

N° d'ordre : 80/2017-C/CH

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediène

Faculté de CHIMIE



THESE

Présentée pour l'obtention du **diplôme de DOCTORAT 3^{ème} Cycle (LMD)**

En : CHIME

Spécialité : Analyse et Contrôle

Par : BOUHAMIDI Yasmine

Sujet

Contribution à l'élimination de polluants émergents par un procédé physique

Soutenue publiquement, le 06/ 11 / 2017, devant le jury composé de :

M. M. Amara	Professeur à l'USTHB	Président
Mme F. Kaouah	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme O. Igoudjilene	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
Mme F. Mohallebi	Professeur à l'ENP	Examinatrice
M. O. Bouras	Professeur à l'Université de Blida	Examineur
M. T. Berrama	Maitre de conférences à l'USTHB	Examineur
M. M. Trari	Professeur à l'USTHB	Invité

REPULIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE POPULAIRE
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique
Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene

Faculté de chimie



THESE

Présentée pour l'obtention du diplôme de **DOCTORAT**
EN CHIMIE

Spécialité: Analyse et Contrôle

Par : BOUHAMIDI Yasmine

Thème :

*Contribution à l'élimination de polluants émergents
par un procédé physique*

Soutenue publiquement le 06/11/2017, Devant le jury composé de :

M. Amara Mourad	Professeur à l'USTHB	Président
Mme Kaouah Farida	Professeur à l'USTHB	Directrice de thèse
Mme Mohallebi Faroudja	Professeur à l'ENP	Examinatrice
Mme Igoudjilene Ouahiba	Professeur à l'USTHB	Examinatrice
M. Bouras Omar	Professeur à l'Université de Blida	Examinateur
M. Berrama Tarek	Maitre de conférences à l'USTHB	Examinateur
M. Trari Mohamed	Professeur à l'USTHB	Invité

Remerciements

J'exprime ici toute ma reconnaissance envers ma directrice de thèse, **Mme Farida Kaouah** Professeur à l'USTHB, pour son travail de supervision, sa patience et ses conseils. Qu'elle trouve ici le témoignage de ma profonde gratitude.

J'exprime mes sincères remerciements à **M. Mourad Amara**, pour l'honneur qu'il me fait de présider le jury de la thèse et pour le temps qu'il a consacré. J'exprime également ma reconnaissance à l'ensemble des membres du jury : **Mme Faroudja Mohallebi**, **Mme Ouahiba Igoudjilene**, **M. Omar Bouras** et **M. Tarek Berrama**, pour l'attention qu'ils ont bien voulu accorder à l'examen de ce travail.

Un grand merci aux personnes qui ont cru en moi, qui m'ont permis d'avancer et qui m'ont fait profiter de leur expérience : **M.Y. Haddad** et **M. A. Chergui**. Cela a été un grand plaisir à discuter avec vous et à bénéficier de vos conseils. Ma gratitude va également à **M. Trari**, pour sa disponibilité à mon égard et pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de participer au jury de cette thèse.

J'adresse également mes remerciements à **M. F. Kaouah** pour son aide et le temps qu'il m'a consacré lors de la réalisation de mon travail de recherche.

J'exprime mes vifs remerciements à toute l'équipe du laboratoire LSGPI : **Z. Benjamaa**, **H. Tizi**, **D. Hamane**, **S. Boumaza**, **Nadji**, **Soumia**, **Nassim**, **Chakib**, **Assia**, **Salima**, **Zahra**. Ces remerciements s'adressent tous particulièrement à mes chères amies, qui m'ont soutenue tant sur le plan scientifique que sur le plan humain : **Wassila l'adulte**, **ma douce akila**, **Mme Semssoum**, **Soussou**, **Lamou** et **ma tendre chahida**. Vous avez été une seconde famille pour moi. Je remercie très affectueusement mon amie, ma sœur : **Loubna**. J'ai énormément apprécié le travail avec toi, tous nos moments de partage et nos éclats de rire. Je remercie profondément toutes les personnes dans l'ombre, dont la contribution à mon travail est non négligeable.

À titre plus personnel, je voudrais remercier du plus profonds de mon cœur ma famille et amies et leur exprimer ma profonde gratitude : **Papa**, **Djallah**, **Saida**, **Djahida**, **tonton Bob**, **Hamida**, **Nachida**, **Amina**, **Nounou**, **Hamza**. Je ne vous oublie pas n'en plus mes cousins et cousines, un grand merci de vous être impliqués et de m'avoir épaulé.

Je remercie **Amine** pour la patience dont il a fait preuve, pour l'oreille attentive qu'il m'a prêtée et pour son soutien moral indéfectible toutes ces années d'études. Enfin, je ne saurais finir sans un mot pour **ma mère** pour son aide et son dévouement. Tu as su me comprendre, me guider, m'encourager et me soutenir tant sur le plan affectif que sur le plan moral. Tu m'as appris à persévérer, à me relever et à ne jamais baisser les bras, je ne te remercierai jamais assez. Merci de votre amour, de votre confiance et d'avoir cru en moi.

Sommaire

Introduction générale	1
------------------------------	----------

Partie A Synthèse bibliographique

Chapitre I : pollution par les phtalates

I.1	Polluant émergent	4
I.2	Phtalates : structures et propriétés physico-chimiques	5
I.3	Production et applications des phtalates	7
I.4	Contamination par les phtalates	9
I.4.a	<i>Voies de contamination des ressources en eaux</i>	9
I.4.b	<i>Voies de contamination de l'homme</i>	10
I.5	Toxicité des phtalates	12
I.6	Réglementations en vigueur	13
I.6.a	<i>Classification des phtalates</i>	14
I.6.b	<i>Réglementation par domaine</i>	15
I.6.c	<i>Autres réglementations</i>	16
I.7	Procédés de traitement des phtalates	16
I.8	Conclusion	18
Références bibliographiques		

Chapitre II : Généralités sur l'adsorption

II.1	Notions de base sur l'adsorption et les adsorbants	19
II.2	Charbons actifs	21
II.2.a	<i>Précurseur</i>	21
II.2.b	<i>Méthodes d'élaboration des charbons actifs</i>	22
II.2.c	<i>Structure générale des charbons actifs</i>	23
II.3	Généralités sur les plans d'expériences	25
II.3.a	<i>Méthodologie des plans d'expériences</i>	25
II.3.b	<i>Principe et objectif de la Méthodologie des Surfaces de Réponse</i>	25
II.3.c	<i>Construction modèle polynomial d'un Plan Composite Central</i>	26
II.4	Mise en œuvre de l'adsorption	28
II.5	Cinétiques d'adsorption en phase liquide	28
II.5.a	<i>Réactions de surface</i>	29
II.5.b	<i>Mécanismes de transfert de masse</i>	30
II.5.c	<i>Facteurs influençant la cinétique</i>	31
II.6	Equilibres d'adsorption en phase liquide	31
II.6.a	<i>Classification des isothermes d'adsorption</i>	32
II.6.b	<i>Modélisation des isothermes d'adsorption</i>	32
II.7	Etude thermodynamique	34
II.8	Adsorption sur lit fixe	35
II.8.a	<i>Conception et fonctionnement des colonnes d'adsorption</i>	35
II.8.b	<i>Principaux facteurs influençant l'adsorption sur lit fixe</i>	38
II.9	Modélisation des courbes de percée	39
II.9.a	<i>Paramètres du design des courbes de percée</i>	39
II.9.b	<i>Modèles globaux d'adsorption en lit fixe</i>	41
II.10	Conclusion	42

Références bibliographiques

Partie B Etude expérimentale

Chapitre III : Matériels et méthodologies expérimentales

III.1 Préparation du charbon actif optimal	43
III.1.a Précurseur	43
III.1.b Activation chimique	44
III.1.c Pyrolyse	45
III.1.d Optimisation des conditions de préparation	46
III.2 Caractérisation	46
III.2.a Paramètres physico-chimiques	46
III.2.b Caractérisations physiques	47
III.2.c Caractérisations chimiques	48
III.3 Procédure expérimentale	50
III.3.a Dispositifs expérimentaux	50
III.3.b Préparation des solutions de phtalate	51
III.3.c Adsorption des phtalates	52
III.4 Technique analytique et quantification des phtalates	53
III.5 Analyse statistique	53
Références bibliographiques	

Chapitre IV : Préparation, optimisation et caractérisation du charbon actif

IV.1 Optimisation des conditions de préparation du charbon actif	54
IV.1.a Choix des paramètres d'étude	54
IV.1.b Planification de la matrice d'expérience	55
IV.1.c Développement du modèle de régression	55
IV.1.d Analyse des résultats	56
IV.1.e Courbes iso-réponses	63
IV.1.f Optimisation et validation des modèles	67
IV.2 Caractérisation du charbon actif optimal	68
IV.2.a Paramètres physico-chimiques	68
IV.2.b Caractérisations physiques	69
IV.2.c Caractérisations chimiques	73
IV.3 Conclusion	75
Références bibliographiques	

Chapitre V : Etude des performances d'adsorption du charbon actif en mode discontinu

V.1 Etude paramétrique	77
V.2 Etude cinétique	83
V.2.a Modélisation des réactions de surface	84
V.2.b Modélisation des mécanismes physiques	87
V.3 Etude de l'équilibre d'adsorption	91
V.3.a Type d'isotherme	91
V.3.b Modélisation des isothermes d'adsorption	92
V.4 Etude thermodynamique	96
V.5 Etude comparative	100
V.6 Caractérisation de l'AJPAC après adsorption	103
V.6.a Analyse par MEB/EDX	103

V.6.a	<i>Analyse par FTIR</i>	105
V.7	Conclusion	107
	Références bibliographiques	

Chapitre VI : Adsorption dynamique du diéthyle phtalate

VI.1	Influence des paramètres opératoires	109
VI.1.a	<i>Effet du débit d'alimentation</i>	109
VI.1.b	<i>Effet de la hauteur du lit</i>	110
VI.1.c	<i>Effet de la concentration initiale en diéthyle phtalate</i>	112
VI.2	Evaluation des paramètres de design des courbes de percée	113
VI.2.a	<i>Débit d'alimentation</i>	114
VI.2.b	<i>Hauteur du lit fixe</i>	114
VI.2.c	<i>Concentration initiale en diéthyle phtalate</i>	115
VI.3	Modélisation des courbes de percée	117
VI.3.a	<i>Modèle de Bohart-Adams</i>	117
VI.3.b	<i>Modèle de Clark</i>	120
VI.3.c	<i>Modèle de Thomas</i>	122
VI.3.d	<i>Modèle de Yoon-Nelson</i>	124
VI.4	Comparaison des résultats de la modélisation	126
VI.5	Conclusion	128
	Références bibliographiques	
	Conclusion générale	129

Annexes

Liste des Tableaux

Chapitre I

- Tableau I.1** : Structure chimique de quelques phtalates usuels classés par catégorie
Tableau I.2 : Propriétés physico-chimique de quelques phtalates
Tableau I.3 : Produits de large consommation contenant des phtalates
Tableau I.4 : Teneurs en phtalates dans les aliments (ng g^{-1}) et dans les boissons (ng L^{-1} en poids sec)
Tableau I.5 : Classement des phtalates selon la réglementation 2008/1272/CE
Tableau I.6 : Liste LMS et DJA de certains phtalates

Chapitre IV

- Tableau IV.1** : Domaine de variation des paramètres et leurs niveaux codés
Tableau IV.2 : Matrice de planification expérimentale pour la préparation du charbon actif
Tableau IV.3 : Effet des paramètres et de leurs interactions
Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients de la qualité descriptive et prédictive.
Tableau IV.5 : Valeurs des réponses observées (expérimentales) et prédites
Tableau IV.6 : Analyse de la variance (ANOVA) des modèles quadratiques
Tableau IV.7 : Conditions optimales de préparation du charbon actif et valeurs prédites
Tableau IV.8 : Validation des modèles
Tableau IV.9 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif optimal et du précurseur
Tableau IV.10 : Caractéristiques texturales du charbon actif AJPAC
Tableau IV.11 : Groupements fonctionnels de l'AJPAC

Chapitre V

- Tableau V.1.a** : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-second ordre pour différentes températures
Tableau V.1.b : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales en polluant
Tableau V.2.a : Paramètres cinétiques des modèles de diffusion à différentes températures
Tableau V.2.b : Paramètres cinétiques des modèles de diffusion à différentes concentrations initiales en polluant
Tableau V.3 : Constantes des isothermes d'adsorption du DEP et DBP à deux paramètres
Tableau V.4 : Constantes des isothermes d'adsorption du DEP et du DBP à trois paramètres
Tableau V.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du DEP et du DBP
Tableau V.6.a : Comparaisons des conditions opératoires et des performances de l'AJPAC aux résultats de la littérature
Tableau V.6.b : Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du DEP et du DBP sur divers adsorbants
Tableau V.7 : Analyse élémentaire de l'AJPAC avant et après adsorption

Chapitre VI

- Tableau VI.1** : Effet du débit d'alimentation sur les paramètres caractéristiques des courbes de percée
Tableau VI.2 : Effet de la hauteur du lit fixe sur les paramètres caractéristiques des courbes de percée
Tableau VI.3 : Effet de la concentration initiale en DEP sur les paramètres caractéristiques des courbes de percée
Tableau VI.4 : Paramètres caractéristiques du modèle de Bohart-Adams
Tableau VI.5 : Paramètres caractéristiques du modèle de Clark
Tableau VI.6 : Paramètres caractéristiques du modèle de Thomas
Tableau VI.7 : Paramètres caractéristiques du modèle de Yoon-Nelson

Liste des Figures

Chapitre II

- Fig. II.1** : Schéma simplifié de l'interface adsorbat/adsorbant
Fig. II.2 : Schéma de la physisorption, de la chimisorption et de la désorption
Fig. II.3 : Représentation schématique des plans basaux 'graphènes' et un agrandissement de la structure en feuillets
Fig. II.4 : (a) Matrice d'expérience du plan CCD à 3 facteurs et (b) représentation géométrique du modèle correspondant
Fig. II.5 : Représentation des étapes du mécanisme de transfert de masse
Fig. II.6 : Classification des isothermes pour les systèmes liquide/solide
Fig. II.7 : (a) Schéma de principe simplifié d'une colonne d'adsorption à lit fixe, (b) l'évolution de la concentration du polluant dans la phase solide et la phase liquide « Courbe de Percée »

Chapitre III

- Fig. III.1** : Arbre d'*Albizzia Julibrissin*
Fig. III.2 : Dispositif expérimental de l'activation chimique
Fig. III.3 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode statique
Fig. III.4 : Dispositif expérimental de l'adsorption en colonne

Chapitre IV

- Fig. IV.1** : Histogramme des effets des différentes variables sur y_1 et y_2 dans l'ordre de leurs influences
Fig. IV.2 : Représentation graphique d'adéquation du modèle
Fig. IV.3 : Analyse graphique des résidus : (a et b) diagramme de probabilité résiduelle normalisée vs valeurs prédites et (c et d) diagramme de N-Probabilité
Fig. IV.4 : Courbes d'iso-réponses pour le taux de charbon actif
Fig. IV.5 : Courbes d'iso-réponses pour le pourcentage d'élimination du DEP
Fig. IV.6 : Micrographe et analyse EDX pour (a, c) l'AJP et (b, d) l'AJPAC
Fig. IV.7 : isotherme d'adsorption/désorption de N_2 à 77 K par l'AJPAC, ainsi que la distribution de la taille des pores de l'AJPAC en tracé intercalaire
Fig. IV.8 : spectres FTIR de l'AJP et de l'AJPAC

Chapitre V

- Fig. V.1** : Evolution temporelle de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP pour différentes concentrations
Fig. V.2 : Evolution de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP en fonctions du PH
Fig. V.3 : Evolution temporelle de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP pour différentes doses d'adsorbant (a) et pourcentage d'élimination en fonction de la dose d'AJPAC (b)
Fig. V.4 : Evolution de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP en fonctions de la concentration initiale en polluant ($mg L^{-1}$)
Fig. V.5 : Evolution de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP en fonctions de la température (K)
Fig. V.6 : Ajustement des données expérimentales par les modèles (a) de pseudo-premier ordre et (b) de pseudo-second ordre pour le DEP et le DBP à 20 °C
Fig. V.7 : Ajustement des données expérimentales à 20 °C aux trois modèles : (a) diffusion du film liquide, (b) diffusion intraparticulaire et (c) diffusion poreuse

Fig. V.8 : Evolution temporelle de B.t pour les deux systèmes à différentes températures et concentrations initiales en polluant

Fig. V.9 : Equilibres d'adsorption à 20 °C pour le DEP et le DBP

Fig. V.10: Modélisation des isothermes à deux paramètres pour la température de 20 °C

Fig. V.11: Modélisation des isothermes à trois paramètres pour à 20 °C

Fig. V.12: Evolution du logarithme de la constante de Langmuir en fonction de l'inverse de la

Fig. V.13 : Evolution du logarithme de C_e en fonction de l'inverse de température (a) et de la variation de la chaleur isostérique en fonction du recouvrement (b)

Fig. V.14: Capacités d'adsorption en fonction de la solubilité des molécules

Fig. V.15 : Micrographe de l'AJPAC : (a) avant adsorption, (b) après adsorption du DEP et (c) après adsorption du DBP

Fig. V.16 : spectre infrarouge du charbon actif AJPAC

Fig. V.17 : Spectres infrarouges de l'AJPAC après adsorption (a) du DEP et (b) du DBP

Chapitre VI

Fig. VI.1 : Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée ($Z = 4$ cm, $C_0 = 150$ mg L⁻¹)

Fig. VI.2 : Effet de la hauteur du lit fixe sur la courbe de percée ($Q = 1$ mL min⁻¹, $C_0 = 150$ mg L⁻¹)

Fig. VI.3 : Effet de la concentration initiale en DEP sur la courbe de percée ($Q = 1$ mL min⁻¹, $Z = 5$ cm)

Fig. VI.4 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart-Adams : (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

Fig. VI.5 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart-Adams pour une concentration réduite inférieure à 0,50 : (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP.

Fig. VI.6 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark : (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

Fig. VI.7 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Thomas : (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

Fig. VI.8 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Yoon-Nelson : (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

Fig. VI.9 : Ajustement des données expérimentales aux conditions opératoires optimales par les modèles de Bohart-Adams, de Clark, de Thomas et de Yoon-Nelson

Liste des symboles

Lettres latines

A	(-) Constante de Clark
A_C	(m^2) Section droite de la colonne
A_Z	(-) Quantité de polluant réellement traité par la ZTM
A_{max}	(-) Quantité maximale potentiellement éliminée par la ZTM
a_t	($L g^{-1}$) Constante de Temkin
Abs	(-) Absorbance
APE	(%) Pourcentage d'erreur moyenne
B	(-) Constante de Boyd
C	(-) Intersection du modèle de diffusion intraparticulaire
C_0	($mg L^{-1}$) Concentration initiale en polluant en solution aqueuse
C_e	($mg L^{-1}$) Concentration du polluant à l'équilibre
C_{fd}	(-) Intersection du modèle de diffusion du film liquide
C_t	($mg L^{-1}$) Concentration du polluant dans la solution à l'instant t
D	(min^{-1}) Facteur indépendant de la température
D_C	(m) Diamètre interne de la colonne
D_p	(nm) Diamètre moyen des pores
E	($kJ mol^{-1}$) Energie moyenne d'adsorption
E_a	($kJ mol^{-1}$) Energie d'activation d'Arrhenius
F_t	(-) Fraction adsorbée de l'équilibre à l'instant t
F	(-) Capacité fractionnaire
g	($m s^{-2}$) Accélération gravitationnelle terrestre 9,81
g'	(g) Exposant de l'isotherme de R-P
h	($g mg^{-1} min^{-1}$) Vitesse initiale d'adsorption
H_Z	(cm) Hauteur de la ZTM
k	(-) Nombre de variables d'entrée
k_1	(min^{-1}) Constante de vitesse de pseudo-premier ordre
k_2	($g mg^{-1} min^{-1}$) Constante de vitesse de pseudo-second ordre
K_{ads}	(-) Constante d'équilibre d'adsorption
k_B	($mL g^{-1} L$) Constante de Bangham
k_{BA}	($L mg^{-1} min^{-1}$) Constante de vitesse d'adsorption de Bohart-Adams
k_F	($L mg^{-1}$) Constante d'adsorption de Freundlich
k_{FS}	($L mg^{-1}$) Constante de F-S
k_L	($L mg^{-1}$) Constante d'équilibre de Langmuir
k_{RP}	($L mg^{-1}$) Constante de R-P
k_{Th}	($L min^{-1} mg^{-1}$) Constante de Thomas
k_{YN}	($L min^{-1}$) Constante de proportionnalité de Yoon-Nelson
k_{fd}	(min^{-1}) Constante du modèle de diffusion intraparticulaire
k_i	($mg g^{-1} min^{-0.5}$) Constante de vitesse de diffusion Intraparticulaire
L_{opti}	(cm) Longueur du trajet optique du faisceau lumineux
m_0	(g) Quantité de précurseur
m_1	(g) Masse du pycnomètre remplie avec du charbon
m_2	(g) Masse du pycnomètre vide
m_{AC}	($g L^{-1}$) Masse du charbon actif
m_{FS}	(-) Exposant de F-S
m_{ads}	(g) Masse totale de l'adsorbant du lit fixe
m_{tot}	(mg) Masse totale de polluant envoyée dans la colonne
N	(-) Nombre d'expérience

N_0	(-) Nombre de point au centre
N_0'	($mg L^{-1}$) Capacité maximale d'adsorption
N_{CCD}	(-) Nombre total d'essais du plan CCD
n	($mg g^{-1}$) Constante d'adsorption de Freundlich
P_e	($L mg^{-1}$) Constante de R-P
Q^2	(-) Coefficient de prédiction
q_{DR}	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption maximale dans les micropores
q_e	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption à l'équilibre
$q_{e\ exp}$	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption expérimentale
$q_{e\ pred}$	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption prédite par le modèle
q_{eq}	($mg g^{-1}$) Capacité maximale d'adsorption du lit fixe
q_{FS}	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption maximale pour le modèle de F-S
Q_L	($mL min^{-1}$) Débit volumique d'alimentation de la colonne
q_{max}	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption maximale dans la monocouche
q_t	($mg g^{-1}$) Capacité d'adsorption à l'instant t
q_{Th}	($mg g^{-1}$) Capacité maximale d'adsorption du modèle de Thomas
q_{tot}	(mg) Capacité totale d'adsorption
R	($J mol^{-1}$) Constante des gaz parfait égal à 8,314
r	(min^{-1}) Constante de Clark
R %	(%) Pourcentage d'élimination du polluant en mode statique
R^2	(-) Coefficient de détermination
R^2_{adj}	(-) Coefficient de détermination ajusté
R_{DEP} ou y_2	(%) Pourcentage d'élimination du DEP (variable indépendante)
R_L	(-) Constante adimensionnelle de Langmuir
R_p	(m) Rayon moyen des grains
S_{BET}	($m^2 g^{-1}$) Surface spécifique selon la méthode de BET
S_{Lang}	($m^2 g^{-1}$) Surface de Langmuir
t	(min) Temps
T	(K) Température absolue
T_c ou y_1	(%) Taux de charbon actif (variable indépendante)
t_f	(min) Temps de formation de la ZTM
t_p	(min) Temps au point de percée
t_s	(min) Temps de saturation
t_{tot}	(min) Durée totale de l'expérience
t_z	(min) Temps requis à la ZTM pour atteindre le sommet du lit
U_0	($cm min^{-1}$) Vitesse d'écoulement du fluide
U_z	($cm min^{-1}$) Vitesse de déplacement de la ZTM
V	(mL) Volume de la solution
V_{eff}	(mL) Volume effectif
v_{int}	($m s^{-1}$) Vitesse interstitielle du fluide
v_{max}	($m s^{-1}$) Vitesse limite fluide
v_{mf}	($m s^{-1}$) Vitesse interstitielle minimale de fluidisation
V_{mic}	($cm^3 g^{-1}$) Volume microporeux
V_p	(mL) Volume traité au point de percée
V_{pyc}	(mL) Volume du pycnomètre
V_s	(mL) Volume traité au point de saturation
$V_{Tot.}$	($cm^3 g^{-1}$) Volume poreux total
X_i	(-) Valeur réelle
$X_{i/+1}$	(-) Valeur réelle niveau haut

$X_{i/-1}$	(-) Valeur réelle niveau bas
Y_{tot}	(%) Pourcentage total d'élimination d'un lit fixe
Z	(cm) Hauteur du lit fixe

Lettres grecques

α	(-) Distance du point axial du centre
α_B	(-) <1 Constante de Bangham
β_0	(-) Coefficient du modèle représentant l'effet moyen
β_{DR}	($mol^2 J^2$) Constante de D-R à l'énergie d'adsorption
β_i	(-) Coefficient du modèle représentant l'effet linéaire
β_{ii}	(-) Coefficient du modèle représentant l'effet quadratique
β_{ij}	(-) Coefficient du modèle représentant l'effet d'interaction
β_t	($J mol^{-1}$) Constante de Temkin relative à la chaleur d'adsorption
ΔG^0	($kJ mol^{-1}$) Variation de l'énergie libre de Gibbs
ΔH^0	($kJ mol^{-1}$) Variation de l'enthalpie
ΔH_X	($kJ mol^{-1}$) Variation de la chaleur isostérique d'adsorption
ΔS^0	($J mol^{-1} K^{-1}$) Variation de l'entropie
ε	(-) Porosité du lit fixe
ε_{DR}	(-) Potentiel de Polanyi
$\varepsilon_{\text{étalonnage}}$	($L mol^{-1} cm^{-1}$) Coefficient d'extinction molaire
e_i	(%) Valeur résiduelle
μ	($g cm^{-1} s^{-1}$) Viscosité du fluide
ρ	($kg m^{-3}$) Masse volumique de l'adsorbant
ρ_{app}	($g cm^{-3}$) Masse volumique apparente
ρ_f	($kg m^{-3}$) Masse volumique du fluide
τ	(min) Temps requis pour atteindre 50 % de percée
χ_1	(-) Rapport d'imprégnation
χ_2	(min) Durée de pyrolyse
χ_3	(°C) Température de pyrolyse
x_j	(-) Valeur codée
χ^2	(-) Chi-carré

Abréviations

AJP	Gousse <i>Albizzia Julibrissin</i>
AJPAC	Charbon actif préparé à partir de la gousse <i>Albizzia Julibrissin</i>
ATD	Analyse Thermique Différentielle
ATG	Analyse ThermoGravimétrique
BBP	Buthylbenzyle phtalate
BET	Brunauwer Emmett et Teller
CA	Charbon Actif
CCD	Plan Composite Central
CE	Conseil de l'Europe
CMM	Communauté Métropolitaine de Montréal
CMR	Cancérigène, Mutagène et toxiques pour la Reproduction
DEHP	Di-(2-éthylehéxyle) phtalate
DEP	Di-éthyle phtalate
DF	Degré de liberté
DFT	Théorie de la Fonctionnelle de la Densité
DiBP	Di-isobutyle phtalate
DINP	Di-isononyle phtalate
DIDP	Di-iso-décyle phtalate
DIOP	Di-iso-octyle phtalate
DJA	dose journalière admissible
DJT	dose journalière tolérable
DMEP	Di-méthyléthyle phtalate
DMP	Di-méthyle phtalate
DnBP	Di-n-buthyle phtalate
DnOP	Di-n-octyle phtalate
DR	Dubinin-Radushkevich
ECHA	Agence Européenne des Produits Chimiques
EDX	Energie Dispersif à rayon X
F	Test de Fisher
F-S	Fritz-Schlunder
FTIR	Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier
IUPAC	Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée
LMS	Limites Spécifiques de Migration
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
MPE	Méthodologie des Plans d'expériences
MS	Moyenne des Carrés
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
ONU	Nations Unies
PVC	PolyChlorure de Vinyle
PZC	pH à Charge Zéro
R-P	Redlich-Peterson
RSM	Méthodologie des Surfaces de Réponse
RSDE	Action nationale de Recherche et de réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux
SGH	Système Globale Harmonisé
SS	Somme des carrés moyen
ZTM	Zone de Transfert de Masse

Introduction générale

Dans un contexte scientifique marqué par la protection de l'environnement et en particulier des ressources en eaux, la prévalence et le sort des polluants dans les différentes matrices environnementales suscitent un intérêt grandissant. En effet, les récents progrès, réalisés en matière d'analyse environnementale, ont mis en évidence la présence de nouvelles substances dans ces différentes matrices, susceptibles de nuire à la santé et à l'équilibre des écosystèmes. Ces substances, qualifiées de « polluants émergents » en raison de leurs utilisations croissantes et de leur toxicité encore méconnue, peuvent être aussi bien des composés organiques que des hormones ou des produits pharmaceutiques.

Parmi ces polluants, les phtalates, une famille de composés organiques, désignée de perturbateurs endocriniens, sont à l'origine d'une pollution des ressources en eaux de plus en plus croissante. Généralement, les quantités de polluants émergents, présents dans l'eau, sont faibles (de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ ou encore du ng L^{-1}), cependant, celles des phtalates sont plus élevées, atteignant souvent quelques centaines de mg L^{-1} (Khan et al., 2015; Bradley et al., 2013). Leur omniprésence dans les eaux naturelles et de surface, mais aussi dans divers échantillons, à savoir les sédiments, les aliments ou les médicaments, est due essentiellement à leur utilisation dans de nombreux secteurs d'activités (industriels, domestiques, agricoles, etc.) (Qureshi et al., 2014). De plus, ils ne sont pas chimiquement liés aux matériaux les contenant et peuvent donc éventuellement migrer vers l'environnement (Salim et al., 2010).

A moyen et à long terme, certains phtalates présentent un risque éco-toxicologique réel, générant des perturbations insidieuses telles que l'altération de la reproduction, de l'ADN des spermatozoïdes, ou encore du fonctionnement de la thyroïde (Chen Zee, 2012), même à de faibles doses, ce qui rend difficile d'expliquer les mécanismes génotoxiques (Seo et al., 2004). Il semblerait également qu'il existe un lien entre la présence des phtalates et l'augmentation de troubles neurocognitifs (Benjamin et al., 2017 ; Zota et al., 2014), ainsi que leur incidence sur le cancer du foie et du pancréas (Muczynsk, 2011 ; Dargnat 2008). En raison de ces effets nocifs, les phtalates ont été classés comme substances dangereuses prioritaires par l'Agence des États-Unis pour l'environnement, le Centre national de surveillance de l'environnement de l'Union Européenne et de la Chine (Fang et al., 2015, Wu et al., 2011 ; 2000/60/CE).

