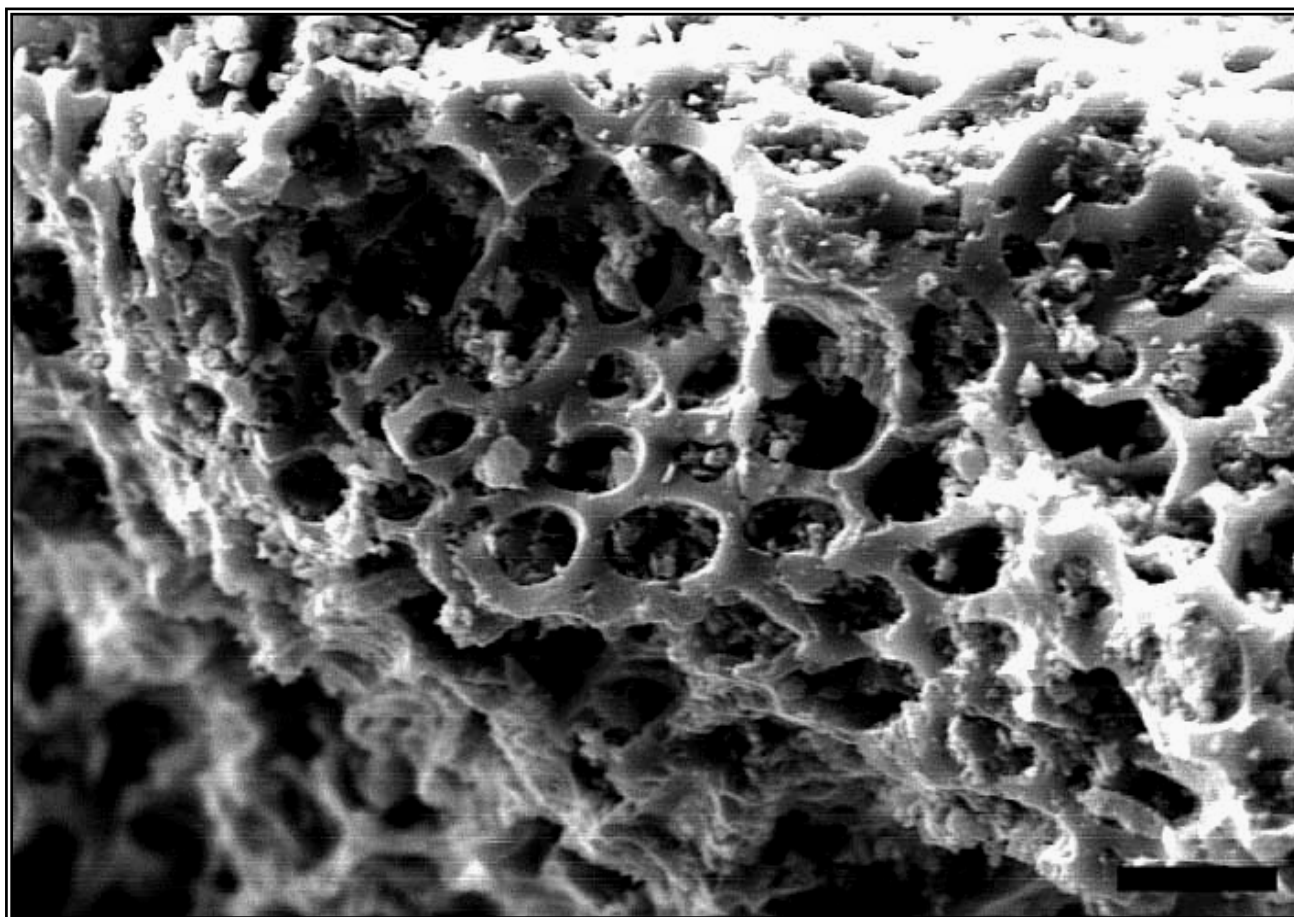


Figure II.12 : Visualisation des pores du charbon traité (CAO).

II.4 CONCLUSION

De cette étude consacrée à l'élaboration de charbons actifs et à la détermination de leurs caractéristiques, on peut retenir les résultats suivants :

- Le traitement des noyaux de datte à l'acide orthophosphorique améliore la capacité du charbon à fixer les molécules de 2-chlorophénol. Cette performance augmente avec la durée d'imprégnation et la concentration de H_3PO_4 ; l'optimum est atteint au bout de 2h de traitement à $100^{\circ}C$ avec une solution d'acide à 80% en masse.
- Le traitement à l'acide appliqué se traduit par un développement intense de l'aire spécifique et de la porosité.

CHAPITRE III

ÉTUDE DE L'ADSORPTION

DU

2-CHLOROPHÉNOL PAR LE

CHARBON ACTIVÉ DE

MANIÈRE OPTIMALE

CHAPITRE III

ETUDE DE L'ADSORPTION DU 2-CHLOROPHENOL PAR LE CHARBON ACTIVE DE MANIERE OPTIMALE

III.1 INTRODUCTION

Les rejets des eaux industrielles contenant des quantités relativement importantes de chlorophénols constituent un problème de plus en plus préoccupant. Selon le classement des différents composés organiques présents dans ces rejets, le 2-chlorophénol que nous avons choisi pour réaliser cette étude appartient à la famille des chlorophénols [2].

Afin de contribuer à la lutte contre ce type de pollution nous nous sommes proposé d'appliquer le charbon actif (CAO) aux traitements des eaux contenant du 2-chlorophénol.

Ce chapitre sera donc consacré à l'étude de l'adsorption de cette molécule organique. Nous présenterons en premier lieu l'étude paramétrique conduite selon la méthode des plans d'expériences. Ensuite, nous traiterons, de la cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol. Nous tenterons d'étudier la diffusion intraparticulaire et la réaction d'adsorption. Enfin nous présenterons des modèles mathématiques permettant de prédire les quantités adsorbées.

III.2 MATERIELS ET METHODES

1) Système étudié

Charbon actif

Le charbon actif (CAO) utilisé est obtenu à partir des noyaux de datte activée à l'acide ortho phosphorique à 80% massique pendant 2 h.

2-chlorophénol

Cette étude a été réalisée avec l'orthochlorophénol ; les caractéristiques de cette substance organique sont groupées dans le tableau III.1.

Tableau III.1 : Caractéristiques du 2-chlorophénol [3]

Propriétés	Valeurs
Formule	C ₆ H ₄ ClOH
Point d'ébullition (°C)	173-175
Masse volumique (g.cm ⁻³)	1.241
Masse molaire (g.mol ⁻¹)	128,56
Longueur d'onde (analyse UV) (nm)	273
pKa à 298 K	8.52

2) Protocole expérimental

Tous les essais expérimentaux de l'adsorption du 2-chlorophénol sur le charbon actif (CAO) ont été réalisés en batch selon le protocole suivant :

100 ml d'une solution aqueuse de 2-chlorophénol sont mis en contact avec une quantité d'adsorbant. Le mélange maintenu à température T est agité pendant un temps t puis filtré. Le filtrat récupéré est analysé par spectrophotomètre UV à 273 nm (appareil, type SAFAS, EASYSPEC II 320 II)

La quantité de 2-chlorophénol fixée à l'instant t par gramme d'adsorbant est calculée à l'aide de la relation (III.1) :

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{C_{ad}} \quad (\text{III.1})$$

Avec :

C_0 : Concentration initiale de la solution (mg.L^{-1}).

C_t : Concentration résiduelle de la solution au temps t (mg.L^{-1}).

C_{ad} : Concentration de l'adsorbant (mg.g^{-1}).

III.3 ETUDE PARAMETRIQUE PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

Dans ce paragraphe consacré à l'étude paramétrique de l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon activé de manière optimale, les essais expérimentaux ont été planifiés selon la méthode des plans d'expériences. Cette technique d'expérimentation nous permettra non seulement de diversifier et d'enrichir nos méthodes de travail, mais aussi de réduire le nombre des essais expérimentaux, d'évaluer des effets des paramètres et de leurs interactions, de modéliser le phénomène étudié et de définir pour le système considéré les zones où le rendement est maximal.

III.3.1 Technique d'expérimentation

Les essais expérimentaux ont été planifiés selon un plan factoriel à deux niveaux. La méthode consiste à fixer les valeurs minimales et maximales des paramètres retenus et à programmer les essais correspondant au nombre total de combinaisons des deux niveaux de ces variables. Pour réaliser ce travail, nous avons considéré cinq paramètres :

- Concentration initiale du polluant (C_0)
- Concentration initiale de l'adsorbant (C_{ad})
- Vitesse d'agitation (V_{ag})
- Température (T)
- pH

Les valeurs minimales et maximales des paramètres étudiés sont groupées dans le tableau III.2.

Tableau III.2 : Domaine de variation des paramètres étudiés

Paramètres	x_i	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Concentration initiale du polluant (mg.L^{-1})	x_1	100	200
Concentration de l'adsorbant (g.L^{-1})	x_2	1	2.5
Vitesse d'agitation (tr.min^{-1})	x_3	300	500
Température ($^{\circ}\text{C}$)	x_4	20	30
pH	x_5	4.58	5.45

III.3.2 Planification et résultats des essais d'adsorption

Les conditions opératoires des 32 essais programmés selon le plan factoriel 2^5 , sont regroupées dans le tableau III.3.

Tableau III.3 : Essais expérimentaux programmés selon le plan 2^5

Essai N°	x_1	x_2	x_3	x_4	x_5	Rendement adsorption %
1	-1	-1	-1	-1	-1	23.91
2	1	-1	-1	-1	-1	40.36
3	-1	1	-1	-1	-1	65.89
4	1	1	-1	-1	-1	74.96
5	-1	-1	1	-1	-1	22.26
6	1	-1	1	-1	-1	32.57
7	-1	1	1	-1	-1	64.83
8	1	1	1	-1	-1	70.85
9	-1	-1	-1	1	-1	25.14
10	1	-1	-1	1	-1	31.62
11	-1	1	-1	1	-1	64.29
12	1	1	-1	1	-1	71.29
13	-1	-1	1	1	-1	19.19
14	1	-1	1	1	-1	39.53
15	-1	1	1	1	-1	61.64
16	1	1	1	1	-1	67.05
17	-1	-1	-1	-1	1	51.12
18	1	-1	-1	-1	1	42.66
19	-1	1	-1	-1	1	68.28
20	1	1	-1	-1	1	63.03
21	-1	-1	1	-1	1	29.48
22	1	-1	1	-1	1	29.11
23	-1	1	1	-1	1	70.29
24	1	1	1	-1	1	62.72
25	-1	-1	-1	1	1	26.96
26	1	-1	-1	1	1	39.32
27	-1	1	-1	1	1	67.66
28	1	1	-1	1	1	61.53
29	-1	-1	1	1	1	29.07
30	1	-1	1	1	1	41.11
31	-1	1	1	1	1	58.93
32	1	1	1	1	1	62.72

Sur le tableau III.3 sont également portés les rendements des essais d'adsorption programmés selon la technique d'expérimentation utilisée.

III.3.3 Traitement et exploitation des résultats

1) Modèle général

Afin d'étudier l'influences des cinq paramètres retenus, nous avons utilisé la méthode de Yates [39-40] (donnée en annexe 2). La résolution par le logiciel Matlab 7.0 (voir annexe 2) du système des 32 équations à 32 inconnus représentées sous forme de produits matriciels, donne l'équation mathématique (III.2) :

$$Y = 49.36 + 2.55x_1 + 16.64x_2 - 1.77x_3 - 1.41x_4 + 0.89x_5 - 1.78x_1x_2 + 0.58x_1x_3 + 1.28x_1x_4 - 2.52x_1x_5 + 0.65x_2x_3 - 0.19x_2x_4 - 2.5x_2x_5 + 1.24x_3x_4 - 0.55x_3x_5 - 0.42x_4x_5 - 0.39x_1x_2x_3 - 0.8x_1x_2x_4 - 0.15x_1x_2x_5 + 0.79x_1x_3x_4 + 0.38x_1x_3x_5 + 1.45x_1x_4x_5 - 1.92x_2x_3x_4 + 0.94x_2x_3x_5 + 0.35x_2x_4x_5 + 0.63x_3x_4x_5 + 0.07x_1x_2x_3x_4 + 0.3x_1x_2x_3x_5 - 0.63x_1x_2x_4x_5 - 0.55x_1x_3x_4x_5 - 1.1x_2x_3x_4x_5 + 1.22x_1x_2x_3x_4x_5 \quad (III.2)$$

Pour mieux visualiser l'importance des coefficients représentant les différents paramètres et leurs interactions, nous les avons représentés sous forme d'histogramme (figure III.1)

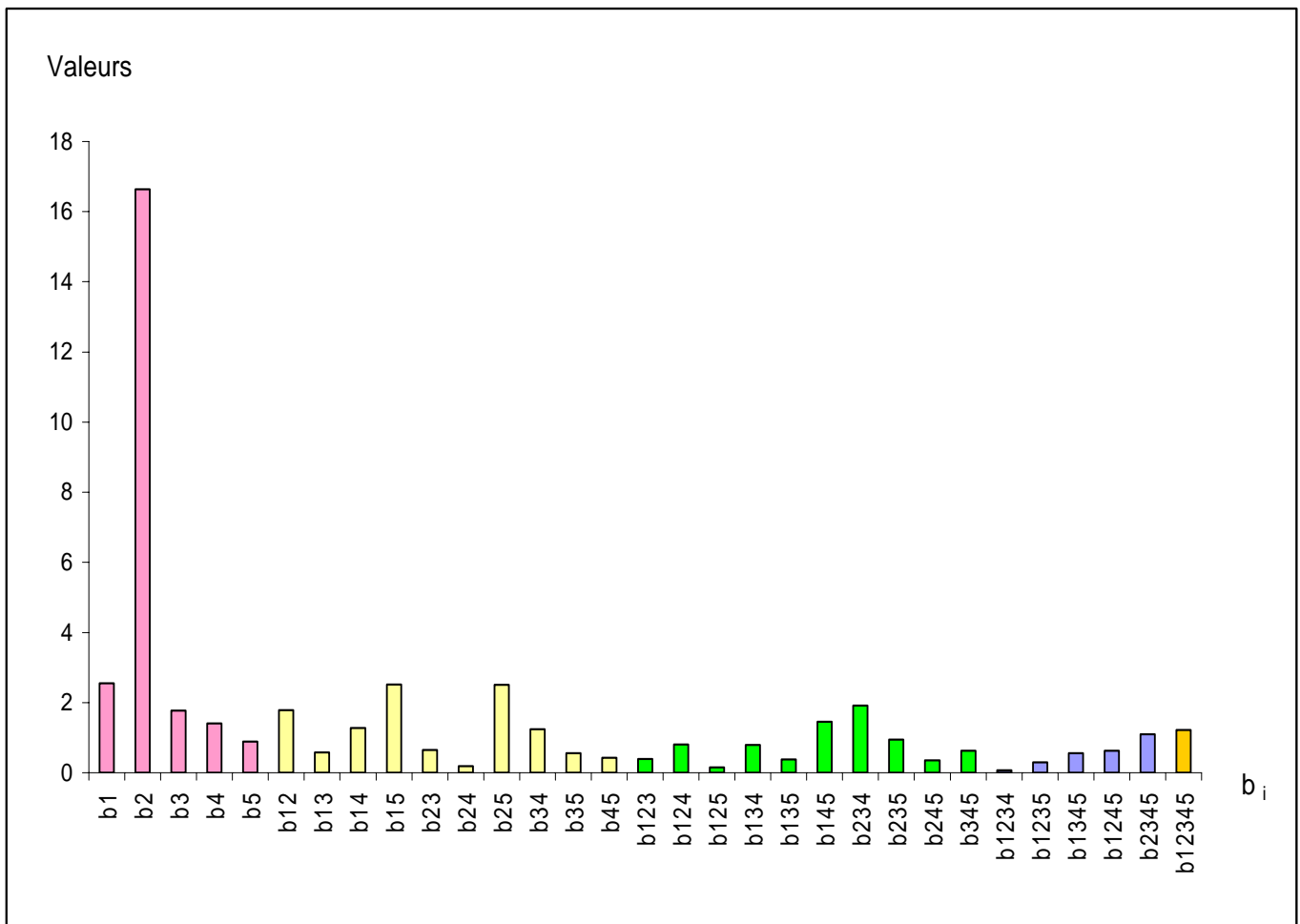


Figure III.1: Effets des facteurs principaux et des interactions

2) Simplification du modèle général

L'importance de chaque coefficient du modèle général a été estimée par application d'une méthode mathématique consistant à négliger tout facteur dont la valeur est inférieure à l'erreur type moyenne qui est donnée par la relation (III.3)

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum (b_i)^2}{N}} \quad (III.3)$$

$(b_i)^2$ représente la variance d'interaction des coefficients d'ordre 3,4 et 5.

N est le nombre de variances d'interaction des coefficients d'ordre 3,4 et 5.

Les effets et variances d'interaction d'ordre 3, 4 et 5 du modèle général sont groupés dans le tableau III.4.

La valeur de l'erreur type moyen, calculée à l'aide de la relation (III.3), est égale à 0.87.

Tableau III.4 : Variances d'interactions d'ordre 3, 4 et 5

Effet d'interaction	Variance d'interaction $(b_i)^2$	Erreur type moyen
b_{123}	0.15	0.87
b_{124}	0.64	
b_{125}	0.02	
b_{134}	0.62	
b_{135}	0.14	
b_{145}	2.1	
b_{234}	3.69	
b_{235}	0.88	
b_{245}	0.12	
b_{345}	0.4	
b_{1234}	0.0049	
b_{1235}	0.14	
b_{1245}	0.39	
b_{1345}	0.3	
b_{2345}	1.21	
b_{12345}	1.48	

D'après les résultats obtenus, il semble que le pH est le paramètre le moins influant. Ce pendant, la valeur du coefficient correspondant à ce paramètre ($b_5=0.89$) étant supérieure à l'écart type moyen (0.87) le pH n'a pas été négligé ; seules quelques interactions présentant des coefficients inférieurs à l'écart type moyen sont négligeables. Après simplification le modèle général se réduit à :

$$Y=49.36+2.55 x_1+16.64 x_2-1.77 x_3-1.41 x_4+ 0.89 x_5-1.78 x_1x_2+1.28 x_1x_4-2.52 x_1x_5-2.5 x_2x_5+1.24 x_3x_4+ 1.45x_1x_4x_5-1.92 x_2x_3x_4+ 0.94 x_2x_3x_5-1.1 x_2x_3x_4x_5+ 1.22 x_1x_2x_3x_4x_5. \quad (III.4)$$

L'importance plus ou moins grande des coefficients principaux et d'interaction du modèle réduit est mise en évidence par l'histogramme représenté sur la figure III.2.

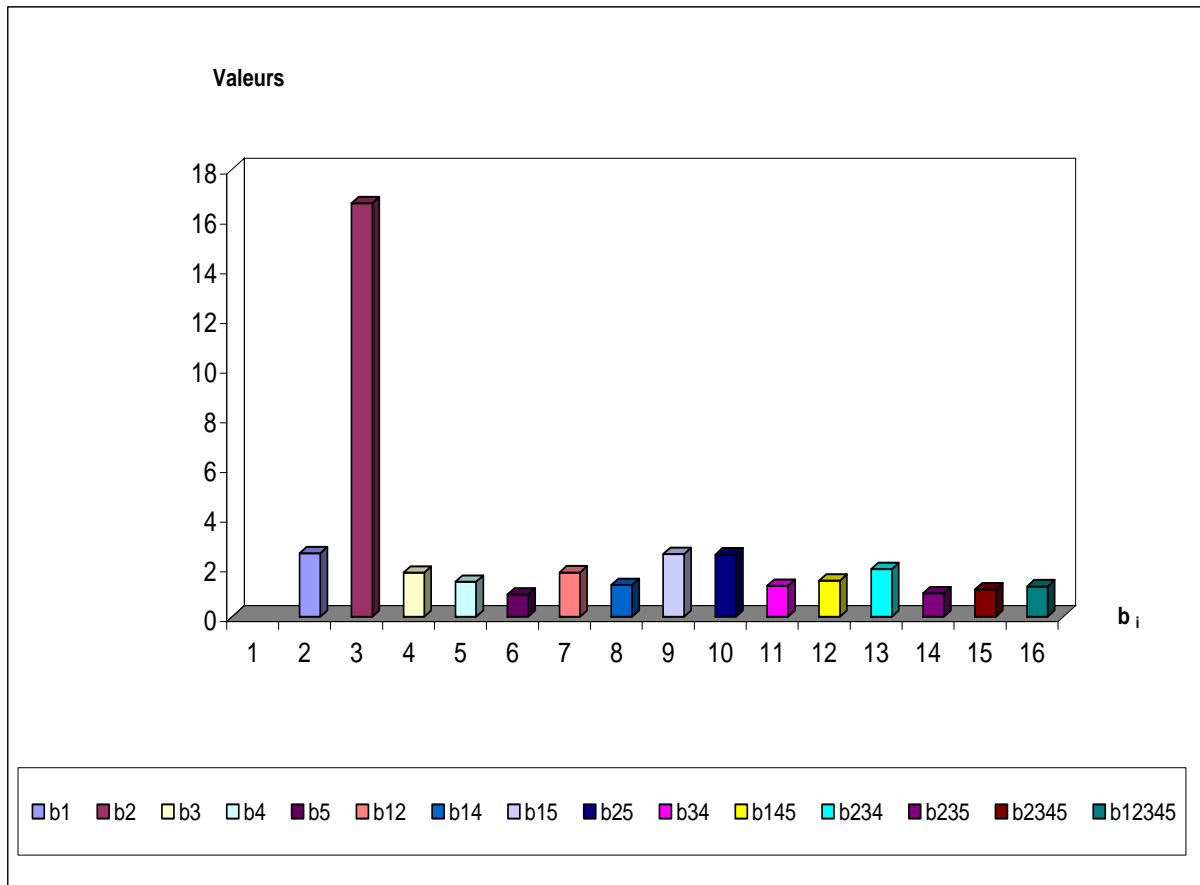


Figure III.2 : Facteurs et interactions significatifs.

3) Vérification de la validité du modèle réduit

Pour vérifier la validité du modèle réduit dans le domaine d'étude et la possibilité de son extension à d'autres domaines ; nous avons effectué quelques essais d'adsorption dans le domaine étudié et en dehors de celui-ci.

Les écarts entre les valeurs calculées et celles déterminées expérimentalement ont été calculés à l'aide de la relation (III.5) :

$$\text{Ecart \%} = \frac{|\eta_{\text{th}} - \eta_{\text{exp}}|}{\eta_{\text{max}}} \cdot 100 \quad (\text{III.5})$$

η_{th} : Rendement d'adsorption calculé à l'aide du modèle réduit

η_{exp} : Rendement d'adsorption déterminé expérimentalement.

η_{max} : Maximum [η_{th} , η_{exp}]

Dans le domaine étudié

Les conditions opératoires des essais d'adsorption réalisés dans le domaine étudié sont rassemblées dans le tableau III.5.

Tableau III.5: Conditions opératoires des essais d'adsorption dans le domaine étudié

Paramètres	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	Valeur réelle	Valeur réduite	Valeur réelle	Valeur réduite	Valeur réelle	Valeur réduite
C_0 (mg.L ⁻¹)	150	0	150	0	119	-0.62
C_{ad} (g.L ⁻¹)	1	-1	2.5	+1	1	-1
V_{ag} (tr.min ⁻¹)	300	-1	300	-1	300	-1
T (°C)	20	-1	30	+1	20	-1
pH	4.58	-1	5.45	+1	4.58	-1

Les résultats des essais d'adsorption sont regroupés dans le tableau III.6. Nous constatons qu'ils sont en bon accord avec ceux du modèle réduit (III.4) ; en effet les écarts entre les valeurs déterminées expérimentalement et celles calculées ne dépassent pas 5%.

Tableau III.6 : Rendements expérimentaux et théoriques dans le domaine étudié

Essai d'adsorption	Essai 1	Essai 2	Essai 3
η_{exp} (%)	32.12	69	28
$\eta_{théor}$ (%)	33.62	65.59	29.01
Écart (%)	4	5	3

Hors domaine d'étude

Les essais expérimentaux hors domaine d'étude ont été réalisés dans les conditions regroupées dans le tableau III.7.

Tableau III.7 : Conditions opératoires des essais d'adsorption hors domaine d'étude

Paramètres	Essai 1		Essai 2		Essai 3	
	Valeur réelle	Valeur réduite	Valeur réelle	Valeur réduite	Valeur réelle	Valeur réduite
C_0 (mg.L ⁻¹)	75	-1.5	50	-2	200	+1.4
C_{ad} (g.L ⁻¹)	3	+1.66	0.8	-1.26	3	+1.66
V_{ag} (tr.min ⁻¹)	300	-1	300	-1	300	-1
T (°C)	35	+2	40	+3	40	3
pH	4.58	-1	5.45	+1	4.58	-1

Les résultats sont groupés dans le tableau III.8. Les valeurs de l'écart entre les rendements expérimentaux et calculés indiquent que l'extension du modèle réduit hors domaine d'étude ne peut être effectuée.

