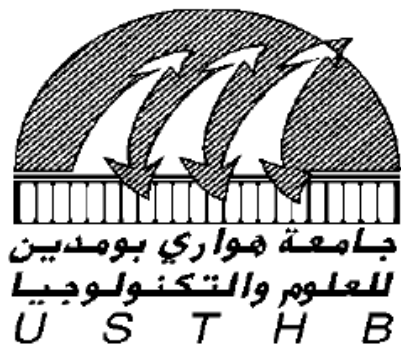


N° d'ordre : 17/2012-D / CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE  
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA RECHERCHE SCIENTIFIQUE  
UNIVERSITE DES SCIENCES ET DE LA TECHNOLOGIE HOUARI BOUMEDIENE  
FACULTE DE CHIMIE



## THESE

Présentée pour l'obtention du grade de

**Docteur**

En Chimie

**Spécialité : Chimie Physique et Théorique**

Par

**Melle BOUCHEMAL Naima**

**PREPARATION ET CARACTERISATION DE CHARBONS ACTIFS ET  
LEURS UTILISATIONS DANS LA DEPOLLUTION DE L'EAU ET  
COMME SUPPORT EN CHROMATOGRAPHIE**

Soutenue publiquement, le 09 /07/ 2012, devant le Jury composé de :

M. M. H. GHERMOUCHE	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Président
Mme. F. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Directeur de thèse
Mme. A. HASSANI	Professeur à l'E.N.S	Examinatrice
M. A. ADDOUN	Professeur à l'U.S.T.H.B.	Examineur
M. Y. BOUCHEFFA	Professeur à l'E.M.P.	Examineur
M. H. KHALAF	Professeur à l'U.S.D.B	Examineur

# **Remerciements**

*Dieu merci pour m'avoir donné la santé, la volonté et le courage sans lesquels ce travail n'aurait pas été réalisé.*

*Ce travail a été réalisé au laboratoire d'Etude Physico-chimique des Matériaux et Application à l'Environnement de la Faculté de Chimie de l'Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene sous la direction de Madame ADDOUN Fatima, Professeur à l'USTHB.*

*Que Madame le Professeur F. ADDOUN veuille bien agréer l'expression de ma profonde reconnaissance pour la confiance qu'elle m'a fait en me proposant ce sujet de thèse et l'intérêt avec lequel elle en a suivi le développement. Ses précieux conseils et les nombreuses discussions que nous avons eues ensemble ont largement contribué à ma formation de chercheur.*

*Je remercie le professeur A. Addoun pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail et d'avoir accepté de participer au jury, Je saisis l'occasion pour lui témoigner ma profonde gratitude pour les nombreuses discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues, et pour les conseils qu'il m'a toujours prodigués. Je tiens aussi à lui exprimer ma profonde considération pour son côté humble et humain.*

*Je tiens à exprimer ma respectueuse gratitude à monsieur le professeur M.H GUERMOUCHE, directeur du laboratoire de Chromatographie à l'U.S.T.H.B pour l'honneur qu'il me fait en acceptant la présidence du jury de thèse*

*Mes remerciements vont également à Monsieur Y. BOUCHEFFA, Professeur à l'EMP, à Monsieur H. KHALAF, Professeur à l'USDB, et à Madame A.HASSANI, Professeur à l'ENS pour avoir accepté de juger ce travail.*

*Rien au monde ne pourrait substituer cette relation sacrée entre fille et parents : c'est une véritable symbiose affective tellement forte et solide que je ne saurai la traduire par des mots. Ce travail qui vous est dédié, mes chers parents, n'est que le fruit de vos efforts continus, de vos grands sacrifices et de vos peines. Que Dieu le tout puissant, vous protège et vous assure une bonne santé et longue vie.*

*Je tiens à exprimer ma profonde gratitude à mon futur mari ABDENOUR, Accepte ces humbles mots te remerciant d'avoir été là, auprès de moi, d'avoir toujours cru en moi, de m'avoir écoutée et fait cheminer. Je te remercie également pour ton amour et ta patience.*

*Mes remerciements vont également à tous mes amis(es) et à ma famille qui m'ont de près ou de loin soutenu tout au long de ces années afin de mener à bien ce travail.*

*Que tous mes Collègues du laboratoire trouvent ici l'expression de ma très amicale sympathie pour leurs encouragements et leur aide précieuse.*



## *Dédicaces*

***Je dédie ce modeste travail :***

*A toute ma famille*

*A ma mère en particulier qui m'a beaucoup encouragée*

*A mon père*

*A mes sœurs et frères*

*À mon futur mari ABDENOUR*

*A mes neveux et ma nièce :*

*(BILAL, AMINE, ISSAM, MARAM, WALID)*

*A tous ceux qui me sont chers*



***« Ce que d'autres ont réussi, on peut toujours le réussir »***

*Antoine De Saint-Exupéry*

## Résumé

Notre travail présente un double aspect environnemental, d'une part une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes, et d'autre part, l'étude de l'efficacité adsorbante et catalytique du charbon actif issu de ces noyaux. La variété locale qui a fait l'objet de cette étude est « Deglet-Enour » connue mondialement. Dans le but d'obtenir un adsorbant efficace, nous avons été amenés à envisager la préparation de charbon actif à partir de noyaux de datte algérienne dont l'activation combinée ( $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ ) a été optimisée selon la méthode des plans des expériences qui permet d'établir les modèles mathématiques mettant en évidence l'influence des paramètres considérés. Cette méthode nous a permis aussi de déterminer les paramètres influents sur l'adsorption en milieux aqueux d'un colorant Azoïque l'Orange G (OG) par le charbon actif préparé de manière optimale (CAO). Les conditions optimales d'adsorption obtenues par plan des surfaces de réponse ont été dégagées à l'aide du logiciel JMP® 7.0. La caractérisation de charbon actif CAO par divers méthodes d'analyse (BET ; MEB/EDX ; FTIR) nous a permis de mettre en évidence la relation entre les propriétés physico- chimiques du charbon et ses performances en adsorption et oxydation catalytique de l'OG en milieux aqueux. La texture poreuse de CAO est considérablement développée. Par ailleurs, l'activation combinée par ( $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ ) conduit à un charbon essentiellement mésoporeux dont les valeurs de la surface spécifique et du volume mésoporeux, sont de  $1587 \text{ m}^2/\text{g}$  et  $0.912 \text{ cm}^3/\text{g}$  respectivement.

Le couplage oxydation ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) / adsorption (CA), est un procédé d'oxydation avancée, les radicaux hydroxyles étant générés par l'interaction entre l'eau oxygénée et le charbon actif. Le catalyseur (et adsorbant) étudié est le charbon actif (CAO). Une étude cinétique comparant les trois méthodes de traitement a montré que le taux de décoloration de l'OG, est de l'ordre de 1% pour l'oxydation à l' $\text{H}_2\text{O}_2$  ; 42 % pour l'adsorption et 78% pour l'oxydation à l' $\text{H}_2\text{O}_2$  en présence du CAO après une durée de traitement d'une heure. Nous constatons que cette technique permet de combiner les actions, de l'adsorption sur charbon actif et de l'oxydation par les radicaux hydroxyles afin d'améliorer la cinétique de décoloration de l'OG en solution.

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique de ce procédé hybride montre que la réaction est d'ordre deux comme dans le cas de l'adsorption cependant, la constante de vitesse est beaucoup plus importante.

La régénération du charbon actif CAO saturé par l'OG utilisant le réactif de Fenton a montré que cette régénération oxydative, permet de restaurer jusqu'à 69 % de la qualité originelle d'adsorbant au charbon actif ainsi traité après quatre cycles d'adsorption-régénération.

**Mots clés:** Charbon actif; Plan d'expériences; Orange G; Régénération ; Procédé de Fenton ; Adsorption ; POA.

## Liste des abréviations

AFNOR : Agence Française de Normalisation

ATD : Analyse thermique différentielle

ATG : Analyse thermogravimétrique

$a_i$  : estimation de l'effet principal du facteur  $i$  pour la réponse  $Y$

$b_{ij}$  : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur  $i$  et le facteur  $j$  pour la réponse

BET: Brunauer Emmett et Teller

BM : Bleu de Méthylène

CA : Charbon actif

CAO: Charbon actif préparé d'une manière optimale

CO<sub>2</sub> : Dioxyde de carbone

cps.mn<sup>-1</sup> : coups par minute

EDX: Energy Dispersive X-ray analysis

ESH : Electrode Standard à Hydrogène

FTIR: Spectroscopie infrarouge à transformé de fourier

MEB: Microscopie électronique à balayage

ND : Noyaux de datte

OG : Orange G

H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> : Peroxyde d'hydrogène

HO<sup>•</sup> : Radicaux hydroxyles

IUPAC : International Union of Pure and Applied Chemistry

$k_0$  : Constante de vitesse selon le modèle zéro ordre

$k_1$  : Constante de vitesse selon le modèle pseudo-premier ordre

$k_2$  : Constante de vitesse selon le modèle pseudo-seconde ordre

POA Procédé d'Oxydation Avancée

PSR : Plans pour surfaces de réponse

$S_{BET}$  : Surface spécifique déterminée par la méthode BET

$S_{Ext}$  : Surface externe du charbon actif

$S_{mic}$  : Surface des micropores

$V_{mic}$  : Volume des micropores

$V_t$  : Volume poreux

$V_{me}$  : Volume mésoporeux

$X_{Zn}$  est le rapport d'imprégnation; avec:  $X_{Zn} = \text{masse du ZnCl}_2 / \text{masse du ND}$

$X_i$  : variables codées;

$Y$  : réponse expérimentale;

ZnCl<sub>2</sub> : Chlorures de zinc

## SOMMAIRE

Liste d'abréviation

Introduction générale.....	1
Références bibliographiques .....	4

## CHAPITRE I : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUES

<b>I-1. Généralités sur les charbons actifs.....</b>	<b>6</b>
I-1.1. Définition.....	6
I-1.2. Aspect historique.....	6
I-1.3. Préparation des charbons actifs.....	7
I-1.3.1. Origine du charbon actif.....	7
I-1.3.2. Carbonisation.....	7
I-1.3.3. Activation.....	7
I-1.3.3.1. L'activation physique.....	8
I-1.3.3.2. L'activation chimique.....	8
I-1.4. Les différentes formes du charbon actif.....	8
I-1.5. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs.....	9
I-1.5.1. Nature des pores.....	11
I-1.5.2. Volume poreux.....	12
I-1.5.3. Surface spécifique.....	12
I-1.5.4. Nature chimique de la surface d'un charbon actif.....	14
I-1.6. Applications.....	14
I-1.6.1. Adsorbant.....	14
I-1.6.2. Support catalytique.....	15
I-1.6.3. Catalyseur.....	15
I-1.7. Régénération du charbon actif.....	16
I-1.7.1. Régénération à la vapeur d'eau.....	16
I-1.7.2. Régénération thermique.....	16
I-1.7.3. Régénération par tirage au vide.....	17
I-1.7.4. Régénération chimique.....	17
I-1.7.5. Régénération biologique.....	17
I-1.7.6. Régénération par oxydation.....	17

<b>I-2. Adsorption sur les charbons actifs.....</b>	<b>17</b>
I-2.1. Phénomènes d'adsorption.....	18
I-2.2. Définition générale de l'adsorption.....	18
I-2.2.1. L'adsorption physique.....	18
I-2.2.2. L'adsorption chimique.....	18
I-2.3. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption.....	18
I-2.4. Isothermes d'adsorption des gaz.....	19
I-2.5. L'adsorption en solution.....	22
I-2.5.1. Les étapes de l'adsorption en solution.....	23
I-2.5.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	24
I-2.5.2.1. Modèle pseudo-premier ordre.....	24
I-2.5.2.2. Modèle pseudo-second ordre.....	24
I-2.5.2.3. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	25
I-2.6. Isotherme d'adsorption en solution.....	25
I-2.6.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption en solution.....	25
I-2.6.2. Les différents types d'isothermes et modèles d'adsorption.....	26
I-2.6.2.1. Modèle de Langmuir.....	27
I-2.6.2.2. Modèle de Freundlich.....	28
 <b>I-3. Généralités sur les colorants.....</b>	 <b>28</b>
I-3.1. Historique des colorants.....	28
I-3.2. Généralités sur les colorants synthétiques.....	29
I-3.3. Les colorants azoïques.....	31
I-3.3.1. Définition des colorants azoïques.....	31
I-3.3.2. Réactivité des colorants azoïques.....	31
I-3.3.3. Toxicité des colorants azoïques.....	31
I-3.4. Procédés de traitement des colorants.....	32
 <b>I-4. Introduction aux techniques de traitement d'eau.....</b>	 <b>33</b>
I-4.1. Les techniques de traitement d'eau.....	33
I-4.2. Les traitements physiques.....	34
I-4.3. Les traitements thermiques.....	34
I-4.4. Les traitements biologiques.....	35
I-4.5. Les traitements chimiques.....	35

I-4.6. Les procédés hybrides.....	35
I-4.7. Conclusion.....	36
<b>I-5. Les procédés d'oxydation avancée.....</b>	<b>36</b>
I-5.1. Introduction.....	36
I-5.2. Les différents POA.....	37
I-5.3. Les radicaux hydroxyles HO <sup>•</sup> .....	39
I-5.4. Conclusion.....	41
<b>I-6. Les procédés Fenton.....</b>	<b>41</b>
I-6.1. Historique de réactif de Fenton.....	41
I-6.2. Applications.....	42
I-6.3. Les avantages et les inconvénients.....	42
I-6.4. Le choix des conditions de mise en œuvre du système fenton.....	43
I-6.4.1. Influence de la concentration du catalyseur.....	44
I-6.4.2. Influence du rapport des réactifs [H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ]/ [Fe <sup>2+</sup> ].....	44
Références bibliographiques .....	46

## CHAPITRE II : TECHNIQUES ET METHODOLOGIES EXPERIMENTALES

II-1. Introduction.....	57
II-2. Origine des noyaux de dattes.....	57
II-3. Noyau de datte.....	58
II-4. Préparation des charbons actifs.....	59
II-4.1. Mode d'imprégnation.....	60
II-4.2. Mode de carbonisation.....	60
II-5. Bleu de méthylène.....	61
II-6. Détermination du rendement de l'activation.....	62
II-7. Détermination du pH de la surface d'un charbon actif.....	62
II-8. Méthodes de caractérisation utilisées.....	62
II-8.1. La thermogravimétrie (ATG) .....	62
II-8.2. Analyse de la texture poreuse.....	63
II-8.2.1. Surface spécifique.....	63
II-8.2.2. Théories de Langmuir et BET.....	63

II-8.2.3. Volume poreux des charbons actifs.....	66
II-8.2.4. Détermination du volume microporeux et de la surface externe.....	66
II-8.2.4.1. Méthode comparative <i>as</i> .....	66
II-8.2.4.2. Technique expérimentale.....	68
II-9. Analyse par FTIR.....	68
II-9.1. Spectroscopie FTIR.....	68
II-9.2. Technique expérimentale.....	70
II-10. Analyse MEB/EDX.....	70
II-11. Adsorption en milieux aqueux du colorant Orange G (OG) sur le charbon actif CAO.....	72
II-12. Protocoles expérimentaux.....	73
II-12.1. Méthodes de dosage (Spectroscopie UV-VISIBLE) .....	73
II-12.2. Etalonnage de l'appareil.....	73
II-12.3. Calcul des quantités adsorbées.....	73
II-12.4. Cinétique d'adsorption.....	74
II-12.5. Isotherme d'adsorption expérimentale.....	74
II-13. L'étude de l'oxydation de l'orange G en présence de l' H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CA.....	75
II-14. L'étude de la régénération du CAO saturés par l'OG.....	75
II-15. Etude paramétrique par la méthode des plans d'expériences.....	76
II- 15.1. Généralités sur la méthode des plans des expériences.....	76
II- 15.2. Plans d'expériences.....	76
II- 15.3. Intérêts des plans d'expériences.....	77
II- 15.4. Méthodologie des plans sans contrainte.....	78
II-15.5. Expérimentation.....	78
II-15.6. Modélisation mathématique <i>a priori</i> , de la réponse.....	78
II-15.6.1. Modélisation expérimentale.....	79
II-15.6.2. Système d'équations.....	80
II-15.7. Analyse statistique du modèle.....	81
II-15.7.1. Facteurs et interactions influents.....	81
II-15.7.2. Analyse de la variance.....	83
II-15.7.2.1. Principes de l'analyse de la variance.....	83
II-15.7.2.2. Remarque.....	84
II-15.7.2.3. Présentation de l'analyse de la variance.....	85
II-15.7.2.4. Coefficient de détermination R <sup>2</sup> .....	85

Références bibliographiques .....	87
-----------------------------------	----

## **CHAPITRE III : RESULTATS ET INTERPRETATIONS**

III-1. Préparation de charbons actifs.....	89
III-1.1. Caractérisation de noyaux de dattes par ATG/ATD.....	89
III-1.2. Comparaison entre les trois méthodes d'activation.....	90
III-1.3. Etude paramétrique par la méthode des plans des expériences.....	93
III-1.4. BM adsorption % .....	95
III-1.5. Le rendement de l'activation.....	96
III-1.6. Le choix des paramètres opératoires de l'activation combinée.....	98
III-1.7. Conclusion de l'étude.....	100
III-2. Adsorption en milieux aqueux du colorant Orange G (OG) sur le charbon actif CAO.....	101
III-2.1. Introduction.....	101
III-2.2. Etude paramétrique par la méthode des plans d'expériences.....	102
III-2.2.1. Analyse de la variance.....	105
III-2.2.2. Coefficient de détermination $R^2$ .....	106
III-2.2.3. Graphe d'adéquation du modèle.....	106
III-2.2.4. Analyse des résidus.....	107
III-2.2.5. Conclusion de l'étude.....	107
III-2.3. Caractérisation de charbon actif CAO avant et après adsorption de l'OG.....	108
III-3.1. Analyse par FTIR.....	108
III-3.2. Analyses MEB / EDX.....	109
III-2.4. Cinétique d'adsorption de l'OG.....	111
III-2.4.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	112
III-2.4.2. Modèle pseudo-premier ordre.....	112
III-2.4.3. Modèle pseudo-second ordre.....	112
III-2.4.4. Modèle de diffusion intraparticulaire.....	113
III-2.5. Isotherme d'adsorption.....	115
III-2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	116
III-2.6.1. Le modèle de Langmuir.....	116
III-2.6.2. Le modèle de Freundlich.....	116

III-3.1. Oxydation de l'OG en milieux aqueux en présence de : CAO/ H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	117
III.3.2. Modélisation de la cinétique de décoloration de l'OG en milieux aqueux par les trois méthodes de traitement. ....	120
III-4.1. L'étude de la régénération du CAO saturés par L'OG.....	123
III-4.2. Evolution des propriétés texturales du charbon actif régénéré.....	125
Références bibliographiques .....	128
Conclusion générale.....	133
Annexes.....	136



# Introduction générale

---

### Introduction générale

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier, les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait, les eaux de rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables ; ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement.

L'oxydation par l'ozone et l'hypochlorite de sodium sont des méthodes efficaces de décoloration, mais ne sont pas souhaitables à cause de leur forts coûts en équipement et fonctionnement, et la génération d'une pollution secondaire à partir du chlore résiduel. C'est pour cela que le procédé d'adsorption sur charbon actif est le procédé le plus utilisé et recommandé pour le traitement des eaux résiduaires dans les industries textiles.

L'adsorption est l'un des deux traitements, avec la biodégradation, les plus répandus dans la dépollution des eaux ; il est largement reconnu que l'adsorption de polluants sur un charbon actif commercial (CAC) est devenue une méthode analytique de choix, très efficace et simple dans son utilisation. Le principe du traitement par adsorption est de piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant.

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de précurseurs lignocellulosiques tels que les déchets végétaux. Elaborer des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ. Différentes études ont décrit la production et la caractérisation de charbons activés provenant d'une vaste sorte des matériaux de différentes origines végétales [2-7].

Notre travail présente un double aspect environnemental, une valorisation de sous produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes d'une part et l'étude de l'efficacité adsorbante et catalytique du charbon actif issu de ces noyaux, d'autre part. La variété locale qui a fait l'objet de cette étude est le noyau de « Deglet-Enour » connue mondialement.

La méthode des plans d'expériences, outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres, consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions des essais à réaliser.

Il a été constaté que la méthode des plans d'expériences permet de déterminer les conditions optimales d'expérimentation dans des délais beaucoup plus courts que ceux de démarches habituelles. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision [8].

Dans des travaux antérieurs, la méthode des plan des expériences a été utilisée pour l'optimisation et modélisation de :

- la préparation de charbon actif à partir de dérivés lignocellulosique [9-13].
- l'adsorption des colorants en milieux aqueux par les charbons actifs [14-18].

Dans cette étude, nous avons appliqué cette technique à l'étude paramétrique de la préparation de charbons actifs, et à l'étude de l'adsorption d'un colorant azoïque (Orange G) sur le charbon actif optimisé.

L'Orange G possède une fonction azotée qui est très courante dans les colorants azoïques. Ces colorants sont toxiques et inhibent le traitement biologique. Il est donc important de trouver des méthodes plus efficaces pour traiter les eaux polluées par l'Orange G.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux colorées. Nous avons testé deux procédés :

- le premier repose sur la rétention du polluant, l'Orange G, en présence du charbon actif préparé d'une manière optimale.
- le second procédé consiste à dégrader ce polluant en utilisant l'eau oxygénée en présence de charbon actif préparé.

Une technique de traitement adaptée aux colorants, doit avant tout dégrader les molécules jusqu'à complète minéralisation afin d'éviter la formation de sous-produits plus dangereux que les composés initiaux. Les procédés d'oxydation avancée répondent à ces critères grâce à l'utilisation d'oxydants puissants capable de décolorer la solution par destruction des groupes chromophores et réduire le taux de matière organique non biodégradable.

Le couplage oxydation ( $H_2O_2$ ) / charbon actif (CA) est un procédé d'oxydation avancée, les radicaux hydroxyles étant générés par l'interaction entre l'eau oxygénée et le

charbon actif. Cette technique permet de combiner les actions de l'adsorption sur le charbon actif et de l'oxydation par les radicaux hydroxyles.

De nos jours, le réactif de Fenton ( $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) est utilisé pour traiter des eaux usées de différentes compositions contenant des composés organiques toxiques non biodégradables et réfractaires (effluents agricoles et industriels, phénols, colorants, rejets d'explosifs etc....) ; cependant, peu de références récentes [19-21] s'intéressent à la régénération de charbon actif par cette méthode d'oxydation. Ces auteurs ont pu montrer que cette régénération permet au charbon actif de conserver une capacité d'adsorption satisfaisante après une succession de cycles adsorption-régénération, contrairement à d'autres méthodes qui conduisent à une forte réduction des propriétés d'adsorption de ce matériau régénéré [22,23].

Les objectifs de ce travail sont multiples, que nous regroupons en cinq thèmes : étudier séparément (1) la modélisation et l'optimisation de la préparation de charbon actif à base de noyaux de datte par activation combinée par « $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ » (2) caractérisation physico-chimiques de charbons actifs préparés (3) modélisation, par la méthode de surface de réponse, de l'adsorption en milieu aqueux du colorant Orange G, ainsi que l'étude de la cinétique et de l'isotherme d'adsorption sur le charbon actif préparé d'une manière optimale (4) l'oxydation catalytique de l'OG par l'eau oxygénée en présence du charbon actif préparé (5) la régénération oxydative du charbon actif saturé par l'OG, par le réactif de Fenton.

Ainsi, notre travail comporte trois chapitres :

Le premier chapitre, consacré à une étude bibliographique donne un bref rappel sur le charbon actif, le phénomène d'adsorption et les colorants synthétiques, et les différents procédés de traitement des colorants dans l'eau.

Les protocoles opératoires, les méthodes d'analyses employées ainsi que les caractérisations des charbons actifs préparés font l'objet du deuxième chapitre.

Dans le dernier chapitre, sont donnés et analysés les résultats obtenus au cours de ce travail.

Enfin, une conclusion générale rassemble les principaux résultats de cette étude.

## Références bibliographiques

- [1] M. Teresa Izquierdo, A. Martínez de Yuso, B. Rubio, M. Rosa Pino «Conversion of almond shell to activated carbons: Methodical study of the chemical activation based on an experimental design and relationship with their characteristics » *Biomass Bioenerg* 35(2011) 1235-1244
- [2] N. Bouchemal, Y. Azoudj, Z. Merzougui, F. Addoun « Adsorption modeling of Orange G dye on mesoporous activated carbon prepared from Algerian date pits using experimental designs » *Desal. Wat. Treat.* 45 (2012) 284-290
- [3] L. Temdrara, A. Khelifi, A. Addoun, N. Spahis « Study of the adsorption properties of lignocellulosic material activated chemically by gas adsorption and immersion calorimetry » *Desalination* 223 (2008) 274-282
- [4] Z. Merzougui, F. Addoun « Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters » *Desalination* 222 (2008) 394-403
- [5] M. Belhachemi, Rachel V.R.A. Rios, F. Addoun, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso « Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation » *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009)168-172
- [6] Qianqian Shi, Jian Zhang, Chenglu Zhang, Cong Li, Bo Zhang, Weiwei Hu, Jingtao Xu, Ran Zhao « Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal » *J. Environ. Sci.* 22(1) (2010) 91–97
- [7] Jaques Goupy, « Introduction aux plans d'expériences », 2<sup>ème</sup> édition, Dunod , Paris, (2001)
- [8] J.N. Sahu , Jyotikusum Acharya, B.C. Meikap « Optimization of production conditions for activated carbons from *Tamarind wood* by zinc chloride using response surface methodology» *Bioresour Technol* 101 (2010) 1974–1982
- [9] F. Karacan, U. Ozden, S. Karacan « Optimization of manufacturing conditions for activated carbon from Turkish lignite by chemical activation using response surface methodology» *Appl. Therm. Eng.* 27 (2007) 1212–1218
- [10] S. Sumathi, S. Bhatia, K.T. Lee, A.R. Mohamed « Optimization of microporous palm shell activated carbon production for flue gas desulphurization: Experimental and statistical studies» *Bioresour Technol* 100 (2009) 1614–1621
- [11] A.Mohd Azmier, R. Alrozi « Optimization of preparation conditions for mangosteen peel-based activated carbons for the removal of Remazol Brilliant Blue R using response surface methodology» *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 883–890
- [12] J.M. Salman, B.H. Hameed «Effect of preparation conditions of oil palm fronds activated carbon on adsorption of bentazon from aqueous solutions » *J. Hazard. Mater.* 175 (2010) 133-137

- [13] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, A.L. Ahmad «Removal of disperse dye from aqueous solution using waste-derived activated carbon: Optimization study» *J. Hazard. Mater.* 170 (2009) 612–619
- [14] B.H. Hameed, I.A.W. Tan, A.L. Ahmad «Optimization of basic dye removal by oil palm fibre-based activated carbon using response surface methodology» *J. Hazard. Mater.* 158 (2008) 324–332
- [15] P. Sathishkumara, M. Arulkumarb, T. Palvannanb « Utilization of agro-industrial waste *Jatropha curcas* pods as an activated carbon for the adsorption of reactive dye Remazol Brilliant Blue R (RBBR)» *J.Clean. Prod.* 22 (2012) 67-75
- [16] V. Gómez, M. Pilar Callao «Modeling the adsorption of dyes onto activated carbon by using experimental designs» *Talanta* 77 (2008) 84–89
- [17] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed «Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies» *J. Hazard. Mater.* 154 (2008) 337–346
- [18] G. Scott Hulinga, K. Patrick Jonesa, P. Wendell Elab, G. Robert Arnold « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC» *Water Res.* 39 (2005) 2145-2153
- [19] L.C. Toledo, A.C.B. Silva, R. Augusti, R.M. Lago, Application of Fenton reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, *Chemosphere* 50 (2003) 1049-1054.
- [20] G. Scott Huling, Eunsung Kan, Caleb Caldwell, Saehan Park « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study » *J. Hazard. Mater.* 205– 206 (2012) 55– 62
- [21] C. AYRAL, Thèse doctorat « élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif » *Institut National Polytechnique de Toulouse* (2009)
- [22] Pei-Jen Lu, Hsin-Chieh Lin, Wen-Te Yu, Jia-Ming Chern « Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption» *J. Taiwan. Inst. Chem. Eng.* 42 (2011) 305–311



# Chapitre I

---

## Étude Bibliographique

## I-1. Généralités sur les charbons actifs

### I-1.1. Définition :

Le terme charbon actif, également appelé charbon activé ou charbon végétal activé, désigne un matériau poreux de haute capacité d'adsorption. Ces charbons actifs sont des solides complexes et hétérogènes. Ils sont principalement constitués de carbone, d'hydrogène et d'oxygène combinés à de petites quantités de soufre et d'azote.

### I-1.2. Aspect historique [1]

L'histoire du charbon actif remonte à l'antiquité. : Les Egyptiens l'employaient vers 1500 ans avant J.C. comme adsorbant dans un but médicinal et comme agent de purification, et les anciens Hindous pour filtrer l'eau potable.

Le charbon actif est, historiquement parlant, le premier matériau adsorbant ; il a été utilisé depuis des milliers d'années pour améliorer le goût de l'eau et pour en enlever les odeurs désagréables. Mais les premières applications industrielles ont vu le jour à la fin du dix-huitième siècle dans l'industrie de la canne à sucre. Ainsi, l'usage du charbon dans l'industrie du sucre se développa donnant naissance à une industrie nouvelle, celle du charbon actif. On avait remarqué également dans les tanneries que le noir animal avait une propriété décolorante très marquée.

La deuxième grande utilisation du charbon actif fut la déchloration. En 1910, le premier filtre utilisé par la municipalité, garni de lignite, fut installé à Reading en Angleterre. Vers les années 20 et 30, le charbon actif en tant que matériau carboné distinct des autres charbons tels la lignite ou la houille fut également utilisé en Allemagne et aux Etats Unis pour la déchloration. Quelques années après, l'utilisation du charbon actif a connu une grande extension pour toucher plusieurs domaines (Tableau I.1).

**Tableau I.1** : Chronologie des procédés utilisant le charbon actif [1]

Déchloration	Depuis 1930
Elimination des goûts et odeurs désagréables	Depuis 1955
Elimination des matières organiques	Depuis 1970
Filtration biologique	Depuis 1976

### **I-1.3. Préparation des charbons actifs**

#### **I-1.3.1. Origine du charbon actif**

En général, le charbon est un matériau carboné poreux. Il peut être préparé à partir de tout matériau, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Les charbons actifs peuvent être obtenus par traitement convenable d'une très grande variété de matériaux contenant du carbone organique. Parmi ces matériaux, on cite l'huile de palme [2, 3], la houille [4-6], les polymères [7, 8]; environ 50% des charbons actifs sont produits industriellement, à partir de précurseurs d'origine botanique [9]. Les dérivés lignocellulosiques comptent parmi eux le bois [10, 11], les coquilles de noix de coco [12] les coques de cacahuète [13] et les noyaux de datte [14- 16]. On cite aussi les résidus de différentes industries [17, 18, 19, 20]...

#### **I-1.3.2. Carbonisation**

La carbonisation (la pyrolyse) est la décomposition thermique des matières carbonées où les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape de carbonisation s'effectue à des températures inférieures à 700°C et sous un courant continu d'un gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Une simple carbonisation n'aboutit pas à des produits ayant une forte capacité d'adsorption car elle donne des produits ayant une structure poreuse limitée (surface spécifique d'environ 10 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>). La texture poreuse est étendue durant le processus d'activation.

Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du carbonisât sont :

- la vitesse du chauffe du four ;
- la température finale de pyrolyse ;
- le temps de résidence dans le four;
- la nature du matériau du départ.

#### **I-1.3.3. Activation**

L'activation consiste à développer la texture poreuse et créer les fonctions de surfaces généralement oxygénées qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées.

**I-1.3.3.1. L'activation physique :** permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée à 800°C et 1000°C en présence d'un gaz oxydant tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'air ou des mélanges de ces gaz.

**I-1.3.3.2. L'activation chimique :** est une autre méthode de fabrication de charbons actifs qui consiste à carboniser le mélange précurseur et agent activant ( $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ,  $ZnCl_2$ ,  $KOH...$ ), à haute température à l'abri de l'air. Le taux de l'agent activant influence fortement le développement de la texture poreuse.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une texture poreuse polydispersée : les pores ont des formes et des dimensions différentes. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, et de celle de l'activant, des conditions de réaction et de la température pendant cette étape.

#### **I-1.4. Les différentes formes du charbon actif**

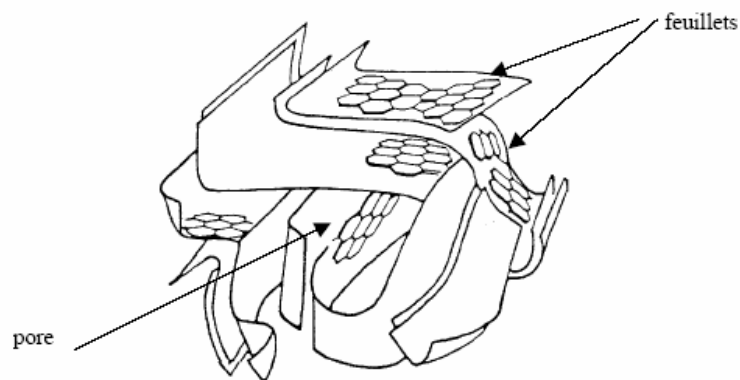
Le charbon actif comme matériau adsorbant est largement utilisé dans l'industrie pour l'élimination des matières indésirables, et ce, aussi bien en milieu liquide qu'en milieu gazeux.

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles, soit en poudre, soit en grains, soit sous forme de fibres. Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu m$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu m$ . Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide. De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques. La forme granulaire du charbon actif est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés dans le traitement de l'eau. Depuis quelques années, les fibres de charbon suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre [21]

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituants variés à des fins catalytiques [22], recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores [23] ou mise en œuvre sous forme de tissus [24].

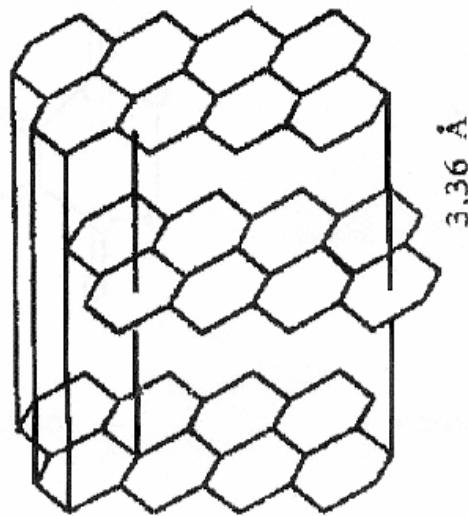
### I-1.5. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs

Les charbons actifs ont des textures poreuses très différentes. Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée où les atomes de carbone sont organisés sous forme de plans de cycles aromatiques ; le nuage d'électrons délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'adsorption. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait de façon aléatoire ce qui entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores (Figure I.1).



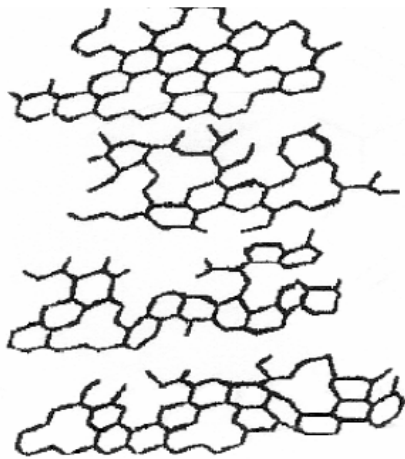
**Figure I.1 :** Représentation schématique de la microstructure du charbon actif [25]

Le charbon actif ne possède pas l'arrangement hexagonal du graphite avec empilement des plans de base de type ABA (Figure I.2). La structure est toujours lamellaire mais l'ordre à longue distance n'est plus respecté et l'écartement des plans aromatiques est supérieur à  $3.36\text{\AA}$ . La plupart de ces plans sont désorientés les uns par rapport aux autres ce qui confère aux charbons actifs une structure de type turbostratique (Figure I.3) où le taux des imperfections structurales des domaines microcristallins est très important.

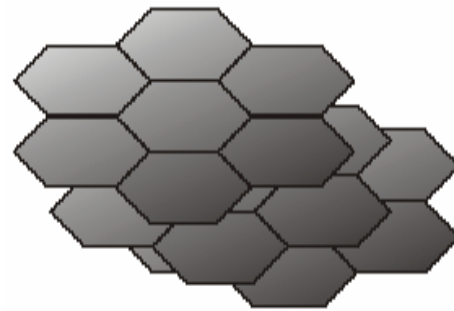


**Figure I.2 :** Réseau cristallin du graphite

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 [26]. Elle dérive en tous cas de la structure idéale du graphite parfaitement connue à l'aide de la diffraction des rayons X. (Figure I.3 et I.4).



**Figure I.3 :** Structure de type turbostratique

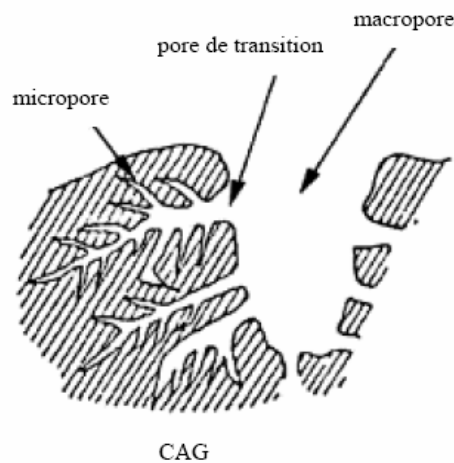


**Figure I.4 :** Unité Structurale de Base

Un charbon actif est un matériau poreux, c'est-à-dire qu'il possède des cavités ou des canaux (plus profond que large), appelés pore dont les parois sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. Cette porosité dépend notamment de la méthode et des conditions d'activation ainsi que de la nature du précurseur utilisé.

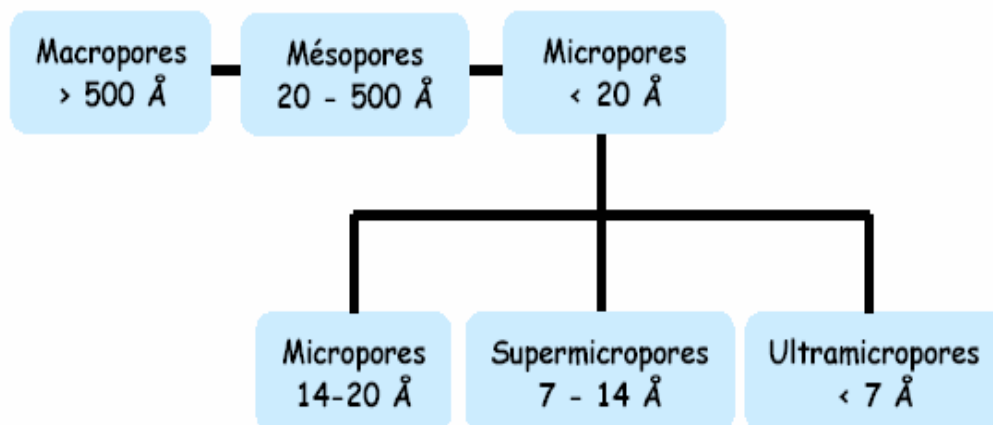
### I-1.5.1. Nature des pores

La distribution poreuse ou porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Ces pores sont caractérisés par leur volume massique ( $\text{cm}^3/\text{g}$ ), leur rayon (nm), et leur surface ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Ils sont généralement classés en trois catégories selon l'IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [27] (Figure I.5 et I.6):



**Figure I.5 :** Structure schématique des pores de Charbon Actif en grains (CAG) [28]

- Les micropores ont des diamètres  $< 2$  nm, et sont responsables de la grande capacité d'adsorption des molécules de faible poids moléculaire.
- Les mésopores ou les pores de transition ont des diamètres variant de 2 à 50 nm.
- Les macropores ont des diamètres  $> 500$  nm. Ces macropores jouent le rôle de couloirs de passage pour les molécules du soluté, vers les mésopores et micropores



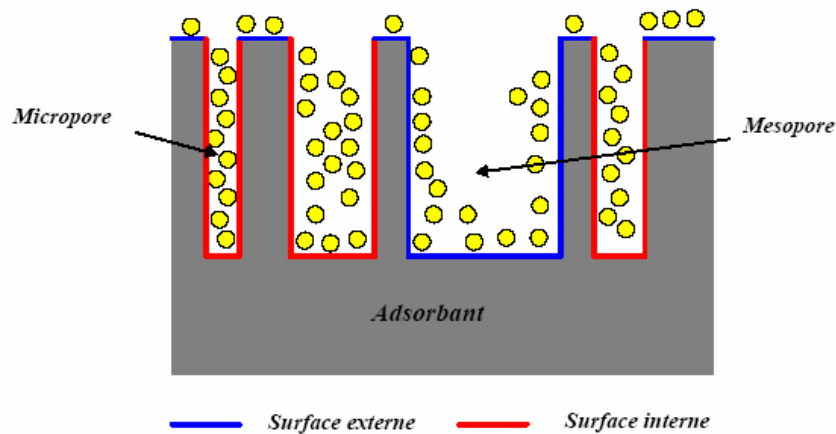
**Figure I.6 :** Classification des pores selon l'IUPAC, en fonction de leur diamètre

### I-1.5.2. Volume poreux

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée, supposée liquide, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts. Ce dernier débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Il est habituellement exprimé en  $\text{cm}^3/\text{g}$  d'adsorbant et est déterminé à partir des isothermes d'adsorption d'azote à 77 K et de la porosimétrie au mercure.

### I-1.5.3. Surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est la surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en ( $\text{m}^2/\text{g}$ ). Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption. La surface spécifique comprend la surface externe et la surface interne d'un adsorbant (Figure I.7).



**Figure I.7 :** Représentation de la surface interne et externe d'un adsorbant

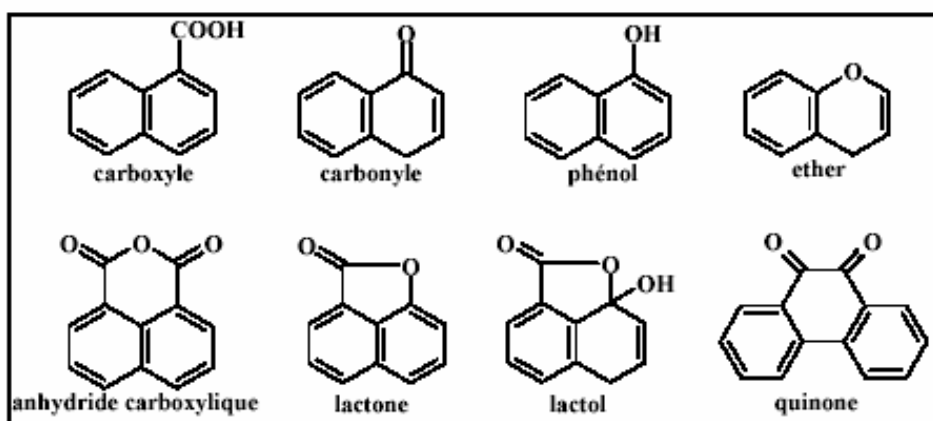
### I-1.5.4. Structure chimique d'un charbon actif

Les performances d'un charbon actif ne sont pas liées à la seule étendue de sa surface poreuse et de la nature des pores mais aussi à la nature et à la concentration des groupements fonctionnels présents à sa surface qui influent sur les propriétés adsorptives et catalytiques de surface de ces matériaux [29].

Les fonctions oxygénées de surface (sites actifs) peuvent être introduites pendant le processus d'activation du charbon actif et, spontanément, lors de son exposition à l'air ambiant [25]. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres [30]. Suite à la fixation de ces groupements fonctionnels de surface, les

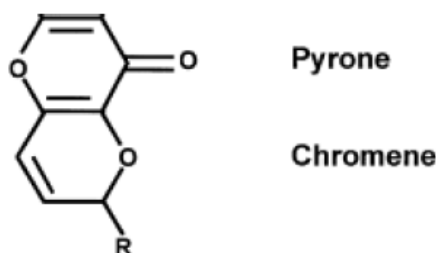
charbons actifs peuvent présenter, en solution aqueuse, des valeurs de pH basique ou acide [31]. Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [32].