Face à une telle situation, il est nécessaire de développer des stratégies de traitement des eaux chargées en phtalates, qui soient à la fois efficaces, écologiques et à moindre coût. A cet égard, plusieurs techniques ont été mises en œuvre pour éliminer ce type de polluant, la biodégradation (Fang et al., 2015), et les procédés d'oxydation avancée (Huang et al., 2015; Li

et al., 2014; Medellín-Castillo et al., 2013 ; Secula et al., 2013). Néanmoins, chaque technique présente des limites, compte tenu des contraintes économiques, écologiques et technologiques, empêchant ainsi son application directe sur le terrain.

L'adsorption, de part sa simplicité, son efficacité et son faible coût énergétique (Minling et al., 2015 ; Wang et al., 2014), est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des polluants organiques et inorganiques. L'adsorbant le plus largement utilisé est le charbon actif à raison de son fort pouvoir adsorbant dû essentiellement à sa grande surface spécifique (Rao et al., 2013). Cependant, l'utilisation d'adsorbant onéreux, préparé à partir de matière noble, limite son application et incite les chercheurs à préparer des charbons actifs à base de précurseurs d'origine végétale. Cette démarche s'avère être une voie économiquement intéressante car elle permet de valoriser des matériaux, considérés souvent comme un déchet.

Ainsi, une biomasse abondante, en l'occurrence la gousse de l'*Albizzia Julibrissin*, a été utilisée pour la préparation d'un charbon actif. Cette dernière est produite à partir de l'arbre *Albizzia Julibrissin*, arbre de soie de la famille des légumineuses, largement répandu en Asie et en Afrique pour ses qualités décoratives (Han et al. 2011). Cet arbre, utilisé pour lutter contre l'érosion (Nehdi, 2011), est parfois considéré comme invasif du fait de sa reproduction mixte, de sa repousse rapide et de sa production importante en fruit. Cette biomasse lignocellulosique, sous forme de gousse plate pleine de graines non comestible est un déchet causant un problème environnemental (Simpson et al., 2009). A cet effet, cette biomasse peut être un précurseur potentiel de choix pour la préparation d'un adsorbant, efficace et peu coûteux ayant une porosité élevée.

Cette étude a été réalisée dans le cadre de la continuité des travaux de recherches du laboratoire sur l'élaboration de matériaux poreux et leur application dans le traitement des eaux contaminées par des polluants émergents. A cet égard, l'objectif de ce travail est d'une part d'optimiser les conditions de préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet végétal « *l'Albizzia Julibrissin* » et de le caractériser, et d'autre part, d'examiner les performances du procédé de séparation (l'adsorption en mode discontinu et continu) dans le traitement d'une eau contaminée par les phtalates, le diéthyle et le dibutyle phtalates (DEP, DBP).

Dans ce sens, le présent manuscrit s'articule autour de deux parties. La première partie dédiée à une synthèse bibliographique est subdivisée en deux chapitres. Le premier chapitre expose la problématique de la contamination des ressources en eau par les polluants émergents notamment les phtalates, leur impact sur l'environnement et sur la santé humaine, ainsi que la

réglementation en vigueur. Des aspects théoriques sur l'adsorption en mode continu et discontinu, des généralités sur les charbons actifs et la méthode des plans d'expériences feront l'objet du second chapitre.

Quant à la seconde partie, consacrée à l'étude expérimentale, elle est subdivisée en quatre chapitres, à savoir :

☞ Dans le chapitre trois, le matériel et les méthodes employées pour la réalisation de la partie expérimentale de ce travail seront décrites (composés modèles, matériau adsorbant utilisé, dispositifs expérimentaux de laboratoire). La méthodologie employée lors des expérimentations sera alors exposée, ainsi que la technique analytique utilisée pour la détermination quantitative des polluants.

☞ Le quatrième chapitre, sera consacré d'une part à l'optimisation des conditions de préparation du charbon actif au moyen des plans d'expériences selon la méthodologie des surfaces de réponses basée sur un plan central composite, et d'autre part à la caractérisation physico-chimique, structurale et texturale du charbon élaboré dans les conditions optimales.

☞ Dans le cinquième chapitre, nous présenterons les résultats de l'optimisation des conditions opératoires, de la modélisation des équilibres et des cinétiques d'adsorption des deux phtalates choisis par le charbon actif élaboré en mode discontinu. L'analyse thermodynamique des deux systèmes considérés fera également l'objet de ce chapitre.

☞ Les résultats du comportement dynamique de l'adsorption du DEP en lit fixe, examiné à travers une évaluation des paramètres clés de design, et de la modélisation des données expérimentales seront présentés dans le sixième chapitre.

En conclusion, seront présentés les principaux résultats obtenus ainsi que quelques perspectives futures.

- Benjamin S., Masai E., Kamimura N., Takahashi K., Anderson R. C., Faisal P. A.** Phthalates impact human health: Epidemiological evidences and plausible mechanism of action. *J Haz.. Mat.:* 340 (2017) 360-383.
- Bradley E. L., Burden R. A., Leon I., Mortimer D. N., Speck D. R., Castle L.** Determination of phthalate dieters in foods. *Food Addit. Contam.: A* 30(4) (2013) 722-734. DOI: 10.1080/19440049.2013.781683.
- Chen Zee E.** Les perturbateurs endocriniens de notre environnement quotidien et leurs conséquences sur les principaux marqueurs de la périnatalité : revue de la littérature sur l'état actuel des connaissances. Thèse de doctorat : Médecine. Paris : Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI. 2012. 137.
- Dargnat C.** Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de doctorat : Géosciences et ressources naturelles. Paris : Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 2008. 256.
- Directive 2000/60/CE** du parlement Européen et du conseil du 14 décembre 2000, établissement d'un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. 2000. 72 p.
- Fang C., Long Y., Shen D.** Degradation and adsorption behavior of dibutyl phthalate in methanogenic phase refuse. *Environ. Eng. Manage. J:* 14(3) (2015)709-717.
- Han L., Pan G., Wang Y., Song X., Gao X., Ma B., Kang L.** Rapid profiling and identification of triterpenoid saponins in crude extracts from *Albizia julibrissin* Durazz. by ultra high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass Spectrometry. *J. Pharm. Biomed. Anal.:* 55 (2011) 996–1009.
- Huang Y., Cui C., Zhang D., Li L., Pan D.** Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. *Chemosphere:* 119 (2015) 295-301.
- Khan N.A., Jung B. K., Hasan Z., Jhung S. H.** Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeolitic imidazolate and metal–organic frameworks. *J. Haz.. Mater.:* 282 (2015)194–200.
- Li H., Wan J., Ma Y., Huang M., Wang Y., Chen Y.** New insights into the role of zero-valent iron surface oxidation layers in persulfate oxidation of dibutyl phthalate solutions. *Chem. Eng. J.:* 250 (2014) 137-147.
- Medellin-Castillo N. A., Ocampo-Perez R., Leyva-Ramos R., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Mendez-Diaz J. D.** Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Sci. Total Environ.:* 442 (2013) 26-35.
- Minling G., Xiaojun M., Wenhua S., Yun Q., Lin W.** Adsorption Mechanism of Di-n-butyl Phthalate Easter on Brown Soil and Red Soil. *Int. J. Environ. Res.:* 9(2) (2015) 605-612.
- Muczynski V.** Polluants environnementaux et développement du testicule foetal humain: effets et mécanismes des phtalates. Thèse de doctorat : Biologie de la reproduction et du développement. Paris : Université de Paris-Sud 11. 2011. 135.
- Nehdi I.** Characteristics, chemical composition and utilisation of *Albizia julibrissin* seed oil. *Ind. Crop. Prod.:* 33 (2011) 30-34.
- Qureshi U. A., Solangi A. R., Memon S. Q., Taqvi S. I. H.** Utilization of Pine Nut Shell derived carbon as an efficient alternate for the sequestration of phthalates from aqueous system. *Arabian J. Chem.:* 7 (2014) 1166-1177.
- Rao D. K., Damodharam T., Yadav J. S., Babu P. S.** Removal of atenolol ([beta]-blocker) from aqueous phase by sorption onto activated charcoal. *Intern. J. Pharma. Chem. Sci.:* 2 (2013) 355-368.
- Salim C. J., Liu H., Kennedy J. F.** Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydr. Polym.:* 81 (2010) 640-644.

- Secula M.S., Barrot Y., Cagnon B., Versaveau F., Chedeville O.** Diethyl Phthalate Removal by Continuous-Flow Ozonation: Response Surface Modeling and Optimization. *Water, Air, Soil Pollut* : (2013) 224.
- Seo K. W., Kim K. B., Kim Y. J., Choi J. Y., Lee K. T., Choi K. S.** Comparison of oxidative stress and changes of xenobiotic metabolizing enzymes induced by phthalates in rats. *Food Chem. Toxicol.*: 42 (2004) 107–114.
- Simpson A., Jarnevich C., Madsen J., Westbrooks R., Fournier C., Mehrhoff L., Browne M., Graham J., Sellers E.** Invasive species information networks: collaboration at multiple scales for prevention, early detection, and rapid response to invasive alien species. *Biodiversity*: 10 (2009) 5-13.
- Wang Z.** Efficient adsorption of Dibutyl phthalate from aqueous solution by activated carbon developed from phoenix leaves PLAC. *Int. J. Environ. Sci. Technol.*: (2014). DOI 10.1007/s13762-014-0554-7.
- Wu X., Wang Y., Liang R., Dai Q., Jin D., Chao W.** Biodegradation of an endocrine-disrupting chemical di-n-butyl phthalate by newly isolated *Agrobacterium* sp. and the biochemical pathway. *Process Biochem.*: 46 (2011) 1090–1094.
- Zota A. R., Calafat A. M., Woodruff T. J.** Temporal Trends in Phthalate Exposures: Findings from the National Health and Nutrition Examination Survey, 2001–2010. *Environ. Health Perspect.*: 122(3) (2014) 235-241. DOI: 10.1289/ehp.130668.
-

Partie A

Synthèse

Bibliographique

Chapitre I

Pollution par les phtalates

Les progrès réalisés en matière d'analyse environnementale mettent en évidence l'omniprésence de nouvelles substances susceptibles de nuire à la santé humaine, appelées polluants émergents. Ces derniers, engendrés par les multiples activités humaines quelles soient industrielles, domestiques, agricoles ou encore médicales, échappent à tout traitement d'épuration et se retrouvent dans l'environnement, dont les ressources en eaux. Parmi les polluants émergents, les phtalates sont suspectées d'être des perturbateurs endocriniens et/ou des agents cancérigènes. Leur présence dans l'environnement est à l'origine d'une pollution de plus en plus croissante. L'impact de ces substances sur l'environnement et sur la santé en particulier est devenu une préoccupation majeure pour la communauté scientifique. La préservation de la qualité de l'eau et des milieux aquatiques est un enjeu capital pour notre société et notamment pour les générations futures.

Dans ce chapitre, nous présenterons une synthèse bibliographique succincte sur les phtalates, à savoir les propriétés physico-chimiques, leurs utilisations, leurs impacts sur la santé humaine et l'environnement et la réglementation en vigueur. Les différents procédés de traitements appliqués seront également présentés dans ce chapitre.

I.1 Polluants émergents

Les composés dits « polluants émergents » ne sont pas pour la plupart d'utilisation récente. Ce terme regroupant les composés de nature chimique ou biologique qui peuvent être d'origine industrielle, agricole, domestique ou naturelle, est couramment utilisé aujourd'hui pour désigner des substances chimiques potentiellement dangereuses et se trouvant à l'état de trace (de l'ordre du $\mu\text{g L}^{-1}$ ou ng L^{-1}) dans différentes matrices environnementales (Marcoux et al., 2012). Les stéroïdes, les médicaments à usage humain ou vétérinaire, les produits de dégradation de détergents non ioniques, les désinfectants, les phtalates etc.... peuvent être classés comme polluants émergents.

Il peut être le polluant lui-même, un produit de transformation ou un de ses métabolites. Leurs voies d'entrée sont les sources ponctuelles qui sont des points d'entrée fixes des contaminants et plus faciles à maîtriser (effluents des STEP, eaux usées industrielles, eaux usées domestiques et lixiviats de décharges, etc.), le flux déversé est variable en fonction de l'importance de l'agglomération et de son activité. Les sources diffuses, également une voie d'entrée, ne constituent pas des points fixes d'entrée, elles sont ainsi moins faciles à contrôler (eaux de ruissellement, eaux souterraines, lessivage des sols, etc.). Leur omniprésence dans

l'environnement provoque à long terme une bioaccumulation, à cet effet, ils sont qualifiés de polluants pseudo-persistants.

De manière générale, leur classification est souvent délicate, puisqu'il existe différents types de classement, selon l'usage, la structure chimique ou encore l'impact qu'ils ont sur les êtres vivants. A titre d'exemple, les phtalates sont classés comme additifs pour le plastique (par usage), phtalates (par structure chimique), perturbateurs endocrinien (par effet) et micropolluant (autre classement).

Les polluants émergents ne font, pour la plupart, l'objet d'aucune réglementation et n'ont été que récemment détectés et quantifiés, grâce aux avancées des méthodes analytiques. Leurs impacts sur les écosystèmes et la santé humaine ne sont pas bien connus, ainsi que leurs devenir dans l'environnement et leurs mécanismes de transfert, d'où l'intérêt grandissant que leur porte la recherche. Pour ces mêmes raisons, il est également difficile d'instaurer un cadre réglementaire précis et de développer des stratégies de traitement efficace et performant.

A cet égard, l'Union européenne a établi une directive cadre de l'eau (2000/60/CE), portant sur la surveillance et le suivi continuels de différents types de polluant, qui sont répertoriés comme substances prioritaires. Seules 33 substances ont été classées comme telles, dix pesticides, quatre métaux et des substances organiques, dont les phtalates. Ils présentent des teneurs souvent supérieures à 10 mg kg^{-1} de matière sèche totale (Lachassagne, 2014), et leurs toxicités sont avérées

I.2 Phtalates : Structures et propriétés physico-chimiques

Les esters de l'acide phtalique, communément appelés phtalates, sont constitués de noyau benzéniques substitués en ortho par deux groupements carboxylates. Ces deux groupements possèdent soit des chaînes alkyles aliphatiques (Di-(2ethylhexyl) phtalate), soit des cycles (Di-(cyclohexyl) phtalate) ou bien encore une chaîne aliphatique et un cycle aromatique (Butylbenzyl phtalate). En fonction du nombre de carbone de la chaîne alkyle (C_n), il est possible de distinguer trois catégories de phtalates (Tableau I.1) :

- ☞ A faible poids moléculaire n'excédant pas C_3 .
- ☞ Intermédiaires de C_4 à C_6 .
- ☞ A haut poids moléculaire allant jusqu'à C_{13} .

Tableau I.1 : Structure chimique de quelques phtalates usuels classés par catégorie

Catégorie	Nom chimique	Abréviation	Structure chimique		
			R et R'	Formule brute	Formule développée
Phtalates à bas poids moléculaires	Diméthyle phtalate	DMP	R et R' -CH ₃	C ₁₀ H ₁₀ O ₄	
	Diéthyle phtalate	DEP	R et R' -C ₂ H ₅	C ₁₂ H ₁₄ O ₄	
	Di-iso-butyle phtalate	DiBP	R et R' -C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
Phtalates intermédiaires	Di-n-butyle phtalate	DnBP (DBP)	R et R' -C ₄ H ₉	C ₁₆ H ₂₂ O ₄	
	Butylbenzyle phtalate	BBP	R -C ₄ H ₉ R' -CH ₂ -C ₆ H ₉	C ₁₉ H ₂₀ O ₄	
	Di(2-éthylhexyle) phtalate	DEHP	R et R' -C ₂ H ₃ (C ₂ H ₅)C ₄ H ₉	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	
Phtalates à haut poids moléculaires	Di-isoocyle phtalate	DIOP	R et R' -C ₆ H ₁₁ (CH ₃) ₂	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	
	Di-n-octyle phtalate	DnOP	R et R' -C ₈ H ₁₇	C ₂₄ H ₃₈ O ₄	
	Di-isononyle phtalate	DINP	R et R' -C ₇ H ₁₃ (CH ₃) ₂	C ₂₆ H ₄₂ O ₄	
	Di-isodécyle phtalate	DIDP	R et R' -C ₈ H ₁₅ (CH ₃) ₂	C ₂₈ H ₄₆ O ₄	

Les phtalates sont des liquides organiques transparents, incolores et pour la plupart inodores. Ajoutés comme additifs, ils confèrent flexibilité, malléabilité, solidité et durabilité au matériau. Ils n'émettent généralement que très peu de vapeur dans les conditions normales d'où leurs faibles valeurs de pression de vapeur saturante (Tableau I.2), qui diminue avec l'augmentation du nombre de carbone (C_n) des substituants. Contrairement à la volatilité, la viscosité augmente avec l'augmentation de la longueur de la chaîne carbonée, ce qui rend les phtalates à haut poids moléculaire très peu solubles dans l'eau et donc particulièrement lipophiles (forte affinité pour les corps gras et les alcools lourds). Ces substances ont donc tendance à être stockées dans les matières en suspension et les sédiments, caractérisées par des valeurs élevées de $\log K_{ow}$ (Tableau I.2).

Tableau I.2 : propriétés physico-chimique de quelques phtalates

Phtalate	Masse molaire (g mol ⁻¹)	solubilité dans l'eau à 20°C (µg L ⁻¹)	Log K _{ow} eau douce	Log K _{ow} eau salée	Tension de vapeur (Pa)
DEP	222,2	11,0 10 ⁵	2,42	2,77	2,2 10 ⁻¹
DBP	278,4	1,1 10 ⁴	4,57	4,58	3,6 10 ⁻³
BBP	312,4	2,7 10 ³	4,84	5,03	8,0 10 ⁻⁵
DEHP	390,6	3,0 10 ³	7,50	8,20	1,3 10 ⁻⁵
DnOP	390,5	<1	8,10	8,20	1,3 10 ⁻⁵
DINP	418,6	<1	-	-	6,0 10 ⁻⁵
DIDP	446,7	<1	-	-	5,1 10 ⁻⁵

Les phtalates tel que le DMP, sont dits pseudo-persistants, en raison de leur biodégradation ou photodégradation dans l'environnement extérieur (Manet, 2012). Néanmoins, si le phtalate possède un noyau aromatique (BBP) et/ ou un haut poids moléculaire, la dégradation se trouve fortement réduite (cas du DEHP ou du DnOP) (Garmi, 2009). De plus, s'ils se trouvent dans un milieu aquatique ou liés à des sédiments, le phénomène de dégradation, au départ rapide et spontané, ne l'est plus (Marcoux et al., 2012). Il semblerait également qu'une forte concentration du substrat ou du métabolite inhibe l'activité des enzymes responsables de la biodégradation, rendant celle-ci impossible (Marcoux et al., 2012).

I.3 Production et applications des phtalates

La production de phtalates a commencé en 1920, mais ils ont connu un essor important dans les années 50, en devenant indispensables à l'industrie plastique (Chen Zee, 2012). Les dernières statistiques sur leur consommation mondiale remontent à 2006 et font état de 6 millions de tonnes / an (Bergé, 2012). Le développement de leur usage est dû en grande partie à leur introduction dans la fabrication de la matière plastique, ainsi qu'à leur propriété et à leur

faible coût de fabrication. En effet, ils sont obtenus en amorçant une estérification de l'acide phtalique anhydre avec l'alcool en présence d'acide sulfurique concentré (Staff et al., 2003). Selon le type d'alcool utilisé, il est possible d'avoir différents types de diesters phtalique pure à 99,70 - 99,97 % avec essentiellement de l'acide iso-phtalique, l'acide téréphtalique et anhydride maléique comme impuretés (Bergé, 2012 ; Staff et al., 2003), et ce à moindre coût.

De nombreuses industries les utilisent dans leur production, plastique, cosmétique, ameublement, automobiles, etc.. Le DBP, le BBP, le DnOP, le DINP ; le DIDP et le DEHP sont les plus répandus d'entre eux, et on les retrouve dans de divers produits de large consommation (Tableau I.3).

Tableau I.3 : Produits de large consommation contenant des phtalates (Bergé, 2012 ; Chen Zee, 2012 ; Saint-Laurent et Rhainds, 2004)

DEP	- Cosmétique : Produits d'hygiène corporels (Savon, Shampoings) Fragrances, déodorant, vernis à ongle, gel, mousse et fixatifs pour cheveux, lotions pour le corps
DBP	- Cosmétique : Fragrances, déodorant, fixatifs pour cheveux, vernis à ongle - Industrie : Plastifiants pour les emballages, adhésifs, solvant, agents anti-moussants - Insecticides - Encres pour imprimante
BBP	- Cosmétique : Fragrances, fixatifs pour cheveux - Adhésifs et colles - Produits d'automobile - Mousses de PVC - Revêtements de surface d'intérieure
DEHP	- Cosmétique : fragrances - Dispositifs médicaux : cathéter, tubulure pour soluté, sac pour unités de sang, gants...) - Produits flexible en pvc : rideau de douche, boyau d'arrosage, couche, contenant pour la nourriture - Traitement de surface d'intérieure - Textiles et habillement - Condensateurs
DINP /DIDP	- Produits flexible en PVC : jouets, fils, câbles, film et feuille en PVC, pailles à breuvage, boyaux d'arrosage, gants, emballage de nourriture - Textiles et habillement : cuir synthétique, tissus enduits de PVC - Produits d'automobile - Revêtement de sol et meuble de décoration d'intérieure
DnOP	- Produits flexible en plastique

Leur principale application est comme plastifiant du polychlorure de vinyle (PVC) et en proportion moindre dans d'autres polymères tels que : l'acétate de polyvinyle, l'acétate de cellulose et le polyuréthane. L'industrie plastique consomme plus de 90 % de la production mondiale de phtalates. Leur introduction à ces polymères modifie les propriétés du matériau de départ en conférant à ce dernier : souplesse, flexibilité, facilité de mise en œuvre, bonne tenue

aux chocs et à la variation de température. Les quantités ajoutées varient selon les propriétés désirées du produit fini.

La cosmétique et la parfumerie, quant à elles, représentent le deuxième domaine le plus important d'applications des phtalates, où ils sont incorporés comme agents fixateurs afin d'augmenter le pouvoir de pénétration d'un produit par exemple ou encore d'empêcher le vernis de craqueler. Les dispositifs médicaux et les emballages gastro-résistants des médicaments contiennent eux aussi plus en moins de phtalates selon les propriétés désirées.

I.4 Contamination par les phtalates

Du fait de l'utilisation diffuse des phtalates dans une quantité de produit du quotidien, l'homme est exposé à de fortes concentrations de polluant via de multiples voies, rendant l'évaluation de la contamination difficile. En effet, la contamination humaine peut se produire aussi bien par inhalation, que par ingestion ou par contact cutané. L'environnement est également touché par cette contamination, à savoir l'air, les eaux, les sols et les sédiments, posant un réel problème environnemental. Ainsi, les voies de contamination des ressources en eaux et de l'homme seront abordées dans cette partie.

I.4.a Voies de contamination des ressources en eaux

Les phtalates font partie des dix familles de substances dangereuses les plus souvent quantifiées dans les eaux, par l'action nationale de Recherche et de réduction des rejets de Substances Dangereuses dans les Eaux (RSDE) (Almeras, 2010). Ainsi, les recherches se sont orientées vers la détection des phtalates dans l'environnement. Les travaux effectués par Dargnat et al., (2008) ont permis de déterminer un flux moyen à l'entrée de STEP, de 397,9, 23,4 et de 160,2 g j⁻¹ pour le DEHP, le DBP et le DEP, respectivement. Quand à l'étude menée par Bergé (2012), elle a montré l'apport annuel des phtalates, de chaque secteur d'activité, faisant apparaître clairement que les principaux flux proviennent de l'industrie pharmaceutique avec 40 % du flux total, suivie de l'industrie de production d'eau potable avec 15 % et des universités, des centres de recherche et de l'industrie textile avec un pourcentage de 13 %. En outre, le flux médian le plus élevé est observé pour le DEHP et le DEP avec 407 et 162 kg an⁻¹, respectivement.

I.4.b Voies de contamination de l'homme

L'exposition aux phtalates est souvent difficile à évaluer en raison de la multiplicité des sources potentielles et des situations. Selon l'Institut National de Recherche et de Sécurité, l'exposition et la contamination peuvent se produire par inhalation, par contact cutané, par ingestion ou encore par voie intraveineuse. Toutefois, de nombreux travaux de recherche (Deshayes, 2015 ; Marques, 2015 ; Wakx, 2014 ; Planchon, 2014) ont montré que les différentes tranches de la population ne sont pas touchées de la même manière. En effet, les enfants sont plus exposés que les adultes et les femmes plus que les hommes.

➤ Par inhalation

Les phtalates sont fortement présents dans l'air intérieur des voitures et des maisons, provenant généralement des aérosols issus des cosmétiques (déodorant), des produits ménagers (polish), des vernis (20 – 40 %), des peintures, des papiers peints (30 – 40 %) et des revêtements de sols (30 – 50 %). Des études ont montré une prédominance de DiBP, DBP et DEHP dans tous les échantillons de poussières domestiques. Quant aux BBP et DEP, ils sont présents dans 90 % des échantillons. En outre, les concentrations moyennes du DEP et du DEHP sont supérieures à 10 mg kg⁻¹ et comprises entre 400 et 700 mg kg⁻¹, respectivement. Un autre rapport a également mis en évidence une corrélation entre la présence de phtalate dans la poussière domestique et l'asthme infantile (Garmi, 2009).

Une deuxième tranche de la population, la tranche ouvrière, est exposée par inhalation à de très fortes doses de phtalates, compte tenu de leur utilisation à chaud et sous pression lors de leur fabrication ou de la fabrication de produits les contenant. Quant à la présence de phtalates dans l'atmosphère, elle est essentiellement due à la combustion partielle de matière plastique dans l'environnement et dans les décharges.

➤ Par ingestion

L'ingestion de denrées alimentaires contaminées par les phtalates demeure la principale source d'exposition de la population. Selon une étude menée en Allemagne, 12 % de la population dépasse la dose journalière tolérable (DJT = 37 µg / kg / j) établie par le Conseil de l'Europe (Saint-Laurent et Rhainds, 2004). Quant aux bébés et aux enfants, ils en ingèrent 3 à 5 fois plus que l'adulte (Chen Zee, 2012), en raison de leur contact avec des produits contenant des phtalates : tétines, biberons, jouets, laits et denrées alimentaires conditionnées dans des emballages plastiques (Tableau I.4).

Tableau I.4 : Teneurs en phtalates dans les aliments (ng g^{-1}) et dans les boissons (ng L^{-1} en poids sec) (Bergé, 2012 ; Chen Zee, 2012, Dargnat et al., 2009)

Phtalate / Aliment	DEP	DBP	BBP	DEHP
Eau minérale	15 – 81	75 - 185	27	46 – 358
Eau de source	24 - 54	85 - 182	10	90 - 132
Eau de robinet	30	40 - 51	3	51 - 59
Pomme	23	35	-	170
Huile d'olive	-	96 - 490	1730	4700
Poulet	24	760	11	670
Fromage de vache	7	300	39	41 - 1230
Poisson	9	5 - 380	5	2 – 290

En réalité, les phtalates ne sont pas chimiquement liés aux polymères (plastiques), mais dispersés dans la masse en formant avec le polymère des liaisons électrostatiques. Ils peuvent donc facilement migrer par la suite dans les aliments. Cette contamination se fait à tous les stades, fabrication, stockage et utilisation, pour peu que l'aliment en question soit gras ou à forte teneur lipidique. Le caractère lipophile des phtalates est en grande partie responsable de cette contamination. Il favorise même une bioaccumulation de phtalates, exposant ainsi la population à de plus fortes doses.

➤ Par contact cutané

Les jouets, les produits de puériculture, les cosmétiques et les parfums sont les sources d'exposition de la population par voie cutanée. Les phtalates au contact de la peau, les lèvres et la peau autour de la bouche sont absorbés et passent dans l'organisme. Des tests effectués sur des volontaires, ayant utilisé des produits cosmétiques, ont révélé la présence de phtalates, mais également de leurs métabolites primaires et secondaires dans le plasma, le sang, le liquide amniotique et les urines. Les gants en plastique, les vêtements et les chaussures sont également une source d'exposition par absorption épidermique.

➤ Par intraveineuse

Les dispositifs médicaux ordinaires en PVC contiennent 17 à 40 % en poids de phtalate (DEHP), entrant dans la composition des sacs de perfusion, des tubulaires d'administration, des sondes de nutrition, des drains, des cathéters etc. Le DEHP est alors relargué de la paroi interne des dispositifs médicaux vers les liquides qu'ils contiennent, particulièrement si c'est un lipide, exposant ainsi un sous-groupe de la population, déjà vulnérable, aux dangers des phtalates. Cette exposition peut atteindre 3 mg / kg / j pour les personnes hémodialysées (Chen-Zee, 2012) et $22,6 \text{ mg / kg / j}$ pour les nouveau-nés par transfusion sanguine (Bergé, 2012).

Les femmes enceintes, les malades subissant une transplantation cardiaque ou bénéficiant d'un by-pass cardio-pulmonaire sont également exposés au DEHP via les dispositifs médicaux (Saint-Laurent et Rhainds, 2004). On retrouve les phtalates également dans les médicaments, utilisés comme excipients principalement dans l'enrobage gastro-résistant des comprimés ou gélules à libération modifiée (Planchon, 2014 ; National research council, 2008).

I.5 Toxicité des phtalates

Le rejet en continu de polluants émergents dans le milieu aquatique conduit à leur accumulation due à leur persistance. Une attention particulière doit être portée aux phtalates, étant donné que ces groupes sont très toxiques. Ils peuvent se concentrer dans la chaîne alimentaire et avoir de ce fait, des effets néfastes sur l'Homme. Il est alors nécessaire de pouvoir identifier les effets potentiels que ces composés peuvent avoir sur l'être humain, la faune et la flore.

L'impact des polluants sur les êtres humains est difficile à étudier en raison de la limitation d'expérimentation sur l'individu. Les phtalates longtemps considérés comme inoffensifs pour la santé humaine, n'ont fait l'objet que récemment de campagne d'évaluation qui a été mise en évidence par des études épidémiologiques ou par des tests sur des animaux et des cellules. Cette évaluation vise à améliorer l'état des connaissances toxicologiques, mais elle est, toutefois, délicate en raison des multiples voies d'exposition à ces substances. Plusieurs études portant sur la toxicité des phtalates chez l'homme, ont révélé leurs effets nocifs sur différents organes, principalement sur le système reproductif masculin, le foie, la thyroïde, etc (Bergé, 2012 ; Chen Zee, 2012). Cependant, le niveau de toxicité varie en fonction du type de composé, de la masse corporelle, de l'âge, de la durée, etc.