Tableau III.8 : Rendements expérimentaux et théoriques hors domaine d'étude

Essai d'adsorption	Essai 1	Essai 2	Essai 3
η_{exp} (%)	77.29	41.42	62.64
$\eta_{théor}$ (%)	76.4	-20.6	85.17
Écart (%)	1	-149.73	26

4) Exploitation du modèle réduit

L'objectif de ce paragraphe est de représenter les courbes iso-rendement. Les iso-courbes, représentent en quelque sorte des abaques qui permettent de prévoir l'adsorption du polluant considéré dans le domaine d'étude, et de déduire la zone d'obtention du rendement maximal.

Les courbes iso-rendement sont tracées à partir du modèle réduit (équation III.4). La méthode consiste à tracer des courbes à rendement constant, en faisant varier à chaque fois deux variables.

Le modèle réduit étant de la forme : $Y = f(x_1, x_2, x_3, x_4, x_5)$, 2 variables x_i et x_j seront choisis pour tracer les courbes iso-rendement ; toutes les autres variables seront maintenues constantes.

Par exemple:

$Y = f(x_1, x_3)$ où $x_3 = f(Y, x_1)$; les variables x_2, x_4, x_5 sont fixées.

$Y = f(x_1, x_2)$ où $x_2 = f(Y, x_1)$; les variables x_3, x_4, x_5 sont fixées.

$Y = f(x_1, x_4)$ où $x_4 = f(Y, x_1)$; les variables x_2, x_3, x_5 sont fixées.

Dans les trois cas, nous obtenons une équation de forme générale (équation III.6) :

$$x_j = \frac{a + b.x_i + Y}{c + d.x_i} \quad (\text{III.6})$$

Le rendement Y étant fixé, il est possible de tracer la courbe iso-rendement $x_j = f(x_i)$. Ceci a été réalisé à l'aide du logiciel Matlab 7.0.

Nous représentons ci dessous seuls les courbes dont les rendements sont supérieurs à 50%. Les conditions opératoires des essais d'adsorption des cas retenus sont regroupées dans le tableau III.9.

Tableau III.9 : Les conditions opératoires des cas retenus

Cas retenus	Paramètres maintenus constants					
	$x_3=f(x_1)$	$C_{ad} (g.L^{-1})$		$T (°C)$		pH
Coordonnée réelle		Coordonnée réduite(x_2)	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_4)	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_5)
2.5		+1	20	-1	5.45	+1
$x_2=f(x_1)$	$V_{ag}(tr.min^{-1})$		$T (°C)$		pH	
	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_3)	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_4)	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_5)
	Cas 1	300	-1	20	-1	5.45
Cas 2	500	1	20	-1	4.54	-1
$x_4=f(x_1)$	$C_{ad} (g.L^{-1})$		$V_{ag}(tr.min^{-1})$		pH	
	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_2)	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_3)	Coordonnée réelle	Coordonnée réduite(x_5)
	2.5	+1	300	-1	4.54	-1

Courbe iso-rendement $x_3=f(x_1)$

Un seul cas a été retenu. Les conditions des essais d'adsorption sont regroupées dans le tableau III.9

Après avoir remplacé x_2 , x_4 , x_5 par leurs valeurs réduites respectives (+1, -1 et +1); l'équation (III.4) devient :

$$Y = 65.8 - 4.48x_1 + 0.95x_3 - 1.22x_1x_3 \quad (III.7)$$

D'où :

$$x_3 = \frac{-65.8 + 4.48x_1 + Y}{0.95 - 1.22x_1} \quad (III.8)$$

La figure III.3 représente la variation du rendement prévu par le modèle en fonction de x_3 (V_{ag}), et x_1 (C_0) dans les conditions citées dans le tableau III.9.

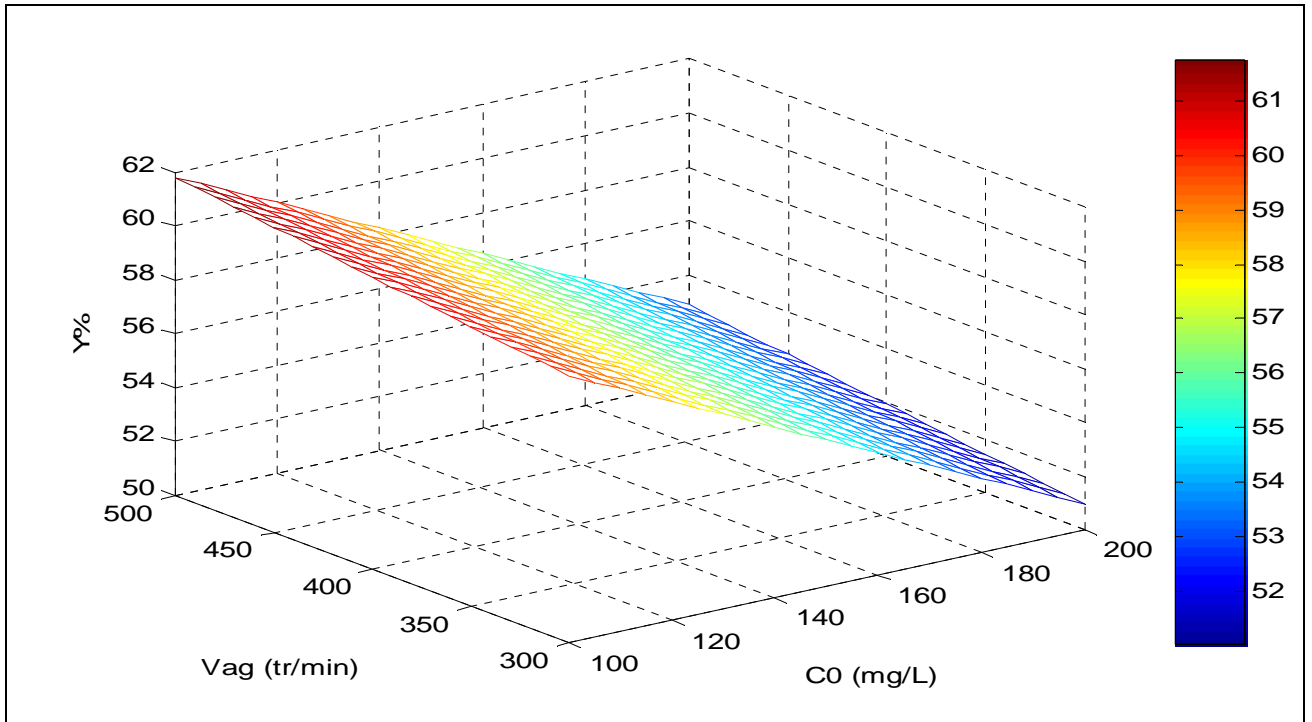


Figure III.3: Variation du rendement en fonction de $C_0(x_1)$ et $V_{ag}(x_3)$.

La surface présentée dans la figure III.3 peut être découpée en plusieurs courbes caractérisées par un même rendement que l'on appelle courbes iso rendement figure III.4.

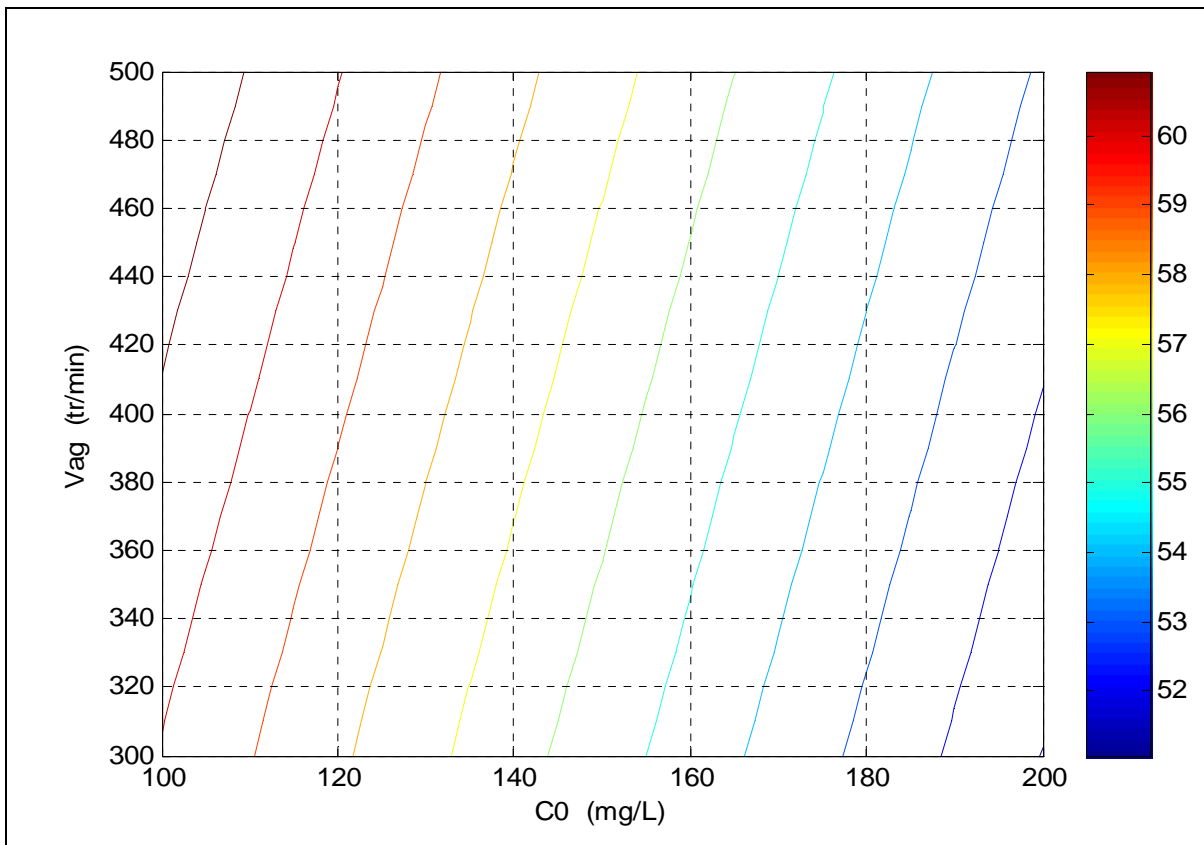


Figure III.4 : Courbe iso-rendement. Évolution de la vitesse d'agitation en fonction de la concentration initiale du 2-chlorophénol

L'examen de la figure III.4 représentant la variation de la vitesse d'agitation en fonction de la teneur initiale en 2-chlorophénol montre que le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la vitesse (x_3). Nous constatons également qu'il augmente quand la concentration du polluant (x_1) diminue.

Courbe iso-rendement $x_2=f(x_1)$

Deux cas ont été retenus. Les conditions des essais d'adsorption des deux cas sont regroupées dans le tableau III.9.

- Pour le premier cas, après avoir remplacé x_3 , x_4 et x_5 dans l'équation (III.4) par leurs valeurs réduites, on obtient:

$$Y = 54.67 - 2.7 x_1 + 10.18 x_2 - 0.56 x_1 x_2 \tag{III.9}$$

D'où

$$x_2 = \frac{Y - 54.67 - 2.7 x_1}{10.18 - 0.56 x_1} \tag{III.10}$$

L'évolution du rendement d'élimination du 2-chlorophénol en fonction de la concentration du charbon actif et de la teneur initiale en 2-chlorophénol est illustrée par la figure III.5. Les courbes iso-rendement déduites de cette représentation graphique figure III.5 sont quant à elles portées sur la figure III.6.

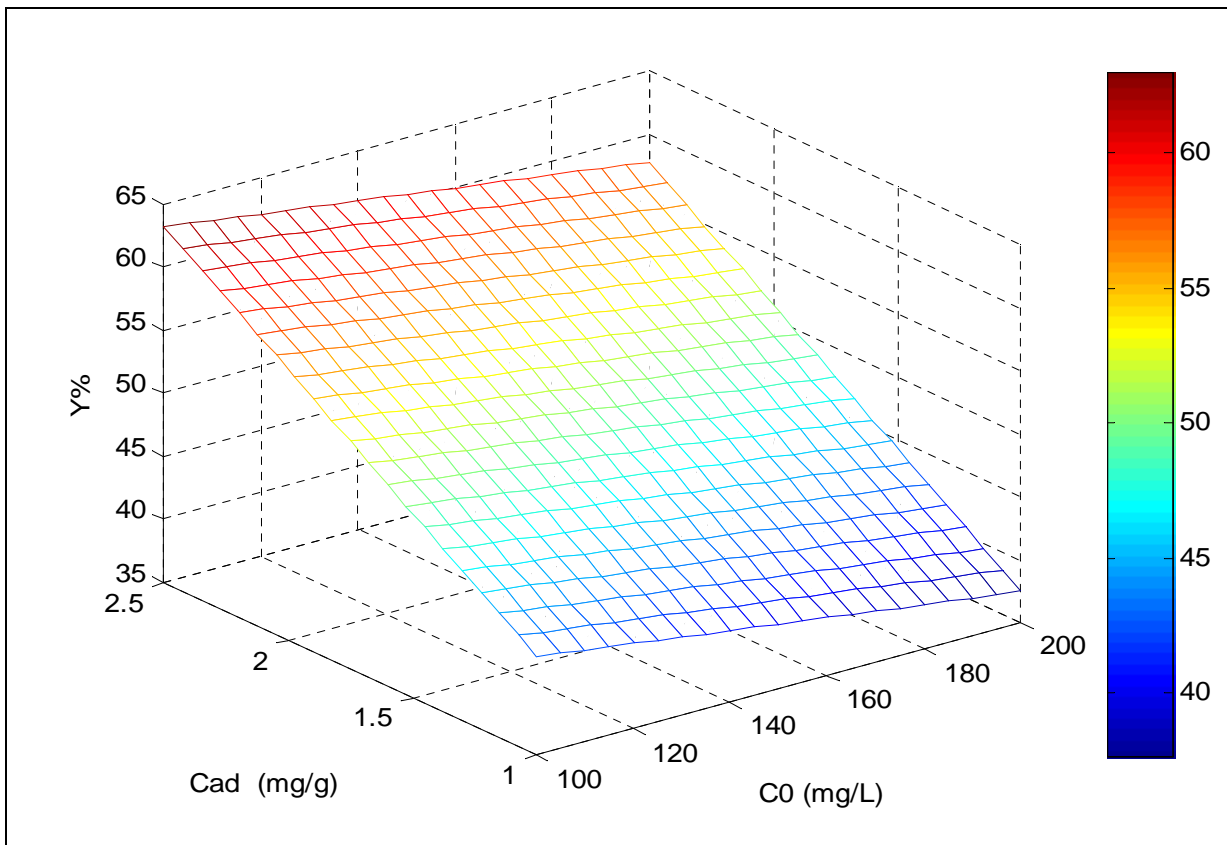


Figure III.5: Variation du rendement en fonction de C_0 (x_1) et C_{ad} (x_2).

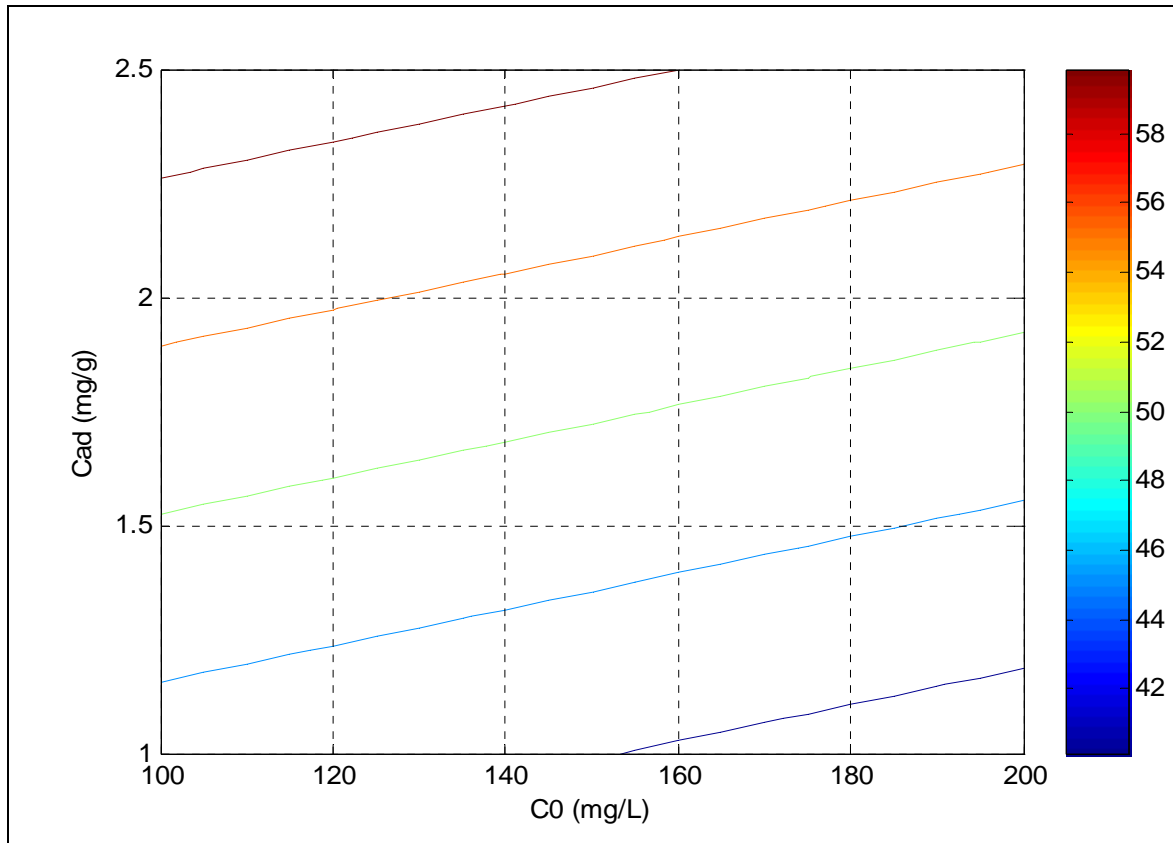


Figure III.6 : Courbe iso rendement. Évolution de la concentration du charbon en fonction de la teneur initiale en 2-chlorophénol

L'examen de la figure III.6 représentant la variation de la concentration de l'adsorbant en fonction de la teneur initiale en 2-chlorophénol, montre que le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration du charbon actif (x_2). Par ailleurs, on note que la diminution de la concentration du 2-chlorophénol (x_1) se traduit par une augmentation du rendement.

- Dans ce 2^{ème} cas, les coordonnées réduites x_3 , x_4 et x_5 , remplacées par leurs valeurs respectives (tableau III.9), conduisent à l'obtention de la relation (III.11)

$$Y = 46.87 + 5.24x_1 + 19.02x_2 - 0.56x_1x_2 \quad (\text{III.11})$$

Elle peut aussi s'écrire :

$$x_2 = \frac{Y - 46.87 - 5.24x_1}{19.02 - 0.56x_3} \quad (\text{III.12})$$

L'évolution du rendement d'élimination du 2-chlorophénol en fonction de la concentration du charbon actif et de la teneur initiale en 2-chlorophénol est représentée sur la figure III.7. Les courbes iso-rendement correspondant aux conditions données dans le tableau III.9 sont portées sur la figure III.8.

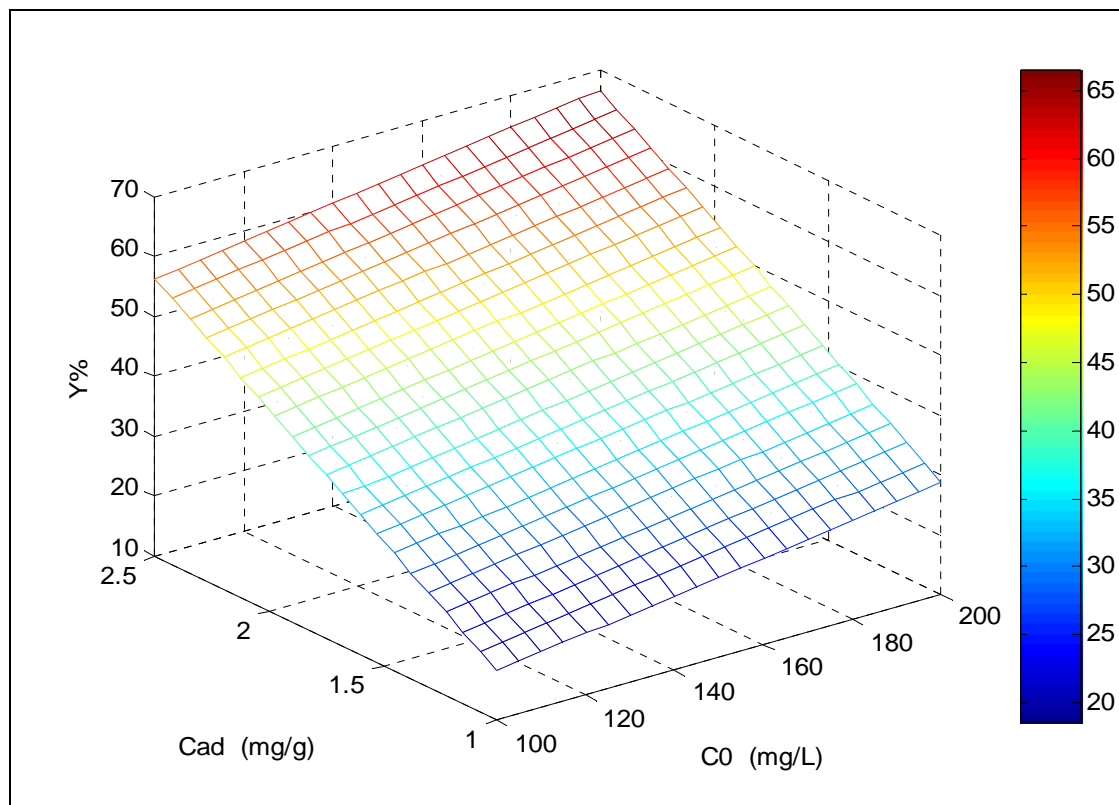


Figure III.7: Variation du rendement en fonction de C_0 (x_1) et C_{ad} (x_2)

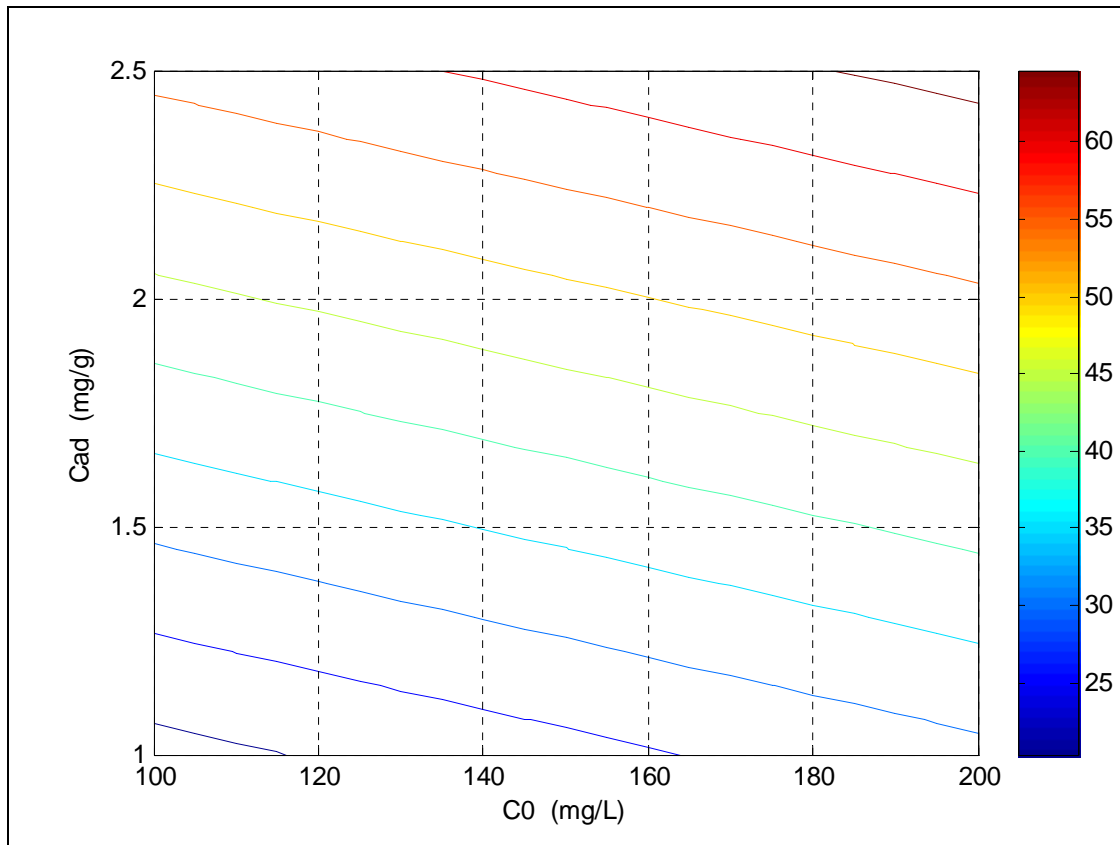


Figure III.8: Courbe iso rendement. Évolution de la concentration du charbon en fonction de la teneur initial en 2-chlorophénol

Nous remarquons que pour une concentration de 2-chlorophénol donnée, le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration du charbon actif ; par contre il diminue avec la baisse de la concentration initiale du polluant.