Bien que la détermination de la teneur et de la nature chimique de ces surfaces a débuté depuis une cinquantaine d'années, l'identification précise des ces fonctions n'est pas encore bien établie. Plusieurs tentatives d'identification et d'estimation de ces groupements fonctionnels ont été faites en utilisant diverses techniques d'analyse physiques et chimiques comme la neutralisation, la désorption des groupes fonctionnels de surfaces, la potentiométrie, la spectrométrie photo-électronique X (XPS), la spectroscopie aux rayons-X, la spectroscopie infrarouge. Les résultats de ces investigations ont révélé l'existence de plusieurs structures de groupes fonctionnels oxygénés présentés sur la figure I.8. Néanmoins, il y a une majorité de groupes acides qui prédominent à la surface de ces adsorbants: ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, phénoliques, lactones, et carbonyles (Figure I.8)



**Figure I.8 :** Principales fonctions oxygénées présentes dans les charbons actifs.

Il convient d'ajouter les oxydes basiques chromènes et pyrones proposés par Boehm et coll. [33,34] (Figure I.9)



**Figure I.9 :** Groupements oxygénés à caractère basique

Une étude faite par Papirer et coll. [35] montre qu'il est possible de modifier sensiblement la teneur en groupements oxygénés de surface des charbons activés ; cela peut se faire par un traitement thermique sous gaz inerte, un traitement acide, une estérification avec du méthanol ou une oxydation ; ces traitements entraînent l'augmentation ou la diminution du nombre des groupes acides ou basiques.

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, calorimétrie, spectroscopie infrarouge, désorption programmée en température, et méthode de Boehm.

### **I-1.6. Applications**

Après avoir détaillé les propriétés physico-chimiques du charbon actif, nous allons à présent nous intéresser à ses utilisations possibles. En effet, les différentes caractéristiques du charbon actif peuvent expliquer son large spectre d'applications incluant les traitements de l'eau et de l'air. D'abord reconnu pour son efficacité en tant qu'adsorbant de multiples molécules, il a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal, et aussi comme catalyseur direct de nombreuses réactions incluant l'hydrogénation, l'oxydation, l'halogénéation, l'hydratation, l'isomérisation et la polymérisation [36,37]

#### **I-1.6.1. Adsorbant**

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toute sorte de composés organiques et inorganiques. Cependant, comme le précisent Dabrowski et coll. [38], l'adsorption est un phénomène qui dépend non seulement de la nature physique et chimique de l'adsorbant, mais aussi de la nature de l'adsorbat (pKa, groupes fonctionnels présents, polarité, poids moléculaire, taille) et de la solution (pH, force ionique, concentration en adsorbat).

#### **I-1.6.2. Support catalytique**

Le charbon actif dispose de plusieurs avantages permettant de l'utiliser comme support catalytique : surface spécifique élevée, stabilité chimique à la fois en milieu acide et basique, stabilité thermique relativement importante (même si le charbon actif ne peut être employé en présence de H<sub>2</sub> au dessus de 700 K, ni en présence d'O<sub>2</sub> au-delà de 500 K), variété de formes (poudre, granulés, extrudés, tissus, fibres, ...) et de propriétés physico-

chimiques (distribution de taille de pores, polarité de surface ...), faible coût de production. De plus, après réaction, le charbon actif peut être brûlé pour récupérer les métaux qui s'accumulent dans les cendres [37,39]

La grande surface spécifique et la large distribution des pores du charbon actif favorisent une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. En ce qui concerne ses propriétés chimiques, même si le charbon actif est considéré comme un matériau inerte par rapport aux autres supports catalytiques tels que la silice et l'alumine [38], sa surface possède des sites actifs qui le rendent moins neutre. Ils sont situés au niveau des défauts ou des extrémités de la structure graphitique ou sont constitués par les groupes fonctionnels résultant de la présence d'hétéroatomes (principalement l'oxygène et l'azote).

Les charbons actifs sont utilisés comme supports de métaux nobles (Pd, Pt, Ru, Rh, Ir, Au), d'oxydes métalliques (oxydes de Cu, Fe, Mo, Ni, Ce) ou bimétalliques. Il existe de nombreux exemples d'applications de ces catalyseurs supportés sur charbons [40-46]

### **I-1.6.3. Catalyseur**

Les propriétés catalytiques du charbon actif ont été mises en évidence il y a plusieurs dizaines d'années. Dans sa revue, Coughlin [36] indique que le charbon peut agir comme catalyseur de différentes réactions (hydrogénation, oxydation et polymérisation) du fait de ses propriétés électroniques tantôt de conducteur, de semi-conducteur ou d'isolant.

Les plus importantes applications industrielles du charbon actif comme catalyseur sont la production du phosgène et l'oxydation de gaz nocifs tels que  $\text{SO}_2$ ,  $\text{NO}$  et  $\text{H}_2\text{S}$  dans la dépollution de l'air [39]. Son application à des réactifs liquides est plus récente. En 1998, Fortuny et coll. [47] et Tukac et coll. [48] ont proposé d'utiliser le charbon actif en tant que catalyseur direct d'oxydation du phénol par voie humide. Les résultats obtenus en réacteur batch et en lit fixe se sont révélés très prometteurs, en particulier en comparaison avec l'oxyde de cuivre couramment employé.

### **I-1.7. Régénération du charbon actif**

Une fois tous les sites d'adsorption occupés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé. Si le contact avec le fluide à traiter est maintenu, le charbon actif ne pourra plus jouer son rôle : d'une part, l'épuration n'aura pas lieu et, d'autre part, une désorption pourra même se produire lorsque le matériau est mis en contact avec une solution moins concentrée,

ou que la température ou l'hygrométrie varie. Il faut donc changer le matériau adsorbant saturé et devenu inefficace ou le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application. Il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés initiales d'adsorbant

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle est de plus en plus courante dans une démarche environnementale soucieuse de recyclage et de réduction des déchets. Plusieurs procédés existent.

#### **I-1.7.1. Régénération à la vapeur d'eau**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont seulement adsorbé des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon et désinfecter le charbon. Par cette méthode, le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules préalablement présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés.

#### **I-1.7.2. Régénération thermique**

La méthode la plus courante est de chauffer à environ 900°C le charbon actif sous atmosphère contrôlée pour éviter de l'enflammer. Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. Le charbon actif est alors refroidi à l'eau via un trommel (pas de contact direct) tandis que les fumées subissent un traitement d'épuration humide. Cette méthode régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a les inconvénients d'être coûteuse car elle nécessite l'utilisation de plusieurs fours et engendre une perte importante de charbon actif ( $\approx 10\%$ )

#### **I-1.7.3. Régénération par tirage au vide**

Il est possible de tirer sous vide le lit ou la colonne de charbon actif. Cette méthode est réservée à certaines applications où la concentration en espèces adsorbées est très élevée (vapeur pure sans gaz inerte) et s'utilise sur des charbons actifs adaptés. Il s'agit essentiellement de filtrer le ciel (volume gazeux au-dessus du liquide) de réservoirs de stockage d'essences au moment du remplissage.

#### **I-1.7.4. Régénération chimique**

Ce procédé fait appel à un solvant utilisé à une température de 100°C et à pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon actif (environ 1 %). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. L'inconvénient principal de l'incinération est qu'elle transforme des pollutions liquides en pollutions atmosphériques souvent plus dangereuses.

#### **I-1.7.5. Régénération biologique**

Elle consiste à utiliser des bactéries. Qui sont uniquement aptes à réaliser les fonctions pour lesquelles elles ont été génétiquement programmées. Elles ne peuvent donc dégrader qu'un seul type de polluants. De plus, les conditions environnementales doivent être satisfaisantes pour que les réactions de catalyse enzymatique aient lieu à une vitesse significative. De plus, la dégradation d'un mélange d'hydrocarbures peut faire apparaître des phénomènes de compétition ou de co-métabolisme entre les différents composés.

#### **I-1.7.6. Régénération par oxydation**

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique ou non) comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques. Cette oxydation peut se faire après désorption préalable partielle des molécules [49] ou directement sur le charbon [50,51]. Elle utilise soit des oxydants puissants comme le réactif de Fenton [52,53], l'ozone [54,55] soit l'oxygène de l'air [51]. Pour accélérer la décomposition des molécules adsorbées, le charbon peut également être imprégné par un catalyseur métallique [50].

D'autres méthodes de régénération ont été proposées, comme la régénération par irradiation micro-onde [56] et la régénération électrochimique [57,58].

## **I-2. Adsorption sur les charbons actifs**

Grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique, hétérogénéité chimique et structurale), le charbon actif est capable d'adsorber toutes sortes de composés organiques et inorganiques.

Comme nous l'avons mentionné précédemment, le procédé d'activation donne aux charbons actifs un vaste réseau de pores microscopiques et d'innombrables orifices de différent diamètre, qui sont des pièges pour les substances étrangères. Ce phénomène par

lequel le charbon actif capte et retient des substances étrangères est connu sous le nom d'adsorption.

### **I-2.1. Phénomènes d'adsorption**

#### **I-2.2. Définition générale de l'adsorption**

L'adsorption est le processus où des molécules d'une espèce appelée adsorbat (gaz ou liquide) viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. L'adsorption peut être physique ou chimique selon la nature des interactions qui se produisent entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

##### **I-2.2.1. L'adsorption physique**

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu de très faibles interactions entre entités moléculaires comme les forces d'attraction de Van der Waals et des forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation. Elle est réversible et peu spécifique. L'adsorption physique est rapide et généralement limitée par les phénomènes de diffusion. La force des interactions mises en jeu peut être estimée par l'énergie d'adsorption qui est comprise entre 5 et 40  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  et considérée comme faible : la désorption peut donc être totale.

##### **I-2.2.2. L'adsorption chimique**

L'adsorption chimique ou chimisorption est essentiellement irréversible et lente. Très spécifique, elle s'accompagne d'une forte variation d'énergie d'activation. L'adsorption chimique résulte d'une profonde modification de la répartition des charges électroniques de la molécule adsorbée : les forces de liaison sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. L'énergie d'adsorption est supérieure à 80  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , la désorption est difficile. L'adsorption physique peut se faire en monocouche ou multicouches, alors que l'adsorption chimique est uniquement mono-moléculaire car la présence des liaisons de valence entre l'adsorbat et l'adsorbant exclut la possibilité de couches multi-moléculaires. De manière générale, l'adsorption est un phénomène exothermique.

#### **I-2.3. Influence des caractéristiques physiques du charbon actif sur l'adsorption**

Dans le cas des charbons actifs, nous considérons que l'adsorption en surface est très rapide. Si la vitesse de la phase fluide est suffisamment élevée, la vitesse globale d'adsorption est alors limitée par l'étape de diffusion interne (dans les pores et/ou de surface). Ce

phénomène permet d'expliquer l'influence de la taille des particules sur la dynamique de l'adsorption. Une modification de la granulométrie du charbon (par broyage par exemple) va augmenter la cinétique effective de l'adsorption : l'accès au cœur du charbon est plus rapide puisque le chemin à parcourir pour les molécules est plus faible. Le broyage n'affecte pratiquement pas la surface spécifique du charbon : la capacité d'adsorption reste la même [59,60]. La capacité d'adsorption dépend en partie de l'adéquation entre la dimension des pores et la dimension des molécules adsorbées. Un charbon actif est un adsorbant généralement microporeux ; il sera plus efficace pour les molécules de dimensions inférieures aux micropores que pour des molécules organiques plus volumineuses.

#### **I-2.4. Isothermes d'adsorption des gaz**

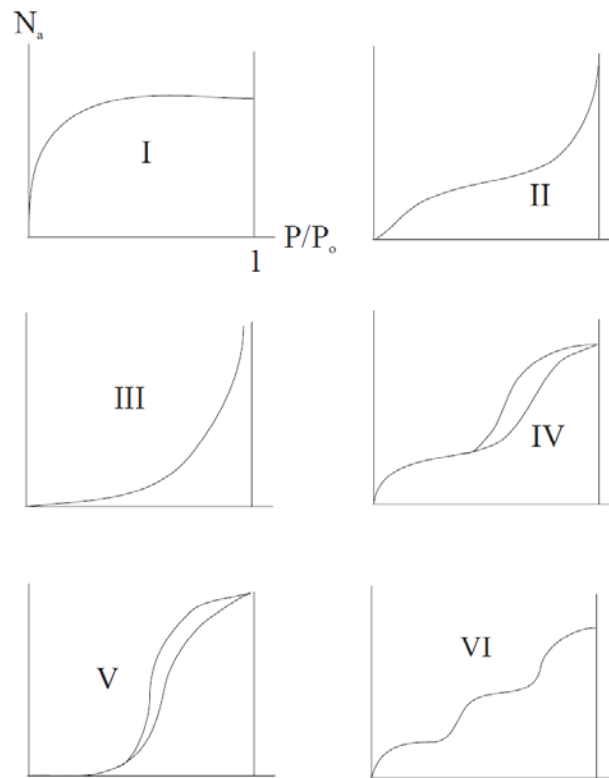
L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la texture poreuse du solide. La quantité de gaz retenue par un échantillon donné dépend de la température  $T$ , de la pression  $P$  de la vapeur, et de la nature du gaz et du solide.

$$Na = f(p, T, \text{gaz}, \text{solide})$$

Pour un système particulier à une température donnée, l'isotherme d'adsorption est l'expression de la quantité adsorbée en fonction de la pression

$$Na = f(p)T, \text{gaz}, \text{solide}$$

Selon le couple adsorbat-adsorbant étudié, l'allure de la courbe isotherme peut être différente. La grande majorité des isothermes peut être classée en six types selon leur forme (Figure I.10).

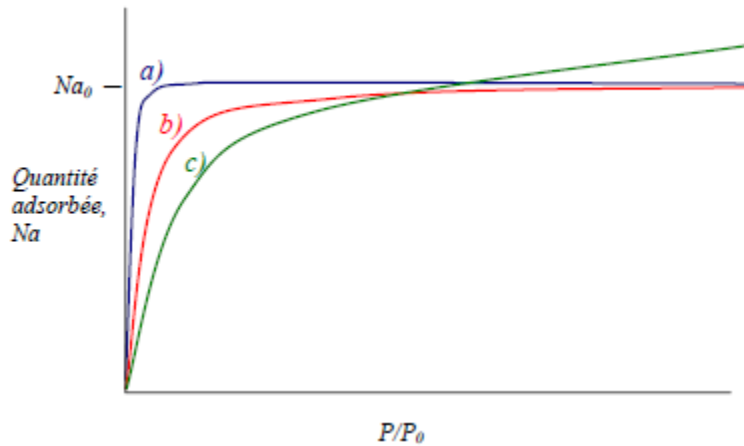


**Figure I.10 : Classification des isothermes selon Brunauer *et coll* [61,62]**

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre l'adsorbat et l'adsorbant [63].

L'isotherme de type I correspond à l'adsorption sur des adsorbants microporeux. C'est le cas le plus fréquent rencontré pour les charbons actifs. Cette isotherme traduit une interaction relativement forte entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle est entièrement réversible sur tout le domaine de pression relative et présente un plateau horizontal jusqu'à saturation ( $P/P_0=1$ ) qui reflète la formation d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est caractéristique du remplissage de micropores (de dimension moléculaire) à faibles pressions relatives, souvent modélisé par l'équation de Langmuir. Pour les charbons microporeux, l'isotherme de type I peut se présenter sous trois formes, représentées sur la figure I.11. L'isotherme de type (a) correspond à un charbon exclusivement microporeux avec une distribution de pores étroite et, par conséquent, une fois que les micropores sont remplis, l'adsorption s'arrête. L'isotherme du type (b) représente l'adsorption d'un charbon avec une distribution de micropore plus hétérogène que pour (a). Finalement si le charbon activé a une large distribution de microporosité et une mésoporosité bien développée, l'isotherme obtenue sera du type (c).

Pour les isothermes des autres types impliquant la formation de couches polymoléculaires, l'adsorption de la première couche peut être physique ou chimique, mais les suivantes sont adsorbées physiquement.



**Figure I.11 :** Représentation schématique des trois types d'isothermes du type I

L'isotherme de type II, rencontrée très fréquemment, s'obtient quand les couches polymoléculaires n'apparaissent que lorsque la surface du solide est presque entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Ce type d'isotherme est donné par des solides peu poreux et par ceux dont les pores ont un diamètre relativement grand ( $> 200 \text{ \AA}$  environ). La montée continue de la quantité adsorbée est le signe d'une hétérogénéité énergétique de la surface vis-à-vis des interactions adsorbat/adsorbant. Cette isotherme peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

L'isotherme de type III correspond à des solides non poreux ou macroporeux (diamètre des pores  $> 50 \text{ nm}$ ), caractéristique de faibles interactions adsorbat/adsorbant comparées aux interactions adsorbant/adsorbant. L'adsorption est plus facile sur la première couche adsorbée que sur la surface. La constante C de la théorie BET reste inférieure à 2.

L'isotherme de type IV correspond au remplissage de mésopores et à la condensation capillaire. Ce type d'isotherme peut présenter différents types d'hystérèses (Figure I.12): H<sub>1</sub> (type IVa) où les branches d'adsorption et de désorption sont quasiment parallèles, H<sub>2</sub> (type IVb) où la branche de désorption présente une plus grande pente que la branche d'adsorption. Le type H<sub>3</sub> (type IVc), peu fréquent, ne présente pas d'hystérèse et est complètement réversible ; il serait dû à des pores cylindriques. Le type H<sub>4</sub>, est caractéristique des matériaux

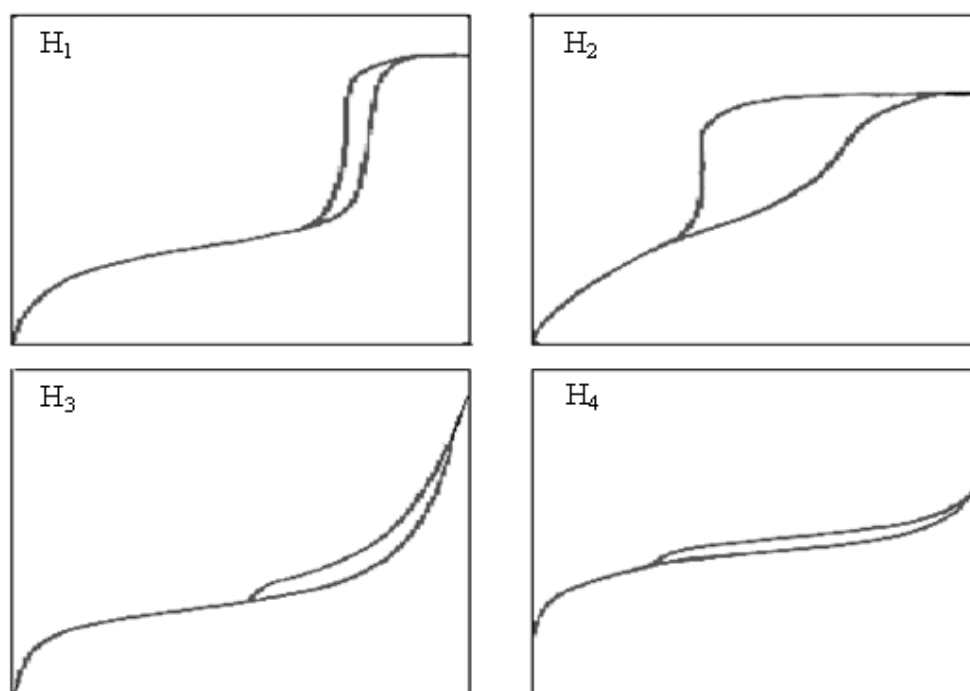
composés de pores en forme de fentes et dont la distribution de la taille se situe principalement dans le domaine microporeux.

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [64,65].

Dans le cas de l'isotherme de type V, nous assistons à un remplissage de mésopores et à une condensation capillaire, comme pour le type IV, mais les interactions adsorbat/adsorbant sont plus faibles.

Quant à l'isotherme de type VI ou isotherme à « marches », elle est très rare et ne se rencontre que pour des surfaces très homogènes.

Les différents types des boucles d'hystérésis selon le classement de l'IUPAC [66] et sont représentés sur la figure I.12.



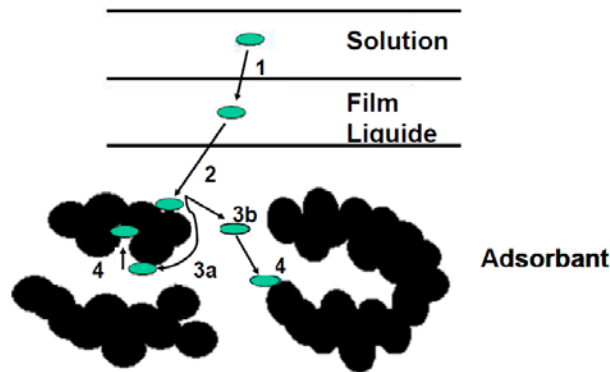
**Figure I.12** : Classification boucles d'hystérésis selon l'IUPAC [66]

### I-2.5. L'adsorption en solution

Un processus très important, mais assez mal compris, est l'adsorption du soluté d'une solution sur un adsorbant solide. Ce processus d'adsorption en solution est même plus difficile à traiter de façon théorique, que le processus gaz-solide correspondant. Il semble cependant qu'il n'y ait formation que d'une couche monomoléculaire, toute addition supplémentaire étant fortement influencée par le pouvoir de solvation du solvant.

### I-2.5.1. Les étapes de l'adsorption en solution

Le phénomène d'adsorption en solution se déroule en quatre étapes (Figure I.13):



**Figure I.13** : Schéma du principe de l'adsorption en solution

- 1<sup>ère</sup> étape : transfert de l'adsorbant de la phase liquide vers la couche limite du film liquide liée à la particule solide (par convection ou diffusion). Etape très rapide.
- 2<sup>ème</sup> étape : transfert de l'adsorbant à travers le film liquide vers la surface externe de l'adsorbant. Etape rapide.
- 3<sup>ème</sup> étape : diffusion à l'intérieur de la particule d'adsorbant selon deux voies, sous l'influence du gradient de concentration. Etape lente.  
3a : sous l'état adsorbé, par diffusion de surface.  
3b : à l'état libre, par diffusion dans le pore.
- 4<sup>ème</sup> étape : adsorption dans un micropore. Etape très rapide.

L'efficacité d'un adsorbant vis-à-vis d'un adsorbant dépend d'un nombre important de paramètres dont les principaux sont :

- a)- **Les caractéristiques du charbon actif** : porosité, volume poreux, surface spécifique, fonctions superficielles...
- b)- **Les caractéristiques de l'adsorbant** : polarité, concentration de la solution, solubilité, poids et structure moléculaires
- c)- **Les paramètres expérimentaux contrôlables** : pH, température, force ionique de la solution ...

### I-2.5.2. Modélisation des cinétiques d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption.

Trois étapes limitantes sont généralement considérées :

- le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant.
- la diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs.
- la réaction d'adsorption elle-même.

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

Trois modèles sont généralement utilisés pour décrire les données expérimentales : pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire.

#### I-2.5.2.1. Modèle pseudo-premier ordre

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren [67]. Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite par l'équation (I.1):

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \quad \text{ou} \quad q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (\text{I.1})$$

$q_t$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ ,  $q_e$  la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et  $k_1$  une constante cinétique. Après la linéarisation de l'équation (I.1), on obtient l'expression (I.2):

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1 t}{2.303} \quad (\text{I.2})$$

#### I-2.5.2.2. Modèle pseudo-second ordre

Développé par Y.S. Ho et G. McKay [68] pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation:

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad (\text{I.3})$$

$q_t$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ ,  $q_e$  la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et  $k_2$  une constante cinétique. Après linéarisation, on obtient l'équation I.4:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (\text{I.4})$$

Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux adsorbants [69].

### I-2.5.2.3. Modèle de diffusion intraparticulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur des travaux de Weber et Morris [70] portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur un charbon actif. Ces travaux montrent que la quantité adsorbée ( $q_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ):

$$q_t = k_p t^{1/2} \quad (\text{I.5})$$

$k_p$  est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés vers l'intérieur du matériau adsorbant.

## I-2.6. Isotherme d'adsorption en solution

### I-2.6.1. Généralités sur les isothermes d'adsorption en solution

Les capacités des matériaux à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat - adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption. En effet, quand une solution est mise en contact prolongé avec du charbon actif, on atteint un équilibre thermodynamique entre les molécules adsorbées et celles présentes en phase liquide.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température

donnée. Pour une espèce donnée, l'isotherme d'adsorption exprime la quantité adsorbée par unité de masse du charbon actif ( $q_e$ ) en fonction de la concentration dans la phase fluide à l'équilibre ( $C_{eq}$ ). Ainsi chaque point d'une isotherme est obtenu par la formule suivante (Equation I.6) :

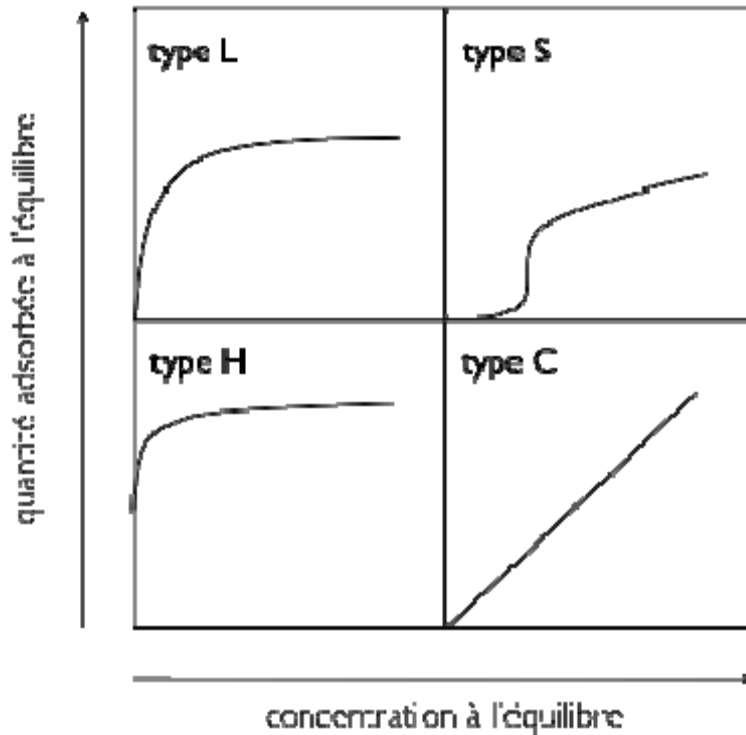
$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq}) \cdot V}{m_{CA}} \quad (I.6)$$

- $q_e$  est la quantité adsorbée sur le charbon actif par g de charbon actif (mol (ou g)/gCA)
- $C_{eq}$  est la concentration de la solution à l'équilibre (mol (ou g)/L)
- $C_0$  est la concentration initiale de l'espèce (mol (ou g)/L)
- $V$  est le volume de solution introduit au départ (L)
- $m_{CA}$  est la masse de charbon actif (g)

Ainsi en faisant varier la concentration initiale de la solution introduite et en conservant une masse de charbon et un volume de liquide fixe (ou inversement), on obtiendra une courbe représentative de l'efficacité de l'adsorption pour chaque espèce. Il s'agit ensuite de trouver des modèles mathématiques qui permettront de bien représenter les isothermes obtenues expérimentalement dans la plupart des cas.

### **I-2.6.2. Les différents types d'isothermes et modèles d'adsorption**

Il existe plusieurs façons de distinguer les isothermes d'équilibre d'adsorption. L'IUPAC a répertorié six types d'isothermes dans le cas de l'adsorption de molécules en phase gaz classés par Brunauer et coll [61,62] tandis que Giles et Smith [71] en ont répertorié 4 dans le cas de l'adsorption de molécules en phase liquide (Figure I.14)



**Figure I.14 :** Classification des allures des isothermes d'équilibre d'adsorption selon leur allure (Giles et Smith [71])

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

#### I-2.6.2.1. Modèle de Langmuir [72]

La saturation des sites d'adsorption se fait progressivement dès les faibles concentrations. La forme de l'isotherme est caractérisée par un long plateau indiquant une faible formation de multicouche. On considère dans ce cas que les sites d'adsorption sont équivalents : l'adsorption est homogène. Une isotherme de type L est caractéristique d'un adsorbant dont le volume microporeux est particulièrement élevé ; les pores sont de dimension trop faible pour permettre la formation d'une couche supplémentaire. Cette forme d'isotherme est à rapprocher du modèle de Langmuir. Qui est caractérisé par une adsorption monocouche, dans des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Ces sites ne peuvent contenir qu'une seule molécule par site, il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées. L'isotherme peut être modélisée par l'équation I.7:

$$q_e = \frac{q_{\max} \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (I.7)$$

Avec :

- $q_e$  est la quantité adsorbée par masse d'adsorbant en (mol/kg CA) de charbon actif
- $C_e$  est la concentration à l'équilibre dans la phase liquide en (mol.m<sup>-3</sup>)
- $K$  est une constante qui décrit l'énergie d'adsorption, c'est la constante de Langmuir (m<sup>3</sup>.mol<sup>-1</sup>). Elle dépend de la température et donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.
- $q_{\max}$  est la quantité maximale pouvant être adsorbée sur une masse donnée de solide et signifie une occupation totale des sites d'adsorption (mol/kgCA).

### I-2.6.2.2. Modèle de Freundlich [73]

Dans ce cas, l'adsorption se fait d'abord en monocouche puis en multicouche. Ce type d'isotherme est observé dans le cas d'adsorbants ayant un volume macroporeux ou mésoporeux important. Dans le cas d'un adsorbant avec des surfaces hétérogènes, on peut utiliser le modèle de Freundlich. L'isotherme peut être modélisée par l'équation I.8

$$q_e = k.C_e^{1/n} \quad (I.8)$$

Où  $k$  et  $n$  sont des constantes à déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbant à chaque température.

## I-3. Généralités sur les colorants

### I-3.1. Historique des colorants

Depuis le début de l'humanité, les colorants ont été appliqués dans pratiquement toutes les sphères de notre vie quotidienne pour la peinture et la teinture du papier, de la peau et des vêtements, etc. Jusqu'à la moitié du 19<sup>ème</sup> siècle, les colorants appliqués étaient d'origine naturelle. Des pigments inorganiques tels que l'oxyde de manganèse, l'hématite et l'encre étaient utilisés. Par ailleurs, des colorants naturels organiques ont été appliqués, surtout dans l'industrie de textile. Ces colorants sont tous des composés aromatiques qui proviennent essentiellement des plantes, tel que l'alizarine et l'indigo.

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste anglais W. H. Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela "mauve" (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure moléculaire du benzène

en 1865 par Kékulé. En conséquence, au début du 20<sup>ème</sup> siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [74]. La production mondiale des colorants synthétiques est estimée à 700 000 tonnes/an en 1991 [75] on ne dispose pas de données récentes sur la production actuelle.

On dénombre environ 8000 colorants synthétiques chimiquement différents, répertoriés dans le Colour Index [76] sous 40000 dénominations commerciales. Chaque colorant y est classé sous un nom de code indiquant sa classe, sa nuance ainsi qu'un numéro d'ordre (par exemple : CI Acid Orange 7)

### I-3.2. Généralités sur les colorants synthétiques

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre qui est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes. L'affinité du colorant pour la fibre est particulièrement développée pour les colorants qui possèdent un caractère acide ou basique accentué. Ces caractéristiques propres aux colorants organiques accroissent leur persistance dans l'environnement et les rendent peu disposés à la biodégradation.

Tous les composés aromatiques absorbent l'énergie électromagnétique mais seulement ceux qui ont la capacité d'absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm) sont colorés. En outre, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores (groupes aromatiques conjugués (liaison  $\pi$ ), comportant des liaisons non liantes (électron n) ou des complexes de métaux de transition), auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.).

Lorsque le nombre de noyau aromatique augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît et le système conjugué s'élargit. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou n augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde.

De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy,...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système p, la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs

plus foncées [77]. Les chromophores et auxochromes habituels sont résumés dans le tableau I.2 [78].

**Tableau I.2 :** Principaux groupes chromophores et auxochromes, classés par intensité croissante

<i>Groupes chromophores</i>	<i>Groupes auxochromes</i>
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyl (-HO)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulfure (>C=S)	Groupes donneurs d'électrons

La classification des colorants peut être faite selon leur constitution chimique (Colorants azoïques, anthraquinoniques, indigoïdes, etc...) ou selon le domaine d'application aux différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) (Tableau I.3).

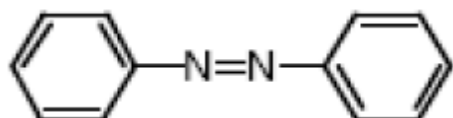
**Tableau I.3 :** Classification des colorants

<b>Classification chimique</b>	<b>classification tinctoriale</b>
Les colorants azoïques	Les colorants acides ou anioniques.
Les colorants anthraquinoniques	Les colorants basiques ou cationiques
Les colorants indigoïdes	Les colorants de cuve
Les colorants xanthène	Les colorants directs
Les phtalocyanines	Les colorants à mordants
Les colorants nitrés et nitrosés	Les colorants réactifs
Les colorants triphénylméthane	Les colorants ou azoïques insolubles
	Les colorants dispersés

### I-3.3. Les colorants azoïques

Notre travail sera consacré à l'étude de l'adsorption et de l'oxydation d'un colorant azoïque. La suite de cette bibliographie sera alors focalisée sur cette famille de colorants.

#### I-3.3.1. Définition des colorants azoïques



Les colorants azoïques sont des colorants synthétiques caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorant est actuellement la plus répandue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [79,80]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories: les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. Il est estimé que 10-15 % des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacués sans traitement préalable dans les effluents [80]. Or, ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [78].

Suivant le nombre de groupement azo rencontré dans la structure du colorant, on distingue les monoazoïques, les bisazoïques et les polyazoïques.

#### I-3.3.2. Réactivité des colorants azoïques

L'introduction de groupes azo ou de groupes amine ou phénol entre deux noyaux aromatiques, conduit au déplacement du spectre d'absorption du benzène vers les grandes longueurs d'onde. Ainsi la présence de substituant sulfonés, nitrés ou halogénés, augmente le phénomène de résonance et a une influence directe sur l'attaque par les radicaux hydroxyles [81,82].

#### I-3.3.3. Toxicité des colorants azoïques

La toxicité des colorants azoïques pourrait être liée, à la diminution de l'oxygène dissout dans les milieux aqueux et à la présence de substituants sur les noyaux aromatiques notamment les halogènes (particulièrement Cl) et les groupes nitro (-NO<sub>2</sub>). Par ailleurs leur non biodégradabilité est dû à leur poids moléculaire élevé et à leur structure complexe ; ainsi, les colorants azoïques sont peu disposés au catabolisme oxydatif dans les conditions

environnementales aérobies, à cause de leur déficience électronique, qui est généré par l'électro-attraction des groupes azo.

La présence de ces colorants dans l'eau potable à des concentrations plus grande que 3,1 µg/L, engendre des problèmes de santé pour l'être humain (cancer). [83-85]

En raison des effets mentionnés ci-dessus, il est clair que les colorants, essentiellement les azoïques, ne devraient pas envahir notre environnement. Par conséquent, il est nécessaire de traiter les eaux usées chargées de colorants jusqu'à leur minéralisation totale.

#### I-3.4. Procédés de traitement des colorants

Au cours des différentes étapes de teinture, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer (Tableau I.3). Comme nous avons pu le voir auparavant, ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée.

**Tableau I.3 :** Taux de fixation sur textile pour les différentes classes de colorants [86,87]

Classe de colorant	Fixation (%)	Fibres utilisées
Acide	80 – 93	Laine, nylon
Azoïque	90 – 95	Cellulose
Basique	97 – 98	Acrylique
De cuve	80 – 95	Cellulose
Direct	70 – 95	Cellulose
Dispersé	80 – 92	Synthétique
Réactif	50 – 80	Cellulose
Soufré	60 – 70	Cellulose

Comme les colorants azoïques représentent la plus grande classe des colorants du Color Index (60 – 70%) et leur majorité est constituée par des colorants acides, réactifs et directs, ils peuvent être considérés parmi les colorants les plus polluants (les plus déversés dans les eaux résiduaires de textile).

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide. Les

techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [88] et Kurbus et al. [89] se divisent en trois types :

- **Physique :**

- Méthodes de précipitation (coagulation, floculation, sédimentation),
- Adsorption (sur charbon actif),
- Osmose inverse, filtration,
- Incinération.

- **Chimique**

- Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>),
- Réduction (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>),
- Méthode compleximétrique,
- Résine échangeuse d'ions.

- **Biologique**

- Traitement aérobie,
- Traitement anaérobie.

#### **I-4. Introduction aux techniques de traitement d'eau**

La pollution est définie par Le Nouveau Petit Robert comme étant la « dégradation d'un milieu par introduction d'un polluant », qui peut être une substance chimique, génétique ou de l'énergie. La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole.

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne fait que s'accroître et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des rejets. Sont tout particulièrement visés les effluents issus des activités industrielles.

Dans la section suivante, nous nous pencherons sur les différentes techniques de traitement de l'eau mises en œuvre actuellement, leurs performances et leurs limites.

##### **I-4.1. Les techniques de traitement d'eau**

Le terme « traitement d'eau » englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine

d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile.

Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution. Par exemple, la non-biodégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées.

Il existe donc plusieurs procédés différents pouvant être classés en quatre catégories : traitements physiques, thermiques, biologiques et chimiques. Le plus souvent, un même rejet est soumis à plusieurs de ces traitements en série.

#### **I-4.2. Les traitements physiques**

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives des polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, et l'adsorption [90].

Ces traitements présentent l'avantage d'être basés sur des principes simples et sont donc facilement applicables. Leur inconvénient majeur réside dans le fait qu'il s'agit d'un simple déplacement de la pollution d'un milieu à un autre. Cependant il peut être pallié par un couplage avec un processus de destruction du polluant récupéré.

#### **I-4.3. Les traitements thermiques**

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération.

Ces procédés génèrent de fortes dépenses énergétiques et devraient donc être limités au traitement d'effluents fortement concentrés en matière organique dont la combustion compense au mieux l'énergie de vaporisation de l'eau. Par ailleurs, ils peuvent nécessiter la mise en place d'un dispositif de traitement des fumées émises.

#### **I-4.4. Les traitements biologiques**

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boue activée, lagunage, lit bactérien). Leur faible coût opératoire lié à leur faible consommation énergétique est un grand avantage. De plus, ils peuvent détruire la plupart des composés carbonés présents sous forme soluble tels que sucres, graisses, protéines, etc..., pour lesquels les procédés physico-chimiques sont souvent peu efficaces, coûteux ou difficiles à mettre en œuvre.

Ce sont actuellement les procédés de traitement d'effluents les plus répandus dans l'industrie. Néanmoins, les procédés biologiques ne peuvent pas être utilisés sur certains polluants au-delà d'une concentration seuil, sous peine d'une inhibition de l'activité microbienne voire d'une destruction des microorganismes pour les composés les plus toxiques. Par exemple, les composés phénolés peuvent inhiber la croissance des microorganismes présents dans les boues activées dès  $400 \text{ mg.L}^{-1}$  [91,92].

#### **I-4.5. Les traitements chimiques**

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante. Ces procédés présentent certains inconvénients qui freinent leur emploi dans l'industrie, comme un coût élevé, mais aussi, pour certains, une minéralisation assez faible due aux réactions secondaires qui consomment l'oxydant. Cependant, une oxydation partielle peut être suffisante comme traitement préalable au traitement biologique : l'oxydation partielle des polluants produit des molécules pouvant être biodégradables. Par ailleurs, la combinaison de ces procédés avec l'irradiation UV ou des catalyseurs peut en améliorer l'efficacité. Les oxydants les plus fréquemment utilisés sont l'ozone, le permanganate, le chlore et ses dérivés, le ferrate, le peroxyde d'hydrogène (oxydations avancées), l'oxygène de l'air (oxydation par voie humide)...

#### **I-4.6. Les procédés hybrides**

Comme vu précédemment, chaque traitement présente des avantages et des limites. Donc, un traitement unique peut difficilement suffire à dépolluer un effluent généralement constitué d'un mélange de polluants d'origines diverses. Aussi, l'hybridation de procédés

existants permet de bénéficier de leurs avantages respectifs, tout en réduisant leurs inconvénients.

#### **I-4.7. Conclusion**

Comme mentionné plus haut, le choix d'un traitement dépend principalement de la concentration et du débit de matière organique pour le traitement des eaux urbaines mais aussi de la nature des produits organiques polluants des eaux industrielles. Hancock [93], a donc proposé différents schémas de traitements en fonction de la composition des effluents et de l'utilisation finale des eaux traitées.

Parmi les matériaux employés dans le cadre du traitement des eaux, le charbon actif occupe d'ailleurs une place de choix, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée pour de nombreux composés chimiques.

Dans cette étude deux procédés de traitement des colorants nous intéressent :

- l'adsorption sur charbons actifs (déjà défini précédemment)
- l'oxydation par un procédé d'oxydation avancée : l'oxydation à l'eau oxygénée en présence du charbon actif
- finalement, étudier la possibilité de régénérer le charbon actif utilisé pour l'adsorption utilisant la méthode d'oxydation avancée (le procédé de Fenton).

Nous présenterons dans le paragraphe suivant quelques généralités sur les procédés d'oxydation avancées (POA), avec plus de détail sur le procédé de Fenton.

### **I-5. Les procédés d'oxydation avancée**

#### **I-5.1. Introduction**

Les procédés d'oxydation avancée ont été définis en 1987 par Glaze [94], comme « des procédés de traitement des eaux à des températures et pression ambiantes », les (POA) dans lesquels les composés organiques, qui sont thermodynamiquement instables en oxydation, sont éliminés [95]. Ces procédés sont des méthodes efficaces pour atteindre un haut degré d'oxydation [96]. Leurs avantages sont les suivants :

- Ils sont efficaces pour éliminer les composés organiques résistants et les composés inorganiques [95-98];
- Ils sont capables de minéraliser complètement les contaminants organiques en CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O et sels minéraux [94-98];
- Ils produisent des sous produits peu dangereux [94 -99];

- Ils ont une vitesse réactionnelle très rapide et sont non sélectifs aux polluants [100];

Ils peuvent être utilisés comme un prétraitement des eaux usées ou comme un traitement principal [101].

Le tableau I.4, résume les potentiels d'oxydation des oxydants couramment utilisés en milieu aqueux. Ces valeurs montrent que le radical hydroxyle est l'espèce chimique ayant le pouvoir d'oxydation le plus élevé des oxydants chimiques utilisés en milieu aqueux. Il est d'ailleurs l'espèce chimique la plus oxydante, après le fluor ( $E^\circ = 3,03 \text{ V/ESH}$  à  $25^\circ \text{C}$ ).

**Tableau I.4 :** Potentiels d'oxydation de quelques oxydants utilisés en milieu aqueux [102].

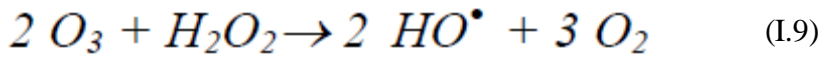
Oxydant	Potentiel d'oxydation (V/ESH)
$\cdot\text{OH}$	2,80
$\text{O}_3$	2,07
$\text{H}_2\text{O}_2$	1,77
$\text{HO}_2^\bullet$	1,70
$\text{MnO}_4^-$	1,67
$\text{ClO}_2$	1,50
$\text{Cl}_2$	1,36
$\text{O}_2$	1,23

La production de ces radicaux libres (qui sont des oxydants secondaires) dans le milieu réactionnel se fait par l'activation d'un oxydant primaire disponible (souvent  $\text{O}_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) [103]. Dans la plupart des cas, l'espèce réactive formée, à température ambiante, est le radical hydroxyle [104,105], qui est non sélectif, très réactif, très oxydant [106], et permet d'oxyder voire minéraliser les contaminants organiques assez rapidement (de quelques minutes à quelques heures) [107].