☞ *Effets neurotoxiques* : L'exposition in-utéro, durant la période de grossesse, engendre des effets neurocognitifs, se traduisant par une baisse des capacités d'orientation et de vigilance, de réflexes et de développement psychomoteur pour les nourrissons de 2 à 5 jours, de 5 semaines et de 6 mois, respectivement (Chen Zee, 2012). Par ailleurs, l'exposition d'un animal durant la gestation, à une forte dose de DEP, induit une augmentation de la taille du cerveau fœtus (Bergé, 2012).

☞ *Effets cancérigènes* : Les phtalates, notamment le DEHP et le DBP, affectent le fonctionnement du foie chez les rongeurs, induisant une prolifération de carcinome hépatocellulaire et probablement un cancer du foie (Ferreira De Olivera, 2011 ; Muczynsk,

2011 ; Almeras, 2010 ;). En outre, d'autres travaux ont mis en évidence l'effet potentiellement cancérigène du BBP, en particulier sur les tissus pancréatiques (Bergé, 2012 ; Darnat, 2008)

☞ Effets mutagènes et tératogènes : Dans une autre étude, il a été observé, un effet nocif sur les lymphocytes et les cellules muqueuses, chez des femmes enceintes ou des malades hémodialysés lors de leur exposition à certains phtalates (Marques, 2015 ; Bergé, 2012). De plus, cette exposition a pour effet d'augmenter le nombre de peroxyosomes. Ces dernières jouent un rôle important dans la dégradation par oxydation de certaines molécules, notamment les phtalates. Quant à l'exposition animale, dans le cas du BBP, elle engendre des malformations du fœtus, affectant les os et l'appareil génital mâle. Dans le cas du DEHP et du BBP, elle est responsable de l'augmentation de la mortalité embryonnaire, de l'apparition d'anomalies morphologiques, de la réduction du poids corporel, ainsi que des retards de croissance et de développement.

☞ Effets perturbateurs endocriniens : Les phtalates et leurs métabolites primaires provoquent de nombreux troubles hormonaux, affectant directement le fonctionnement de la thyroïde. En effet, le DEHP, le BBP et le DBP, les phtalates les plus souvent incriminés, peuvent mimer, diminuer ou bloquer l'activité de certaines hormones naturelles, tels que l'œstrogène ou les androgènes. Chez les animaux, ces effets se traduisent par une hypertrophie du tractus génital, affectant les testicules, les épидидymes, la prostate et les canaux déférents pour le fœtus mâle. Quand aux femelles, les différentes études rapportent des perturbations du cycle ovarien, une diminution des follicules pré-ovariens, ainsi que de la fertilité en raison de défaut dans l'implantation des ovocytes fécondés. Le DEHP provoque également des altérations de la différenciation sexuelle (Bergé, 2012 ; Kavlock et al., 2002) et de l'ADN des spermatozoïdes (Chen Zee, 2012 ; Almeras, 2010). Enfin, certaines études épidémiologiques sur la femme ont mis en évidence des corrélations entre l'endométriose et le niveau élevé des phtalates dans les urines.

I.6 Réglementations en vigueur

A l'heure actuelle, en Algérie, il n'existe pas de réglementation spécifique à la présence de polluants émergents dans l'environnement. Elles sont englobées dans des directives plus larges relatives à la qualité chimique et biologique de l'eau. La sélection des processus de production de ces polluants à l'échelle industrielle, est laissée au choix du maître d'ouvrage, qui doit garantir les seuils de rejets imposés pour l'eau et réduire les nuisances. La protection de l'environnement des systèmes de production industrielle est abordée de manière éclatée en

plusieurs réglementations avec une vision de protection des milieux naturels. La législation relative à l'industrie repose sur les deux lois suivantes :

- La loi 03-10 du 19/07/2003, relative à la protection de l'environnement dans le cadre du développement durable.

- La loi 01-19 du 12/12/2001, relative à la gestion, au contrôle et à l'élimination des déchets.

- La loi 05-12 du 04/08/2005, relative à l'eau.

En revanche, aucune loi n'impose de choisir les meilleurs processus de production du point de vue environnemental, par exemple ceux qui consommeraient le moins d'énergie et/ou génèreraient le moins de déchets et/ou valoriseraient les sous-produits. Le développement d'un outil d'évaluation environnementale permettrait de combler cette lacune en fournissant aux décideurs un outil d'aide à la décision. Nous nous sommes basés, dans cette partie, sur la réglementation Européenne qui est à la pointe en matière de réglementation au sujet des substances dangereuses.

1.6.a Classification des phtalates

Afin de faciliter et de réglementer le commerce des substances dangereuses à l'intérieur et à l'extérieur de l'union européenne, le règlement 2008/1272/CE définit les critères de classement, d'étiquetage et d'emballage des substances et des mélanges. L'Agence Européenne des Produits Chimiques (ECHA) est à l'origine de la proposition de classement à la commission européenne, visant à la mise en place d'un système harmonieux en adéquation avec celui des Nations Unies (ONU), dénommé système global harmonisé (SGH).

D'après ce système, les phtalates sont classés en fonction de leurs effets sur les fonctions sexuelles et reproductives, comme substances dangereuses reprotoxiques. Par ailleurs, le DEHP, le DBP, le DiBP et le BBP sont des substances considérées toxiques pour la reproduction humaine (repr. 1B) et très toxiques pour les organismes aquatiques (Aquatic Actue1). Quant au DEP, il n'est pas considéré comme substance reprotoxique, mais il est tout de même soumis au code de travail prévoyant l'application de règle particulière de prévention pour les activités impliquant des substances cancérigènes, mutagènes et toxiques pour la reproduction (CMR) (Saillenfait, 2015, DRT 12/2006). Le bis (2-méthoxyéthyle) phtalate DMEP, un métabolite du DEP, est lui aussi classé comme substance Repr. 1B. Le Tableau I.5 est un récapitulatif concernant la classification de quelques phtalates largement utilisés.

Tableau I.5 : Classement des phtalates selon la réglementation 2008/1272/CE

Substances	Classification code (s) des classes et catégories de danger	Code	Phrase de risque
DMEP	Repr. 1B	H360	R61-R62
DEHP	Repr. 1B	H360	R60-R61
DBP	Repr. 1B Aquatic Actue 1	H360 H400	R60-R61 N ; R50
DiBP	Repr. 1B	H360	R60-R61
BBP	Repr. 1B Aquatic Actue1 Aquatic Chronic1	H360 H400 H410	R60-R61 N ; R50-R53
Repr. 1B	Substances présumées toxiques pour la reproduction humaine		
Aquatic Actue1	Très toxique pour les organismes aquatiques		
Aquatic Chronic1	Très toxique pour les organismes aquatiques, entraîne des effets à long terme.		

1.6.b Réglementation par domaine

☞ Jouets et articles de puériculture : L'union européenne (2005/84/CE; Décret 2006/1361) a fixé une valeur de 0,1% en masse de DEHP, de BBP et de DBP dans la matière plastifiée, lors de la fabrication de certains jouets et articles de puériculture ou comportant des pièces en matériaux plastiques. Pour les jouets et articles destinés aux enfants et susceptibles d'être en contact avec la bouche, cette réglementation est également appliquée pour d'autres phtalates tels que le DINP, le DIDP et le DNOP, et ce conformément au principe de précaution en ce qui concerne la protection des populations les plus vulnérables

☞ Matériel médical : Le conseil de l'Europe prévoit l'étiquetage des dispositifs médicaux (poches de stockage, tubulure de perfusion, dispositifs d'hémodialyse, etc.) susceptibles de libérer des phtalates dans l'organisme des patients (2007/47/CE). Cette directive n'est rentrée en vigueur qu'en mars 2010, et elle oblige les fabricants à justifier l'intérêt d'utiliser ces substances et à informer de leur présence dans les notices d'emplois (Marques, 2015 ; Réseau Environnement Santé, 2012), particulièrement pour les populations à risques (nourrisson, enfant, femme enceinte ou celle qui allaite)

☞ Matériaux en matière plastique rentrant en contact avec les denrées alimentaires : Les matériaux et les objets en plastique contenant des phtalates, qui sont en contact avec les aliments, font l'objet d'une réglementation très stricte. Ils sont d'ailleurs énumérés dans le règlement 2011/10/EU, qui visent à imposer des limites spécifiques de migration (LMS) (2011/10/UE et 2007/19/CE). A titre d'exemple, le DEHP et le DBP sont interdits pour les emballages alimentaires au contact des aliments gras et ne doivent pas dépasser, respectivement, 1,5 et 0,3

mg kg⁻¹ pour d'autres applications alimentaires. Ces textes stipulent aussi qu'une denrée ne peut être mise sur le marché, que si elle garantit l'absence d'effet sur la santé et l'environnement, d'où le recours aux critères de DJA (dose journalière admissible) (Tableau I.6) (Dubernet et al., 2016).

Tableau I.6 : Liste LMS et DJA de certains phtalates

Substance	LMS (mg kg ⁻¹) en masse de matière	DJA (mg/kg/j) en poids corporel
DBP	0,3	0,01
DEHP	1,5	0,05
BBP	30	0,5
DINP	Σ = 9	0,15
DIDP		0,15

☞ Cosmétiques : Les cosmétiques, représentant le deuxième domaine d'utilisation des phtalates, font l'objet de la réglementation 2009/1223/CE, qui interdit l'utilisation du DEHP, du DBP et du DMEP.

1.6.c Autres réglementations

En ce qui concerne l'exposition humaine dans les lieux de travail, et en particulier dans les lieux de fabrication ou d'emploi d'articles contenant des phtalates, la réglementation française fixe une valeur limite d'exposition professionnelle de 5 mg m⁻³ pour le DEP, le DiBP, le DBP et le DEHP (Dubernet et al., 2016 ; Saifailent, 2015).

L'Organisation Mondiale de la Santé (OMS), définissant les normes de qualité environnementale des substances dangereuses prioritaires et des substances prioritaires, fixe une valeur de 0,8 µg L⁻¹ de DEHP dans l'eau potable. Par ailleurs, la Communauté Métropolitaine de Montréal CMM au Québec fixe à 0,3 et 0,08 mg L⁻¹ pour le DEHP et le DBP, respectivement, la norme de rejet des effluents industriels (Beaulieu et al., 2015).

1.7 Procédés de traitement des phtalates

Actuellement, les performances d'épuration des procédés mis en œuvre ne répondent pas aux exigences réglementaires instaurées récemment et aux normes de rejet de plus en plus strictes. En effet, les récents rapports établis par les agences et par les autres instances gouvernementales de nombreux pays de l'Union Européenne révèlent des concentrations en hausse dans les différents milieux aquatiques. Ceci a suscité un intérêt croissant pour le traitement des phtalates ou d'autres polluants émergents (pesticides, molécules pharmaceutiques, μpolluants...). Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la

pollution visée. Il dépend des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leur concentration. A titre d'exemple, la non-biodégradabilité, voire la toxicité de certains polluants, peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées. La concentration en matière organique et le débit des effluents sont aussi des facteurs importants à prendre en considération. Les techniques de dépollution les plus couramment rencontrées sont biologiques, chimiques ou physiques. Un même rejet peut-être soumis à plusieurs de ces techniques en série.

L'épuration biologique de l'eau repose sur l'activité des microorganismes (bactéries, levures ou moisissures), qui dégradent la matière organique en milieu anaérobie ou aérobie. Les travaux réalisés par Fang et al., (2014 ; 2010) ont été complétés par une étude portant sur la dégradation du DBP dans les déchets en phase méthanogène par un microcosme de laboratoire (Fang et al., 2015). Les résultats montrent que le taux de dégradation du DBP ne dépasse guère 70,1 % au bout de 50 jr, avec une concentration initiale de 20 $\mu\text{g L}^{-1}$. Cependant, l'activité biologique peut être inhibée voire détruite dans certains cas, quand la concentration du polluant dépasse le seuil maximum toléré. En outre, bien que ce type de traitement soit moins onéreux, il s'avère insuffisant et génère des quantités importantes de boues nécessitant des opérations supplémentaires de dépollution.

Les procédés chimiques basés sur l'oxydation des contaminants, par réaction avec les oxydants forts (oxydation catalytique, ozonation, etc.) permettent de minéraliser partiellement ou totalement de nombreux composés organiques. Toutefois, ils ne sont applicables qu'aux faibles concentrations et conduisent souvent à des intermédiaires de dégradation plus toxiques que le polluant initial. Ces procédés sont préconisés pour le traitement des eaux usées chargées en polluants résistants à la biodégradation et comme procédés intégrés en tant que post traitement. Les travaux menés par Madellin-Castillo et al., (2013) pour la dégradation du DEP sous irradiation UV en présence d'eau oxygénée (UV/H₂O₂), et l'ozone en présence d'eau oxygénée (O₃/ H₂O₂), ont montré l'efficacité de ces procédés. Pour améliorer l'efficacité de ces procédés, Hang et al., (2015) et Ferreira De Oliveira et al., (2011.a et b), ont étudié l'élimination du DEP et du DBP par un procédé couplant l'adsorption et l'ozonation. Dans d'autres travaux Madellin-Castillo et al., (2013) et Yang et al., (2014.a) ont utilisé respectivement l'ozonation couplée à l'adsorption pour l'élimination du DEP et l'électrocoagulation couplée à l'électrofiltration pour l'élimination de huit molécules d'esters phtalique.

Les procédés physiques sont généralement des techniques séparatives, très utilisés dans le traitement des substances organiques dissoutes en solution aqueuse. Ils présentent plusieurs

avantages dont, un faible coût de revient, une simplicité et une facilité de mise en œuvre. Durant les dernières décennies beaucoup de recherches ont porté sur les techniques de séparation telle que l'échange d'ions (Xu et al., 2008), l'adsorption (Yang et al., 2014.b) ; (Wu et al., 2015) et les techniques membranaires (Bodzerk et al., 2004). Ces technologies ont déjà montré leur potentiel dans le traitement de polluants inorganiques (métaux lourds), organiques toxiques, matières organiques naturelles et composés organiques volatiles. Ces procédés ne nécessitent pas beaucoup d'énergie comparés aux procédés électrochimiques, telles que l'oxydation avancée par plasma, électro-photon, photocatalyse, etc. Ces derniers peuvent entraîner la formation de radicaux libres et même d'intermédiaires plus toxiques que le composé initial. L'adsorption sur charbon actif qui a prouvé son efficacité dans l'élimination des phtalates (Qureshi et al., 2013, Fang et al., 2009, Mohan et al., 2007 et Ayranci et Bayram, 2005) a été choisie dans cette étude.

I.8 Conclusion

Ce chapitre a permis d'aborder la problématique de la contamination des ressources en eaux par les polluants émergents et plus particulièrement les phtalates, largement utilisés dans l'industrie plastique, les risques associés à leur emploi, sur l'environnement et la santé humaine ainsi que les différentes techniques de traitement des eaux contaminées par ce type de polluants. Ces derniers entrent dans l'environnement par les effluents des stations d'épuration, par l'épandage des boues et aussi par les lixiviats des eaux des décharges. Les êtres vivants se retrouvent ainsi exposés à une multitude de composés qui peuvent avoir des effets néfastes sur eux. Un traitement approprié est donc recommandé pour l'élimination de ces composés. Parmi les techniques de traitement existantes, une voie intéressante semble être l'adsorption sur charbon actif, procédé qui a été mis en œuvre dans cette étude pour l'élimination du diéthyle phtalate et du dibutyle phtalate. A cet égard, les aspects théoriques concernant l'adsorption et les charbons actifs feront l'objet du prochain chapitre.

- Almeras C., Cancan Y., Gereec V., Millet M.** Projet Persan-Les phtalates. Génie sanitaire. Rennes : Ecole des Hautes Etudes en Santé Publique. **2010**. 42 p.
- Ayranci E., Bayram E.** Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *J. Haz.. Mater. B* : 122 (**2005**) 147–153.
- Beaulieu M., Gélinau M., Lachapelle C., Larose G., Longpré L., Roy A., Tétreault R.** Modèle de règlement relatif aux rejets dans les réseaux d'égout des municipalités du Québec. Ministère du Développement durable, de l'Environnement et de la Lutte contre les changements climatiques : **2015**. 36 p.
- Bergé A.** Identification des sources d'alkylphénols et de phtalates en milieu urbain. Comparaison des rejets à dominante urbaine (domestique) par rapport à des rejets purement industriels. Thèse de doctorat : Sciences de l'Univers et Environnement. Paris : Université Paris-Est. **2012**. 239 p.
- Bodzek M., Dudziak M., Luks-Betlej K.** Application of membrane techniques to water purification. Removal of phthalates. *Desalination*: 162 (**2004**) 121-128.
- Chen Zee E.** Les perturbateurs endocriniens de notre environnement quotidien et leurs conséquences sur les principaux marqueurs de la périnatalité : revue de la littérature sur l'état actuel des connaissances. Thèse de doctorat : Médecine. Paris : Université de Pierre et Marie Curie, Paris VI. **2012**. 137 p.
- Circulaire DRT n°12** du 24 mai 2006 relative aux règles générales de prévention du risque chimique et aux règles particulières à prendre contre les risques d'exposition aux agents cancérogènes, mutagènes ou toxiques pour la reproduction.
- Dargnat C.** Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de doctorat : Géosciences et ressources naturelles. Paris : Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. **2008**. 256 p.
- Dargnat C., Teil M.-J., Blanchard M., Bourges C., Desportes A., Chevreuil M.** Transfert de phtalates par les réseaux d'assainissement. Etude de la station Marne Aval (Noisy-le-Grand). Programme Piren-Seine : Transfert de phtalates par les réseaux d'assainissement : (**2008**)1-16.
- Dargnat C., Teil M.-J., Chevreuil M., Blanchard M.** Phthalate removal throughout wastewater treatment plant: Case study of Marne Aval station (France). *Sci. Tot. Environ.*: 407 (**2009**) 1235-1244.
- Décret N°2006-1361** du 9 novembre 2006 relatif à la limitation de l'emploi de certains phtalates dans les jouets et les articles de puériculture. NOR : ECOC0600136D. (**2006**).2 p.
- Deshayes S.** Identification des sources de phtalates et d'alkylphénols (polluants émergents) en milieu urbain et compréhension des processus d'élimination. Thèse de doctorat : Science et Technique de l'Environnement. Paris : Université de Paris-est. **2015**. 205 p.
- Directive 2000/60/CE** du parlement européen et du conseil du 23 octobre 2000 établissant un cadre pour une politique communautaire dans le domaine de l'eau. *Journal officiel des Communautés européennes* : **2000**. 72 p.
- Directive 2005/84/CE** du parlement Européen et du conseil du 14 décembre 2005, modifiant pour la vingt-deuxième fois la directive 76/769/CEE concernant le rapprochement des dispositions législatives, réglementaires et administratives des États membres relatives à la limitation de la mise sur le marché et de l'emploi de certaines substances et préparations dangereuses (phtalates dans les jouets et les articles de puériculture). *Journal officiel des Communautés européennes* : **2005**. 4 p.
- Directive 2007/19/CE** de la commission du 30 mars 2007 portant modification de la directive 2002/72/CE concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires et de la directive 85/572/CEE du Conseil fixant la liste des stimulants à utiliser pour vérifier la migration des constituants des matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec les denrées alimentaires. **2007**. 20 p.
-

- Directive 2007/47/CE** du parlement européen et du conseil du 5 septembre 2007 modifiant la directive 90/385/CEE du conseil concernant le rapprochement des législations des états membres relatives aux dispositifs médicaux implantables actifs, la directive 93/42/CEE du conseil relative aux dispositifs médicaux et la directive 98/8CE concernant la mise sur le marché des produits biocides. **2006**. 35 p.
- Dubernet M., Bouazza V., Duprat P., Paricaud T., Dutour N.** Phtalates : état des lieux et réglementation dans la filière vin. Laboratoire Dubernet œnologie : **(2016)** 1-7.
- Fang C., Long Y., Shen D.** Degradation and adsorption behavior of dibutyl phthalate in methanogenic phase refuse. *Environ. Eng. Manage. J.*: 14(3) **(2015)**709-717.
- Fang C.-R., Long Y.-Y., Shen D.-S.** Removal of dibutyl phthalate from refuse from different phases of landfill in the presence of its dominant bacterial strains. *Ecological Engineering*: 71 **(2014)** 87-93.
- Fang C.-R., Yao J., Zheng Y.-G., Jiang C.-J. Hu L.-F., Wu Y.-Y., Shen D.-S.** Dibutyl phthalate degradation by *Enterobacter* sp. T5 isolated from municipal solid waste in landfill bioreactor. *Int. Biodeterior. Biodegrad.* : 64 **(2010)** 442-446.
- Fang Z.Q., Huang H.J.** Adsorption of di-n-butyl phthalate onto nutshellbasedactivated carbon. Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Adsorpt. Sci. Technol.* : 27 (7) **(2009)** 685–700.
- Ferreira De Oliveira T.** Etude d'un procédé dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat : Chimie. Orléans : Université d'Orléans. **(2011)**. 171 p.
- Ferreira De Oliveira T., Chedeville O., Cagnon B., Fauduet H.** Degradation kinetics of DEP in water by ozone/activated carbon process: Influence of pH. *Desalination*: 269 **(2011.a)** 271–275.
- Ferreira De Oliveira T., Chedeville O., Fauduet H., Cagnon B.** Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water: Influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination* : 276 **(2011.b)** 359–365.
- Garmi L.** Etude de la biodégradation des plastifiants di-octyl phtalate et di-isononyl adipate. Mémoire d'ingénieur : Génie de l'environnement. Alger : Ecole Supérieure Nationale Polytechnique. **2009**. 45 p.
- Huang, Y., Cui C., Zhang D., Li L., Pan D.** Heterogeneous catalytic ozonation of dibutyl phthalate in aqueous solution in the presence of iron-loaded activated carbon. *Chemosphere*: 119 **(2015)** 295-301.
- Kavlock R., Boekelheide K., Chapin R., Cunningham M., Faustman E., Foster P., Golub M., Henderson R., Hinberg I., Little R., Seed J., Shea K., Tabacova S., Tyl R., Williams P., Zacharewski T.** NTP Center for the Evaluation of Risks to Human Reproduction: phthalates expert panel report on the reproductive and developmental toxicity of di(2-ethylhexyl) phthalate. *Reprod. Toxicol.*: 16 (5) **(2002)** 529 - 653.
- Lachassagne P.** Devenir de micropolluants présents dans les boues d'épuration, du traitement à l'épandage agricole : application aux micropolluants métalliques (Cd, Cu) et organiques (médicaments) issus du traitement biologique conventionnel d'effluents urbains ou hospitaliers. Thèse de doctorat : Eau, Sol, Environnement. Limoges : Université de Limoges. **2014**. 252 p.
- Manet E. C.** Le chat sentinelle du risque d'origine environnementale pour la santé de l'homme. Exemples de contaminants de l'environnement intérieur et de l'alimentation. Thèse de doctorat : Vétérinaire. Val-de-Marne : Ecole national vétérinaire d'Alfort. **2012**. 179 p.
- Marcoux M.-A., Matias M., Olivier F.** Substances émergentes, polluants émergents dans les déchets : analyse et prospective. *Record* : n°10-0143/1A **(2012)** 182 p.
- Marques A.** Phtalates et parabènes dans les médicaments : impact pour l'industrie pharmaceutique d'une évolution de la réglementation visant à les interdire. Thèse de doctorat : Pharmacie. Bordeaux : université de Bordeaux. **2015**. 172 p.
- Medellin-Castillo N.A., Ocampo-Perez R., Leyva-Ramos R., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Mendez-Diaz J.D.** Removal of diethyl phthalate from water solution by
-

- adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Sci Total Environ*: 442 (2013) 26-35.
- Mohan S.V., Shailaja S., Krishna M.R., Sharma P.N.** Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: a kinetic study. *J. Haz.. Mater.* : 146 (1–2), (2007) 278–282.
- Muczynski V.** Polluants environnementaux et développement du testicule fœtal humain : effets et mécanismes des phtalates. Thèse de doctorat : Sciences agricoles. Paris : Université Paris-Sud, Paris XI. 2011. 133 p.
- National research council (US).** Phthalates and cumulative risk assessment: The Task Ahead. Committee on the Health Risks of Phthalates, Board on Environmental Studies and Toxicology, Division on Earth and Life Studies, National research Council of the National Academies. Washington, D. C.: National Academies Press, 2008. 188 p. ISBN: 978-0-309-12841-4.
- Planchon P.** Les perturbateurs endocriniens dans les produits de santé. Thèse doctorat : Pharmacie. Rouen : Université de Rouen. 2014. 73 p.
- Qureshi U.A., Solangi A.R., Memon S.Q., Taqvi S.I.H.** Utilization of Pine Nut Shell derived carbon as an efficient alternate for the sequestration of phthalates from aqueous system. *Arabian J Chem*: 7 (2014) 1166-1177.
- Règlement (CE) N° 1223/2009** du parlement européen et du conseil du 30 novembre 2009 relatif aux produits cosmétiques. 2009. 151 p.
- Règlement (CE) N°1272** du parlement européen et du conseil du 16 décembre 2008 relatif à la classification, à l'étiquetage et l'emballage des substances et des mélanges, modifiant et abrogeant les directives 67/548/CEE et 1999/45/CE et modifiant (CE) N°1907/2006. *Journal Officiel des Communautés européennes* : 2008. 1355 p.
- Règlement (UE) N° 10/2011** de la commission du 14 janvier 2011 concernant les matériaux et objets en matière plastique destinés à entrer en contact avec des denrées alimentaires. 2011. 89 p.
- Réseau Environnement Santé.** Les phtalates : sources d'exposition et imprégnation humaine. 2012. 15 p.
- Saillenfait M.-S.** Les phtalates. Point sur la réglementation en vigueur. Phthalates. Focus on current regulation. *Archives des Maladies Professionnelles et de l'Environnement* : 76 (2015) 32-35.
- Saint-Laurent L., Rhainds M.** Les phtalates : Etat des connaissances sur la toxicité et l'exposition de la population générale. Institut national de santé publique Québec : toxicologie humaine : (2004) 1-9.
- Staff W., Sekizawa J., Dobson S., Touch R. J.** Diethyl phthalate. Genève: Paperback, (2003). 36 p. ISBN: 978-92-4-153052-1.
- Wakx A.** Etude de nouveaux bio-marqueurs de toxicité induite par des micropolluants (benzo(a)pyrène et phtalate de bis(2)éthylhexyle) sur des modèles de placenta humain. Toxicologie. Thèse de doctorat : Toxicologie. Paris : Université Descartes-Paris V. 2014. 248 p.
- Wu Y., Si Y., Zhou D., Gao J.** Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals. *Chemosphere*: 119 (2015) 690-696.
- Xu Z., Zhang W., Pan B., Hong C., Lv L., Zhang Q., Pan B., Zhang Q.** Application of the Polanyi potential theory to phthalates adsorption from aqueous solution with hyper-cross-linked polymer resins. *J Colloid Interface Sci*: 319 (2008) 392–397.
- Yang G. C.C., Yen C.-H., Wang C.-L.** Monitoring and removal of residual phthalate esters and pharmaceuticals in the drinking water of Kaohsiung City, Taiwan. *J Haz. Mater*: 277 (2014.a) 53–61.
- Yang Y., Du J., Jing C.** Dynamic adsorption process of phthalate at goethite/aqueous interface: An ATR-FTIR study. *Colloids Surf., A : Physicochem. Eng. Aspects*: 441 (2014.b) 504–509.
-

Chapitre II

Généralités sur l'adsorption

Actuellement l'adsorption est l'une des technologies séparatives la plus répandue, notamment dans le domaine industriel. Ses applications dans divers domaines remontent à l'Égypte ancienne, en raison de son efficacité et de sa facilité de mise en œuvre. Toutefois, ce phénomène n'a été maîtrisé qu'au 18^{ième} siècle par FANTANE et SCEELS. De nos jours, cette technologie est devenue attrayante et prometteuse dans le domaine de traitement des eaux.

Les notions théoriques de base, régissant le phénomène d'adsorption, les généralités sur les charbons actifs, leur élaboration et leurs caractéristiques, les différents mécanismes mis en jeu ainsi que les facteurs influençant les équilibres d'adsorption seront abordés dans ce chapitre. Afin de comprendre au mieux le design et le comportement dynamique d'un lit fixe en colonne, l'étude de l'adsorption en continue sera également présentée dans ce chapitre.

II.1 Notions de base sur l'adsorption et les adsorbants

En terme général, «l'Adsorption» englobe tout processus de fixation d'un constituant (gazeux ou liquide) d'un mélange à la surface interne d'un solide, à partir de l'extérieur (Inglezakis et Pouloupoulos, 2006). En génie chimique, l'adsorption est définie comme étant : un processus de séparation durant lequel une substance donnée (molécule ou ion) d'une phase fluide (liquide ou gazeuse) est transférée sur la surface d'un solide, appelé Adsorbant (Maiza, 2009). Il y a alors un équilibre thermodynamique qui s'établit entre l'adsorption et son phénomène inverse, qui est la « Désorption », à l'interface du couple adsorbat/adsorbant (Fig. II.1). Ce couple se trouve dans une position énergétiquement plus stable, où on distingue cinq type d'Interface : Gaz/Liquide, Gaz/Solide, Liquide/Liquide, Liquide/Solide, Solide/Solide, seul ou en mélange (combinée).

La chaleur dégagée par le processus d'adsorption permet de différencier entre deux mécanismes : la physisorption et la chimisorption. Dans la physisorption, les forces de cohésion unissant le couple adsorbat/adsorbant sont relativement faibles, de nature électrostatique (Van der Waals, polarisation, dipôle et quadripôle), avec des énergies d'interaction de l'ordre de 5 à 40 kJ mol⁻¹. Le phénomène est rapide, réversible et sans modification de la structure moléculaire (Fig. II.2). Alors que dans la chimisorption, il y a échange d'électrons et donc formation de lien chimique entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant modifiant ainsi la structure de l'adsorbat. Les énergies d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 200 à 400 kJ mol⁻¹. Le processus est lent, irréversible et exclu toute possibilité d'une formation de couches multimoléculaires. Ces

deux phénomènes dépendent de la nature de l'adsorbat et de l'adsorbant et se produisent souvent simultanément, avec une prépondérance d'un phénomène sur l'autre.