Courbe iso-rendement $x_4=f(x_1)$

Un seul cas a été retenu. Les conditions des essais d'adsorption sont regroupées dans le tableau III.9.

Après avoir remplacé x_2 , x_3 et x_5 par leurs valeurs réduites respectives, l'équation (III.4) devient :

$$Y=70.32+3.29x_1-1.83x_4+1.05x_1x_4 \quad (\text{III.13})$$

Soit :

$$x_4 = \frac{Y - 70.32 - 3.29x_1}{-1.83 + 1.05x_1} \quad (\text{III.14})$$

Nous représenterons ci-dessous la variation du rendement d'adsorption en fonction de la température et de la teneur initiale en 2-chlorophénol (figure III.9). Les courbes iso-

rendement représentant l'évolution de la température en fonction de la concentration initiale de 2-chlorophénol sont portées sur la figure III.10.

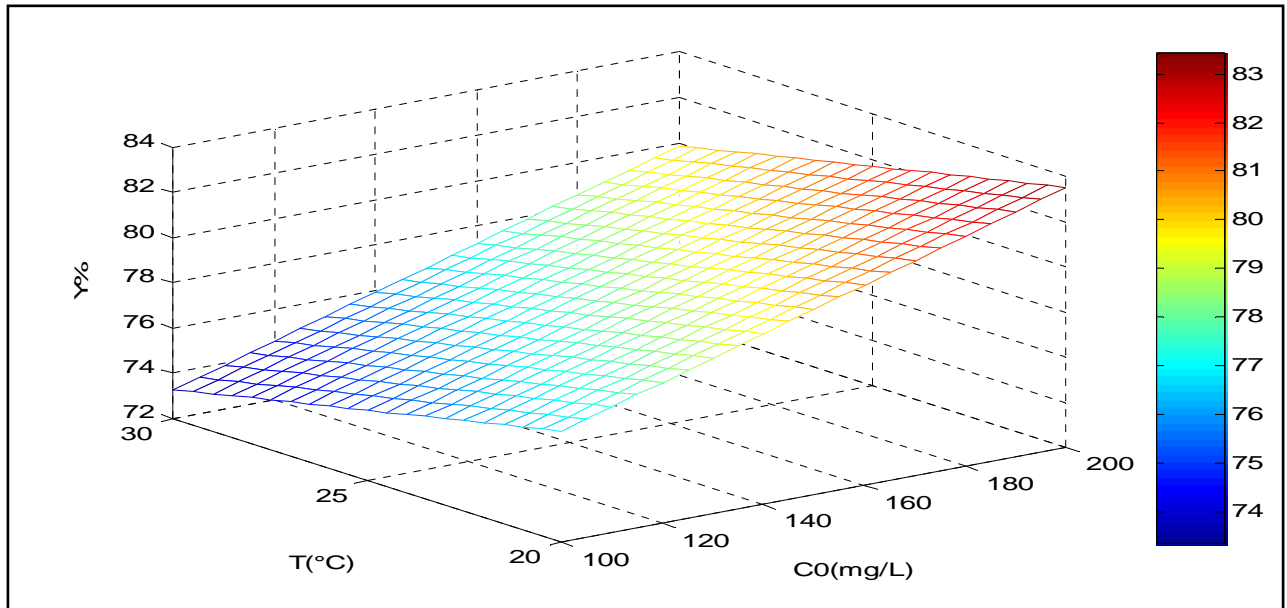


Figure III.9: Variation du rendement en fonction de C₀ (x₁) et T (x₄)

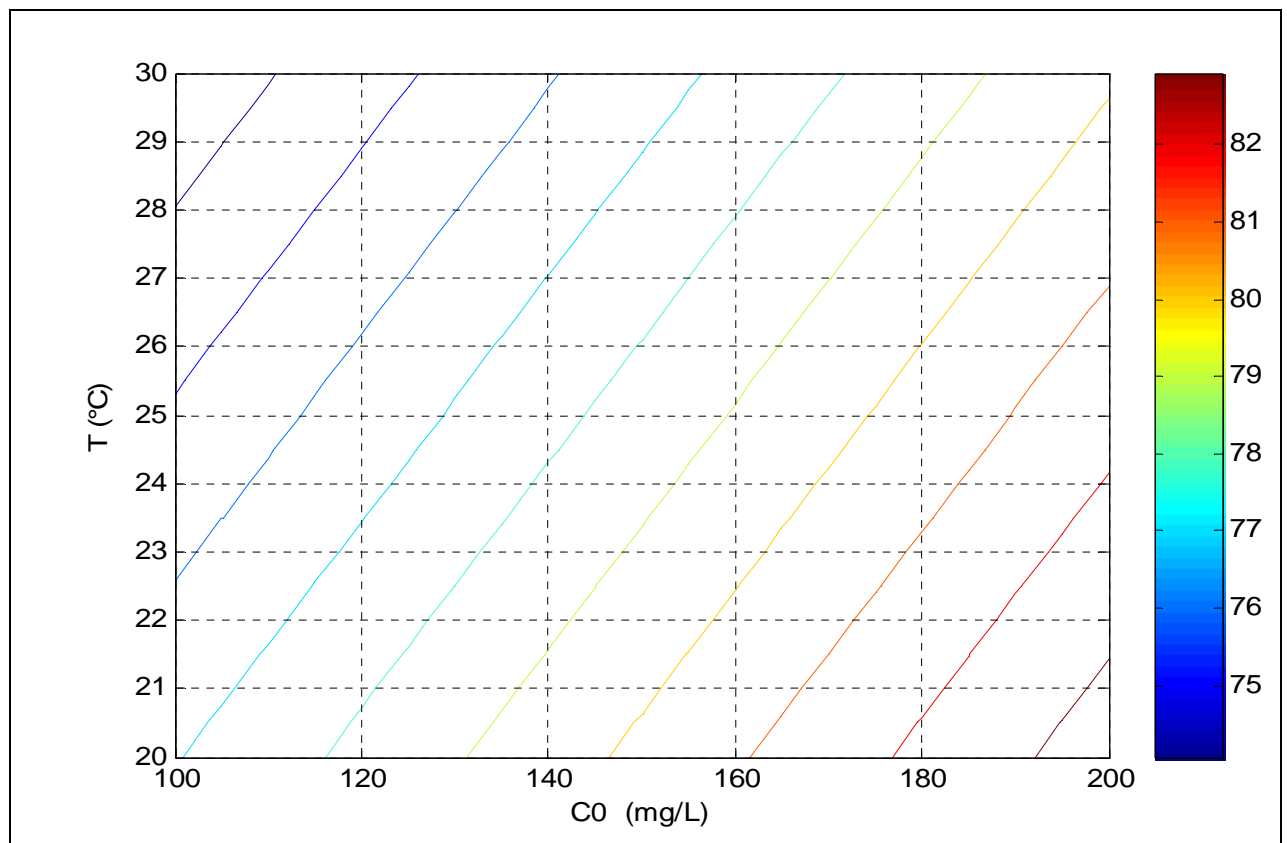


Figure III.10 : Courbe Iso rendement. Évolution de la température en fonction de la concentration initiale en 2-chlorophénol

Ces courbes montrent que l'augmentation de la température défavorise l'adsorption du 2-chlorophénol ; en effet en fixant la concentration du polluant à 200 mg.L⁻¹ par exemple la diminution de la température s'accompagne d'une augmentation du rendement. Le rendement le plus élevé (82%) est obtenu aux alentours d'une température de 20°C.

III.3.4 Conclusion

L'étude paramétrique de l'adsorption du 2-chlorophénol sur le charbon activé de manière optimale (CAO) conduite selon la méthode des plans d'expériences nous a permis d'établir un modèle mathématique reliant le rendement d'adsorption aux différents paramètres considérés. Nous avons remarqué que les cinq paramètres étudiés sont influents.

Les valeurs de l'écart entre les rendements expérimentaux et calculés indiquent que l'extension du modèle réduit hors domaine d'étude ne peut être effectuée.

Les courbes iso-rendement peuvent être considérées comme des abaques qui permettent de prévoir d'une part l'adsorption du 2-chlorophénol dans le domaine d'étude et d'autre part de prédire la zone d'obtention du rendement maximal. Pour le système étudié, le rendement maximal égale à 82% est obtenu aux conditions suivantes :

- Concentration initiale de 2-chlorophénol : 200 mg.L⁻¹
- Température opératoire : 20°C,
- pH = 4.54
- Vitesse d'agitation : 300 tr.min⁻¹
- Concentration de charbon actif : 2.5 g.L⁻¹

III.4 ETUDE DE L'ADSORPTION DU 2-CHLOROPHENOL

Dans ce paragraphe traitant de l'étude de l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon optimalement activé, nous examinerons en premier lieu l'équilibre isotherme et la thermodynamique d'adsorption du système considéré. En suite, après avoir présenté les résultats de la cinétique d'adsorption, nous tenterons de déterminer l'ordre de la réaction. La diffusion intraparticulaire ainsi que la réaction d'adsorption proprement dite seront également étudiés. Nous développerons ensuite des modèles cinétiques permettant de prédire les quantités adsorbées.

III.4.1 Équilibre isotherme d'adsorption

L'étude de l'équilibre isotherme d'adsorption du système considéré a été réalisée en mettant en contact jusqu'à l'équilibre, différentes quantités de charbon actif avec des solutions de 2-chlorophénol de concentration égale à 100 mg.L⁻¹. Sur le plan théorique, nous avons fait appel aux modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des substances organiques sur des supports d'origines minérale et végétale.

1) Application du modèle de Langmuir

Rappelons que la forme linéaire du modèle de Langmuir (I.2) s'écrit :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_0 \cdot b} \cdot \frac{1}{C_e} + \frac{1}{q_0}$$

La représentation graphique de $\frac{1}{q_e}$ en fonction de $\frac{1}{C_e}$ illustrée par la figure III.11, donne une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à l'obtention des paramètres q_0 et b respectivement.

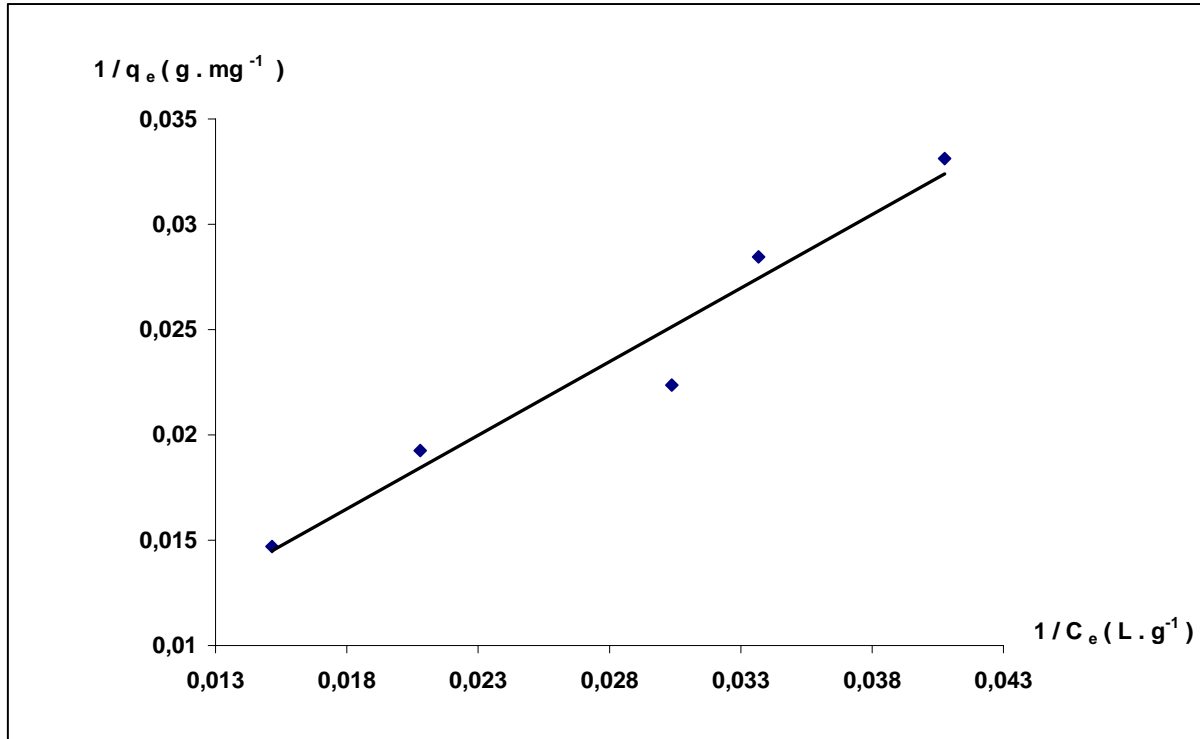


Figure III.11 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif. $T=20$ °C, $pH=5.45$ et $V_{ag}=300$ tr.min⁻¹

Les valeurs respectives des constantes q_0 et b déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite (figure III.11) sont 263.15 mg.g⁻¹ et 0.0054 L.mg⁻¹.

Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle R_L [59] donnée par l'équation (III.15).

$$R_L = \frac{1}{1 + b.C_0} \quad (\text{III.15})$$

Où :

b est la constante de Langmuir (L.mg⁻¹) et C_0 , la concentration initiale de la solution de 2-chlorophénol (mg.L⁻¹).

Cette constante décrit le type d'isotherme. En fonction de la valeur de R_L l'adsorption peut être :

- défavorable (pour $R_L > 1$) ;
- linéaire pour ($R_L = 1$) ;
- favorable pour ($0 < R_L < 1$) ;
- irréversible pour ($R_L = 0$).

Pour le système considéré la valeur de R_L , égale à 0,64, indique que l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon activé optimalement est favorable.

2) Application du modèle de Freundlich

L'application du modèle de Freundlich équation (I.4) aux résultats expérimentaux donne une droite (figure III.12) dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à l'obtention des constantes n et K dont les valeurs respectives sont 1.26 et 2.52.

La valeur de n située entre 1 et 10, montre que l'adsorption du 2-chlorophénol sur le charbon actif élaboré est favorable [59].

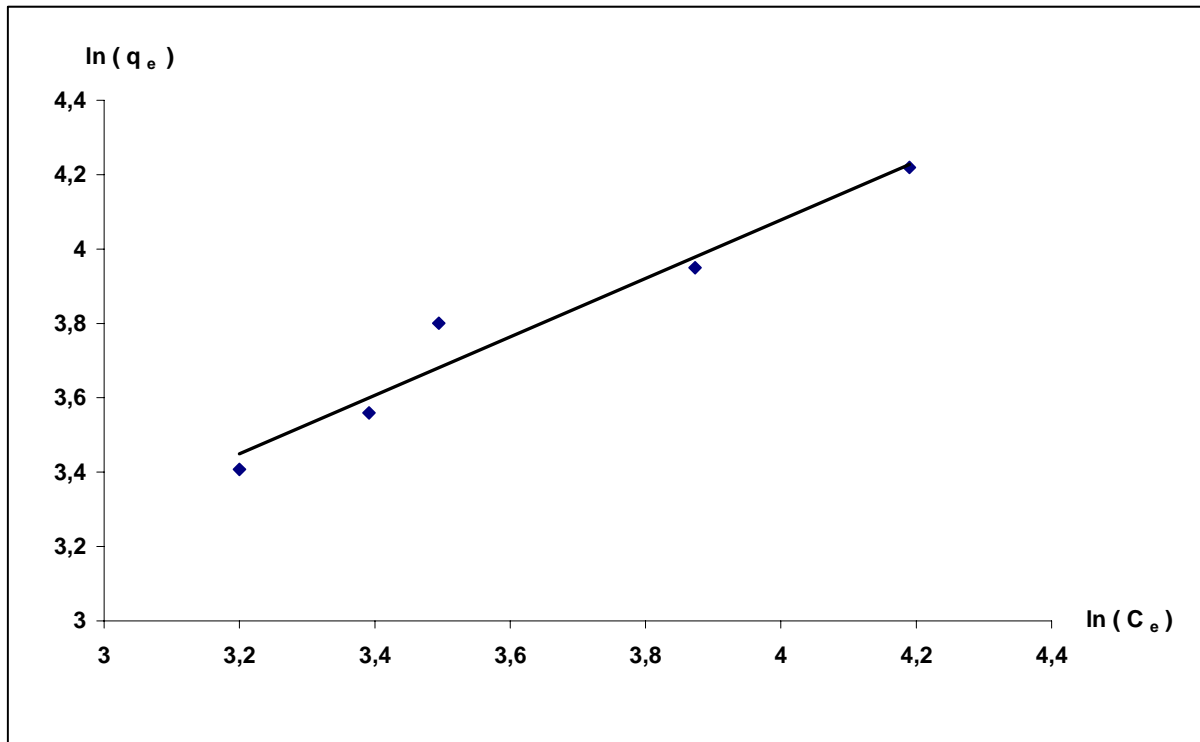


Figure III.12 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif. $T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5.45$ et $V_{ag}=300\text{ tr.min}^{-1}$

3) Conclusion

Les coefficients de corrélation (tableau III.10) montrent que l'équilibre isotherme d'adsorption du système considéré est assez bien décrit par les deux modèles.

Tableau III.10: Valeurs des constantes de Langmuir et Freundlich

Constantes de Langmuir			Constantes de Freundlich		
$q_0(\text{mg.g}^{-1})$	$b(\text{L.mg}^{-1})$	R^2	K	n	R^2
263.15	0.0054	0.9756	2.52	1.26	0.9757

III.4.2 Grandeurs thermodynamiques d'adsorption

La variation de l'enthalpie libre standard s'écrit :

$$\Delta G^{\circ}_T = \Delta H^{\circ}_T - T \Delta S^{\circ}_T \quad (\text{III .16})$$

Où :

$$\Delta G^{\circ}_T = - R T \text{Ln} K \quad (\text{III .17})$$

Dans le cas de la réaction d'adsorption, la constante d'équilibre peut être assimilée au coefficient de distribution k_d du soluté entre les deux phases solide (adsorbant) et liquide (solution) [14]. On pourra donc écrire

$$\Delta G^{\circ}_T = - R T \text{Ln} k_d \quad (\text{III .18})$$

Ou encore, en tenant compte de la relation (III .16)

$$\text{Ln} k_d = \frac{\Delta S^{\circ}}{R} - \frac{\Delta H^{\circ}}{RT} \quad (\text{III .19})$$

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\text{Ln} k_d$ en fonction de $(1/T)$ (Figure III.13) sont groupées dans le tableau III.11.

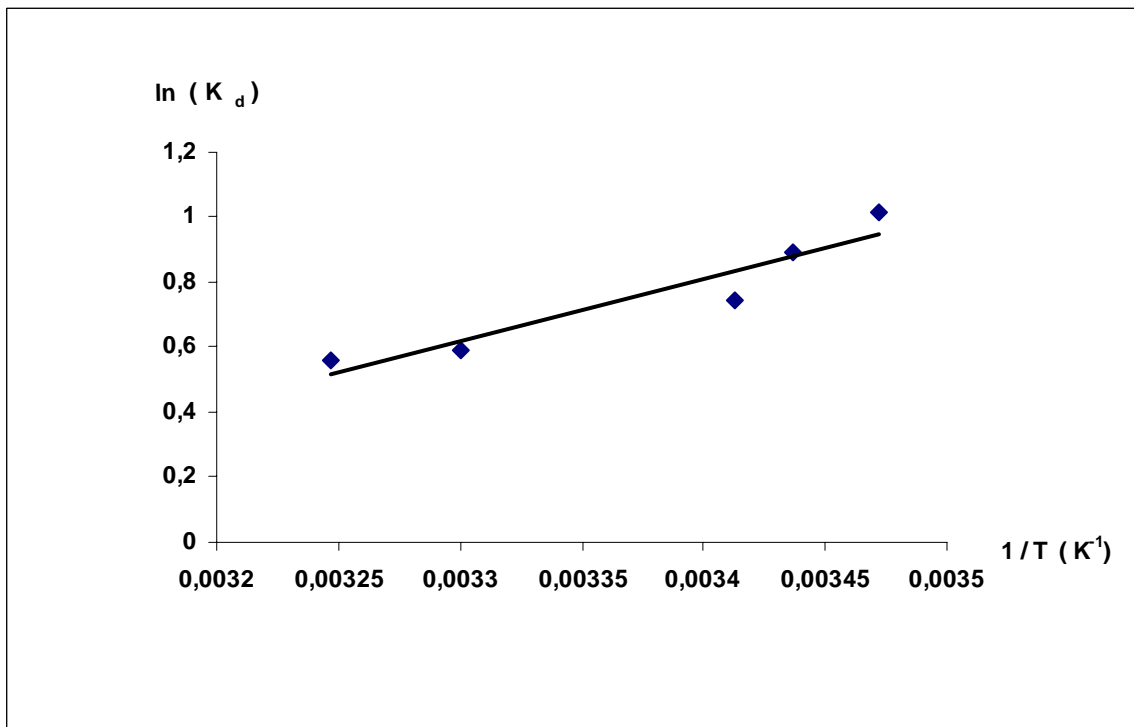


Figure III.13 : Evolution de $\text{Ln} k_d$ en fonction de $1/T$

Tableau III.11: Grandeurs thermodynamique de notre système

T (°K)	ΔH° (kJ.mol ⁻¹)	$\Delta S^\circ .10^{-3}$ (kJ.mol ⁻¹ .K ⁻¹)	ΔG° (kJ.mol ⁻¹)
288	-15.9	-47.41	-6.597
291			-5.922
293			-5.118
303			-4.558
308			-4.492

La valeur négative de ΔH° (-15.9 KJ.mol⁻¹) signifie que la réaction de fixation du 2-chlorophénol sur le support adsorbant est exothermique.

Les valeurs négatives de ΔG° montre que la réaction d'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif est spontanée. Le même comportement a été observé par S.M.Mane et al dans le cas de l'adsorption du phénol sur un charbon préparé à partir de noyaux de dattes [50].

III.4.3 Cinétique d'adsorption

III.4.3.1 Présentation des résultats

Les essais d'adsorption menés en batch ont été réalisés en faisant varier successivement la concentration d'adsorbant (C_{ad}), la teneur initiale en polluant (C_0), le pH initial du milieu, la température (T) et la vitesse d'agitation (V_{ag}).

Concentration du charbon actif

Pour mettre en évidence l'effet de la concentration du charbon actif sur la cinétique d'adsorption du 2-chlorophénol nous avons fait varier les valeurs de ce paramètre de 0,5 à 2.5 g.L⁻¹. Les autres paramètres ont été fixés à :

- Vitesse d'agitation : 300 tr.min⁻¹
- Concentration initiale du 2-chlorophénol : 100 mg.L⁻¹
- Température : 20 °C
- pH : 5.45

L'examen des courbes représentant la variation de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale en 2-chlorophénol (figure III.14), montre que la quantité de 2-chlorophénol fixée par gramme d'adsorbant croît avec la diminution de la concentration de charbon actif. En effet pour des concentrations en en adsorbant égales à 0.5 et 2.5 mg.L⁻¹, les quantités de 2-chlorophénol fixées par gramme de charbon actif sont égale à 30.18 et 68.5 mg.g⁻¹; ce qui correspond à des rendements de 35.71 et 70.88%, respectivement.

Ce résultat s'explique par la présence d'un nombre de sites plus important.