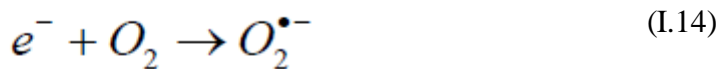
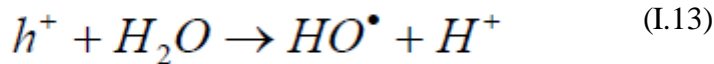
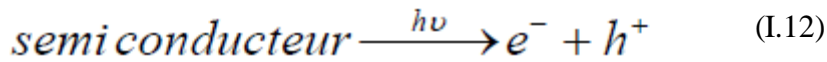
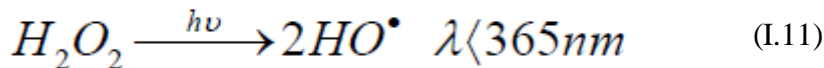
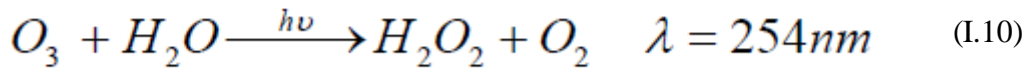
### I-5.2. Les différents POA

D'une manière générale, on peut classer les procédés d'oxydation avancée selon le type d'activation de l'oxydant primaire :

a)- **Activation chimique** : pour les procédés impliquant le couple  $O_3 / H_2O_2$

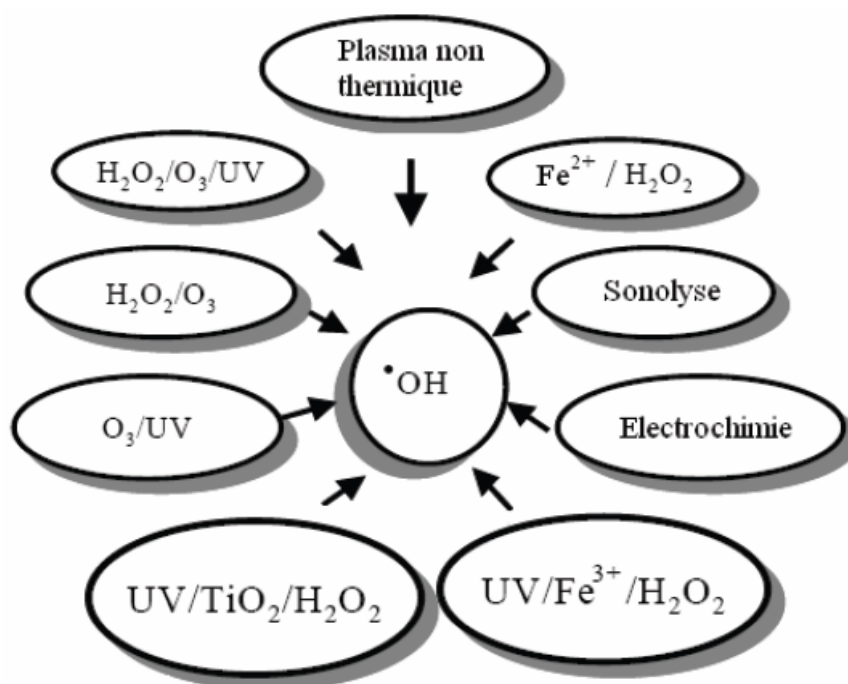


b)- **Activation photochimique** : cas des procédés basés sur l'irradiation UV couplé aux oxydants  $O_3$  et/ou  $H_2O_2$ , où il implique la photo-catalyse de semi-conducteur, tel que, le dioxyde de titane :



c)- **Activation catalytique** : dans ce cas, on cite les procédés Fenton ( $H_2O_2$ /sel de fer), les procédés d'ozonation catalytique, les procédés catalytiques à base d'hypochlorite [103] et les procédés catalytiques à base de charbon actif [108-110]

D'autre part, les radicaux hydroxyles sont relativement non sélectifs, et réagissent rapidement avec la plupart des composés organiques. Cette propriété est intéressante dans le cas du traitement des eaux usées, car elles ont, la plupart du temps, une composition très hétérogène. Cette forte réactivité implique une durée de vie éphémère et des concentrations instantanées très faibles dans le milieu. Notamment, sa réaction avec les alcènes et les composés aromatiques est très rapide, les constantes de vitesse étant de l'ordre de  $10^8$ - $10^{10}$   $\text{mol}^{-1} \text{L s}^{-1}$  [111, 112]. Ce radical permet d'oxyder, voire de minéraliser, des contaminants organiques qui sont réfractaires à une oxydation par des oxydants classiques, tels que  $H_2O_2$  ou l'ozone, avec des temps de réaction de quelques minutes à quelques heures. Les radicaux hydroxyles sont produits de façon continue au moyen d'une des méthodes de génération présentées sur la figure I.15.

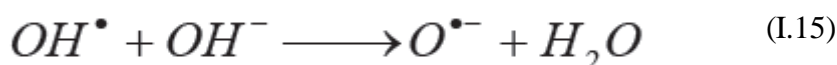


**Figure I.15 :** Principaux procédés de production des radicaux hydroxyles

Les procédés d'oxydation avancées peuvent être regroupés selon la nature de la phase (homogène ou hétérogène) ou selon la méthode employée pour produire les radicaux hydroxyles: chimique, photochimique, électrochimique, sonochimique,...

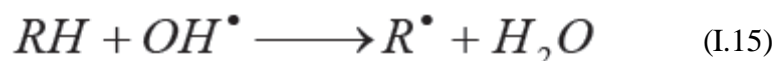
### I-5.3. Les radicaux hydroxyles OH<sup>•</sup>

Le radical hydroxyle est une espèce très réactive, possédant un électron non apparié. Il possède un caractère électrophile [113]. C'est un acide faible. Son pKa est égal à 11,9 dans le couple (OH<sup>•</sup>/O<sup>•-</sup>). Il se trouve sous forme de (OH<sup>•</sup>) à pH acide et neutre. Le couple redox (OH<sup>•</sup>, H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub>O) présente le potentiel d'oxydation le plus élevé de la famille de l'oxygène (Tableau I.4). Son absorption maximale est à 225 nm et son coefficient d'extinction molaire est de 540 L mol<sup>-1</sup> cm<sup>-1</sup> à 188 nm [111]. Les radicaux hydroxyles sont donc des entités qui diffusent peu (parcourent des distances de quelques dizaines de nanomètres), le coefficient de diffusion étant de l'ordre de 2×10<sup>5</sup> cm<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> [114]. Ils réagissent quasiment sur le lieu de leur production. Les radicaux hydroxyles ont une forte réactivité sur les composés organiques [115]. En milieu fortement alcalin (pH > 11,9), ils sont convertis en leur base conjuguée O<sup>•-</sup>

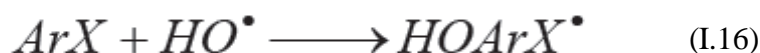


Ces radicaux sont susceptibles de réagir sur les composés organiques, organométalliques et minéraux, essentiellement par trois types de réactions [116]:

- Par arrachement d'un atome d'hydrogène (déshydrogénation):



- Par addition électrophile sur une liaison non saturée (hydroxylation):



- Par transfert d'électrons (oxydo-réduction):



En outre, l'oxydation se déroule suivant un processus assez complexe impliquant plusieurs types de réactions (Tableau I.5):

- Des réactions d'initiation au cours desquelles se forment des espèces radicalaires  $R^\bullet$ ,
- Des réactions de propagation faisant intervenir les espèces radicalaires  $R^\bullet$  qui vont réagir avec d'autres molécules organiques ou avec l'oxygène dissous dans la solution,
- Des réactions de terminaison où les radicaux vont se recombiner entre eux.

**Tableau I.5 :** Les principales réactions d'oxydation des composés organiques par les radicaux  $HO^\bullet$

Réactions	Eq.
<i>Initiation:</i>	
$RH + OH^\bullet \longrightarrow R^\bullet + H_2O$	(I.18)
<i>Propagation:</i>	
$R^\bullet + R'H \longrightarrow RH + R'^\bullet$	(I.19)
$R^\bullet + O_2 \longrightarrow ROO^\bullet$	(I.20)
<i>Terminaison:</i>	
$R^\bullet + R^\bullet \longrightarrow R - R$	(I.21)
$R^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow R - OH$	(I.22)
$OH^\bullet + OH^\bullet \longrightarrow H_2O_2$	(I.23)

### I-5.4. Conclusion

L'application et l'efficacité des différents POA dépendent du composé ciblé, de l'étendue, de la gravité et de la localisation de la pollution [78].

E. Guivarch [78] a pu regrouper les principaux avantages et inconvénients des POA, en comparant ces différents procédés ; il a pu conclure que les systèmes de Fenton constituent des POA plus économiques par rapport à d'autres systèmes qui requièrent des investissements souvent lourds pour les industriels et des frais de fonctionnement élevés. Les taux de dépollution ne sont pas toujours à la hauteur des espérances et les effluents peuvent nécessiter un post-traitement soit pour éliminer les réactifs, soit pour terminer le traitement des polluants ou encore pour éliminer les boues formées. C'est pour l'ensemble de ces critères que nous avons choisi le procédé Fenton, pour la régénération du charbon actif après adsorption du colorant choisis.

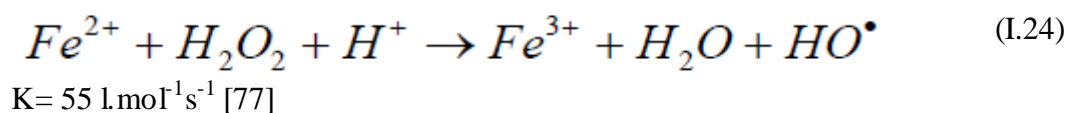
Nous présentons brièvement dans la section suivante, quelques généralités sur ce type de traitement.

## I-6. Les procédés Fenton

### I-6.1. Historique de réactif de Fenton

En 1876, Fenton a observé la formation d'un composé coloré obtenu après avoir mélangé de l'acide tartrique avec l' $H_2O_2$  et du fer ferreux en faible concentration. Il a noté, par ailleurs, que la substitution du fer ferreux par le fer ferrique ne conduit à aucun composé coloré. Cette coloration était due à un complexe entre le fer (III) et un produit d'oxydation de l'acide tartrique.

A la fin du 19<sup>ème</sup> siècle (1894), Fenton a déduit que le fer ferreux favorisait fortement l'oxydation de l'acide maléique par le peroxyde d'hydrogène. Des travaux ultérieurs ont montré que la combinaison du peroxyde d'hydrogène et du fer ferreux nommé 'Réactif de Fenton RF' était un oxydant efficace pour une grande variété de substrats organiques, notamment, des alcools, éthers, colorants, phénols, pesticides et aromatiques polycycliques [78]. Quarante ans plus tard, Haber et Wiess ont identifié le radical hydroxyle  $HO^\bullet$  comme étant l'espèce oxydante de la réaction suivante communément appelée «réaction de Fenton» :



Pour détruire les composés toxiques organiques, le RF n'a été appliqué qu'en 1960 [117].

De nos jours, le réactif de Fenton est efficacement utilisé dans les processus d'oxydation chimique pour le traitement et le prétraitement des eaux usées. Cette méthode d'oxydation est basée sur l'utilisation d'un mélange de peroxyde d'hydrogène et de sel de fer pour produire des radicaux hydroxyles HO<sup>•</sup> en milieu acide et dans les conditions ambiantes [107,118].

### **I-6.2. Applications**

Ce réactif permet d'éliminer ou de dégrader une grande variété de contaminants en solution aqueuse soit seul soit combiné avec d'autres procédés, tels que :

- Coagulation/RF : pour le traitement d'effluent de l'industrie de production des herbicides [119], et pour le traitement des lixiviats de décharges sanitaires [119,120];
- Traitement des eaux usées contenant des pesticides afin de faire un traitement biologique combiné à la coagulation [121];
- Il a été utilisé avec succès pour traiter différentes eaux industrielles, telles que : les industries du textile [122,123], pharmaceutique (comme prétraitement) [124], les teintureries [125], les colorants [126], les huileries d'olive [127,128], la pétrochimie [129] et cosmétique [118];
- Réduction des hydrocarbures aromatiques polynucléaires [130] et traitement des saumures [131,132];
- Traitement des eaux usées de surface [133];
- Utilisation pour la remédiation des sels et des eaux d'irrigation [134] ;
- La dégradation des biphénols [135];
- Traitement des lixiviats de décharges [136];
- Oxydation du phénol [137];
- Oxydation des eaux usées de l'industrie d'additifs de plastique, caoutchouc [107];
- La réhabilitation des matières solides contaminées comme les boues ou les sols [107].

### **I-6.3. Les avantages et les inconvénients**

En plus de la régénération des radicaux (HO<sup>•</sup>), les avantages majeurs du RF sont :

- les deux réactifs, le peroxyde d'hydrogène et les sels de fer, sont non toxiques et disponibles, bon marché et ne présentent aucun danger pour l'utilisateur et l'environnement ;

- absence de limitation de transfert de masse dû à l'homogénéité de la réaction catalytique [121];
- ne nécessite pas d'ajout d'énergie pour entraîner la catalyse [121];
- le processus est technologiquement simple [121];
- le fer peut être utilisé comme coagulant après ajustement du pH pour éliminer une fraction de polluants [121,138];
- les réactifs sont faciles à manipuler ;
- les réactifs ne nécessitent pas un matériel spécifique.

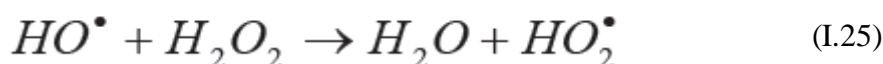
Les seuls inconvénients sont : la nécessité d'ajuster le pH entre 2 et 4, ce qui consomme beaucoup d'acide [121] et la production d'un rejet qui contient du fer [98] et la nécessité de le récupérer ou de l'éliminer, ce qui augmente le coût opérationnel. Ce problème est surmonté par l'utilisation d'un catalyseur hétérogène.

#### I-6.4. Le choix des conditions de mise en œuvre du système Fenton

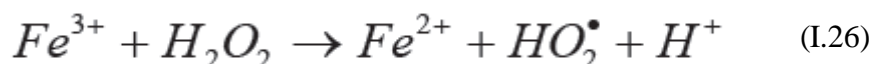
L'efficacité du réactif de Fenton dépend de plusieurs facteurs. Ces paramètres ont été étudiés par divers groupes de recherche, dont les principaux sont, le pH [139-141], la concentration de  $Fe^{2+}$  [142,143], la concentration de  $H_2O_2$  [144,145], la concentration initiale des polluants [146] et la température [147,148]. Nous allons expliquer brièvement l'effet du pH et de la concentration initiale en réactifs ( $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$ ).

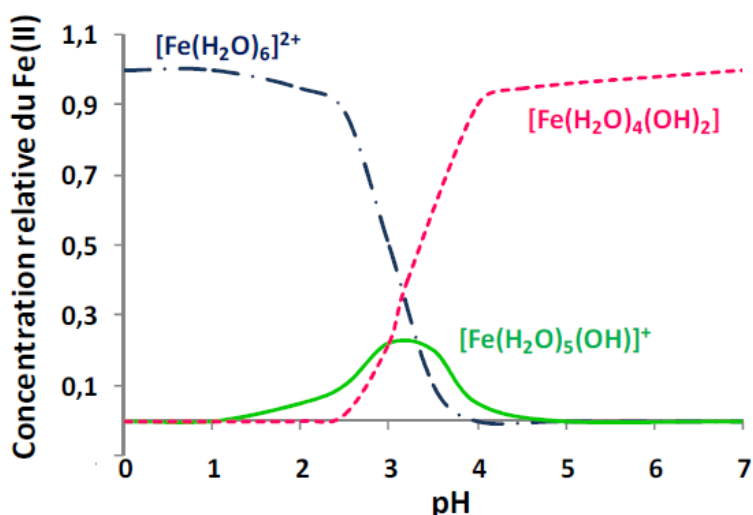
Le procédé Fenton et les procédés reliés (photo-Fenton, électro-Fenton, etc...) fonctionnent de manière optimale pour des valeurs de pH de l'ordre de 3 [149]. Pour les valeurs de pH supérieur à 4, les ions ferriques précipitent sous forme d'hydroxyde. En dessous du pH=2.5, l'efficacité de la réaction diminue à cause des trois réactions compétitives [150] :

1. formation de complexes ferreux (Figure I.16),
2. augmentation de la vitesse de réaction de piégeage des  $HO^\bullet$  par  $H_2O_2$  :



3. inhibition de la réaction de régénération des ions ferreux :





**Figure I.16 :** Spéciation des espèces de  $Fe^{3+}$  en fonction du pH à  $T = 25\text{ °C}$ ,  $[Fe^{3+}] = 10^{-3}\text{ mol L}^{-1}$  [151]

#### I-6.4.1. Influence de la concentration du catalyseur

Il a été montré dans de nombreuses études [152,153], qu'une forte concentration du catalyseur, notamment de  $Fe^{3+}$ , dans la solution n'est pas en faveur d'un meilleur taux de minéralisation. L'influence d'une forte concentration de fer comme catalyseur a pour conséquence une diminution de l'efficacité due à la réaction parasite (réaction I-33) entre  $HO^\bullet$  et  $Fe^{2+}$  [154].

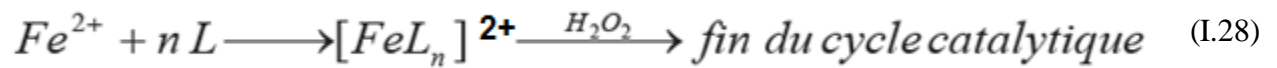


Guivarch [78] a montré qu'une faible concentration de fer favorisait la dégradation de l'azobenzène, et de l'acide salicylique, lors de leur minéralisation par le procédé électro-Fenton.

#### I-6.4.2. Influence du rapport des réactifs $[H_2O_2]/[Fe^{2+}]$

Le rapport des concentrations des réactifs,  $R = [H_2O_2]/[Fe^{2+}]$  est un facteur important qui détermine l'efficacité du processus de minéralisation des composés organiques dans la réaction de Fenton. Edelahi [155] a montré que l'augmentation du taux d'abattement du Diuron par le procédé Fenton reste liée à une augmentation du rapport  $R$  et celle de la concentration du catalyseur. Cependant, un excès de réactif peut avoir un comportement de facteur limitant car  $Fe^{2+}$  et  $H_2O_2$  peuvent devenir des pièges pour les radicaux hydroxyles et ainsi provoquer une diminution de la dégradation de la matière organique par inhibition de la réaction de Fenton.

Le procédé Fenton a un inconvénient majeur, particulièrement quand la minéralisation complète des polluants organiques est le but du traitement. En effet, les intermédiaires carboxyliques ne peuvent pas être dégradés et les acides carboxyliques et dicarboxyliques (L) sont connus pour former des complexes stables avec le fer, empêchant toutes autres réactions avec le peroxyde. Par conséquent, le cycle catalytique du fer s'arrête avant que la minéralisation totale ne soit terminée:



## Références bibliographiques

- [1] E. Windle Taylor, 1<sup>st</sup> symposium de l'IWSA sur l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau, Bruxelles, (1979), *Pergamon Press*. D. G. Gager, R. D. Fulker, *Water Treat. Exam.* 1: 41 (1968)
- [2] I.A.W. Tan, B.H. Hameed, A.L. Ahmad « Equilibrium and kinetic studies on basic dye adsorption by oil palm fibre activated carbon » *Chem. Eng J.* 127 (2007) 111–119.
- [3] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed « Adsorption of basic dye using activated carbon prepared from oil palm shell: batch and fixed bed studies » *Desalination* 225 (2008) 13–28
- [4] G. Gong, Q. Xie, Y. Zheng, S. Ye, Y. Chen « Regulation of pore size distribution in coal-based activated carbon » *New. Carbon. Mater.* 24 (2009) 141–146
- [5] T. Kopac; A. Toprak « Preparation of activated carbons from Zonguldak region coals by physical and chemical activations for hydrogen sorption » *Int. J. Hydrogen. Energ.* 32 (2007) 5005–5014
- [6] R. Pietrzaka, H. Wachowska, P. Nowicka, K. Babel « Preparation of modified active carbon from brown coal by ammoxidation » *Fuel. Process. Technol.* 88 (2007) 409–415
- [7] Zhaolian Zhu, Aimin Li, Lei Yan, Fuqiang Liu, Quanxing Zhang « Preparation and characterization of highly mesoporous spherical activated carbons from divinylbenzene-derived polymer by ZnCl<sub>2</sub> activation » *J. Colloid Interface. Sci.* 316 (2007) 628–634
- [8] Xuefei ZHAO, Shiquan LAI, Hongzha LIU, Lijuan GAO « Preparation and characterization of activated carbon foam from phenolic resin » *J. Environ. Sci.* 21 (2009) S121–S123
- [9] F. Garcia, A. Alonso, J. Tascon, « Pyrolysis of apple pulp: chemical activation with phosphoric acid » *J. Anal. Pyrol.* 63 (2002) 283
- [10] J.N. Sahu, Jyotikusum Acharya, B.C. Meikap « Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology » *Bioresource Technol* 101 (2010) 1974–1982
- [11] J. Rizhikovsa, J. Zandersonsa, B. Spincea, G. Dobelea, E. Jakabb « Preparation of granular activated carbon from hydrothermally treated and pelletized deciduous wood » *J. Anal. Appl. Pyrol.* 93 (2012) 68–76
- [12] K.Y. Foo, B.H. Hameed « Coconut husk derived activated carbon via microwave induced activation: Effects of activation agents, preparation parameters and adsorption performance » *Chem. Eng. J.* 184 (2012) 57–65
- [13] Zhuo-Ya Zhong, Qi Yanga, Xiao-Ming Li, Kun Luo, Yang Liua, Guang-Ming Zeng

« Preparation of peanut hull-based activated carbon by microwave-induced phosphoric acid activation and its application in Remazol Brilliant Blue R adsorption » *Ind. Crop. Prod.* 37 (2012) 178–185

[14] N. Bouchemal, F. Addoun « Adsorption of dyes from aqueous solution onto activated carbons prepared from date pits: the effect of adsorbents pore size distribution » *Desal. Wat. Treat.* 7 (2009) 242–250.

[15] Z. Merzougui, F. Addoun « Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters » *Desalination* 222 (2008) 394–403

[16] M. Belhachemi, R. V.R.A. Rios, F. Addoun, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso « Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation » *J. Anal. Appl. Pyrol.* 86 (2009) 168–172

[17] K.Y. Foo, B.H. Hameed « Preparation and characterization of activated carbon from sunflower seed oil residue via microwave assisted  $K_2CO_3$  activation » *Bioresource Technol* 102 (2011) 9794–9799

[18] R. Baccar, P. Blánquez, J. Bouzid, M. Feki, M. Sarrà « Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies on adsorption of commercial dye by activated carbon derived from olive-waste cakes » *Chem. Eng. J.* 165 (2010) 457–464

[19] K.Y. Foo, B.H. Hameed « Microwave-assisted preparation and adsorption performance of activated carbon from biodiesel industry solid residue: Influence of operational parameters » *Bioresource Technol* 103 (2012) 398–404

[20] C. Nieto-Delgado, M. Terronesb, J.R. Rangel-Mendez « Development of highly microporous activated carbon from the alcoholic beverage industry organic by-products » *Biomass Bioenerg* 35 (2011) 103–112

[21] C. Moreno-Castilla « Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials » *Carbon* 42 (2004) 83-94.

[22] S. Piccione, J.E. Urbanic « Impregnation of carbon with silver », *U.S. Patent*, 3, (1966) 294–572

[23] J. Fennimore, G. Ruder, D. Simmonite « Treatment of particulate » *U.S. Patent*, 4, 076, 892, *Frb.* 28 (1978).

[24] M. Suzuki « Adsorption engineering » *New York, NY: Elsevier Science Publishing Company*, (1991).

[25] R. C. Bansal, J. B. Donnet, F. Stoeckli, «Active Carbon», *Marcel Dekker, New York*, (1988).

[26] F. Rouquerol « Texture des solides poreux et divisés » *Tech. Ingénieur*, 3645 (1968) 1-14.

[27] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, V. V. Serpinski « Investigation of the porous structure of active carbons by complex methods » *J. Chem. Soc.* 15 (1955) 5-182.

- [28] Y. Matatov-Meytal, M. Sheintuch, *Catal. Fiber. cloth. Appl Catal:A General*, (2002) 23-116
- [29] E. Dimotakis, M. Cal, J. Economy, M. Rood, S. Larson « Chemistry of materials » 7 (1995) 2269-2272.
- [30] M. Domingo-Garcia, F. J. Lopez-Garzon, M. J. Perez-Mendoza « On the characterization of chemical surface groups of carbon materials. » *J. Colloid. Interface. Sci.* 248 (2002) 116–222.
- [31] J. Lahaye « The chemistry of carbon surfaces» *Fuel* 77 (1998) 543-547.
- [32] A. M. Puziy, O. I. Poddubnaya, A. Martinez-Alonso, F. Suarez-Garcia, J. M. D. Tascon; «Synthetic carbons activated with phosphoric acid. 1. Surface chemistry and ion binding properties » *Carbon* 40 (2002) 1493-1505.
- [33] H. P. Boehm, E. Diehl, W. Heck, R. Sappok « Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons » *Chem. Int. Ed.* 3 (1966) 669.
- [34] Boehm, H.P.; Tereczik, B.; Schanz, K. *Proc. Colloque Intern. Adsorption Interfaces gaz/solide, Aix-en-Provence*, (1981), Elsevier, (1982) p 395
- [35] E. Papirer, A. Vidal, H. Balard « Analysis of solid surface modification » *Am. Chem. Soc. ACS Symp. Ser.* 391 (1989) 248-261.
- [36] RW. Coughlin « Carbon as Adsorbent and Catalyst » 8 (1969) 12–23.
- [37] F. Rodriguez-reinoso « The role of carbon materials in heterogeneous catalysis » *Carbon* 36 (1998) 159-175.
- [38] A. Dabrowski, P. Podkoscielny, Z. Hubicki, M. Barczak « Adsorption of phenolic compounds by activated carbon - a critical review » *Chemosphere* 58 (2005) 1049-1070.
- [39] F. Stuber, J. Font, A. Fortuny, C. Bengoa, A. Eftaxias, A. Fabregat « Carbon materials and catalytic wet air oxidation of organic pollutants in wastewater » *Top. Catal.* 33 (2005) 3-50.
- [40] A. Quintanilla, J. Casas, A. Mohedano, J. Rodriguez « Reaction pathway of the catalytic wet air oxidation of phenol with a Fe/activated carbon catalyst » *Appl. Catal. B-Environ.* 67 (2006) 206-216.
- [41] A. Quintanilla, J. Casas, J. Zazo, A. Mohedano, J. Rodriguez « Wet air oxidation of phenol at mild conditions with a Fe/activated carbon catalyst » *Appl Catal B-Environ*, 62 (2006) 115- 120.
- [42] Thi Dung Nguyen, Ngoc Hoa Phan, Manh Huy Do, Kim Tham Ngo « Magnetic Fe<sub>2</sub>MO<sub>4</sub> (M: Fe, Mn) activated carbons: Fabrication, characterization and heterogeneous Fenton oxidation of methyl orange » *J. Hazard. Mater.* 185 (2011) 653–661
- [43] D. Duprez, F. Delanoe, J. Barbier, P. Isnard, G. Blanchard « Catalytic oxidation of organic compounds in aqueous media » *Catal Today* 29 (1996) 317-322.

- [44] A. Calafat, J. Laine, A. Lopez-Agudo, JM. Palacios « Effect of Surface Oxidation of the Support on the Thiophene Hydrodesulfurization Activity of Mo, Ni, and NiMo Catalysts Supported on Activated Carbon » *J. Catal.* 162 (1996) 20-30.
- [45] A.R. Yeddou, S. Chergui, A. Chergui, F. Halet, A. Hamza, B. Nadjemi, A. Ould-Dris, J. Belkouch « Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon » *Miner. Eng.* 24 (2011) 788–793
- [46] H.T. Gomes, J.L. Figueiredo, J.L. Faria « Catalytic wet air oxidation of low molecular weight carboxylic acids using a carbon supported platinum catalyst » *Appl. Catal. B-Environ.* 27 (2000) L217-L223.
- [47] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat « Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst » *Appl. Catal. B-Environ.* 19 (1998) 165-173.
- [48] V. Tukac, J.A.A. Hanika, V. Chyba « Periodic state of wet oxidation in trickle-bed reactor » *Catal Today* 79-80 (2003) 427-431.
- [49] J. Levec, A. Pintar « Catalytic oxidation of aqueous solutions of organics. An effective method for removal of toxic pollutants from waste waters » *Catal Today*, 24 (1995) 51-58.
- [50] Y.I. Matatov-Meytal, M Sheintuch « Catalytic abatement of water pollutants » *Ind. Eng. Chem. Res.* 37 (1998) 309-326.
- [51] I. Polaert, A.M. Wilhelm, H. Delmas « Phenol wastewater treatment by a twostep adsorption–oxidation process on activated carbon » *Chem. Eng. Sci.* 57 (2002) 1585-1590.
- [52] L.C. Toledo, ACB. Silva, R. Augusti, RM. Lago « Application of Fenton's reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds » *Chemosphere* 50 (2003) 1049-1054.
- [53] SG. Huling, PK. Jones, Ela WP, RG. Arnold « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC » *Water Res.* 39 (2005) 2145-2153.
- [54] P. Alvarez, J. Garcia-Araya, F. Beltran, F. Masa, F. Medina « Ozonation of activated carbons: Effect on the adsorption of selected phenolic compounds from aqueous solutions » *J.Colloid. Interface. Sci.* 283 (2005) 503-512.
- [55] S.H. LIN, C.L. LAI « Kinetic characteristics of textile wastewater ozonation in fluidized and fixed activated carbon beds » *Water Res.* 34 (2000) 763-772.
- [56] Foo Keng Yuen, B.H. Hameed « Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves » *Adv Colloid Interfac.* 149 (2009) 19–27
- [57] Chih-HuangWeng, Ming-Chien Hsu «Regeneration of granular activated carbon by an electrochemical process» *Sep. Purif. Technol.* 64 (2008) 227–236
- [58] R. Berenguer, J.P. Marco-Lozar, C. Quijada, D. Cazorla-Amorós, E. Morallón « Electrochemical regeneration and porosity recovery of phenol-saturated granular activated carbon in an alkaline medium » *Carbon* 48 ( 2010 ) 2734 –2745

- [59] G. McKay « Adsorption of Dyestuffs from aqueous solutions with activated carbon: equilibrium and batch contact time studies » *J. Chem. Tech. Biotech.* 32 (1982) 759-772.
- [60] R.C.Wang, C.C. Kuo, C.C. Shyu « Adsorption of phenols onto granular activated carbon in liquid-solid fluidized bed » *J. Chem. Tech. Biotech.* 68 (1997) 187-194.
- [61] S. Brunauer « The adsorption of gases and vapors » *Oxford University Press*, (1944).
- [62] International Union of Pure and Applied Chemistry, *Pure and Appl Chem*, 57 (1985) 603.
- [63] H. Jankowska, A. Swiatkowski and J. Choma; «Active Carbon». *Military Technical Academy, Warsaw, Poland*, (1991).
- [64] F. Stoeckli, L. Currit, A. Laederach, T. A. Centeno; « Water-adsorption in carbons described by the Dubinin-Astakhov and Dubinin-Serpinski equations » *J. Chem. Soc. Faraday. Trans.* 90 , 3689, (1994).
- [65] F. Carrasco-Marin, A. Mueden, T. A. Centeno, F. Stoeckli, C. J. Moreno- Castilla;« Water adsorption on activated carbons with different degrees of oxidation » *J. Chem. Soc. Faraday Trans*; 93 (1997) 2211.
- [66] M. M. Dubinin, E. D. Zaverina, L.V. Radushkevich; « Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors. » *Zh. Fiz. Khim.* 21, 1351, (1947).
- [67] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substances. *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar*, 24 (4) (1898) 1.
- [68] G. McKay, Y.S. Ho « Pseudo-second-order model for sorption processes » *Process Biochem* 34 (1999) 451–465.
- [69] Y.Ho, G. Mc Kay « the kinetics of sorption of divalent metal ions onto sphagnum moss peat » *Water Res.* 34 (2000) 735
- [70] W.J.Weber, J.C. Morris « Kinetics of adsorption on carbon solution » *J. San. Eng. Div. ASCE*, 89 (1963) 31–59.
- [71] C.H. Giles, T.H. MacEwan, S.N. Nakwa, D. Smith « Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface areas of solids » *J. Chem. Soc.* 3 (1960) 3973–3993.
- [72] I. Langmuir « The constitution and fundamental properties of solids and liquids » *J. Am. Chem. Soc.* 38 (1916) 2221–2295.
- [73] H. Freundlich; « colloid and capillary chemistry » *English translation of 3<sup>rd</sup> Germany ed, Methuen, London*, (1926)
- [74] A. Welham « The theory of dyeing (and the secret of life) ». *J. Soc. Dyers Colour.* 116 (2000) 140-143.
- [75] H. Zollinger, « Color Chemistry. Synthesis, Properties and Applications of Organic »

*Dyes and Pigments*, 2<sup>nd</sup> ed, VCH, (1991).

[76] Colour Index, the Society of Dyers and Colourists. *Revised third edition*, UK (1975).

[77] L. Zhenwang, C. Zhenlu, L. Jianyan « The PT dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism » *15th World Conference on Non- Destructive Testing, Rome* (2000).

[78] Guivarch E. « Traitement des polluants organiques en milieux aqueux par le procédé électrochimique d'oxydation avancée « Electro-Fenton ». Application à la minéralisation des colorants synthétiques » *Thèse de doctorat de l'université de Marne-la-Vallée*, (2004).

[79] P. Servais « La matière organique dans les milieux naturels » *Presse de l'Ecole Nationale des Ponts et Chaussées*, (1999) p. 49.

[80] J.C. Greene, G.L. Baughman « Effects of 46 dyes on population growth of Fresh water green alga *Selenastrum capricornutum* » *Text. Chem. Color.* 28 (1996) 23-30.

[81] E. Bizani, K. Fytianos, I. Poullos, V. Tsiridis « Photocatalytic decolorization and degradation of dye solutions and wastewaters in the presence of titanium dioxide » *J. Hazard. Mater.* 136 (2006) 85–94.

[82] N.M. Mahmoodi, M. Arami; Y.L. Nargess, S.T. Nooshin « Decolorization and aromatic ring degradation kinetics of Direct Red 80 by UV oxidation in the presence of hydrogen peroxide utilizing TiO<sub>2</sub> as a photocatalyst » *Chem. Eng. J.* 112 (2005) 191–196.

[83] J.S. Bae, H.S. Freeman « Aquatic toxicity evaluation of copper-complexed direct dyes to the *Daphnia magna* » *Dyes Pigments* 73 (2007) 126-132.

[84] F.P Vander Zee « Anaerobic azo dye reduction » *Thèse doctorat; Wageningen University, the Netherlands*, (2002).

[85] R. Perrin, S.J. pierre « Chimie industrielle » 2<sup>ème</sup> édition, (1999).

[86] U.S. Environmental Protection Agency, « Manual Best management practices for pollution prevention in the textile industry » EPA/625/R-96/004, Septembre (1996).

[87] N. Azbar, T. Yonar, K. Kestioglu; « Comparison of various advanced oxidation processes and chemical treatment methods for COD and colour removal from a polyester and acetate fiber dyeing effluent » *Chemosphere* 55, 1 (2004) 35-43.

[88] S. Barclay, C. Buckley « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production » *The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission*, 1 (2000).

[89] T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal; « The study of the effects of the variables on H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. » *Dyes Pigments* 54 (2002) 67-78.

[90] P.G. Tchobanoglous, F.L. Burton, H.D. Stensel. « Wastewater Engineering » *Metcalf & Eddy*, ed, (2003)

- [91] A. Barrios-Martinez, E. Barbot, B. Marrot, P. Moulin, N. Roche « Degradation of synthetic phenol-containing wastewaters by MBR » *J. membrane. Sci.* 281 (2006) 288-296.
- [92] Uygur A, Kargı F. Biological nutrient removal from pre-treated landfill leachate in a sequencing batch reactor. *J. Environ. Manage.* 71 (2004) 9-14.
- [93] F.E. Hancock « Catalytic strategies for industrial water re-use » *Catal Today* 53 (1999) 3-9.
- [94] H. Zhou, D.W Smith « Advanced technologies in water and wastewater treatment » *Can. J. Civ. Eng.* 28 (Suppl 1) (2001)49-66.
- [95] M. Pera-Titus, V. García -Molina, M.A. Baños, J. Giménez, S. Esplugas « Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review » *Appl. Catal. B: Environ* 47 (4) (2004) 219-256.
- [96] J.L. Brisset, J. Roussy, C. Pétrier, N. Gondrexon, A. Evstratov « Coordinateur EugenHnatic, Procédés électriques de mesure et de traitements des polluants » *Tec et Doc*, (2002) 159-217.
- [97] A. Mokrini, D. Oussi, S. Esplugas « Oxidation of aromatic compounds with UV radiation/ozone/hydrogen peroxide » *Water. Sci. Technol.* 35(4) (1997) 95-102.
- [98] M.I. Badawy, M.Y. Ghaly, T.A. Gad-Allah « Advanced oxidation processes for the removal of organophosphorus pesticides from wastewater » *Desalination* 194 (2006)166-175.
- [99] S. Esplugas, J. Giménez, S. Contreras, E. Pascual, Miguel Rodríguez « Comparison of different advanced oxidation processes for phenol degradation » *Water Res.* 36 2002 1034–1042.
- [100] X.Chen, G. Chen, P.L. Yue « Novel electrode system for electro flotation of wastewater » *Environ. Sci. Technol.* 36 (4) (2002) 778-783.
- [101] I.A. Balcioglu, I. Arslan, M.T. Sacan « Homogenous and heterogenous advanced oxidation of two commercial reactive dyes » *Environ Technol* 22 (2001) 813-822.
- [102] CRC Handbook of Chemistry and Physics « CRC Handbook » *Editor-in-chief: Lide D.R, CRC Press, Boca Raton, Florida, New York, Washington D.C. 85<sup>th</sup> ed*, (2003)
- [103] J. Monod, « Memento technique de l'eau. Lexique technique de l'eau » *Société Degrement. Paris, Tome 1, 2<sup>eme</sup> ed*, (2005) 366.
- [104] E.C. Catalkaya, F. Kargı, « Color, TOC and AOX removals from pulp mill effluent by advanced oxidation processes: A comparative study » *J. Hazard. Mater.* 139 (2007) 244-253.
- [105] M.P. Ormad, R. Mosteo, C. Ibarz, J.L. Ovelleiro « Multivariate approach to the photo-Fenton process applied to the degradation of winery wastewaters » *Appl. Catal. B-Environ.* 66 (2006) 58-63.
- [106] M. Faouzi, P. Cañizares, A. Gadri, J. Lobato, B. Nasr, R. Paz, M.A. Rodrigo, C. Saez « Advanced oxidation processes for the treatment of wastes polluted with azoic dyes » *Electrochimica Acta* 52 (2006) 325-331.

- [107] V. Flotron « La réaction de Fenton comme procédé de réhabilitation dans le traitement des eaux : application à la dégradation des hydrocarbures aromatiques polycycliques dans les eaux et les boues résiduelles » *Institut national agronomique Paris-Grignon, Ecole doctorale Abies*, (2004)
- [108] S. Khorramfar, N. Mohammad Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami «Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide » *Desalination* 279 (2011) 183–189
- [109] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão « Decolorisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbon » *J. Hazard. Mater.* 162 (2009) 736- 742
- [110] A. Rey, J.A. Zazo, J.A. Casas, A. Bahamonde, J.J. Rodriguez «Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide» *Appl. Catal A-Gen.* 402 (2011) 146– 155
- [111] G.V. Buxton, C.L. Grennstock, W.P. Helman, A.B. Ross « Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (OH•/O•-) in aqueous solution » *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 17 (1988) 513-886.
- [112] W.R. Haag, C.C.D. Yao « Rate constants for reaction of hydroxyl radicals with several drinking water contaminants » *Environ. Sci. Technol.* 26 (1992) 1005-1013.
- [113] A. Imamura, K. Hirao, « A molecular orbital approach to the electrophilicity of H and •OH radical » *B. Chem. Soc. Jpn.* 52 (1979) 287-292.
- [114] L.M. Dorfman, G.E. Adams « Reactivity of the hydroxyl radical in aqueous solution » *Nat. Stand. Ref. Data Ser., Nat Bur. Stand. (USA)* 46 (1973).
- [115] E.J. Land, M. Ebert « Pulse radiolysis of aqueous phenol » *Trans. Faraday Soc.* 63 (1967) 1181-1190.
- [116] S.H. Bossmann, E. Oliveros, S. Gob, S. Siegwart, E.P. Dahlen, L.P. Payawan Jr., M. Strawb, M. Worner, A.M. Braun « New evidence against hydroxyl radicals as reactive intermediates in the thermal and photochemically enhanced Fenton reactions » *J. Phys. Chem. A.* 102 (1998) 5542-5550.
- [117] E. Neyens, J. Baeyens « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique » *J. Hazard. Mater.* B98 (2003) 33–50.
- [118] P. Bautista, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz « Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment » *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 128-134.
- [119] A.F. Martins, T.G. Vasconcelos, M.L. Wilde « Influence of variables of the combined coagulation–Fenton–sedimentation process in the treatment of trifluraline effluent » *J. Hazard. Mater.* B127 (2005) 111–119.

- [120] F.J. Rivas, F. Beltrán, F. Carvalho, B. Acedo, O. Gimeno, « Stabilized leachates: sequential coagulation–flocculation + chemical oxidation process » *J. Hazard Mater.* 116 (2004) 95–102.
- [121] S. Chen, D. Sun, J.S. Chung « Treatment of pesticide wastewater by moving-bed biofilm reactor combined with Fenton-coagulation pre-treatment » *J. Hazard. Mater.* 144 (2007) 577-784.
- [122] I. Arslan Alaton, S. Teksoy « Acid dyebath effluent pretreatment using Fenton's reagent: Process optimization, reaction kinetics and effects on acute toxicity » *Dyes Pigments*, 73 (2007) 31-39.
- [123] Liu R., Chiu H.M., Shiau C-S., Yu-Li Yeh R., Hung Y-T « Degradation and sludge production of textile dyes by Fenton and photo-Fenton processes » *Dyes Pigments* 73 (2007) 1-6.
- [124] N. San Sebastián Martínez, J. Fíguls Fernández, X. Font Segura, A. Sánchez Ferrer « Pre-oxidation of an extremely polluted industrial wastewater by the Fenton's reagent » *J. Hazard. Mater.* B101 (2003) 315–322.
- [125] I. Gulkaya, G.A. Surucu, F.B. « Dilek Importance of  $H_2O_2/Fe^{2+}$  ration in Fenton's treatment of a carpet dyeing wastewater » *J. Hazard. Mater.* B136 (2006) 763-769.
- [126] S, A. « Wang comparative study of Fenton and Fenton like reaction kinetics in decolourisation of wastewater » *Dyes pigments* 76 (2008) 714-720.
- [127] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, O. Gimeno, J. Frades « Treatment of olive oil mill wastewater by Fenton's reagent » *J. Agric. Food. Chem.* 49 (2001) 1873-1880.
- [128] J. Beltrán-Heredia, J. Torregrosa, J. García, J.R. Domínguez, J.C. Tierno « Degradation of olive mill wastewater by the combination of Fenton's reagent and ozonation processes with an aerobic biological treatment » *Water. Sci. Technol.* 44 (2001) 103-8.
- [129] Y. Gao, M. Yang, J. Hu, Y. Zhang « Fenton's process for simultaneous removal of TOC and  $Fe^{2+}$  from acidic waste liquor » *Desalination* 160 (2004) 123-130.
- [130] F.J. Beltrán, M. González, F.J. Rivas, P. Alvarez « Fenton reagent advanced oxidation of polynuclear aromatic hydrocarbons in water » *Water Air Soil Pollut*, 105 (1998) 685–700.
- [131] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, O. Gimeno, P. Alvarez « Treatment of brines by combined Fenton's reagent-aerobic biodegradation. II. Process modeling » *J. Hazard. Mater.*, 96 (2003a) 259–276.
- [132] F.J. Rivas, F.J. Beltrán, O. Gimeno, P. Alvarez « Optimisation of Fenton's reagent usage as a pre-treatment for fermentation brines » *J. Hazard. Mater.*, 96 (2003b) 277–290.
- [133] U. Kurt, Y. Avsar, M.T. Gonullu « Treatability of water-based paint wastewater with Fenton process in different reactor types » *Chemosphere*, 64 (2006) 1536-1540.
- [134] A. Georgi, A. Scierz, U. Trommler, C.P. Horwitz, T.J. Collins, F.-D Kopinke, « Humic acid modified Fenton reagent for enhancement of the working pH range » *Appl Catal B-Environ*, 72 (2006) 26-36.