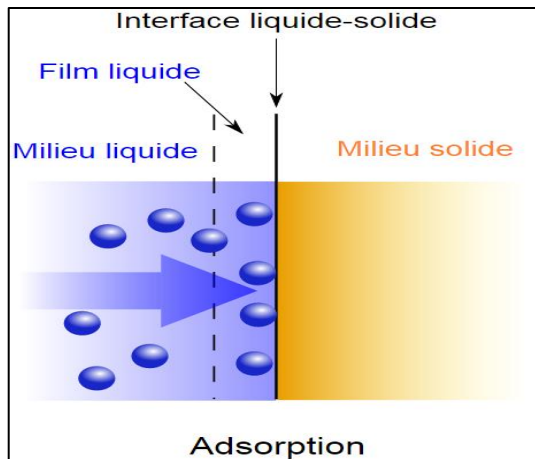


Fig. II.1 : Schéma simplifié de l'interface Adsorbat/Adsorbant

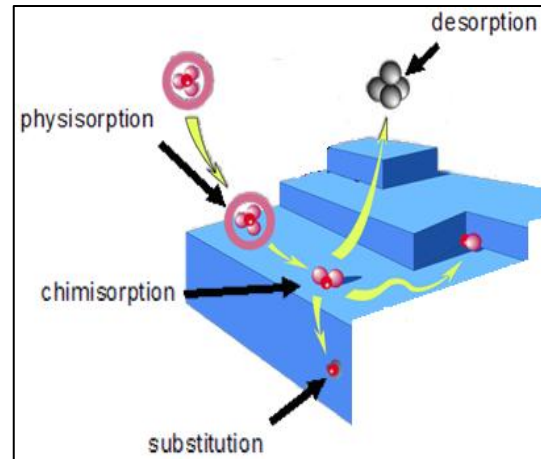


Fig. II.2: Schéma de la physisorption, la chimisorption et la désorption

Généralement, dans les applications industrielles et environnementales, des matériaux poreux dont les plus traditionnels tels que les zéolites, les gels de silice, les alumines activées et les charbons actifs sont utilisés.

➤ **Zéolites** : Ce sont des aluminosilicates, appelées également tamis moléculaires dotés d'un super-réseau cristallin avec une structure microporeuse uniforme. Elles sont utilisées dans le traitement des gaz ou dans la déshumidification des liquides organiques.

➤ **Gels de silice** : De structure chimique ($\text{SiO}_2, n\text{H}_2\text{O}$), ils présentent une distribution de pores importante, relativement polaires et très utiles pour le séchage des gaz et de la séparation des hydrocarbures.

➤ **Alumines activées** : De structure chimique ($\text{Al}_2\text{O}_3, n\text{H}_2\text{O}$), elles sont hydrophiles, extrêmement poreuses et amorphes, utilisées pour l'élimination des composés inorganiques présents dans l'eau.

➤ **Charbons actifs** : Ce sont des atomes de carbone organisés en feuillets poly-aromatiques contenant des groupements de surface, présentant une large distribution microporeuse. Suivant son application, le charbon actif utilisé sous forme de poudre, de grains ou de fibre permet le traitement d'une large gamme de substance minérale et/ou organique.

Parmi ces matériaux, le charbon actif a été sélectionné comme adsorbant dans cette étude, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption élevée vis à vis de nombreux polluants chimiques.

II.2 Charbons actifs

La distribution de pores importante ainsi que les caractéristiques texturales et chimiques, dépendant principalement de la matière première utilisée et de la méthode d'élaboration des charbons actifs, sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant. De plus, le couplage de l'adsorption utilisant un charbon actif à d'autres procédés permet d'augmenter ses performances, offrant ainsi un large spectre d'applications tel que le couplage adsorption/ozonation (Ferreira De Oliveria et al., 2011) ou adsorption/photocatalyse (Boumaza, 2015) etc.

II.2.a Précurseur

Les propriétés d'un charbon actif sont intimement liées à la nature du précurseur. Généralement, les charbons activés sont préparés à partir de matériaux hydrogène-carbonés, tels que le charbon ou les matières premières fossiles ayant un taux de carbone élevé. Cependant le coût relativement de ces dernières, limite leur utilisation intensive pour des raisons écologiques et économiques. Ces dernières années, il y a eu un intérêt croissant à la préparation de charbons actifs à partir de précurseurs renouvelables et moins coûteux tels que les sous produits ou les déchets industriels (Mochizuki et al., 2016, Saygılı et al., 2015) et/ou les déchets agricoles (Kaouah et al., 2013).

Ces derniers sont des matières premières propices pour la production de charbons actifs en raison de leur disponibilité à faible coût et de leur composition spécifique en cellulose, hémicellulose et en lignine, qui influence considérablement la structure poreuse finale du charbon actif. Plusieurs déchets agricoles tels que les graines de la *jatropha curcas* (Sathishkumar et al., 2012) , les cônes de pin (Duman et al., 2009; Özhan et al., 2014), les déchets de thé (Gündoğdu et al., 2013), les pépins de raisins (Özdemir et al., 2014), le marc de café (Reffas et al., 2010), les coquilles de cacao (Ahmad et al., 2012), les coquilles de grenade (Ghaedi et al., 2012), les déchets industriels de traitement du raisin (Saygılı et al., 2015), ont été utilisés pour la production de charbons actifs. Les déchets de plantes ornementales, non valorisés (graines et gousses) peuvent être également utilisés comme précurseur.

II.2.b Méthodes d'élaboration des charbons actifs

Les propriétés finales d'adsorption des matériaux carbonés sont attribuées à leur surface spécifique et à leur degré de réactivité, élevés, à la distribution adéquate des tailles de pores en surface, à leur faible teneur en cendre, ainsi qu'à leur résistance mécanique relativement élevée. Ces propriétés dépendent également de la nature des précurseurs de base et des conditions

d'activation. A cet effet, divers procédés de préparation de charbons actifs ont été développés. De manière générale, cette dernière s'effectue en trois étapes à savoir : préparation physique, pyrolyse du précurseur, activation par voie physique et/ou chimique.

➤ **Pyrolyse**

C'est un processus durant lequel le matériau est soumis à de fortes températures, comprises entre 600 et 900 °C, sous vide ou sous atmosphère inerte. Elle est influencée par divers facteurs, telles que la vitesse de chauffage ($^{\circ}\text{C min}^{-1}$), la température finale ($^{\circ}\text{C}$), la décomposition thermique des composants chimiques, etc. Lors de la pyrolyse d'un matériau végétal, on distingue trois importantes étapes de décomposition thermique, la décomposition thermique de l'hémicellulose à 200 et 260 °C, de la cellulose entre 240 et 350 °C et de la lignine aux alentours de 240 et 500 °C. Au-delà de 400 °C, la polymérisation et la polycondensation, responsables de l'aromatisation du matériau, se produisent aboutissant ainsi à la formation de couches de type graphitique poreuse (Fernandez Ibnez, 2002). Elle permet également l'élimination des atomes autres que le carbone (N, H, O, S, etc). Le produit final obtenu, appelé pyrolysât, est fortement carboné doté d'une structure poreuse rudimentaire avec une faible capacité d'adsorption, qui peut être améliorée par activation.

➤ **Activation**

L'activation peut être physique ou chimique et a pour but principal de modifier la structure élémentaire du solide, en faisant intervenir des agents oxydant ou activant. Elle permet l'élimination des goudrons, le développement de la surface interne, la création de groupements de surface et la diminution des taux de cendres. Ces derniers sont des produits inorganiques présents dans tout matériau ayant subi une pyrolyse dans des proportions allant de 0 à 15 %.

L'activation physique ou gazéification est un autre traitement thermique, réalisée à haute température entre 800 et 1000 °C en présence d'un gaz faiblement oxydant ou d'un mélange de gaz. L'agent oxydant peut être de la vapeur d'eau, du dioxyde de carbone ou encore de l'oxygène. Quant à l'activation chimique, elle consiste à imprégner le précurseur par un agent oxydant et/ou déshydratant. Les principaux réactifs chimiques utilisés comme agents d'activation sont les Bases (KOH, NaOH, K_2CO_3 et Na_2CO_3), les sels métalliques (AlCl_3 , FeCl_3 et ZnCl_2) et certains acides (H_3PO_4 et H_2SO_4). Ces derniers favorisent la décomposition de la matière carbonée, inhibent la formation de goudron et augmentent le rendement en carbone. Cette étape est suivie d'une pyrolyse à des températures plus faibles. Il est également possible de réaliser l'activation chimique et la pyrolyse en une seule étape. Elle est influencée par la nature du

précurseur et de l'agent chimique, mais aussi du rapport d'imprégnation, de la durée et de la température d'activation et de pyrolyse.

II.2.c Structure générale des charbons actifs

➤ Structure physique

Lors de la pyrolyse, la structure physique du précurseur est soumise à une multitude de transformations. Tout d'abord, le matériau subit une polymérisation et une polycondensation qui conduit à la formation de cycles aromatiques condensés sous forme de feuillets, appelés graphènes ou plans basaux. Par la suite, ces plans se réorganisent pour donner une structure semi-microcristalline se rapprochant de celle du graphite, du fait de l'organisation aléatoire des graphènes qui se croisent et s'emmêlent (Fig. II.3). Ils ont différentes tailles et orientations, créant des interstices entre les feuillets, appelés pores, qui sont à l'origine de la grande surface spécifique des charbons actifs et de ces propriétés adsorbantes non spécifiques.

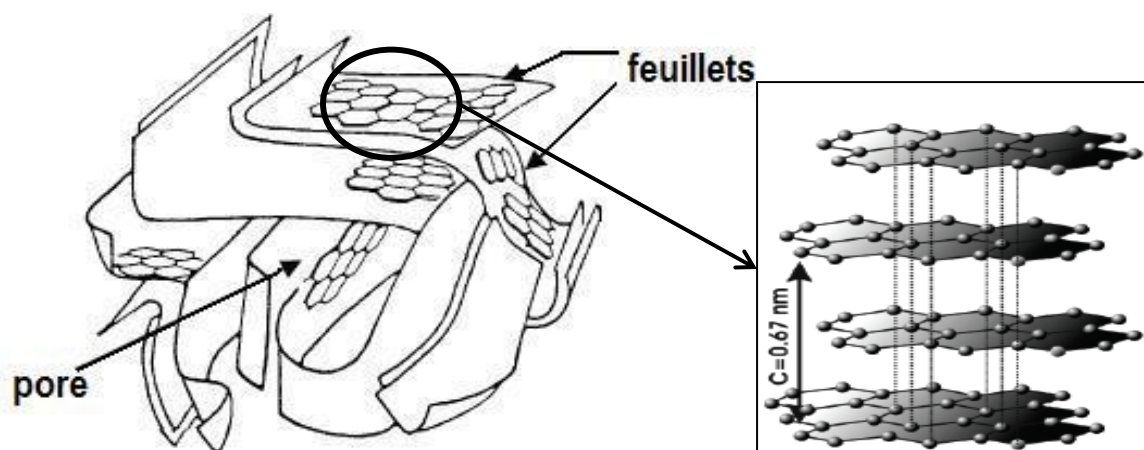


Fig. II. 3 : Représentation schématique des plans basaux 'graphènes' et un agrandissement de la structure en feuillets (Bouaouina, 2010)

La taille des pores est généralement différente, conduisant à une distribution variable selon la nature du précurseur et des conditions de pyrolyse et d'activation. Ainsi, les propriétés de ces matériaux dépendent essentiellement de cette porosité. De ce fait, la classification des pores, adoptée par l'Union Internationale de Chimie Pure et Appliquée, fondée sur leur taille, permet de distinguer trois types de porosité, les micropores (< 2 nm), les mésopores (entre 2 – 50 nm) et les macropores (> 50 nm). L'existence d'un réseau très développé de micropores est l'une des caractéristiques essentielle des charbons actifs. En effet, ils constituent la quasi-totalité de la surface spécifique d'un matériau et leur présence engendre des champs de force par les parois, conduisant à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieure des cavités (Charrière,

2009 ; Slasli, 2002). Par conséquent, la capacité d'adsorption du solide augmente considérablement et donc l'adsorption est plus importante dans les micropores que dans les mésopores. Quand aux macropores, ils participent peu au processus d'adsorption sauf dans le cas des molécules volumineuses et constituent le plus souvent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne du solide. Ce sont donc les micropores des charbons actifs qui sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant tandis que les mésopores et les macropores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne et jouent un rôle important dans la cinétique d'adsorption.

➤ Structure chimique

L'activité du charbon actif est due à la présence de groupement cycliques, autres que ceux du graphène, ou de fonctions de surface générées au cours de l'activation. En effet, de nombreux travaux ont mis en évidence la présence de groupements chimiques à la surface de divers carbones (charbon actifs, noire de carbone, fibre de carbone, etc.), influençant la capacité d'adsorption de ces derniers.

Ces groupements, générés au cours de l'activation en présence d'air ou d'agent activant, sont très variés et dépendent du matériau de base, du type et du mode de l'activation ainsi que des conditions de refroidissement. Ils peuvent être acides, basiques ou neutres et se situent généralement à la périphérie des molécules de graphènes. Les fonctions acides ont été classées par Puri en deux groupes, les fonctions libérant du CO et celles donnant du CO₂ au cours d'un traitement thermique telles que les fonctions carboxyliques (Ar-COOH), lactones (Ar-C=OO-Ar), phénoliques (Ar-OH), etc. Ils confèrent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles.

Contrairement aux sites acides, les sites basiques sont riches en électrons π , ce qui diminue la densité électronique à la surface et donc augmente les charges positives. Les fonctions basiques sont associées à la présence de complexe carbone-oxygène : chromène ou pyrone, se comportant comme des bases de Lewis. La présence de charge crée des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le couple adsorbat/adsorbant. Les interactions entre le couple peuvent également être modifiées, s'il y a présence de cendre.

En conclusion, la structure physique et chimique des charbons actifs, influencent grandement les capacités adsorbantes du charbon, dépendantes de la nature du précurseur, mais aussi des étapes suivies lors de l'élaboration du charbon actif. Toutefois, une multitude de paramètres interviennent lors de cette préparation, rendant l'obtention d'un charbon actif à la fois performant, économique et écologique délicate. De ce fait, le recours à des outils statistiques,

telles que la méthodologie des plans d'expériences, permet de modéliser et d'optimiser un système complexe, afin d'aboutir aux conditions optimales de préparation.

II.3 Généralités sur les plans d'expériences

La chimiométrie est un outil statistique basé sur des relations mathématiques rigoureuses et strictes, faisant appel à la méthodologie des plans d'expériences (MPE). C'est une discipline associant à la fois l'analyse des données et la chimie analytique, permettant la modélisation et l'optimisation de systèmes complexes (Ducauze, 2014 ; Mendhan et al., 2006).

La démarche traditionnelle consiste à effectuer des essais expérimentaux de manière séquentielle en faisant varier un seul facteur à la fois. Cette démarche s'est avérée obsolète dans certain cas, en raison de la complexité du phénomène étudié et des conclusions approximatives déduites. A l'inverse, la MPE permet d'envisager un développement, qui englobe tous les aspects de l'étude en cours, conduisant à des solutions plus performantes et plus économiques (Bouabidi, 2013 ; Linder, 2005).

II.3.a Méthodologie des plans d'expériences

La méthodologie des plans d'expériences, une stratégie de planification d'expériences organisées, conduit à une simplification et une optimisation de l'analyse des résultats bruts (Karam, 2004). Elle permet également la mise en évidence des liens et des interactions entre deux types de variables dépendantes et indépendantes tout en minimisant le nombre d'expériences (Vivier, 2002). Généralement, elle fait appel à deux techniques, qui sont :

☞ La méthodologie de criblage, qui vise à la compréhension de la variation de la réponse, la détermination des facteurs ayant une influence statistiquement non négligeable et la réduction implicite du problème (**Rabier, 2007**).

☞ La méthodologie des surfaces de réponse (RSM), plus quantitative, qui permet l'évaluation de la variation de la réponse à partir des facteurs et de leurs interactions jugés précédemment influents (**Beaucaire, 2012**)

II.3.b Principe et objectif de la Méthodologie des Surfaces de Réponse

La RSM est une technique statistique empirique, qui admet la résolution simultanée d'équations multivariées à l'aide de fonction permettant le transfert de la variation de la valeur des variables d'entrée (facteur) à la recherche d'une réponse ou d'une fonction de réponse (Rguig, 2005). Les expériences réalisées à partir du modèle permettent une représentation

géométrique de la résolution des équations sous forme de courbure, de surface ou d'hypersurface, d'où l'origine du nom de la méthodologie des surfaces de réponse (Tinson, 2010 ; Merabet et al., 2009).

L'avantage de cette technique est la possibilité d'inclure les calculs des courbures dans la réponse et de déterminer les effets individuels et cumulatifs des variables d'entrée, les effets d'interaction et les effets quadratiques sur la réponse (Beaucaire, 2012 ; Tinson, 2010). En outre, elle permet la recherche de plusieurs niveaux d'optimum afin d'atteindre la réponse optimale souhaitée (Merabet et al., 2009 ; Karam, 2004). Les plans RSM les plus utilisés sont les plans, Box-Behnken, Doehlert et composite central (CCD), qui est le plus rencontré dans la littérature (Jamshidi et al., 2016 ; Rabier, 2007). Ce dernier a été proposé par Box et Wilson en 1951, afin de compléter et d'enrichir les plans de criblage (Rabier, 2007). C'est un plan complet, qui recouvre l'ensemble du domaine expérimental mais aussi hors domaine expérimental, permettant ainsi l'analyse des résultats bruts avec une meilleure précision.

II.3.c Construction du modèle polynomial d'un Plan Composite Central

Le modèle mathématique de prédiction est une équation empirique polynomiale du second degré, où la réponse s'exprime en fonction des différents facteurs d'entrée (Eq. II.1).

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^n \beta_i x_i + \sum_{i=1}^{n-1} \sum_{j=1}^n \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^n \beta_{ii} x_i^2 \quad \text{Eq. II. 1}$$

Les coefficients du modèle β_0 , β_i , β_{ij} et β_{ii} représentent, respectivement, les effets : moyen, linéaire, d'interaction et quadratique. Les termes y et x_i représentent la réponse et les variables d'entrée.

Le CCD à k variables d'entrée consiste à réaliser 2^k essais factoriels linéaires avec des facteurs à deux niveaux (niveau bas -1 et niveau haut +1), $2k$ essais axiaux, points en étoile du modèle situés en dehors du domaine d'expérimentation à équidistance du centre avec deux niveaux $+\alpha$ et $-\alpha$ et N_0 essais centraux de coordonnées $(0, 0, \dots, 0)$ dont le nombre est fixé en fonction du nombre de facteur d'entrée et de l'ordre de grandeur de l'erreur sur la résolution de la fonction de réponse. Ainsi, chaque paramètre étudié prend cinq niveaux différents $+\alpha$, $+1$, 0 , -1 et $-\alpha$ et le nombre total d'essais est déterminé à l'aide de l'Eq. II.2.

$$N_{CCD} = 2^k + 2k + N_0 \quad \text{Eq. II. 2}$$

Dans le cas d'un plan CCD à trois facteurs, le nombre total d'expériences à réaliser est de huit essais factoriels, six essais axiaux et six essais centraux, dont les coordonnées de chaque expérience correspondent alors à une ligne de la matrice expérimentale en valeurs indépendantes des dimensions (Fig. II.4.a). Le passage de la valeur codée à la valeur réelle se fait selon l'Eq. II.3.

$$\chi_i = \frac{X_i - X_i^*}{\Delta X_i} \tag{Eq. II.3}$$

Avec :
$$X_i^* = \frac{X_{i/-1} + X_{i/+1}}{2}, \Delta X_i = \frac{X_{i/+1} - X_{i/-1}}{2}$$

La représentation géométrique du plan est donnée dans la Fig. II.4.b, où chaque point factoriel occupe le sommet du domaine expérimental, le point central occupe le centre de ce domaine et les points axiaux sont disposés en étoiles à une distance α du centre du domaine.

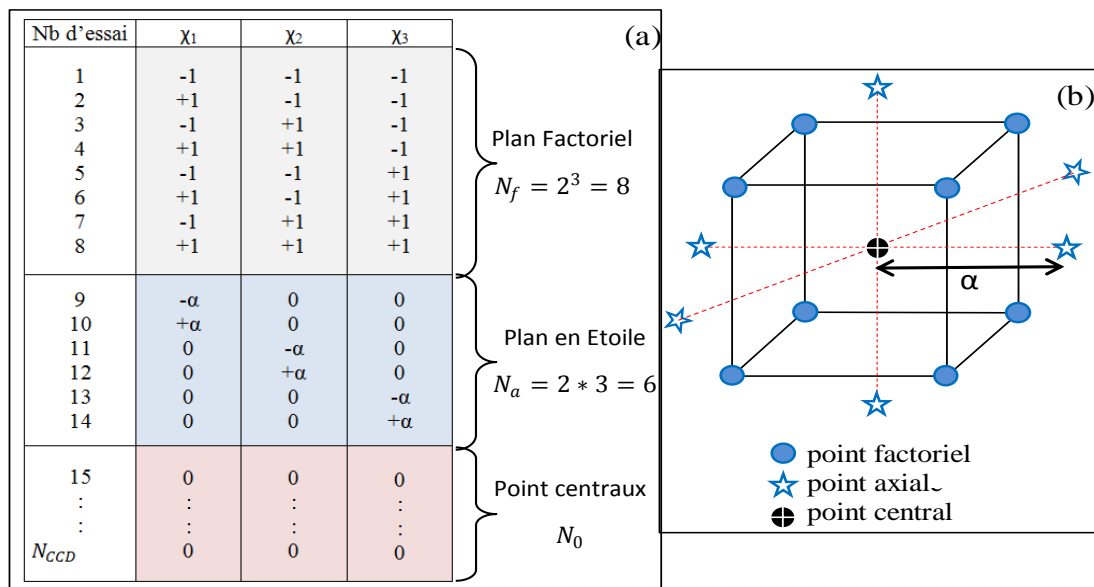


Fig. II.4 : (a) Matrice d'expérience du plan CCD à 3 facteurs, (b) représentation géométrique du modèle correspondant

Le choix des coordonnées en étoiles (axiaux) dépend du critère d'optimalité (critère de presque orthogonalité et d'isovariance par rotation α). Le modèle ne dépend donc que de la distance α et non de la direction de la rotation. La valeur de α est déterminée par l'Eq. II.4. Cela signifie que l'erreur de prévision est identique pour tous les points en étoiles. Le respect de ces critères conduit à une qualité de modélisations différentes et une bonne prévision des coefficients du modèle.

$$\alpha = \sqrt[4]{2^k} \tag{Eq. II.4}$$

II.4 Mise en œuvre de l'adsorption

La mise en contact d'un couple adsorbat/adsorbant se fait dans des adsorbants, qui constituent des éléments indispensables à tout dispositif d'adsorption. A l'échelle industrielle, ces adsorbants sont généralement fixes et servent au traitement en continu de grand volume d'effluent contenant des polluants toxiques. Il existe différents types d'adsorbant tels que : les adsorbants à lit fixe ou à lit fluidisé, parfaitement agité discontinu et continu. Dans cette partie, seuls les deux derniers adsorbants, utilisés dans notre étude, seront développés.

➤ **Adsorbant parfaitement agité discontinu** : Ce type de réacteur est plus connu sous la dénomination de batch. L'adsorption est dite en mode statique, puisque la mise en contact des phases liquide et solide se fait dans un réacteur fermé sous agitation sans flux d'entrée ou de sortie du liquide. Au départ, le réacteur est chargé d'une quantité donnée de polluant qui évolue en fonction du temps jusqu'à devenir constante. Une fois que l'équilibre est atteint, le processus d'adsorption se termine d'où l'utilisation du terme discontinu. Ce type de réacteur est approprié à l'échelle du laboratoire en raison de sa facilité de mise en œuvre.

➤ **Adsorbant à lit fixe** : Les installations de type « colonne ouverte d'adsorption à lit fixe » sont destinées notamment au traitement des eaux chargées en polluant, particulièrement les polluants organiques. Largement utilisés dans la pétrochimie, la chimie et les industries pharmaceutiques (Bouteldja, 2013), ces adsorbants doivent assurer un fonctionnement en continu du système. Elles sont constituées d'une ou de plusieurs paires de colonne, fonctionnant en alternance. Lorsque l'une des deux colonnes fait un cycle d'adsorption, l'autre est en cycle de désorption et vis-vers-ça. Dans ce cas là, l'adsorption est dite dynamique par opposition au mode statique (Wauquier, 1998). La phase liquide rentre et sort en flux permanent traversant ainsi en continu un lit fixe, qui est exclusivement constitué de solide adsorbant. L'alimentation peut se faire de haut en bas i.e. colonne arrosée, ou de bas en haut i.e. colonne à bulles à co-courant ascendant. Dans ce dernier cas, le processus d'adsorption se fait tout au long du lit en se saturant par tranche jusqu'à épuisement total.

II.5 Cinétiques d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption décrit l'évolution de la quantité adsorbée d'un corps pur ou de sa concentration en solution en fonction du temps de contact adsorbat/adsorbant. L'allure de cette cinétique permet de déterminer les paramètres indispensables à la compréhension du phénomène, tels que :

- ☞ L'efficacité quantitative et temporelle d'un adsorbant
- ☞ Les réactions (les interactions) de surface mises en jeu
- ☞ Les mécanismes de transfert de masse et de diffusion
- ☞ L'étape limitant la vitesse d'adsorption.

Afin de mieux cerner le phénomène ayant lieu à l'interface entre l'adsorbant et l'adsorbant en termes de diffusion et/ou de réaction, de nombreux modèles mathématiques ont été proposés dans la littérature.

II.5.a Réactions de surface

Les réactions de surface sont des interactions physiques et/ou chimiques impliquant l'adsorbant et la surface de l'adsorbant. En se basant sur la composition de ce milieu, il est possible de déterminer la vitesse globale d'adsorption à un instant donné pour l'ensemble du processus. Cette vitesse est définie comme étant l'écart entre l'état du système à cet instant et son état à l'équilibre. Elle est donc proportionnelle à la différence entre la quantité adsorbée à l'instant t et à l'équilibre, d'où la désignation de ce type de modèles par le terme « a denomination driving force ». Les modèles des réactions de surface utilisés, pour la modélisation des données expérimentales, sont :

➤ **Modèle de pseudo-premier ordre** : Proposé par Lagergren, il se base sur une relation entre la quantité de soluté fixé à la surface du matériau et le temps (Eq. II.5). De nombreux auteurs ont utilisé ce modèle cinétique irréversible pour décrire l'adsorption de solutés organiques sur des surfaces solides hétérogènes.

$$q_t = q_e(1 - \exp(-k_1 t)) \quad \text{Eq. II. 5}$$

➤ **Modèle de pseudo-second ordre** : Afin d'approcher le plus possible le mécanisme réactionnel réel, un modèle de pseudo second-ordre (Eq. II.6) a été développé par Ho et McKay (1999). En supposant que l'énergie d'adsorption pour chaque molécule de polluant est constante et indépendante du taux de recouvrement des sites avec absence d'interaction entre les molécules adsorbées, le modèle irréversible de second ordre fournit donc des résultats de meilleure qualité que les modèles d'ordre inférieur. A partir de ces paramètres, il est possible de déterminer la vitesse initiale d'adsorption donnée par l'Eq. II.7.

$$q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \quad \text{Eq. II. 6}$$

$$h = k_2 q_e^2 \quad \text{Eq. II. 7}$$

II.5.b Mécanismes de transfert de masse

Dans un système liquide/solide, l'adsorption d'un corps pur se fait par transfert de masse de la phase liquide vers la structure interne du solide, jusqu'à atteindre l'équilibre. Ce processus migratoire s'opère en plusieurs étapes (Fig. II.5) :

- Transfert de masse de la phase liquide vers le film superficiel entourant le solide.
- Transfert du soluté de la couche limite vers la surface externe du solide. Le film superficiel peut être une barrière plus en moins importante à la diffusion de masse. Cette étape est donc caractérisée par le modèle de diffusion du film liquide.
- Transfert de masse de la surface externe à la surface interne par diffusion à travers le réseau microporeux. La diffusion du soluté se fait soit par diffusion intraparticulaire à l'état libre dans le liquide à l'intérieur des pores, soit par diffusion superficielle à l'état lié d'un site actif à un autre.
- Diffusion du soluté dans la surface interne de ce solide. C'est l'étape qui correspond à l'adsorption proprement dite, nommée également la diffusion poreuse. Elle est décrite par des coefficients effectifs qui regroupent la diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen.

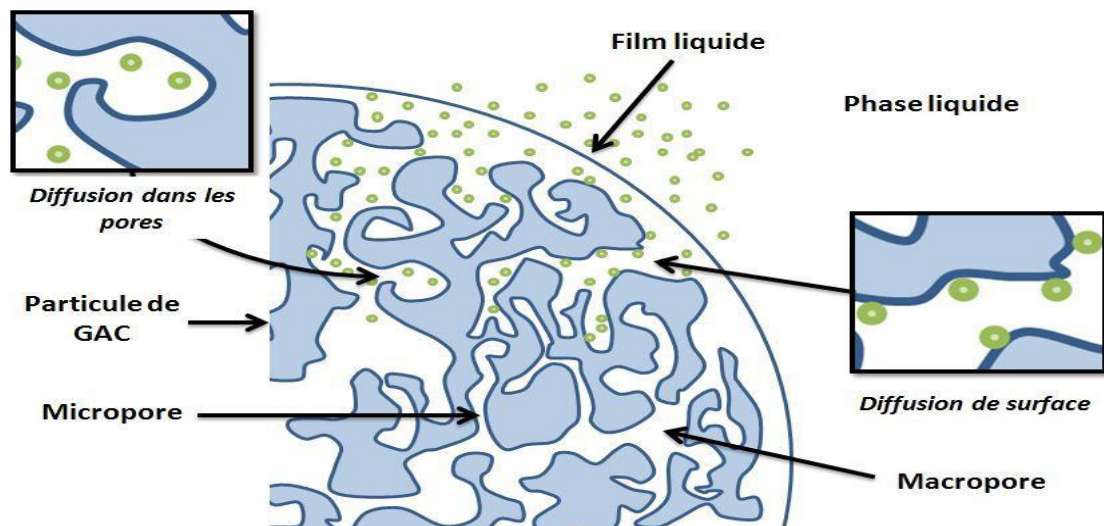


Fig. II.5 : Représentation des étapes du mécanisme de transfert de masse (Bourneuf, 2015)

Chacune de ces étapes migratoires, représentée par un modèle de diffusion, est susceptible de gouverner la cinétique et la vitesse d'adsorption. L'étape la plus lente limite le transfert de masse de l'adsorbat vers les sites actifs. Néanmoins, la possibilité d'avoir deux étapes limitantes n'est pas à exclure. Les modèles cinétiques de diffusion permettent de déterminer cette étape. Dans ce sens, les modèles de diffusion dans le film liquide (Eq. II.8), intraparticulaire (Eq. II.9) et poreuse (Eq. II.10) ont été appliqués dans cette étude.

$$\ln(1 - F_t) = -k_f d t \quad \text{Eq. II. 8}$$

Avec :

$$F_t = \frac{q_t}{q_e}$$

$$q_t = k_i t^{0.5} + C \quad \text{Eq. II. 9}$$

$$\log \left[\log \left(\frac{C_0}{C_0 - q_t m_{AC}} \right) \right] = \log \left(\frac{k_B m_{AC}}{2.303 V} \right) + \alpha_B \log t \quad \text{Eq. II. 10}$$

II.5.c Facteurs influençant la cinétique

La vitesse d'adsorption est influencée par les caractéristiques de l'adsorbant et de l'adsorbat, mais aussi par un certain nombre de facteurs liés au milieu extérieur, dont les principaux sont :

➤ **Caractéristiques physico-chimiques de l'adsorbant (CA)** : Les caractéristiques de l'adsorbant ont un effet non seulement sur l'adsorption physique (distribution de la taille des pores, réactivité de surface, surface spécifique, etc.) mais aussi sur l'adsorption chimique en raison des groupements fonctionnels présents à la surface de l'adsorbant.