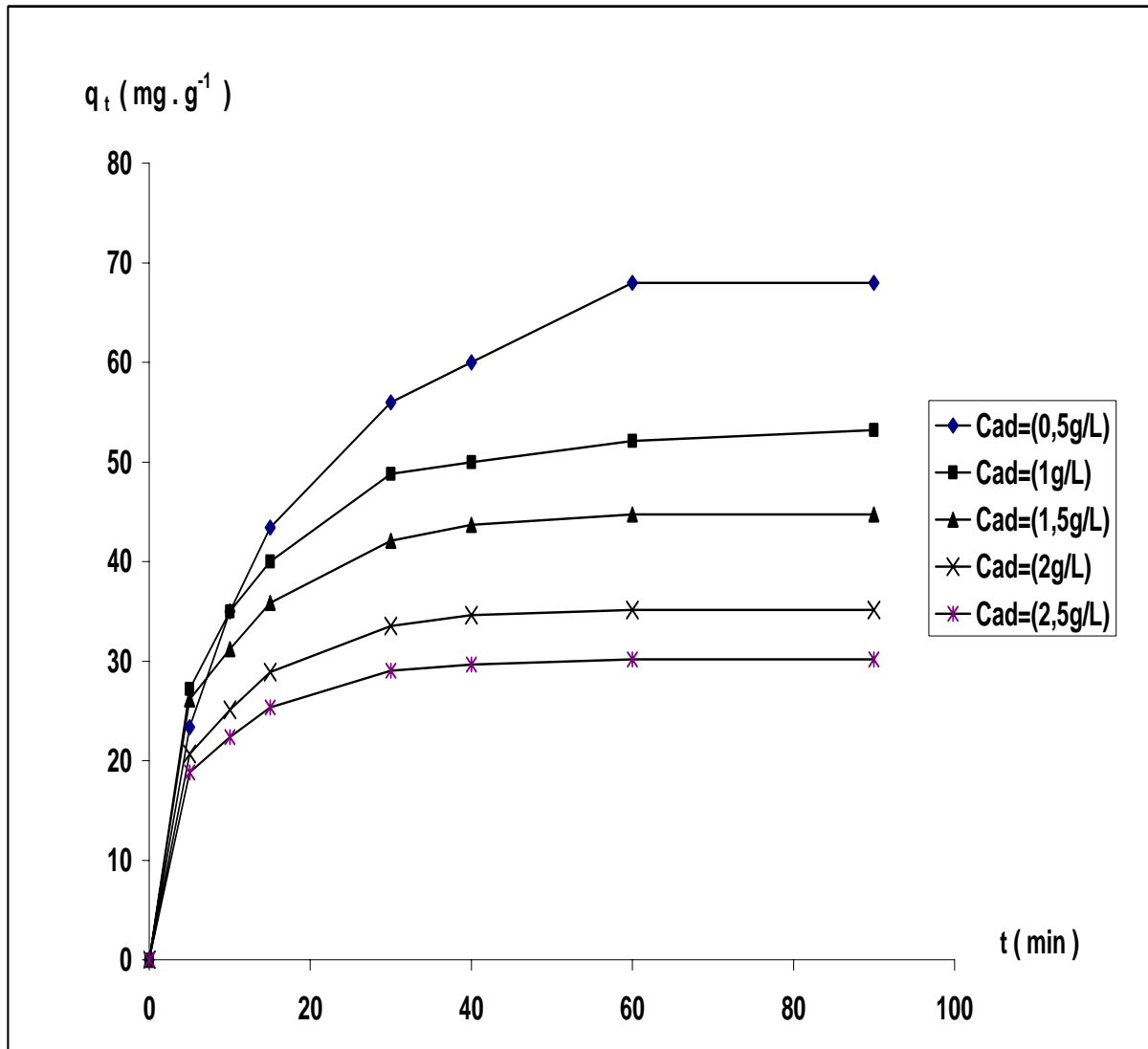


Figure III.14 : Évolution de quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes concentration de charbon actif. $C_0=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH}=5.45$ et $V_{ag}=300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$

Concentration initiale du polluant

Pour réaliser cette étude, nous avons retenu des concentrations initiales en 2-chlorophénol variant entre 75 et 250 $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes :

- Vitesse d'agitation : $300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$
- Concentration de l'adsorbant : $1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$
- Température : $20 \text{ }^\circ\text{C}$
- pH : 5.45

L'évolution des quantités adsorbées en fonction du temps pour différents teneurs en 2-chlorophénol est illustrée par la figure III.15. Nous observons un accroissement de la quantité adsorbée avec l'augmentation de la concentration initiale en 2-chlorophénol. Un tel comportement ne peut être que le résultat de l'intensification de la mobilité du milieu réactionnel aux faibles concentrations en polluant.

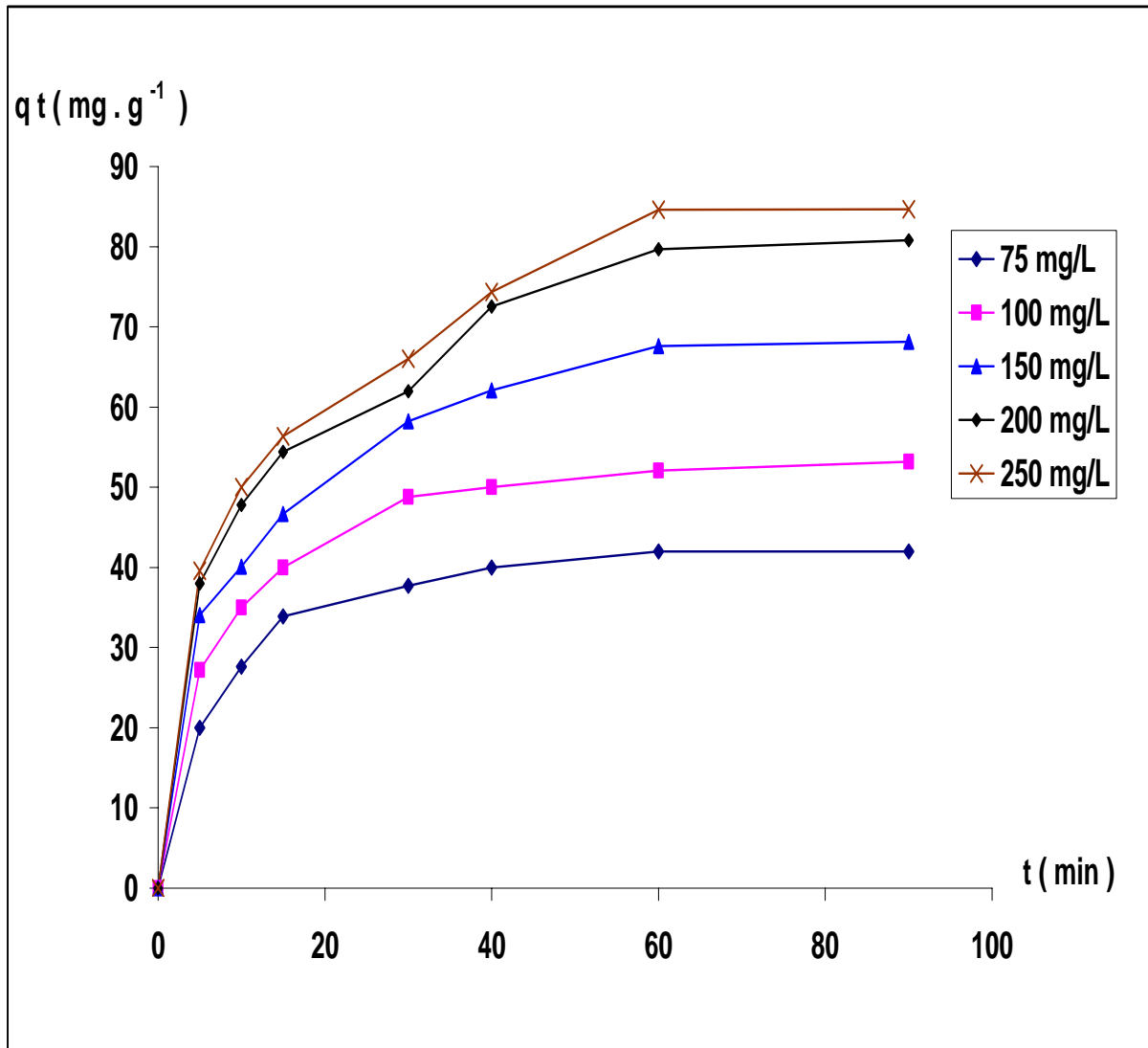


Figure III.15: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes Concentration de 2-chlorophénol. $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$, $T=20^{\circ}\text{C}$, $\text{pH}=5.45$ et $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$

pH initial

Il faut noter que le pH est un paramètre très important ; en effet il influence la charge de surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène d'adsorption.

Les essais d'adsorption ont été réalisés avec des solutions de 2-chlorophénol dont les pH variant entre 2.86 et 5.45 ont été ajustés par ajout du HCL (1N) ou NaOH (1N). Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes :

- Vitesse d'agitation : 300 tr.min^{-1}
- Concentration de l'adsorbant : 1 g.L^{-1}
- Température : 20°C
- Concentration initiale de 2-chlorophénol : 100 mg.L^{-1}

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III.16. Le maximum d'adsorption est obtenu à $\text{pH}=5.45$. Par ailleurs nous remarquons que l'augmentation de la fixation de 2-chlorophénol est notable pour la gamme de pH allant de 2.86 à 5.45. Le même résultat a été obtenu par de

nombreux auteurs à des pH variant de 1 à 9 pour l'adsorption de chlorophénols sur divers supports adsorbants [50,60].

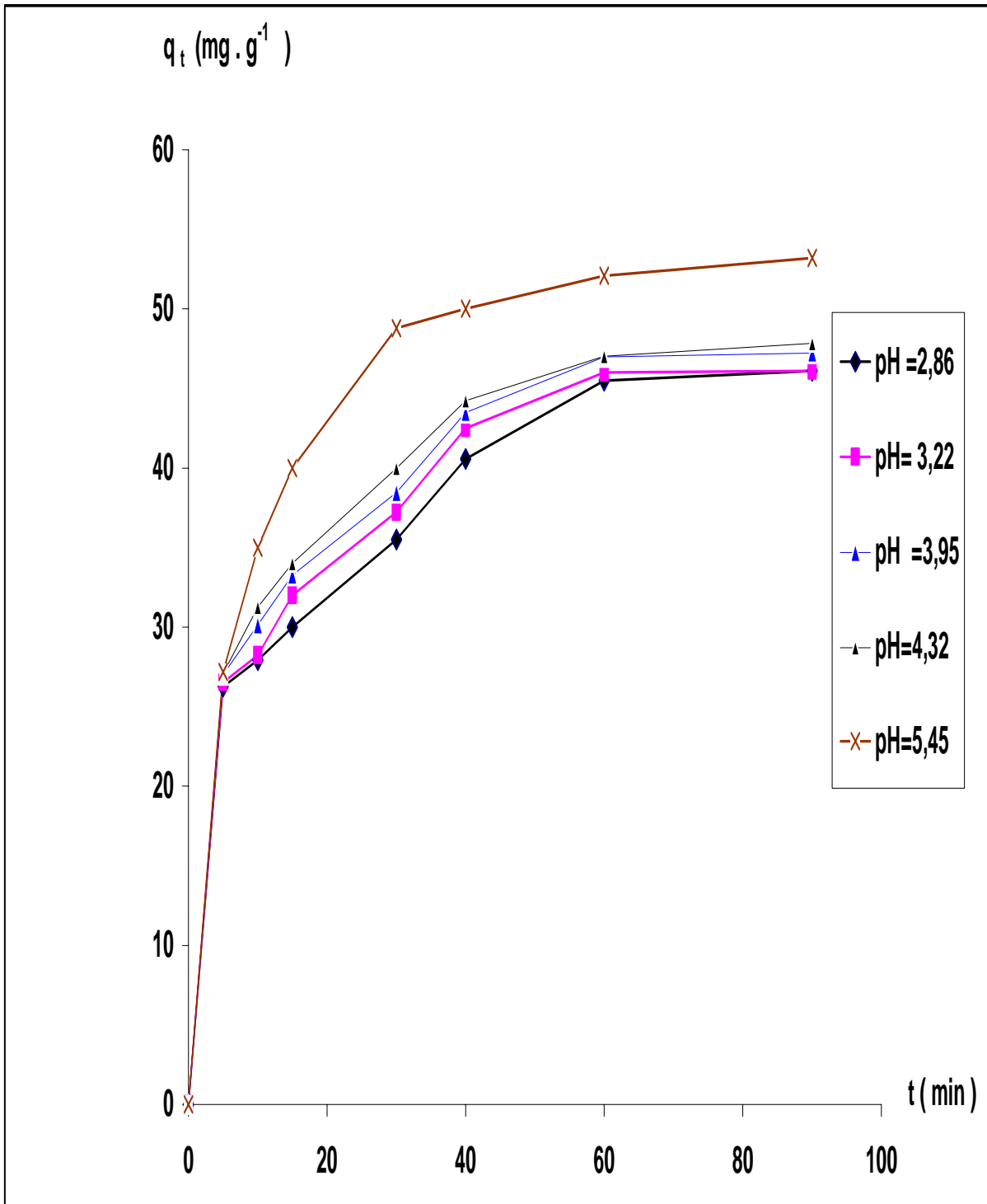


Figure III.16: Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de pH. $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$, $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$ et $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$

Température

Cette étude a été réalisée avec 5 valeurs de température (15, 18, 20, 30 et 35 °C). Les autres paramètres ont été fixés à :

- Concentration initiale de polluant : 100 mg.L⁻¹
- Concentration de l'adsorbant : 1 g.L⁻¹
- Vitesse d'agitation : 300 tr.min⁻¹
- pH : 5.45

L'examen de la variation des quantités adsorbées en fonction du temps (figure III.17) montre que la quantité adsorbée diminue avec l'élévation de la température, cette évolution confirme non seulement les résultats de l'étude paramétrique conduite par la méthode des plans d'expériences mais aussi l'exothermicité de la réaction d'adsorption.

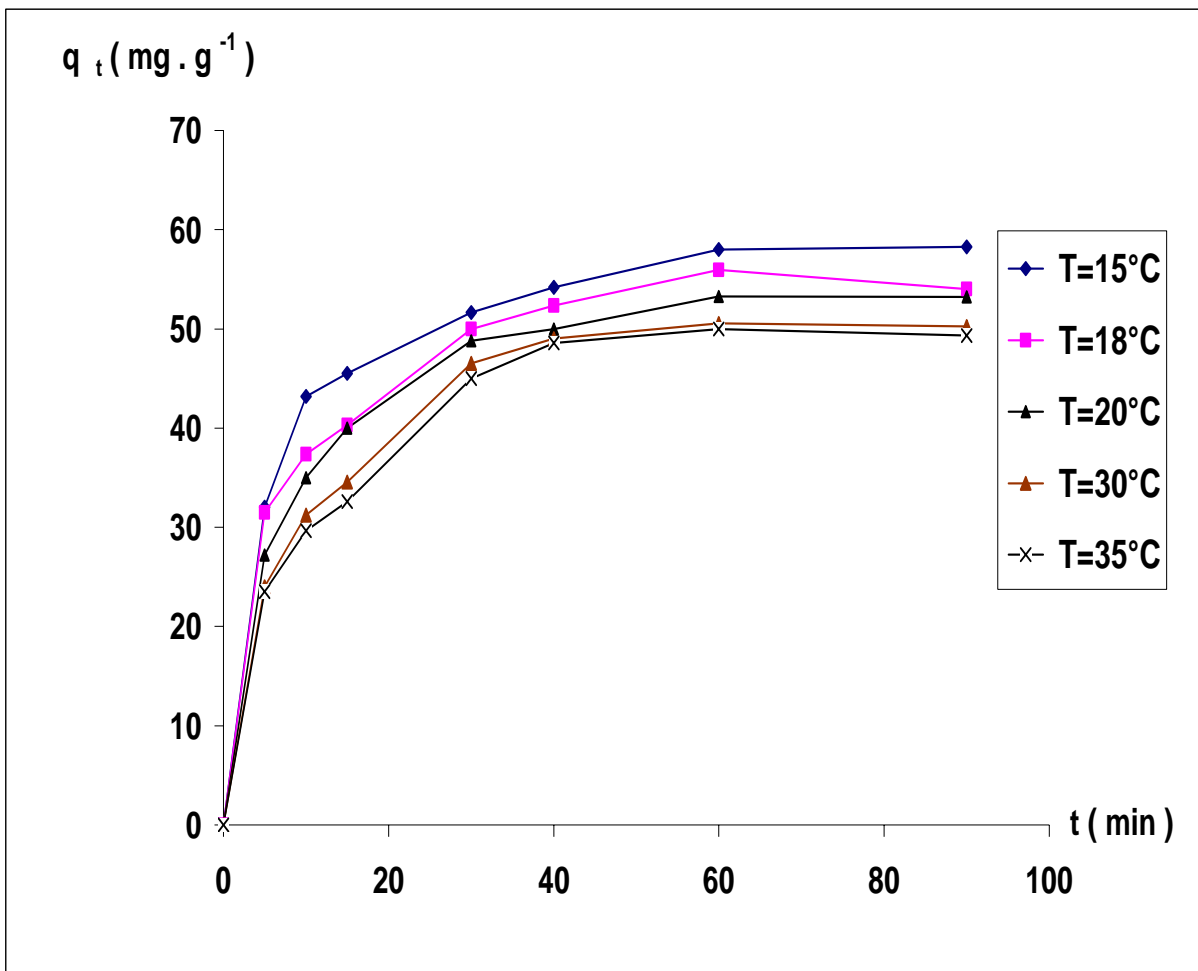


Figure III.17 : Evolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de température. $C_0=100$ mg.L⁻¹, $C_{ad}=1$ g.L⁻¹, pH=5.45 et $V_{ag}=300$ tr.min⁻¹.

Vitesse d'agitation

Pour réaliser cette étude nous avons fait varier les vitesses d'agitation de 60 à 300 tr.min⁻¹. Les autres paramètres, maintenus constants, ont été fixés à :

- Concentration du polluant : 100 mg.L⁻¹
- Concentration de l'adsorbant : 1 g.L⁻¹
- Température : 20 °C
- pH : 5.45

L'ensemble des résultats obtenus fait l'objet de la figure III.18. Nous remarquons que la quantité adsorbée croît avec l'augmentation de la vitesse d'agitation. Ce comportement est certainement dû à la diminution de l'épaisseur du film entourant les grains de charbon ce qui favorise la diffusion du soluté dans l'adsorbant.

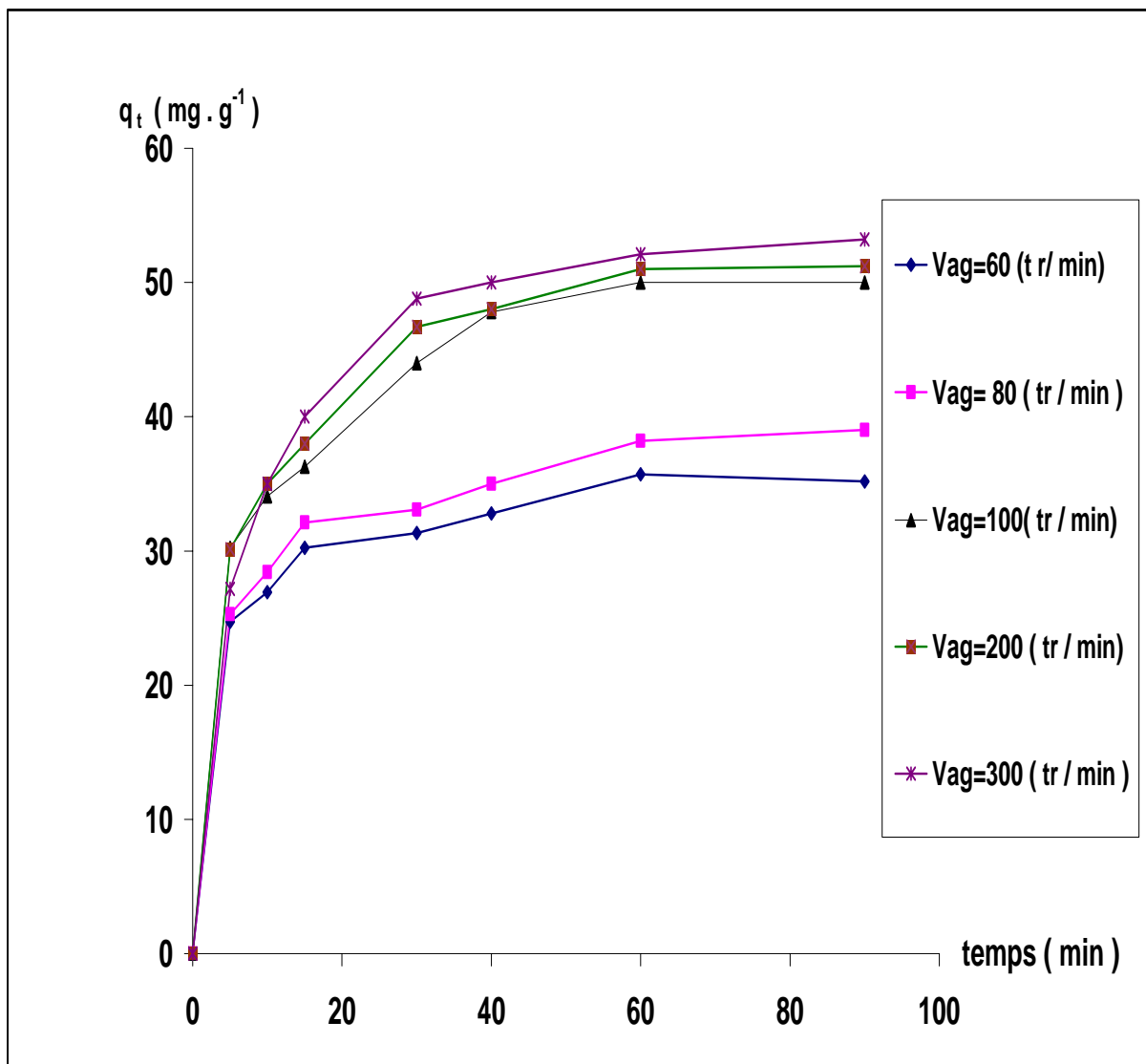


Figure III.18 : Évolution de la quantité adsorbée en fonction du temps pour différentes valeurs de la vitesse d'agitation. $C_0=100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $C_{ad}=1 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$ et $T=20 \text{ °C}$.

III.4.3.2 Exploitation des résultats

Il est admis que le transfert d'un soluté au sien de la solution liquide dans la masse de l'adsorbant passe par trois étapes intervenant chacune dans l'expression de la vitesse globale d'adsorption :

- ① le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface du grain d'adsorbant ;
- ② le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux du support solide ;
- ③ la réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

Cette dernière étape, étant considérée comme extrêmement rapide, on admet que ce sont les résistances externe (1^{er} étape) et interne (2^{ème} étape) qui imposent la vitesse totale d'adsorption.

Dans ce qui suit, nous tenterons de déterminer les coefficients et les constantes de vitesse, correspondant aux deux dernières étapes, en appliquant aux résultats expérimentaux obtenus des modèles mathématiques basés sur les lois de Fick.

1) Réaction d'adsorption

Ordre de la réaction

Appliquée aux résultats expérimentaux présentés dans le sous paragraphe III.4.3.1, l'équation (I.12) relative aux réactions de 2^{ème} ordre donne des droites (figures III.19-III.23) dont les coefficients de corrélation, rassemblés dans le tableau III.12, sont supérieurs à 0.99.

L'équation (I.11) qui décrit convenablement les réactions d'ordre 1, donne quant à elle des coefficients de corrélation largement inférieurs à ceux obtenus avec le modèle de précédent (tableau III.12).

A partir de ces constatations nous pouvons dire que l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif élaboré est une réaction d'ordre 2.

Tableau III.12 : Coefficients de corrélation obtenus avec les équations d'ordre 1 et 2 pour différents paramètres.

Réaction d'ordre 1									
$C_0(\text{mg.g}^{-1})$	R^2	$C_{ad}(\text{g.L}^{-1})$	R^2	$V_{ag}(\text{tr.min}^{-1})$	R^2	pH	R^2	T(°C)	R^2
75	0.939	0,5	0.902	60	0.791	2.86	0.948	15	0.9
100	0.964	1,0	0.964	80	0.954	3.22	0.902	18	0.964
150	0.94	1,5	0.769	100	0.949	3.95	0.845	20	0.964
200	0.848	2,0	0.911	200	0.982	4.32	0.962	30	0.89
250	0.827	2.5	0.856	300	0.964	5.45	0.964	35	0.895
Réaction d'ordre 2									
$C_0(\text{mg.g}^{-1})$	R^2	$C_{ad}(\text{g.L}^{-1})$	R^2	$V_{ag}(\text{tr.min}^{-1})$	R^2	pH	R^2	T(°C)	R^2
75	0.999	0,5	0.998	60	0.998	2.86	0.999	15	0.999
100	0.999	1,0	0.999	80	0.998	3.22	0.998	18	0.998
150	0.998	1,5	0.999	100	0.998	3.95	0.999	20	0.999
200	0.997	2,0	0.999	200	0.999	4.32	0.998	30	0.997
250	0.997	2.5	0.999	300	0.999	5.45	0.999	35	0.998

Constante de vitesse d'adsorption

Les pentes des droites (figures III.19-III.23) représentant l'évolution de t/q_t en fonction de t conduisent à l'obtention des constantes de vitesse d'adsorption (K_2) des paramètres étudiés.

Les valeurs de la constante K_2 sont regroupées dans le tableau III.13. L'examen de ce tableau montre que quel que soit le paramètre considéré, les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption sont de l'ordre de 10^{-3} ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$), le même ordre a été obtenu par S. M. Mane et al [50] pour l'adsorption du phénol sur charbon actif a base de noyaux de datte. On note une baisse de la constante de vitesse d'adsorption avec l'augmentation de la concentration initiale en 2-chlorophénol, de la vitesse d'agitation ou de la température. Un comportement similaire a été signalé par C. Namasivayam et D. Kavitha pour l'adsorption du 2-chlorophénol sur charbon actif [55]. Par ailleurs, on constate qu'une augmentation de la concentration du charbon ou de pH s'accompagne d'un accroissement de la vitesse d'adsorption.