- [135] I. Ioan, S. Wilson, E. Lundanes, A. Neculai « Comparison of Fenton and sono-Fenton bisphenol Adegradation » *J. Hazard. Mater*, 142 (2007) 559-563.
- [136] H. Zhang, H.J. Choi, C.P. Huang « Treatment of landfill leachate by Fenton's reagent in a continuous stirred tank reactor » *J. Hazard. Mater*, B136 (2006) 618-623.
- [137] J. Carriazo, E. Guélou, J. Barrault, J.M. Tatiboue, R. Molina, S. Moreno, « Catalytic wet peroxide oxidation of phenol by pillared clays containing Al-Ce-Fe » *Water Res*, 39 (2005) 3891-3899.
- [138] C.T. Benatti, C.R. Granhen Tavares, T.A. Guedes « Optimization of Fenton's oxidation of chemical laboratory wastewaters using the response surface methodology » *J Environ Manage*, 80 (2006) 66-74
- [139] J.H. Sun, S.P. Sun, M.H. Fan, H.Q. Guo, L.P. Qiau, R.X. Sun, « A kinetic study on the degradation of p-nitroaniline by Fenton oxidation process » *J. Hazard. Mater*, 148 (2007) 172-177.
- [140] B. Boye, M.M. Dieng, E. Brillas « Anodic oxidation, electro-Fenton and photoelectrofenton treatments of 2,4,5-trichlorophenoxyacetic acid » *J. Electroanal. Chem*, 557 (2003) 135-146.
- [141] M.A. Scott, W.J. Hickey, R.F. Harris « Degradation of atrazine by Fenton's reagent: condition optimization and product qualification » *Environ. Sci. Technol*, 29 (1995) 2083-2089.
- [142] M.A. Behnajady, N. Modirshahla, F. Ghanbary « A kinetic model for the decolorization of C.I Acid Yellow by Fenton process » *J. Harazd. Mater*, 148 (2007) 98-102.
- [143] T. Krutzler, K. Bauer « Optimization of a photo-Fenton prototype reactor » *Chemosphere*, 38 (1999) 2517-2532.
- [144] A. Santos, P. Yustos, S. Rodriguez, E. Simon, F. Garcia-Ochoa « Abatement of phenolic mixtures by catalytic wet oxidation enhanced by Fenton's pre-treatment: Effect of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> dosage and temperature » *J. Hazard. Mater*, 146 (2007) 595-601.
- [145] P. Bautista, A.F. Mohedano, M.A. Gilarranz, J.A. Casas, J.J. Rodriguez « Application of Fenton oxidation to cosmetic wastewaters treatment » *J. Hazard. Mater*, 143 (2007) 128-134.
- [146] G. Rupert, R. Bauer, G. Heisler « The photo-Fenton reaction: an effective photochemical wastewater treatment process » *J. Photochem. Photobio A*, 73 (1993) 75-78.
- [147] I. Gulkaya, G.A. Surucu, F.B. Dilek « Importance of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Fe<sup>2+</sup> ratio in Fenton treatment of a carpet dyeing wastewater » *J. Hazard. Mater*, B.136 (2006) 763-769.
- [148] M. Rodriguez, N. Abderrazik, S. Contreras, E. Chamarro, J. Jiménez, S. Esplugas « Iron (III) photooxidation of organic compounds in aqueous solutions » *Appl. Catal. B: Environ*, 37 (2002) 131-137.
- [149] J.J. Pignatello « Dark and photoassisted Fe<sup>3+</sup>-catalyzed degradation of chlorophenoxy herbicides by hydrogen peroxide » *Environ. Sci. Technol*, 26 (1992) 944-951.

[150] W.Z. Tang, C.P. Huang « 2,4-Dichlorophenol oxidation kinetics by Fenton's reagent » *Environ. Sci. Technol*, 17 (1996) 1371-1378.

[151] A. Safarzadeh-Amiri, J. Bolton, S. Cater « Ferrioxalate-mediated solar degradation of organic contaminants in water » *Solar Energy*, 56 (1996) 439-443.

[152] E. Brillas, B. Boye, I. Sirès, J.A. Garrido, R.M. Rodriguez, C. Arias, P-L. Cabot, C. Comninellis « Electrochemical destruction of chlorophenoxy herbicides by anodic oxidation and electro-Fenton using a boron-doped diamond electrode » *Electrochim. Acta*, 49 (2004) 4487-4496.

[153] M. Diagne, N. Oturan, M.A. Oturan « Removal of methyl parathion from water by electrochemically generated Fenton's reagent » *Chemosphere*, 66 (2007) 841-848.

[154] M.A. Oturan, J.J. Aaron, N. Oturan, J. Pinson « Degradation of chlorophenoxyacid herbicide in aqueous media using a novel electrochemical method » *Pestic. Sci*, 55 (1999) 558-562.

[155] M.C. Edelahi « Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par les procédés d'oxydation avancée faisant intervenir le fer. Application aux herbicides Phénylurées » *Thèse de doctorat de l'université de Marne la Vallée*, (2004).



## Chapitre II

Protocoles Expérimentaux et  
Méthodes Analytiques

## II-1. Introduction

Les besoins technologiques actuels nécessitent des matériaux adsorbants, communément appelés charbons actifs. Ce sont des composés carbonés que l'on a traités, « activés », afin d'accroître leur pouvoir adsorbant.

Les dérivés ligno-cellulosiques (bois, coques de noix de coco, noyaux de fruits ...) sont des substances qui, par pyrolyse, donnent des charbons actifs. La texture poreuse de ces derniers dépend de la nature de la matière première.

Quoique moins utilisés que les autres noyaux à moindre coût, les noyaux de datte à l'instar des autres précurseurs n'en demeurent pas moins importants et constituent une source potentielle très intéressante de charbon actif.

Ce travail a pour objectif principal la valorisation des noyaux de datte algérienne ; il nous a semblé utile avant d'entamer toute autre étude de nous intéresser à leurs propriétés.

## II-2. Origine des noyaux de dattes

La majorité des pays producteurs de dattes se situe au proche Orient et au nord de l'Afrique. De part sa géographie, l'Algérie est parmi les pays privilégiés qui produisent la datte. En effet, le sud Algérien dépend en grande partie de la culture du palmier. Les superficies qui lui sont consacrées représentent 28540 ha, avec un peuplement de 7.500.000 plants qui assurent une production annuelle estimée à 420.000 tonnes en 2003 (voir tableau II.1). Cette production représente environ 6.9 % de la production mondiale [1]. Ce qui confère à l'Algérie la sixième position après l'Irak comme le montre la figure II.1.

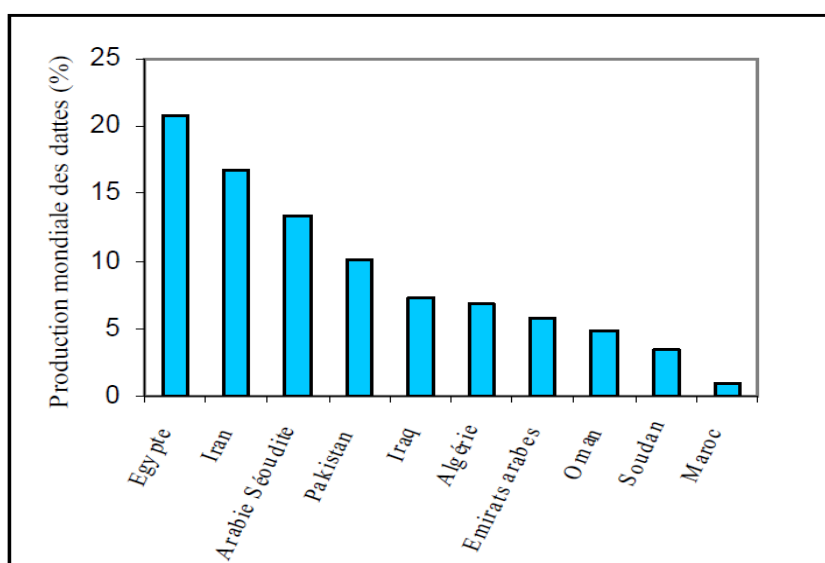


Figure II.1 : Production mondiale des dattes durant la période 1991-2003 [1]

A l'échelle mondiale, plus d'un million de noyaux de datte sont générés annuellement [2]. Ainsi, il s'avère important de trouver un moyen pour valoriser de tels déchets et offrir une alternative économique intéressante aux pays qui produisent les dattes.

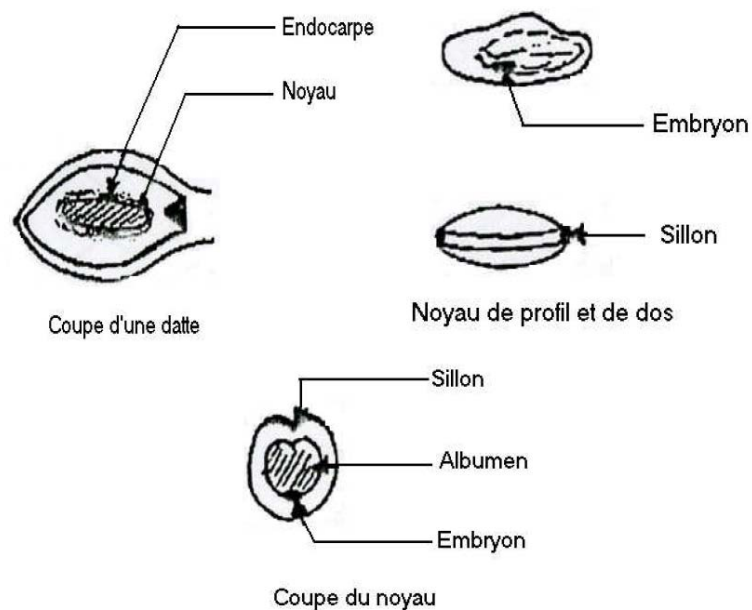
**Tableau II.1 :** Production annuelle de dattes en Algérie [1]

Les années	Productions des dattes (tonnes)
1961-1980	143.752
1981-2000	293.106,47
2001	437.332
2002	418.427
2003	420.000

### II-3. Noyau de datte

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé ; il est de forme allongée, plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral ; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée (Figure II.2) [3]

Le noyau possède un albumen (endosperme) dur et corné dont l'embryon dorsal est toujours très petit par rapport à l'albumen (2 à 3 mm) [4]



**Figure II.2 :** Le noyau de datte [5]

La composition biochimique des noyaux de dattes dépend de leurs variétés. Les résultats des analyses effectuées sur la variété algérienne (Deglet-Nour) sont résumés dans le tableau II.2 suivant :

**Tableau II.2 : Composition biochimique des noyaux de dattes fraîches [6]**

Éléments à doser	%
Cellulose brute	37.00
Humidité	15.76
Sucres totaux	11.75
Protéines	10.71
Sucres réducteurs	6.50
Lipide	4.39
Cendres	1.74
Potassium	0.67
Phosphore	0.32
Calcium	0.23
Sodium	0.20
Magnésium	0.06
Matières non déterminées	10.67

Le taux de cendre exprimé en (%) est le rapport entre le poids des cendres laissé par la combustion à 820°C, pendant quatre heures, et le poids de l'échantillon sec initial.

Comme tout dérivé lignocellulosique, la teneur principale est attribuée à la cellulose qui constitue environ 37 % de la composition totale. Tandis que le taux de cendres est faible et ne dépasse pas les 1.74 %. Celui-ci constitue une caractéristique importante dans la fabrication des charbons actifs.

#### II-4. Préparation des charbons actifs

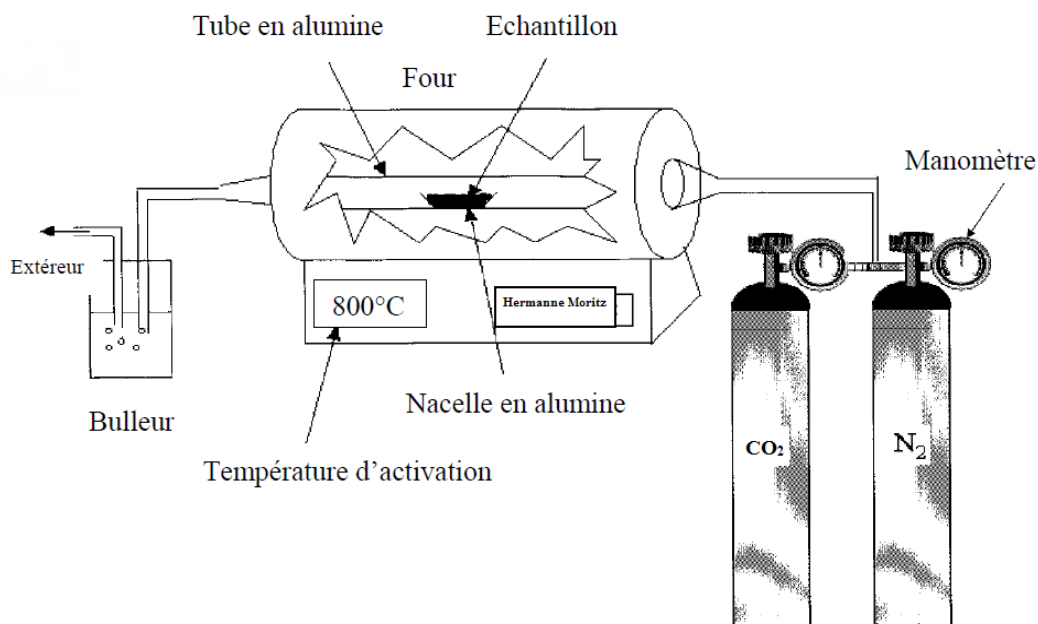
Après les avoir débarrassés de leur pulpe, les noyaux de dattes (Deglet-Nour), lavés, puis mis à l'étuve à 110°C pendant 12 heures. Après broyage, la fraction dont le diamètre est compris entre 0.5 et 1mm, et récupérée à l'aide de tamis AFNOR. Le broyat retenu est conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

### II-4.1. Mode d'imprégnation

Dans notre travail, nous avons choisi la technique dite " contact mécanique " ou " voie sèche " car elle présente un intérêt économique et pratique. L'adjuvant est ajouté à l'échantillon sous forme solide. Après homogénéisation du mélange, nous procédons à la carbonisation.

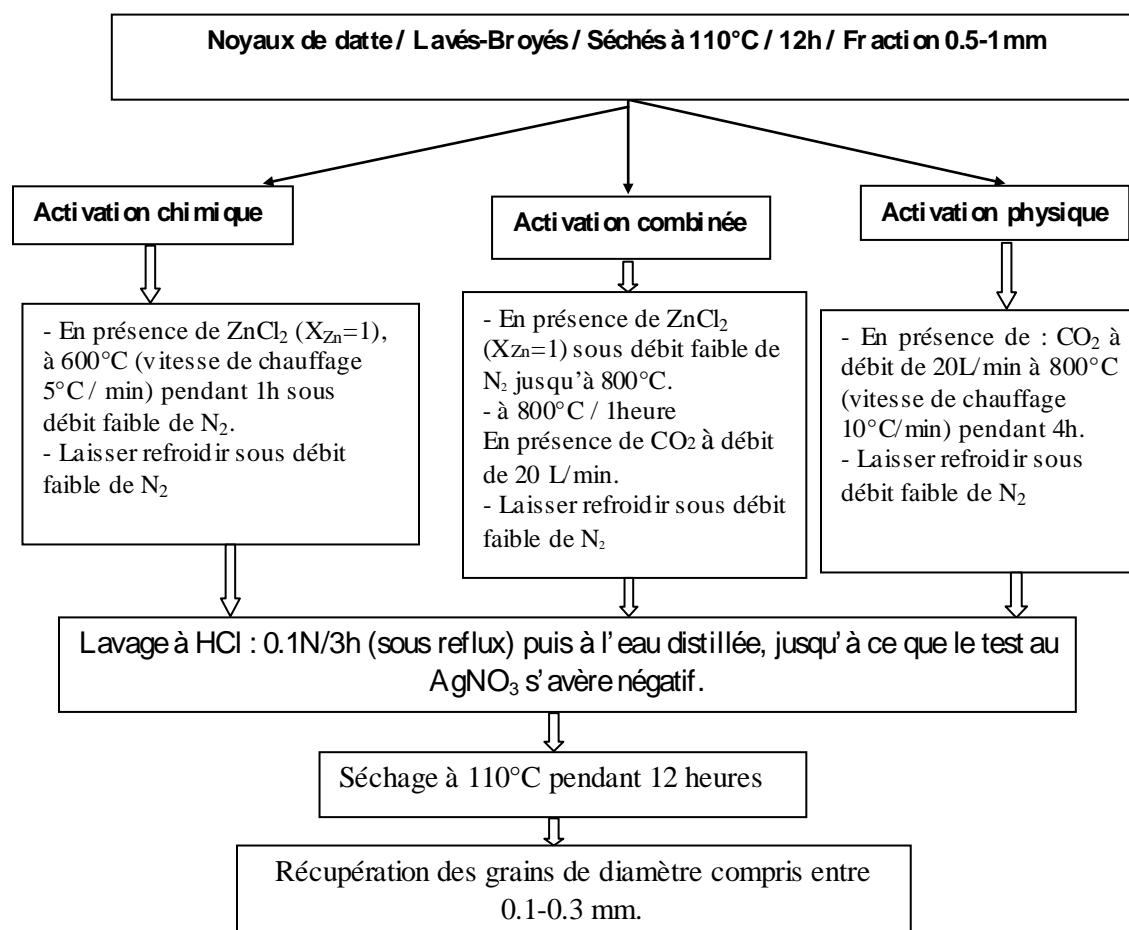
### II-4.2. Mode de carbonisation

La carbonisation des échantillons imprégnés est réalisée dans un four Hermann Moritz équipé d'un programmeur régulateur de température. Le montage est représenté sur la figure II.3.



**Figure II.3 :** Représentation schématique du montage utilisé pour la carbonisation et l'activation.

Dans le but de comparer les trois méthodes d'activation (chimique ; physique et combinée) et prévoir l'effet de ces méthodes sur les propriétés physiques des charbons actifs obtenus, ainsi que sur leurs capacités d'adsorption vis-à-vis du Bleu de Méthylène (BM), trois charbons actifs sont préparés suivant les étapes regroupées dans l'organigramme suivant (Figure II.4):



**Figure II.4** : Représentation schématique de la préparation des charbons actifs

(NB:  $X_{Zn}$  est le rapport d'imprégnation; avec:  $X_{Zn} = \text{masse du } ZnCl_2 / \text{masse des noyaux de datte}$ )

### II-5. Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène, colorant cationique, est une molécule organique appartenant à la famille des Xanthines [7]. Elle est choisie comme modèle représentatif des polluants organiques de taille moyenne. L'adsorption du bleu de méthylène est utilisée depuis longtemps en vue d'évaluer les performances du charbon actif avant son emploi dans une installation d'épuration des eaux. C'est une molécule qui est utilisée aussi pour tester les pouvoirs adsorbants des solides [8-9], et pour déterminer leur surface spécifique [10].

La formule développée du bleu de méthylène est représentée dans la figure ci dessous.



**Figure II.5** : Structure chimique du bleu de méthylène

Il faut noter que le pourcentage du BM éliminé par les charbons actifs préparés pour cette étude, est déterminé dans les conditions opératoires suivantes :

- la concentration initiale du BM = 200 mg/L
- le volume de la solution = 100 mL
- la quantité du charbon actif utilisé = 100 mg
- le temps totale de l'adsorption = 6 heures
- la température =  $25 \pm 2^\circ\text{C}$
- la vitesse d'agitation = 100 coups par minute ( $\text{cps.mn}^{-1}$ ) dans un bain thermostaté avec agitation, (modèle Memmert WB/0B7-45)

### II-6. Détermination du rendement de l'activation

Le rendement de l'activation des charbons actif est souvent calculé en utilisant la relation suivante :

$$\text{Rendement \%} = (m_c / m_0).100 \quad (\text{II.1})$$

$m_c$  : la masse finale du charbon actif obtenu ;  $m_0$  : masse initiale des noyaux de datte utilisé

### II-7. Détermination du pH de la surface d'un charbon actif

Le pH des charbons actifs a été déterminé par la méthode suivante : On place 2g de charbon sec préalablement bien lavé, dans un erlenmeyer contenant 50mL d'eau bidistillée. La suspension ainsi réalisée est agitée pendant 48 heures puis filtrée. Les valeurs du pH sont déterminées par pH- métrie.

### II-8. Méthodes de caractérisation utilisées

Plusieurs méthodes ont été utilisées pour les caractérisations physico-chimiques des noyaux de datte d'une part et des charbons actifs préparés d'autre part.

#### II-8.1. La thermogravimétrie (ATG)

L'analyse thermogravimétrique (ATG), est une technique d'analyse qui consiste à mesurer la variation de masse d'un échantillon en fonction de la température.

La thermobalance mesure le flux de chaleur absorbé ou dégagé ainsi que les pertes ou gains de masse associés à des transformations thermiques pour un échantillon soumis à un traitement thermique (chauffage ou refroidissement).

L'analyse thermique simultanée mesure à la fois les flux de chaleur et la masse de l'échantillon en fonction de la température et du temps dans une atmosphère contrôlée. Le

solide à analyser est placé dans le creuset « échantillon » alors qu'un creuset vide est placé sur le bras référence de la balance. On chauffe l'ensemble jusqu'à 850°C avec une montée en température de 5°C/min. Cette technique permet de détecter les transformations thermiques avec une précision comprise entre 5 et 10°C.

### II-8.2. Analyse de la texture poreuse

Dans la littérature, plusieurs adsorbats ont été proposés pour caractériser les matériaux poreux [11]. On trouve notamment l'azote, le dioxyde de carbone, l'hélium, l'argon, le méthane et les vapeurs de benzène. Ces adsorbants présentent souvent des caractéristiques physico-chimiques communes :

- Ils sont chimiquement inertes ;
- Ils ont une pression de saturation assez élevée, et donc, une grande plage de pression relative peut être utilisée ;
- Ils ont une géométrie pratiquement sphérique, ce qui permet d'éviter les erreurs commises lors de l'estimation du volume des pores.

Parmi ces gaz, l'azote, à 77 K, est fréquemment l'adsorbat le plus utilisé. L'avantage majeur de cet adsorbat est la couverture d'une plage de pressions relatives allant de  $10^{-6}$  à 1. L'inconvénient est de présenter des problèmes de diffusion dans les micropores dont le diamètre est inférieur 0,7 nm. Pour surmonter ce problème, d'autres adsorbats ont été préconisés, principalement, l'hélium à 4,2 K [12] et le dioxyde de carbone à 273 K [13].

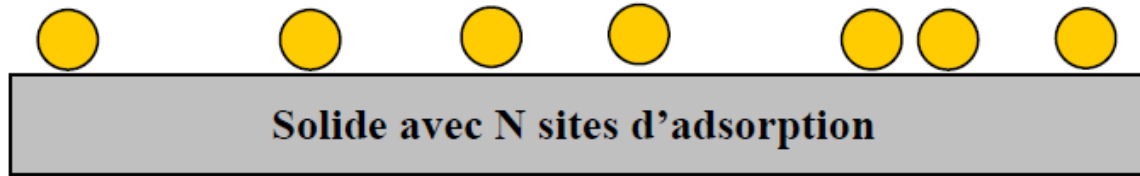
L'hélium à 4.2K a été utilisé en raison de sa géométrie simple (molécule sphérique monoatomique). Kuwabara et coll [14] ont montré que l'hélium estime correctement le volume des micropores. En revanche, la mesure des isothermes demande un appareillage sophistiqué et toutes les isothermes doivent être mesurées dans un intervalle de 8h, le temps de maintenir la température de l'échantillon à 4,2K. Ces conditions expérimentales plus ou moins complexes, rendent cette molécule moins compétitive que le dioxyde de carbone.

#### II-8.2.1. Surface spécifique

#### II- 8.2.2. Théories de Langmuir et de BET

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir [15] en 1918. Le modèle repose sur trois hypothèses:

- (a) l'adsorption est localisée et ne donne lieu à la formation que d'une monocouche;
- (b) tous les sites sont équivalents et la surface est uniforme ;
- (c) il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.



**Figure II.6 :** Modèle d'adsorption en monocouche

La variation de l'adsorption avec la pression résulte de la mise en place graduelle d'une monocouche (figure II.6). L'équilibre dynamique entre les molécules qui atteignent la surface (molécules adsorbées) et celles qui la quittent (molécules désorbées) permet d'évaluer l'adsorption. En effet, le changement du taux d'adsorption est proportionnel à la pression  $P$  et au nombre de sites vacants  $N(1-\theta)$ , où  $N$  est le nombre total de sites et  $\theta$  le taux de recouvrement :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_a P N (1 - \theta) \quad (\text{II.2})$$

D'un autre côté, la quantité désorbée est proportionnelle au nombre de molécules adsorbées  $N\theta$  :

$$\frac{d\theta}{dt} = k_d N \theta \quad (\text{II.3})$$

A l'équilibre dynamique, les quantités adsorbées et desorbées sont égales et la combinaison des équations (II.3) et (II.4) conduit à l'isotherme de Langmuir :

$$\theta = \frac{bP}{1 + bP} \quad (\text{II.4}) \quad \text{Avec} \quad b = \frac{k_a}{k_d}$$

En insérant  $\theta = Na/N_{am}$  dans l'équation (II.4), l'isotherme peut être écrite sous la forme

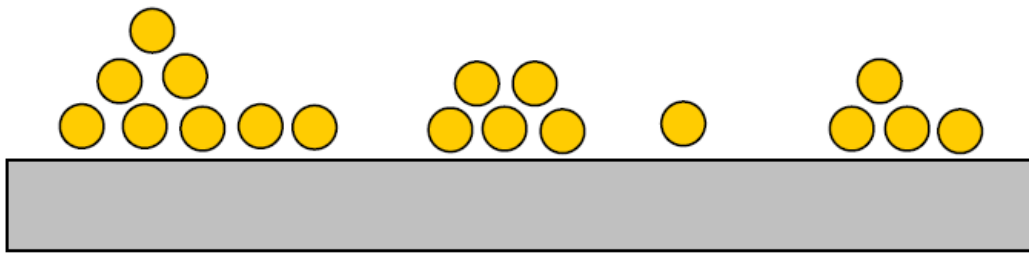
$$\frac{P}{N_a} = \frac{P}{N_{am}} + \frac{1}{bN_{am}} \quad (\text{II.5})$$

$N_a$  : représente la quantité de gaz adsorbée, à la pression ( $P$ ).

$N_{am}$  : quantité de gaz correspondante à la monocouche recouvrant tout le solide

La pente de  $P/N_a = f(P)$  donne  $N_{am}$ , ce qui permet de déterminer la surface spécifique à condition de connaître la surface occupée par une molécule d'adsorbat.

Pour généraliser la théorie de Langmuir, Brunauer, Emmet et Teller [16] ont développé un modèle appelé ultérieurement modèle de BET. Il tient compte de la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées : les interactions gaz-gaz et gaz-solide sont prises en considération et chaque molécule adsorbée dans une couche est un site d'adsorption pour une molécule de la couche suivante (figure II.7).



**Figure II.7** : Modèle d'adsorption en multicouches

Ce modèle est décrit par l'équation dite de BET :

$$\frac{P}{N_a(P_o - P)} = \frac{1}{N_{am} \cdot c} + \frac{c-1}{N_{am} \cdot c} \frac{P}{P_o} \quad (\text{II.6})$$

où  $P$  est la pression à l'équilibre,  $P_o$  la pression de saturation,  $N_a$  représente la quantité de gaz adsorbée,  $N_{am}$  la quantité de gaz correspondant à la monocouche recouvrant tout le solide et  $c$  la constante BET donnée par l'équation suivante,

$$c = \exp\left(\frac{E_1 - E_L}{RT}\right) \quad (\text{II.7})$$

$E_1$  est la chaleur d'adsorption de la première couche et  $E_L$  la chaleur de liquéfaction.

La constante  $c$  est un indicateur de l'affinité de la molécule adsorbée pour le solide.

L'équation (II.6) est en général valable dans le domaine  $0.05 \leq P/P_o \leq 0.3$  où l'on obtient une droite. La surface spécifique  $S_{\text{BET}} = N_{\text{am}} \times A_m \times N_{\text{AV}}$  et le paramètre  $c$  peuvent se déduire des isothermes d'adsorption en traçant  $P / (N_a (P_o - P)) = f(P/P_o)$  où  $N_{\text{AV}}$  représente le nombre d'Avogadro et  $A_m$  l'aire d'encombrement superficiel de la molécule de l'adsorbat.

### II- 8.2.3. Volume poreux des charbons actifs

Une autre caractéristique très importante des matériaux poreux, que nous avons signalée dans le chapitre I, est la texture poreuse qui est définie grâce à la géométrie des vides (interstices ou espaces entre les particules) et des pores qui sont présents à l'intérieur de ces composés. Un autre concept en relation avec la texture est la porosité qui est associée à l'espace occupé par les pores dans un matériau.

Le volume total des pores ( $V_t$ ) est souvent déterminé à partir de la quantité de gaz (ou de vapeur) adsorbé à une pression relative proche de l'unité en supposant que les pores soient remplis par condensation du gaz dans l'état liquide.

### II- 8.2.4. Détermination du volume microporeux et de la surface externe

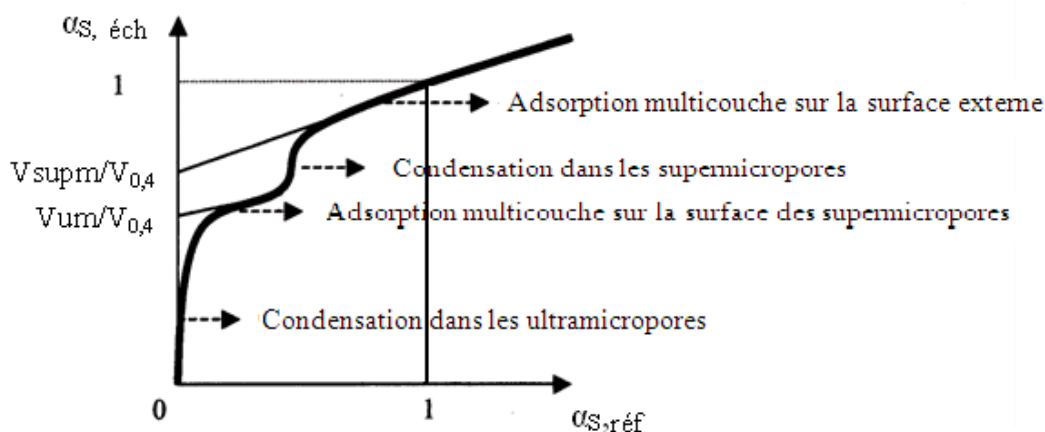
#### II- 8.2.4.1. Méthode comparative $\alpha_s$

Dans le cas d'une microporosité hétérogène, les déviations observées aux basses pressions relatives, mentionnées dans le paragraphe précédant, sont attribuées à un second processus de remplissage intervenant dans des pores plus larges (supermicropores). Dans ce cas, l'application de la méthode de Dubinin-Radushkevich à l'adsorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  ne permet pas une bonne estimation du volume total des micropores et de la surface externe (autres que celle des ultramicropores). De nombreux travaux ont permis d'établir que la méthode  $\alpha_s$  appliquée à l'adsorption d'azote conduit à l'évaluation du volume microporeux total [17-22]. L'évaluation de l'aire externe a été proposée par Lippens et de Boer [23] par la « méthode  $t$  » qui consiste à comparer les épaisseurs ( $t$ ) de la couche adsorbée sur un solide non poreux pris comme référence à la même pression relative. Pour déterminer la quantité

adsorbée, la « méthode t » fait intervenir le volume adsorbé pour former la monocouche ( $V_{am}$ ), obtenu par la méthode BET. Pour ne pas utiliser le résultat du modèle BET, Sing [24] propose de modifier la « méthode t » en ne faisant plus intervenir  $V_{am}$  mais la quantité adsorbée à  $P/P_0$  égale à 0,4 ( $V_{0,4}$ ). Le choix de cette valeur est dicté par le fait qu'à cette pression relative tous les micropores sont remplis. La quantité  $\alpha_s$  d'un échantillon est alors définie par la relation :  $\alpha_s = V_a / V_{0,4}$  ( $V_a$  étant le volume adsorbé à une pression relative  $P/P_0$ )

La courbe représentant la variable  $\alpha_s$  en fonction de  $P/P_0$  pour un échantillon non poreux pris comme référence est appelée « Courbe-  $\alpha_s$  » de référence. On peut déduire de l'ordonnée à l'origine de la partie linéaire de cette courbe l'aire de la surface externe de l'échantillon de référence.

Pour caractériser un échantillon par la méthode  $\alpha_s$ , il faut disposer d'une courbe  $\alpha_s$  de l'échantillon de référence. La courbe dite  $\alpha_s$ -plot est la représentation paramétrée par  $P/P_0$  de  $\alpha_s$  de l'échantillon ( $\alpha_s$ , éch) en fonction de  $\alpha_s$  du matériau de référence ( $\alpha_s$ , réf). Cette courbe est obtenue en pratique par l'interpolation des points de l'isotherme d'adsorption de référence aux pressions relatives de l'isotherme d'adsorption de l'échantillon que l'on cherche à caractériser. La figure II.8 représente l'allure générale d'une courbe  $\alpha_s$ -plot.



**Figure II.8 :** Représentation d'une courbe  $\alpha_s$

Les ruptures de pente de la courbe traduisent, tout comme les ruptures de pente des isothermes d'adsorption, des changements d'interaction entre l'adsorbé et l'adsorbant [25].

L'allure de la courbe permet ainsi d'avoir des informations sur le type de pores de l'échantillon. De manière générale dans le cas d'échantillon poreux, les portions linéaires

représentées sur la figure II.8 nous permettent de déduire les volumes des ultramicropores et des supermicropores, ainsi que les aires de la surface externe et des supermicropores.

Le début de la courbe correspond à l'adsorption de gaz à des pressions relatives de l'ordre de  $10^{-6}$  dans les pores les plus étroits : les ultramicropores. Pour des valeurs de  $\alpha_s$  inférieures à 0,5, on peut parfois observer une portion linéaire correspondant à une adsorption en multicouches sur les surfaces des supermicropores. L'intersection de cette portion linéaire avec l'axe des ordonnées permet d'obtenir le volume des ultramicropores ( $V_{um}$ ) [26]. S'il existe une portion linéaire pour des valeurs de  $\alpha_s$  supérieures à 0,5, alors cette portion traduit l'adsorption multicouche sur la surface externe. Le volume de micropores ( $V_{mic}$ ) est alors donné par l'intersection de la partie linéaire avec l'axe des ordonnées.

#### II-8.2.4.2. Technique expérimentale

La physisorption d'azote sur les charbons actifs est mesurée à l'aide d'un flow sorb de Micromeritics doté du logiciel ASAP 2010. Celui-ci permet d'accéder à la surface spécifique par la méthode de BET ( $P/P_0$  variant de 0,05 à 0,35), la méthode de Langmuir ( $P/P_0$  variant de 0,01 et 0,05), la méthode comparative  $\alpha_s$ , et le tracé des isothermes complètes d'adsorption-désorption.

Ces mesures d'adsorption nécessitent une surface bien dégazée et il faut en particulier retirer l'eau adsorbée pour que les surfaces soient accessibles aux molécules d'azote. Les échantillons (100 mg) sont soumis au préalable à une désorption à pression réduite ( $10^{-6}$  mmHg), à une température de dégazage de 150°C durant 12 heures.

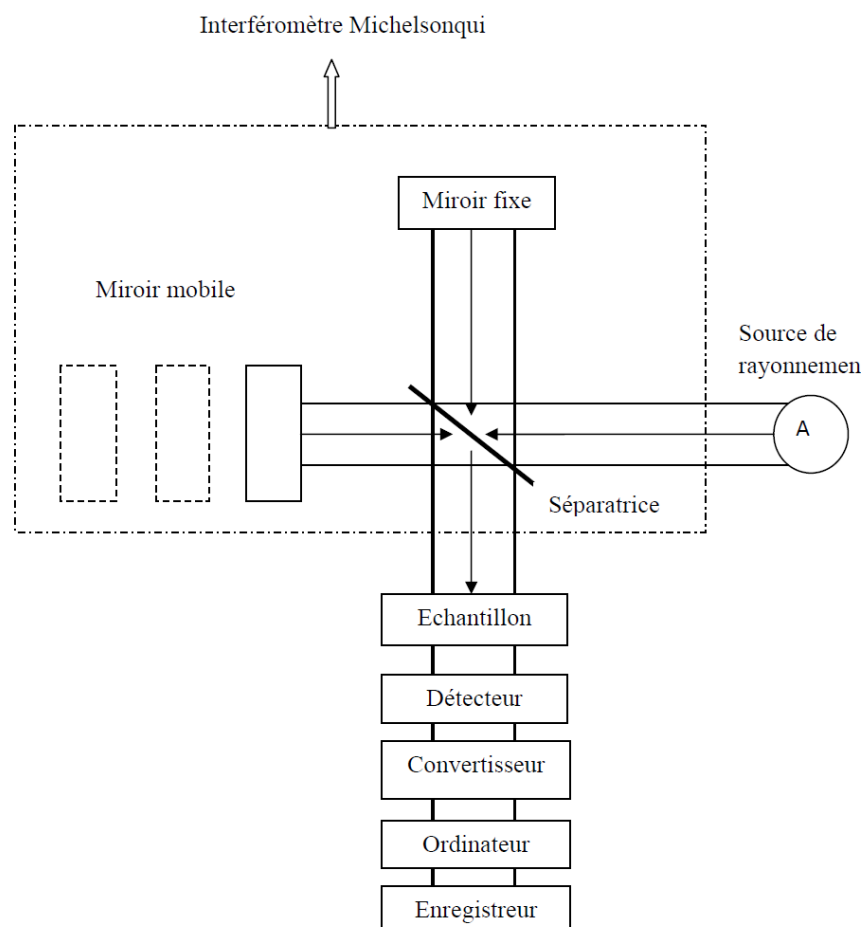
### II-9. Analyse par FTIR

#### II-9.1. Spectroscopie FTIR

La Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR : Fourier Transformed InfraRed spectroscopy) est basée sur l'absorption d'une radiation lumineuse dans le domaine 400-4000  $\text{cm}^{-1}$  par le matériau à analyser. Elle permet, via la détection des vibrations caractéristiques des liaisons chimiques, d'effectuer l'analyse des fonctions chimiques présentes dans le matériau.

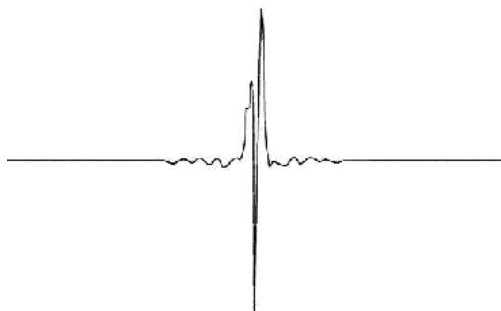
L'analyse s'effectue à l'aide d'un spectromètre à transformée de Fourier qui envoie sur l'échantillon un rayonnement infrarouge et mesure les longueurs d'onde absorbées par le matériau et les intensités de l'absorption. La figure II.9 décrit le schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier.

Le faisceau infrarouge provenant de la source A est dirigé vers l'interféromètre qui va moduler chaque longueur d'onde à une fréquence différente. Dans l'interféromètre le faisceau lumineux arrive sur la séparatrice. La moitié du faisceau est alors dirigée sur le miroir fixe, le reste passe à travers la séparatrice et est dirigé sur le miroir mobile. Quand les deux faisceaux se recombinent, des interférences destructives ou constructives apparaissent en fonction de la position du miroir mobile. Le faisceau modulé est alors réfléchi par les miroirs vers l'échantillon où des absorptions interviennent. Le faisceau arrive ensuite sur le détecteur pour être transformé en signal électrique.



**Figure II.9** : Schéma d'un spectromètre à transformée de Fourier

Le signal du détecteur apparaît comme un interférogramme (Figure II.10), c'est-à-dire une signature de l'intensité en fonction de la position du miroir. L'interférogramme est la somme de toutes les fréquences du faisceau. Cet interférogramme est ensuite converti en un spectre infrarouge par une opération mathématique appelée transformée de Fourier.



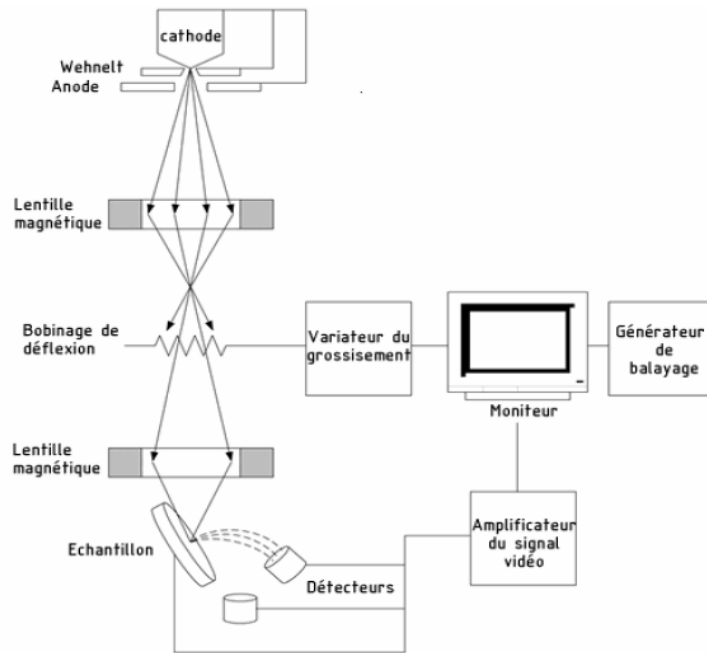
**Figure II.10 :** Interférogramme en sortie du détecteur

### II-9.2. Technique expérimentale

Les groupements fonctionnels de surface ont été analysés par la spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier. Les spectres infrarouges en phase solide, ont été enregistrés avec un spectromètre infrarouge de Perkin Elmer (Spectrum One). Le domaine des fréquences étudié est compris entre  $400$  et  $4000\text{ cm}^{-1}$  ; ce qui permet de caractériser les groupements fonctionnels de surface qui nous intéressent. Pour observer les vibrations du réseau, les échantillons ont été conditionnés sous forme de dispersion dans des pastilles de KBr.

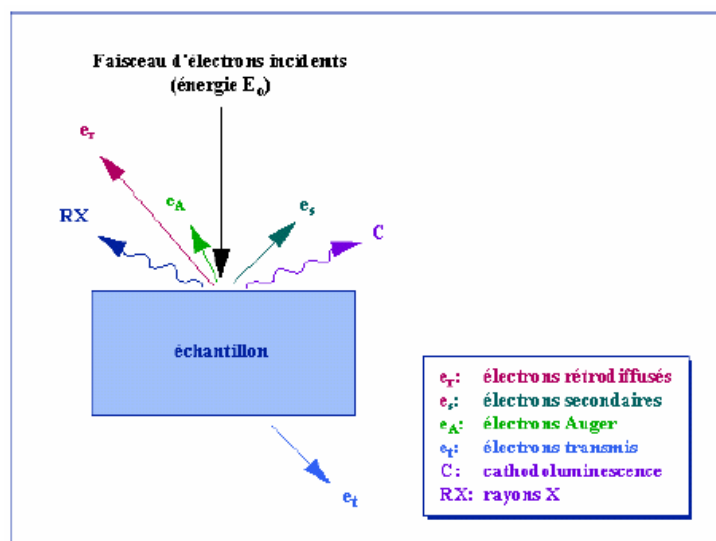
### II-10. Analyse MEB/EDX

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé (Figure II.11).



**Figure II.11 :** Représentation schématique d'un microscope électronique à balayage

Lorsque le faisceau d'électrons bombarde l'échantillon, une partie des électrons le traverse, le reste étant réémis sous forme d'électrons secondaires et rétrodiffusés ; ces derniers serviront à construire l'image de la surface grâce aux détecteurs. L'impact du faisceau avec l'échantillon entraîne aussi d'autres types d'émission comme l'émission de rayons X et l'émission d'électrons Auger. Ces émissions permettent une analyse élémentaire qualitative de l'échantillon. L'ensemble des interactions est représenté sur la figure II.12.



**Figure II.12 :** Représentation de l'interaction entre un faisceau d'électrons et la surface d'un échantillon en MEB

Couplée à la microscopie électronique à balayage, la spectrométrie à dispersion d'énergie (EDX) est une méthode qui permet de connaître la composition chimique du matériau utilisé. Cette analyse utilise les électrons rétrodiffusés, et s'effectue à partir de l'observation de l'échantillon. Cette méthode est beaucoup moins précise que l'analyse élémentaire mais reste très rapide.

La composition de chaque échantillon est mesurée 5 fois minimum en sélectionnant différents grains présents dans la poudre. L'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'aide d'un appareil type JEOL-JSM 840 SEM.