➤ **Nature de l'adsorbat** : Hormis la polarité de l'adsorbat, la vitesse d'adsorption d'un soluté est fortement liée à sa nature (solubilité, taille de la molécule, présence d'insaturation, nature et position de ses groupements fonctionnels).

➤ **Conditions opératoires** : Le processus d'adsorption dépend également des paramètres de fonctionnement du procédé tels que le temps de contact, la température, le pH de la solution à traiter, les concentrations de l'adsorbat et de l'adsorbant, la vitesse d'agitation, la granulométrie, etc.

➤ **Présence de co-adsorbat** : la présence en solution de composés autre que le composé étudié, provoque un ralentissement ou une inhibition du processus, notamment si le co-adsorbat a une plus grande affinité vis à vis de l'adsorbant ou qu'il provoque un blocage stérique empêchant le soluté d'atteindre les sites actifs.

II.6 Equilibres d'adsorption en phase liquide

A l'interface adsorbat/adsorbant, un équilibre thermodynamique s'établit, non seulement entre le phénomène d'adsorption et de la désorption, mais également entre l'adsorbat à la surface du solide et celui en phase liquide (ou gazeuse). Les intérêts de l'étude des équilibres d'adsorption pour un système adsorbat/adsorbant sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet d'évaluer l'efficacité du procédé de traitement et d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, elle permet de mettre en

évidence la nature de certains phénomènes mis en jeu, adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non, etc.

II.6.a Classification des isothermes d'adsorption

Expérimentalement, les caractéristiques des équilibres thermodynamiques sont déterminées à partir de courbes appelées « isothermes d'adsorption ou équilibre d'adsorption », courbes qui relient la quantité de soluté adsorbé par masse d'adsorbant à la concentration restante en phase liquide après équilibre d'adsorption, à une température et une pression constantes. Dans le cas de l'adsorption d'un gaz, l'IUPAC (1994) a classé ces isothermes en six types selon leur allure, chacune d'elle associée à une propriété physique. Quant aux isothermes d'adsorption en phase liquide, Giles et al., (1960 ; Bendou, 2009) ont établi une classification pour les faibles concentrations (Annexe A), en se basant sur leur forme et leur pente initiale (Fig. II.6).

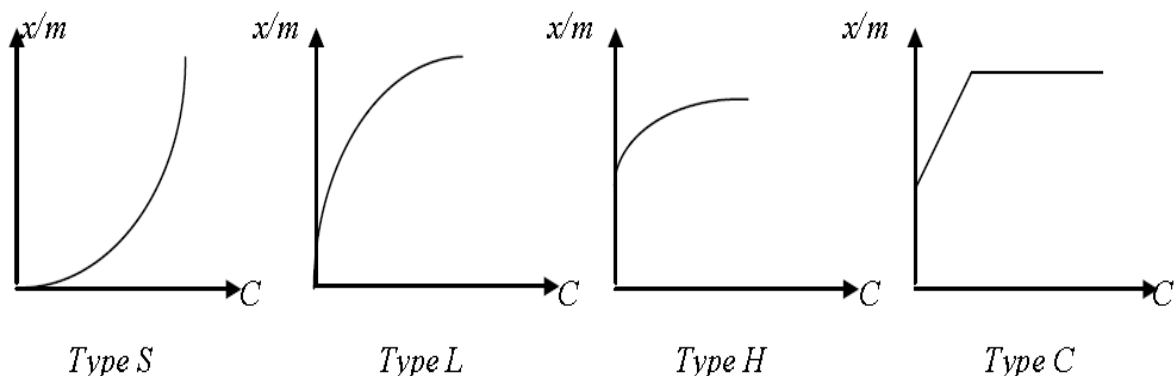


Fig. II.6 : Classification des isothermes pour le système liquide/solide

Plusieurs modèles mathématiques, décrivant les isothermes des gaz sur des solides, ont été développées à partir de bilans de matière, dont les plus utilisés sont ceux de Langmuir et de Brunauer Emmett et Teller (BET), leur validité à été vérifiée dans le cas du système solide-liquide.

II.6.b Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes permet de représenter les données expérimentales et de décrire les performances du système adsorbant/adsorbant dans une large gamme de concentrations et de températures. Parmi ces modèles, les modèles à deux paramètres de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été utilisés pour l'ajustement des données expérimentales.

➤ Le modèle de Langmuir (Eq. II.11) repose sur l'hypothèse, que l'adsorption se fait en couche mono-moléculaire sur une surface homogène d'adsorbant, avec des sites d'adsorption énergétiquement équivalents. Ceci serait due à la présence d'un nombre fini de sites actifs ne

pouvant adsorber qu'une molécule par site jusqu'à saturation de tous les sites. Ce modèle suppose également qu'il y a absence d'interactions entre les espèces adsorbées adjacentes. Les caractéristiques essentielles des isothermes obéissant au modèle de Langmuir peuvent être exprimées par une constante adimensionnelle, R_L (Eq.II.12).

$$q_e = \frac{q_{max}k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq. II. 11}$$

$$R_L = \frac{1}{1+k_L C_0} \quad \text{Eq. II. 12}$$

➤ Le modèle de Freundlich (Eq. II.13) est un modèle empirique largement utilisé pour décrire les systèmes hétérogènes, avec des sites actifs énergétiquement différents. Il admet la formation d'une couche multimoléculaires et de possibles interactions entre les molécules adsorbées. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption. En effet, de faibles valeurs de n ($< 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que les valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0,5 < n < 1$) ou faible (> 1).

$$q_e = k_F C_e^{1/n} \quad \text{Eq. II. 13}$$

➤ Le modèle de Temkin (Eq. II.14) repose sur l'hypothèse, que la chaleur d'adsorption due aux interactions avec l'adsorbat décroît linéairement avec le taux de recouvrement, en raison de la diminution des interactions adsorbat/adsorbant (Garba et al., 2014). C'est une application la relation de Gibbs pour les adsorbants, dont la surface est considérée énergétiquement homogène.

$$q_e = \beta_t \ln(a_t C_e) \quad \text{Eq. II. 14}$$

➤ Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) (Eq. II.15), contrairement au modèle de Langmuir, suppose que la surface de l'adsorbant est hétérogène avec un potentiel de remplissage du volume des micropores variable (Abidi, 2015). Il est utilisé pour décrire les caractéristiques de la porosité de l'adsorbant et le mécanisme d'adsorption. En effet, Les paramètres de son équation permettent de déterminer, si le mécanisme d'adsorption est physique ou chimique à l'aide de l'énergie moyenne d'adsorption E_{D-R} (Eq.II.16).

$$q_e = q_{DR} \exp[-\beta_{DR} \varepsilon_{DR}^2] \quad \text{Eq. II. 15}$$

$$E_{D-R} = \frac{1}{\sqrt{2\beta_{DR}}} \quad \text{Eq. II. 16}$$

Les modèles théoriques et empiriques à deux paramètres, proposés pour décrire les données expérimentales, ne permettent pas la corrélation de ces données de manière satisfaisante dans une large gamme de concentrations. A cet effet, l'utilisation de modèles à plusieurs

paramètres est nécessaire. Dans cette étude, nous nous limiterons aux modèles à trois paramètres de Redlich-Peterson et de Fritz–Schlunder.

➤ Le modèle de Redlich-Peterson (R-P) (Eq. II.17) est un modèle empirique à trois paramètres, pouvant représenter une large gamme de concentrations. Son équation incorpore des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich dans une seule équation mathématique. Cette dernière peut être réduite à l'équation de Langmuir pour les faibles taux de recouvrement, si la valeur de l'exposant est proche de 1. Dans le cas contraire, l'équation se rapproche de celle de Freundlich, et peut être réduite pour obtenir l'équation d'Henry.

$$q_e = \frac{k_{RP}C_e}{1 + P_e C_e^g} \quad \text{Eq. II. 17}$$

➤ Le modèle de **Fritz-Schlunder** (F-S) (Eq. II.18), modèle faisant également intervenir des éléments des équations de Langmuir et de Freundlich, est développé avec trois paramètres (Eq.II.17), quatre et cinq paramètres. Il repose sur les mêmes hypothèses que le modèle précédant et peut être réduit, dans le cas d'une équation à trois paramètres, à l'équation de Langmuir, si la valeur de son exposant est proche ou égale à 1.

$$q_e = \frac{q_{FS}k_{FS}C_e}{1 + q_{FS}C_e^{m_{FS}}} \quad \text{Eq. II. 18}$$

II.7 Etude thermodynamique

Les modèles d'isotherme développés reposent généralement sur des principes thermodynamiques. En effet, ces derniers se basent sur le comportement idéal des gaz, représenté par l'équation de Gibbs. Le changement des molécules du polluant, d'un état libre à un état adsorbé énergétiquement plus favorable, s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG^0). Cette dernière, estimée à partir de la relation de Gibbs (Eq. II.19) ou de Van't Hoff (Eq. II.20), permet de déterminer la faisabilité et la spontanéité d'une réaction à pression et à température constantes.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad \text{Eq. II. 19}$$

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{ads} \quad \text{Eq. II. 20}$$

Quant à la relation d'Eyring (Eq. II.21), elle permet de relier la constante d'équilibre d'un système adsorption/désorption à la température et donc aux résultats des isothermes d'adsorption.

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad \text{Eq. II. 21}$$

L'énergie d'activation E_a est une autre grandeur thermodynamique, permettant de distinguer entre la physisorption et la chimisorption. Elle est déterminée à partir de la loi d'Arrhenius (Eq. II.22).

$$K_2 = D \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad \text{Eq. II. 22}$$

La fixation d'une molécule sur un adsorbant s'accompagne d'un dégagement de chaleur dû au passage de l'état libre à l'état adsorbé. Ce dégagement énergétique lié au taux de recouvrement du solide, décroît avec l'augmentation de la saturation de ce dernier. Une partie de cette chaleur est directement absorbée par l'adsorbant alors que l'autre est dispersée dans le milieu réactionnel, ce qui entraîne une diminution de la cinétique d'adsorption. Ceci peut être également dû à la diminution des sites actifs libres. Cependant, l'évaluation de la chaleur dégagée et de l'enthalpie d'adsorption intégrale est difficile et fastidieuse.

Dans ce sens, la détermination de l'enthalpie différentielle, appelée chaleur isostérique, est nécessaire. Elle est définie comme étant la variation énergétique provoquée lors du passage de l'état libre à l'état adsorbé à pression constante et pour une surface spécifique donnée (Giraudet, 2006). Cette grandeur peut-être calculée à l'aide de l'expression de Clausius-Clapeyron (Eq. II.23) à partir des données de la modélisation des isothermes.

$$\Delta H_x = R \left. \frac{d \ln C_e}{d \left(\frac{1}{T}\right)} \right|_{q_e} \quad \text{Eq. II. 23}$$

II.8 Adsorption sur lit fixe

Les résultats obtenus en mode batch sont utiles avant toute opération à plus grande échelle, car ils permettent de déterminer les caractéristiques d'un adsorbant et du système adsorbat/adsorbant. Cependant, ils restent insuffisants pour la conception d'adsorbeur traitant d'importants volumes d'effluents, d'où l'utilisation de colonnes d'adsorption à lit fixe à l'échelle du laboratoire. Cette approche permet de comprendre et d'optimiser le fonctionnement du dispositif, mais aussi d'envisager une future installation d'usine pilote. Ainsi, la configuration du dispositif industriel, les écoulements qui s'y produisent, les facteurs influents, la durée de vie du lit seront abordés dans ce chapitre

II.8.a Conception et fonctionnement des colonnes d'adsorption

Les colonnes d'adsorption sont faites en acier inoxydable, de forme cylindrique, positionné de manière verticale et comportant un ou plusieurs plateaux perforés (dans la partie inférieure),

dont leurs dimensions varient en fonction de leur usage. Quant au lit fixe, il est constitué de grains d'adsorbant avec une hauteur allant de 0,5 à 3 m, reposant sur une grille. La hauteur est choisie en tenant compte de la granulométrie des grains d'adsorbant, du rapport hauteur/diamètre du lit et de son efficacité. Le dispositif comprend également une sonde de température, un manomètre, une prise d'échantillon, un échangeur thermique, une pompe d'alimentation, une soupape de régulation et une autre d'alimentation.

Dans le cas de traitement de gaz, le dispositif comprend également un distributeur de gaz à une extrémité et un collecteur de gaz de l'autre. La configuration de la colonne, telle qu'elle est conçue, permet de faire des montages en série, d'effectuer des régénérations, de changer facilement d'adsorbant ou de sens d'entrée du fluide.

Lors de la mise en contact dans la colonne de l'adsorbat et de l'adsorbant, il y a formation d'une zone d'adsorption appelé zone de transfert de masse (ZTM) (Fig. II.7 a). Une fois cette zone saturée, elle se déplace vers le haut, dans le cas d'un écoulement ascendant, parallèlement à la première tranche et ainsi de suite (tranche après tranche). La coexistence d'une zone de transfert et d'une autre vierge sont séparées par une frontière appelée front d'adsorption, qui progresse de manière parallèle à la ZTM à vitesse constante jusqu'à sa sortie.

En outre, la conception et l'optimisation des colonnes à lit fixe sont difficiles à élaborer sans approche quantitative. De ce point de vue, le comportement dynamique des colonnes à lit fixe peut être décrit en termes de courbes de percée. Ces dernières, montrent l'évolution temporelle du polluant éliminé de la solution en lit fixe et sont généralement exprimées en concentration réduite du polluant à la sortie (Fig. II.7 b). Ce concept a été développé par Mechaël (1952) pour l'échange ionique et plus tard adapté pour l'adsorption. La méthode en elle-même est très simple, efficace et très fiable pour la pratique et permet d'établir des corrélations pour les systèmes d'adsorption.

Cependant l'application des courbes de percée nécessite de prendre en considération les hypothèses simplificatrices suivantes :

- ∞ Le lit, le débit volumique et la concentration sont uniformes en tout point de la colonne
- ∞ L'énergie d'adsorption est négligeable
- ∞ Il n'y a ni changement de phase ni d'interaction entre les molécules adsorbées

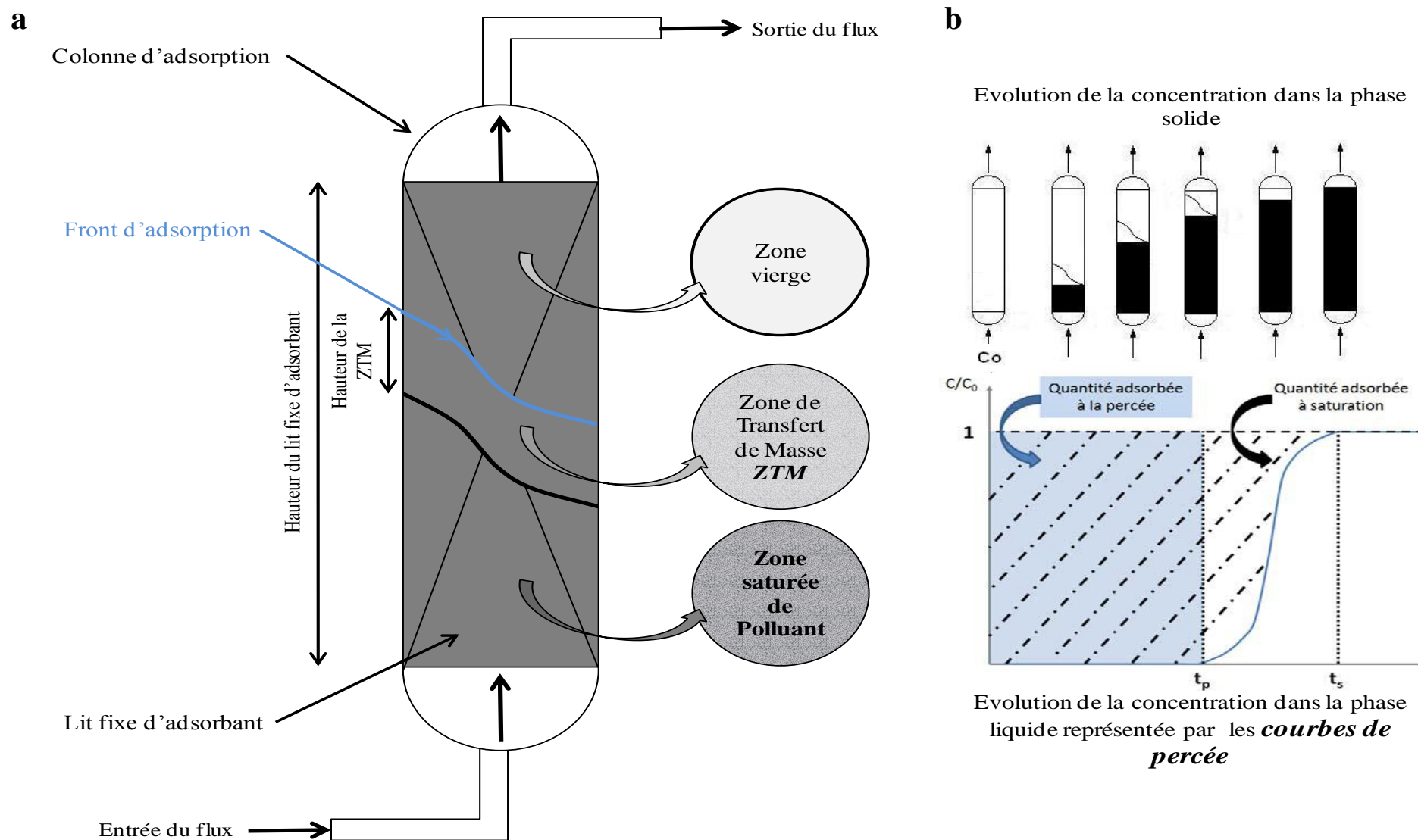


Fig. II.7 : (a) Schéma de principe simplifié d'une colonne d'adsorption à lit fixe, (b) l'évolution de la concentration du polluant dans la phase solide et la phase liquide « Courbe de Percée »

Il existe des approches autres que celle des courbes de percée pour décrire l'adsorption pour ce type d'adsorbent, qui sont stochastique et mathématique. La première est une approche statistique qui décrit l'évolution de la concentration comme un phénomène aléatoire n'obéissant à aucune règle définie (Guesmi, 2005, Euzen et al., 1993). Quant à la seconde, elle prend en considération tous les paramètres intervenants dans le processus d'adsorption. L'avantage de cette méthode est de permettre une description complète du mécanisme d'adsorption et de prédire l'influence des divers paramètres après avoir établi les relations mathématiques (Euzen et al., 1993). La résolution des équations globales nécessite toujours des considérations simplificatrices, ce qui fait que les solutions trouvées sont des cas limites (Khitous, 2011).

II.8.b Principaux facteurs influençant l'adsorption sur lit fixe

Les caractéristiques hydrodynamiques ont une influence notable sur le comportement et les performances dynamiques d'un réacteur. Il est donc primordial de tenir compte d'un certain nombre de facteurs tels que la nature de l'écoulement, la vitesse superficielle, les pertes de charge etc.

➤ La nature de l'écoulement, qui s'y produit, est l'un des critères de classement d'un réacteur. Dans la littérature, la quasi-totalité des hypothèses admettent que les écoulements dans un lit fixe garni de charbon actif sont de type piston à dispersion axiale, où les particules d'adsorbant sont considérées sphériques ou granulaires (Bouteldja, 2013 ; Hermosilla-Lara, 2007).

➤ La dispersion est un phénomène de progression aléatoire du flux liquide dans un milieu poreux. Ce phénomène est dû, d'une part, à la diffusion moléculaire et d'autre part à la variation locale de la vitesse interstitielle provoquée par la porosité du lit et par les obstacles rencontrés par le fluide (Lettat, 2008 ; Baup, 2000). Par ailleurs, les phénomènes de dispersion réduisent l'efficacité de l'adsorption, s'il y a apparition de chemin préférentiel.

➤ La porosité du lit ε , engendrée par l'espace libre laissé entre les particules (porosité extra-granulaire) et par la porosité du grain lui-même (porosité intra-granulaire) représente le volume vide dans lequel le fluide circule (Lettat, 2008 ; Baup, 2000). Le charbon actif ayant qu'un seul niveau de porosité, est un adsorbant monodisperse. Par ailleurs, une porosité élevée augmente la dispersion et la vitesse interstitielle, ce qui influe négativement sur l'adsorption. Elle est déterminée à l'aide de l'Eq. II.24 et reliée à la vitesse interstitielle par l'Eq. II.25 (Miguet, 2015 ; Semssoum, 2014).

$$\varepsilon = 1 - \frac{m_{AC}}{\rho A_c Z} \quad \text{Eq. II. 24}$$

$$v_{int} = \frac{Q_L}{A_c \varepsilon} \quad \text{Eq. II. 25}$$

Avec
$$A_c = \frac{\pi D_c^2}{4} \quad \text{Eq. II. 26}$$

➤ Les obstacles rencontrés par le fluide, engendrent des forces de frottement avec les grains et de cisaillement avec les parois, ce qui a pour effet de dissiper l'énergie mécanique en énergie thermique accompagné d'une baisse de pression, communément appelé perte de charge (Bourneuf, 2015 ; Bouteldja, 2013). Son effet sur le comportement dynamique dépend essentiellement de la granulométrie du grain, de la porosité du lit, du mode opératoire, du débit d'alimentation et de la hauteur du lit (Moreau, 2014 ; Crini et Badot, 2007). A titre d'exemple, une faible granulométrie des particules d'adsorbant augmente les pertes de charge dans le lit conduisant à une sur ou sous estimation du temps de percé (Ettlili, 2008 ; Crini et Badot, 2007).

➤ La vitesse limite du fluide v_{max} (ou vitesse interstitielle maximale) (Eq. II.27) doit être inférieure à la vitesse minimale de fluidisation v_{mf} (Eq. II.28), afin d'éviter l'entraînement des particules solides (Bernard, 2014 ; Leinekugel-Le-Cocq, 2004 ; Jain et al., 2003).

$$v_{max} = 0,8 v_{mf} \quad \text{Eq. II. 27}$$

$$v_{mf} = 6 \cdot 10^{-4} g \frac{(2 R_p)^2}{\mu} (\rho - \rho_f) \quad \text{Eq. II. 28}$$

II.9 Modélisation des courbes de percée

La méthode des courbes de percée est l'approche choisie pour la configuration d'un dispositif en colonne à lit fixe. Une fois ces courbes établies, plusieurs renseignements peuvent être déterminés sur les paramètres clés du design tel que le temps de percée. Quant aux différents aspects de l'adsorption en colonne, telles que les cinétiques extra et intra-granulaire, les équilibres, la compétition et le bilan de matière du dispositif, peuvent être étudiés à l'aide de modèles globaux résolvant simultanément toutes les équations les décrivant (Baup, 2000).

II.9.a Paramètres du design des courbes de percée

Le rapport entre la concentration de l'adsorbant à la sortie et à l'entrée de la colonne à une hauteur fixe du lit varie, en fonction du temps ou du volume d'effluent (de 0 à 100 %) lors de la circulation du fluide (Fig. II.7 b). D'un point de vue pratique, les divers paramètres sont déterminés à partir des temps de percée (t_p) et de saturation (t_s) correspondant au temps pour lequel la concentration normalisée de l'effluent atteint respectivement 5 % et 95 %.

➤ **Volumes de percée et de saturation :** Les volumes de percée « V_P » et de saturation « V_S » sont déterminés à partir du débit (Q_L) de l'effluent circulant dans la colonne par les équations II.29 et II.30 respectivement.

$$V_P = Q_L \cdot t_P \quad \text{Eq. II. 29}$$

$$V_S = Q_L \cdot t_S \quad \text{Eq. II. 30}$$

➤ **Capacité fractionnaire du lit :** La capacité fractionnaire du lit « F » mesure l'efficacité du processus d'adsorption. Elle indique la fraction du solide qui participe à l'adsorption et est définie par le rapport de la quantité de polluant réellement éliminé sur la capacité potentielle d'élimination du filtre dans la zone de transfert de masse (Eq. II.31).

$$F = \frac{A_Z}{A_{max}} = \frac{\int_{V_P}^{V_S} (C_0 - C_t) dV}{C_0 (V_S - V_P)} \quad \text{Eq. II. 31}$$

➤ **Temps de formation de la ZTM « t_f » :** L'adsorption n'étant pas un phénomène instantané, le temps requis pour la formation de la zone d'adsorption (t_f) peut-être estimé en se basant sur la phase solide. Cependant son évaluation nécessite à prendre en considération deux conditions limites à savoir, si F est égale à 0, le temps de formation de la ZTM est sensiblement égal au temps (t_z) que met cette dernière à parcourir une distance égale à sa propre profondeur (Eq. II.32), et si F est égale à 1, le temps de formation est très court à la limite égal à 0, (Eq. II.33).

$$t_f = t_z = t_S - t_P \quad \text{Eq. II. 32}$$

$$t_f = (1 - F)t_z \quad \text{Eq. II. 33}$$

➤ **Vitesse de déplacement de la ZTM « U_Z » :** Une autre caractéristique importante des courbes de percée dans l'exploitation d'unités d'adsorption est la vitesse de déplacement de la ZTM, qui détermine le temps de fonctionnement du filtre en fonction de sa hauteur. En outre, elle mesure la vitesse de saturation du lit et renseigne sur la nature des équilibres d'adsorption qui s'y produisent dans des conditions continues d'écoulement. Elle est déterminée à partir de l'équation II.34.

$$U_Z = \frac{H_Z}{t_z} = \frac{Z}{t_S - t_f} = \frac{Z Q_L}{V_P + F(V_S - V_P)} \quad \text{Eq. II. 34}$$

➤ **Hauteur de la ZTM « H_Z » :** La ZTM est la portion du lit où se produit le phénomène d'adsorption. Elle est directement liée à la vitesse d'élimination du polluant, ce qui permet de quantifier les vitesses globales d'échange et donne des indications sur les résistances à la diffusion. En effet, une faible résistance de transfert implique une cinétique d'adsorption rapide et une faible hauteur de la zone de transfert de masse. Elle est déterminée à partir de la relation II.35.

$$H_Z = U_Z t_Z = \frac{Z(V_S - V_P)}{V_P + F(V_S - V_P)} \quad \text{Eq. II. 35}$$

➤ **Capacité totale d'adsorption « q_{tot} » :** La capacité totale d'adsorption (q_{tot}) (Eq. II.36) représente la quantité totale de polluant retenu dans la colonne pour une concentration, un débit et une hauteur donnée.

$$q_{tot} = \frac{Q_L}{1000} \int_{t_0}^{t_{tot}} (C_0 - C_t) dt \quad \text{Eq. II. 36}$$

➤ **Capacité maximale d'adsorption « q_{eq} » :** La capacité utile (q_{eq}) (Eq. II.37) correspond à la quantité de polluant adsorbé par unité de masse d'adsorbant

$$tq_{eq} = \frac{q_{tot}}{m_{ads}} \quad \text{Eq. II. 37}$$

➤ **Volume effectif « V_{eff} » :** le volume effectif (Eq. II.38) est le volume total de polluant traité par le lit.

$$V_{eff} = Q_L t_{tot} \quad \text{Eq. II. 38}$$

➤ **Masse totale « m_{tot} » :** la masse totale est la quantité totale de polluant envoyée dans la colonne (Eq. II.39).

$$m_{tot} = \frac{C_0 Q_L t_{tot}}{1000} \quad \text{Eq. II. 39}$$

➤ **Pourcentage total d'élimination (Y_{tot}):** le pourcentage total permet de déterminer l'efficacité d'une colonne en tenant compte à la fois du débit d'alimentation et de la hauteur du lit (Eq. II.40).

$$Y_{tot} = \frac{q_{tot}}{m_{tot}} 100 \quad \text{Eq. II. 40}$$

II.9.b Modèles globaux d'adsorption en lit fixe

Plusieurs modèles globaux d'adsorption existent intégrant à la fois les équilibres d'adsorption, les cinétiques et les bilans de matière afin de réussir la conception d'un adsorbant à lit fixe. Cette approche purement mathématique, permet la prévision du profil des courbes de percée en terme de performance, de longévité et de coût de revient. Dans cette étude nous développerons uniquement quatre modèles cinétiques largement utilisés qui sont relativement simples et ne prennent pas en compte toutes les composantes de la théorie d'adsorption, à savoir les modèles de *Bohart-Adams*, *Clark*, *Thomas* et *Yoon-Nelson*.

➤ **Modèle de Bohart-Adams :** Ce modèle basé sur la théorie de surface, considère que l'équilibre n'est pas instantané. Ainsi la vitesse d'adsorption est proportionnelle à la capacité d'adsorption et à la concentration de l'espèce adsorbée. Par ailleurs, ce modèle utilisé dans la

première partie de la courbe de percée, décrit la relation existante entre la concentration réduite et le temps de séjour du polluant dans la colonne (Eq.II. 41).

$$\frac{C_t}{C_0} = \exp \left(\frac{k_{BA} N_0 Z}{U_0} - k_{BA} C_0 t \right) \quad \text{Eq. II. 41}$$

➤ **Modèle de Clark** : Il est couramment utilisé pour la modélisation de l'adsorption sur un lit fixe de charbon actif avec un écoulement de type piston. Il est basé à la fois sur le bilan massique et l'isotherme de Freundlich. La vitesse d'adsorption, dans ce cas là, est régie par le transfert externe. La combinaison des différentes théories conduit à l'équation II.42.

$$\frac{C_t}{C_0} = [1 - A e^{-rt}]^{1/n-1} \quad \text{Eq. II. 42}$$

➤ **Modèle de Thomas** : Il est basé sur l'hypothèse que le procédé suit une cinétique d'adsorption/désorption, avec absence de dispersion axiale et de réaction chimique. En outre, Il suppose que la vitesse de la force motrice obéit à une réaction du second ordre et que le facteur constant de séparation est applicable pour une isotherme favorable ou défavorable. Ainsi, le processus d'adsorption est limité par un transfert de masse à l'interface. Le modèle non-linéaire est donné par l'équation II.43.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{1}{1 + \exp \left(\frac{k_{Th} q_{Th} m_{ads}}{Q_L} - k_{Th} C_0 t \right)} \quad \text{Eq. II. 43}$$

➤ **Modèle de Yoon-Nelson**: C'est un modèle relativement simple, basé sur l'hypothèse que « le taux de diminution de l'adsorption probable pour chaque molécule d'adsorbant est proportionnel à la percée de l'adsorbant ». Ce modèle (Eq. II.44) est simple et ne nécessite aucun détail sur les propriétés physico-chimiques de l'adsorbant et de l'adsorbant.

$$\frac{C_t}{C_0} = \frac{\exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})}{1 + \exp(k_{YN} t - \tau k_{YN})} \quad \text{Eq. II. 44}$$

II.10 Conclusion

L'ensemble des notions abordées dans ce chapitre sont des fondements théoriques à la compréhension du phénomène d'adsorption, aussi bien en mode statique qu'en mode dynamique. Elles constituent la base même des futurs chapitres, dans lesquels la modélisation des données expérimentales est traitée. Ainsi, nous avons présenté, l'adsorption, les charbons actifs et leur préparation, les différents modèles classiques des isothermes d'équilibre et les modèles cinétique pour décrire ce phénomène. Des généralités sur les plans d'expériences ont été également présentées dans ce chapitre.