Tableau III.13 : Effet des paramètres opératoires sur la constante de vitesse d'adsorption

Concentration initiale de 2-chlorophénol (mg.L^{-1})					
C_0	75	100	150	200	250
$K_2 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	3.92	3.09	1.73	1.19	1.11
Concentration du charbon actif (g.L^{-1})					
C_{ad}	0.5	1	1.5	2	2.5
$K_2 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	1.09	3.09	5.04	7.05	9.56
Vitesse d'agitation (tr.min^{-1})					
V_{ag}	60	80	100	200	300
$K_2 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	7.89	5.34	4.92	3.33	3.09
Température ($^{\circ}\text{C}$)					
T	15	18	20	30	35
$K_2 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	3.29	3.16	3.09	2.71	2.53
pH					
pH	2.86	3.22	3.95	4.32	5.45
$K_2 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$)	2.36	2.76	2.85	3.02	3.09

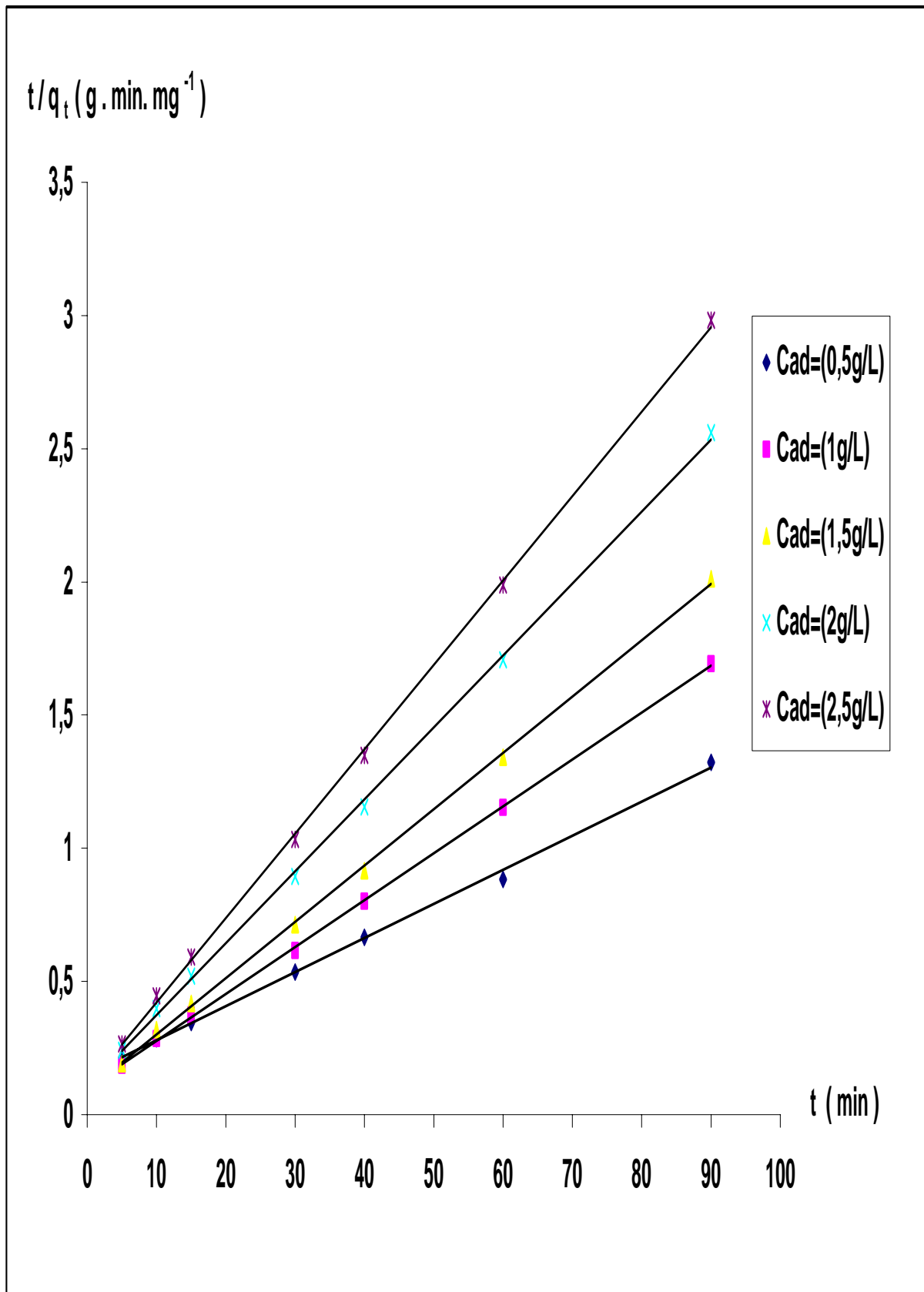


Figure III.19 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de charbon actif. $T=20$ °C, $pH=5.45$, $C_0=100$ mg.L⁻¹ et $V_{ag}=300$ tr.min⁻¹

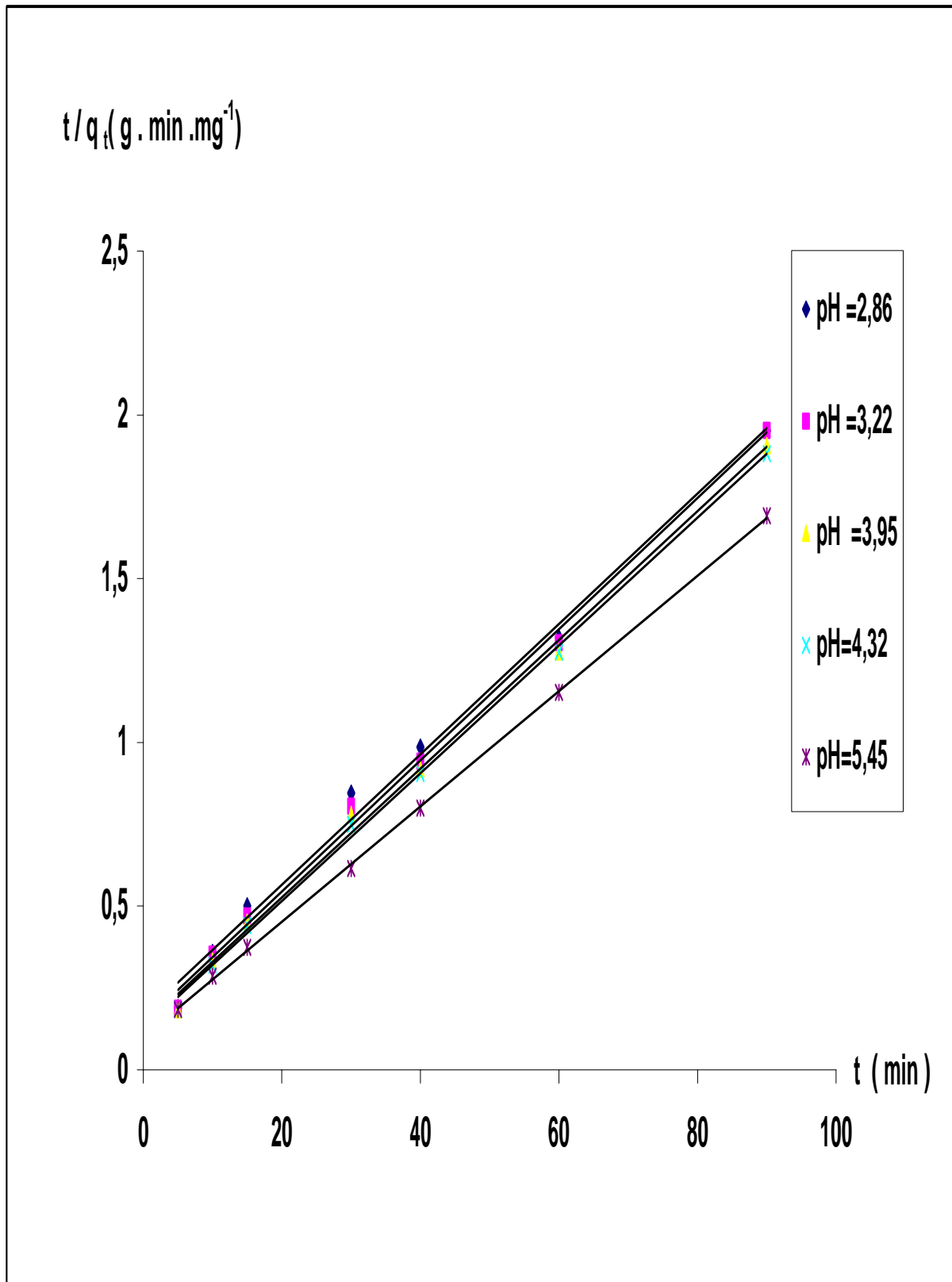


Figure III.20 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de pH initial de la solution. $T=20\text{ }^\circ\text{C}$, $C_{ad}=1\text{ g.L}^{-1}$, $C_0=100\text{ mg.L}^{-1}$ et $V_{ag}=300\text{ tr.min}^{-1}$

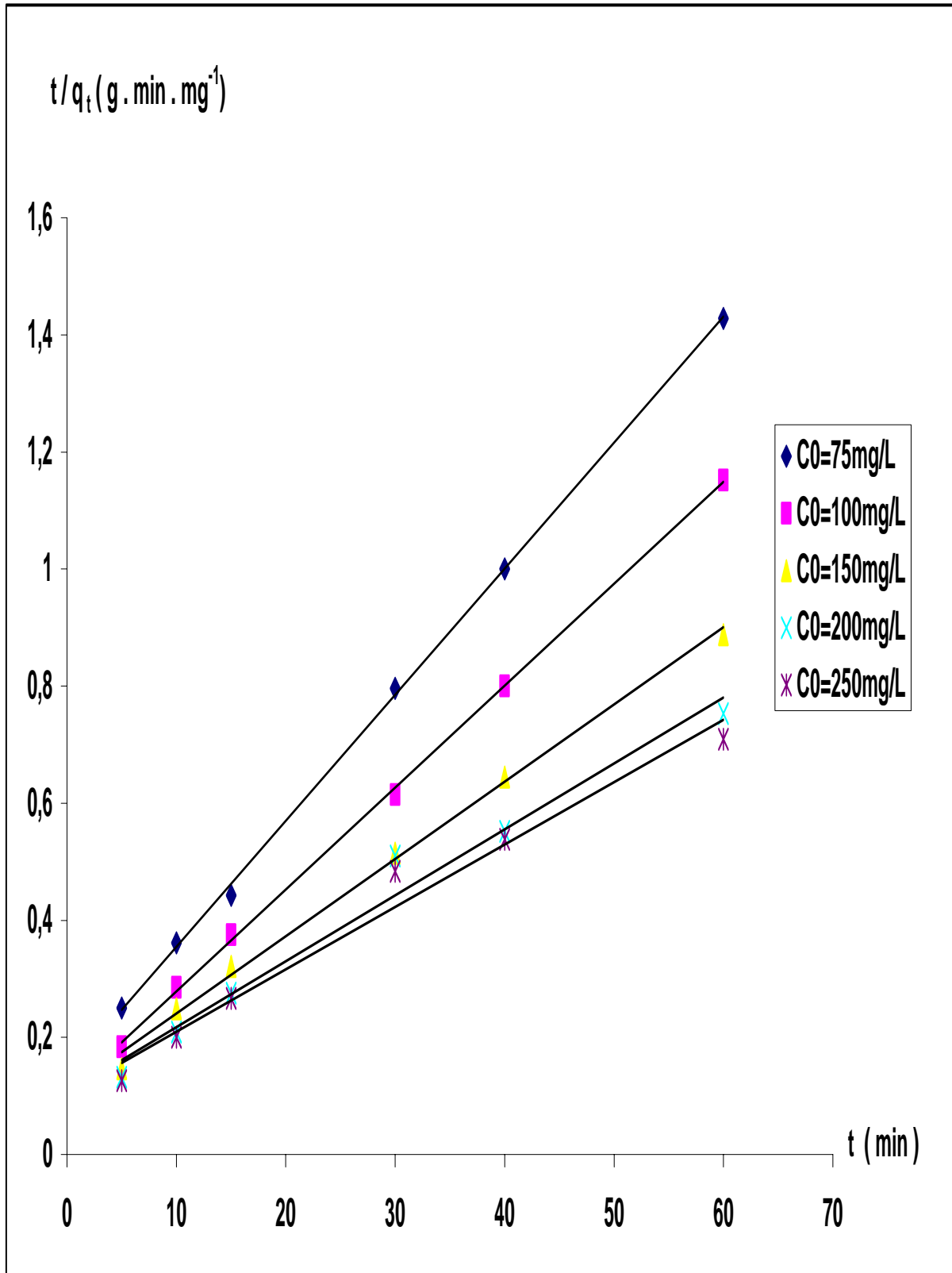


Figure III.21 : Evolution de t/q_i en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de 2-chlorophénol. $T=20$ °C, $C_{ad}=1$ g.L⁻¹, pH=5.45 et $V_{ag}=300$ tr.min⁻¹

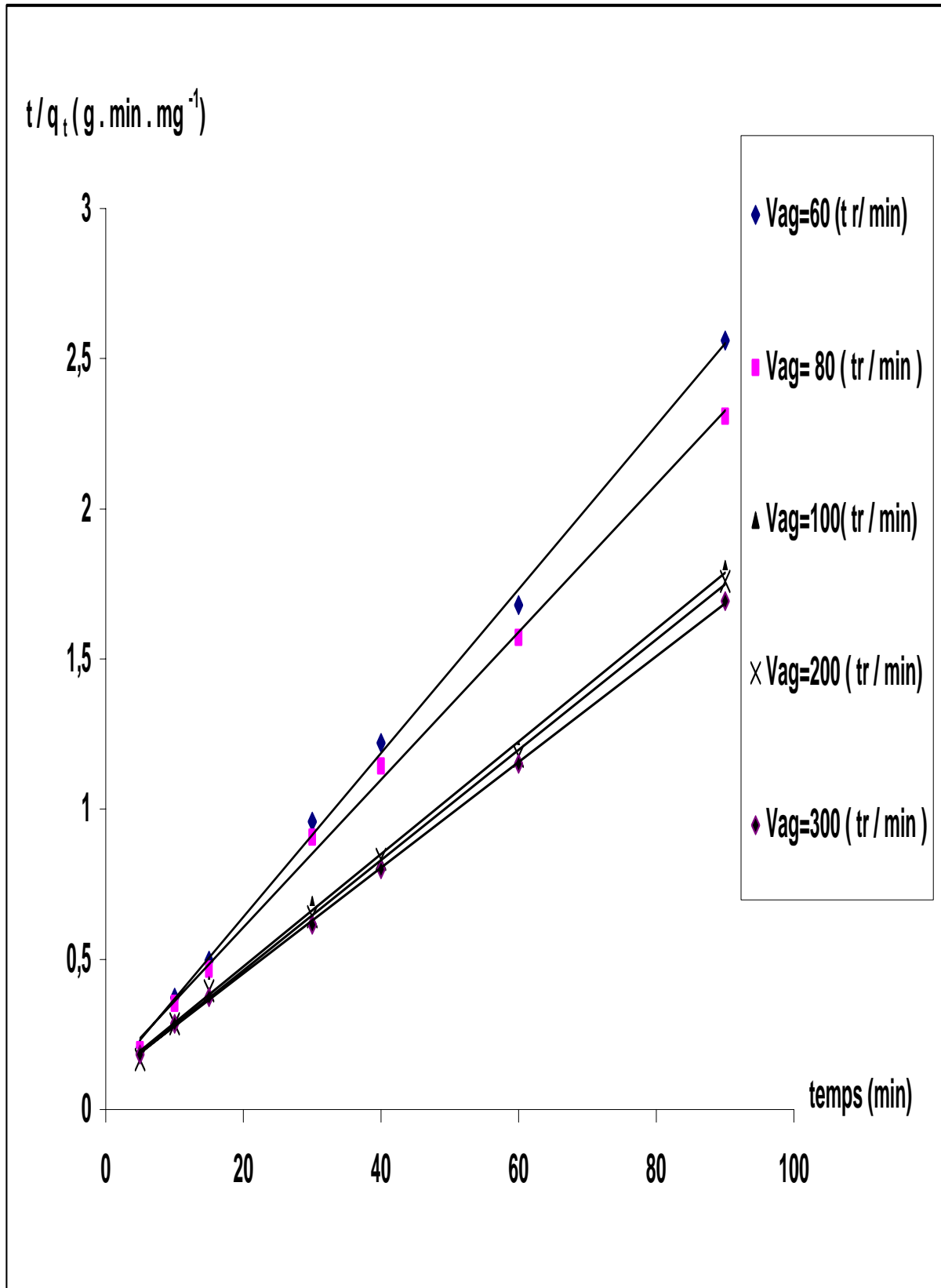


Figure III.22 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de vitesse d'agitation. $T=20$ °C, $C_{ad}=1$ $\text{g} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$ et $C_0=100$ $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$

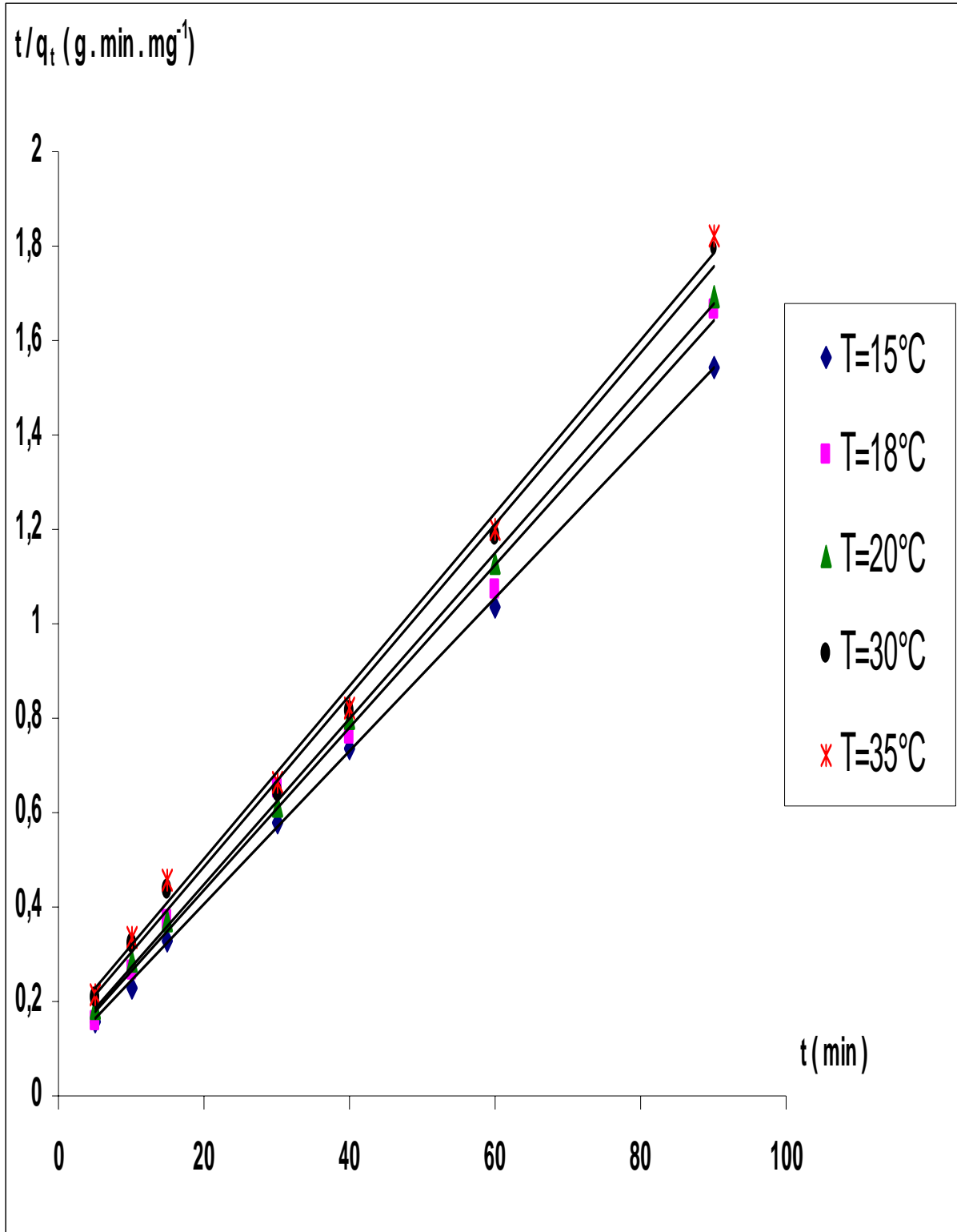


Figure III.23 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de température. $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$ et $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$

2) Transfert de masse interne

Constante de vitesse de diffusion (K_d)

L'application de l'équation (I.5) donnée par Weber et Morris en portant C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ (figures III.24 - III.28), conduit à l'obtention des valeurs de la constante de vitesse de diffusion.

Les valeurs de la constante de vitesse de diffusion interne en fonction des paramètres étudiés sont regroupées dans le tableau III.14.

Nous remarquons que les valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_d sont de l'ordre de $10^{-2}(\text{min}^{-1/2})$. Nous observons une diminution de K_d avec l'augmentation de la concentration du polluant ou de la température. Par contre, lorsque la concentration de charbon actif, le pH de la solution ou la vitesse d'agitation augmente on note un accroissement de K_d .

Tableau III.14 : Valeurs de la constante de vitesse de diffusion interne K_d

Concentration initiale de 2-chlorophénol (mg.L^{-1})					
C_0	75	100	150	200	250
$K_d 10^2 (\text{min}^{-1/2})$	11.66	10.52	8.12	7.16	5.95
Concentration du charbon actif (g.L^{-1})					
C_{ad}	0.5	1	1.5	2	2.5
$K_d 10^2 (\text{min}^{-1/2})$	5.59	10.52	14.09	15.15	16.67
Vitesse d'agitation (tr.min^{-1})					
V_{ag}	60	80	100	200	300
$K_d 10^2 (\text{min}^{-1/2})$	7.93	8.44	9.71	9.81	10.52
Température ($^{\circ}\text{C}$)					
T	15	18	20	30	35
$K_d 10^2 (\text{min}^{-1/2})$	12.29	10.77	10.52	9.18	8.67
pH					
pH	2.86	3.22	3.95	4.32	5.45
$K_d 10^2 (\text{min}^{-1/2})$	8	8.4	8.8	9.06	10.52

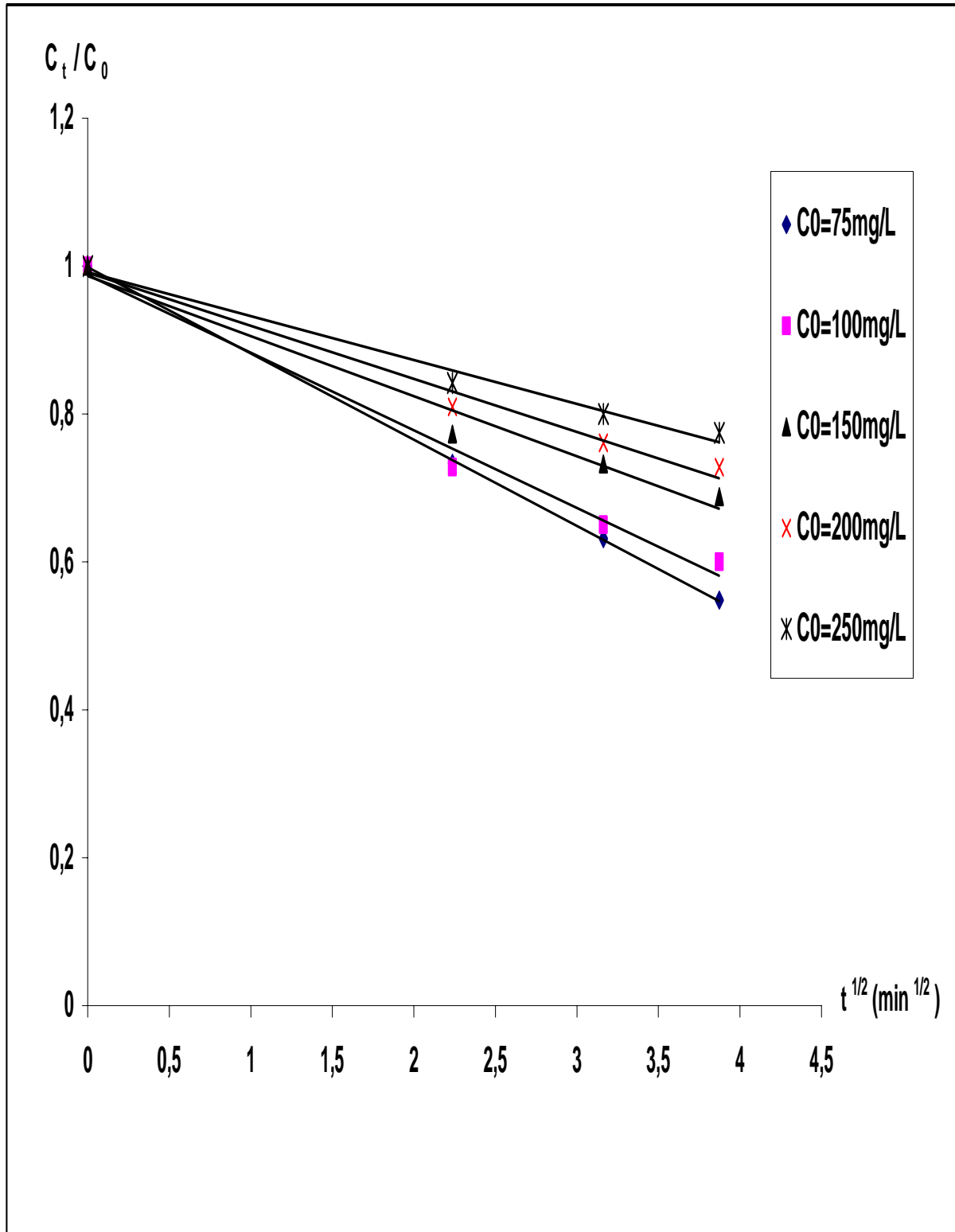


Figure III. 24 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de concentration de 2-chlorophénol. $V_{ag}=300 \text{ tr}.\text{min}^{-1}$, $C_{ad}=1 \text{ g}.\text{L}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$ et $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$