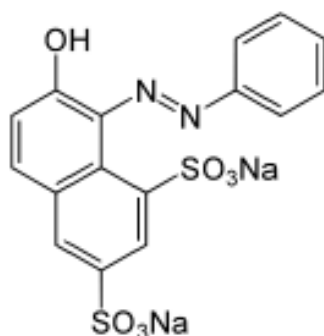
### II-11. Adsorption en milieux aqueux du colorant Orange G (OG) sur le charbon actif CAO

Après la caractérisation, le charbon actif préparé selon les conditions optimales (CAO) sera utilisé comme adsorbant en milieux aqueux d'un colorant azoïque (l'Orange G). Les caractéristiques physico-chimiques notamment la formule chimique de ce colorant sont regroupés dans le tableau II.3

**Tableau II.3 : Quelques caractéristiques de l'OG [27]**

synonymes	Acid Orange 10; Benzeneazo-1-(2-naphthalene-6,8-disulfonic acid) disodium salt; 7-Hydroxy-8-phenylazo-1,3-naphthalenedisulfonic acid; Orange G (C.I. 16230)
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2Na_2O_7S_2$
Masse molaire	452.36 g/mol
$\lambda_{max}$ (H <sub>2</sub> O)	477 - 485 nm
PH (1%, H <sub>2</sub> O, 20°C)	≈ 9
Dimensions (nm)	1.40 x 0.84 x 0.40

L'Orange G est un colorant faisant partie de la catégorie des azoïques, de structure chimique représentée sur la figure II.13



**Figure II.13 : Structure chimique de l'OG**

## II-12. Protocoles expérimentaux

### II-12.1. Méthodes de dosage (Spectroscopie UV-VISIBLE)

Le spectrophotomètre que nous avons utilisé est un appareil qui permet de mesurer directement les densités optiques. Les analyses sont effectuées à l'aide d'un spectrophotomètre (JASCO-530) piloté par un ordinateur. La longueur d'onde maximale est obtenue directement par balayage automatique entre 400 et 800 nm. Des cuves en quartz de 1 cm de trajet optique sont utilisées.

### II-12.2. Etalonnage de l'appareil

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage représentant l'absorbance (A), au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration (C) et qui obéit à la relation de BEER-LAMBEET.

$$A = \epsilon \cdot L \cdot C$$

**A** : l'absorbance.

$\epsilon$  : coefficient d'extinction.

**L** : longueur de la cuve en (cm).

Les quantités de colorant adsorbé (mg/g) sont déduites des absorbances de la solution initiale et de la solution finale surnageante.

### II-12.3. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé.

La quantité de colorant adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation (II.8):

$$q = (C_0 - C_e) \cdot V/m \quad (\text{II.8})$$

**q** : Quantité du colorant par unité de masse de charbon actif (en mg.g<sup>-1</sup>).

**C<sub>0</sub>** : Concentration initiale (mg.L<sup>-1</sup>).

**C<sub>e</sub>** : Concentrations résiduelles à l'équilibre (mg.L<sup>-1</sup>).

**V** : Volume de l'adsorbat (L).

**m** : Masse de l'adsorbant (g).

La quantité adsorbée du colorant en (%) est donnée par la relation suivante :

$$\text{Adsorption (\%)} = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{II.9})$$

$C_0$  : concentration initiale du colorant ;  $C_e$  : concentration du colorant à l'équilibre.

#### II-12.4. Cinétique d'adsorption

L'équilibre thermodynamique entre l'adsorbat en phase liquide et adsorbé par le solide dépend non seulement de la vitesse de diffusion des constituants du mélange à séparer, dans l'adsorbant et dans le fluide mais aussi de l'interaction adsorbant-adsorbat. L'étude de l'adsorption de l'OG sur le CAO nous permet d'examiner l'influence du temps de contact sur sa rétention. Cette étude a été menée de manière à déterminer les quantités fixées de l'adsorbat choisi (Orange G) depuis sa mise en contact jusqu'à 6 heures d'agitation de 100 coups par minute ( $\text{cps.mn}^{-1}$ ) dans un bain thermostaté, (modèle Memmert WB/0B7-45). La concentration en colorant, les masses de l'adsorbant et les flacons sont tous identiques. Les échantillons sont prélevés à intervalles de temps bien définis. Les essais d'adsorption ont été réalisés, à  $T=25 \pm 2^\circ\text{C}$ . Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe  $q = f$  (temps).

#### II-12.5. Isotherme d'adsorption expérimentale

Les différents essais d'adsorption ont été réalisés dans des erlenmeyer contenant 0.1g de charbon actif et 100 ml de solution d'adsorbat de concentration initiale connue. Ces flacons fermés sont placés dans un bain thermostaté avec agitation, (modèle Memmert WB/0B7-45 WBU 45) ; une agitation de  $100 \text{ cps.mn}^{-1}$  est maintenue pendant un temps de contact moyen de 6 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est supposé atteint. Par la suite, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par UV-VIS, aux longueurs d'ondes maximales appropriées. L'isotherme d'adsorption de l'OG sur le CAO est réalisée à température ambiante ( $25 \pm 2^\circ\text{C}$ ) et la durée d'agitation est la même pour tous les flacons. Pour l'ensemble des essais, les analyses sont doublées. L'isotherme d'adsorption du colorant considéré, est obtenue en traçant la courbe:  $q = f(C_e)$

### II-13. L'étude de l'oxydation de l'orange G en présence de l' $H_2O_2$ /CA

Dans cette section, nous avons étudié l'oxydation du colorant azoïque OG par le biais d'un procédé d'oxydation avancée (POA) : oxydation catalytique par  $H_2O_2$  en présence du charbon actif (CAO). Ce procédé, combine deux types de procédés de traitement des eaux (un procédé physique : adsorption sur charbon actif) et un procédé chimique (oxydation en présence des radicaux hydroxyles  $OH^*$ ) ; cette méthode permet de dégrader efficacement le colorant étudié.

La dégradation de l'OG en solution aqueuse par  $H_2O_2$  en présence du charbon actif CAO a été réalisée à température ambiante dans un bucher de 1L recouvert par un film d'aluminium pour éviter toute réaction impliquant la lumière solaire.

Les solutions sont homogénéisées par un barreau magnétique tournant à une vitesse de 200 tr  $min^{-1}$ . Les échantillons ont été prélevés manuellement à l'aide de seringues munies d'un filtre seringue WHATMAN (0.45  $\mu m$ ), à des intervalles de temps réguliers. Par la suite, les filtrats sont analysés dans les mêmes conditions par UV-VIS, à la longueur d'onde maximale appropriée.

Le pH initial de la solution du colorant traité est ajusté par ajout de petits volumes d'acide sulfurique ou d'hydroxyde de sodium.

Le choix des autres conditions opératoires sera discuté dans le chapitre III

### II-14. L'étude de la régénération du CAO saturés par L'OG

Lorsqu'il est utilisé en tant qu'adsorbant, le charbon actif se sature progressivement. Afin de valoriser au mieux ce matériau et ne pas en faire un déchet ultime, il apparaît donc important de pouvoir le régénérer de façon à ce qu'il puisse retrouver ses propriétés d'adsorbant.

Plusieurs travaux font référence à l'oxydation (catalytique) utilisant le réactif de Fenton comme technique de régénération des charbons actifs saturés par des polluants organiques [28-31]

Pour notre étude, nous avons utilisé cette technique pour la régénération de charbon actif CAO saturé par l'OG. Le choix des conditions opératoires a été fait en se basant sur les résultats de la référence [32].

L'efficacité de l'étape régénération du CA pourra donc être vérifiée en comparant les quantités de l'OG adsorbées à celle que le charbon actif réadsorbe après régénération.

La régénération du charbon actif CAO saturé par l'OG a été réalisée en solution (en batch) ; le mélange réactionnel (charbon actif ; eau oxygénée ; sulfate de fer ; eau bidistillée) est homogénéisé par un barreau magnétique tournant à une vitesse de  $200 \text{ tr min}^{-1}$ . Le sulfate de fer ( $\text{Fe}^{\text{II}}\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ ) servant de catalyseur à la réaction de Fenton est ajouté au milieu réactionnel. Le milieu est acidifié avec une solution d'acide sulfurique (1M) pour éviter la précipitation des ions ferriques sous formes d'hydroxydes. Après une durée du traitement de 90 min, le charbon actif régénéré, est filtré et rincé à l'eau distillée puis séché à l'étuve à  $110^\circ\text{C}$ .

Après quatre cycles d'adsorption/ régénération, le charbon actif ainsi régénéré est récupéré lavé et séché puis analysé par la méthode d'adsorption d'azote à 77 K, et par Spectroscopie Infrarouge à Transformé de Fourier (FTIR).

## II-15. Etude paramétrique par la méthode des plans d'expériences

La préparation de charbon actif par la méthode combinée ( $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ ) ainsi que les essais d'adsorption, ont été étudiés selon la méthode des plans des expériences. Cette méthode permet non seulement de diversifier et d'enrichir nos méthodes de travail dans le domaine d'expérimentation, mais aussi, de réduire le nombre d'essais expérimentaux, d'évaluer les effets des paramètres considérés et enfin de modéliser et d'optimiser le phénomène étudié.

Avant d'appliquer cette technique à l'étude des paramètres de la préparation de charbon actif, puis à l'étude de l'adsorption d'un colorant azoïque sur le charbon actif optimisé, nous présenterons brièvement quelques notions sur la méthode des plans d'expériences.

### II-15.1. Généralités sur la méthode des plans des expériences

La méthode des plans d'expériences, outil indispensable à toute étude faisant intervenir plusieurs paramètres, consiste à élaborer un programme fixant le nombre et les conditions des essais à réaliser.

Il a été constaté que la méthode des plans d'expériences est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais.

Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision [33]

### II-15.2. Plans d'expériences

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant  $N$  de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la

fois minimale mais aussi homogène, les  $p$  inconnues du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude.

La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

- Les études de criblage ou screening,
- Les études de surface de réponse (MSR).

**La technique du screening** permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche *pourquoi* la réponse varie (en fonction de quels facteurs ?). En plus des facteurs influents, il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse.

Dans une application de **la méthodologie de surface de réponse (MSR)**, les variations de la réponse sont calculées en fonction des facteurs et interactions précédemment jugés influents. Cette étude est davantage quantitative, le but étant de déterminer *comment* la réponse varie. Une dépendance fondamentale existe entre l'objectif recherché (screening ou MSR) et la définition du plan d'expériences.

### II-15.3. Intérêts des plans d'expériences

Les plans d'expériences sont utilisés dans les études industrielles en recherche-développement. Ils interviennent dans de nombreux domaines industriels.

On peut notamment citer :

- Industries chimiques, pétrochimiques et pharmaceutiques
- Industries mécaniques et automobiles
- Industries métallurgiques

Leur utilisation vise les buts suivants :

- Détermination des facteurs clés dans la conception d'un nouveau produit ou d'un nouveau procédé,
- Optimisation des réglages d'un procédé de fabrication ou d'un appareil de mesure,
- Prédiction par modélisation du comportement d'un procédé,

Les plans d'expériences s'inscrivent dans une démarche générale d'amélioration de la qualité.

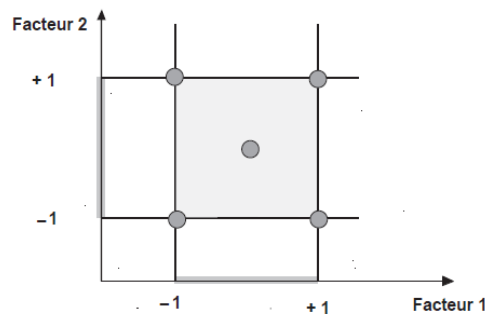
Le succès de la démarche originale des plans d'expériences réside dans la possibilité d'interprétation de résultats expérimentaux avec un effort minimal sur le plan expérimental :

la minimisation du nombre nécessaire d'expériences permet un gain en temps et en coût financier.

Il faut, néanmoins, comprendre que les plans d'expériences ne sont pas un outil destiné a priori à la recherche fondamentale car ils ne permettront jamais une explication du phénomène physico-chimique étudié.

#### II-15.4. Méthodologie des plans sans contrainte

Le choix du nombre et de l'emplacement des points d'expériences est le problème fondamental des plans d'expériences. On cherche à réaliser le minimum d'expériences tout en réduisant l'influence de l'erreur expérimentale sur les modélisations mathématiques qui serviront à prendre des décisions. On atteint ce but en considérant les propriétés mathématiques et statistiques qui relient la réponse aux facteurs. Lorsqu'il n'y a pas de contraintes sur le domaine d'étude, il existe des plans classiques qui possèdent d'excellentes qualités statistiques et qui permettent de modéliser les réponses dans les meilleures conditions (Figure II.14).



**Figure II.14 :** Exemple de disposition des points expérimentaux dans un domaine sans contraintes.

#### II-15.5. Expérimentation

C'est la partie technique de l'étude. Il faut que les essais soient menés avec beaucoup de soin et il faut être sûr de la qualité des résultats.

#### II-15.6. Modélisation mathématique *a priori*, de la réponse

En l'absence de toute information sur la fonction qui lie la réponse aux facteurs, on se donne *a priori* une loi d'évolution dont la formulation la plus générale est la suivante :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{II.10})$$

Cette fonction est trop générale et il est d'usage d'en prendre un développement limité de Taylor-Mac Laurin, c'est-à-dire une approximation. Si les dérivées peuvent être considérées comme des constantes, le développement précédent prend la forme d'un polynôme de degré plus ou moins élevé :

$$y = a_0 + \sum a_i x_i + \sum a_{ij} x_i x_j + \sum a_{ii} x_i^2 + \dots \quad (\text{II.11})$$

où :

- $y$  est la grandeur à laquelle s'intéresse l'expérimentateur ; c'est la réponse ou la grandeur d'intérêt,
- $x_i$  représente un niveau du facteur  $i$ ,
- $x_j$  représente un niveau du facteur  $j$ ,
- $a_0, a_i, a_{ij}, a_{ii}$  sont les coefficients du polynôme.

Ce modèle est appelé le modèle *a priori* ou le modèle *postulé*.

Les modèles établis sont des modèles de prévision valables dans le domaine d'étude, domaine que l'on doit toujours préciser. Ce ne sont pas des modèles théoriques basés sur des lois physico chimiques ou mécaniques. Dans quelques rares cas, il est possible d'utiliser des lois physiques théoriques connues.

### II- 15.6.1. Modélisation expérimentale

Deux compléments doivent être apportés au modèle purement mathématique précédemment décrit.

Le premier complément est le manque d'ajustement. Cette expression traduit le fait que le modèle choisi par l'expérimentateur avant les expériences est probablement un peu différent du modèle réel qui régit le phénomène étudié. Il y a un écart entre ces deux modèles. Cet écart est le *manque d'ajustement* (*lack of fit* en anglais), et on le note par la lettre  $\Delta$ .

Le second complément est la prise en compte de la nature aléatoire de la réponse.

En effet, dans le cas général, si l'on mesure plusieurs fois une réponse en un même point expérimental, on n'obtiendra pas exactement le même résultat. Il y a une dispersion des résultats. Les dispersions ainsi constatées sont appelées *erreurs aléatoires* ou *erreurs expérimentales* (*pure error* en anglais) et on les note par la lettre  $\epsilon$ .

La relation générale (II.10) doit être modifiée ainsi :

$$y = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + \Delta + \epsilon \quad (\text{II.12})$$

### II-15.6.2. Système d'équations

Chaque point expérimental apporte une valeur de la réponse. Or cette réponse est modélisée par un polynôme dont les coefficients sont les inconnues qu'il faut déterminer. À la fin du plan d'expériences, on a un système de  $n$  équations (s'il y a  $n$  essais) à  $p$  inconnues (s'il y a  $p$  coefficients dans le modèle choisi *a priori*). Ce système s'écrit d'une manière simple en notation matricielle :

$$\mathbf{y} = \mathbf{X} \mathbf{a} + \mathbf{e} \quad (\text{II.13})$$

où :

- $\mathbf{y}$  est le *vecteur des réponses*,
- $\mathbf{X}$  est la *matrice de calcul des coefficients* ou *matrice du modèle* qui dépend des points expérimentaux choisis pour exécuter le plan et du modèle postulé,
- $\mathbf{a}$  est le *vecteur des coefficients*,
- $\mathbf{e}$  est le *vecteur des écarts*.

Ce système ne peut pas, en général, être résolu simplement car le nombre d'équations est inférieur au nombre d'inconnues. En effet, il y a  $n$  équations et  $p + n$  inconnues. Cette résolution ne peut être menée à bien que si l'on utilise une méthode de régression. La plupart du temps cette méthode est basée sur le critère d'optimisation des moindres carrés. On obtient ainsi les estimations des coefficients que l'on note  $\hat{\mathbf{a}}$

Le résultat de ce calcul est :

$$\hat{\mathbf{a}} = (\mathbf{X}' \mathbf{X})^{-1} \mathbf{X}' \mathbf{y} \quad (\text{II.14})$$

Formule dans laquelle la matrice  $\mathbf{X}'$  est la matrice transposée de  $\mathbf{X}$ . Il existe de nombreux logiciels qui exécutent ce calcul et qui donnent directement les valeurs des coefficients.

Deux matrices interviennent constamment dans la théorie des plans d'expériences :

- la matrice d'information  $\mathbf{X}'\mathbf{X}$ ,
- la matrice de dispersion  $(\mathbf{X}'\mathbf{X})^{-1}$

Les logiciels de plans d'expériences vont maintenant prendre de l'importance car ce sont eux qui vont nous aider à réaliser toutes les transformations qui nous sont nécessaires et toutes les illustrations qui nous aideront à bien comprendre les résultats.

## II-15.7. Analyse statistique du modèle

L'analyse statistique du modèle est l'étape principale de l'analyse des résultats. Elle se base dans certains cas sur les données de l'analyse mathématique. Son objectif est d'identifier les facteurs statistiquement influents sur la (les) réponse(s) observée(s).

Pour bien interpréter les résultats obtenus, il faut comprendre la signification des informations fournies, en particulier l'écart-type, le  $t$  de Student et la  $p$ -value. Cela nous oblige à faire un long détour pour introduire les principales notions de statistiques utiles aux plans d'expériences.

Ces outils statistiques permettent d'obtenir une bonne méthode d'évaluation de l'influence des facteurs. Enfin nous verrons comment l'analyse de la variance donne accès à des grandeurs statistiques utiles pour bien évaluer les modèles mathématiques utilisés.

### II-15.7.1. Facteurs et interactions influents

L'influence des facteurs et de leurs interactions est évaluée par l'intermédiaire des coefficients du modèle postulé. Il nous faut donc trouver une valeur étalon pour juger de l'importance d'un coefficient. Cet étalon sera l'écart-type du coefficient.

On comparera la valeur du coefficient à la valeur de son écart-type.

1. Si le coefficient est nettement plus grand que son écart-type, on estimera que le coefficient est influent :

$$a_1 \gg \sigma_{a_1}$$

2. Si le coefficient est nettement plus petit que son écart-type, on estimera que l'on peut éliminer ce coefficient :

$$a_1 \ll \sigma_{a_1}$$

3. Si le coefficient est du même ordre de grandeur que son écart-type, il faudra faire appel à ses connaissances du phénomène et aux enjeux de l'étude pour prendre une décision :

$$a_1 \cong \sigma_{a_1}$$

Pour évaluer l'importance d'un coefficient, la théorie des statistiques compare ce coefficient à son écart-type en faisant le rapport  $a_1/\sigma_{a_1}$ . Ce rapport est appelé le  $t$  de Student. À partir du  $t$  de Student, on peut évaluer la probabilité que le coefficient soit nul ou, autrement dit, sans importance ou peu significatif. Cette probabilité est la  $p$ -value. Si la  $p$ -value est proche de 0

(probabilité nulle), le coefficient est influent car il n'est pas nul. Si la  $p$ -value est proche de 1, le coefficient est proche de 0 et donc négligeable. Si la  $p$ -value possède une valeur intermédiaire, le coefficient est peut-être légèrement significatif ou non significatif.

Savoir si un coefficient est négligeable ou non impose d'avoir une évaluation de l'écart-type de la population de ce coefficient. Nous savons que les coefficients dépendent des réponses, du modèle postulé et de la méthode de calcul. De même, la variance des coefficients dépend des réponses, du modèle postulé et de la méthode de calcul. Les statisticiens ont établi les formules donnant la variance des coefficients

$V(a_i) = \sigma_{ai}^2$  en fonction de la variance des écarts  $V(e)$ , somme de la variance de l'erreur expérimentale et de la variance de l'erreur commise sur le modèle postulé

$$V(a_i) = K V(e) \quad (\text{II.15})$$

Où la constante  $K$  dépend du modèle postulé et de la matrice d'expériences. Dans le cas le plus général  $K$  est très long à calculer et seuls les logiciels spécialisés possèdent les algorithmes pour faire ce calcul. Dans le cas des plans factoriels dont les niveaux  $-1$  et  $+1$  sont parfaitement respectés et lorsque le modèle postulé est un polynôme, c'est-à-dire dans les cas que nous avons rencontrés, la relation se simplifie et devient :

$$V(a_i) = \frac{1}{n} V(e) \quad (\text{II.16})$$

La variance des coefficients est donc directement liée à la variance de l'écart.

Rappelons que l'écart peut être divisé en deux parties : le *manque d'ajustement* (*lack of fit* en anglais) et l'*erreur expérimentale* (*pure error* en anglais) :

$$e = + \Delta + \varepsilon \quad (\text{II.17})$$

Et que l'on a :

$$V(e) = V(\Delta) + V(\varepsilon) \quad (\text{II.18})$$

Pour obtenir la grandeur étalon que nous recherchons, il faut posséder une valeur de la variance de l'écart. On obtient cette valeur grâce à l'analyse de la variance.

## II-15.7.2. Analyse de la variance

### II-15.7.2.1. Principes de l'analyse de la variance

L'analyse de la variance consiste à rechercher les sources de variation des réponses. On suppose que les réponses ont été calculées avec le modèle postulé,  $y_i = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) + e_i$ , en utilisant la méthode des moindres carrés c'est-à-dire en minimisant la somme des carrés des écarts. Dans ce cas, les réponses calculées s'écrivent  $\hat{y}_i$  et les écarts  $e$  prennent des valeurs particulières  $r_i$  qui s'appellent les *résidus*. Les résidus sont donc des valeurs particulières des écarts. On a :

$$\hat{y}_i = f(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) \quad (\text{II.19})$$

Avec ces nouvelles notations, la relation donnant la réponse peut s'écrire :

$$y_i = \hat{y}_i + r_i \quad (\text{II.20})$$

L'analyse classique de la variance fait intervenir non pas les réponses mais la différence entre les réponses et leur moyenne,  $(y_i - \bar{y})$  ou  $(\hat{y}_i - \bar{y})$ . Cette différence est désignée soit par *écarts à la moyenne*, soit par *réponse corrigée de la moyenne*. Dans le cas des réponses calculées, on parle aussi de *modèle corrigé de la moyenne*.

Dans le cadre de la méthode des moindres carrés, la moyenne des réponses mesurées est égale à la moyenne des réponses calculées avec le modèle postulé. On a donc,  $\bar{y}$  étant la moyenne des réponses :

$$y_i - \bar{y} = \hat{y}_i - \bar{y} + r_i \quad (\text{II.21})$$

Lorsqu'on élève les deux membres de cette relation au carré, on obtient :

$$\sum (y_i - \bar{y})^2 = \sum (\hat{y}_i - \bar{y})^2 + \sum r_i^2 \quad (\text{II.22})$$

C'est la relation de base de l'analyse de la variance. Le membre de gauche est la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses mesurées. Cette somme se décompose en deux éléments : la somme des carrés des écarts à la moyenne des réponses calculées avec le modèle et la somme des carrés des résidus.

La somme des carrés des résidus est la plus faible valeur de la somme des carrés des écarts. On a donc :

$$\sum r_i^2 = \text{Minimum de } \sum e_i^2 = \text{Minimum de } \sum (\Delta + \sigma)_i^2 \quad (\text{II.23})$$

Si l'on divise la somme des carrés des résidus par le nombre de degrés de liberté des résidus, on obtient la variance des *résidus*. La variance des résidus  $V(r_i)$  est donc la plus petite variance des écarts  $V(e)$ . On peut écrire :

$$V(r_i) = \text{Minimum de } V(e) = \frac{1}{n-p} \sum_{i=1}^{i=n} r_i^2 \quad (\text{II.24})$$

C'est cette valeur minimale de la variance des écarts qui est généralement adoptée comme étalon de comparaison pour évaluer l'importance d'un coefficient. La variance des coefficients est alors calculée :

– Soit par la formule générale utilisée par les ordinateurs :

$$V(a_i) = K V(e) = V(r_i) \quad (\text{II.25})$$

– Soit par la formule simplifiée lorsqu'il s'agit de plans factoriels et d'un modèle postulé polynomial :

$$V(a_i) = \frac{1}{n} V(e) = \frac{1}{n} V(r_i) \quad (\text{II.26})$$

En résumé, la variance des résidus de l'analyse de la variance sert à calculer la variance des coefficients. C'est la variance des coefficients qui sert d'étalon pour tester si un coefficient est significatif ou non.

### II-15.7.2.2. Remarque

Les  $n$  réponses mesurées sont toutes indépendantes, c'est-à-dire qu'il n'existe pas de relation mathématique entre elles. Elles possèdent donc  $n$  degrés de liberté. On a utilisé un degré de liberté pour calculer la moyenne. La variance des écarts à la moyenne des réponses mesurées,  $y_i - \bar{y}$  possède  $n - 1$  degrés de liberté.

Le calcul des  $p$  coefficients a pris  $p - 1$  degrés de liberté seulement car la moyenne avait déjà été calculée. La variance des écarts à la moyenne des réponses calculées,  $\hat{y} - \bar{y}$ , possède donc  $p - 1$  degrés de liberté. Il reste donc  $n - 1 - (p - 1) = n - p$  degrés de liberté pour le calcul de la variance des résidus.

Quelles que soient les dénominations utilisées pour ces grandeurs, elles impliquent de longs calculs qui, Heureusement, traités par les ordinateurs qui réalisent tous ces calculs et fournissent directement les résultats de l'analyse de la variance sous la forme d'un tableau. Le seul élément choisi par l'expérimentateur est le modèle *a priori* qui sert à obtenir les réponses calculées. Les résultats de l'analyse de la variance seront dépendants du choix du modèle.

### II-15.7.2.3. Présentation de l'analyse de la variance

Les logiciels, et même les tableurs, ont des programmes qui construisent les tableaux d'analyse de la variance. Les plus simples de ces tableaux comportent 5 colonnes (source de variation, somme des carrés, degrés de liberté, carré moyen et statistique de Fisher) et 4 lignes (titres, modèle corrigé de la moyenne, résidus et réponses mesurées corrigées de la moyenne) semblables au tableau III.11 du (chapitre III) La première colonne indique les sources de variation. On y trouve le modèle, les résidus et les réponses mesurées. La deuxième colonne donne les sommes des carrés des écarts à la moyenne. On remarque que la somme des carrés des réponses mesurées (corrigées de la moyenne) est égale à la somme des deux autres sommes de carrés. La troisième colonne indique les degrés de liberté (ddl) de chaque somme de carrés. On remarque également que la somme des ddl du modèle et des résidus est égale aux ddl des réponses mesurées. Les *carrés moyens* de la quatrième colonne sont les sommes des carrés divisées par les ddl. On notera que la racine carrée du carré moyen des résidus sert à calculer l'étalon permettant de tester les coefficients. C'est donc une statistique très importante. Enfin, la cinquième colonne indique le *F de Fisher* qui est le rapport du carré moyen du modèle à celui des résidus. Ce rapport permet de calculer la probabilité que ces deux carrés ne soient pas égaux. En d'autres termes, si le F de Fisher est élevé (faible probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont bien dues aux variations des facteurs. Si le F de Fisher est proche de 1 (forte probabilité que le modèle soit celui de la moyenne), les variations des réponses mesurées sont comparables à celles des résidus.

### II-15.7.2.4. Coefficient de détermination $R^2$

L'analyse de la variance permet de calculer une statistique très utile :  $R^2$ . Cette statistique est le rapport de la somme des carrés des réponses calculées (corrigées de la moyenne) à la somme des carrés des réponses mesurées (corrigées de la moyenne) :

$$R^2 = \frac{\text{Somme des carrés des réponses calculées corrigées de la moyenne}}{\text{Somme des carrés des réponses mesurées corrigées de la moyenne}} \quad (\text{II.27})$$

Si le modèle permet de retrouver exactement la valeur des réponses mesurées, la somme des carrés des réponses calculées est égale à la somme des carrés des réponses mesurées ; dans ce cas,  $R^2$  est égal à 1.

Si le modèle fournit des réponses calculées égales à la moyenne, la somme des carrés des réponses calculées est égale à 0.  $R^2$  est égal à 0. On dit que le modèle n'a pas de puissance d'explication.

$R^2$  est donc une mesure de la qualité du modèle. S'il est égal à 1, le modèle permet de retrouver la valeur des réponses mesurées. S'il est égal à 0, le modèle n'en dit pas plus que la moyenne des réponses. Dans la pratique, il est difficile d'indiquer la valeur d'un bon  $R^2$  car les valeurs varient beaucoup d'un domaine à l'autre.

Par exemple, un  $R^2$  de 0,8 peut être considéré comme mauvais par un ingénieur et un  $R^2$  de 0,3 peut être vu comme bon par un psychologue.

$R^2$  joue véritablement son rôle d'indicateur de la qualité du modèle à condition que les résidus ne soient pas nuls. Si les résidus sont nuls,  $R^2$  est égal à 1 quelle que soit la qualité du modèle. On observe un tel cas lorsqu'il n'y a pas de degrés de liberté.  $R^2$  est donc un bon indicateur de la qualité du modèle s'il y a plus de points expérimentaux différents que de coefficients dans le modèle postulé [33]

## Références bibliographiques

- [1] A. Botes and A. Zaid, « Date production support Programme » [www.fao.org/DOCREP/006/Y4360E/y4360207](http://www.fao.org/DOCREP/006/Y4360E/y4360207)
- [2] J. Guo, A.C. Lua « Preparation of activated carbons from oil-palm-stone chars by microwave-induced carbon dioxide activation » *Carbon* 38 (2000) 1985–1993.
- [3] I. Dammak, F. Ben Abdellah, S. Boudaya, L. Beskes, A. El Gaid, H. Turki, H. Attia B.Hentati « Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ » *Bio Factors* 29 (2007) 137-145.
- [4] A. Darleen, R. Demason, M. Sexton, J. S. Gorman, G. Reid « Structure and Biochemistry of Endosperm Breakdown in Date Palm ( *Phoenix dactylifera* L) Seeds » *Protoplasma*, 126 (1985) 159-167.
- [5] P. Munier, P.M. Munier, A. Vilardebo « Le palmier-dattier » *Edition Maisonneuve et Larouse*, (1973) 221.
- [6] S. Megatli, B. Aïdja, *Projet de fin d'études d'Ingéniorat, Université de Blida* (1991)
- [7] S.B.Wang, Z.H. Zhu, A. Coomes, F. Haghseresht, G.Q. Lu « The physical and surface chemical characteristics of activated carbons and the adsorption of methylene blue from wastewater » *J. Coll. Inter. Sci.* 284 (2) (2005) 440–446.
- [8] S. S. Barton « The adsorption of methylene Blue by active carbon » *Carbon* 25 (1987) 243-350.
- [9] S. Aerdizzone, G. Gabrielli, P. Lazzari « Adsorption of methylene blue at solid/liquid and water/air interfaces » *Colloid Surface* 76 (1993) 149-157.
- [10] C. Kaewprasit, E. Hequet, N. Abidi, J.P. Gourolot, « Quality measurements. Application of methylene blue adsorption to cotton fiber specific surface area measurements. Part I. Methodology » *J. Cotton. Sci.* 2 (1998) 164-173.
- [11] S. J. Gregg, K. S. Sing « Adsorption, surface area and porosity » *Academic Press, London*, (1982).
- [12] N. Setoyama, M. Ruike, T. Kasu, T. Suzuki, K. Kaneko; *Langmuir*, 9 (1993) 2612.
- [13] J. Garrido, A. Linares-Solano; J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez-Reinoso, R. Torregrosa; *Langmuir*, 3 (1987) 76.
- [14] H. Kuwabara, T. Suzuki, K. Kaneko; *J. Chem. Soc. Faraday Trans*, 87 (1991) 1915.
- [15] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc* 40 (1918) 1361.
- [16] S. Brunnauer, P. H. Emmet, E. Teller; *J. Am. Chem. Soc* 60 (1938) 309.
- [17] D. Hugi-Cleary, F. Stoeckli; *Carbon* 38 (2000) 1309.

- [18] F. Stoeckli « *Adsorption Science and Technology* » 10 (1993)
- [19] F. Stoeckli, *Carbon* 36 (1998) 363-368.
- [20] F. Stoeckli, A. Lavanchy, D. Hugi-Cleary « *Fundamentals of adsorption* » 6 (1998) 24-28.
- [21] H. Marsh, B. Rand, *J. Coll. Inter. Sci.* 33 (1970) 101.
- [22] J. Garrido, A. Linares-Solano, J. M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, F. Rodriguez, R. Torregrosa; *J. Chem. Soc. Faraday I*, 83 (1987) 1081.
- [23] B. C. Lippens, J. H. De Boer; *J. Catal.* 4 (1965) 319.
- [24] K. Sing « Empirical method for analysis of adsorption isotherms » *Chemistry and Industry* (1968) 1520.
- [25] N. Setoyama, T. Suzuki, K. Kaneko; *Carbon* 36 (10) (1998) 1459-1467.
- [26] G. G. Stavropoulos, A. A. Zabaniotou, *Micropor. Mesopor. Mat.* 82 (1-2) (2005) 79-85.
- [27] Xin, J.-H; Cloning of a member of the *Ets*-oncogene family. *Genes & Dev.* 6 (1992) 481-496
- [28] L.C. Toledo, A.C.B. Silva, R. Augusti, R.M. Lago, Application of Fenton reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds, *Chemosphere* 50 (2003) 1049-1054.
- [29] G. Scott Huling, Eunsung Kan, Caleb Caldwell, Saehan Park « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study » *J. Hazard. Mater.* 205– 206 (2012) 55– 62
- [30] G. Scott Huling, K. Patrick Jonesa, P. Wendell Elab, G. Robert Arnold « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC » *Water Res.* 39 (2005) 2145-2153
- [31] Scott G. Huling, Eunsung Kan, Caleb Wingo « Fenton-driven regeneration of MTBE-spent granular activated carbon—Effects of particle size and iron amendment procedures » *Appl. Catal. B-Environ.* 89 (2009) 651–658
- [32] Sheng-Peng Sun; Cheng-Jie Li; Jian-Hui Sun; Shao-Hui Shi; Mao-Hong Fan; Qi Zhou « Decolonization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study » *J. Hazard. Mater.* 161 (2009) 1052-1057
- [33] J. Goupy, « Introduction aux plans d'expériences », 2<sup>ème</sup> édition, Dunod, Paris, (2001).



## Chapitre III

---

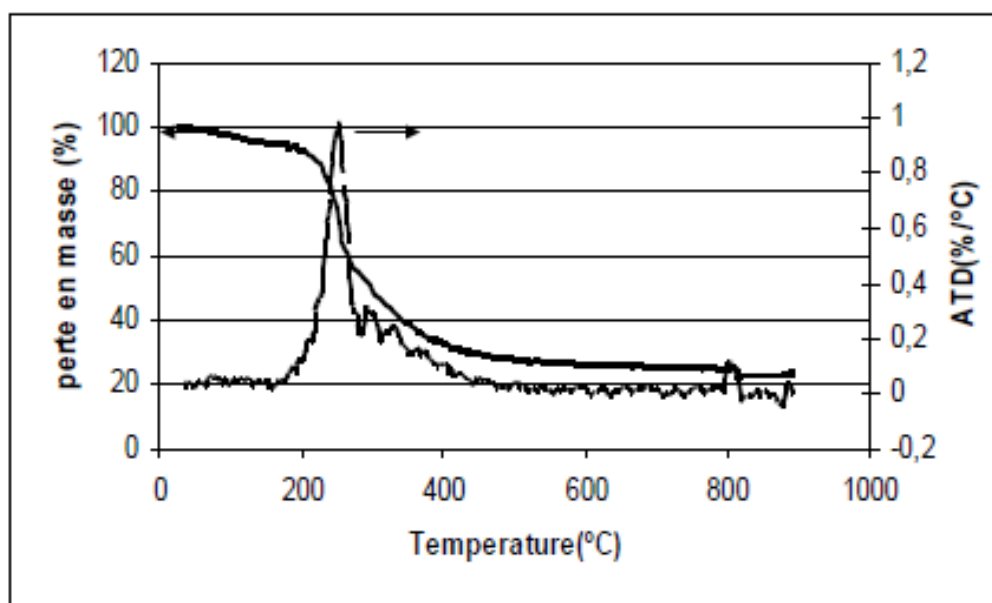
Résultats et interprétations

## III-1. Préparation de charbons actifs

### III-1.1 Caractérisation de noyaux de dattes par ATG/ATD

L'analyse thermogravimétrique constitue une analyse préliminaire avant l'étape de pyrolyse; elle permet de déterminer préalablement la température optimale de pyrolyse du précurseur en vue de son activation.

La figure III.1 représente les thermogrammes ATG (analyse thermogravimétrique) et ATD (analyse thermique différentielle) de la pyrolyse des noyaux de datte.



**Figure III.1 :** Thermogrammes ATG et ATD des noyaux de datte (Deglet-Nour).

La décomposition thermique des noyaux de datte se fait en deux étapes (Figure III.1). En effet, nous remarquons la présence de deux segments de pentes différentes dans le tracé ATG; ce qui se traduit par un pic dans la courbe ATD.

La première étape concerne la faible perte de masse dans la zone de température comprise entre 180°C et 250°C. La seconde étape, celle de la carbonisation, correspond à l'intervalle de températures 250-450°C. Il a été montré que la décomposition de la cellulose se fait entre 240 et 350°C [1,2]; ceci confirme que la composition majoritaire de noyau de datte est la cellulose (voir tableau 1). La courbe ATD présente un seul pic aigu qui représente une réaction de carbonisation rapide. Dans cette étape, le matériau subit des changements physicochimiques et structuraux [3]. Enfin, La perte de masse demeure pratiquement constante à partir de 500°C et ne subit plus de variations après 800°C.

En conséquence, les noyaux de datte ont subi une pyrolyse jusqu'à 825°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, et maintenus pendant 2 heures à cette température [4] afin de s'assurer de la volatilisation complète des produits de pyrolyse.

### III-1.2. Comparaison entre les trois méthodes d'activation

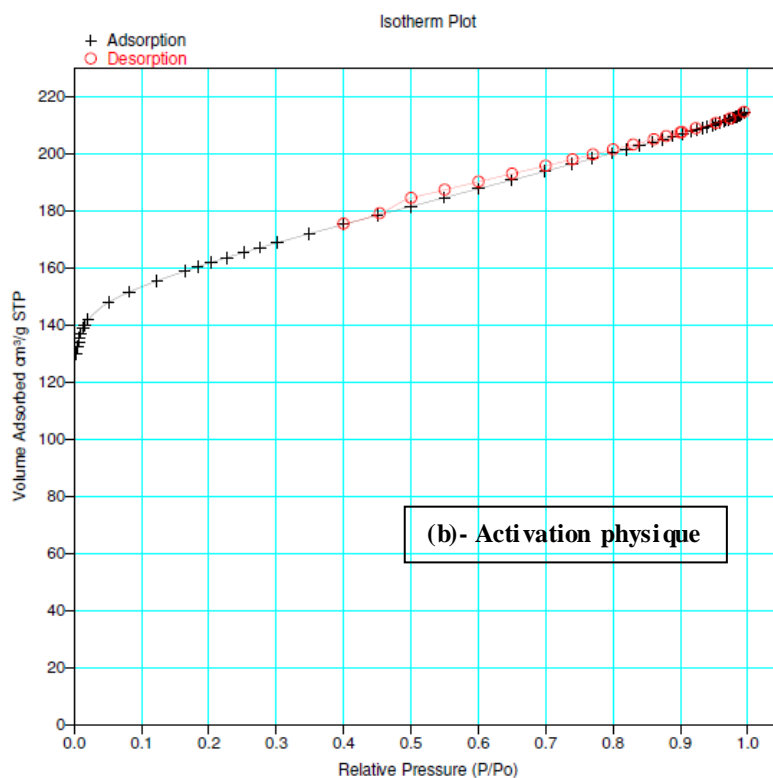
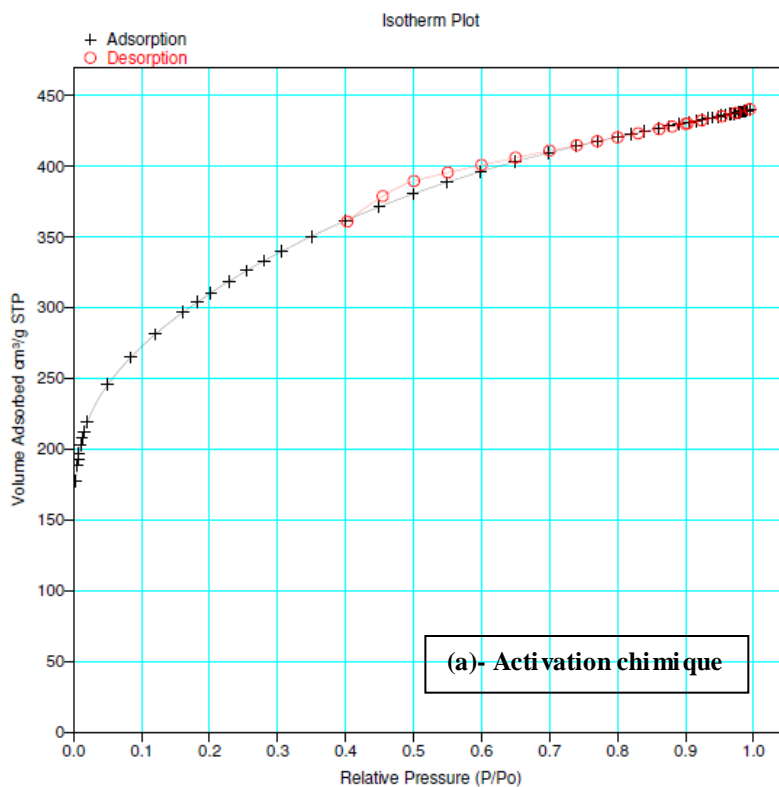
Afin de déterminer la méthode d'activation produisant le charbon actif doué d'une capacité d'adsorption optimale vis-à-vis du colorant Bleu de Méthylène (BM) en milieu aqueux, trois charbons actifs ont été préparés par trois méthodes d'activation différentes (chimique, physique et combinée). Les caractéristiques texturales obtenus par la méthode d'adsorption d'azote à 77 K, la capacité d'adsorption ainsi que le rendement de l'activation sont regroupés dans le tableau suivant :

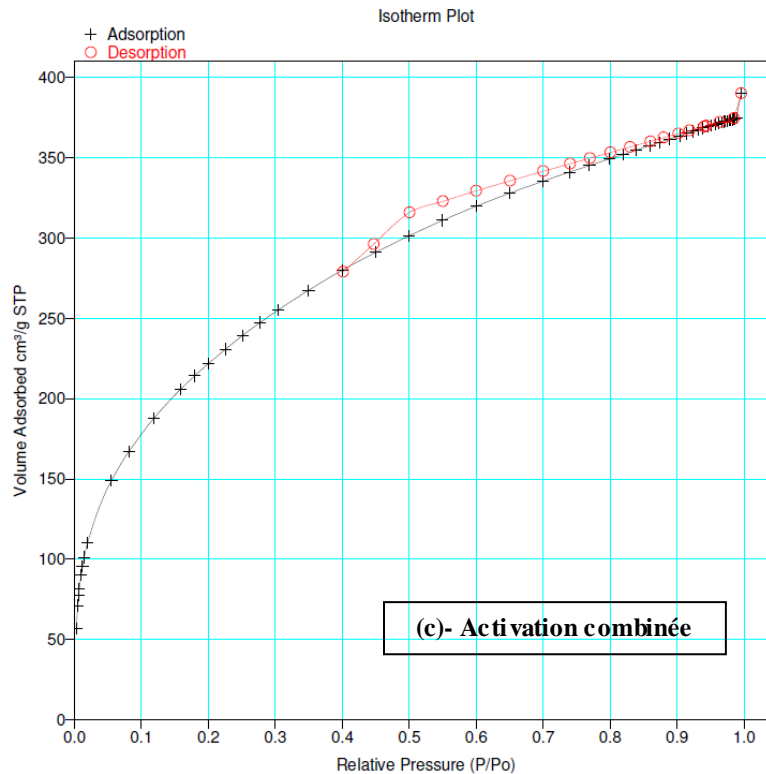
**Tableau III.1 : Caractéristiques des trois charbons actifs préparés**

Méthode d'activation	Temps d'activation (h)	$S_{BET} \pm 10$ m <sup>2</sup> /g	$V_{mic}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$S_{Ext}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{mic}$ (m <sup>2</sup> /g)	$S_{mic}/S_{BET}$ (%)	$S_{Ext}/S_{BET}$ (%)	BM%	Rendement %
Chimique	1	1322	0.66	237	1084	81.5	18.5	67.5	30.01
Combinée	1	1220	0.42	477	742	60.87	39.13	73.75	25.34
Physique	1	571	0.27	64	506	88.71	11.29	45.45	28.52

$S_{BET}$  : surface spécifique déterminée par la méthode BET ;  $S_{Ext}$  : surface externe du charbon actif ;  $S_{mic}$  : surface des micropores ( $S_{BET} = S_{Ext} + S_{mic}$ ) ;  $V_{mic}$  : volume des micropores ; BM% : pourcentage du BM adsorbé.