- Abidi F.** Interactions argiles naturelles-effluents teinturiers-Influence des propriétés de surface des argiles et mécanismes d'adsorption des colorants. Thèse de doctorat : géochimie et environnement. Strasbourg : Laboratoire d'hydrologie et de géochimie de Strasbourg et Université de Carthage : LACReSNE. **2015**. 247 p.
- Ahmad, F., Daud, W.M.A.W., Ahmad, M.A., Radzi, R.,** Cocoa (Theobroma cacao) shell-based activated carbon by CO₂ activation in removing of cationic dye from aqueous solution: Kinetics and equilibrium studies. Chem. Eng. Res. Des. : 90 (10) (**2012**) 1480-1490.
- Baup S.** Elimination de pesticides sur lit de charbon actif en grain en présence de matière organique naturelle : élaboration d'un protocole couplant expériences et calculs numériques afin de simuler les équilibres et les cinétiques compétitifs d'adsorption. Rennes : Ecole nationale supérieure de chimie de Rennes. **2000**. 193 p.
- Beaucaire P.** Applications des méthodes fiabilistes à l'analyse et à la synthèse des tolérances. Thèse de doctorat : Génie mécanique. Clermont-Ferrand : Université Blaise Pascal-Clermont-Ferrand II. **2012**. 145 p.
- Bendou S.** Utilisation des argiles traitées pour la décoloration des bains de teinture. Thèse de magister : Génie industriel. Boumerdes : Université de Boumerdes. **2009**. 64 p.
- Bernard M.** Approche multi-échelle pour les écoulements fluide-particules. Thèse de doctorat : Mécaniques des fluides. Toulouse : Université de Toulouse. **2014**. 143 p.
- Bouabidi A.** Etude critique des différentes approches de validation des méthodes analytique. Thèse de doctorat : Sciences Pharmaceutiques. Casablanca : Université de Liège et Université Hassan II Mohammedia Casablanca. **2013**. 132p.
- Bouaouina F.** Analyse de l'adsorption d'une substance organique par un charbon actif d'origine végétale : application de la méthode des plans d'expériences. Thèse de magister : chimie physique et théorique. Alger : USTHB. **2010**. 96 p.
- Boumaza S.** Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants ; couplage de l'adsorption et de la photocatalyse. Thèse de doctorat : chimie physique et théorique. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. **2015**. 147 p.
- Bourneuf S.** Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/ désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles. Thèse de doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. Toulouse : Université de Toulouse. **2015**. 199 p.
- Bouteldja H.** Etude hydrodynamique des écoulements gaz-liquide ascendants dans des lits fixes inclinés. Mémoire de maîtrise: Génie chimique. Québec : Université de Laval. **2013**. 64 p.
- Charrière D.** Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon. Thèse de doctorat : Sciences des Agro-ressources. Toulouse : Université de Toulouse. **2009**. 293 p.
- Crini G., Badot P.-M.** Traitement et épuration des eaux industrielles procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique. Besançon : Presse Universitaire de Franche-Comté DL, **2007**. 352 p. ISBN : 978-2-84867-197-0.
- Ducauze C.** Chimie analytique, analyse chimique et chimométrie : concepts, démarche et méthodes. Paris : Lavoisier Tec & Doc, **2014**. 368 p. ISBN : 978-2-7430-1573-2.
- Duman, G., Önal, Y., Okuyucu, Ç., Önenç, S., Yanık J.,** Production of Activated Carbon from Pine Cone and Evaluation of Its Physical, Chemical, and Adsorption Properties, Energy & Fuels: 23 (**2009**) 2197–2204.
- Ettlili N.** Procédés d'adsorption avec régénération électrothermique pour la capture du dioxyde de carbone en post-combustion. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et des Produits. Lorraine : Ecole Nationale supérieure des industries chimiques, **2008**. 213 p.
- Euzen J.-P., Trablouze P., Wauquier J.-P.** Méthodologie par l'extrapolation des procédés chimiques. Paris : Technip, (**1993**). 244 p. ISBN : 2-7108-0635-5.
- Fernandez Ibanez E.** Etude de la carbonization et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de doctorat : Sciences. Neuchâtel : Université de Neuchâtel. **2002**. 146 p.
-

- Ferreira De Olivera T., Chedeville O., Fauduet H., Cgnon B.** Use of ozone/activated carbon coupling to remove diethyl phthalate from water : influence of activated carbon textural and chemical properties. *Desalination*: 276 (2011) 359-365.
- Garba Z. N., Rahim A. A., Hamza S. A.** Potentiel of Borassus Aethiopum shells as precursor for activated carbon preparation by physic-chemical activation: optimization, equilibrium and kinetics studies. *J. Environ. Chem. Eng.*: 2 (2014) 1423-1433.
- Ghaedi, M., Tavallali, H., Sharifi, M., Kokhdan, S.N., Asghari, A.,** Preparation of low cost activated carbon from Myrtus communis and pomegranate and their efficient application for removal of Congo red from aqueous solution. *Spectroc. Acta. A: Mol. Biomol. Spectro.* 86(2012) 107-114.
- Giles C. H., MacEwan T.H., Nakhawa S. N., Smith D.** 786. 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.*: (1960) 3973-3993.
- Giraudet S.** Performances et sécurité des procédés de traitement des composés organique volatils par adsorption sur charbon actif. Thèse de doctorat : génie des procédés. Nantes : université de Nantes, Ecole doctorale mécanique, thermiques et génie civil. (2006). 176 p.
- Guesmi H.** Etude expérimentale et théorique des mécanismes d'adsorption/désorption de l'antimoine sur une surface de silicium (111). Thèse de doctorat : Matériaux, Microélectronique et Nanosciences. Aix-Marseille : Université Paul Cézanne, (2005). 131 p.
- Gündoğdu A., Duran C., Şentürk H.B., Soylak M., İmamoğlu M., Önal Y.,** Physicochemical characteristics of a novel activated carbon produced from tea industry waste. *J. Anal. Appl. Pyrol.* : 104 (2013) 249-259.
- Hermosilla-Lara G.** Stockage de l'hydrogène par adsorption sur charbon actif : des effets thermiques lors de la charge dynamiques d'un réservoir à lit fixe d'adsorbant. Thèse de doctorat : Mécaniques des fluides et transferts. Grenoble : Université Joseph-Fourier Grenoble I. 2007. 218 p.
- Ho Y. S., McKay G.** Pseudo-second order model for sorption processes. *Process biochem.*: 34 (5) (1999) 451-465.
- Inglezakis V. J., Pouloupoulos S. G.** Adsorption, ion exchange and catalysis : design of opérations and environmental applications. Amsterdam, Boston : Elsevier Science. (2006). 602 p. ISBN : 978-0-444-52783-7.
- IUPAC.** Recommendations for the chracterization of porous solids. *Pure & appli. Chem.*: 66 (8) (1994) 1739-1758.
- Jain S., Moharir A. S., Li P., Wozny G.** Heuristic design of pressure swing adsorption: a preliminary Study. *Sep. Purif. Technol.*: 33(1) (2003) 25-43.
- Jamshidi M., Ghaedi M., Dashtian K., Ghaedi A. M., Hajati S., Goudarzi A., Alipanaphpour E.** Highly efficient simultaneous ultrasonic assisted adsorption of brilliant green and eosin B onto ZNS nanoparticles loaded activated carbon: Artificial neural network modeling and central composite design optimization. *Spectroc. Acta A: molecular and biomolecular spectroscopy* 153 (2016) 257-267.
- Kaouah F., Boumaza S., Berrama T., Trari M., Bendjama Z.** Preparation and characterization of activated carbon from wild olive cores (oleaster) by H₃PO₄ for the removal of Basic Red 46. *J. Clean Prod.* : 54 (2013) 296-306.
- Karam S.** Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de doctorat : Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques. Limoges : Université de Limoges, Ecole doctorale science-technologie-santé. 2004. 185 p.
- Khitous M.** Modélisation de l'adsorption des métaux lourds sur la biomasse «Pleurotus Multilus» en mode dynamique. Mémoire d'ingénieur : Génie chimique. Alger : Ecole Nationale de polytechnique. 2011. 131 p.

- Leinekugel-Le-Cocq D.** Contribution à la modélisation dynamique simplifiée d'un procédé d'adsorption modulé en pression (PSA). Thèse de doctorat : Génie des procédés. Lyon : Université Claude Bernard-Lyon I. **2004**. 203 p.
- Lettat K.** Adsorption multi-composant dans les zéolithes : caractérisation par la méthode cyclique de la co-diffusion d'isomères mono- et di-branchés de l'hexane sur silicalite en présence d'un composé à cinétique lente. Thèse de doctorat : Génie des procédés. Lorraine : Ecole National Supérieure des Industries chimiques. **2008**. 261 p.
- Linder R.** Les plans d'expériences : un outil indispensable à l'expérimentateur. Collections du Laboratoire central des ponts et chaussées. Paris : Presse de l'école nationale des ponts et chaussées. **2005**. 320 p. ISBN : 2-85978-402-0.
- Maiza H.** Modélisation des cinétiques d'adsorption dans le cas du phénol et du bleu de méthyle sur le charbon actif en grain. Mémoire d'ingénieur : Génie de l'environnement. Alger : Ecole Supérieur Polytechnique. **2009**. 44 p.
- Mechaëls S.** Simplified method of interpreting kinetic data in fixed bed ion exchange. Eng. Proc. Dev. : 44 (8) (**1952**) 1922-1929.
- Mendhan J., Denny R. C., Barnes J. D., Thomas M.** Analyse chimique quantitative de Vogel. Traduction de la 6^{ième} Ed. Bruxelles : De Bœck & Larcier s. a., **2006**. 889 p. ISBN : 2-8041-4799-1.
- Merabet S., Bouzaza A., Bouhelassa M., Wolbert D.** Modélisation et optimisation de la photodégradation du 4-méthylphénol dans un réacteur à recirculation en présence d'UV/ZnO. Revue des sciences de l'eau : 22(4) (**2009**) 565-573.
- Miguët M.** Adsorption de COV issus d'eaux souterraines et régénération des charbons actifs par voie solaire. Thèse de doctorat : Science de l'ingénieur. Perpignan : Université de Perpignan Via Domitia. **2015**. 181 p.
- Mochizuki T., Kubota M., Matsuda H., D'Elia Camacho L. F.** Adsorption behaviors of ammonia and hydrogen sulfide on activated carbon prepared from petroleum coke by KOH chemical activation. Fuel Proc. Tech.: 144 (**2016**) 164-169.
- Moreau M. M.** Méthodologies pour la caractérisation dynamique et l'extrapolation de réacteurs intensifiés muillstructures. Thèse de doctorat : Génie des Procédés et de l'Environnement. Toulouse : Université de Toulouse. **2014**. 189 p.
- Özdemir, I., Şahin, M., Orhan, R., Erdem, M.,** Preparation and characterization of activated carbon from grape stalk by zinc chloride activation. Fuel Process. Technol.: 125 (**2014**) 200-206.
- Özhan, A., Şahin, Ö., Küçük, M.M.,** Preparation and characterization of activated carbon from pine cone by microwave-induced ZnCl₂ activation and its effects on the adsorption of methylene blue. Cellulose : 21 (**2014**) 2457-2467.
- Rabier F.** Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de doctorat : Génie mécanique. Toulouse : Institut nationale et polytechnique de Toulouse, Ecole doctorale matériaux-structure-mécanique. **2007**. 238 p.
- Reffas, A., Bernardet, V., David, B., Reinert, L., Lehocine, M.B., Dubois, M., Batisse, N.,** Carbons prepared from coffee grounds by H₃PO₄ activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, J. Haz.. Mat. 175 (**2010**) 779-788.
- Rguig M.** Méthodologie des surfaces de réponse pour l'analyse en fiabilité des plates formes pétrolières offshore fissurées. Thèse de doctorat : Génie civile. Nantes : Université de Nantes, Ecole doctorale mécanique, thermique et génie civile. **2005**. 140 p.
- Sathishkumar, P., Arulkumar, M., Palvannan, T.,** 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 (1) (**2012**)67-75.
- Saygili H., Güzel F., Önal Y.** Conversion of grape industrial processing waste to activated carbon sorbent and its performance in cationic and anionic dyes adsorption. J. Clen. Prod.: 93 (**2015**) 84-93.

- Semssoum A.** Etude hydrodynamique d'un réacteur à lit fixe : Application à la biodégradation du p-crésol par biofilm. Mémoire de Magister : Génie des procédés. Alger : USTHB. **2014**. 116 p.
- Slasli M. A.** Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approche théoriques et expérimentales. Thèse de doctorat : chimie-physique. Neuchâtel : Université de Neuchâtel. 2002. 134 p.
- Tinson W.** Plans d'expériences : constructions et analyses statistiques. Collection mathématiques et applications num. 67. Berlin : Springer-Verlag. **2010**. 532 p. ISBN : 978-3-642-11471-7.
- Vivier S.** Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par les éléments finis. Thèse de doctorat : Génie électrique. Lille : Ecole centrale de Lille et Université des sciences et technologies de Lille. **2002**. 235 p.
- Wauquier J.-P.** Le raffinage du pétrole, 2, Procédés de séparation. Paris : Technip. **1998**. 655 p. ISBN : 2-7108-0729-7.
-

Partie B

Etude

Expérimentale

Chapitre III

Matériels et méthodologies expérimentales

L'objectif principal de notre étude est d'examiner les performances d'un charbon actif préparé à partir d'un déchet lignocellulosique vis-à-vis de polluants émergents en termes de capacité d'adsorption. Ainsi, nous présenterons, dans ce chapitre, la méthodologie adoptée pour l'élaboration du charbon actif et les différentes techniques de caractérisation de ce dernier. La description du dispositif expérimental, la préparation des solutions de polluants choisis, le protocole expérimental ainsi que les moyens analytiques permettant le suivi de l'adsorption seront également exposés dans ce chapitre.

III.1 Préparation du charbon actif optimal

L'adsorption sur charbon actif demeure l'un des procédés classiques le plus utilisé. Cependant, ce matériau est fort coûteux, surtout lorsqu'il est destiné au traitement d'effluents à haut débit. De ce fait, les chercheurs se sont intéressés ces dernières années à la possibilité de préparer un charbon actif à partir de précurseurs d'origine végétale disponibles et bon marché. Cette démarche s'avère être une voie économiquement intéressante, car elle permet de valoriser des matériaux considérés souvent comme un déchet. Dans ce contexte, nous nous sommes proposé de préparer un charbon actif à partir d'un déchet végétal abondant, en l'occurrence les gousses d'*Albizzia Julibrissin*.

III.1.a. Précurseur

➤ **Origine et présentation :** L'*Albizzia Julibrissin*, communément appelé Arbre de Soie ou *Mimosa de Constantinople* (Kim et al., 2007), est un arbre ornemental de prédilection dans de nombreux pays d'Afrique, d'Asie et d'Europe (Han et al., 2011) en raison de sa forme en parapluie. On prête à ses graines, son écorce et ses fleurs des vertus médicinales (médecine chinoise) (Lv et al., 2011), telles qu'une activité anti-tumorale et un effet cytotoxique en cas de leucémie aigue, dus en grande partie à leur teneur élevée en saponines, en triterpènes, en flavonoïdes, etc. (Zheng et al., 2010 ; Kang et al., 2007). De plus, cet arbre contribue à lutter contre l'érosion. Néanmoins, sa repousse rapide et son mode de reproduction mixte (sexuée et asexuée) font de lui un arbre invasif (Simpson et al., 2009). *L'albizzia* appartenant à la famille des légumineuses (Fabacée) donne des fruits en forme de gousses plates de longueur allant de 10 – 20 cm (Kang et al., 2007; Won et al., 2006), pleines de graines écarquillées (Fig. III.1). Le taux relativement élevé de cellulose et de lignine dans la gousse, indique que cette dernière pourrait être considérée comme un précurseur prometteur pour la préparation d'un charbon actif. De plus,

elle est produite en grande quantité, ne nécessite aucun entretien et ne présente aucun autre intérêt économique.

➤ **Préparation préliminaire :** Les gousses d'*Albizzia Julibrissin* (AJP) ont été collectées au niveau de l'université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene (USTHB). Elles ont été manuellement séparées de leurs graines, coupées en fine lamelles, lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toutes les impuretés, puis séchées à 105 °C jusqu'à ce qu'elles atteignent un poids constant.



Fig. III.1 : Arbre d'*Albizzia Julibrissin*

III.1. b. Activation chimique

L'activation chimique du précurseur a été réalisée par voie humide en présence d'acide ortho phosphorique, afin de conduire à une structure poreuse très étendue. Le choix de cet acide est dû au fait, qu'il figure parmi les agents activants les plus largement utilisés dans le traitement chimique des précurseurs lignocellulosiques. En effet, il peut être un agent de déshydratation des unités de la cellulose et un promoteur de séparation entre la cellulose et la lignine (Marouane et al., 2016). En outre, il permet d'accélérer la pyrolyse du précurseur à des températures plus basses, ce qui a pour effet de réduire le coût de préparation du charbon.

Une masse donnée de précurseur est mise au contact avec une solution d'acide ortho-phosphorique à une concentration massique égale à 40 %, avec un rapport d'imprégnation fixé selon la matrice expérimentale préétablie à partir de la RSM. L'activation chimique a été réalisée

à chaud (100 °C), sous reflux dans un bain thermostatique pour éviter toute altération des conditions opératoires, pendant 1h (Fig. III.2). La durée d'activation est comptabilisée à partir de l'instant où la température de la suspension (mixture) atteint 100 ± 2 °C.

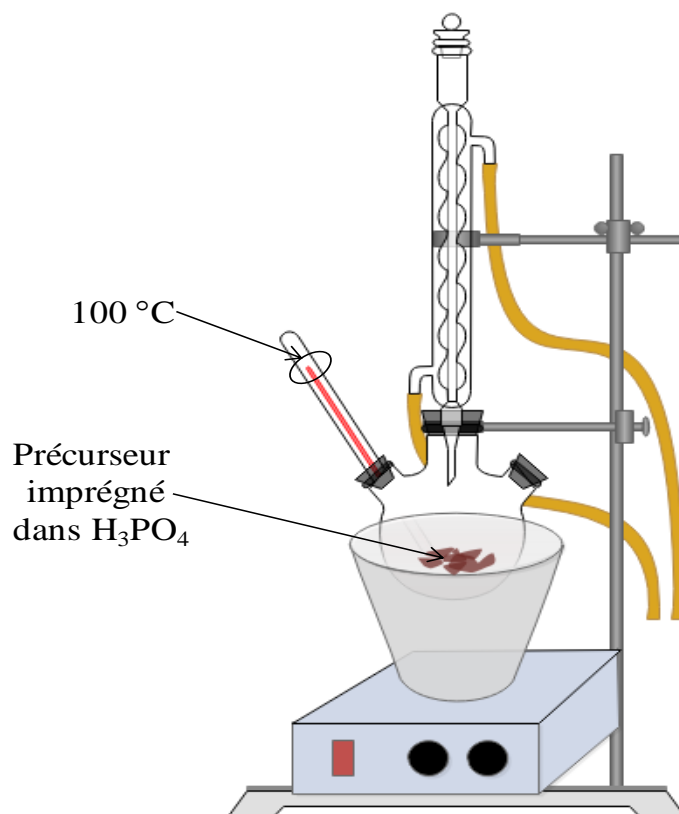


Fig. III.2 : Dispositif expérimental de l'activation chimique

III.1.c. Pyrolyse

La pyrolyse a été effectuée une fois que le précurséur imprégné d'acide est sec. Un échantillon d'environ de 20 g est placé dans un four électrique (four tubulaire carbolite, type CTF 12/50/550) équipé d'un programmeur régulateur de température. L'échantillon imprégné est porté de la température ambiante à la température finale de pyrolyse sous balayage d'azote, avec une montée linéaire de température de 5 °C min^{-1} . La température est maintenue pendant un temps t à la température de pyrolyse T , puis refroidi sous courant d'azote jusqu'à température ambiante. La température et la durée de pyrolyse ont été fixées suivant la matrice de planification des expériences par la méthodologie RSM.

Par la suite, le pyrolysât est abondamment lavé à l'eau distillée jusqu'à ce que le pH du filtrat soit proche de la neutralité (pH 6 - 7), séché dans une étuve à 105 °C, broyé et tamisé selon l'usage. La taille des particules sélectionnées est inférieure à 200 μm ($d_{0,5} = 123,4 \mu\text{m}$) et à 1000

μm ($d_{0,5} = 556,9 \mu\text{m}$) pour l'étude de l'adsorption en mode discontinu et continu, respectivement.

Le charbon actif obtenu, nommé AJPAC, est pesé afin de déterminer le pourcentage de production de charbon ou « taux de charbon actif ». Il représente le rapport entre la masse de charbon actif obtenu après traitement sur celle du précurseur (Eq. III.1).

$$T_c (\%) = \frac{m_{AC}}{m_0} \times 100 \quad \text{Eq. III. 1}$$

Les échantillons préparés ont été ensuite stockés dans des bouteilles en verre hermétiques, jusqu'à leur utilisation.

III.1.d. Optimisation des conditions de préparation

Afin d'aboutir aux conditions optimales de préparation du charbon actif, trois paramètres à savoir, le rapport d'imprégnation, la température et la durée de pyrolyse, ont été choisis en vue de leur optimisation au moyen de la RSM selon un plan CCD. Dans le but d'obtenir une précision uniforme en tous points du domaine, six points centraux ont été choisis. Ainsi, le nombre total d'expériences à réaliser est de 20, calculé à partir de l'Eq. II.2.

III.2. Caractérisation

Afin d'établir d'éventuelles corrélations entre les facteurs influençant les performances futures du charbon et ses capacités de rétention de l'adsorbat, des analyses physico-chimiques et structurales du précurseur et du charbon actif optimal ont été effectuées. Une caractérisation du charbon actif optimal après adsorption a été également entreprise dans le but de cerner les différentes interactions et les mécanismes mis en jeu lors de l'adsorption de phtalates.

III.2.a. Paramètres physico-chimiques

Une analyse approximative du précurseur et du charbon actif optimal a été réalisée selon la norme ASTM D7582-10 (2010). Elle fait appel à l'analyse thermogravimétrique, qui permet de suivre la perte de masse en fonction de la température et donc de quantifier les différentes fractions rentrant dans la composition d'un matériau. Leurs proportions varient en fonction de la nature du solide et les résultats s'expriment en taux d'humidité, de cendre, de matière volatile et de carbone fixé.

➤ **Taux d'humidité total** : c'est la teneur en eau que peut contenir un solide, rapportée à sa masse totale.

- **Taux de cendre** : c'est le taux résiduel de matière inorganique présente, en général, dans les matériaux ayant subi une pyrolyse. Il se compose principalement de minéraux tels que les silicates, les aluminosilicates, les oxydes de calcium, magnésium, fer, potassium, sodium etc.
- **Taux de matière volatile** : c'est le taux de matière minérale et organique tels que les hétéroatomes liés à la surface du matériau sous forme de groupement. Il s'exprime également en pourcentage massique par rapport à la masse totale du solide.
- **Taux de carbone fixé** : c'est le taux de combustible solide non volatilisé lors du traitement chimique et pyrolytique de l'échantillon. Dans le cas du charbon actif, il est déterminé à partir de la soustraction de l'ensemble des taux de fraction cités précédemment, sachant que la somme des quatre fractions donne un total de 100 %.

L'analyse **thermogravimétrique** et l'analyse thermique différentielle (ATG/ATD) ont été effectuées à l'aide d'un analyseur PerkinElmer, Simultaneous Thermal Analyzers STA 6000. Un échantillon de masse d'environ 4 g est chauffé de 30 à 800 °C, avec une vitesse de chauffe de 10 °C min⁻¹, sous atmosphère d'azote (N₂), avec un débit de 20 mL min⁻¹ jusqu'à ce que la perte de masse soit constante. La référence utilisée est la poudre d'alumine.

La **densité apparente** (ou **masse volumique** apparente) a été également déterminée pour le charbon actif optimal. Elle est définie comme étant la masse de carbone que peut contenir un cylindre de capacité connu précisément. Elle est importante dans la mesure où, deux charbons avec des densités différentes n'auront pas la même capacité d'élimination à masse égale. Ceci a pour conséquence de fausser l'interprétation des résultats.

La masse volumique apparente est calculée à partir du rapport entre la masse du solide et le volume du cylindre par la méthode de déplacement d'eau (Kundu et al., 2014). Cette méthode consiste à introduire une quantité de charbon préalablement séché dans une étuve pendant 24 h, dans un pycnomètre (volume 10 mL), qui est pesé vide et plein. La masse volumique apparente est déterminée à partir de l'équation III.2.

$$\rho_{app} = \frac{(m_1 - m_2)}{V_{pyc}} \quad \text{Eq. III. 2}$$

III.2.b. Caractérisations physiques

- **Caractérisation par microscopie électronique à balayage** : La morphologie de surface du précurseur et du charbon actif optimal avant et après adsorption a été examinée par microscopie électronique à balayage (MEB). Cette technique permet d'analyser la structure poreuse du matériau et son évolution après le traitement chimique et pyrolytique. L'appareil

utilisé est de type SEM/EDAX, JEOL JSM 6360. Couplé à une imagerie à rayon X par énergie dispersif, il permet de faire une analyse ponctuelle des éléments chimiques de la matière. L'analyse est semi-quantitative en raison de la faible épaisseur de pénétration des électrons et de l'hétérogénéité des grains de charbon (Ayrat, 2009).

➤ **Caractérisation de la texture poreuse** : Les paramètres texturaux du charbon actif optimal ont été déterminés à partir des isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77 K, réalisées à une pression relative (P / P_0) comprise entre 10^{-6} - 1 à l'aide d'un analyseur de surface de type Quantachrome instrument (supporté par un logiciel AS1Win version 2.01). Avant la mesure, l'échantillon subit un dégazage à 350 °C, sous vide pendant 35 h. La surface spécifique (S_{BET}) est déterminée à partir des isothermes en utilisant l'équation de Brunauer, Emmett et Teller dans la gamme de pression relative (P/P_0) 10^{-2} - 0,2. La quantité de N_2 adsorbée à des pressions relatives proche de l'unité ($\sim 0,99$) permet d'estimer le volume poreux total (V_{tot}). Quant au volume microporeux (V_{mic}), il a été évalué en appliquant le modèle de Dubinin-Radushkevich (DR). La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) a également été utilisée pour déterminer la distribution de taille des pores du charbon actif.

➤ **Indice d'iode** : l'indice d'iode, caractéristique de la capacité d'adsorption, de la surface spécifique et de la porosité d'un charbon actif, est défini comme la quantité d'iode adsorbé (mg) par unité de poids (g) de charbon actif. Il est déterminé en utilisant la méthode volumétrique au thiosulfate de sodium selon la norme ASTM D4607-14 (2014). Toutefois, cette méthode n'indique que la surface spécifique d'une taille égale ou supérieure à 1 nm, existant dans les pores.

➤ **Granulométrie** : L'analyse granulométrique a été réalisée à l'aide d'un granulomètre laser de type Mastersizer 2000 (Ver. 5.60). Il permet l'acquisition de graphes représentant la distribution des valeurs réparties et cumulées des dimensions des granules, à partir desquelles, il est possible de déterminer le coefficient d'uniformité de l'échantillon.

III.2.c. Caractérisations chimiques

Afin de déterminer quantitativement et qualitativement les groupes fonctionnels de surface de nos matériaux, une analyse par FTIR et un titrage selon la méthode de Boehm (Boehm, 2002) ont été réalisés. Le pH du point de charge nulle (pH_{PZC}) a été également déterminé.

➤ **Analyse par spectroscopie Infrarouge** : L'analyse par la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), permet de mettre en évidence les différents groupements

fonctionnels (Ryckowski et al., 2004). Cette technique bien que rapide et efficace reste souvent qualitative et permet d'identifier des chromophores à partir de leurs vibrations et de leurs élongations moléculaires lors de l'absorption du rayonnement (Lynch et al., 2001). Néanmoins, Villari et coll. ont pu montrer une relation entre l'aire des bandes d'absorption des fonctions de surface et les caractéristiques acido- basiques du charbon actif (Rositani et al., 1987). L'analyse du précurseur et du charbon actif optimal avant et après adsorption du DEP et du DBP, préalablement encapsulés dans des pastilles de bromure de potassium KBr, a été effectuée à l'aide d'un Spectromètre Infrarouge à Transformée de Fourier de marque Spectrum One, Perkin Elmer, utilisant un interféromètre de Michelson sur une gamme de $4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$.

➤ **Propriétés Acido-basiques de surface « Titration de Boehm »** : Les groupements de surface du charbon actif sont quantifiés au moyen d'un dosage acido-basique en retour, développé par Boehm (2002, 1994). Cette méthode suppose que le comportement des fonctions de surface est semblable au comportement des composés organiques en solution (Reffas, 2010). Les groupements dotés d'un caractère basique sont neutralisés à l'aide d'un acide fort, qui est l'acide chlorhydrique HCl. Quant aux fonctions oxygénées, elles sont dosées en faisant intervenir les pka des différents groupements présents à la surface, en utilisant des bases de force croissante, telles que le bicarbonate de sodium (NaHCO_3), le carbonate de sodium (Na_2CO_3) et l'hydroxyde de sodium (NaOH). La première ne dose que les fonctions carboxyliques, la deuxième les fonctions lactones et carboxyliques alors que la dernière, dose les fonctions phénoliques, lactones et carboxyliques. Pour les fonctions ayant un pka trop faible, le recours à l'éthanoate de sodium (NaCH_3COO) peut s'avérer nécessaire (Ayrat, 2009). Le protocole expérimental consiste à introduire 0,5 g de charbon actif dans chacune des solutions aqueuses suivantes : HCl, NaHCO_3 , Na_2CO_3 , et NaOH (de concentration 0,1 N et de volume 50 mL). La mixture est agitée magnétiquement à 300 rpm pendant 48 h à température constante de $20 \pm 2 \text{ }^\circ\text{C}$ dans des réacteurs à double paroi. Après filtration, l'excès de base ou d'acide utilisé est dosé en retour respectivement par une solution d'HCl (0,05 N) ou de NaOH (0,05 N).