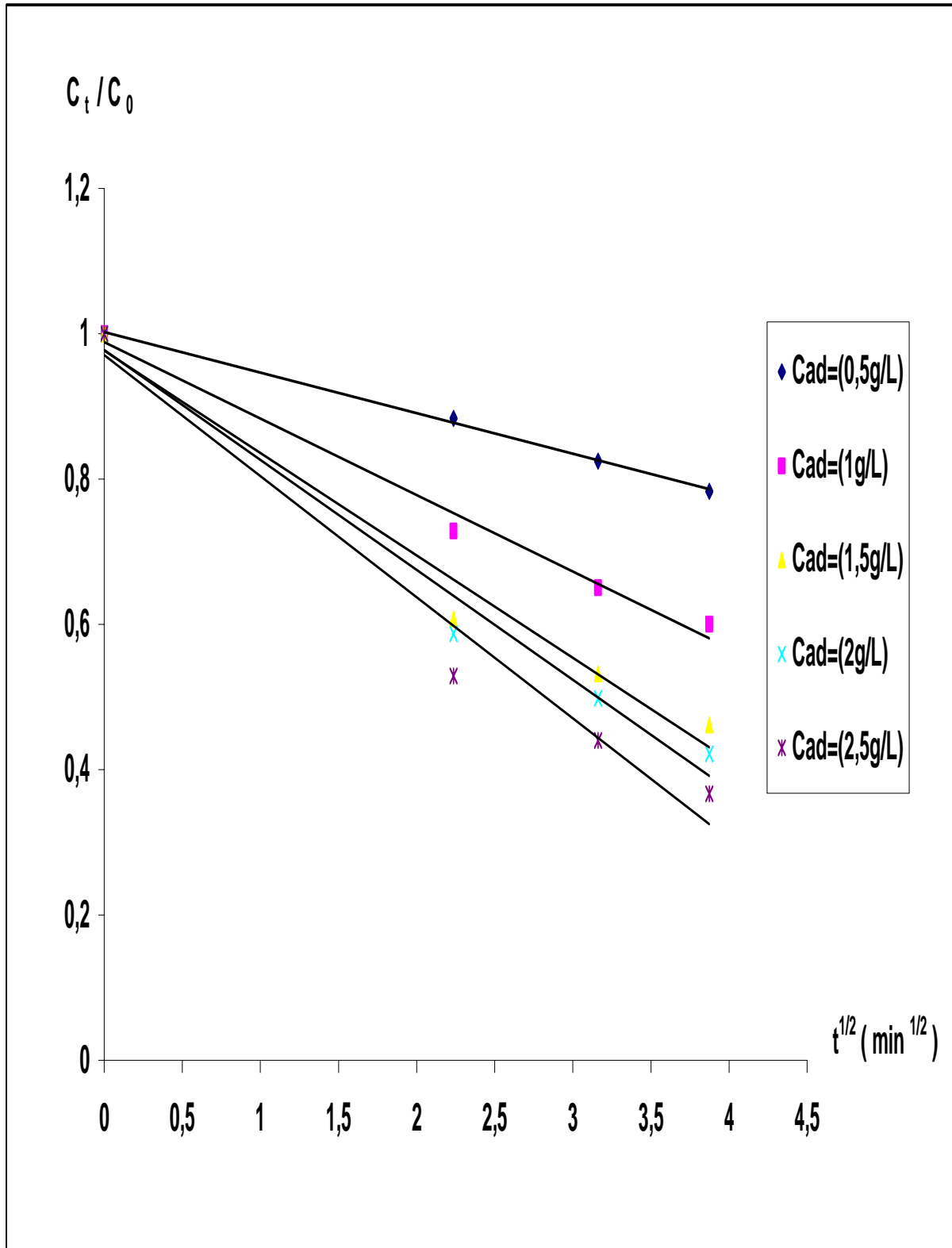


Figure III.25 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de concentration de charbon actif. $V_{ag} = 300 \text{ tr} \cdot \text{min}^{-1}$, $C_0 = 100 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$, $\text{pH} = 5.45$ et $T = 20 \text{ }^\circ\text{C}$

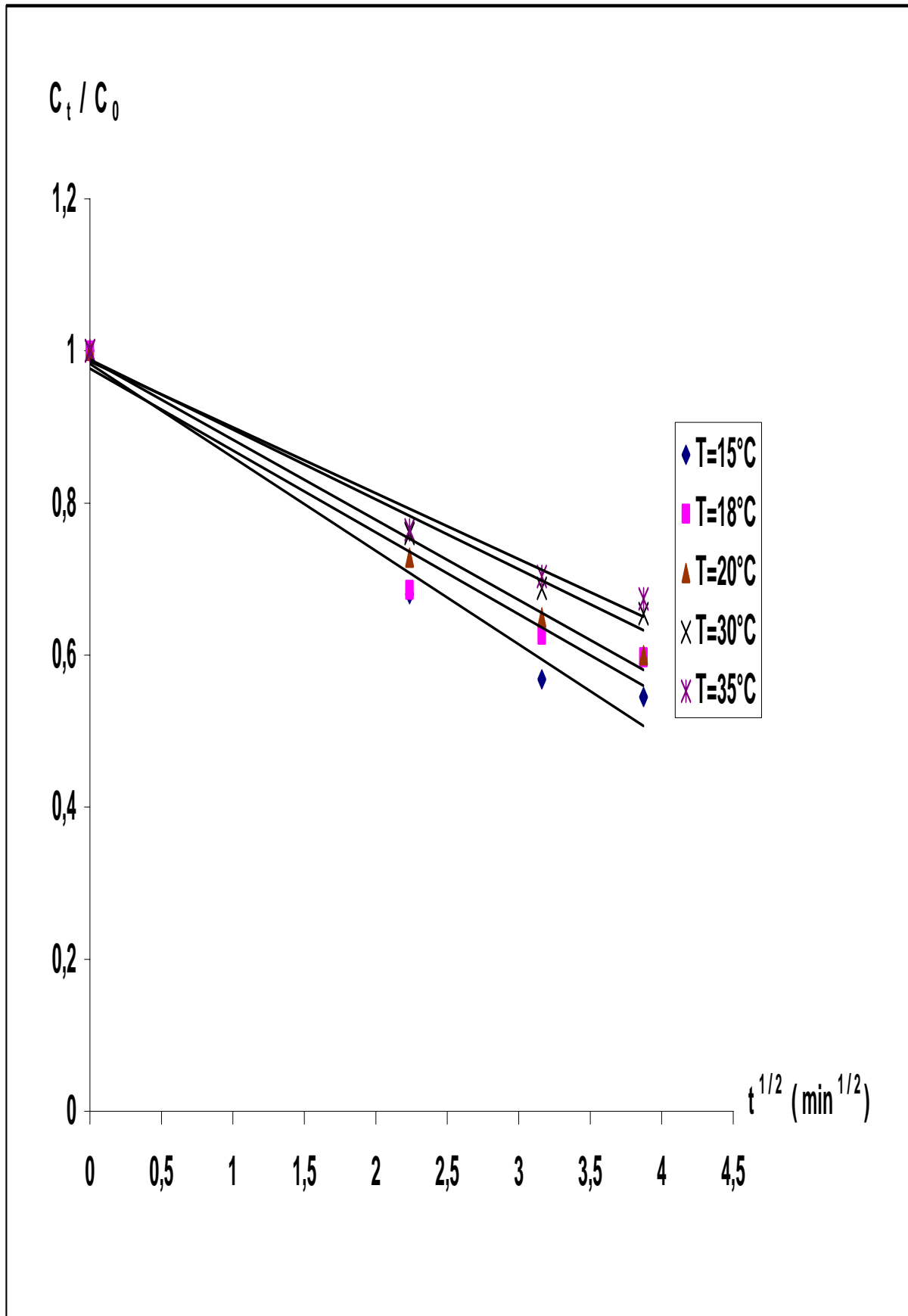


Figure III.26 : Évolution de C_t / C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de température $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$ et $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$

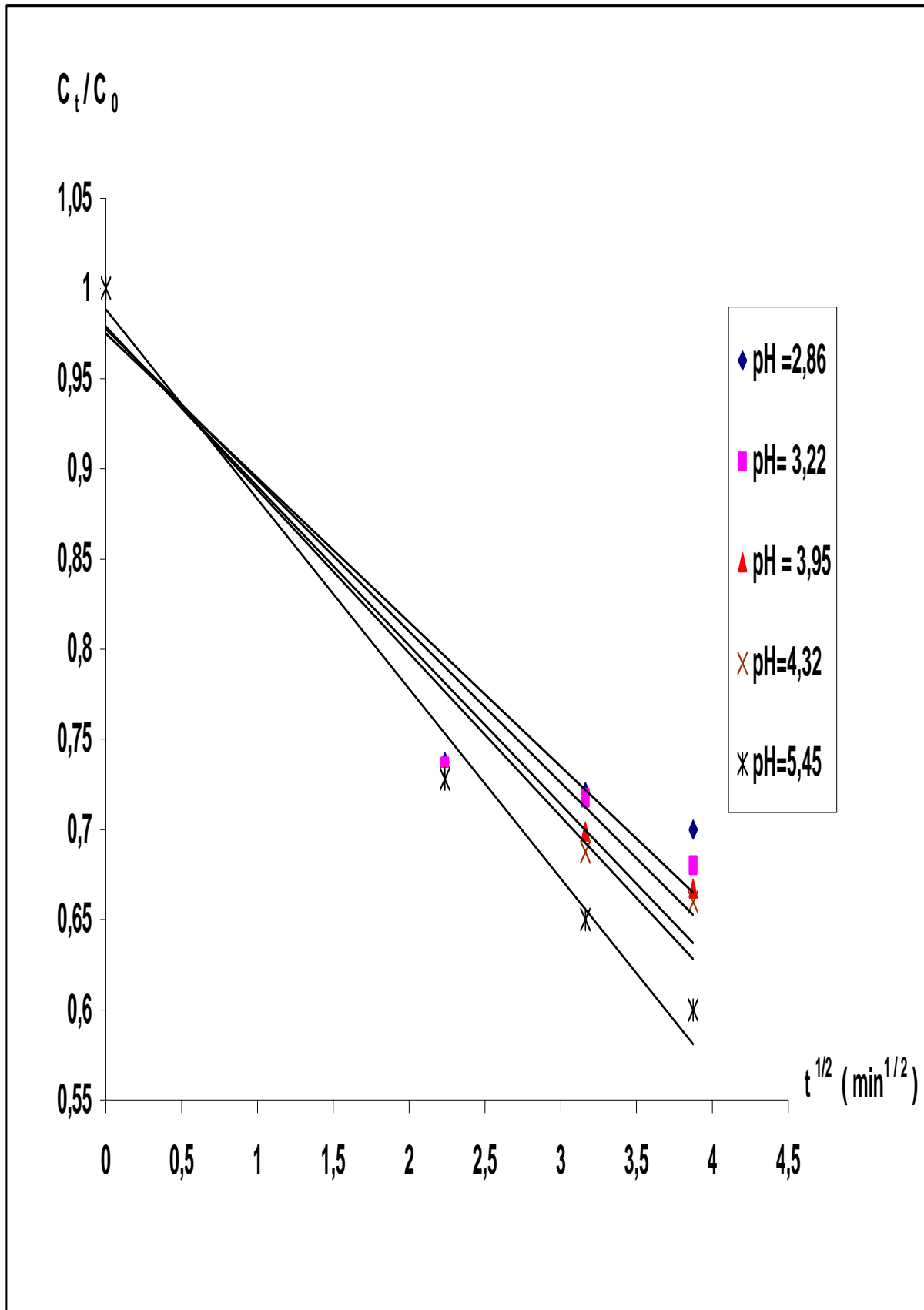


Figure III.27 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de pH.
 $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$, $T=20 \text{ °C}$ et $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$

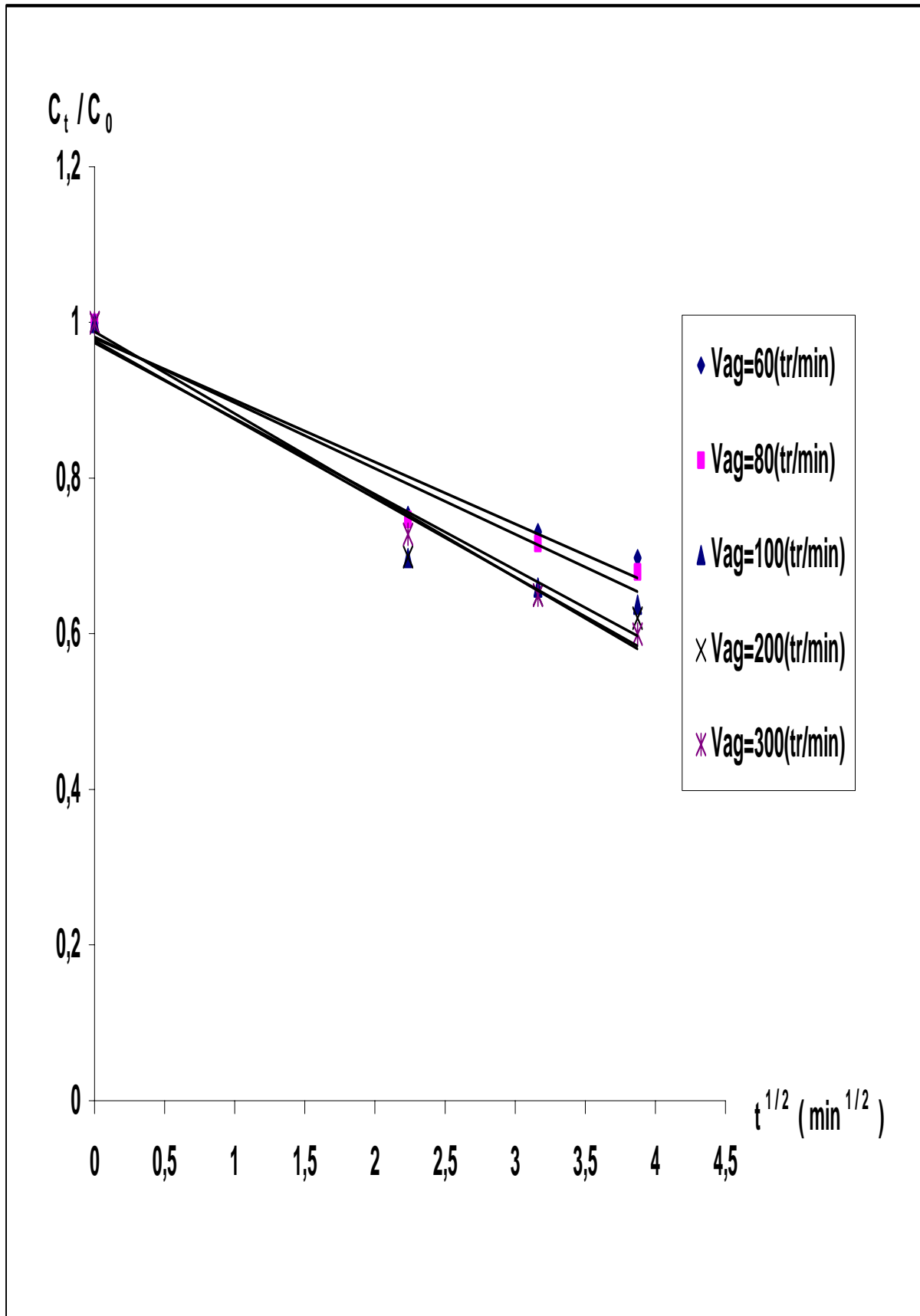


Figure III.28 : Evolution de C_t / C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes vitesses d'agitation. $\text{pH}=5.45$, $C_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $C_{ad}=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

Coefficient de diffusion intra particulaire

L'application de la relation (I.9) aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique permet de quantifier le transfert de matière intra particulaire à partir des droites représentant $\ln [1-F^2(t)]$ en fonction de t (figures III.29- III.33) dont les pentes conduisent à l'évaluation des coefficients de diffusion D .

Les valeurs de la constante de diffusion en fonction de chacun des cinq paramètres considérés sont regroupées dans le tableau III.15.

Nous remarquons que quel que soit le paramètre considéré, la valeur de ce coefficient est d'ordre 10^{-7} . Nous observons une diminution de D avec l'augmentation de la concentration du polluant. Par contre avec l'augmentation de la concentration du charbon actif, de la vitesse d'agitation, du pH ou de la température, le coefficient D croît.

Tableau III.15: Valeurs du coefficient de diffusion intra granulaire D .

Concentration initiale de 2-chlorophénol (mg.L ⁻¹)					
C_0	75	100	150	200	250
$D 10^7$ (cm ² .min ⁻¹)	2.59	2.28	1.6	1.34	1.18
Concentration du charbon actif (g.L ⁻¹)					
C_{ad}	0.5	1	1.5	2	2.5
$D 10^7$ (cm ² .min ⁻¹)	1.27	2.27	2.59	2.92	2.97
Vitesse d'agitation (tr.min ⁻¹)					
V_{ag}	60	80	100	200	300
$D 10^7$ (cm ² .min ⁻¹)	1.82	2.01	2.04	2.24	2.31
Température (°C)					
T	15	18	20	30	35
$D 10^7$ (cm ² .min ⁻¹)	1.88	1.99	2.28	2.34	2.68
pH					
pH	2.86	3.22	3.95	4.32	5.45
$D 10^7$ (cm ² . min ⁻¹)	1.31	1.56	1.6	1.79	2.31

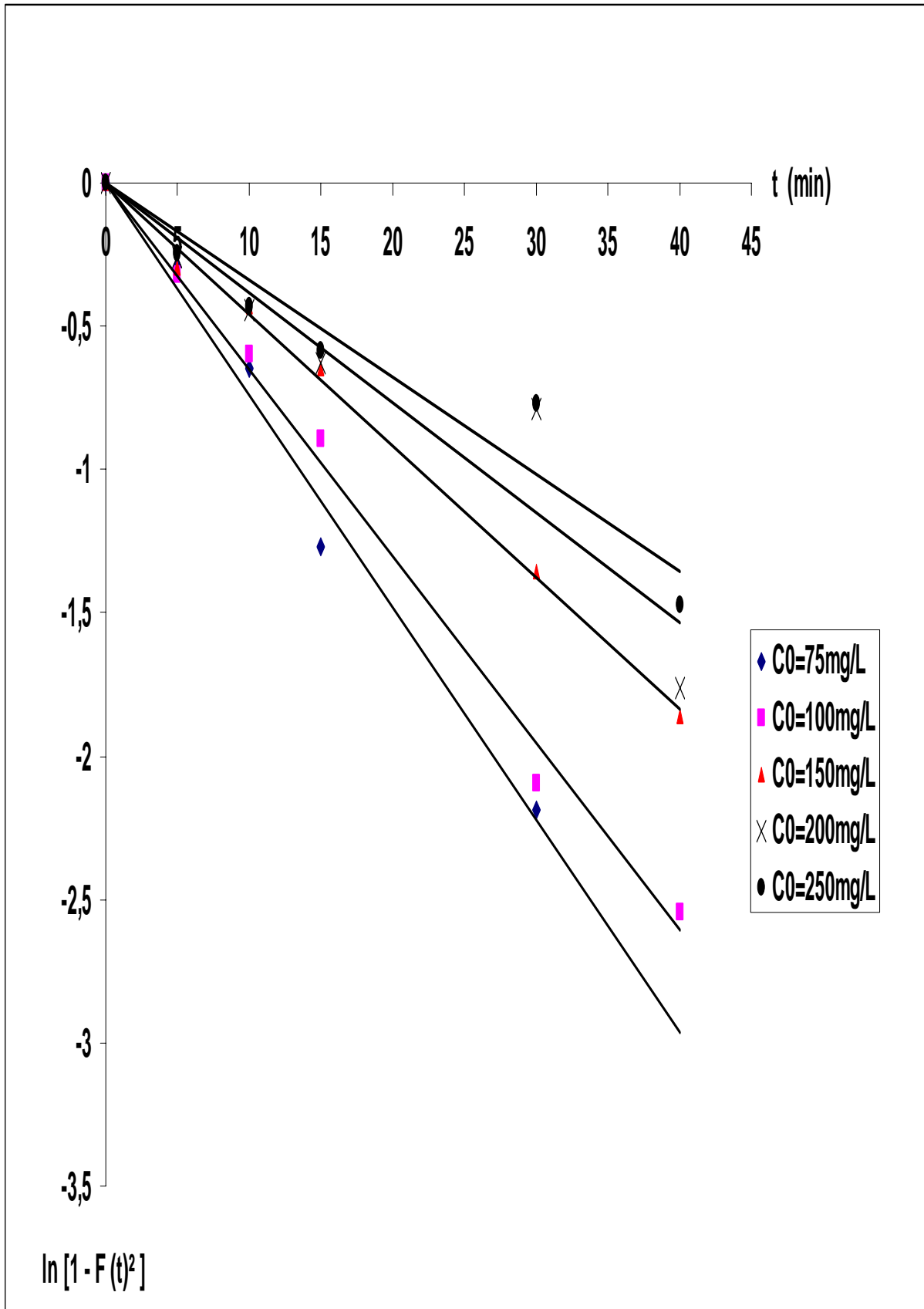


Figure III.29 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la concentration initiale du 2-chlorophénol. $V_{ag}=300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $C_{ad}=1 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$

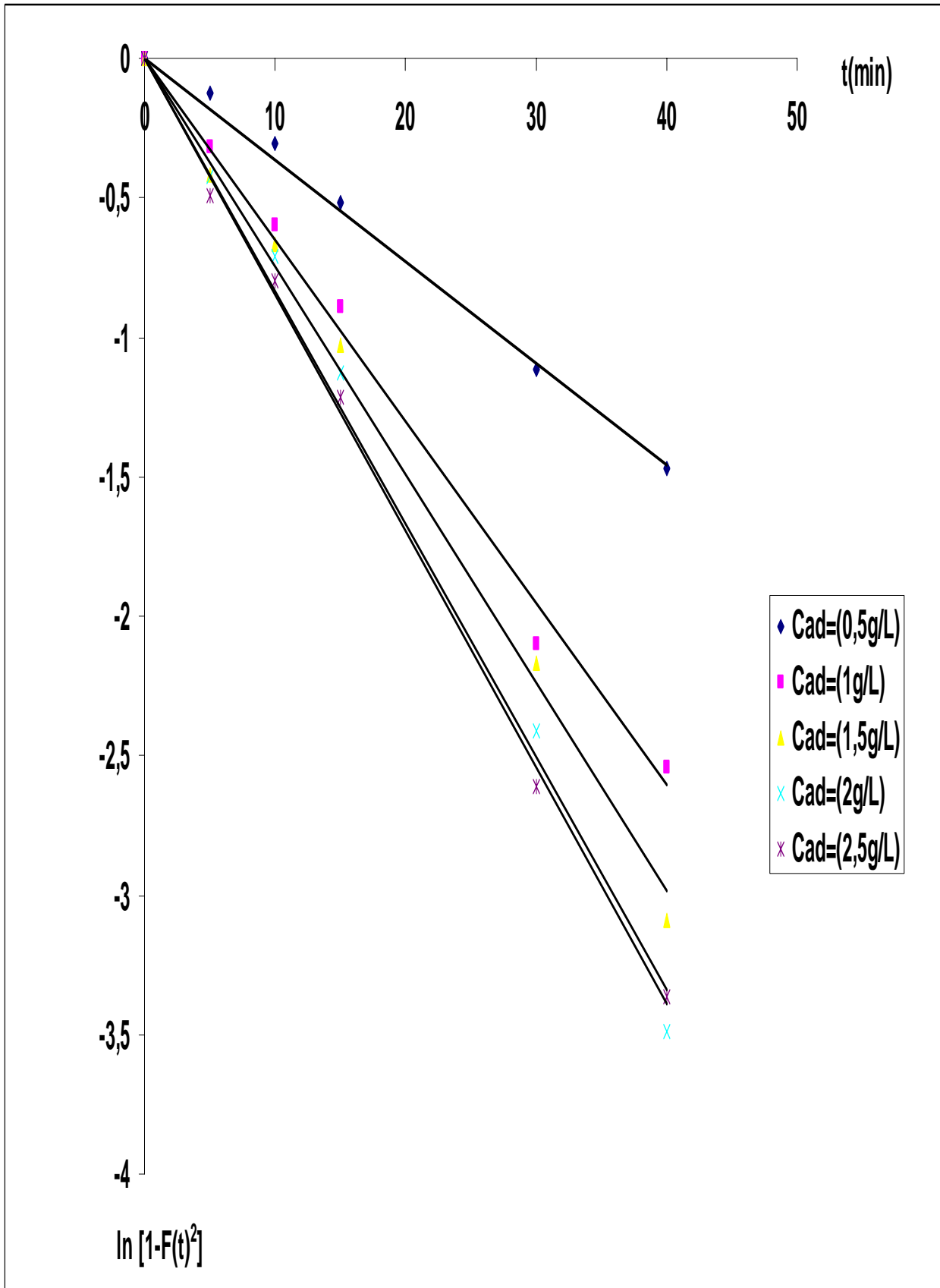


Figure III.30 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la concentration du charbon actif. $V_{ag}=300 \text{ tr}\cdot\text{min}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $C_0=100 \text{ mg}\cdot\text{L}^{-1}$