Le tableau III.1 montre que le charbon activé chimiquement par ZnCl<sub>2</sub>, sous une atmosphère inerte (N<sub>2</sub>) à 600°C, et le charbon activé physiquement par CO<sub>2</sub> à 800°C, sont essentiellement microporeux par rapport à celui préparé par activation combinée qui présente un rapport  $S_{Ext}/S_{BET}$  plus important (39.13 %) et donc un taux plus élevé de mésopores. On peut remarquer aussi, les valeurs élevées de la surface microporeuse des charbons actifs préparés par activation chimique ou physique. Les résultats obtenus indiquent que le charbon actif préparé par ZnCl<sub>2</sub> à 600°C est le plus microporeux. ( $V_{mic} = 0.66$  cm<sup>3</sup>/g et  $S_{mic}/S_{BET} = 81.4$  %).





**Figure III.2 :** Isothermes d'adsorption et de désorption de l'azote à 77 K sur les charbons actifs préparés selon les trois méthodes d'activation.

A première vue, toutes les isothermes présentées sur les figures III.2 sont de type IV en accord avec la classification de l'IUPAC [5] avec des boucles d'hystérésis de type H<sub>4</sub> caractéristique des charbons composés de pores en forme de fentes et dont la distribution de la taille se situe principalement dans le domaine microporeux.

D'autre part, nous remarquons sur les isothermes représentées sur la figure III.2, que les boucles d'hystérésis sont différentes. Il est clair que la boucle d'hystérésis du charbon préparé par activation combinée, est plus large que celle observée sur le charbon activé chimiquement. Ceci suggère que les charbons obtenus par activation combinée seraient de nature moins microporeuse que dans le cas de l'activation chimique sous gaz inerte. Ces résultats sont confirmés par les valeurs données dans le tableau III.1

Nous remarquons également que le rendement obtenu par la méthode combinée (25%), est inférieur à celui déduit de l'activation chimique par ZnCl<sub>2</sub> en absence de CO<sub>2</sub> (30%); ceci est dû à la température finale de carbonisation plus faible lors de l'activation chimique à ZnCl<sub>2</sub> (600°C) que celle de l'activation combinée (800°C) et à l'oxydation de la

matière carbonée sous l'effet oxydant du dioxyde de carbone ; on note aussi que le rendement déterminé à partir de l'activation physique est plus important que celui obtenu par activation combinée. Cela peut s'expliquer par l'effet de déshydratation et de dégradation de la cellulose dû au chlorure de zinc.

Il faut noter que la capacité d'adsorption du charbon préparé par la méthode combinée, est la plus intéressante ; en effet, le rendement de dépollution atteint la valeur de 73%. Ceci peut être expliqué par l'influence de ses propriétés physiques et texturales. Dans nos travaux antérieurs [6,9], nous avons pu montrer, en traçant la variation de la quantité maximale d'adsorption de deux colorants en fonction du volume mésoporeux des charbons actifs testés, que l'adsorption des deux colorants est d'autant plus importante que le volume mésoporeux du charbon est plus grand. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [7,8].

### III-1.3. Etude paramétrique par la méthode des plans des expériences

Afin de développer un charbon actif avec une capacité d'adsorption maximale vis-à-vis des colorants, nous nous sommes proposés de faire une optimisation des conditions opératoires de la préparation de charbons actifs par la méthode d'activation combinée qui produit des charbons activés avec un développement prononcé de la mésoporosité au détriment de la microporosité. Ce résultat est rapporté par plusieurs auteurs [10-13].

A la lumière de nos travaux antérieurs, traitant de la préparation de charbons actifs issus de dérivés lignocellulosiques [13-19], trois facteurs relatifs à l'activation de noyaux de datte ont été retenus en vue de leur optimisation.

Nous avons étudié, dans cette partie, l'influence de trois facteurs à savoir : la température d'activation ( $U_1$ ), le temps d'activation ( $U_2$ ) et le taux de  $ZnCl_2$  ( $U_3$ ) sur la capacité d'adsorption et sur le rendement des charbons actifs préparés.

Nous avons adopté la méthodologie de recherche expérimentale moyennant les plans factoriels complets [20,21]. En effet, les plans factoriels complets à deux niveaux (minimum (-1) et maximum (+1)) sont les plus simples, ils sont aussi les plus utiles car ils forment la base de tous les débuts d'étude. Ces plans permettent de calculer l'effet moyen, les effets principaux des facteurs, leurs interactions 2 à 2, 3 à 3, etc., jusqu'à l'interaction générale entre  $k$  facteurs.

Pour traduire la variation des réponses expérimentales étudiées dans un plan factoriel  $2^k$  (pour 3 variables), nous utilisons le modèle mathématique suivant :

$$Y = b_0 + b_1X_1 + b_2X_2 + b_3X_3 + b_{12}X_1X_2 + b_{13}X_1X_3 + b_{23}X_2X_3 + b_{123}X_1X_2X_3 \quad (\text{III.1})$$

Avec:

Y : réponse expérimentale;

X<sub>i</sub> : variables codées (-1 ou +1) ;

b<sub>i</sub> : estimation de l'effet principal du facteur i pour la réponse Y;

b<sub>ij</sub> : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur i et le facteur j pour la réponse Y.

Les deux réponses étudiées sont :

Y<sub>1</sub> : BM adsorption %

Y<sub>2</sub> : Rendement %

En se basant sur les résultats de nos travaux antérieurs [13, 18,19], les coefficients du modèle mathématique sont calculés dans le domaine expérimental représenté dans le tableau III.2

**Tableau III.2 :** Domaine expérimental pour l'étude de

Variables	Facteurs	Unité	Domaine expérimental	
			Niveau inférieur	Niveau supérieur
X <sub>1</sub>	U <sub>1</sub> : Température d'activation	°C	600	850
X <sub>2</sub>	U <sub>2</sub> : Temps d'activation	heure	1	4
X <sub>3</sub>	U <sub>3</sub> : le rapport de ZnCl <sub>2</sub>	-	0.1	1.5

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau III.3

**Tableau III.3 :** Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			Résultats	
	X <sub>1</sub>	X <sub>2</sub>	X <sub>3</sub>	U <sub>1</sub>	U <sub>2</sub>	U <sub>3</sub>	Y <sub>1</sub> BM adsorption (%)	Y <sub>2</sub> Rendement (%)
1	-1	-1	-1	600	1	0.5	66.47	30.34
2	-1	-1	+1	600	1	1.5	73.43	24.57
3	-1	+1	-1	600	5	0.5	70.65	29.45
4	-1	+1	+1	600	5	1.5	79.53	24.31
5	+1	-1	-1	850	1	0.5	75.15	26.05
6	+1	-1	+1	850	1	1.5	80.56	24.09
7	+1	+1	-1	850	5	0.5	80.51	17.56
8	+1	+1	+1	850	5	1.5	82.20	16.56

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle est déterminée à l'aide du logiciel

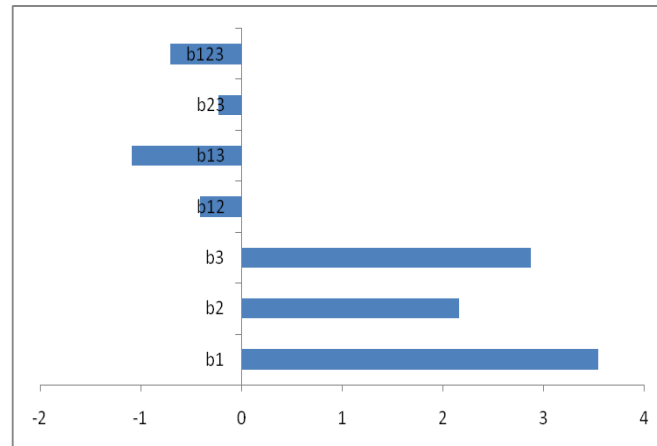
JMP® 7.0 (Serial Number: 8165027562)

La fenêtre des résultats donnés par le logiciel est présentée dans l'annexe I

### III-1.4. BM adsorption % :

$$Y_1 = 76.0625 + 3.5425 X_1 + 2.16 X_2 + 2.86 X_3 - 0.41 X_1 X_2 - 1.0925 X_1 X_3 - 0.225 X_2 X_3 - 0.704 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{III.2})$$

Pour mieux visualiser l'importance des coefficients représentant les différents paramètres et leurs interactions, nous les avons représentés sous forme d'histogramme (Figure III.2)



**Figure III.3 :** Analyse graphique de l'effet de : température d'activation, temps d'activation et rapport d'imprégnation sur le BM adsorption % ( $Y_1$ )

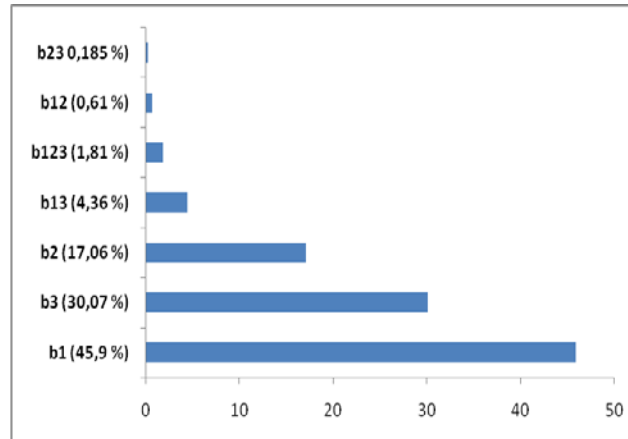
L'analyse graphique de cette figure montre que :

- Les trois paramètres (température d'activation, temps d'activation et le rapport  $X_{Zn}$ ) sont influents sur le taux d'élimination du BM, leurs effets sont positifs. Une augmentation de l'un de ces facteurs se traduit par une augmentation de la capacité d'adsorption du charbon actif préparé vis-à-vis le BM;
- L'influence de ces trois facteurs sur la réponse étudiée dans l'ordre croissant est : (le temps d'activation < le taux de  $ZnCl_2$  < température d'activation)
- Il existe une forte interaction  $X_1 X_3$  entre la température et le taux du  $ZnCl_2$  (1.0925). Ainsi, l'effet de la température d'activation ( $X_1$ ) dépend du taux choisi de  $ZnCl_2$  ( $X_3$ ) dans le domaine expérimental et vice versa. Cette interaction a un effet négatif sur la réponse étudiée (BM adsorption %). Ainsi, les autres interactions sont moins importantes et leurs effets sont négatifs.

Pour mieux interpréter ces résultats, nous avons eu recours à l'analyse de Pareto [22] qui permet de calculer le pourcentage d'effet de chaque facteur sur la réponse étudiée, selon la relation suivante :

$$P_i = \frac{b_i^2}{\sum b_i^2} \times 100 \quad (i \neq 0) \quad (\text{III.3})$$

Les résultats obtenus sont représentés par la figure III.4



**Figure III.4 :** Analyse graphique de Pareto pour la réponse Y1

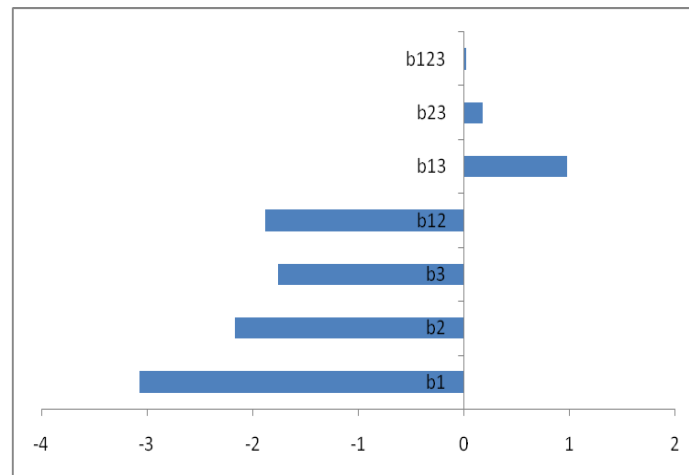
L'analyse graphique de cette figure montre que la température d'activation et le taux du  $\text{ZnCl}_2$  sont les facteurs les plus déterminants sur le taux d'élimination du BM par le charbon actif préparé, leur effet est de 75 % sur la réponse étudiée. Cependant, les interactions ont un effet négligeable, ils ne représentent que les 6.96 % de la réponse étudiée.

### III-1.5. Le rendement de l'activation

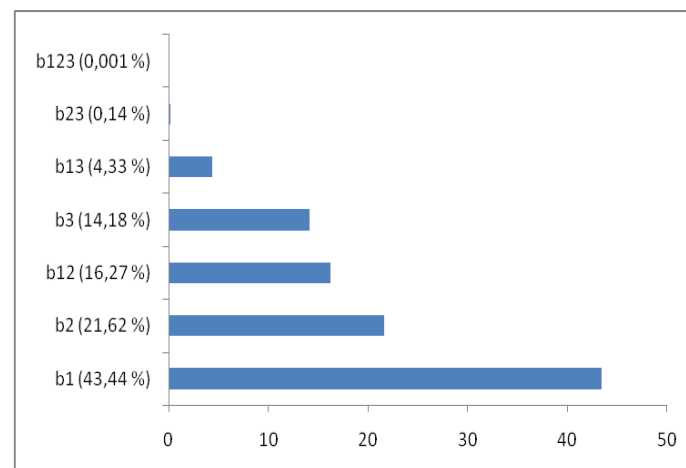
Pour le rendement de l'activation, l'équation du modèle est donnée ci-dessous :

$$Y_2 = 24.0937 - 3.07375 X_1 - 2.1687 X_2 - 1.7562 X_3 - 1.8812 X_1 X_2 + 0.9712 X_1 X_3 + 0.1762 X_2 X_3 + 0.0187 X_1 X_2 X_3 \quad (\text{III.4})$$

Les différents paramètres, leurs interactions ainsi que l'analyse de Pareto sont représentés sous forme d'histogrammes (figure III.5 et III.6)



**Figure III.5 :** Analyse graphique de l'effet de : température d'activation, temps d'activation et rapport d'imprégnation sur le rendement % ( $Y_2$ )



**Figure III.6 :** Analyse graphique de Pareto pour la réponse  $Y_2$

Ces deux figures montrent que :

- L'influence des trois facteurs sur le rendement de l'activation n'est pas le même que dans le cas de l'adsorption du BM, leurs effets sont négatifs. L'augmentation de l'un de ces paramètres diminue le rendement de l'activation du charbon actif obtenu. L'influence de ces trois paramètres dans l'ordre croissant est : (le taux de  $ZnCl_2$  < le temps de l'activation < la température d'activation)

- Il existe une forte interaction  $X_1X_2$  entre la température et le temps d'activation, (plus importante que l'effet du taux de  $ZnCl_2$ ), Ainsi, l'effet de la température d'activation ( $X_1$ ) dépend de la durée de l'activation choisie ( $X_2$ ) dans le domaine expérimental et vice versa. Cette interaction a un effet négatif sur la réponse étudiée (Rendement %). Nous constatons aussi que les effets des interactions  $X_2X_3$  et  $X_1X_2X_3$  sont négligeables.

- L'analyse de Pareto, montre que la température d'activation ( $X_1$ ), le temps de l'activation ( $X_2$ ) ainsi que leur interaction ( $X_1X_2$ ) sont les facteurs les plus déterminants sur le rendement

du charbon actif obtenu, leur effet est de 81 % sur la réponse étudiée. Cependant, les autres interactions ont un effet négligeable, ils ne représentent que les 4.5 % de la réponse étudiée.

### III-1.6. Le choix des paramètres opératoires de l'activation combinée

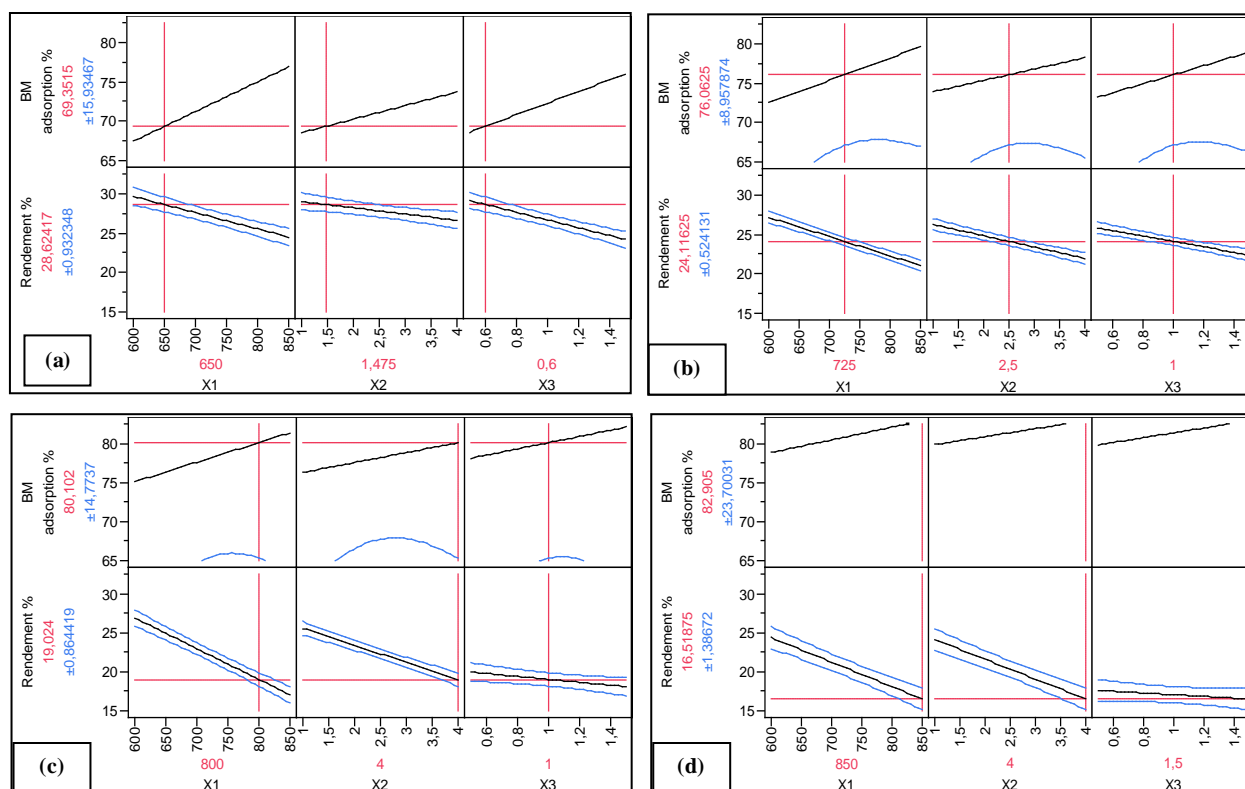
Les fonctions de la fenêtre (Prediction Profiler) du logiciel JMP® 7.0 (Figure III.7), nous a permis de calculer les valeurs des deux réponses (BM adsorption % et Rendement %) utilisant les deux modèles mathématiques proposés, en changeant un ou plusieurs facteurs (température d'activation, temps d'activation et taux de  $ZnCl_2$ ).

Le choix des conditions opératoires de l'activation dépend de l'utilisateur, car les paramètres qui conduisent à la plus grande capacité d'adsorption correspondent au rendement du charbon actif le plus faible (Figure III.7 (d))

Dans notre cas, nous avons choisi de diminuer légèrement la quantité de  $ZnCl_2$  utilisé en augmentant le temps d'activation ; notre choix est expliqué par les deux raisons suivantes :

- faciliter le lavage du charbon actif obtenu,
- diminuer la formation de vapeurs blanches qui se condensent aux deux extrémités du tube, en quartz, difficiles à extraire et qui sont responsables de la dévitrification du quartz.

D'autre part, le choix de la température d'activation a été fait en se basant sur les travaux des auteurs [10, 16,18] qui ont utilisé une température de 800°C pour l'activation physique ou combinée en présence de  $CO_2$



**Figure III.7 :** Optimisation des conditions opératoires de l'activation combinée à l'aide de la fenêtre (Prediction Profiler) du logiciel JMP® 7.0

Les conditions opératoires choisis ainsi que les valeurs de deux réponses estimées par le logiciel sont regroupés sur la figure III.7 (c)

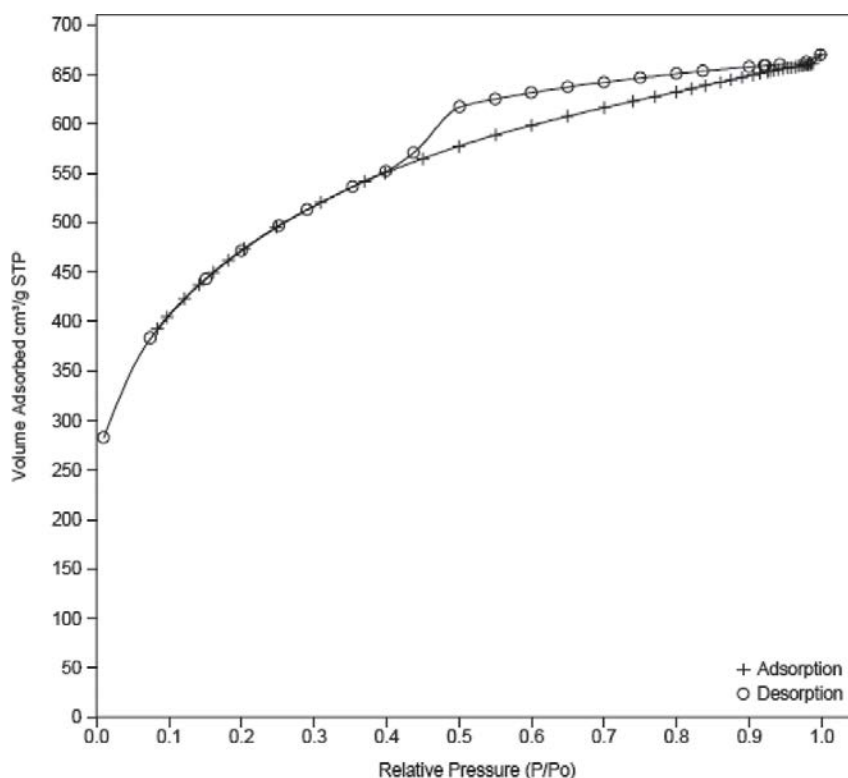
Sous nos conditions opératoires optimales ainsi déterminées ( $X_1 = 800^\circ\text{C}$  ;  $X_2 = 4$  heures ;  $X_3 = 1$ ), un charbon actif (CAO) a été préparé par activation combinée de noyaux de datte suivant les étapes expliqués sur la figure II.4 du chapitre II.

La caractérisation texturale de charbon actif (CAO) est menée au moyen de l'adsorption d'azote à 77 K. Les isothermes d'adsorption d'azote on été analysées par la méthode de Brunauer Emmett et Teller (B.E.T) [24] et la méthode  $\alpha_s$ [25]. Le tableau III.4 reprend les valeurs du volume poreux total ( $V_t$ ) correspondant à une pression relative de 0.99 le volume microporeux  $V_{mic}$  et les rapports ( $V_{mic} / V_t$ ) et ( $V_{me} / V_t$ ). Le volume mésoporeux peut être calculé par la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

**Tableau III.4 : Caractéristiques texturales de CAO**

$S_{BET}$ $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$	$S_{Ext}$ $(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{Ext}$ (%)	$S_{mic}$ $(\text{m}^2 \text{g}^{-1})$	$S_{mic}$ (%)	$V_t$ $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{mic}$ $(\text{cm}^3 \text{g}^{-1})$	$V_{mic}$ (%)	$V_{me}$ (%)	pH
1587	1419	89.42	168	10.58	1.02	0.108	10.59	89.41	7.6

$S_{BET}$  : surface spécifique déterminée par la méthode BET ;  $S_{Ext}$  : surface externe du charbon actif ;  $S_{mic}$  : surface des micropores ( $S_{BET} = S_{Ext} + S_{mic}$ ) ;  $V_{mic}$  : volume des micropores ;  $V_t$  : volume poreux ;  $V_{me}$  : volume mésoporeux ( $V_t = V_{mic} + V_{me}$ )



**Figure III.8 : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K du charbon actif CAO**

Nous remarquons sur la figure III.8, que cette isotherme est assimilée légèrement à une combinaison des type I et IV selon la classification IUPAC [5]. Par ailleurs, il faut noter aussi que la boucle d'hystérésis témoignant de l'existence d'une mésoporosité, est plus large que celles observées sur la figure III.2 ; ce résultat est confirmé par les valeurs données dans le tableau III.4

Le CAO présente un rapport  $V_{me} / V_t$  supérieur à 89 %, caractéristique d'une texture fortement mésoporeuse ; et une surface spécifique importante (1587 m<sup>2</sup>/g), ces résultats montrent que ce charbon actif est raisonnablement adéquat pour l'adsorption des colorants en milieux aqueux. Il faut noter aussi que le CAO possède une structure chimique de surface globalement neutre (pH ≈ 7.6)

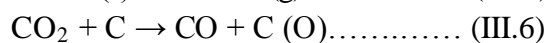
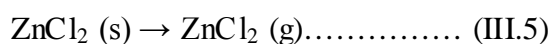
### III-1.7. Conclusion de l'étude

D'après les résultats obtenus, nous pouvons constater que la préparation de charbons actifs à partir de noyaux de datte par activation combinée au (ZnCl<sub>2</sub>/CO<sub>2</sub>) est fortement influencée par le changement des conditions opératoires.

L'activation chimique avec ZnCl<sub>2</sub> a été largement utilisée par plusieurs auteurs [13, 14,23], mais le mécanisme d'activation a été beaucoup moins étudié.

Pour mieux comprendre les résultats obtenus, nous présentons le mécanisme réactionnel de l'activation combinée proposé par Zhongha Hu et coll [10]

Zhongha Hu et coll [10] ont suivi l'activation des coques de noix de coco par la méthode combinée (ZnCl<sub>2</sub>/ CO<sub>2</sub>) à 800°C ; l'analyse thermogravimétrique de l'agent chimique, d'une part , du précurseur et du mélange (ZnCl<sub>2</sub>/précurseur) d'autre part a permis de donner le mécanisme d'activation suivant :



L'équation (III.5) est confirmée par la présence de vapeurs blanches qui se condensent à l'extrémité du tube en quartz, la température d'ébullition de ZnCl<sub>2</sub> étant égale à 756°C).

La perte de ZnCl<sub>2</sub> du charbon, est la conséquence de la formation de micropores dans la matrice carbonée.

Par la suite, le carbone des parois des pores formés va s'oxyder ce qui conduit à la formation des ultra et super micropores ; ces derniers vont s'élargir en super micropores et en mésopores respectivement (équations (III.6) et (III.7)).

Le mécanisme de l'activation combinée ( $\text{ZnCl}_2 / \text{CO}_2$ ), est différent de celui de l'activation chimique au  $\text{ZnCl}_2$  à  $600^\circ\text{C}$ . En effet, lors de l'activation chimique, l'agent occupe les pores formés pendant l'activation, qui seront libérés après lavage à l'acide chlorhydrique et à l'eau distillée. Mais pour l'activation combinée, le départ d'une grande quantité de  $\text{ZnCl}_2$  se fait pendant l'activation, en présence de  $\text{CO}_2$  à  $800^\circ\text{C}$ , alors que le carbone de la matrice carbonée, reste exposé au flux de  $\text{CO}_2$ , et subissant ainsi une oxydation qui entraîne l'élargissement des pores formés après le départ partiel de  $\text{ZnCl}_2$ .

En conclusion, dans l'activation combinée ( $\text{ZnCl}_2 / \text{CO}_2$ ), il y a une combinaison des deux méthodes d'activation, les deux effets activants vont développer de façon importante la texture mésoporeuse.

## III-2. Adsorption en milieux aqueux du colorant Orange G (OG) sur le charbon actif CAO

### III-2.1. Introduction

La capacité d'adsorption d'un charbon actif dépend, particulièrement, de la surface spécifique et de la distribution de la taille des pores ; par exemple, l'adsorption des petites molécules comme le phénol se fait dans les micropores, celles des colorants et des bactéries plutôt dans les mésopores et les macropores respectivement.

En raison de la présence élevée de mésopores, le charbon actif CAO peut être considéré comme un bon adsorbant de polluants organiques de taille moléculaire moyenne ( $\geq 2$  nm). Tel que l'Orange G (colorant azoïque de diamètre  $\approx 2$  nm).

Les tests d'adsorption sont réalisés sur un colorant commercial (l'Orange G) largement utilisé dans l'industrie du textile.

La longueur d'onde maximale (Figure III.9) est obtenue à l'aide d'un spectrophotomètre modèle JASCO-530

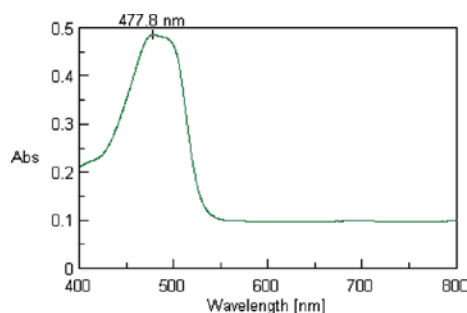


Figure III.9 : Longueur d'onde maximale de l'OG

### III-2.2. Etude paramétrique par la méthode des plans d'expériences

Dans cette étude, les essais d'adsorption de l'OG sur le CAO, ont été planifiés. On fait alors appel aux plans pour surfaces de réponse (PSR). Ces plans utilisent des modèles polynomiaux du second degré. Nous étudierons un plan de ce type : plan composite centré (PCC) ; il est possible de calculer le nombre de traitements expérimentaux  $N$

Pour les plans composites centrés, on obtient pour  $k$  facteurs :  $N = 2k + 2^k + 1$

Le modèle mathématique postulé utilisé avec les plans pour surfaces de réponse est un modèle du second degré avec interactions d'ordre 2 :

Pour trois facteurs :

$$Y = a_0 + a_1 X_1 + a_2 X_2 + a_3 X_3 + a_{12} X_1 X_2 + a_{13} X_1 X_3 + a_{23} X_2 X_3 + a_{11} X_1^2 + a_{22} X_2^2 + a_{33} X_3^2$$

(III.8)

$Y$  : réponse expérimentale;

$X_i$  : variables codées;

$a_i$  : estimation de l'effet principal du facteur  $i$  pour la réponse  $Y$ ;

$b_{ij}$  : estimation de l'effet d'interaction entre le facteur  $i$  et le facteur  $j$  pour la réponse  $Y$ .

La réponse étudiée est : Le pourcentage de l'OG adsorbé par le charbon actif CAO (OG adsorption %)

Le passage des variables d'origine  $U_i$  aux variables codées  $X_i$ , et inversement, est donné par la formule suivante ( $U_0$  est la valeur centrale en unités courantes) :

$$X_i = (U_i - U_0) / \text{Pas} \quad (\text{III.9})$$

L'intérêt des unités codées est de pouvoir présenter les plans d'expériences de la même manière quels que soient les domaines d'étude retenus et quels que soient les facteurs.

Pour le facteur (temps de l'adsorption de l'OG) par exemple :

$$\text{Pas} = (U_{+1} - U_{-1}) / 2 = (6 - 2.5) / 2 = 1.75$$

$U_0$  est la valeur centrale entre le niveau haut et le niveau bas, c'est-à-dire la moitié de la somme du niveau haut et du niveau bas :

$$U_0 = (U_{+1} + U_{-1}) / 2 = 6 + 2.5 / 2 = 4.25$$

Appliquons la relation (III.9) pour une valeur donnée du temps (3 heures) par exemple :

$$X_i = (U_i - U_0) / \text{Pas} = X = (3 - 4.25) / 2 = -0.625$$

Pour cet exemple, temps de 3 heures, est donc égale à  $-0,625$  en variables codées.

En se basant sur les résultats de nos travaux antérieurs [6,9], les coefficients du modèle mathématique sont calculés dans le domaine expérimental représenté dans le tableau III.8.

Pour que le plan composite à trois facteurs respecte le critère de presque-orthogonalité, il faut choisir  $\alpha = 1,21$  puisqu'il y a 8 points factoriels, 6 points en étoile et 6 points au centre [26]. Le plan d'expérience est représenté dans le tableau III.5.

**Tableau III.5 :** Domaine expérimental pour l'étude de l'adsorption de l'OG par le CAO

Variables	Facteurs	Unité	Domaine expérimental				
			$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
$X_1$	$U_1$ : Temps de l'adsorption de OG	heure	1.30	2.5	4.25	6	7.19
$X_2$	$U_2$ : quantité du CAO	mg	0.031	0.1	0.2	0.3	0.368
$X_3$	$U_3$ : concentration du OG	mg/L	3.18	10	20	30	36.81

Le plan d'expérience et les résultats expérimentaux sont représentés dans le tableau III.6

**Tableau III.6 :** Plan d'expérimentation et résultats expérimentaux.

Expérience N°	Matrice d'expérience			Plan d'expérience			Résultats
	$X_1$	$X_2$	$X_3$	$U_1$	$U_2$	$U_3$	Y OG adsorption (%)
1	-1	-1	-1	2.5	0.1	10	35.10
2	-1	-1	+1	2.5	0.1	30	62.23
3	-1	+	-1	2.5	0.3	10	72.22
4	-1	1	+1	2.5	0.3	30	73.44
5	+1	+	-1	6	0.1	10	55.54
6	+1	1	+1	6	0.1	30	73.47
7	+1	-1	-1	6	0.3	10	73.54
8	+1	-1	+1	6	0.3	30	75.85
9	$-\alpha$	+	0	1.3	0.2	20	44.85
10	$+\alpha$	1	0	7.19	0.2	20	78.09
11	0	+	0	4.25	0.031	20	46.57
12	0	1	0	4.25	0.368	20	78.85
13	0	0	$-\alpha$	4.25	0.2	3.18	44.80
14	0	0	$+\alpha$	4.25	0.2	36.81	78.12
15	0	$-\alpha$	0	4.25	0.2	20	78.01
16	0	+	0	4.25	0.2	20	78.00
17	0	$\alpha$	0	4.25	0.2	20	78.00
18	0	0	0	4.25	0.2	20	78.00
19	0	0	0	4.25	0.2	20	78.00
20	0	0	0	4.25	0.2	20	78.00

D'après les résultats obtenus, l'équation du modèle est déterminée à l'aide du logiciel JMP® 7.0 (la fenêtre des résultats donnés par le logiciel est présentée dans l'annexe II)

$$Y = 77.863 + 6.86 X_1 + 9.006 X_2 + 7.661X_3 - 3.493X_1X_2 - 1.013 X_1X_3 - 5.191 X_2X_3 - 4.943 X_1^2 - 4.504 X_2^2 - 4.947 X_3^2 \quad (\text{III.10})$$

On a adapté un modèle avec les facteurs principaux et leurs interactions. Le choix des points de calcul (6 points en étoile et 6 points au centre) servira à calculer une estimation de l'erreur expérimentale. Le logiciel calcule le coefficient constant, les effets principaux et les six interactions d'ordre 2 (Tableau III.7)

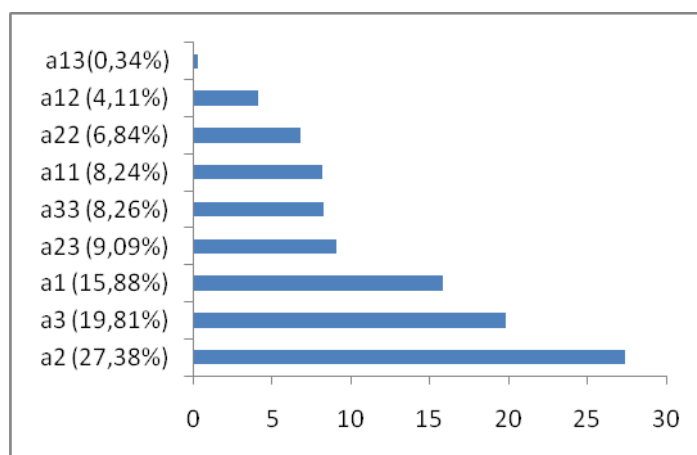
**Tableau III.7 : Coefficients du modèle**

Effet	Valeur	Ecart-type	t de Student	p-value
Constante	77.863739	1.92249	40.50	<0.0001
a <sub>1</sub>	6.6862245	1.275528	5.24	0.0004
a <sub>2</sub>	9.00634	1.275528	7.06	<0.0001
a <sub>3</sub>	7.6611594	1.275528	6.01	0.0001
a <sub>12</sub>	-3.49375	1.666558	-2.10	0.0625
a <sub>13</sub>	-1.01375	1.666558	-0.61	0.5566
a <sub>23</sub>	-5.19125	1.666558	-3.11	0.0110
a <sub>11</sub>	-4.943397	1.241692	-3.98	0.0026
a <sub>22</sub>	-4.504991	1.241692	-3.63	0.0046
a <sub>33</sub>	-4.946932	1.241692	-3.98	0.0026

Nous remarquons sur le tableau III.7, que chacun des coefficients (a<sub>1</sub> ; a<sub>2</sub> ; a<sub>3</sub>) est nettement plus grand que son écart-type ; nous pouvons alors estimer que ces coefficients sont influents.

D'autre part, en comparant les valeurs de la probabilité (p-value) évaluées à partir de t de Student nous constatons que pour les coefficients (a<sub>1</sub> ; a<sub>2</sub> ; a<sub>3</sub>) la valeur de p-value est proche de 0 (probabilité nulle), donc ces coefficients sont influents. Pour le coefficient a<sub>13</sub> la p-value possède une valeur intermédiaire (0.55), le coefficient est peut-être légèrement significatif ou non significatif.

Pour mieux visualiser l'importance des coefficients représentant les différents paramètres et leurs interactions, on utilise le diagramme de Pareto [22] on ordonne les valeurs absolues des coefficients par ordre décroissant (Figure III.10)



**Figure III.10 :** Analyse graphique de Pareto pour la réponse (OG adsorption (%))

L'examen de diagramme de Pareto montre qu'il faut retenir le facteur le plus influent : la quantité du charbon actif CAO utilisé. Leur effet est de 27,38 % sur la réponse étudiée. Il est aisément compréhensible que le nombre de sites d'adsorption disponibles et l'aire de la surface des mésopores augmentent en augmentant la dose d'adsorbant ce qui a pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé.

L'analyse de Pareto montre aussi que la quantité du CAO ( $X_2$ ), la concentration de l'OG utilisée ( $X_3$ ) ainsi que leur interaction ( $X_2X_3$ ) sont les facteurs les plus déterminants sur le rendement de l'élimination de l'OG, leur effet est de 55,56 % sur la réponse étudiée. Cependant, les autres interactions ( $X_1X_2$  et  $X_1X_3$ ) ont un effet faible, ils ne représentent que les 4,45 % de la réponse étudiée.

Ces résultats sont confirmés par les valeurs données dans le tableau III.7.

### III-2.2.1. Analyse de la variance

Nous allons construire la table de l'analyse de la variance de notre étude sur l'adsorption de l'OG sur CAO et en déduire l'importance de chaque coefficient (Tableau III.8)

Rassemblons d'abord les données de base : les réponses mesurées, les réponses calculées avec le modèle choisi et les résidus correspondants (voir l'annexe III)

**Tableau III.8** : tableau d'analyse de variance (ANOVA)

Source des variations	ddl	Somme des carrés	Carré moyen	F de Fisher
Modèle corrigé de la moyenne	9	3673.9277	408.214	18.3720
Résidus	10	222.1932	22.219	Prob F <0.0001
Réponses mesurées corrigées de la moyenne	19	3896.1209		

ddl : degré de liberté

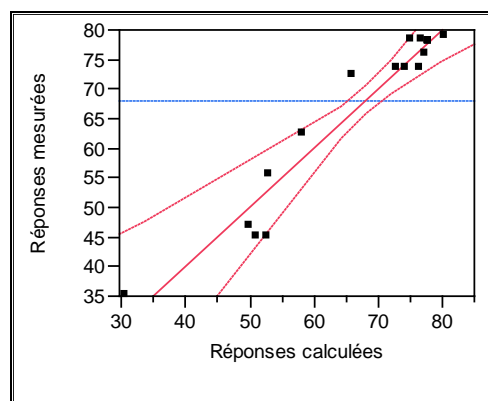
### III-2.2.2. Coefficient de détermination $R^2$

Ce coefficient traduit la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée. Par définition, le coefficient de détermination appartient à l'intervalle  $[0,1]$ . Dans le cas de notre étude, le coefficient de détermination  $R^2$  est égal à 0.94 ; les réponses calculées par le modèle sont donc proches de celles mesurées lors de l'expérimentation.

### III-2.2.3. Graphe d'adéquation du modèle

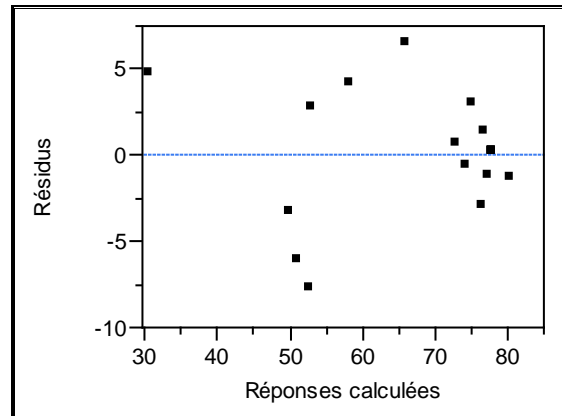
La construction du graphe d'adéquation du modèle repose sur un nuage de points qui matérialise en abscisse la variation de la réponse mesurée et en ordonnée la variation de la réponse calculée à partir du modèle obtenu.

La représentation de la première bissectrice permet de porter visuellement un jugement sur l'alignement des points : plus le nuage est proche de cette première bissectrice, plus le modèle décrit convenablement la variation des résultats d'essais. Pour notre étude, le graphe d'adéquation (Figure III.11) permet alors de traduire graphiquement la qualité descriptive  $R^2$  du modèle.

**Figure III.11** : Graphe d'adéquation du modèle mathématique choisi

#### III-2.2.4. Analyse des résidus

Si l'interprétation a été bien faite, le modèle doit bien représenter les réponses mesurées ( $R^2$  proche de 1) On peut encore s'assurer qu'il ne reste pas un peu d'information structurée dans les résultats en examinant le graphique des résidus. Il est donc important de regarder comment les résidus se répartissent en fonction de différents critères. S'ils semblent répartis au hasard, il ne reste probablement plus rien à extraire des données [26] C'est le cas de notre étude (figure III.12)



**Figure III.12 :** Analyse des résidus

La dispersion des résidus ne présente pas vraiment la tendance particulière (Figure III.12). Rien de spécial n'apparaît sur ce graphique et les résidus semblent bien répartis au hasard.

#### III-2.2.5. Conclusion de l'étude

Le modèle que nous avons établi explique bien les résultats expérimentaux. Tous les tests d'évaluation le confirment.

Les conditions optimales déterminées par le logiciel, sont :

- Temps d'adsorption de l'OG = 5 heures
- Quantité du CAO = 0.26 g
- Concentration de l'OG = 24.19 mg/L

Dans ces conditions opératoires, on obtiendra un pourcentage d'élimination de l'OG par le CAO de 83.55% Cette valeur optimale a été vérifiée expérimentalement et le résultat était de 82.89%, la corrélation entre ces deux résultats vérifie la validité du modèle proposé dans le domaine d'étude choisi.