➤ **pH du point de charge nulle**: Il correspond au pH pour lequel la charge de la surface de l'adsorbant est nulle. En d'autres termes, le pH_{PZC} indique le caractère acide ou basique de la surface adsorbante. C'est un paramètre important qui doit-être pris en considération lors de toute étude d'adsorption. Dans cette étude, le pH_{PZC} a été déterminé par la méthode rapportée par Khan (2007). Cette méthode consiste à introduire dans une série d'Erlenmeyers 50 mL d'une solution aqueuse de nitrate de potassium (KNO_3) de concentration 0,01 M, à différents pH initiaux variant de 1 à 11 par ajout d'acide chlorhydrique ou d'hydroxyde de sodium (1 N). Une

masse de 0,05 g de charbon actif est ajoutée à chaque solution. L'ensemble des Erlenmeyers, est mis sous agitation à température ambiante pendant 48 h. Après filtration des mixtures, le pH final du filtrat est mesuré. L'abscisse du point d'intersection, entre le tracé du pH final en fonction du pH initial et de la diagonale, correspond au pH_{pzc} (Benemraoui, 2014).

III.3. Procédure expérimentale

III.3.a. Dispositifs expérimentaux

Dans cette étude, les essais d'adsorption ont été menés en modes discontinu et continu. De ce fait, deux dispositifs expérimentaux ont été utilisés.

➤ **Dispositif en mode discontinu :** Les essais d'adsorption ont été réalisés dans des réacteurs à double parois en pyrex de capacité égale à 500 mL, qui sont reliés à un bain thermostatique, afin de maintenir la température constante. Pour homogénéiser la solution les réacteurs sont placés sur une plaque d'agitation magnétique. Le schéma du dispositif est donné dans la Fig. III.3.

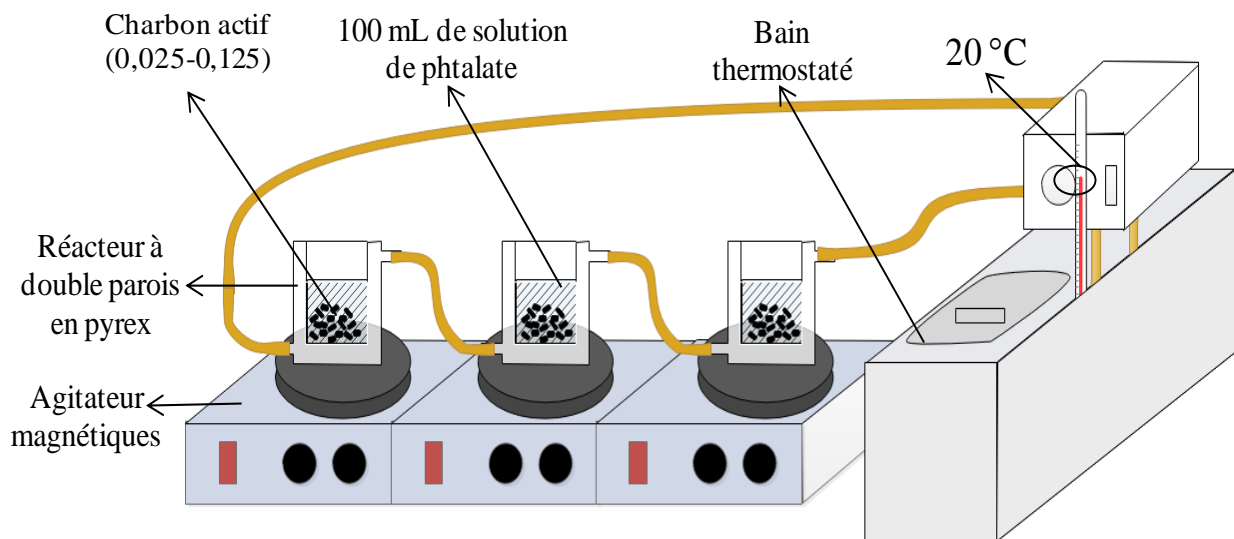


Fig. III. 3 : Dispositif expérimental d'adsorption en mode statique

➤ **Dispositif en mode continu :** Pour les essais en continu, nous avons utilisé une colonne cylindrique en verre d'une hauteur de 370 mm et de diamètre intérieur de 13 mm. Elle est garnie d'une masse de charbon actif supporté par un verre fritté de hauteur fixe, choisie de sorte à respecter les conditions d'écoulement piston idéal (Bourneuf, 2015). La porosité totale du milieu poreux (lit fixe) est de 0,828. De plus, l'alimentation de la colonne est assurée par une pompe péristaltique qui a été préalablement étalonnée (Annexe B). Elle se fait en courant ascendant,

l'ouverture en amont du support fixe sert d'entrée de la phase liquide et en aval de sortie du liquide traité. Le dispositif expérimental est représenté par la Fig. III.4.

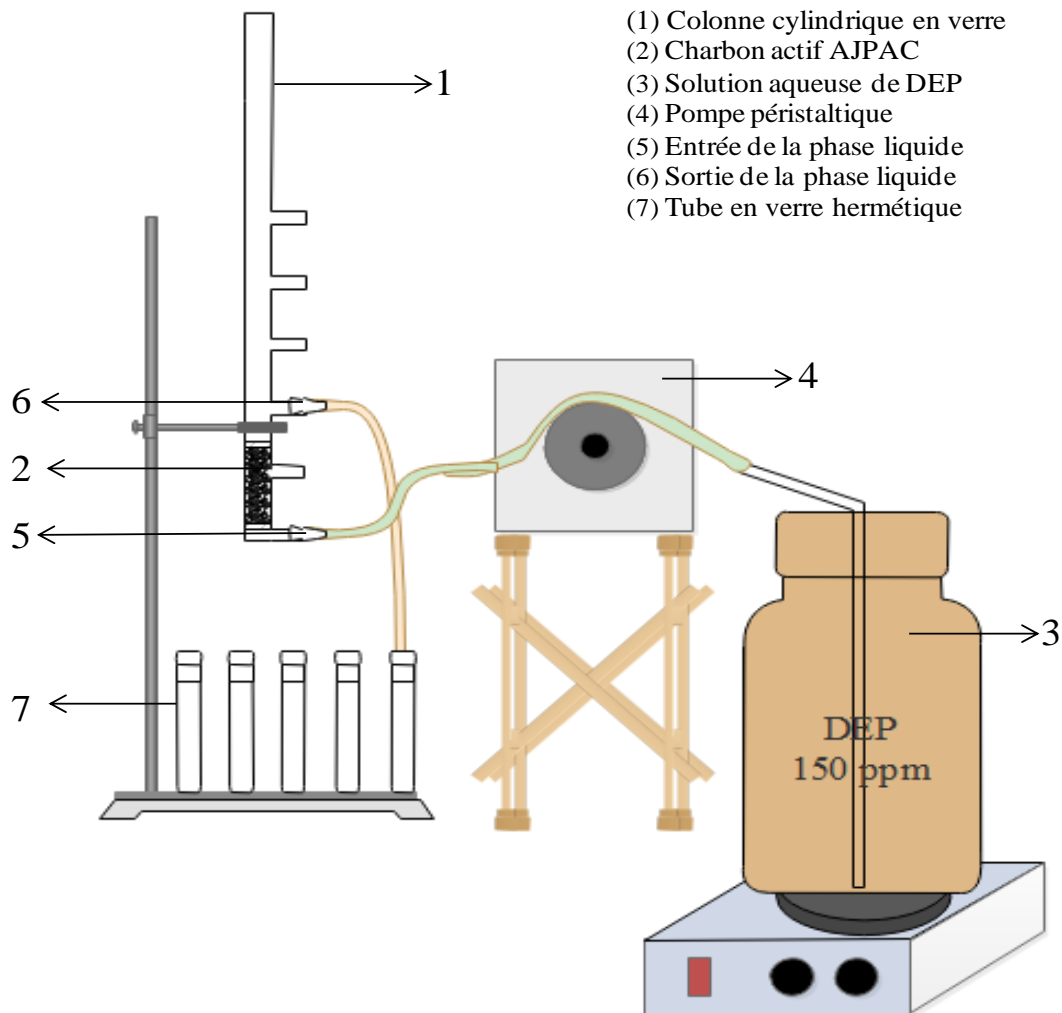


Fig. III.4 : Dispositif expérimental de l'adsorption en colonne

III.3.b Préparation des solutions de phtalate

Pour réaliser cette étude, nous avons sélectionné deux phtalates en l'occurrence le diéthyle phtalate (DEP) et le dibuthyle phtalate (DBP). Le choix de ces polluants résulte d'une part de leur fréquence dans les eaux à des concentrations atteignant des centaines de milligrammes par litre et d'autre part de leur toxicité importante. Les structures chimiques ainsi que les caractéristiques physico-chimiques de ces deux molécules sont données dans le Tableau I.1 et 2.

Les solutions aqueuses de DEP et de DBP sont préparées à partir de solutions commerciales pour analyse de la société Merck, (pure à 99,9 %). Dans le cas du DEP, la solution mère est obtenue par dissolution d'une quantité donnée de ce dernier dans de l'eau distillée à température ambiante sous agitation magnétique.

Quant à la solution mère de DBP, elle est obtenue en dissolvant une quantité de DBP dans un mélange alcool/eau dans les proportions 1/10 (v/v) à température ambiante et sous agitation. L'utilisation d'un mélange de solvant alcool/eau est due essentiellement à la très faible solubilité du DBP dans l'eau. Les solutions mères sont ensuite diluées avec de l'eau distillée afin d'obtenir les concentrations désirées et stockées dans des flacons ambrés.

III.3.c Adsorption des phtalates

Pour toutes les expériences en mode statique, les tests d'adsorption ont été menés en triplicata dans des réacteurs à double parois (Fig. III.3), dans lesquels, une quantité définie de charbon (0,025 – 0,125 g) préalablement séché est mise en contact avec 100 mL d'une solution aqueuse de phtalate de concentration donnée (50 - 250 mg L⁻¹). La mixture est ensuite agitée magnétiquement avec une vitesse constante de 300 rpm pendant 60 min. Le pH est ajusté à l'aide d'une solution de NaOH ou d'HCl de concentration 0,1 M. Les prélèvements effectués à des temps réguliers sont centrifugés à 3000 rpm pendant 5 min et analysés à l'aide d'un spectrophotomètre UV-Visible.

Dans le but de fixer les conditions opératoires requises pour une meilleure rétention du polluant, une étude paramétrique classique a été entreprise. Dans ce sens, l'effet de quelques paramètres clés tels que le temps de contact (2 - 60 min), le pH de la mixture (2 - 10), la dose de charbon (0,025 – 0,125 g), la concentration initiale en polluant (50 - 250 mg L⁻¹) et la température du milieu (10 - 40 °C) sur le pourcentage d'élimination a été examiné.

Concernant les cinétiques d'adsorption, des essais d'adsorption ont été réalisés dans les mêmes conditions opératoires citées dans l'étude paramétrique. La quantité de polluant adsorbé a été déterminée en fonction du temps, en faisant varier la concentration initiale de l'adsorbat à différentes températures du milieu. Quant à l'étude de l'équilibre d'adsorption, nous avons réalisé une série d'essais d'adsorption avec des concentrations variant de 50 à 450 mg L⁻¹ à des températures allant de 20 à 40 °C. La dose d'adsorbant et le pH ont été fixés aux valeurs optimales.

Les tests d'adsorption en lit fixe, ont été réalisés uniquement avec le diéthylphtalate (DEP). Une solution du polluant de concentration donnée est introduite dans une colonne dont le débit est fixé au moyen d'une pompe péristaltique.

L'influence des paramètres opératoires, tels que le débit d'alimentation (1, 3 et 5 mL min⁻¹), la hauteur du lit (3, 4 et 5 cm) et la concentration initiale en DEP (150 et 200 mg L⁻¹) sur les

courbes de percée ainsi que sur les variables de caractérisation de la zone de transfert de masse a été examinée. Pour des raisons pratiques, une granulométrie de 557 μm a été utilisée. Quant à la modélisation des courbes en discontinu et en continu, elle a été effectuée suivant une régression non-linéaire à l'aide du logiciel Origin Pro 8.6.

III.4. Technique analytique et quantification des phtalates

Les mesures de la concentration résiduelle sont déterminées au moyen d'un spectromètre UV-Visible à double faisceaux (SPECORD, 200 PLUS), à une longueur d'onde maximum de 230 nm pour les deux molécules de phtalate sélectionnées (DEP et DBP). Cette longueur d'onde a été fixée préalablement, à partir des spectres UV-Visible des deux molécules à différentes concentrations et de leur courbe d'étalonnage, représentées en Annexe C.

La connaissance de l'absorbance résiduelle permet de déterminer la concentration de polluant en solution C_t (Eq. III.3), la capacité de polluant adsorbée à l'instant t q_t (Eq. III.4) et le pourcentage d'élimination du polluant (Eq. III.5).

$$C_t = \frac{Abs}{L_{opti}\epsilon_{etalonnage}} \quad \text{Eq. III. 3}$$

$$q_t = (C_o - C_t) \frac{V}{m_{AC}} \quad \text{Eq. III. 4}$$

$$R \% = \frac{C_o - C_t}{C_o} 100 \quad \text{Eq. III. 5}$$

III.5. Analyse statistique

Le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été déterminé en se basant sur les coefficients de corrélation (R^2 et R^2_{adj}). Dans certains cas, ces derniers ne permettent pas de déterminer le modèle le plus approprié. A cet effet, une analyse statistique permettant de mieux évaluer l'ajustement entre les données expérimentales et prédites par le modèle est nécessaire. Ainsi, le pourcentage d'erreur moyenne APE % (Eq. III .6) a été choisi.

$$APE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left| \frac{q_{e \text{ exp}} - q_{e \text{ pred}}}{q_{e \text{ exp}}} \right| 100 \quad \text{Eq. III. 6}$$

- ASTM D4607-14.** Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM International, West Conshohocken, PA: (2014). www.astm.org
- ASTM D7582-10.** Standard Test Methods for Proximate Analysis of Coal and Coke by Macro Thermogravimetric Analysis. ASTM International, West Conshohocken, PA: (2010). www.astm.org
- Ayral C.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. Toulouse : université de Toulouse. (2009). 186 p.
- Benemraoui F.** Elimination des colorants cationiques par des charbons actifs synthétisés à partir des résidus de l'agriculture. Thèse de magister : génie chimique. Setif : Université de Ferhat Abbas Setif. (2014). 93 p.
- Boehm H. P.** Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons. Carbon: 32 (5) (1994) 759-769.
- Boehm H. P.** Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment. Carbon : 40 (2) (2002) 145-149.
- Bourneuf S.** Développement d'un procédé de lissage de charge par adsorption/ désorption en amont d'une épuration biologique pour le traitement d'eaux résiduaires industrielles. Thèse de doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. Toulouse : Université de Toulouse. (2015). 199 p.
- Han L., Pan G., Wang Y., Song X., Gao X., Ma B., Kang, L.** Rapid profiling and identification of triterpenoid saponins in crude extracts from *Albizia julibrissin* Durazz. by ultra high-performance liquid chromatography coupled with electrospray ionization quadrupole time-of-flight tandem mass Spectrometry. J. Pharma. Biomedical Analysis. 55(2011) 996–1009.
- Kang J., Huo C.H., Li Z., Li Z.P.** New ceramides from the flower of *Albizia julibrissin*. Chin. Chem. Lett.: 18 (2007) 181–184.
- Khan M. N., Wahab M.F.,** Characterization of chemically modified corncobs and its application in the removal of metal ions from aqueous solution, J. Haz.. Mater, 141, (2007), 237-24
- Kim J.-H., Kim S.Y., Lee S.-Y., Jang C.G.** Antidepressant-like effects of *Albizia julibrissin* in mice: Involvement of the 5-HT_{1A} receptor system. Pharmacol., Biochem. Behav: 87 (2007) 41–47.
- Kundu A., Sen Gupta B., Haskin M. A., Redzwan G.** Taguchi optimization approach for production of activated carbon from phosphoric acid impregnated palm kernel shell by microwave heating. J. Clean. Prod. (2014) 1-8.
- Lv J.-S., Zhang L.-N., Song Y.-Z. Wang X.-F., Chu X.-Z.** Biological activity exhibited by secondary metabolites of the *Albizia julibrissin* Durazz. Pod. Inter Biodeterior. Biodegrad.: 65 (2011) 258-264.
- Lynch J.** analyse physico-chimique des catalyseurs industriels : manuel pratique de caractérisation. Paris : Technip, (2001). 313 p. ISBN : 2-7108-0750-5.
- Marouane S., Saile R., Ech-Cherif El Kettani M.A.** Les outils qualité au service de la recherche : L'optimisation du procédé de valorisation de la biomasse par les plans d'expériences Quality tools at the service of research: Optimization of valorizing biomass process using experimental design method. J. Mater. Environ. Sci. : 7 (1) (2016) 105-112.
- Reffas A.** Etude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylasan et bleu méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café. Thèse de doctorat : sciences en génie des procédés. Contantine : Université Mentouri Constantine. (2010). 153 p.
- Rositani F., Antonucci P. L., Minutoli M., Giordano N., Villari A.** Infrared analysis of carbon blacks. Carbon: 25 (1987) 325.
- Ryczkowski J., Pasieczna S., Figueiredo J. L, Pereira M. F. R., Borowiecki T.** Characterization of activated carbons by FT-IR/PAS and TPD. J. Phys. IV France: 117 (2004) 57- 63.
-

- Simpson A., Jarnevich C., Madsen J., Westbrooks R., Fournier C., Mehrhoff L., Browne M., Graham J., Sellers E.** Invasive species information networks: collaboration at multiple scales for prevention, early detection, and rapid response to invasive alien species. *Biodiversity*: 10:2-3 (2009) 5-13. DOI: 10.1080/14888386.2009.9712839.
- Won H.J., Han C.H., Kim Y.H., Kwon H.J., Kim B.W., Choi J.S., Kima K.-H.** Induction of apoptosis in human acute leukemia Jurkat T cells by *Albizia julibrissin* extract is mediated via mitochondria-dependent caspase-3 activation. *J. Ethnopharmacol.*: 106 (2006) 383–389.
- Zheng L., Zheng J., Zhang Q., Wang B., Zhao Y., Wu L.** Three new oleanane triterpenoid saponins acetylated with monoterpene acid from *Albizia Julibrissin*. *Fitoterapia*: 81 (2010) 859–863
-

Chapitre IV

Préparation, optimisation et caractérisation du charbon actif

La première partie de ce chapitre consiste à optimiser les conditions de préparation du charbon actif à l'aide de la méthodologie des plans d'expériences. En effet, cette méthode permet de déterminer les paramètres opératoires optimaux et leurs effets sur les caractéristiques du charbon actif, moyennant un minimum d'essais expérimentaux. A cet égard, la méthodologie des surfaces de réponse (RSM), basée sur un plan central composite (CCD) a été utilisée. La RSM, une technique de modélisation statistique empirique, permet l'analyse de régressions multiples et la résolution d'équations à plusieurs variables simultanément et ce, en utilisant des données quantitatives obtenues à partir d'expériences bien conçues.

Quant à la deuxième partie, elle est consacrée à la caractérisation du charbon actif préparé aux conditions optimales, par diverses techniques d'analyse décrites dans le chapitre précédent.

IV.1 Optimisation des conditions de préparation du charbon actif

Le processus d'optimisation implique une série d'étapes : identifier le problème à résoudre, déterminer les paramètres affectant la réponse, établir la matrice expérimentale et finalement analyser les données expérimentales. Une fois réalisées, le modèle développé peut rendre compte du comportement du système, envisager des prévisions et ouvrir une voie à une optimisation.

IV.1.a Choix des paramètres d'étude

Le choix des paramètres d'étude, lors de la réalisation d'un plan d'expérience, s'avère l'un des points les plus importants. En effet, ces paramètres sont choisis de telle manière à avoir le meilleur taux de charbon actif et le meilleur pourcentage d'élimination du polluant (DEP). Dans ce sens, trois paramètres ont été choisis comme variables indépendantes, à savoir le rapport d'imprégnation, la durée et la température de pyrolyse. Ces trois paramètres, ainsi que leur domaine d'étude, choisi sur la base d'essais préliminaires, sont consignés dans le Tableau IV.1.

Tableau IV.1 : Domaine de variation des paramètres et leurs niveaux codés

Variable d'entrée	Variable codée	Niveau de la variable d'entrée				
	X_i	$-\alpha$	-1	0	+1	$+\alpha$
Rapport d'imprégnation	χ_1	2,6	4	6,0	8	9,3
Durée de pyrolyse (min)	χ_2	19,4	45	82,5	120	145,6
Température de pyrolyse (°C)	χ_3	331,8	400	500,0	600	668,2

IV.1.b Planification de la matrice d'expérience

Nous avons procédé à une étude par un plan d'expériences moyennant un plan composite central (CCD) à cinq niveaux des trois paramètres examinés. Les valeurs minimales et maximales ainsi que celles de α étant fixées, le nombre total d'expériences à réaliser est de 20 correspondant au nombre total de combinaisons des différents niveaux des trois paramètres avec 6 points centraux (Eq. II.2).

La matrice de planification complète des expériences à réaliser, ainsi que les résultats expérimentaux correspondant aux deux réponses étudiées, à savoir le taux de charbon actif (Eq. III.1) et le pourcentage d'élimination du DEP (Eq. III.4) sont consignés dans le Tableau IV.2. Quant aux tests d'adsorption, ils ont été menés en mode statique, selon le protocole expérimental décrit dans le chapitre III (60 min, pH libre, 0,100 g de CA, 20 °C, 100 mL, 300 rpm).

Tableau IV.2 : Matrice de planification expérimentale pour la préparation du charbon actif

N° essai	Rapport d'imprégnation		Durée de pyrolyse (min)		Température de pyrolyse (°C)		Réponses	
	X_1	χ_1	X_2	χ_2	X_3	χ_3	T_c y_1 (%)	R_{DEP} y_2 (%)
1	1	8	-1	45	-1	400	46,20	91,11
2	-1	4	-1	45	-1	400	50,60	85,43
3	1	8	1	120	-1	400	42,06	85,15
4	-1	4	1	120	-1	400	49,50	80,86
5	1	8	-1	45	1	600	33,30	96,89
6	-1	4	-1	45	1	600	26,68	93,55
7	1	8	1	120	1	600	20,63	95,75
8	-1	4	1	120	1	600	32,20	94,99
9	$-\alpha$	2,6	0	82,5	0	500	38,04	84,85
10	$+\alpha$	9,4	0	82,5	0	500	30,24	89,63
11	0	6	$-\alpha$	19,4	0	500	45,40	93,16
12	0	6	$+\alpha$	145,6	0	500	38,05	90,76
13	0	6	0	82,5	$-\alpha$	331,8	51,40	88,03
14	0	6	0	82,5	$+\alpha$	668,2	21,73	97,33
15	0	6	0	82,5	0	500	42,40	87,41
16	0	6	0	82,5	0	500	43,67	88,08
17	0	6	0	82,5	0	500	44,56	87,81
18	0	6	0	82,5	0	500	44,67	85,89
19	0	6	0	82,5	0	500	47,00	86,70
20	0	6	0	82,5	0	500	43,09	87,96

IV.1.c Développement du modèle de régression

La planification des expériences a conduit à la construction de modèles mathématiques représentés par des polynômes du second degré. Dans le but de traduire la variation des deux réponses choisies, le logiciel MODDE 6.1 a été utilisé pour déterminer l'effet des paramètres principaux et de leurs interactions. Cette démarche, nous a permis dans un premier temps de

déterminer les valeurs des coefficients ($\beta_0, \beta_i, \beta_{ii}, \beta_{ij}$) par la méthode des moindres carrés, d'estimer les effets des différents termes et dans un second temps, de développer les modèles mathématiques correspondant aux deux réponses (Eq. IV.1 et IV.2).

$$y_1 = 44,22 - 2,18\chi_1 - 1,81\chi_2 - 9,18\chi_3 - 3,39\chi_1^2 - 0,78\chi_2^2 - 2,60\chi_3^2 - 2,65\chi_1\chi_2 + 0,86\chi_1\chi_3 - 0,24\chi_2\chi_3 \quad \text{Eq. IV. 1}$$

$$y_2 = 87,32 + 1,62\chi_1 - 1,05\chi_2 + 3,97\chi_3 - 0,1\chi_1^2 + 1,57\chi_2^2 + 1,83\chi_3^2 - 0,49\chi_1\chi_2 - 0,73\chi_1\chi_3 + 1,35\chi_2\chi_3 \quad \text{Eq. IV. 2}$$

IV.1.d Analyse des résultats

➤ Effet des paramètres principaux et de leurs interactions

Afin d'évaluer les effets des différents termes sur la variation des réponses, les valeurs des coefficients et de leurs effets ainsi que celles de la probabilité P sont regroupées dans le Tableau IV.3. Ces coefficients sont considérés comme significatifs pour une valeur de P inférieure à un seuil de 0,05 par défaut (Auta et Hameed, 2011 ; Sahu, 2010). Par ailleurs, plus la valeur absolue d'un effet est grande, plus le coefficient est influent. En outre, le signe positif indique un effet synergique, alors que le signe négatif indique un effet antagoniste.

Tableau IV.3 : Effet des paramètres et de leurs interactions

Terme	Taux de charbon actif			Pourcentage d'élimination du DEP		
	Effet	Coefficient	Probabilité P	Effet	Coefficient	Probabilité P
β_0	-	44,218	0,000*	-	87,319	0,000*
χ_1	-4,361	-2,181	0,003*	3,221	1,611	0,002*
χ_2	-3,624	-1,812	0,010*	-2,089	-1,044	0,021*
χ_3	-18,371	-9,185	0,000*	7,947	3,974	0,000*
$\chi_1\chi_1$	-6,78	-3,39	0,000*	-0,193	-0,097	0,796
$\chi_2\chi_2$	-1,559	-0,779	0,194	3,134	1,567	0,002*
$\chi_3\chi_3$	-5,208	-2,604	0,001*	3,645	1,823	0,001*
$\chi_1\chi_2$	-5,308	-2,654	0,005*	-1,468	-0,496	0,343
$\chi_1\chi_3$	1,723	0,861	0,279	-0,992	-0,734	0,172
$\chi_2\chi_3$	-0,478	-0,239	0,757	2,707	1,354	0,022*

* terme signifiant

L'examen du Tableau IV.3 et de la Fig. IV.1, représentant les effets des trois paramètres examinés et de leurs interactions, révèle que pour le taux de charbon actif (y_1) l'effet quadratique de la durée de pyrolyse (χ_2^2), l'effet de l'interaction entre le rapport d'imprégnation et la température de pyrolyse ($\chi_1\chi_3$) et l'effet de l'interaction entre la durée et la température de

pyrolyse ($\chi_2\chi_3$) sont non-significatifs. Quant au pourcentage d'élimination du DEP (y_2), l'effet quadratique du rapport d'imprégnation (χ_1^2), l'effet des interactions entre le rapport d'imprégnation et la durée de pyrolyse ($\chi_1\chi_2$) et entre le rapport d'imprégnation et la température de pyrolyse ($\chi_1\chi_3$), sont non-significatifs.

En outre, nous observons que les effets linéaires principaux n'ont pas la même influence sur les modèles des deux réponses du système. En effet, pour les deux réponses, la température de pyrolyse est le facteur le plus influent. Ce facteur a un effet antagoniste sur y_1 , alors qu'il a un effet synergique sur y_2 , ce qui signifie que l'augmentation de la température de pyrolyse entraîne des effets opposés sur les deux réponses (une diminution du taux de charbon actif et une augmentation du pourcentage d'élimination).



Fig. IV.1 : Histogramme des effets des différentes variables sur y_1 et y_2 dans l'ordre de leurs influences

Nous constatons également que tous les facteurs principaux ont un effet antagoniste sur le taux de charbon actif (y_1), alors que pour le pourcentage d'élimination du DEP (y_2), seule la durée de pyrolyse (χ_2) a un effet antagoniste. Par ailleurs nous notons que les effets quadratiques et les interactions ont un effet antagoniste sur le taux de charbon, à l'exception de l'interaction

$\chi_1\chi_3$ qui a un effet synergique. Néanmoins, ce dernier reste négligeable en raison de la faible valeur obtenue.

Il ressort également de la Fig. IV.1, pour les deux réponses, que le rapport d'imprégnation (χ_1), la température de pyrolyse (χ_3) et son effet quadratique (χ_3^2) sont les plus significatifs, avec un effet antagoniste sur y_1 et synergique sur y_2 . Cependant certains facteurs sont significatifs pour une réponse et ne le sont pas pour l'autre, ce qui rend le processus d'optimisation des deux réponses difficile. Il faut donc trouver un compromis entre les deux, étant donnée que lorsque l'une augmente l'autre diminue et vis-versa, d'où l'intérêt de l'application des plans d'expériences.

➤ Evaluation de la qualité descriptive et prédictive des modèles

L'évaluation de la qualité des modèles mathématique (Eq. IV.1 et IV. 2) se fait au moyen d'un certains nombres d'outils statistiques, tels que les coefficients de détermination (R^2), de détermination ajusté (R^2_{Adj}) et de prédiction (Q^2). La qualité descriptive est évaluée à l'aide de R^2 et R^2_{Adj} , définis respectivement comme étant la traduction de la contribution du modèle dans la restitution de la variation de la réponse observée et la détermination du degré de rapprochement par rapport aux valeurs réelles mesurées (Karam, 2004). Quant à la qualité prédictive, elle est évaluée au moyen de Q^2 .

Il ressort du Tableau IV.4, regroupant les valeurs des coefficients pour les deux réponses, que les valeurs des coefficients R^2 et R^2_{adj} sont proches de 1 suggérant la bonne qualité d'ajustement des deux modèles quadratiques (Rabier, 2007). En outre, les valeurs du coefficient de prédiction (Q^2) supérieures à 0,70 indiquent que les deux modèles présentent un bon pouvoir prédictif.