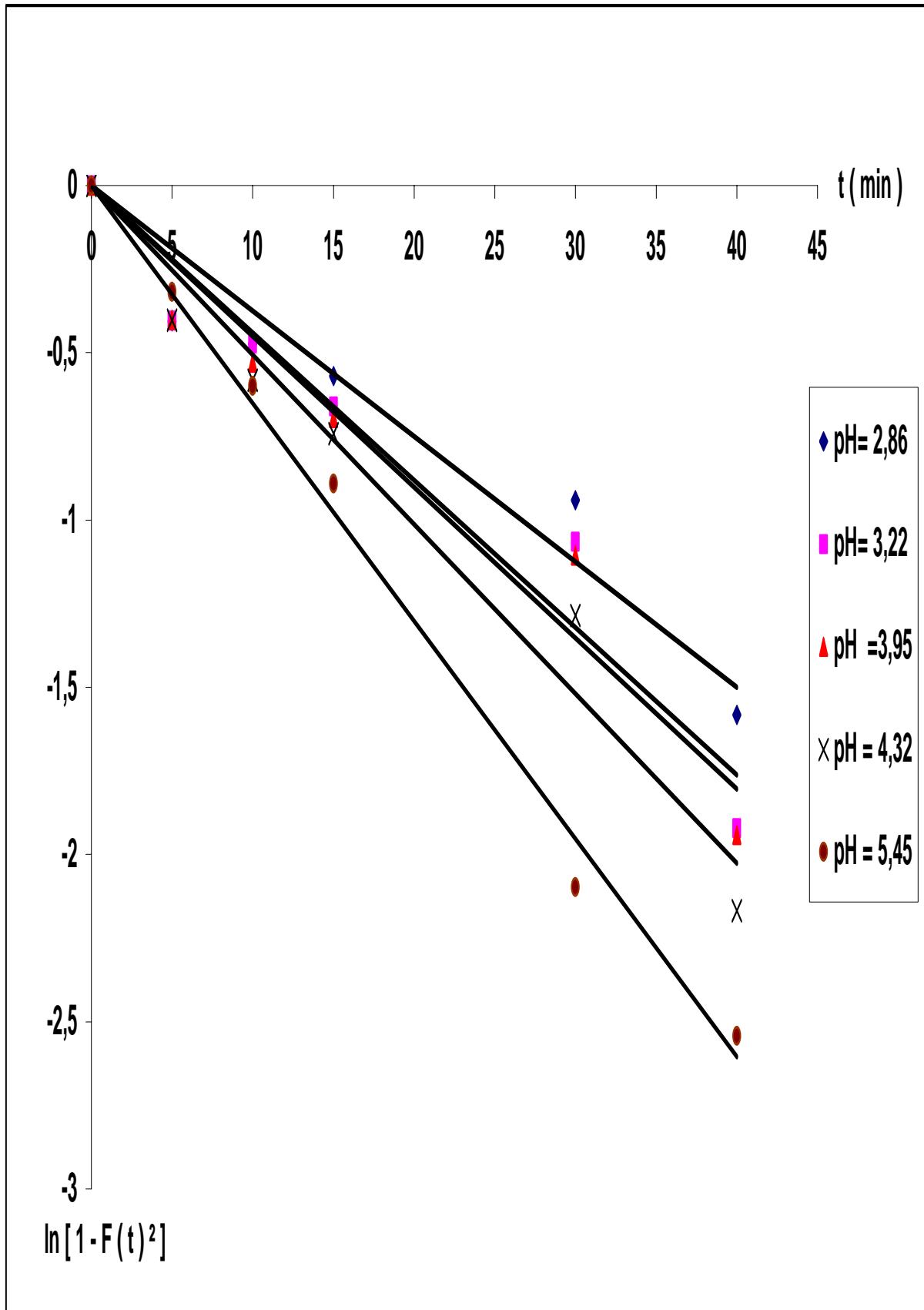


Figure III.31 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction du pH.
 $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$, $T=20 \text{ }^\circ\text{C}$ et $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$

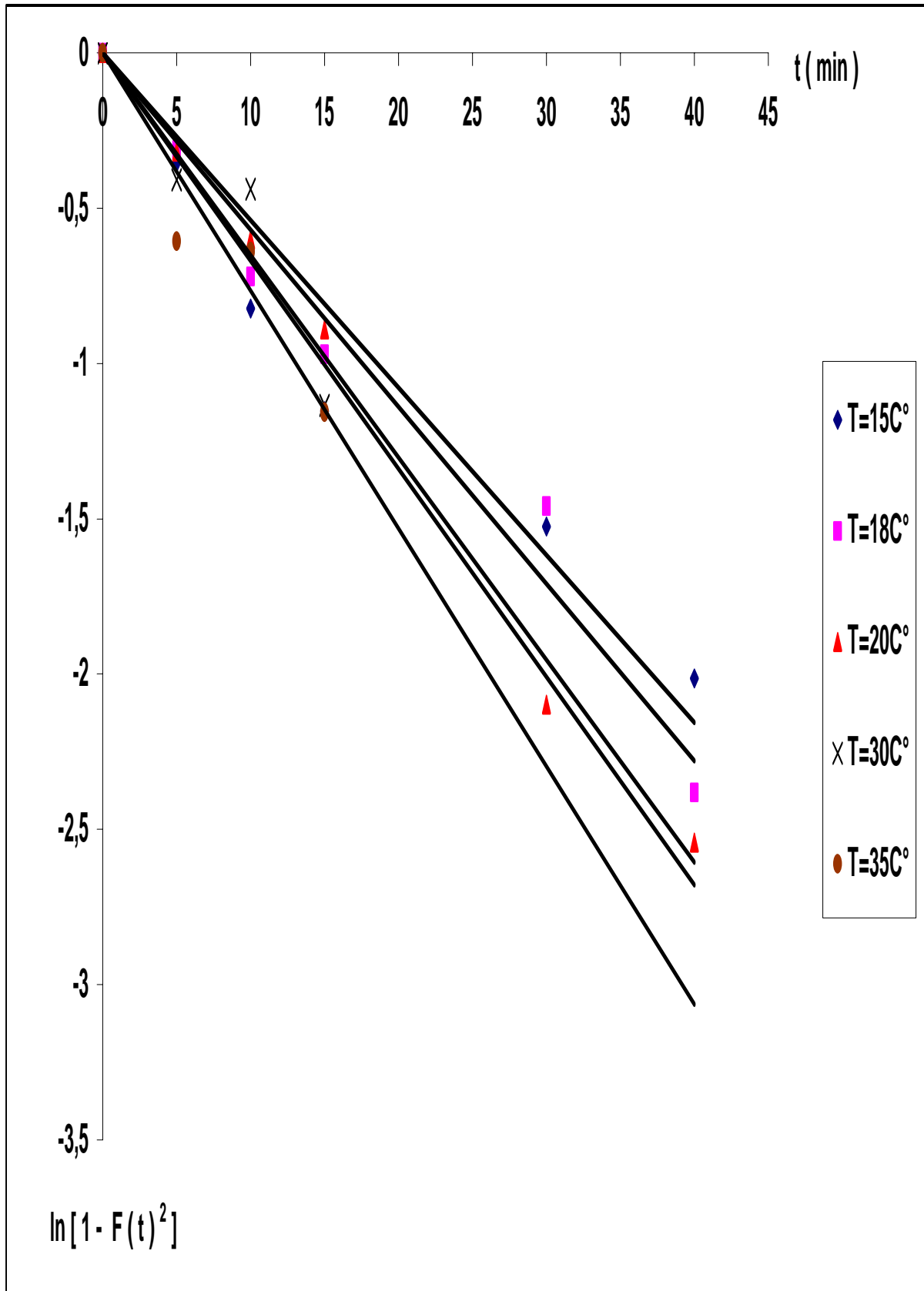


Figure III.32 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la température. $V_{ag}=300 \text{ tr.min}^{-1}$, $C_{ad}=1 \text{ g.L}^{-1}$, $\text{pH}=5.45$ et $C_0=100 \text{ mg.L}^{-1}$

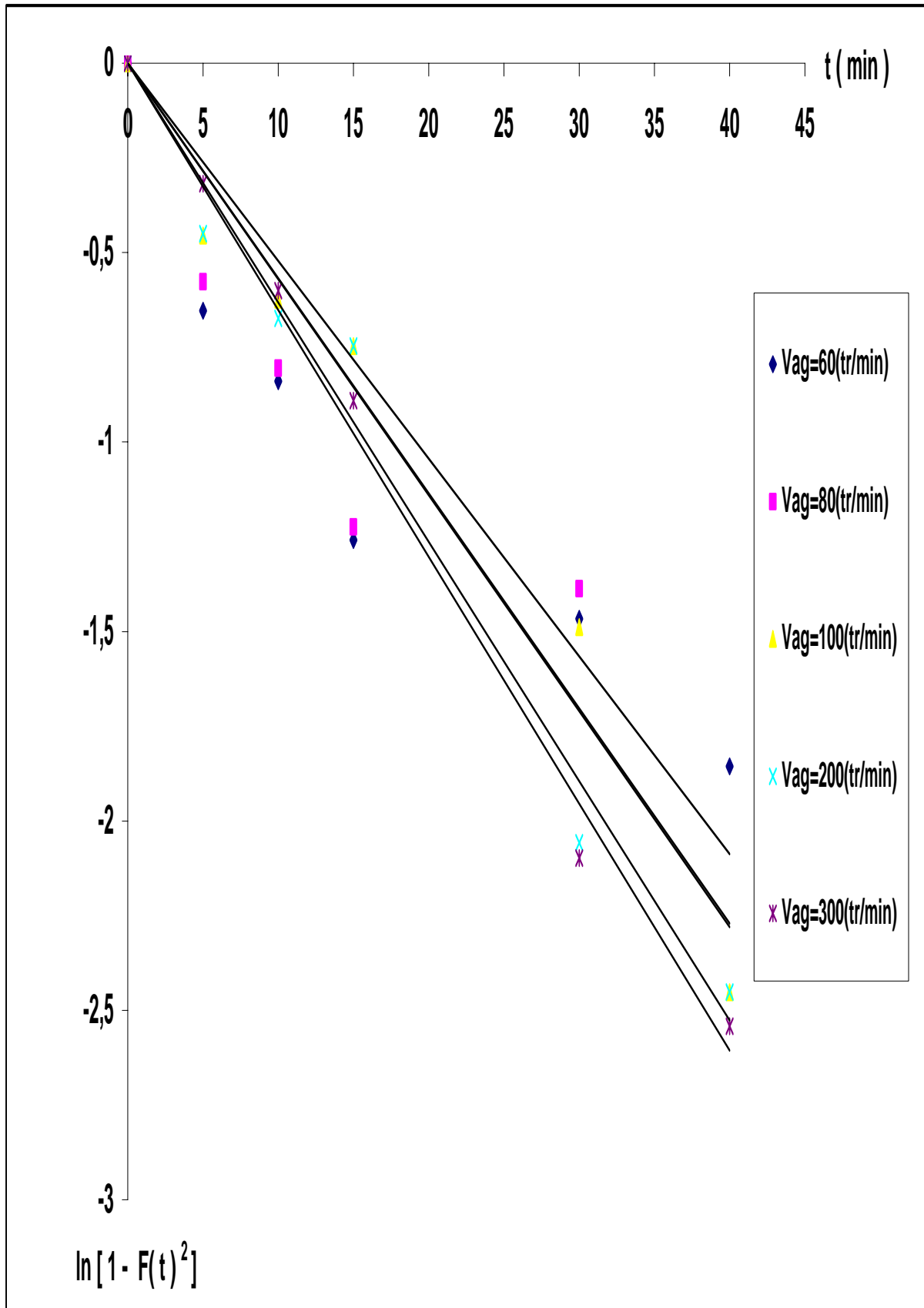


Figure III.33 : Variation du coefficient de diffusion intra particulaire en fonction de la vitesse d'agitation. $T=20$ °C, $C_{ad}=1$ g.L⁻¹, pH=5.45 et $C_0=100$ mg.L⁻¹

III.5 MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU 2-CHLOROPHENOL

1) Théorie

Pour une réaction d'ordre 2, la loi cinétique qui gouverne le procédé global de fixation du 2-chlorophénol sur le charbon actif s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (\text{III.20})$$

q_t et q_e représentent les quantités de 2-chlorophénol adsorbés par unité de masse de charbon actif au temps t et à l'équilibre (mg.g^{-1}), respectivement ; K_2 est la constante de vitesse globale d'adsorption ($\text{g. mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$).

Après séparation des variables et intégration entre : $t = 0$ et $t = t$; $q_t = 0$ et $q_t = q_t$ l'équation (III.20) devient :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (\text{III.21})$$

La relation (I.12) que nous rappelons ci dessous:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 \cdot q_e^2} + \frac{1}{q_e} t$$

Rappelons également que son application aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique menée à différentes concentrations de 2-chlorophénol (figure III.21) et de charbon actif (figure III.19) donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0.99.

Les valeurs de q_e et K_2 , déduites, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant t/q_t en fonction de t , sont rassemblées dans les tableau III.16 et III.17.

Tableau III.16 : Valeurs de la constante de vitesse d'adsorption et de quantités de 2-chlorophénol adsorbé à l'équilibre pour différentes concentrations de 2-chlorophénol

C_0 (mg.L^{-1})	$K_2 \cdot 10^3$ ($\text{g.mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$)	q_e (mg.g^{-1})
75	3.92	42
100	3.09	52.09
150	1.73	67.58
200	1.19	79.67
250	1.11	84.62

Tableau III.17 : Valeurs de la constante de vitesse d'adsorption et de quantités de 2-chlorophénol adsorbé à l'équilibre pour différentes concentrations de charbon actif.

C_{ad} (g.L ⁻¹)	$K_2 \cdot 10^3$ (g.mg ⁻¹ .min ⁻¹)	q_e (mg.g ⁻¹)
0.5	1.09	68
1	3.09	52.09
1.5	5.04	44.71
2	7.05	35.15
2.5	9.56	30.18

Dans ce qui suit, nous tenterons d'établir des modèles mathématiques de prédiction sur la base des résultats rassemblés dans les tableaux III.16 et III.17.

2) Modèle de prédiction

L'application de la méthode des moindres carrés à l'évolution de $1/q_e$ ou q_e et $1/K_2$ ou K_2 en fonction de la concentration du polluant d'une part et du charbon d'autre part conduit à l'obtention d'un système d'équations linéaire à deux inconnues de forme :

$$y(i) = A_{i(j)} \cdot x(j) + B_{i(j)}$$

Dont :

$x(j)$: Représente la valeur du paramètre j c'est-à-dire soit C_0 ou C_{ad} .

i : Est soit $(q_e$ ou $1/q_e)$, $(K_2$ ou $1/K_2)$.

$y(i)$: Représente la valeur de $(q_e$ ou $1/q_e)$, $(K_2$ ou $1/K_2)$.

Nous présenterons ci dessous les équations correspondant à chacun des deux paramètres considérés.

$$\frac{1}{K_{2(C_0)}} = A_{K_2(C_0)} \cdot C_0 - B_{K_2(C_0)} \quad (III.22)$$

$$q_{e(C_0)} = A_{q_e(C_0)} \cdot \ln C_0 - B_{q_e(C_0)} \quad (III.23)$$

$$\frac{1}{q_{e(C_{ad})}} = A_{q_e(C_{ad})} \cdot C_{ad} + B_{q_e(C_{ad})} \quad (III.24)$$

$$K_{2(C_{ad})} = A_{K_2(C_{ad})} * C_{ad} - B_{K_2(C_{ad})} \quad (III.25)$$

La résolution numérique à l'aide d'un programme écrit sur le logiciel Matlab 7.0 mène à la détermination des coefficients $(A_{K_2(C_0)}, B_{K_2(C_0)}, A_{q_e(C_0)}, B_{q_e(C_0)}, A_{q_e(C_{ad})}, B_{q_e(C_{ad})}, A_{K_2(C_{ad})}, B_{K_2(C_{ad})})$ et de l'écart entre les valeurs calculées et expérimentales.

Les valeurs des paramètres $A_{i(j)}$ et $B_{i(j)}$ sont rassemblées dans le tableau III.18.

Tableau III.18: Valeurs des coefficients $A_{i(j)}$ et $B_{i(j)}$

Paramètre (j)	i	$A_{i(j)}$	$B_{i(j)}$	R^2
C_0 (mg.L ⁻¹)	q_e	41.969	135.92	0.9919
	$1/K_2$	4.0294	56.936	0.9645
C_{ad} (g.L ⁻¹)	$1/q_e$	0.0092	0.0097	0.9915
	K_2	0.0042	0.001	0.9972

Les modèles mathématiques de prédiction faisant intervenir respectivement la concentration de 2-chlorophénol et celle du charbon s'écrivent :

$$q_{t(C_0)} = \frac{t}{(4.0294 * C_0 - 56.936) * \left(\frac{1}{41.969 * \ln C_0 - 135.92} \right)^2 + \left(\frac{1}{41.969 * \ln C_0 - 135.92} \right) * t} \quad (III.26)$$

$$q_{t(C_{ad})} = \frac{t}{(0.0092 * C_{ad} + 0.0097)^2 * \left(\frac{1}{0.0042 * C_{ad} - 0.001} \right) + (0.0092 * C_{ad} + 0.0097) * t} \quad (III.27)$$

L'organigramme relatif au programme réalisé pour établir ces modèles est représenté sur la figure III.36.

Les points expérimentaux comparés aux valeurs calculées, à partir des modèles établis (équations III.26 et III.27) sont représentés sur les figures III.34 et III.35.

L'erreur moyenne des quantités de 2-chlorophénol adsorbé, déterminées expérimentalement et à l'aide des modèles, ne dépasse pas 8% (tableau III.19). On notera également que pour le modèle faisant intervenir la concentration initiale de 2-chlorophénol, les valeurs numériques des quantités adsorbées (q_t) sont en meilleur accord avec les données expérimentaux (figure III.35).

Tableau III.19 : Valeurs de la précision moyenne des modèles

q_t (mg.g ⁻¹)	$q_{t(C_0)}$	$q_{t(C_{ad})}$
Erreur moyenne du modèle (%)	6.4	8

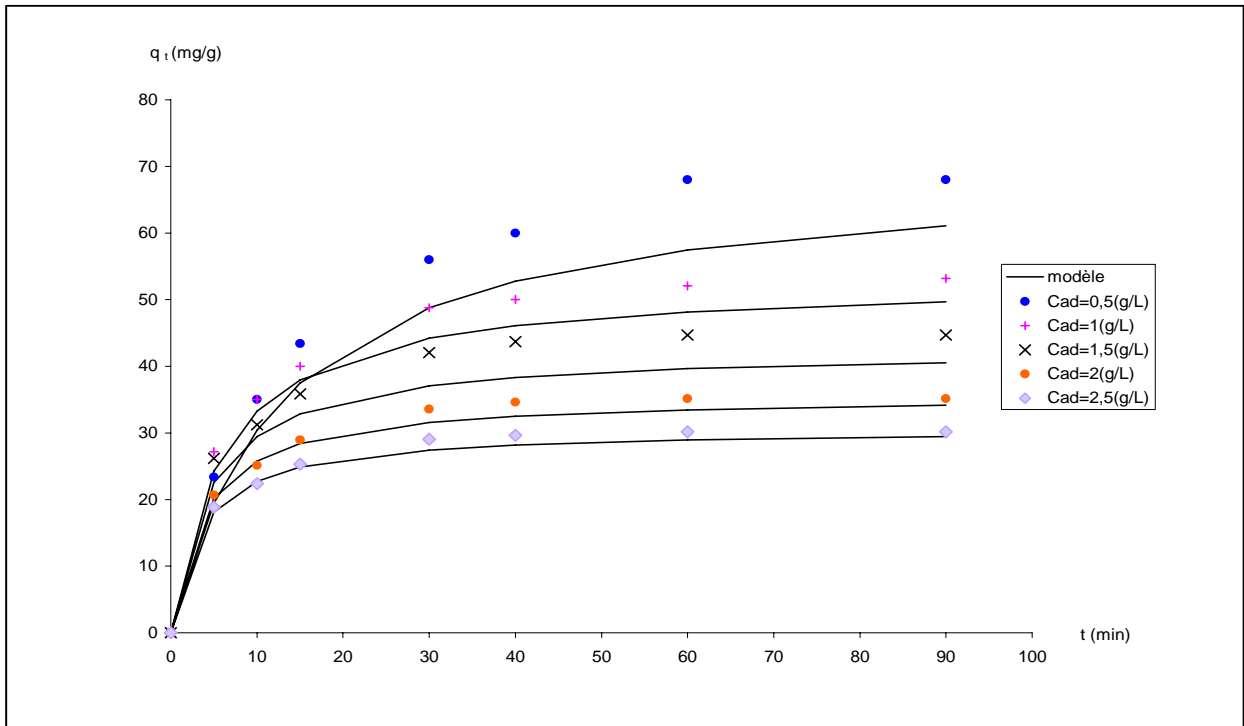


Figure III.34 : Courbes modélisées comparées aux points expérimentaux. Évolution des quantités de 2-chlorophénol adsorbées en fonction du temps à différentes concentrations en charbon actif.

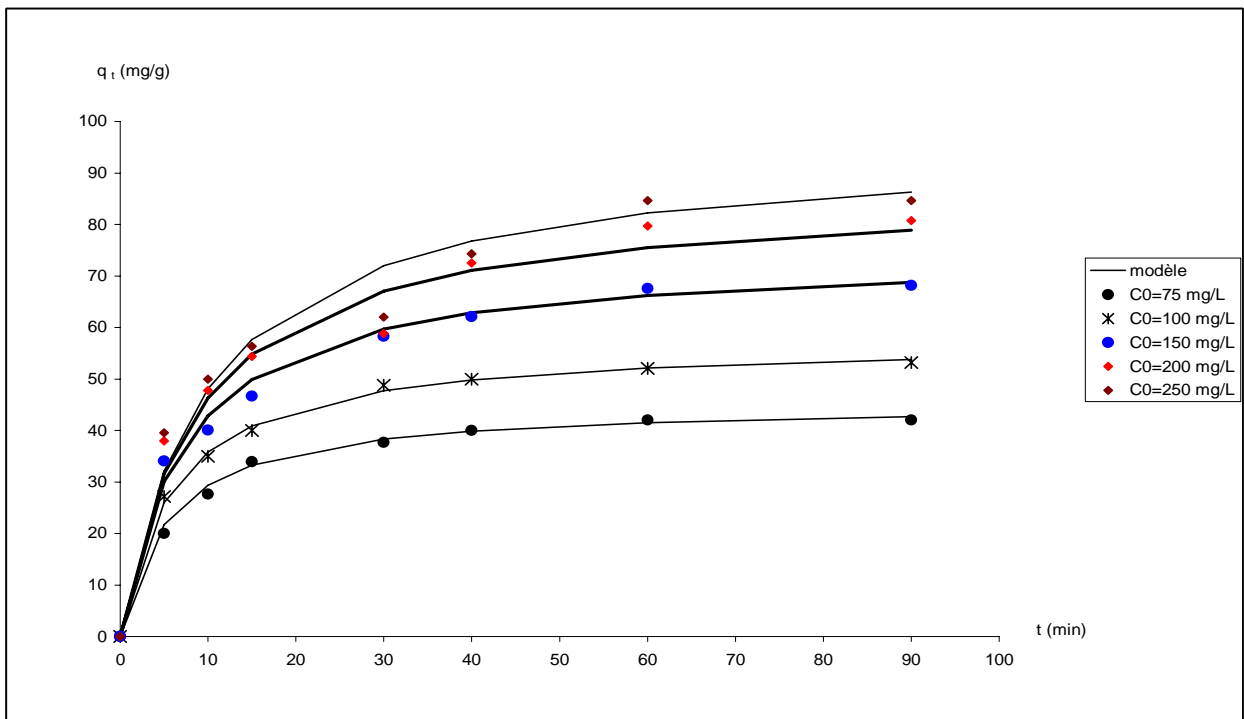
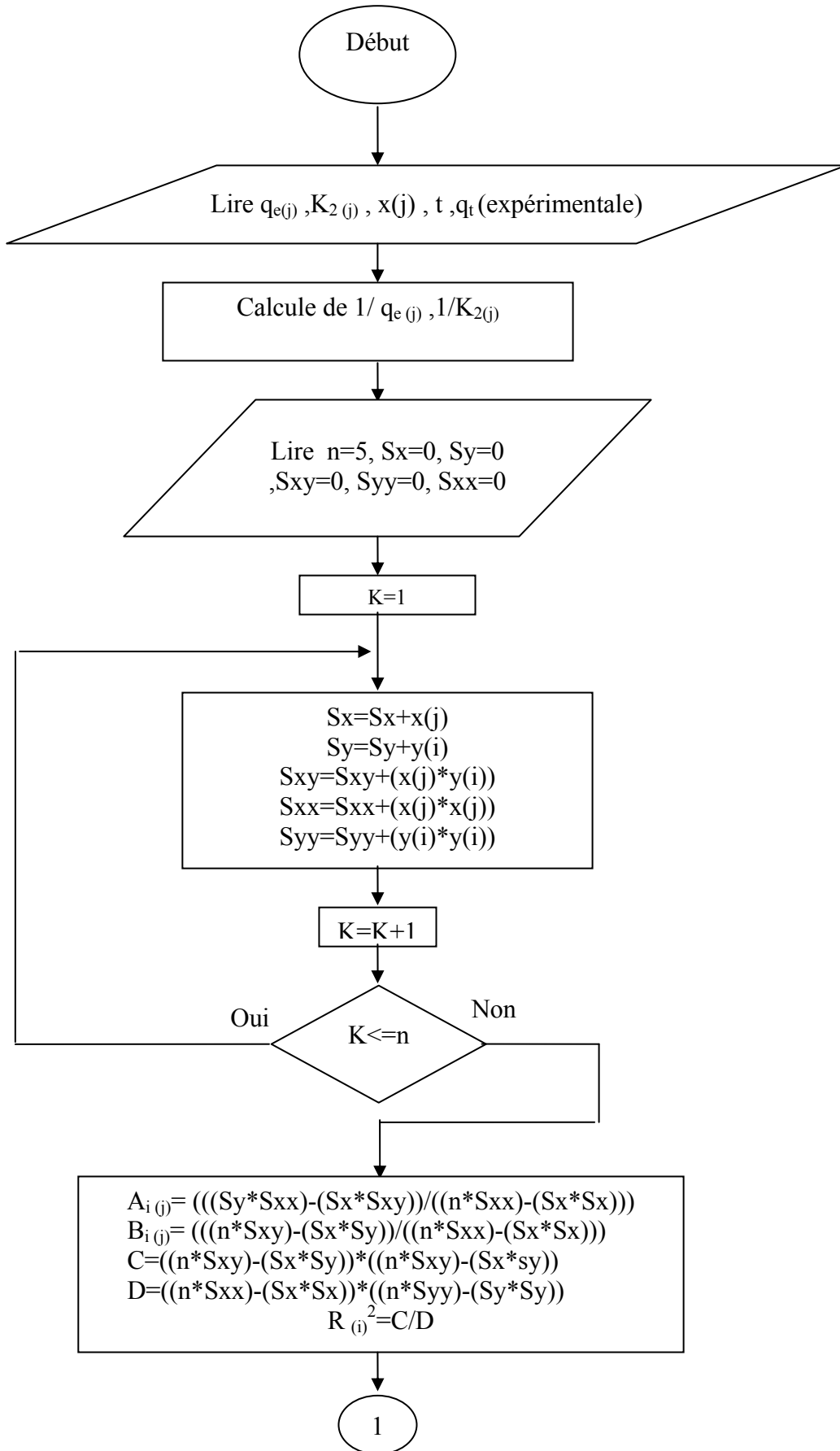


Figure III.35 : Courbes modélisées comparées aux points expérimentaux. Évolution des quantités de 2-chlorophénol adsorbées en fonction du temps à différentes compositions initiales de la charge.