### III-2.3. Caractérisation de charbon actif CAO avant et après adsorption de l'OG

La quantité de CAO utilisée pour la vérification du modèle, est récupérée, séchée puis analysée à l'aide des techniques suivantes :

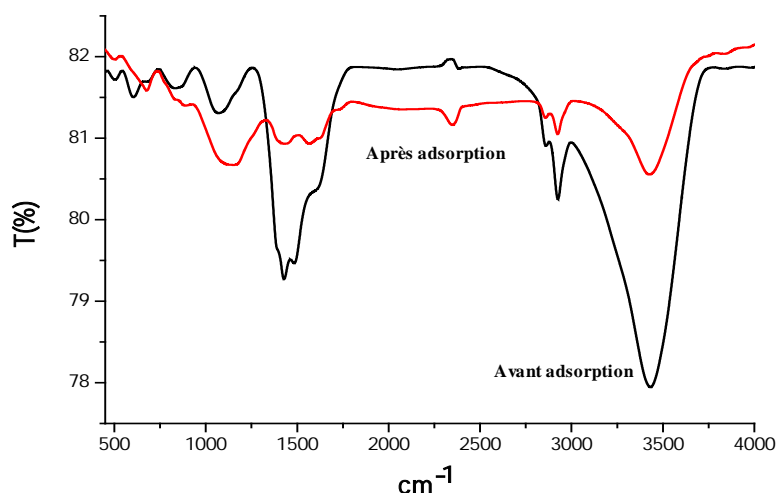
- Analyse par FTIR
- Analyses MEB/EDX

#### III-2.3.1. Analyse par FTIR

La nature des fonctions chimiques de surface de CAO a été analysée par spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR) entre 4000 et 400  $\text{cm}^{-1}$  en utilisant un spectromètre Perkin Elmer (Spectrum One)

Les bandes observées (Figure III.13) sont assignées comme suit :

- La bande à 3431  $\text{cm}^{-1}$  peut être attribuée aux vibrations d'élongation des groupes hydroxyliques O-H, appartenant aux composés phénoliques et aux groupements carboxyliques.
- Les bandes caractéristiques à 2853 et 2936  $\text{cm}^{-1}$  sont dues aux vibrations d'élongation de C-H symétrique et asymétrique et suggèrent la présence de structures aliphatiques -CH, -CH<sub>2</sub> et -CH<sub>3</sub> [27].
- La bande autour de 1580  $\text{cm}^{-1}$ , est généralement attribuées aux vibrations de la double liaison C=O dans les groupes carbonyle conjugué avec les systèmes aromatiques [28] ou affectés aux vibrations d'élongations des noyaux aromatiques conjugués aux groupements carbonyles (C = C) [29].
- La bande observée à 1200-1000  $\text{cm}^{-1}$  : est généralement attribuée à la vibration d'élongation de la liaison C- O des alcools, éthers, des esters ou des groupements carboxyliques
- la liaison S-S est caractérisée par un pic vers 663  $\text{cm}^{-1}$   
(la présence du soufre est confirmée par l'analyse EDX , dont les résultats sont présentés sur la figure III.15)



**Figure III.13** : Spectre d'absorption Infra-Rouge du charbon CAO avant et après adsorption de l'OG

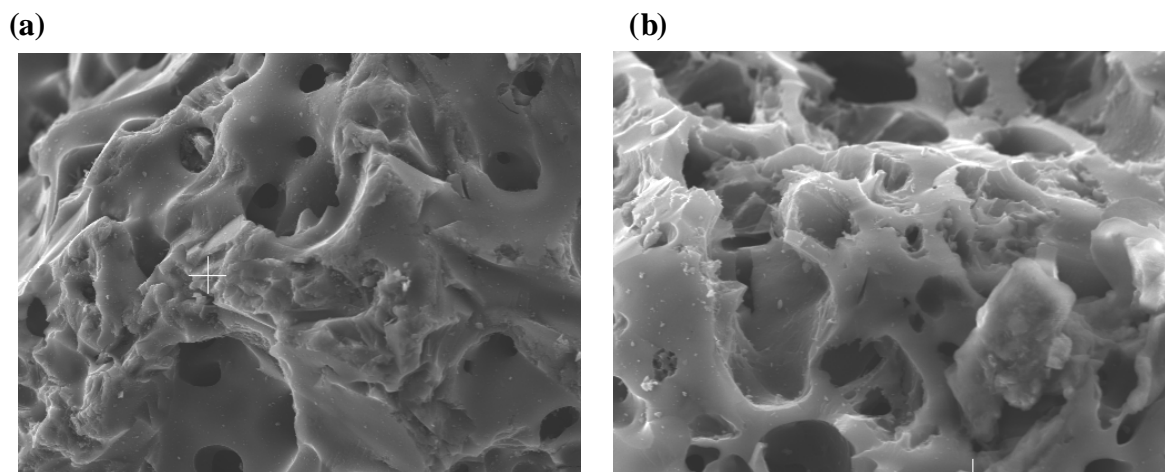
Nous remarquons aussi sur la figure III.13, que les deux spectres sont similaires. La seule différence observée est l'intensité relative des pics. En générale cette intensité diminue après adsorption de l'OG sur la surface du CAO. Ceci montre clairement que les groupes fonctionnels à la surface chimique du CAO peuvent participer à la réaction de l'adsorption. La diminution de l'intensité relative des pics des fonctions chimiques de surface des charbons actifs après adsorption, est expliquée par la contribution positive de ces fonctions dans l'adsorption des colorants [30,31]

### III-2.3.2. Analyses MEB / EDX

Dans le but d'observer la surface externe et d'évaluer la composition chimique majoritaire du CAO avant et après adsorption de l'OG, l'analyse par microscopie électronique à balayage a été réalisée à l'aide d'un appareil type JEOL-JSM 840 SEM. Les photos de microscopie électronique sont présentées à la figure **III.14 (a)** et **III.14 (b)**

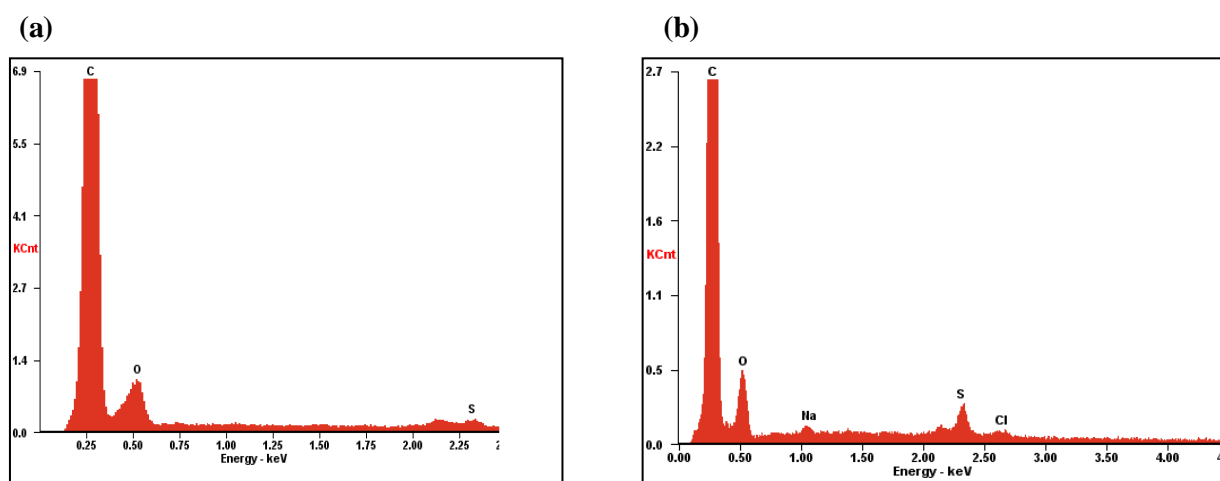
La morphologie externe montre des cavités plus ou moins homogènes sur la surface de charbon actif CAO. Ces cavités résultent de l'évaporation de l'agent chimique ( $ZnCl_2$ ) au cours de l'activation laissant l'espace qu'il a préalablement occupé, il y a aussi les produits de dégradation qui partent :  $C_2H_6$ ,  $CH_4$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ...

D'autre part, après adsorption de l'OG, la surface du CAO a changé de couleur, elle est devenue plus claire. Un résultat analogue a été trouvé par Arulkumar et coll [31] ce qui confirme l'adsorption du colorant dans la texture poreuse du charbon actif.



**Figure III.14** : Observation de CAO par MEB ; (a) avant adsorption de l'OG ; (b) après adsorption de l'OG

Le MEB, assisté d'une microsonde électronique EDX (Energy Dispersive X-ray analysis), nous a permis aussi d'apprécier la composition chimique élémentaire majoritaire de charbon actif CAO (Figure III.15). Il est à noter que la teneur en hydrogène n'a pas pu être déterminée par cette technique.



**Figure III.15** : Pics majoritaires des éléments présents dans le charbon actif CAO  
(a) avant adsorption de l'OG ; (b) après adsorption

Comme on pouvait s'y attendre, le charbon actif est composé principalement de carbone (pic majoritaire). Ceci indique le bon déroulement du processus d'activation, mais aussi de beaucoup d'oxygène provenant certainement des nombreuses fonctions oxygénées de surface. On remarque aussi, la présence de soufre qui proviendrait des noyaux de datte (Tableau II.2, chapitre II), et des traces de chlore qui proviendraient peut être du traitement à l'acide chlorhydrique. On peut voir aussi, l'absence de zinc qui montre bien l'efficacité du protocole expérimental de lavage. Nous pouvons constater aussi l'absence d'une quantité

significative de métaux qui ont été éliminés au cours du traitement à l'acide chloridrique et à l'eau distillée, ces métaux pouvant changer les performances catalytiques du CAO.

Il a été montré par Ayral [32] que dans le cas des charbons issus de boues, la forte teneur en métaux (fer en particulier) est primordiale pour l'activité catalytique qui s'avère assez bonne en dépit de propriétés texturales modestes.

D'autre part, nous remarquons un changement dans la composition élémentaire de la surface du CAO : une légère variation de la teneur en soufre et sodium après adsorption de l'OG, ces deux éléments sont présents dans la structure chimique de l'OG.

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres composés (oxygène, soufre, minéraux, ...) sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

#### III-2.4. Cinétique d'adsorption de l'OG

La cinétique réalisée a pour objectif de mesurer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre chimique de fixation de l'OG sur le charbon actif CAO; afin de préciser l' ou (les) étape (s) déterminante(s) de la sorption.

La variation, en fonction du temps, de la quantité de l'OG retenue par le charbon actif CAO est montrée sur la figure III.16. Nous observons une rapide augmentation de la quantité adsorbée au cours des 20 premières minutes de contact, montrant ainsi l'existence de sites libres à la surface de l'adsorbant. A cette phase d'adsorption rapide, succède une phase d'adsorption lente durant laquelle la quantité adsorbée ne croît que très lentement pour atteindre un état d'équilibre, ce dernier étant pratiquement atteint au bout de 180 minutes.

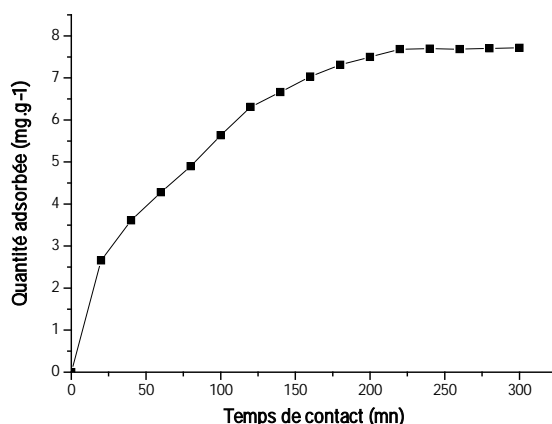


Figure III.16 : Cinétique d'adsorption de l'OG sur le CAO à 25°C

### III-2.4.1. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Les résultats expérimentaux de la cinétique d'adsorption de l'OG sur le charbon actif CAO; sont analysés en appliquant trois modèles: le pseudo-premier ordre, le pseudo-deuxième ordre et la diffusion intraparticulaire. Ils sont décrits dans le chapitre I.

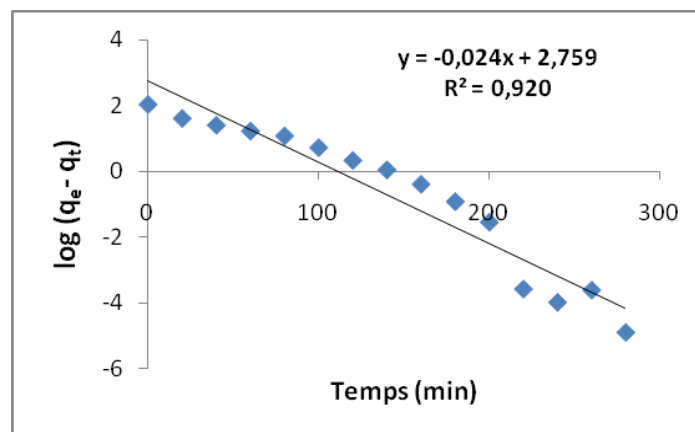
Pour ces modèles, nous avons utilisé es équations linéaires correspondant à ces modèles.

### III-2.4.2. Modèle pseudo-premier ordre

En appliquant l'équation du pseudo-premier ordre :  $dq_t/dt = k_1 (q_e - q_t)$  (III.11)

Et sa transformée linéaire :  $\log (q_e - q_t) = \log q_e - k_1 t$  (III.12)

pour décrire l'ordre de la réaction d'adsorption, le tracé de  $\log (q_e - q_t)$  en fonction du temps  $t$  (Figure III.17) donne une droite de pente  $k_1$  et d'ordonnée à l'origine  $\log q_e$ . Les valeurs obtenues permettent de déterminer les constantes de vitesse d'adsorption  $k_1$ , la capacité d'adsorption du CAO à l'équilibre  $q_e$  ainsi que les coefficients de corrélation. Il faut noter que  $q_t$  est la quantité de l'OG adsorbée au temps  $t$ .



**Figure III.17 :** Linéarisation du Modèle du premier ordre de l'adsorption du L'OG sur le charbon actif CAO

### III-2.4.3. Modèle pseudo-second ordre

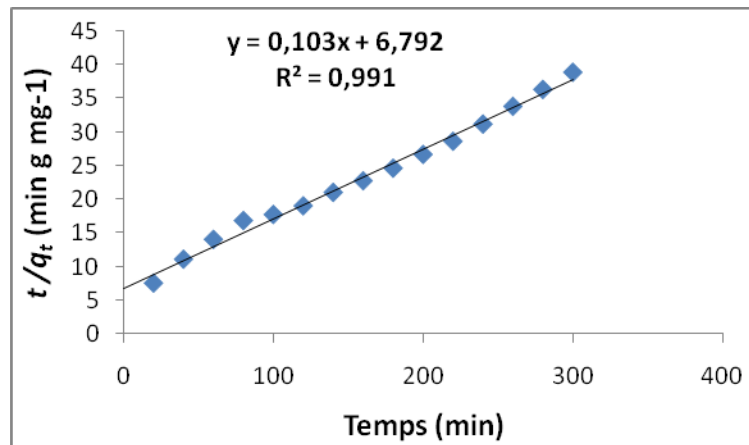
Le deuxième modèle ou modèle de deuxième ordre est donné par l'équation :

$$q_t = k_2 q_e^2 t / (1 + k_2 q_e t) \quad (III.13)$$

Après sa linéarisation elle devient :  $[t/q_t = 1/k_2 q_e^2 t + (1/q_t) t]$  (III.14)

En appliquant cette équation sous sa forme linéaire, on obtient les paramètres  $k_2$ , la constante de vitesse du second ordre  $k_2$ , la quantité adsorbée de l'OG à l'équilibre  $q_e$ . En effet, le tracé

de  $t/q_t$  en fonction du temps  $t$  (Figure III.18), donne une droite de pente ( $1/q_e$ ) et d'ordonnée à l'origine ( $1/k_2q_e^2$ ). Les valeurs obtenues permettent de déterminer les paramètres  $k_2$  et  $q_e$ .



**Figure III.18 :** Linéarisation du Modèle de second ordre de l'adsorption de l'OG sur le charbon actif CAO

#### III-2.4.4. Modèle de diffusion intraparticulaire

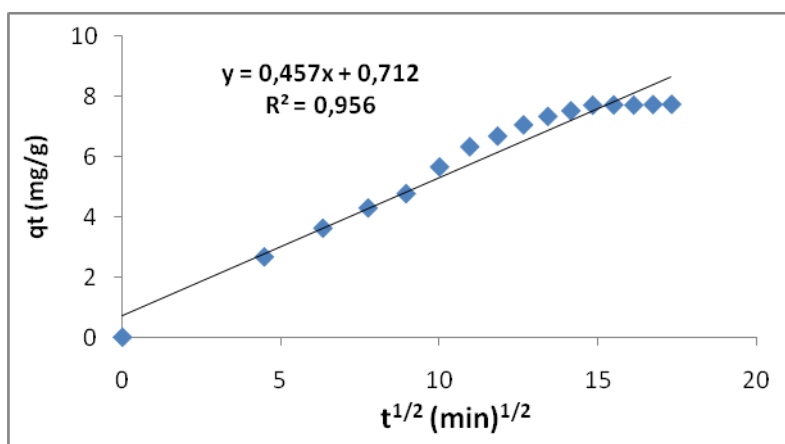
Le modèle de diffusion intraparticulaire est basé sur la théorie de Weber et Morris [33] pour identifier le mécanisme de diffusion. Ce modèle est décrit par l'équation:

$$q_t = k_p \cdot t^{1/2} \quad (\text{III.15})$$

Où  $k_p$  (mg/g / min<sup>1/2</sup>), représente la constante de diffusion.

Les paramètres déduits du modèle de diffusion intraparticulaire sont regroupés dans le tableau III.9.

Le coefficient de régression du modèle de diffusion intraparticulaire indique que la diffusion n'est pas la seule étape d'adsorption. Comme le montre la figure III.19, le mécanisme de l'adsorption de l'OG sur le charbon actif suit deux étapes, la première étant attribuée au transfert de matière et la deuxième à la diffusion des molécules de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant [34].



**Figure III.19 :** Modèle de diffusion intraparticulaire de l'adsorption de l'OG sur le CAO

Selon le modèle de diffusion intraparticulaire, la courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de  $t^{1/2}$  doit être linéaire et passer par l'origine si la diffusion intraparticulaire est impliquée dans le processus d'adsorption. Dans ce cas, la diffusion intraparticulaire est l'étape qui contrôle la vitesse d'adsorption [35-38]. Lorsque les courbes  $q_t = f(t^{1/2})$  ne passent pas par l'origine, ceci est indicatif d'un certain degré de contrôle de la couche limite qui s'explique par le fait que la diffusion intraparticulaire n'est pas la seule vitesse limitant l'étape.

La pente de la partie linéaire de la figure III.19, peut être utilisée pour obtenir des valeurs du paramètre de la vitesse,  $k_p$ , pour la diffusion intraparticulaire, reportées dans le tableau III.9

Les résultats obtenus de l'application des équations de pseudo-premier ordre, pseudo deuxième ordre et du modèle de diffusion intraparticulaire (régression linéaire) sont regroupés dans le tableau III.9

**Tableau III.9 :** Paramètres calculés selon les modèles du premier et second ordre et le modèle de diffusion intraparticulaire de l'OG sur le CAO

Modèle du premier ordre			Modèle de second ordre			modèle Intraparticulaire		$q_{e \cdot \text{exp}}$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )
$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_1$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$ )	$k_2$ ( $\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$ )	$R^2$	$K_p$ ( $\text{mg} \cdot \text{g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ )	$R^2$	
15,784	0,024	0,920	9,708	0,001562	0,991	0,457	0,956	7.771

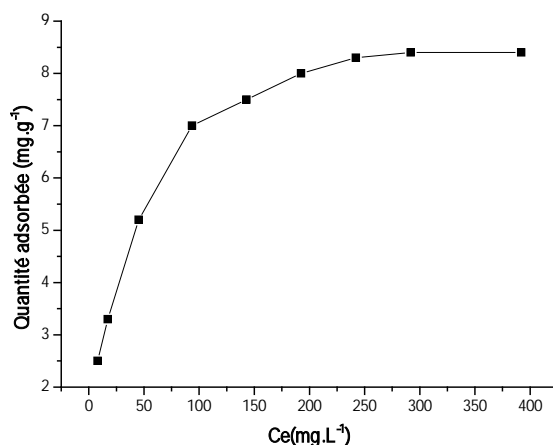
**NB :**  $q_{e \cdot \text{exp}}$  est la quantité maximale adsorbée à l'équilibre (déduite à partir de la cinétique d'adsorption figure III.16)

De ces résultats, on note que la cinétique d'adsorption de l'OG sur le CAO obéit au modèle du deuxième ordre. En effet, on note un coefficient de corrélation voisin de 1 ( $R^2 = 0.991$ ) signifiant aussi que la quantité adsorbée calculée par ce modèle  $q_e$  concorde avec la valeur expérimentale  $q_{e.exp}$ .

Le modèle qui reproduit le mieux les données expérimentales est le modèle de pseudo second ordre pour le processus d'adsorption de l'OG par le carbone activé étudié. L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de la vitesse de pseudo second ordre permet de simuler avec un bon accord l'adsorption de différents polluants [39-42]

### III-2.5. Isotherme d'adsorption

La concentration initiale fournit une force d'entraînement importante pour surmonter toutes les résistances de transfert de masse de toutes les molécules entre les phases aqueuse et solide [43,44]. Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale de l'OG sur la quantité adsorbée ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) par les CAO, a été étudié dans une gamme de concentrations initiales (10 – 400  $\text{mg.L}^{-1}$ ). L'isotherme d'adsorption de l'OG mesurée à température ambiante est représentée sur la figure III.20. Cette isotherme d'adsorption montre une forme-L selon la classification de Giles [45,46].



**Figure III.20 :** Isotherme d'adsorption de l'OG sur le charbon actif CAO à 25°C

L'isotherme d'adsorption de l'OG sur le charbon actif CAO, montre que, lorsque la concentration du colorant à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximale. Cette isotherme est du type I qui peut être traitée et modélisée par les équations de Freundlich et/ou de Langmuir.

### III-2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption

#### III-2.6.1. Le modèle de Langmuir

Le modèle de Langmuir peut être représenté par la relation suivante :

$$C_e/q_e = 1/(q_{\max} \cdot K) + C_e/q_{\max} \quad (\text{III.16})$$

$q_{\max}$  étant la capacité d'adsorption (mg/g), et  $K$  la constante de Langmuir (L/g).

Les deux paramètres,  $q_{\max}$  et  $K$ , sont déduits de la représentation  $C_e/q_e = f(C_e)$  qui donne, en principe, une droite de pente  $1/q_{\max}$  et d'ordonnée à l'origine  $1/(q_{\max} \cdot K)$  (Figure III.21)

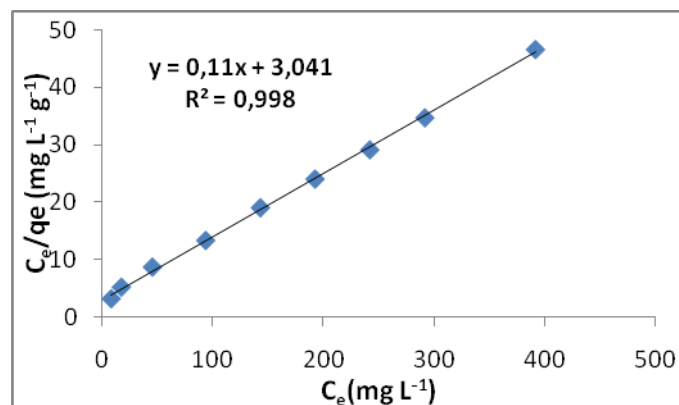
#### III-2.6.2. Le modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est défini par la relation suivante :

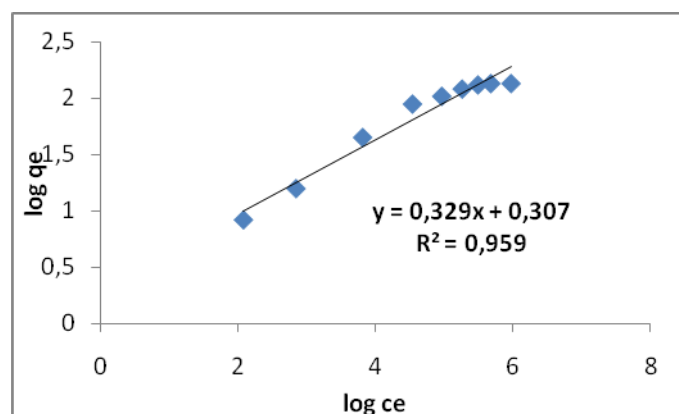
$$q_e = k \cdot C_e^{1/n} \quad (\text{III.17})$$

Les paramètres  $k$  et  $n$  sont déterminés graphiquement en traçant  $\log q_e$  en fonction de  $\log C_e$ .

Le coefficient de régression linéaire exprime la corrélation entre les points expérimentaux et le modèle (Figure III.22)



**Figure III.21 :** Linéarisation de l'équation de Langmuir pour l'adsorption de l'OG sur le CAO à 25°C



**Figure III.22 :** Linéarisation de l'équation de Freundlich pour l'adsorption de l'OG sur le CAO à 25°C

L'ensemble des paramètres obtenus par les deux modèles Freundlich et Langmuir sont rassemblés dans le tableau III.10

**Tableau III.10 :** Constantes d'isotherme calculées pour l'adsorption de l'OG sur le charbon activé CAO

Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
$q_{\max}$ ( $\text{mg g}^{-1}$ )	K ( $\text{L mg}^{-1}$ )	$R^2$	k ( $\text{mg/g} \cdot (\text{mg/L})^n$ )	1/n	$R^2$
9,091	0,0361	0.998	1,359	0,329	0.959

L'analyse de la régression linéaire des modèles utilisés dans cette étude, montre que l'ensemble des valeurs expérimentales peuvent être mieux interprété par le modèle de Langmuir. En effet, le coefficient de régression obtenu est supérieur à 0.99 dans le cas du modèle de Langmuir tandis qu'il est de 0.95 pour Freundlich.

Le tableau III.10 montre également que le paramètre n du modèle de Freundlich, représentant l'hétérogénéité de surface d'après la littérature, s'étend de 0 à 1 [47], ce qui signifierait que la surface de l'adsorbant présenterait une texture de plus en plus hétérogène. D'après les valeurs du paramètre d'intensité, 1/n, qui indiquent la déviation de l'isotherme d'adsorption de la linéarité. Lorsque 1/n = 0, l'adsorption est linéaire, c'est à dire que les sites sont homogènes et qu'il n'y a pas d'interaction entre les espèces adsorbées. Lorsque 1/n < 1, l'adsorption est favorable, la capacité d'adsorption augmente et de nouveaux sites d'adsorption apparaissent. Lorsque 1/n > 1, l'adsorption n'est pas favorable, les liaisons d'adsorption deviennent faibles et la capacité d'adsorption diminue [48].

Donc, d'après les résultats obtenus, l'isotherme de Freundlich peut être favorable pour l'adsorption de l'OG en milieu aqueux.

### III-3.1. Oxydation de l'OG en milieu aqueux en présence de CAO/ H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

Comme nous venons de le voir, de par ses propriétés physico-chimiques particulières, le charbon actif peut jouer différents rôles dans le traitement des eaux : adsorbant, mais aussi catalyseur direct d'oxydation pour certains polluants [32, 49, 50].

C'est ce dernier aspect que nous abordons par la suite en précisant comment les propriétés du charbon actif, peuvent influencer les performances de l'oxydation catalytique de l'OG en solution aqueuse, en présence de  $H_2O_2$ .

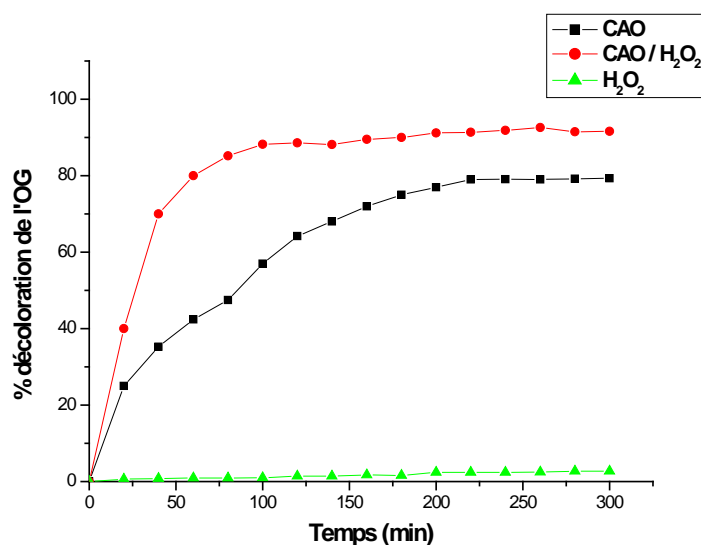
Dans les mêmes conditions opératoires définies précédemment pour l'adsorption de l'OG en solution aqueuse, nous avons étudié la décoloration (dégradation) de ce colorant par oxydation à l'eau oxygénée en présence du CAO. Pour une étude comparative, les expériences de l'adsorption en absence de  $H_2O_2$  et de l'oxydation en absence du CAO ont été réalisées.

Les conditions opératoires ont été fixées comme suit :

- le volume de la solution de l'OG = 400 ml
- la concentration de l'OG = 24.19 mg/L
- le temps total du traitement (CAO ;  $H_2O_2$  ou CAO/  $H_2O_2$ ) = 5 heures
- la quantité du CAO utilisé = 0.26 g/ 100 mL de la solution de l'OG
- la vitesse d'agitation =  $200 \text{ tr min}^{-1}$
- le pH = 3
- la température =  $25^\circ\text{C}$
- la quantité de  $H_2O_2$  = 0.41 mmol

La quantité d'eau oxygénée utilisée a été choisie en se basant sur les résultats des travaux de Khorramafar et coll. [51], qui l'ont fixée à cette valeur, pour l'optimisation des autres conditions opératoires de dégradation, en milieux aqueux, en présence de charbon actif de trois colorants azotés.

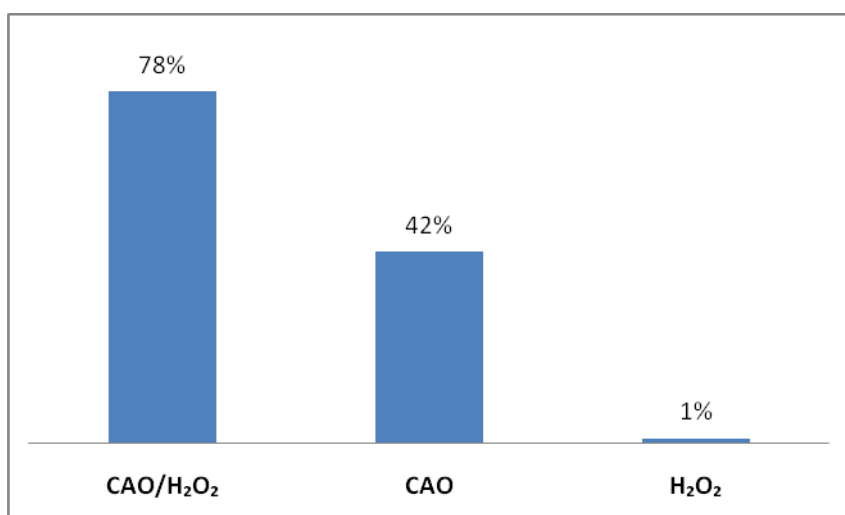
La figure (III.23) représente l'évolution de la décoloration de l'OG en solution en fonction du temps du traitement



**Figure III.23 : Décoloration de l'OG par les trois méthodes de traitement**

L'analyse graphique de cette figure montre que :

- l'oxydation de l'OG en présence de  $H_2O_2$ , n'est pas significative, le taux de décoloration de l'OG par cette méthode de traitement n'est que de 1.1 % après 60 min de traitement. Un résultat analogue à été trouvé par Santos et coll. [52]
- Comme nous l'avons déjà montré, le CAO adsorbe de grandes quantités de colorant OG ; mais, l'ajout de  $H_2O_2$  améliore la cinétique de décoloration de ce polluant.



**Figure III.24 :** le taux de décoloration de l'OG après 1 heure de traitement

- le taux de décoloration de l'OG, est de l'ordre de 42 % pour l'adsorption ; 78% pour l'oxydation par  $H_2O_2$  en présence du CAO pour une durée d'une heure (Figure III.24). A travers cette étude, nous avons pu mettre en évidence les performances de CAO en adsorption et oxydation catalytique.

L'utilisation du couplage eau oxygénée / charbon actif pour des opérations de dépollution nécessite la compréhension de la nature des interactions existant entre l'eau oxygénée et le charbon actif

Le mécanisme d'action du charbon actif sur l'oxydation en milieu aqueux des composés organiques, a déjà été discuté par d'autres auteurs [51-53]. La décomposition de  $H_2O_2$  dans l'eau est une suite complexe de réactions radicalaires.

Généralement, le charbon actif catalyse la décomposition de l'eau oxygénée en radicaux libres ( $OH^\bullet$ ), entités très actifs dans l'oxydation en phase liquide [54] ; le transfert

des électrons de la surface du charbon actif se fait suivant un mécanisme réactionnel similaire à celui de Fenton :



La combinaison entre les deux entités radicalaire ( $\text{HO}\bullet/\text{HOO}\bullet$ ) dans la phase liquide et/ou sur la surface du charbon actif, produit l'eau et l'oxygène suivant les deux réactions chimiques (III.20 et III.21), respectivement [55]:



CA et  $\text{CA}^+$  représentent les états réduit et oxydé du catalyseur (charbon actif) respectivement. Les électrons libres sur les plans de cycles aromatiques de la structure interne du CA présentée par la figure I.1 du chapitre I, (correspondant à la basicité de Lewis) participent à ce mécanisme (équation III.18) qui est favorisé par la surface basique du charbon actif [52] ; il a été montré par ces mêmes auteurs que l'oxydation à l'acide nitrique concentré, de la surface chimique du charbon actif diminue son activité vis-à-vis de l'oxydation en milieu aqueux de 6 colorants différents. Cela a été expliqué par la présence de nombreuses fonctions oxygénées de surface du charbon actif oxydé qui empêchent le déplacement des électrons délocalisés sur les plans de cycles aromatiques de la structure du charbon actif. Ce résultat est confirmé par d'autres auteurs [56-58].

D'autre part, dans les milieux basiques, la vitesse de réaction augmente ; cela est dû à la grande réactivité des anions  $\text{OOH}^-$  (obtenus à partir de la déprotonation de  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) avec les radicaux  $\bullet\text{OH}$  et aussi à la transformation de ces radicaux en leur base conjugué  $\bullet\text{O}^-$  [59-61]. Pour ces raisons, l'oxydation de l'OG en présence de CAO/  $\text{H}_2\text{O}_2$  a été étudiée à pH=3.

### III.3.2. Modélisation de la cinétique de décoloration de l'OG en milieux aqueux par les trois méthodes de traitement :

Pour enrichir notre travail, la cinétique de décoloration de l'OG en solution aqueuse a été modélisée en utilisant les trois équations cinétique du premier second et d'ordre zéro [62] :

- Equation cinétique d'ordre zéro :

$$\frac{de}{dt} = -k_0 \quad (\text{III.22})$$

- Equation cinétique du premier ordre :

$$\frac{dc}{dt} = -k_1 \cdot c \quad (\text{III.23})$$

- Equation cinétique d'ordre deux :

$$\frac{dc}{dt} = -k_2 \cdot c^2 \quad (\text{III.24})$$

$c$  : concentration de l'OG au temps  $t$  ;  $k_0$ ,  $k_1$  et  $k_2$  sont les constantes cinétiques apparentes.

La linéarisation des trois équations (III-22, III-23, III-24) donne respectivement les équations (III-25, III-26, III-27)

$$C_t = C_0 - k_0 \cdot t \quad (\text{III-25})$$

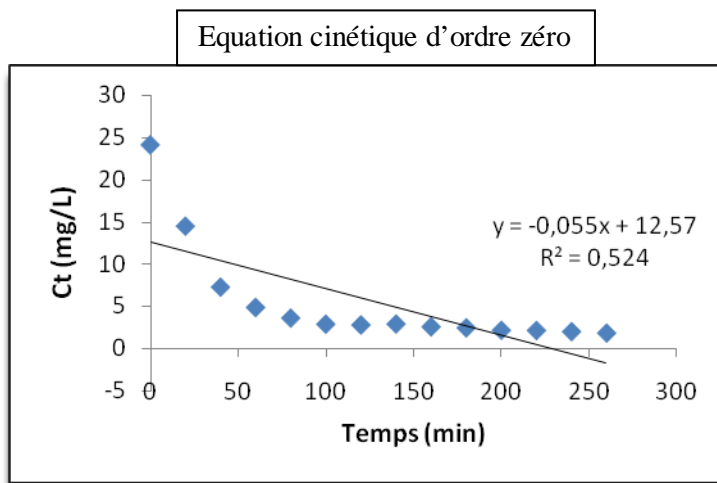
$$C_t = C_0 \cdot e^{-k_1 \cdot t} \quad (\text{III-26})$$

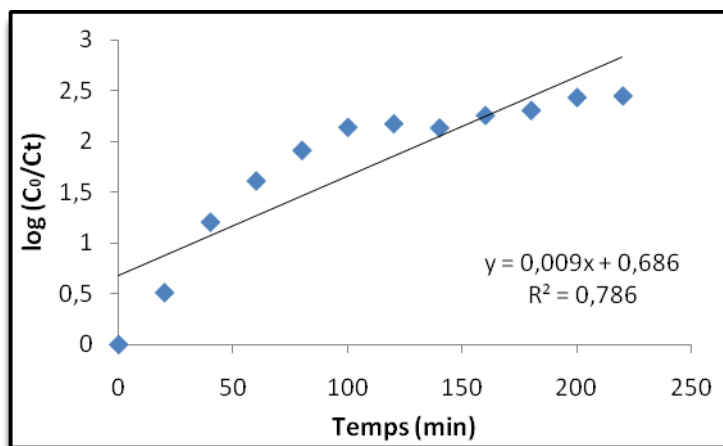
$$1/C_t = 1/C_0 + k_2 \cdot t \quad (\text{III-27})$$

Avec :  $C_t$  concentration de l'OG au temps  $t$ .

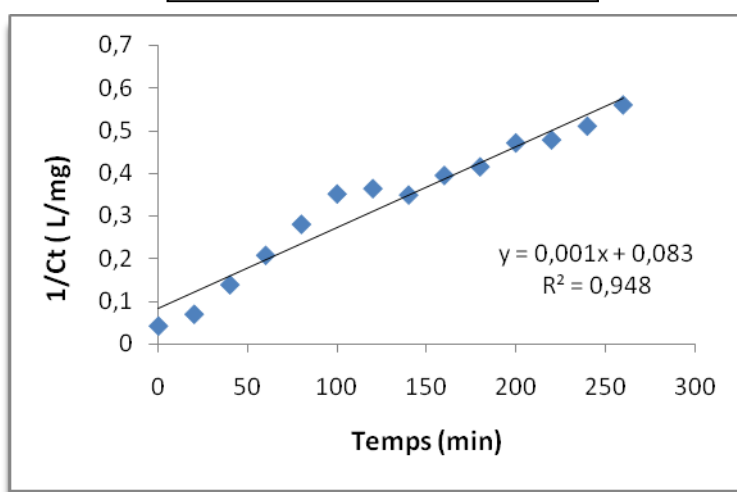
Nous présentons sur la figure III.25, la transformation linéaire des trois modèles mathématiques pour la décoloration de l'OG par le procédé hybride adsorption/oxydation (CAO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Les transformations linéaires relatives à la décoloration par adsorption sur CAO ou par oxydation à H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sont données dans les annexes IV et V





Equation cinétique d'ordre deux



**Figure III.25 :** Détermination des constantes cinétiques apparentes de décoloration de l'OG par (CAO/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

La linéarisation de ces équations nous a permis de calculer toutes les constantes de vitesse relatives aux trois types de traitement (adsorption ; oxydation et adsorption/oxydation).

Les résultats sont regroupés dans le tableau III.11.

**Tableau III.11 :** Paramètres calculés selon les modèles du zéro, premier et second ordre de décoloration de l'OG par les trois méthodes de traitement

Type de traitement	cinétique d'ordre zéro		cinétique du premier ordre		cinétique d'ordre deux	
	k <sub>0</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>1</sub>	R <sup>2</sup>	k <sub>2</sub>	R <sup>2</sup>
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	2. 10 <sup>-3</sup>	0.956	8. 10 <sup>-5</sup>	0.956	4. 10 <sup>-6</sup>	0.957
CAO	0.054	0.813	5.10 <sup>-3</sup>	0.922	6.04. 10 <sup>-4</sup>	0.959
H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> /CAO	0.055	0.524	9.10 <sup>-3</sup>	0.786	10 <sup>-3</sup>	0.948

L'analyse de ces résultats montre que :

- La cinétique du procédé hybride (adsorption / oxydation) de l'OG en milieux aqueux, est d'ordre deux car le coefficient de corrélation est plus élevé (0.948) par rapport à celui relatif à l'équation cinétique d'ordre un (0.786) ou d'ordre zéro (0.524) ; il en est de même pour le procédé d'adsorption.

- La constante de vitesse du procédé hybride est plus importante, ce qui correspond à une élimination de l'OG plus rapide en présence simultanée du CAO et de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. La combinaison des deux effets (adsorption et oxydation), développe de façon importante la décoloration de l'OG.

Les résultats encourageants obtenus lors de l'oxydation de l'OG en solution par l'action des radicaux libres HO<sup>•</sup>, nous ont amenés à poser la question suivante : est-il possible d'utiliser cette méthode d'oxydation pour régénérer le CAO utilisé pour l'adsorption de l'OG ?

#### III-4.1. L'étude de la régénération du CAO saturé par l'OG

Le principal adsorbant utilisé dans le traitement des eaux est le charbon actif car, du fait de sa structure chimique et sa texture poreuse, il possède une grande capacité de rétention et une bonne affinité avec une large gamme de composés. Lorsque le charbon actif est saturé en polluant, il faut, soit le remplacer, soit le régénérer.

Plusieurs méthodes de régénération ont été proposées dans la littérature, cependant, peu de références ont traité la méthode de régénération oxydante par le réactif de Fenton [63-65].

Pour les tests de régénération utilisant le réactif de Fenton, nous nous sommes basés sur les résultats des travaux de Sheng-Peng Sun et coll. [62]. Ces derniers ont étudié la décoloration de l'OG en solution aqueuse, et ont optimisé les conditions opératoires mise en œuvre du système Fenton.

Les conditions opératoires retenues lors de cette étude sont :

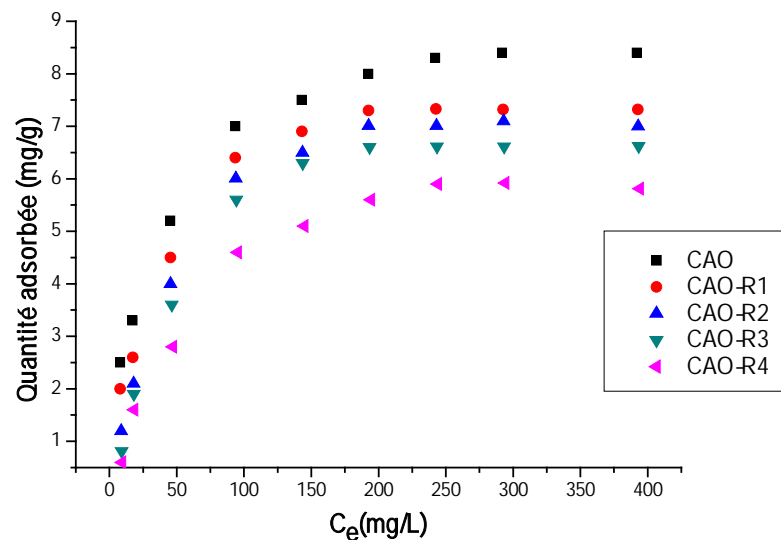
- température : 20 °C
- [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] = 1.0 x10<sup>-2</sup> M
- rapport molaire [H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>] / [Fe<sup>+2</sup>] = 286 :1
- pH = 4
- Volume de la solution = 100 mL

Dans ces conditions optimales et pour une concentration initiale de l'OG compris entre  $2.21 \cdot 10^{-5}$  et  $1.11 \cdot 10^{-4}$  M, le taux de décoloration de 94.6% est obtenu après 60 min de traitement.

Pour notre étude, la régénération du CAO est réalisée dans ces conditions opératoires en augmentant le temps du traitement, car il est plus difficile d'oxyder une molécule retenue dans la texture interne du charbon actif.

Pour avoir le CAO saturé par l'OG, le test d'adsorption est réalisé dans les conditions optimales déjà déterminés (concentration initiale de l'OG : 24.19 mg/L, quantité du CAO : 2.6 g/L, temps d'adsorption : 5 heures) en calculant la quantité de l'OG adsorbée par gramme de CAO.