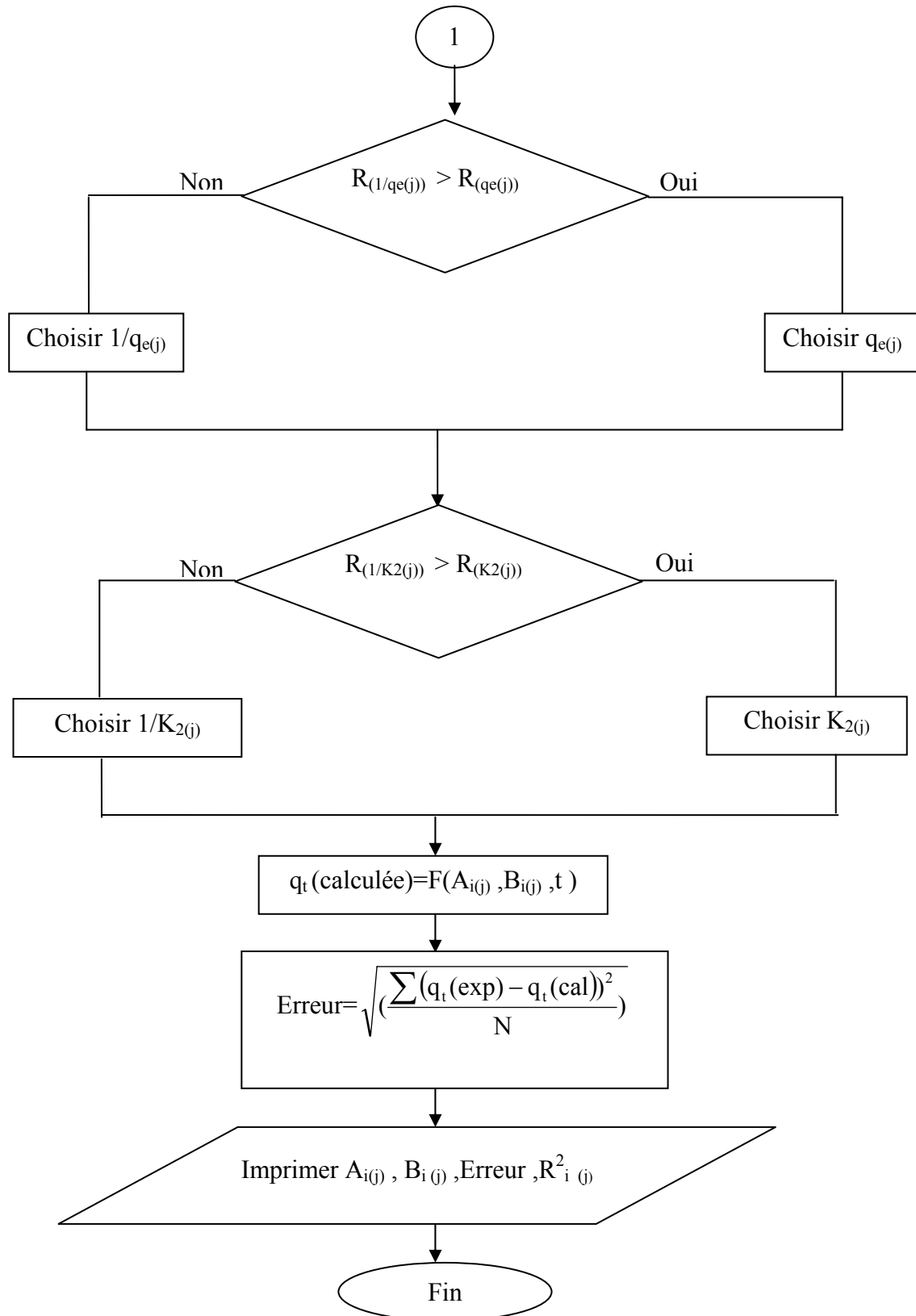


Figure III.36 : Organigramme du programme réalisé.

CONCLUSION

GÉNÉRALE

CONCLUSION GENERALE

Ce travail concerne l'élaboration et la caractérisation d'un charbon actif d'origine végétale et son application au traitement des eaux polluées par le 2-chlorophénol.

Notre préoccupation d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux nous a amené à envisager la fabrication de charbon actif à partir de noyaux de datte dont le mode de traitement chimique à l'acide orthophosphorique est modifié soit par changement de la concentration de l'agent chimique d'activation (H_3PO_4), soit par variation du temps d'activation. Le temps et la température ont été fixés à 2 h et 800 °C.

Des résultats obtenus on retient que le traitement chimique des noyaux de datte améliore la capacité du charbon à fixer les molécules de 2-chlorophénol. Cette performance augmente avec la durée d'imprégnation et la concentration de H_3PO_4 ; l'optimum est atteint au bout de 2h de traitement à 100°C avec une solution d'acide à 80% en masse.

Ce résultat s'explique par le développement de l'aire spécifique (de 205.04 à 845 $m^2.g^{-1}$) et du volume poreux (de 0.13 à 0.1714 $cm^3.g^{-1}$). L'analyse par diffraction des rayons X montre que le charbon activé de manière optimale possède une forme amorphe par rapport au graphite ce qu'il lui confère un pouvoir d'adsorption élevé.

L'étude de l'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon activé de manière optimale a été conduite selon la méthode des plans d'expériences. Cette technique d'expérimentation nous a permis non seulement d'établir un modèle mathématique reliant le rendement d'adsorption aux paramètres considérés, mais aussi de définir la zone où les conditions opératoires d'adsorption conduisent au meilleur rendement. La valeur maximale (82%), est obtenue avec une concentration initiale de 2-chlorophénol de 200 $mg.L^{-1}$, une concentration de charbon actif de 2.5 $g.L^{-1}$, une vitesse d'agitation de 300 $tr.min^{-1}$, une température de 20 °C et un pH de 4.54.

Sur le plan fondamental l'analyse de l'équilibre d'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif élaboré a été fondée sur les modèles de Langmuir et de Freundlich qui, tous les deux, décrivent de manière convenable l'isotherme d'adsorption du système considéré. En effet les coefficients de corrélation ont pratiquement la même valeur (0.97).

L'analyse thermodynamique quant à elle montre que la réaction d'adsorption du 2-chlorophénol est spontanée ($\Delta G^\circ < 0$) et exothermique ($\Delta H^\circ = -15.9 \text{ kJ.mol}^{-1}$).

L'application de modèles cinétiques nous a permis de montrer que la réaction d'adsorption du 2-chlorophénol par le charbon actif élaboré est d'ordre 2. L'influence des conditions opératoires sur les coefficients de vitesse d'adsorption et de diffusion a également été mise en évidence.

A l'aide d'un programme basé sur la méthode des moindres carrés nous avons établi deux modèles, permettant de prédire à n'importe quel temps les quantités adsorbées, et ce, quelle que soit la teneur initiale en 2-chlorophénol ou la concentration de charbon actif. La précision de deux modèles ne dépasse pas 8%.

Les résultats de cette recherche laissent entrevoir les grandes possibilités que peuvent offrir des matériaux d'origine végétale généralement considérés comme des déchets. Dans ce sens, la valorisation d'autres précurseurs lignocellulosiques disponibles en Algérie mérite d'être prise en considération.

RÉFÉRENCES

BIBLIOGRAPHIQUES

Références bibliographiques

- [1] A. PARAKASH and S. SOLANKI, sorption and desorption behavior of phenol and chlorophenols on guar derivatives: reclamation of textile effluents, *water research*, 38, 35-39, (1993).
- [2] R. BREMON and R. VICHARD, paramètre de la qualité des eaux. Ministère de la protection de la nature et de l'environnement, SPEPE, Paris, (1973).
- [3] Organisation mondiale de la santé, Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol, Supplément, Version préliminaire, 31 juillet (1986).
- [4] R. R. Perez, G. G. Benito and M. P. Miranda, chlorophenol degradation by *Phanerochaete chrysosporium*, *Bioresour Technol*, 60, 207–213, (1997).
- [5] K.HANNA, Etude de la faisabilité de l'utilisation de molécule cage dans la dépollution des sols : solubilisation et extraction de polluants organiques par la cyclodextrines, thèse d'état, l'institut nationale des sciences appliquées de Lyon, (2004).
- [6] W. J. MASSCHELLIN, process unitaire de traitement de l'eau potable, CEBEDOC, (1996).
- [7] R. DESJARDIN, le traitement des eaux, 2^{ème} édition, Montirial, Janvier (1999).
- [8] C. CARDOT, génie de l'environnement les traitements de l'eau, 1 ère édition, (1999).
- [9] E. KOLLER, génie chimique, édition Dunond, Paris, (2001).
- [10] C.E. CHITOUR, Physico chimie des surfaces, volume 2, Edition OPU, Alger (1992).
- [11] LENNTCH, adsorption/ charbon actif, waste water, Engineering. Metelf, third edition, (1991)
- [12] L. ROBERT, Technique de l'ingénieur, opération unitaire, partie adsorption, J 2730-17, Édition (1989).
- [13] DEGUMENT, memento technique de l'eau, 9^{ème} édition du cinquanteaire, tome 1, (1989).
- [14] D. HAMANE, adsorption des ions de Pb^{+2} en solutions aqueuses par la bentonite et la sciure de bois d'eucalyptus, thèse de magistère, USTHB, (2005).
- [15] F. EDLINE, l'épuration physico chimique des eaux, théorie et technologie, 3^{ème} édition, Cebedoc Sprl ; Paris (1996).
- [16] M. C.KAY and M. SOTTERBURN, water, air, soil pollution. 126 – 149, (1985).

- [17] W. J. WEBER and C. J. MORRIS, First int, Cont. Nat. Poll. Res, 2 – 231, (1962).
- [18] M. STERAT and J.W. PATRICK, sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons, Water Research, vol.29, 464- 472, (1995).
- [19] F. KAOUAH, adsorption de quelques composées organiques sur charbon actif local. Étude comparative et modélisation du phénomène. Application aux traitement des eaux, thèse d'état, USTHB, (2001).
- [20] K.K. PANDAY, GUR. PRASAD AND V. N. SING, copper(II) removal from aqueous solutions by fly ash, Water Research, 19, 869-873, (1985).
- [21] K. NADHEM, XIAO DONG, F. MOHAMED and G. MAX, adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust, Chemical Engineering journal, 84, 95- 105, (2001).
- [22] K. ANOOP KRISHAN and T. S. ANIRUDHAN, removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon Prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies, Water research, 29, 147-156, (2003).
- [23] Y. S. HO and G. MCKAY, application of kinetic models to the adsorption of copper (II) on to peat, Water Research , vol.33, 797- 815, (2002).
- [24] K. GERGOUA, N. PETROU and V.A. MINKOVA, comparaisons of adsorption characteristics of various activated carbon, J. Chem. Tech. Biotechnol, 56, 77-82, (1993).
- [25] M. BELHACHEMI, Préparation et caractérisation de charbon actif par activation physique, thèse de magistère USTHB, (1998).
- [26] S. HAMDY, carbonisation des matériaux carbonés en présence de carbonates alcalins. Formation du charbon actif, thèse de magistère, USTHB, (1992).
- [27] P. GLIBERT, guide des charbon actif , édition PICA, janvier (1995).
- [28] Satish M. Manocha, Poros Carbon, Sadhana, Vol.28, Parts 1 and 2, 335-348, (2003).
- [29] N. SPAHIS, étude comparé de l'activation chimique d'un composé lignocellulosique local (noyaux d'olives) par le chlorure de zinc et l'hydroxyde de potassium, thèse de magistère USTHB, (1997).
- [30] DUBININ, Chemistry and physics of carbon, edition P. L. water, MDKKER inc New york, (1966).
- [31] F. ROUQUEVOL , Technique de l'ingénieur, Volume J2 II, 3645, Édition (1985).
- [32] Z. MERZOUGUI, préparation de matériaux à grand pouvoir adsorbant par activation de dérivés lignocellulosiques, thèse de magister, USTHB, (1996).
- [33] D. BELKHIRI, contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un charbon actif d'origine végétale: le grignon d'olive , thèse de magister, USTHB, (2005).

- [34] S. Hazourli, adsorption et électrosorption de composés organiques sur charbons actifs en grain , thèse de doctorat, USTHB, (1991).
- [35] J. FRIPAT and J. CHAUSSION, chimie physique des phénomènes de surface application aux oxydes et aux silicates, édition MASSON (1971).
- [36] P. DEGEA and M. GIRAULT, analyse de la variance et plan d'expériences, Ed. Wiley inter science, (1972).
- [37] I. VOUTCHOKOV and H. YOUTCHEY, planification et analyse des expériences, Ed. Technica, Sofia, (1979).
- [38] JAQUES GOUPY, plans d'expériences, Techniques de l'ingénieur, (1996).
- [39] S. JINCAI and A. CHONG LUA, influence of carbonisation paramètres on the transport properties of carbon membranes by statistical analyses, Journal of Membrane Science, 335-343, (2006).
- [40] V. CANNILLOA, E. CARLIERB, T. MANFREDINIA, M. MONTOROSIA and C. SILIGARDIA, design and optimisation of glass-celsian composites, Composites: Part A, 37, 23-30, (2006).
- [41] ŞENTORUN-SHALABY, preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones , Microporous and Mesoporous Materials, 88, Issue 1-3, 126-134, (2006).
- [42] M. KOBYA and E. DEMIRBAS and E. SENTURK, adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone, Bio-resource Technology, 96 .Issue 13, 1518-1521, (2005).
- [43] M. MOLINA- SABIO and F. RODRIGUEZ-REINOSO, activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/ or physical activation: An over view, Carbon, 30, 1111-1118, (1992).
- [44] M. MOLINA, F. RODRIGUEZ-REINOSO, F. CATURALA and M. J. SELLÉS, porosity in granular carbon activated with phosphoric acid Carbon, 33, 1105-1113, (1995).
- [45] DONG-SU KIM, activated carbon from peach stones using phosphorique acid activation at medium temperatures, Journal of environmental science and health, 39, 1301-1318, (2005).
- [46] R.U. Pérez et al, Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones , Microporous and Mesoporous Materials, 92, 64–70, 2006.
- [47] M. Olivares- Marín and al, Preparation of activated carbons from cherry stones by activation with potassium hydroxide , Applied Surface Science, 252, 5980–5983, (2006).
- [48] N. PHAN , C.FERMANDEZ, A.MACIAS and V.GOMEZ, production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications ,Carbon, 94, 300–309, (2006).

- [49] FENG-CHIN WUA, RU-LING TSENG and RUEY-SHIN JUANG, preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water, *Separation and Purification Technology*, 47, Issues 1-2, 10-19, (2005).
- [50] S. M. MANE, A.K.VANJARA and M.R.SAVANT, Removal of Phenol from wastewater using date seed carbon, *Journal of the Chinese chemical society*, 52, 1117- 1122, (2005).
- [51] F.C. WUA R.L.TSENG, C.C.HUC and C.C.WANG, physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from firwoods for supercapacitors, *Journal of Power Sources*, 138, Issues 1-2, 351-359, (2004).
- [52] G. GRYGLEWICZ et al, Preparation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water, *Carbon*, 40, Issue 13, 2403-2411, 2002.
- [53] C. XIAOLI and Z. YOUCAI, adsorption of phenolic compound by aged-refuse, *Journal of hazardous materials*, volume 136, issue 2, 644-650, (2006).
- [54] G. Dursun, H. Çiçek and Y. Dursun, adsorption of phenol from aqueous solution by using carbonised beet pulp, *Journal of Hazardous Materials*, 125, 175–182, (2005).
- [55] C. Namasivayam, D. Kavitha, adsorptive removal of 2-chlorophenol by low-cost coir pith carbon, *Journal of hazardous materials*, volume 98, 257-274, (2003).
- [56] L. TAMDRARA, étude des propriétés d'adsorption d'un composé lignocellulosique active chimiquement, par les techniques d'adsorption et de calorimétrie d'immersion, thèse de magistère, USTHB, (2006).
- [57] W.T.TSAI, CHEM, SUN, regeneration of spent bleaching earth pyrolysis in a rotary furnace. *Porosis*, 63, 157-170, (2001).
- [58] W. T. SAI, C. P. CHEN, M. F.HSICH, H. F. SUN and C. W. LAI, regeneration of bleaching clay waste by chemical activation with chloride salts, *Journal of environmental science and health*, 38, 685-696, (2003).
- [59] Y.BULUT et H. AYDIN, "A kinetics and thermodynamics study of methylene blue adsorption on wheat shells", *Desalination*, 194, 259-267, 2006.
- [60] J. R. RAO and T.VIRAGHAVAN, Biosorption of phenol from an aqueous solution by *Aspergillus niger* biomass, *Bioresourc. Technol.*, 85, 165–171, (2002).

ANNEXES

Annexe1

Courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol

Une série d'échantillons de concentrations variant entre 5 et 200 mg.L⁻¹ sont préparées à partir d'une solution mère puis analysées par spectrophotométrie UV à une longueur d'onde $\lambda = 273$ nm.

Le volume à prélever de la solution mère est calculé à l'aide de l'équation :

$$C_1V_1=C_2V_2$$

Avec :

C_1 : concentration de la solution mère.

C_2 et V_2 : concentration et volume de la solution à préparées.

V_1 : volume à prélever de la solution mère.

Les valeurs moyennes des mesures effectuées sont groupées dans le tableau A1.1

Tableau A1.1 Valeurs de l'absorbance de la courbe d'étalonnage

C_0 (mg.L ⁻¹)	5	20	40	60	100	200
Absorbance	0.0768	0.386	0.76	1.099	1.818	3.64

La représentation graphique de l'absorbance en fonction de la concentration initiale des solutions de 2-chlorophénol donne une droite. Cette courbe d'étalonnage permet de déduire la concentration des solutions aqueuses de 2-chlorophénol par simple lecture.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure A1.1

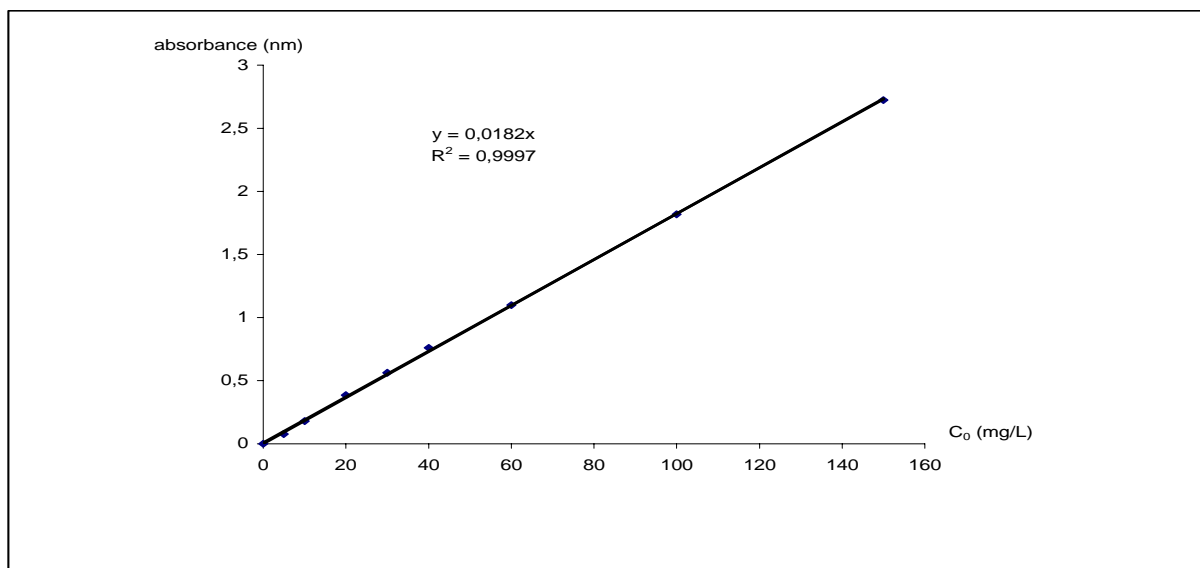


Figure A1.1 : Courbe d'étalonnage du 2-chlorophénol

>> % Étape 2 :

>> % Écriture de la matrice des essais sur le logiciel Matlab 7.0.

>> diary calcul(bi)

```
>> x=[1  -1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  -1  -1  -1  -1  -1
      -1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  1  1  -1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
1  1  -1  -1  -1  -1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1  1
      -1  -1  -1  -1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  -1  -1  1  1  1  1  1  1  -1  -1  -1
1  -1  1  -1  -1  -1  1  1  1  1  -1  -1  -1  1  1  1  1  1  1  1  -1  -1  -1
      1  1  1  -1  -1  -1  1  -1  -1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  -1  -1  -1  1  1  1
1  1  1  1  -1  -1  1  -1  -1  -1  1  1  1  -1  -1  1  1  -1  -1  -1  1  1  1
      1  1  1  1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1  -1  1  1  -1  1  1  -1  -1  1  1  -1
1  1  -1  1  -1  -1  -1  1  -1  -1  -1  1  1  -1  -1  1  -1  1  1  -1  -1  1  1
      1  1  1  -1  1  1  1  1  1  -1  -1  1  1  -1  -1  1  -1  1  1  -1  -1  1
1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1  -1  1  -1  1  -1  -1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1
      -1  1  1  -1  1  1  1  1  -1  -1  1  1  -1  -1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1
1  -1  1  1  1  -1  1  -1  -1  -1  1  1  1  -1  1  -1  -1  -1  -1  1  -1  1  1
      1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  1  1  -1  1  1  -1  1  -1  -1  -1  -1  1  -1  -1
1  1  1  1  -1  -1  -1  1  -1  -1  -1  1  -1  1  -1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1
      1  -1  -1  -1  1  1  -1  -1  -1  -1  -1  1  -1  1  -1  -1  1  1  -1  1  -1  -1
1  -1  1  1  1  1  -1  -1  -1  -1  1  1  1  -1  1  -1  -1  -1  -1  1  -1  1  1
      1  1  1  1  -1  1  1  -1  1  -1  1  1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1
1  1  1  1  -1  -1  1  1  1  -1  1  1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1  1  -1  1
      1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1  -1  1  1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1
1  -1  1  1  1  -1  1  1  -1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1  1  -1  1  1  -1  1
      -1  1  -1  1  -1  -1  1  1  -1  -1  1  1  -1  1  -1  1  -1  1  -1  1  -1  1
```