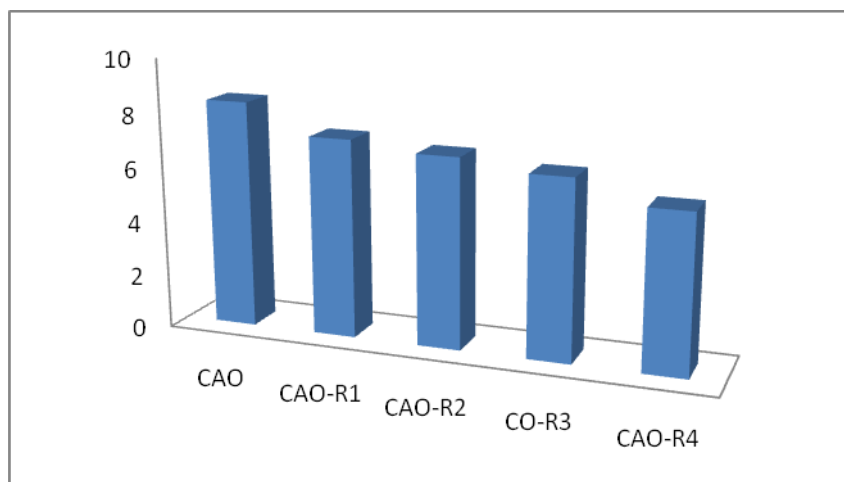
Nous représentons sur la figure III.26, les isothermes d'adsorption, du colorant OG sur le charbon actif CAO avant et après chaque régénération.



**Figure III.26 :** Isothermes d'adsorption de l'OG par le CAO après chaque cycle d'adsorption-régénération à  $25 \pm 2^\circ\text{C}$

On notera par (CAO-Ri) le charbon actif CAO après la  $i^{\text{ème}}$  régénération par le réactif de Fenton, le (i) indique le nombre de régénérations

Les capacités maximales d'adsorption ( $q_{e,\text{exp}}$ ) du charbon actif CAO obtenues après chaque cycle de (régénération-adsorption), sont présentées sur la figure suivante :



**Figure III.27 :** Capacité d'adsorption maximale du CAO après chaque régénération

La comparaison des quantités maximales adsorbées données par l'isotherme et de la quantité adsorbée au cours de la première adsorption, montre que la perte de capacité d'adsorption n'est pas considérable pour le charbon actif : la quantité réadsorbée correspond à la quantité de colorant oxydé (libérant des sites d'adsorption) dans l'étape de régénération précédente.

Nous constatons que la capacité d'adsorption du CAO a diminué après chaque cycle de régénération.

Le rendement de la régénération a été calculé selon la méthode proposée par Salvador et coll. [66].

$$\text{Le rendement de régénération} = \frac{\text{quantité de l'OG adsorbée par CAO-R}_i}{\text{quantité de l'OG adsorbée par CAO}} \times 100 \quad \text{III.28}$$

Le tableau III.12 rassemble les rendements obtenus lors des différentes régénérations

**Tableau III.12 :** le rendement de régénération du CAO après chaque cycle de régénération

nombre de régénération	1	2	3	4
Rendement de régénération (%)	87.14	83.33	78.80	69.16

Après quatre cycles de régénération, le rendement est de 69 % ; nous constatons que la capacité d'adsorption du charbon actif a diminué au cours de la régénération

Après la première régénération, le CAO a perdu une partie de son pouvoir adsorbant ; cependant cette méthode de régénération a permis de restaurer 87.14 % de la qualité originelle d'adsorbant au charbon actif ainsi traité. On peut considérer que la diminution de la capacité d'adsorption du CAO reste acceptable après la quatrième régénération. Il est donc clair ici

que la régénération oxydante par le réactif de Fenton, peut être considérée comme efficace en vue de leur utilisation pour la régénération du CAO saturé par le colorant OG.

### III.4.2. Evolution des propriétés texturales du charbon actif

Plusieurs auteurs ont montré que la diminution de la capacité d'adsorption du charbon actif après un certain nombre de cycles « adsorption-régénération » est souvent attribuée aux modifications de ses propriétés physico-chimiques [32,67].

Après quatre régénérations, la caractérisation texturale du charbon actif CAO-R4 est menée au moyen de l'adsorption d'azote à 77 K. Quant à la structure chimique de sa surface elle est réalisée par la spectroscopie FTIR.

L'analyse de la texture poreuse du charbon actif CAO, après 4 cycles d'adsorption-régénération, montre que cette méthode de régénération n'apporte pas des modifications importantes sur ses propriétés physiques (Tableau III.13). La surface BET du CAO a diminué de 27.67%; le volume mésoporeux de 5.27 % et le volume microporeux n'a pas varié. D'autres auteurs, [64,65] ont montré que la régénération oxydante de charbon actif par le réactif de Fenton, n'a pas changé de manière significative les propriétés physico-chimiques du charbon actif régénéré, même après cinq cycles d'adsorption-régénération [64].

Ce phénomène peut s'expliquer soit par la production d'espèces oxydées non désorbées, soit par encombrement des pores par des sous-produits plus lourds que le colorant traité comme il a été rapporté par Suarez- Ojeda et coll. [68] à propos de la polymérisation des molécules aromatiques, soit enfin par dégradation des fonctions de surface du CA pendant l'oxydation, réduisant l'affinité des polluants pour sa surface.

Nous pouvons conclure, que cette méthode de régénération, permet au charbon actif de conserver une capacité d'adsorption satisfaisante après une succession de cycles adsorption-régénération, contrairement à d'autres méthodes qui provoquent sa forte diminution et une modification radicale des propriétés physico-chimiques du charbon actif régénéré [32,67].

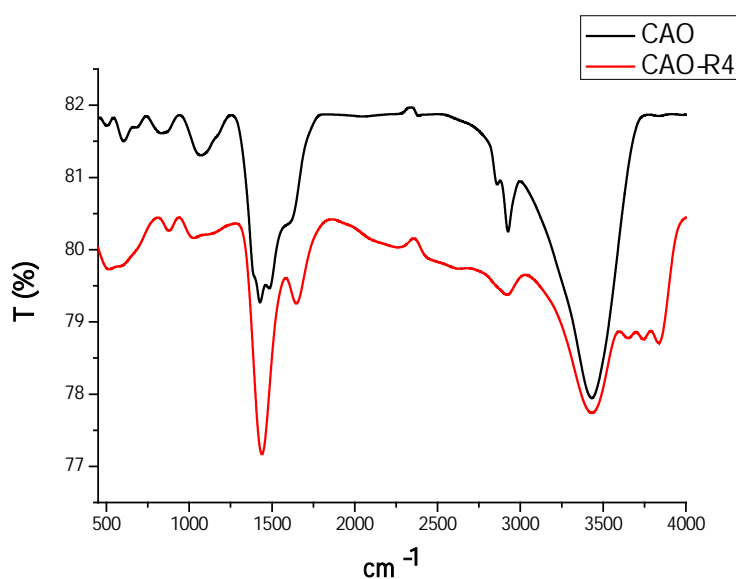
**Tableau III.13 :** Propriétés physiques de charbon CAO neuf et usagé (après 4 régénération)

Charbon actif	$S_{BET} \pm 10$ ( $m^2/g$ )	$V_t$ ( $cm^3 g^{-1}$ )	$V_{mic}$ ( $cm^3/g$ )	$V_{me}$ ( $cm^3/g$ )

CAO	1587	1.020	0.108	0.912
CAO-R4	1148	0.965	0.101	0.864

L'isotherme d'adsorption d'azote à 77K du charbon actif CAO-R4 est donnée dans l'annexe VI.

Le spectre FTIR du charbon actif CAO-R4 est présenté sur la figure III.28



**Figure III.28 :** Spectre FTIR des charbons actifs : CAO et CAO-R4

Nous remarquons que les deux spectres sont généralement similaires. La différence observée entre eux est l'intensité relative de certains pics. Ceci montre que l'oxydation par l'eau oxygénée permet d'introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon actif. Cet oxydant est utilisé pour la modification de la structure chimique de surface des charbons actifs [69].

### Références bibliographiques

- [1] E. Soltes and T. Elder. « Pyrolysis, in Organic Chemicals from Biomass » *CRC press, Boca Raton, FL*, (1981)
- [2] *AJ.Tsamba, WH.Yang, W.Blasiak.* «Pyrolysis characteristics and global kinetics of coconut and cashew nut shells» *Fuel Process Technol*, 87(2006)523-30
- [3] A. Zerriouh, L. Belkbir, «Etude dilatométrique de la pyrolyse du xylane en régime non isotherme» *Thermochimica Acta*, 351(2000)171-175
- [4] F. Rodriguez-Reinoso « Fundamental Issues in Control of Carbon Gasification Reactivity» (Edited by J. Lahaye and P. Ehrburger), *NATO ASI Series E192, Kluwer Academic, the Netherlands* (1991) 533.
- [5] IUPAC « Manual of symbols and terminology» *Pure Appl. Chem*, 31 (1972) 587.
- [6] N.Bouchemal, Z. merzougui, F. addoun « adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte» *J.Soc.Alger.Chim.*, 21(1) (2011) 1-14
- [7] P.Ariyadejwanich, W.Tanthapanichakoon , K. Nakagawa , S.R. Mukai, H.Tamon «Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires» *Carbon*, 41 (2003) 157-164
- [8] M. Valix, *WH. Cheung, G. McKay*, « Preparation of activated carbon using low temperature carbonisation and physical activation of high ash raw bagasse for acid dye adsorption» *Chemosphere*, 56 (2004) 493–501
- [9] N. Bouchemal and F. Addoun, Adsorption of dyes from aqueous solution onto activated carbons prepared from date pits: the effect of adsorbents pore size distribution, *Desalin. Water Treat*, 7 (2009) 242–250.
- [10] Zhonghua Hu, Huimin Guo, M.P. Srinivasan, Ni Yaming, «A simple method for developing mesoporosity in activated carbon» *Sep Purif Technol*, 31 (2003) 47-52.

- [11] Hu. Zhonghua, M.P. Srinivasan, Ni. Yaming « Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons » *Carbon*, 39 (2001) 877–886.
- [12] Zhonghua Hu and M.P. Srinivasan « Mesoporous High-Surface-Area Activated Carbon » *Micropor Mesopor Mat*, 43 (2001) 267-275
- [13] N. Bouchemal, M. Belhachemi, Z. Merzougui, F. Addoun «The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity » *Desal. Wat. Treat*, 10 (2009) 115–120
- [14] L. Temdrara, A. Khelifi, A. Addoun, N. Spahis « Study of the adsorption properties of lignocellulosic material activated chemically by gas adsorption and immersion calorimetry » *Desalination*, 223 (2008) 274-282
- [15] Z. Merzougui, F. Addoun «Effect of oxidant treatment of date pit activated carbons application to the treatment of waters » *Desalination*, 222 (2008) 394-403
- [16] M. Belhachemi, Rachel V.R.A. Rios, F. Addoun, J. Silvestre-Albero, A. Sepúlveda-Escribano, F. Rodríguez-Reinoso «Preparation of activated carbon from date pits: Effect of the activation agent and liquid phase oxidation » *J. Anal Appl Pyrol*, 86 (2009)168-172
- [17] N.Bouchemal, Z. merzougui, F. addoun « adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actifs a base de noyaux de datte» *J.Soc.Alger.Chim.*, 21(1) (2011) 1-14
- [18] N. Bouchenafa-Saïb, P. Grange, P. Verhasselt, F. Addoun, V. Dubois « Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene » *Appl Catal A-Gen*, 286 (2) (2005)167-174
- [19] Z. Merzougui, Y. Azoudj, N. Bouchemal, F. Addoun «Effect of activation method on the pore structure of activated carbon from date pits application to the treatment of water» *Desal. Wat. Treat*, 29 (2011) 236–240
- [20] J. Goupy « Plans d'expérience » *Techniques de l'ingénieur, traité Analyse et caractérisation, vol. P230* (1997) 1-10
- [21] J. Goupy « La méthode des plans d'expériences » *DUNOD, Paris*, (1996) 9 – 27.
- [22] Haaland D. P « Experimental Design in Biotechnology » *Marcel Dekker, Inc, New York, Basel* (1989)
- [23].F. Rozada, M. Otero, A. Morán, A.I. García «Activated carbons from sewage sludge and discarded tyres: Production and optimization » *J. Hazard. Mater*, B124 (2005) 181–191
- [24] S. Brunauer, P.H. Emmett and F. Teller « Adsorption of gases in multimolecular layers » *J. ACS*, 60 (1938) 309–319.
- [25] S. Lowell, J.E. Shields « Powder surface area and porosity» *3rd ed, Chapman & Hall, London*, (1991) 11–13.

- [26] JACQUES GOUPY, « Introduction aux plans d'expériences », 2<sup>ème</sup> ed, Dunod, Paris, (2001).
- [27] P. Vinke, M. vanderEijk, M. Verbree, A.F. Voskamp, H. vanBekum « Modification of the surfaces of a gas activated carbon and a chemically activated carbon with nitric acid, hypochlorite, and ammonia » *Carbon*, 32 (1994) 675–686
- [28] C. A. Leon, J. M. Solar, V. Calemma, L. R. Radovic; « Evidence for the protonation of basal plane sites on carbon » *Carbon*, 30 (5) (1992) 797-811.
- [29] P. Painter, M. Starsinic, M. Coleman « Fourier Transform Infrared Spectroscopy » Academic Press, New York, vol, 481 (4) (1985) 169- 482.
- [30] M. Auta, B.H. Hameed « Preparation of waste tea activated carbon using potassium acetate as an activating agent for adsorption of Acid Blue 25 dye » *Chem. Eng. J*, 171 (2011) 502– 509
- [31] M. Arulkumar, P. Sathishkumar, T. Palvannan « Optimization of Orange G dye adsorption by activated carbon of *Thespesia populnea* pods using Response Surface Methodology » *J. Hazard. Mater*, 186(1) (2010) 827-34
- [32] C. Ayrat « élimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif » *Thèse doctorat, Institut National Polytechnique de Toulouse* (2009)
- [33] W.J.Weber, J.C. Morris « Kinetics of adsorption on carbon solution » *J. San. Eng. Div. ASCE* 89 (1963) 31–59.
- [34] V. Fierro, V. Torné-Fernández, D. Montané, A. Celzard, *Micropor. Mesopor. Mater.* 111 (2008) 276-284.
- [35] I.D. Mall, V.C. Srivastava, N.K. Agarwal, I.M. Mishra «Removal of congo red from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon: kinetic study and equilibrium isotherm analyses » *Chemosphere*, 61 (2005) 492-501.
- [36] A. Ozcan, A.S. Ozcan « Adsorption of Acid Red 57 from aqueous solutions onto surfactant-modified sepiolite » *J. Hazard. Mater*, B125 (2005) 252-259.
- [37] S. Senthilkumar, P. Kalaamani, K. Porkodi, P.R. Varadarajan, C.V. Subburaam, «Adsorption of dissolved reactive red dye from aqueous phase onto activated carbon prepared from agricultural waste » *Bioresour, Technol*, 97 (14) (2006) 1618-1625.
- [38] W.J. Weber, J.C. Morris « Kinetics of adsorption of carbon from solutions » *J, Sanit, Eng. Div, Amer. Soc. Civ. Eng*, 89 (1963) 31-63.
- [39] K. Vinod Gupta, Imran Ali, K. Vipin Saini «Adsorption studies on the removal of Vertigo Blue 49 and Orange DNA13 from aqueous solutions using carbon slurry developed from a waste material» *J Colloid Interf Sci*, 315 (2007) 87–93
- [40] A.Reffas, « Étude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du Marc de café » *Thèse Doctorat, Université Mentouri-Constantine, Algérie* (2010).

- [41] T. Karthikeyan, S. Rajgopal, L.R. Miranda « Chromium(VI) adsorption from aqueous solution by Hevea Brasilinesis sawdust activated carbon » *J. Hazard. Mater*, B 124 (2005) 192-199.
- [42] M. Belhachemi, F. Addoun « Adsorption of congo red onto activated carbons having different surface properties: studies of kinetics and adsorption equilibrium » *Desal. Wat. Treat*, 37 (2012) 122–129
- [43] R.S. Juang, F.C Wu, R.L. Tseng « The ability of activated clay for the adsorption of dyes from aqueous solutions» *Environ Technol*, 18 (1997) 525-531.
- [44] G. Donmez, Z.Aksu « Removal of chromium (VI) from saline wastewaters by *Dunaliella* species» *Process Biochem*, 38 (2002) 751-762.
- [45] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson « A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. Part I. Theoretical » *J. Colloid. Int. Sci*, 47 (1974) 755–765.
- [46] C.H. Giles, A.P. Dsilva, I.A. Easton «A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm, Part II. Experimental interpretation » *J.Colloid. Int. Sci*, 47 (1974) 766-778.
- [47] M.Ahmaruzzaman, D.K.Sharma, « Adsorption of phenols from waste water » *J. Colloid Int. Sci*, 287(2005), 14-24.
- [48] M. Hasnain Isa, Lee Siewlang, Faridha. A. H. Asaari, Hamidi. A. Aziz, N. Azam Ramli, Jaya Paul A. Dhas, « Low cost removal of disperse dyes from aqueous solutions using palm ash » *Dyes Pigments*, 74 (2007) 446-453
- [49] A.R. Yeddou, B. Nadjemi, F. Halet, A. Ould-Dris, R. Capart « Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of activated carbon prepared from olive stones » *Miner Eng*, 23 (2010) 32–39
- [50] A.R. Yeddou, S. Chergui, A. Chergui, F. Halet, A. Hamza, B. Nadjemi, A. Ould-Dris, J. Belkouch « Removal of cyanide in aqueous solution by oxidation with hydrogen peroxide in presence of copper-impregnated activated carbon» *Miner Eng*, 24 (2011) 788–793
- [51] S. Khorramfar , N. Mahmoodi, M. Arami, H. Bahrami «Oxidation of dyes from colored wastewater using activated carbon/hydrogen peroxide» *Desalination*, 279 (2011) 183–189
- [52] V.P. Santos, M.F.R. Pereira, P.C.C. Faria, J.J.M. Órfão « Decolorisation of dye solutions by oxidation with H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in the presence of modified activated carbon » *J. Hazard. Mater*, 162 (2009) 736- 742
- [53] A. Rey, J.A. Zazo, J.A. Casas, A. Bahamonde, J.J. Rodriguez «Influence of the structural and surface characteristics of activated carbon on the catalytic decomposition of hydrogen peroxide» *Appl Catal A-Gen*, 402 (2011) 146– 155
- [54] E. Neyens, J. Baeyens « A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique» *J. Hazard. Mater*, 98 (2003) 33–50.
- [55] A. Georgi, F.D. Kopinke « Interaction of adsorption and catalytic reactions in water decontamination processes. Part I. Oxidation of organic contaminants with hydrogen peroxide catalyzed by activated carbon » *Appl. Catal. B: Environ*, 58 (2005) 9–18.

- [56] P. Serp, J.L. Figueiredo, « Carbon Materials for Catalysis » *John Wiley and Sons INC* (2009).
- [57] F. Lucking, H. Koser, M. Jank, A. Ritter « Iron powder, graphite and activated carbon as catalysts for the oxidation of 4-chlorophenol with hydrogen peroxide in water » *Water Res*, 32 (1998) 2607–2614.
- [58] L.B. Khalil, B.S. Girgis, T.A. Tawfik ; *J. Chem. Technol. Biotechnol*, 76 (2001) 1132-1140.
- [59] G.V. Buxton, C.L. Greenstock, W.P. Helman, A.B. Ross; *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 17 (1988) 513–886.
- [60] F.J. Rivas, S.T. Kolaczowski, F.J. Beltran, D.B. McLurg; *Chem. Eng. Sci*, 53 (1998) 2575–2586.
- [61] A.B. Thomsen « » *Water Res*, 32 (1998) 136-146.
- [62] Sheng-Peng Sun, Cheng-Jie Li, Jian-Hui Sun, Shao-Hui Shi, Mao-Hong Fan, Qi Zhou « Decolonization of an azo dye Orange G in aqueous solution by Fenton oxidation process: Effect of system parameters and kinetic study » *J. Hazard. Mater*, 161 (2009) 1052-1057
- [63] G. Scott Hulinga, K. Patrick Jonesa, P. Wendell Elab, G. Robert Arnold « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent GAC » *Water Res*, 39 (2005) 2145-2153
- [64] L.C. Toledo, A.C.B. Silva, R. Augusti, R.M. Lago « Application of Fenton reagent to regenerate activated carbon saturated with organochloro compounds » *Chemosphere*, 50 (2003) 1049-1054.
- [65] G. Scott Huling, Eunsung Kan, Caleb Caldwell, Saehan Park « Fenton-driven chemical regeneration of MTBE-spent granular activated carbon – A pilot study » *J. Hazard. Mater*, 205– 206 (2012) 55-62
- [66] F. Salvador, J.C. Sánchez « Effect of regeneration treatment with liquid water at high pressure and temperature on the characteristics of three commercial activated carbons » *Carbon* 37 (4) (1999) 577-583.
- [67] Pei-Jen Lu, Hsin-Chieh Lin, Wen-Te Yu, Jia-Ming Chern « Chemical regeneration of activated carbon used for dye adsorption » *J. Taiwan Inst. Chem. Eng*, 42 (2011) 305–311
- [68] ME. Suarez-Ojeda, F. Stüber, A. Fortuny, A. Fabregat, J. Carrera, J. Font « Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst » *Appl. Catal. B: Environ*, 58 (2005)105-114.
- [69] V. Gómez-Serrano, M. Acedo-Ramosa, A. José López-Peinado, C. Valenzuela-Calahorra « Oxidation of activated carbon by hydrogen peroxide. Study of surface functional groups by FTIR » *Fuel*, 73 (1994) 387-395





## Conclusion générale

---

### Conclusion générale

Les noyaux de datte considérés jusqu'à présent comme déchets, peuvent être valorisés grâce à la mise en place d'un protocole d'activation en vue de l'obtention d'un charbon actif utilisé dans le traitement des effluents liquides colorés.

L'analyse thermogravimétrique de ces noyaux a montré que la température de décomposition thermique des noyaux de datte débute à 500°C.

Le développement de la porosité des charbons actifs a été étudié par adsorption d'azote à 77K. Les résultats montrent que le développement de la texture poreuse observé lors de la carbonisation est dû à la création de nouveaux pores et à l'élargissement de ceux existants. L'importance de la création ou de l'élargissement des pores dépend de la méthode de préparation de charbons actifs. Nous avons pu montrer que :

- l'activation physique par  $\text{CO}_2$  à 800°C et l'activation chimique par  $\text{ZnCl}_2$  à 600°C, conduisent à des charbons essentiellement microporeux.
- l'activation combinée (physique et chimique) favorise la formation de charbons actifs principalement mésoporeux caractérisés par une grande surface spécifique.

L'optimisation de la préparation d'un charbon actif à base de noyaux de datte par activation combinée ( $\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$ ) a été menée selon un plan factoriel complet  $2^3$  ; les facteurs retenus sont le taux du  $\text{ZnCl}_2$ , la température et la durée de l'activation. L'application de la méthode des plans d'expériences a permis d'établir un modèle mettant en évidence l'influence de tous les paramètres considérés. Le logiciel utilisé, JMP® 7.0, a permis de fixer les conditions opératoires optimales d'obtention du charbon et du rendement d'élimination du bleu de méthylène.

Les résultats de caractérisations par plusieurs techniques expérimentales ont montré que le charbon actif préparé selon les conditions opératoires optimales choisies, présente des caractéristiques très intéressantes : surface spécifique élevée, mésoporosité développée et une surface chimique riche en fonctions oxygénées.

L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de cavités, plus en moins homogènes, sur la surface des charbons actifs préparés. Ces cavités résultent de l'évaporation de matières volatiles telles que le CO et le  $\text{CO}_2$ , et de l'agent chimique ( $\text{ZnCl}_2$ ) au cours de l'activation laissant l'espace qu'il a préalablement occupé.

L'analyse du CAO par l'EDX a montré :

- le bon déroulement du processus d'activation (le pic majoritaire est attribué au carbone)
- l'efficacité du protocole expérimentale du lavage.
- la faible teneur en métaux qui peuvent être primordiales pour l'activité catalytique.

La suite de ce travail a été conduite avec le charbon actif préparé selon les conditions opératoires choisies (CAO).

L'étude paramétrique de l'adsorption de l'OG sur le charbon actif CAO a été conduite selon la méthode des plans d'expériences ; un plan de surface de réponse (plan composite) nous a permis d'établir un modèle mathématique reliant le rendement d'adsorption aux différents paramètres considérés. En outre, cette méthode de planification des essais expérimentaux nous a permis de définir les conditions opératoires d'adsorption qui conduisent au meilleur rendement. Dans le cas considéré, le rendement maximal (83.56%) est obtenu, pour une concentration initiale de l'OG de 24.19 mg/L, une quantité du CAO de 2.6 g/L, et un temps d'adsorption de 5 heures.

Il a été montré également que la cinétique d'adsorption du l'OG sur le charbon actif CAO obéit au modèle du deuxième ordre; ce résultat est obtenu par modélisation de la cinétique d'adsorption par régression linéaire.

Le modèle de Langmuir est le mieux adapté pour décrire l'isotherme d'adsorption de l'OG par le CAO, la valeur du coefficient de linéarité,  $R^2$ , étant voisin de l'unité (0.998).

Le couplage oxydation ( $H_2O_2$ ) / adsorption (CA), est un procédé d'oxydation avancée, les radicaux hydroxyles étant générés par l'interaction entre l'eau oxygénée et le charbon actif.

Pour notre étude, le catalyseur (et adsorbant) étudié est le charbon actif (CAO). Une étude cinétique comparant les trois méthodes de traitement a montré que le taux de décoloration de l'OG, est de l'ordre de 1% pour l'oxydation à l' $H_2O_2$ , 42 % pour l'adsorption et 78% pour l'oxydation à  $H_2O_2$  en présence du CAO après une durée de traitement d'une heure. Nous constatons que cette technique permet de combiner les actions de l'adsorption sur charbon actif et de l'oxydation par les radicaux hydroxyles afin d'améliorer la cinétique de décoloration de la solution de l'OG.

L'exploitation des résultats de l'étude cinétique de ce procédé hybride montre que la réaction est d'ordre deux comme dans le cas de l'adsorption ; cependant, la constante de vitesse est beaucoup plus importante.

D'autre part, cette étude a été complétée par l'application du réactif de Fenton pour la régénération du charbon actif CAO saturé par l'OG ; cette étude nous a permis de calculer le rendement de régénération après chaque cycle d'adsorption-régénération ; l'ensemble des résultats a montré que cette régénération oxydative, permet de restaurer jusqu'à 69 % de la qualité originelle d'adsorbant au charbon actif ainsi traité après quatre cycles d'adsorption-régénération.

La caractérisation texturale du charbon actif CAO-R4 (après quatre régénérations) montre que cette méthode de régénération n'apporte pas des changements importants à ses propriétés physico-chimiques.



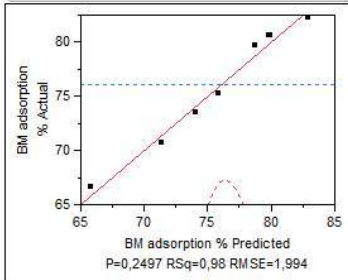
## **Annexes**



Least Squares Fit

Response BM adsorption %

Actual by Predicted Plot



Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	76,0625	0,705	107,89	0,0059*
X1(600,850)	3,5425	0,705	5,02	0,1251
X2(1,4)	2,16	0,705	3,06	0,2008
X3(0,5,1,5)	2,8675	0,705	4,07	0,1535
X1*X2	-0,41	0,705	-0,58	0,6647
X1*X3	-1,0925	0,705	-1,55	0,3648
X2*X3	-0,225	0,705	-0,32	0,8033

Sorted Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
X1(600,850)	3,5425	0,705	5,02	0,1251
X3(0,5,1,5)	2,8675	0,705	4,07	0,1535
X2(1,4)	2,16	0,705	3,06	0,2008
X1*X3	-1,0925	0,705	-1,55	0,3648
X1*X2	-0,41	0,705	-0,58	0,6647
X2*X3	-0,225	0,705	-0,32	0,8033

Response Rendement %

Summary of Fit

RSquare	0,999921
RSquare Adj	0,999444
Root Mean Square Error	0,116673
Mean of Response	24,11625
Observations (or Sum Wgts)	8

Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	6	171,23517	28,5392	2096,543	
Error	1	0,01361	0,0136		0,0167*
C. Total	7	171,24879			

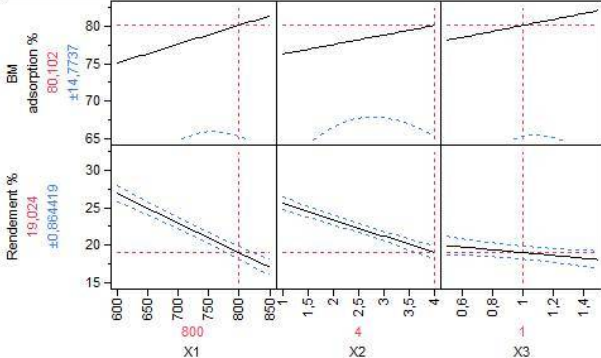
Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	24,11625	0,04125	584,64	0,0011*
X1(600,850)	-3,05125	0,04125	-73,97	0,0086*
X2(1,4)	-2,14625	0,04125	-52,03	0,0122*
X3(0,5,1,5)	-1,73375	0,04125	-42,03	0,0151*
X1*X2	-1,85875	0,04125	-45,06	0,0141*
X1*X3	0,99375	0,04125	24,09	0,0264*
X2*X3	0,19875	0,04125	4,82	0,1303

Sorted Parameter Estimates

Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
X1(600,850)	-3,05125	0,04125	-73,97	0,0086*
X2(1,4)	-2,14625	0,04125	-52,03	0,0122*
X1*X2	-1,85875	0,04125	-45,06	0,0141*
X3(0,5,1,5)	-1,73375	0,04125	-42,03	0,0151*
X1*X3	0,99375	0,04125	24,09	0,0264*
X2*X3	0,19875	0,04125	4,82	0,1303

Prediction Profiler

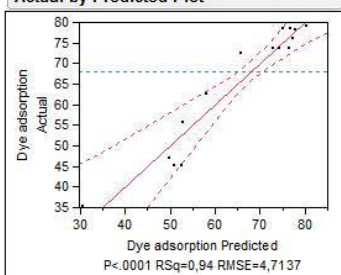


**Annexe I :** Fenêtre des résultats de modélisation de la préparation de charbon actif par activation combinée (logiciel JMP.7)

## Annexe II : Fenêtre des résultats de modélisation de l'adsorption de l'OG par le CAO (logiciel JMP.7)

### Response Dye adsorption

#### Actual by Predicted Plot



#### Summary of Fit

RSquare	0,942971
RSquare Adj	0,891644
Root Mean Square Error	4,713738
Mean of Response	68,034
Observations (or Sum Wgts)	20

#### Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Model	9	3673,9277	408,214	18,3720	
Error	10	222,1932	22,219		Prob > F
C. Total	19	3896,1209			<,0001*

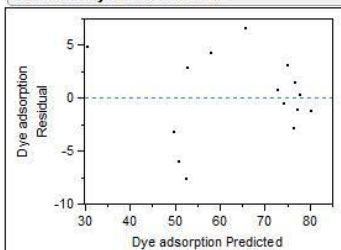
#### Lack Of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio	Prob > F
Lack Of Fit	5	222,19313	44,4386	2666317	Prob > F
Pure Error	5	8,33333e-5	1,667e-5		<,0001*
Total Error	10	222,19322		Max RSq	1,0000

#### Effect Tests

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
Time(h)(2,5,6)	1	1	610,5378	27,4778	0,0004*
Carbon(g)(0,1,0,3)	1	1	1107,7643	49,8559	<,0001*
Dye (mg/L)(10,30)	1	1	801,5667	36,0752	0,0001*
Time(h)*Carbon(g)	1	1	97,6503	4,3948	0,0625
Time(h)*Dye (mg/L)	1	1	8,2215	0,3700	0,5566
Carbon(g)*Dye (mg/L)	1	1	215,5926	9,7029	0,0110*
Time(h)*Time(h)	1	1	352,1712	15,8498	0,0026*
Carbon(g)*Carbon(g)	1	1	292,4763	13,1632	0,0046*
Dye (mg/L)*Dye (mg/L)	1	1	352,6751	15,8725	0,0026*

#### Residual by Predicted Plot



#### Response Surface

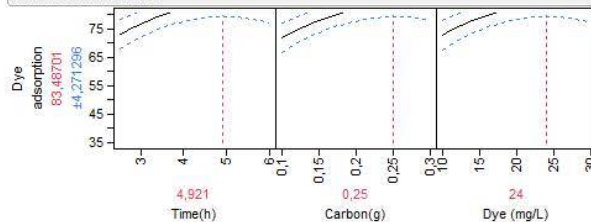
Coef	Time(h)(2,5,6)	Carbon(g)(0,1,0,3)	Dye (mg/L)(10,30)	Dye adsorption
Time(h)(2,5,6)	-4,943397	-3,49375	-1,01375	6,6862245
Carbon(g)(0,1,0,3)		-4,504991	-5,19125	9,00634
Dye (mg/L)(10,30)			-4,946932	7,6611594

#### Solution

Variable	Critical Value
Time(h)(2,5,6)	4,9910548
Carbon(g)(0,1,0,3)	0,2593741
Dye (mg/L)(10,30)	24,194132

Solution is a Maximum  
Predicted Value at Solution 83,559727

#### Prediction Profiler

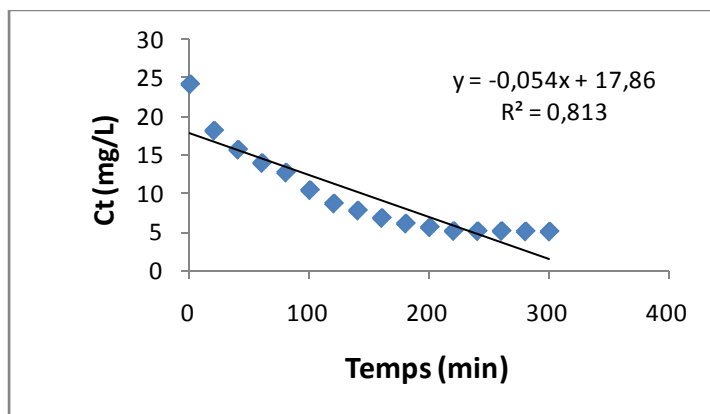


**Annexe III : Données de base de l'analyse de la variance.**

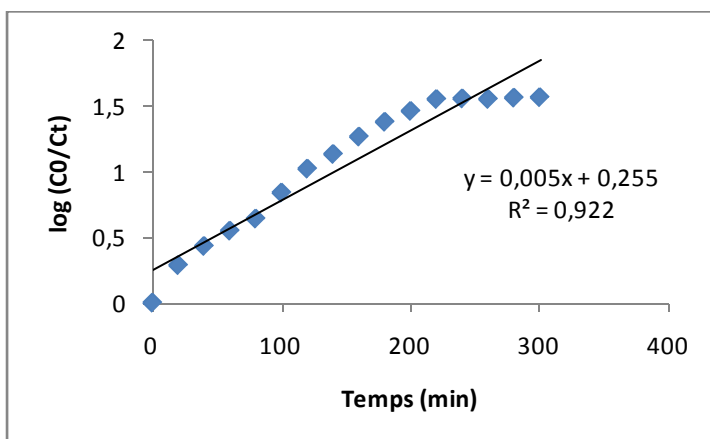
<b>Essai n°</b>	<b>Réponses mesurées</b>	<b>Réponses calculées</b>	<b>Résidus</b>
1	35.10	30.4159456	4.68405444
2	62.23	58.1482643	4.08173566
3	72.22	65.7986255	6.42137446
4	73.44	72.7659443	0.67405568
5	55.54	52.8033946	2.73660541
6	73.47	76.4807134	-3.0107134
7	73.54	74.2110746	-0.6710746
8	75.85	77.1233933	-1.2733933
9	44.85	52.6368571	-7.7868571
10	78.09	75.126546	2.96345396
11	46.57	49.9749036	-3.4049036
12	78.85	80.2684996	-1.4184996
13	44.80	50.9872187	-6.1872187
14	78.12	76.7561845	1.36381549
15	78.01	77.8637391	0.14626086
16	78.00	77.8637391	0.13626086
17	78.00	77.8637391	0.13626086
18	78.00	77.8637391	0.13626086
19	78.00	77.8637391	0.13626086
20	78.00	77.8637391	0.13626086

**Annexe IV : Détermination des constantes cinétiques apparentes de décoloration de l'OG par (CAO)**

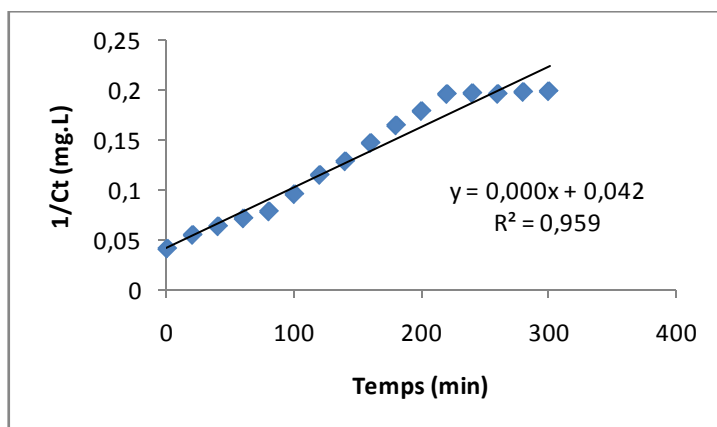
Equation cinétique d'ordre zéro



Equation cinétique du premier ordre

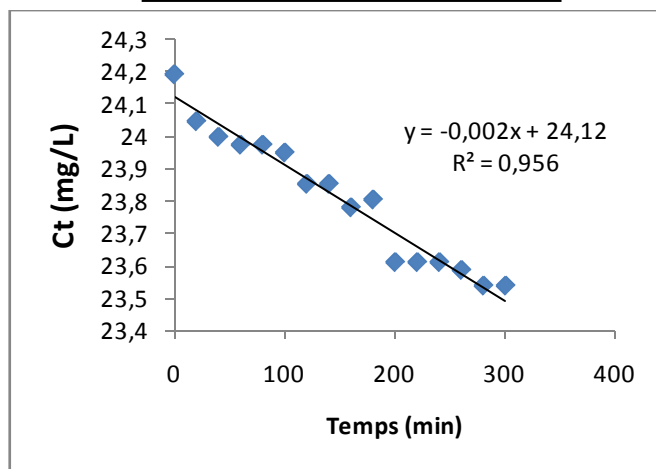


Equation cinétique d'ordre deux

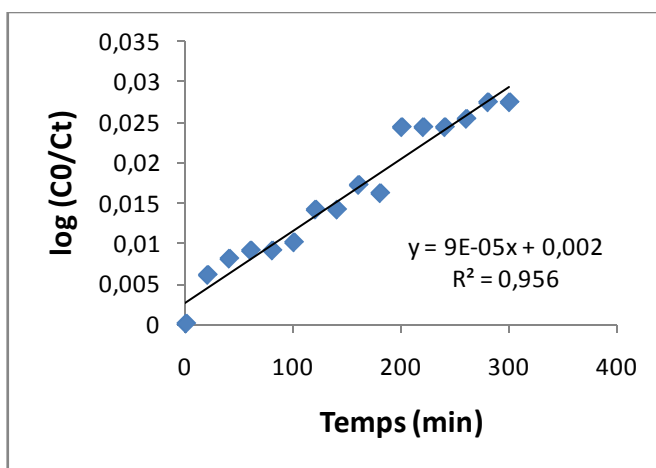


**Annexe V : Détermination des constantes cinétiques apparentes de décoloration de l'OG par (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)**

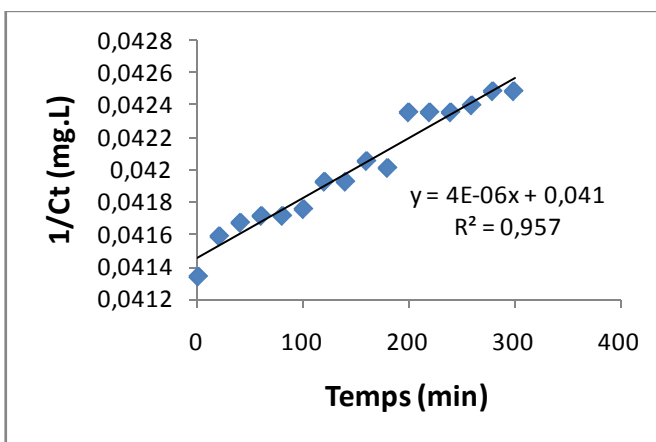
Equation cinétique d'ordre zéro



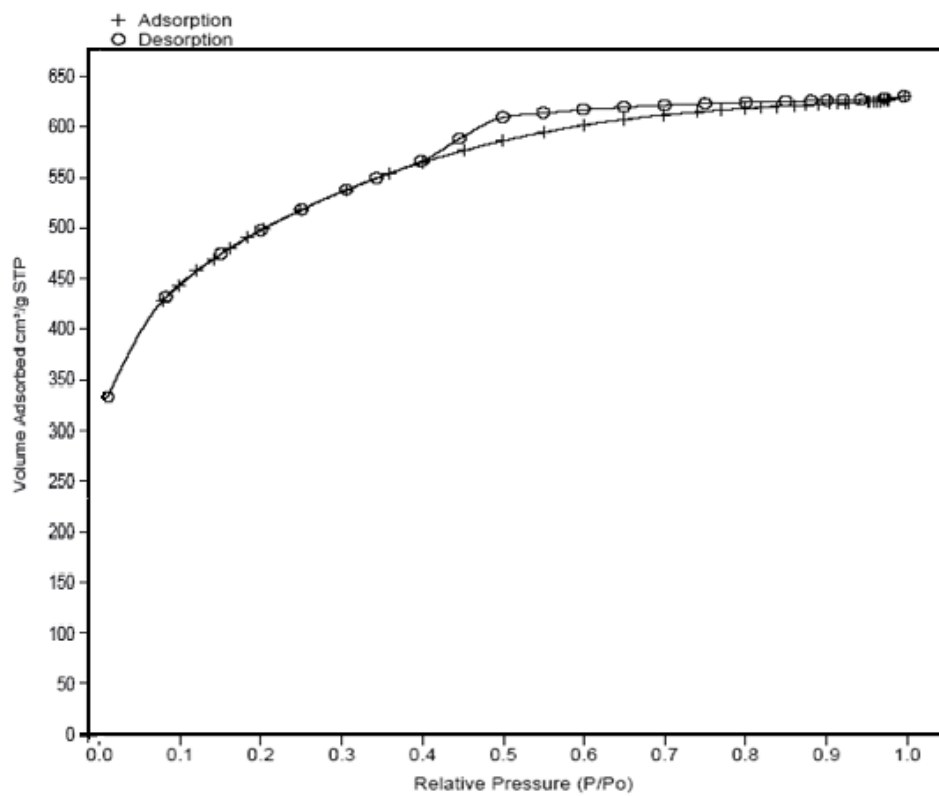
Equation cinétique du premier ordre



Equation cinétique d'ordre deux



**Annexe VI : Isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K de charbon actif CAO-R4**



## PUBLICATIONS INTERNATIONALES DANS LE CADRE DE CETTE THESE

[1] N. Bouchemal, Y. Azoudj, Z. Merzougui, F. Addoun « Adsorption modeling of Orange G dye on mesoporous activated carbon prepared from Algerian date pits using experimental designs» *Desal. Wat. Treat.* 45 (2012) 284–290

[2] N. Bouchemal, Z. merzougui, F. addoun « adsorption en milieux aqueux de deux colorants sur charbons actif à base de noyaux de datte» *J.Soc.Alger.Chim.* 21(1) (2011) 1-14

[3] N. Bouchemal, M. Belhachemi, Z. Merzougui, F. Addoun «The effect of temperature and impregnation ratio on the active carbon porosity» *Desal. Wat. Treat.* 10 (2009) 115–120

[4] N. Bouchemal and F. Addoun « Adsorption of dyes from aqueous solution onto activated carbons prepared from date pits: the effect of adsorbents pore size distribution » *Desal. Wat. Treat.* 7 (2009) 242–250.

[5] Z. Merzougui, Y. Azoudj, N. Bouchemal, F. Addoun « Effect of activation method on the pore structure of activated carbon from date pits application to the treatment of water » *Desal. Wat. Treat.* 29 (2011) 236–240