Tableau IV.4 : Valeurs des coefficients de la qualité descriptive et prédictive.

Coefficient	y_1	y_2
R^2	0,97	0,95
R^2_{adj}	0,95	0,90
Q^2	0,81	0,68

La qualité descriptive des deux modèles a été également vérifiée en comparant les valeurs expérimentales avec celles prédites par les modèles. Le tableau IV.5 rassemble les valeurs des deux réponses expérimentales et prédites ainsi que celles de leur différence e_i (ou valeur résiduelle). En général, si les valeurs de e_i sont faibles pour les points considérés, le modèle représente de manière satisfaisante les données expérimentales. Il apparait de ce tableau que les

valeurs résiduelles sont faibles pour tous les points considérés, indiquant la validité des deux modèles avec une précision et une fiabilité élevées des essais.

Tableau IV.5 : Valeurs des réponses observées (expérimentales) et prédites

N° essai	T _c (Y ₁)			R _{DEP} (Y ₂)		
	Observé	Prédit	e _i	Observé	Prédit	e _i
1	46,20	47,81	-1,61	91,11	91,88	-0,77
2	50,60	48,59	2,01	85,43	86,20	-0,77
3	42,06	39,36	2,70	85,15	86,09	-0,94
4	49,50	50,75	-1,25	80,86	82,39	-1,53
5	33,30	31,64	1,66	96,89	95,65	1,24
6	26,68	28,98	-2,30	93,55	92,90	0,65
7	20,63	22,23	-1,60	95,75	95,28	0,47
8	32,20	30,18	2,02	94,99	94,51	0,48
9	38,04	38,13	-0,09	84,85	84,30	0,55
10	30,24	30,71	-0,47	89,63	89,78	-0,15
11	45,40	45,06	0,34	93,16	93,51	-0,35
12	38,05	38,96	-0,91	90,76	90,00	0,76
13	51,40	52,30	-0,90	88,03	85,79	2,24
14	21,73	21,40	0,33	97,33	99,16	-1,83
15	42,40	44,22	-1,82	87,41	87,32	0,09
16	43,67	44,22	-0,55	88,08	87,32	0,76
17	44,56	44,22	0,34	87,81	87,32	0,49
18	44,67	44,22	0,45	85,89	87,32	-1,43
19	47,00	44,22	2,78	86,70	87,32	-0,62
20	43,09	44,22	-1,13	87,96	87,32	0,64

Par ailleurs, la représentation graphique d'adéquation du modèle, en nuage de points des valeurs observées en fonction des valeurs prédites (Fig. IV.2), permet également de juger de la qualité de description et d'ajustement des deux modèles. Il ressort de cette figure, que le nuage de points est aligné sur la première bissectrice suggérant de bonnes corrélations entre les variables de préparation du charbon actif (variables indépendantes) et les réponses choisies (variables dépendantes) et donc des qualités descriptives satisfaisantes.

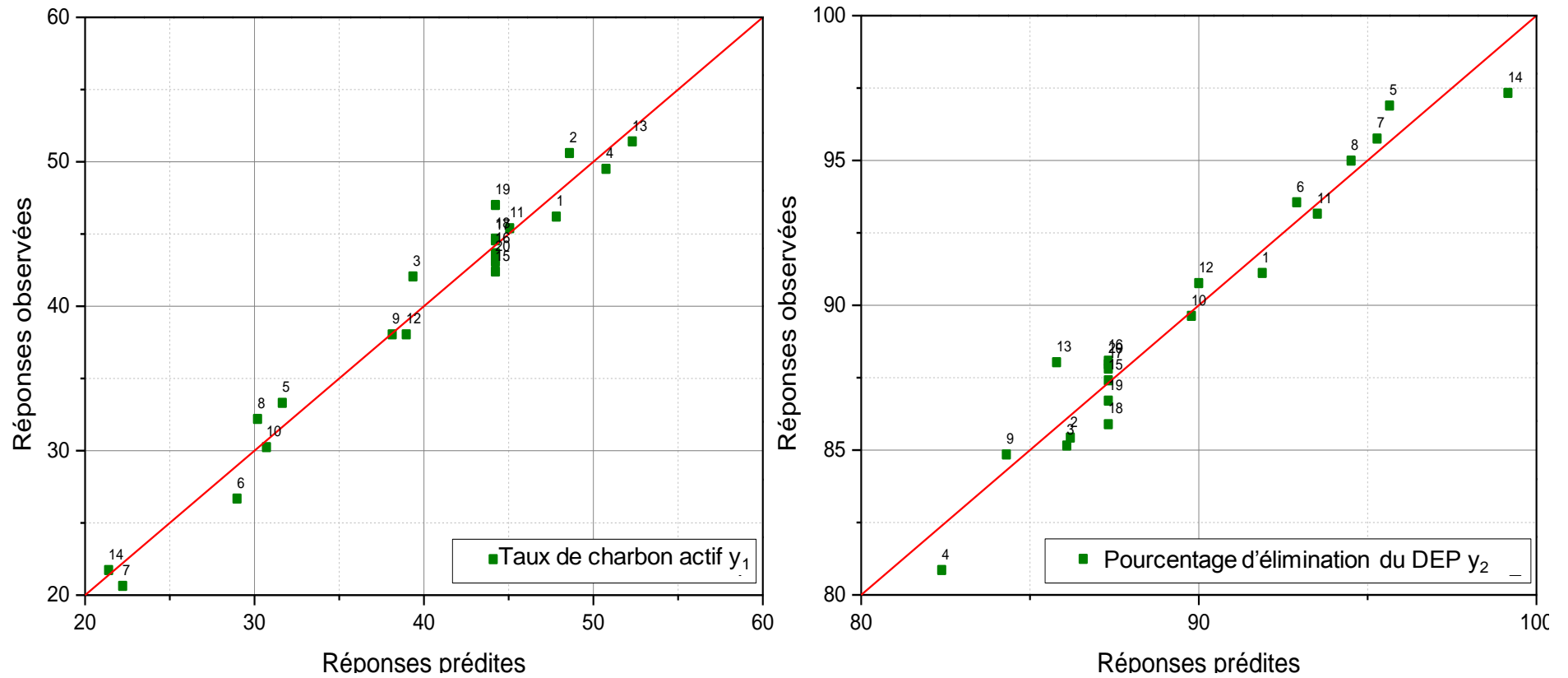


Fig. IV.2 : Représentation graphique d'adéquation du modèle

➤ **Analyse de la variance (ANOVA)**

L'analyse de la variance (ANOVA), autre test statistique, permet de valider les modèles. De plus, elle permet de comparer les variances calculées par les modèles et les résidus et de déterminer le manque d'ajustement ainsi que l'erreur pure. Son principe est basé sur la détermination de la somme des carrés moyen (SS), la moyenne des carrés (MS), le degré de liberté (DF), le test de Fisher (F) et la probabilité (P) (Tableau IV.6).

Tableau IV.6 : Analyse de la variance (ANOVA) des modèles quadratiques

	SS	MS	DF	F	P
y_1 : Taux de charbon actif					
Régression du modèle	1570,96	174,55	9	38,62	< 0,0001
Résidus	45,2	4,52	10	-	-
Manque d'ajustement	32,26	6,45	5	2,49	0,169
Erreur pure	12,94	2,59	5	-	-
y_2 : Pourcentage d'élimination du DEP					
Régression du modèle	365,59	40,62	9	20,455	< 0,0001
Résidus	19,86	1,99	10	-	-
Manque d'ajustement	16,19	3,24	5	4,4201	0,064
Erreur pure	3,66	0,73	5	-	-

Nous observons que les valeurs de la somme des carrées SS des résidus, du manque d'ajustement et de l'erreur pure sont nettement inférieures à celles des modèles, ce qui suggère une bonne adéquation des régressions des modèles (y_1 et y_2) (Vivier, 2002). En outre, plus le degré de liberté est important plus la valeur de SS correspondante est précise. Sachant que ce dernier est pris en compte dans le calcul du test de Fisher, il est préférable d'évaluer directement la valeur de F (Vivier, 2002), pour le modèle et pour le manque d'ajustement (Noordin et al., 2004). Ainsi, d'après le tableau, les valeurs obtenues de F sont largement supérieures à celles du manque d'ajustement. De plus, celles des probabilités sont, respectivement, supérieures à la valeur seuil de 0,05 et proche de 0 pour le manque d'ajustement et la régression des modèles. Ces résultats confirment la validité et le bon ajustement des modèles (Hoseinzadeh Hesas et al., 2013).

➤ **Analyse des résidus**

Une analyse graphique des résidus, à l'aide du diagramme de probabilité résiduelle normalisée en fonction des valeurs prédites et du diagramme de N-Probabilité (Fig. IV.3), a été également effectuée, afin de confirmer la validité des modèles. Bien que les résidus soient minimisés par la méthode des moindres carrés, il est important de vérifier qu'ils ne sont pas normalement distribués (Rabier, 2007).

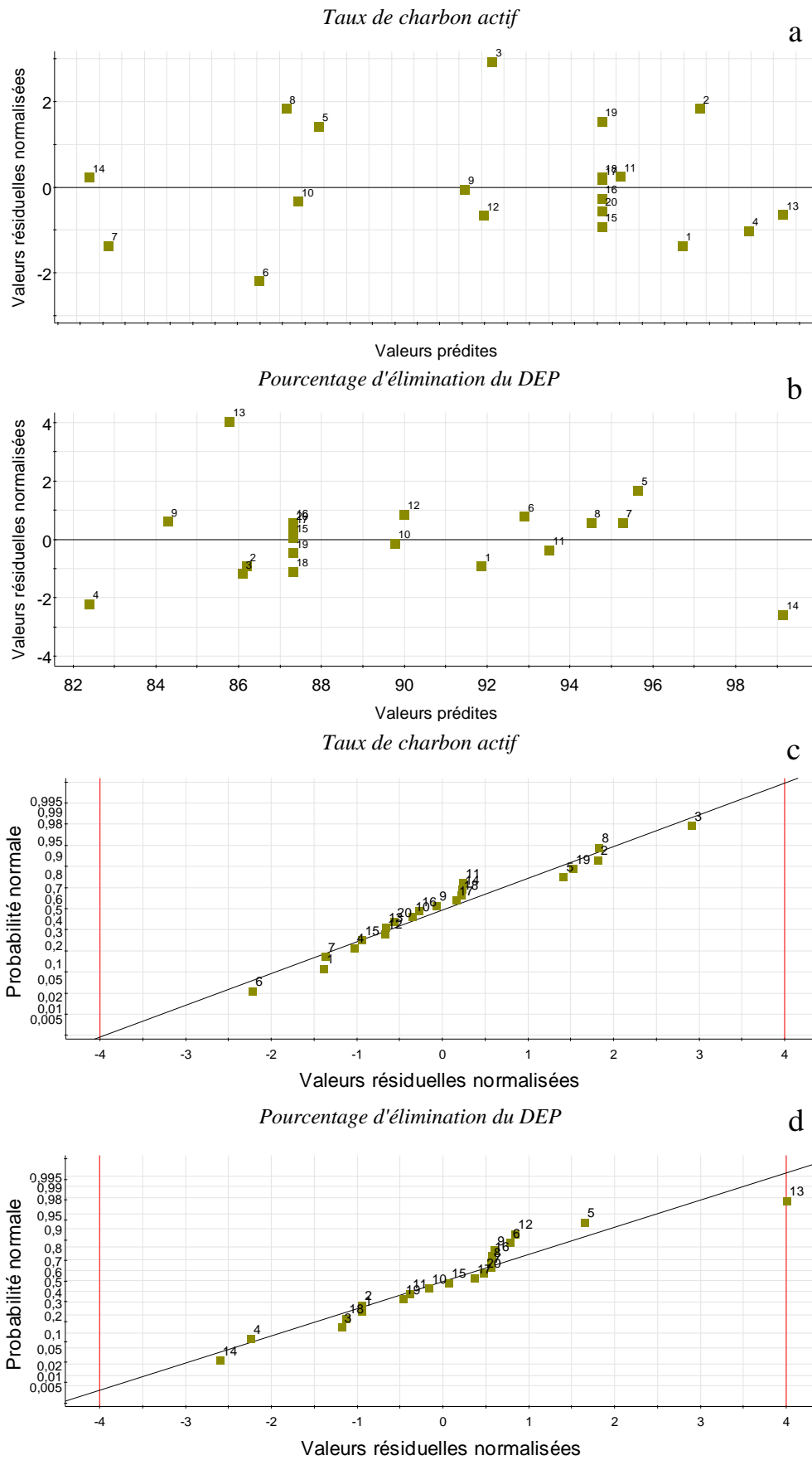


Fig. IV.3 : Analyse graphique des résidus : (a et b) diagramme de probabilité résiduelle normalisée vs valeurs prédites, (c et d) diagramme de N-Probabilité

L'examen de la Fig. IV.3.a et b révèle une répartition aléatoire des valeurs résiduelles de part et d'autre du 0 sans structure apparente ou courbure pour les deux réponses étudiées. Elle révèle également l'absence de prédominance de valeurs positives ou négatives. Ces résultats suggèrent que les valeurs des résidus possèdent une variance constante, une distribution normale (Bouabidi, 2013) et permettent également de vérifier l'existence effective de lien entre les valeurs résiduelles et les valeurs prédites par les modèles.

La représentation de la probabilité normale en fonction des valeurs résiduelles normalisées, selon la méthode de la droite d'Henry (Fig. IV.3 c et d), montre que les nuages de points suivent bien la droite d'Henry (Marzouk Trifi, 2012), indiquant que la condition de normalité des résidus est bien respectée pour chacun des deux modèles y_1 et y_2 (Rabier, 2007). De plus, l'ensemble des données se situent à l'intérieur de l'intervalle de tolérance [- 4 ; +4].

En conclusion, l'examen de tous les tests statistiques considérés, confirme que l'ajustement des modèles, est bon et que ces derniers représentent adéquatement le comportement du système étudié dans le domaine expérimental choisi.

IV.1.e Courbes iso-réponses

Après analyse du système et modélisation des deux réponses en fonction des différents facteurs, la zone d'obtention des meilleures réponses peut être déterminée à partir du tracé des courbes d'iso-réponses. Ces dernières sont obtenues à partir de la projection des surfaces de réponse sur un plan horizontal en 2D, dans le domaine expérimental. Cette représentation ne fait intervenir que deux facteurs à la fois, les autres sont maintenus à un niveau constant.

A partir du Tableau IV.3, nous constatons que les trois facteurs ont un effet significatif sur le taux de charbon actif (y_1) et le pourcentage d'élimination du DEP (y_2). Néanmoins, l'effet de la température de pyrolyse (χ_3) est le plus significatif comparativement à l'effet de la durée de pyrolyse (χ_2) et du rapport d'imprégnation (χ_1), qui sont similaires. Ainsi, nous représenterons, dans ce qui suit, les courbes iso-réponses relatives aux deux réponses en considérant ces trois facteurs (Fig. IV.4 et IV. 5).

L'examen de la Fig. IV.4.a, représentant l'effet combiné de la durée (χ_2) et de la température (χ_3) de pyrolyse sur y_1 , avec un rapport d'imprégnation (χ_1) fixé à son niveau central, révèle qu'un taux maximal de charbon actif (51,6%) est obtenu dans la région de χ_2 et χ_3 la plus proche de leur niveau bas. Par ailleurs, nous notons que le passage de χ_2 de son niveau bas à son niveau haut, n'a pas d'influence notable sur ce taux, alors que pour χ_3 , ce dernier chute à 31,8 %, due à la perte de poids (Adinata et al., 2007). En effet, une augmentation de la température de pyrolyse

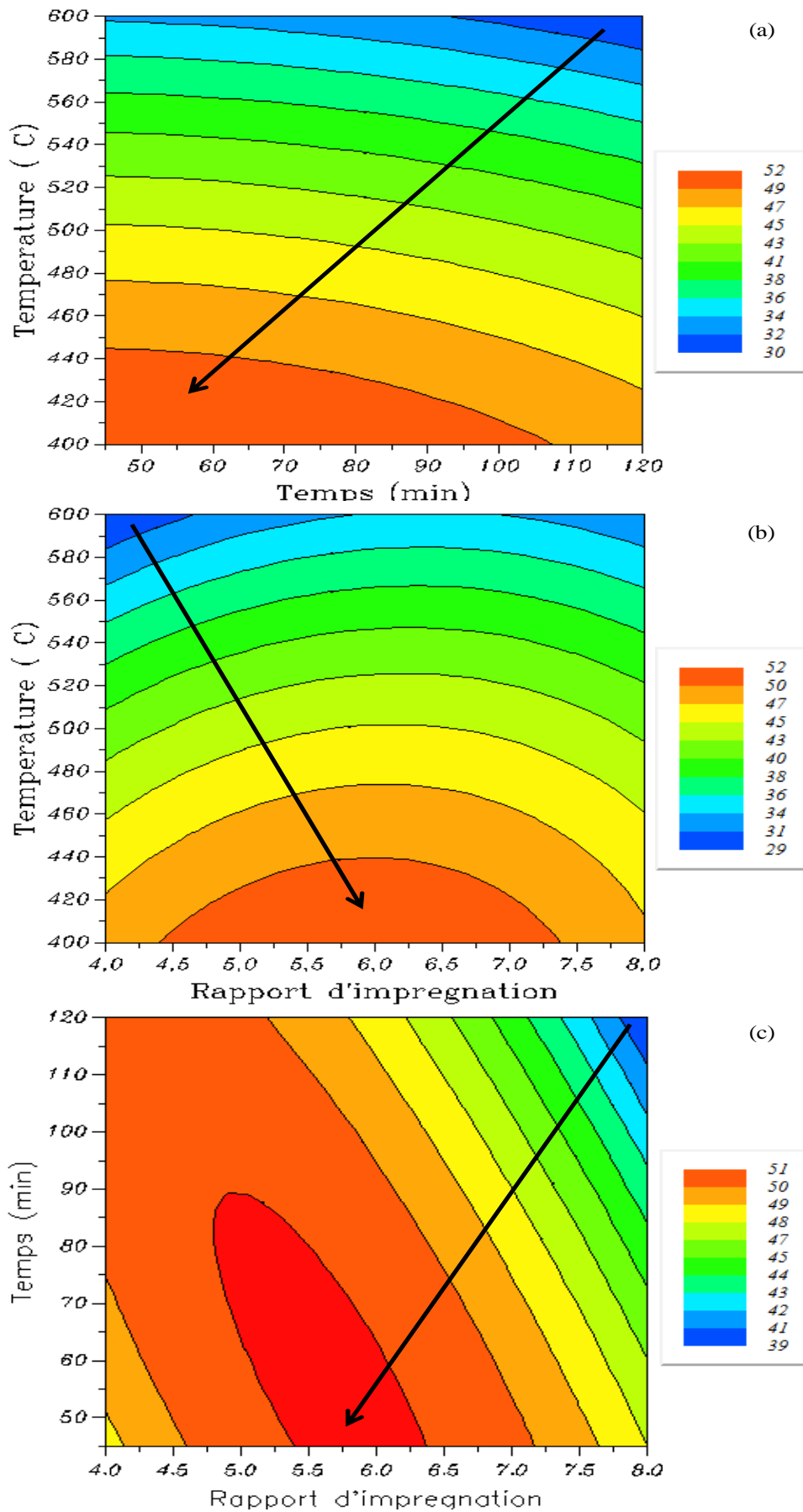


Fig. IV.4 : Courbes d'iso-réponses pour le taux de charbon actif

entraîne une libération croissante des matières volatiles et une intensification de la déshydratation du précurseur. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus par Ahmad et Alrozi (2010).

Nous constatons que les courbes iso-réponses (Fig. IV.4.b), relatives à l'évolution de la température de pyrolyse (χ_3) en fonction du rapport d'imprégnation (χ_1) avec une durée de pyrolyse fixée à son niveau central, ont la même allure que celles de la Fig. IV.4.a. Nous notons aussi que le taux optimal de charbon actif (50,45%) est atteint lorsque χ_1 et χ_3 sont fixés à leur niveau bas et qu'il chute à 28,00 % lorsque ces deux paramètres sont fixés à leur niveau haut. En effet, avec l'augmentation de (χ_3), la perte de poids observée, est due à l'accroissement de la gazéification des atomes de carbone de la surface du solide. Nous remarquons également que l'effet de χ_1 est peu significatif, le taux optimal de charbon actif est constant lorsque ce paramètre passe de son niveau bas à son niveau central.

L'examen de la Fig. IV.4.c, représentant l'effet combiné du rapport d'imprégnation (χ_1) et de la durée de pyrolyse (χ_2) sur y_1 , avec une température de pyrolyse fixée à son niveau bas, montre qu'un taux maximal de charbon actif (51,60 %) est obtenu lorsque χ_1 et χ_2 sont fixés, respectivement, à leur niveau central et bas. Il apparaît également que y_1 est peu influencé par la variation de la durée de pyrolyse.

La Fig. IV.5.a représente l'effet conjugué de la durée (χ_2) et de la température (χ_3) de pyrolyse sur le pourcentage d'élimination du DEP (y_2), avec un taux d'imprégnation constant fixé à son niveau central. Il ressort de cette figure que le pourcentage d'élimination du DEP croît avec l'augmentation de la température et de la durée de pyrolyse, le pourcentage maximal de 94,90 % est obtenu lorsque ces deux facteurs sont fixés à leur niveau haut. Ce phénomène est attribué au fait que l'augmentation simultanée de ces deux facteurs engendre une ouverture et un élargissement des pores, améliorant ainsi l'élimination du DEP et favorisant également les réactions de condensation entre les hydrocarbures aromatiques et les composés responsables de la formation de carbone (Sahu et al., 2010).

La Fig. IV.5.b représente les courbes iso-réponses de l'effet combiné du rapport d'imprégnation (χ_1) et de la température de pyrolyse (χ_3) sur le pourcentage d'élimination du DEP, avec une durée de pyrolyse (χ_2) fixée à son niveau bas. Nous constatons que le pourcentage d'élimination du DEP augmente avec la hausse de ces deux facteurs, atteignant une valeur maximale de 95,50 %, lorsque ces derniers sont fixés à leur niveau haut. L'effet de ces deux facteurs joue un rôle important dans le développement de la texture poreuse du charbon actif (Arami-Niya et al., 2012), ce qui améliore l'adsorption du DEP.

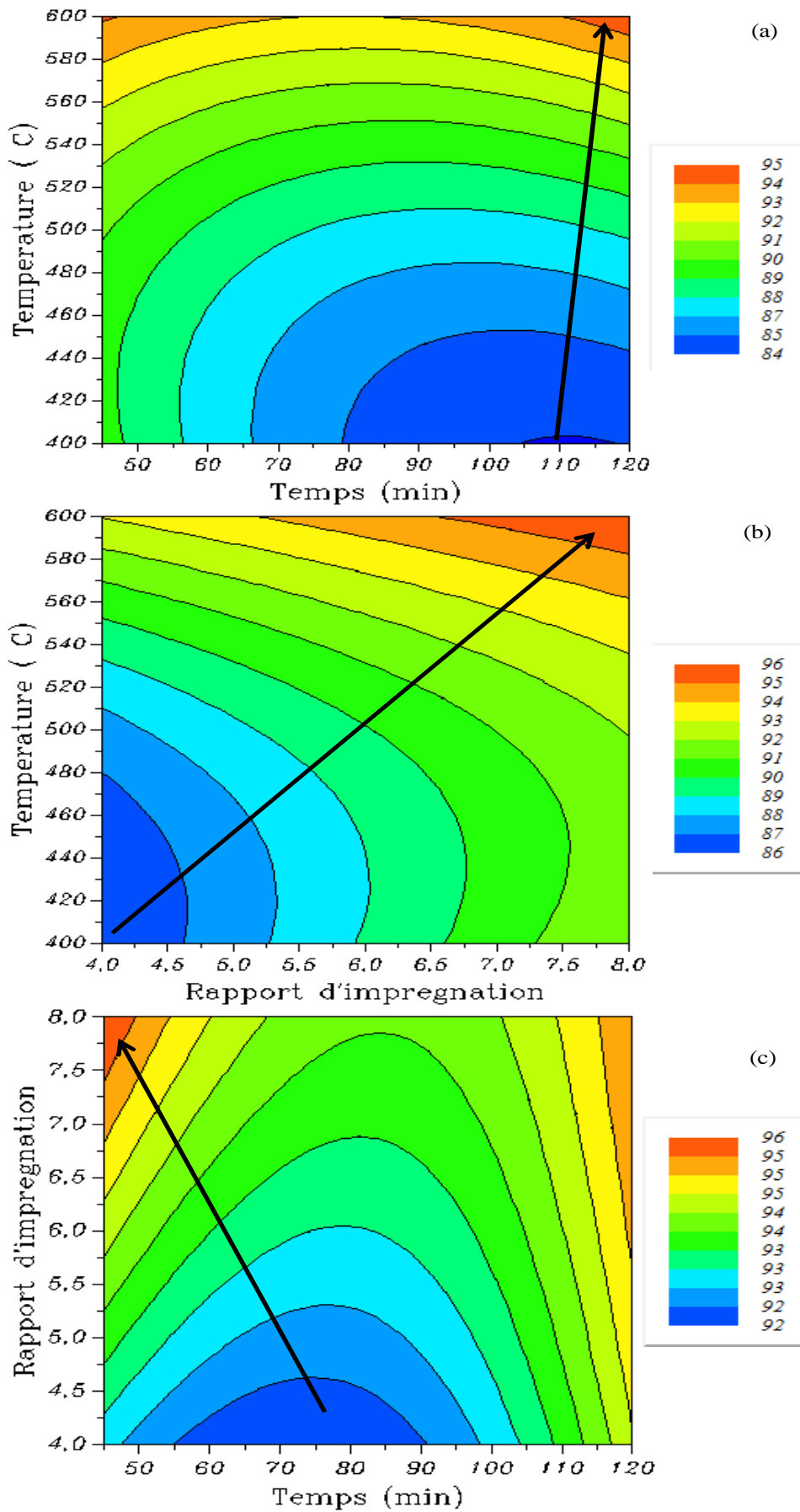


Fig. IV.5 : Courbes d'iso-réponses pour le pourcentage d'élimination du DEP

La Fig. IV.5.c, illustrant l'effet conjugué du rapport d'imprégnation (χ_1) et de la durée de pyrolyse (χ_2) sur le pourcentage d'élimination du DEP avec la température de pyrolyse (χ_3) fixée à son niveau haut, montre qu'un pourcentage maximal d'élimination du DEP (95,60 %) est obtenu lorsque (χ_1) et (χ_2) sont fixés, respectivement, à leur niveau haut et bas. En effet, une extension de la durée de pyrolyse entraîne un important élargissement de la taille des pores qui a un effet défavorable sur l'adsorption. Ainsi, nous privilégions une faible durée de pyrolyse (45 min), qui réduit le coût énergétique de la production de charbon actif.

IV.1.f Optimisation et validation des modèles

A partir des observations précédentes, nous pouvons conclure, que la durée de pyrolyse a peu d'effet sur le pourcentage d'élimination du DEP et le taux de charbon actif et qu'un rapport d'imprégnation et une température de pyrolyse élevés (8 et 600 °C) ont un effet favorable sur le pourcentage d'élimination du DEP et défavorable sur le taux de charbon actif.

Ainsi, l'un des principaux objectifs de cette étude est de déterminer les facteurs optimaux du procédé de préparation du charbon actif ayant un taux de charbon actif (y_1) et un pourcentage d'élimination du DEP (y_2) élevés. Cependant, il est difficile d'optimiser ces deux réponses dans les mêmes conditions en raison de la divergence des régions d'intérêt des facteurs d'entrée. Lorsque le pourcentage d'élimination du DEP augmente, le taux de charbon actif diminue et vice versa. Par conséquent, la fonction de désirabilité, largement utilisée pour optimiser les réponses multiples dans le processus d'optimisation, a été appliquée afin de trouver un compromis entre ces deux réponses.

Dans cette analyse d'optimisation, les critères cibles ont été fixés à des valeurs maximales pour les deux réponses dans le domaine d'étude. Les valeurs des deux réponses dans les conditions optimales, prédites par les modèles développés, sont consignées dans le Tableau IV.7.

Tableau IV.7 : Conditions optimales de préparation du charbon actif et valeurs prédites

Conditions opératoires optimales		
Rapport d'imprégnation	χ_1	8
Durée de pyrolyse (min)	χ_2	45,00
Température de pyrolyse (°C)	χ_3	600,00
Valeurs prédites		
Taux de charbon actif (%)	y_1	31,60
Pourcentage d'élimination du DEP (%)	y_2	95,65

Le charbon actif optimal, préparé à partir de gousses d'*Albizzia Julibrissin* est obtenu avec un rapport d'imprégnation de 8, une durée de pyrolyse de 45 min et une température de pyrolyse de 600 ° C.

La validation expérimentale de ces conditions optimales a été réalisée par la méthode des points tests, qui consiste à effectuer une ou des expériences supplémentaires dans le domaine d'étude, puis de comparer les résultats obtenus avec ceux prédits par les modèles. Dans ce sens, trois échantillons d'AJPAC ont été préparés dans les conditions optimales précitées. Les valeurs expérimentales moyennes (Tableau IV.8), obtenues pour le taux de charbon actif et le pourcentage d'élimination du DEP, sont en bon accord avec les valeurs prédites, avec de faibles valeurs résiduelles, respectivement, de 0,15 et 0,87.

Tableau IV.8 : Validation des modèles

Taux de charbon actif (y_1)		
Valeur prédite (%)	Valeur expérimentale (%)	e_i
31,60	31,75	0,15
Pourcentage d'élimination du DEP (y_2)		
Valeur prédite (%)	Valeur expérimentale (%)	e_i
95,65	94,78	0,87

Ces résultats reflètent les qualités descriptives et prédictives des deux modèles développés par le plan CCD de la méthodologie des surfaces de réponse et le choix judicieux du plan d'expérience sélectionné, suggérant ainsi la validité des deux modèles.

IV.2 Caractérisation du charbon actif optimal

Afin de mettre en évidence l'effet de l'activation chimique sur les caractéristiques du charbon actif, une caractérisation physico-chimique, structurale et texturale, du précurseur (AJP) et du charbon actif optimal (AJPAC), a été entreprise.

IV.2.a Paramètres physico-chimiques

Les caractéristiques physico-chimiques des deux échantillons donnés dans le Tableau IV.9 révèlent que le déchet choisi (AJP) possède un taux élevé en matière volatile et un faible taux en cendre, indiquant que ce dernier peut être un précurseur potentiel pour la préparation d'un adsorbant doté d'une porosité élevée (Yorgun et al., 2009). Il ressort également de ces résultats que les taux de carbone fixé et de cendre sont plus élevés dans le charbon comparativement au précurseur, alors que le taux d'humidité est plus faible. Ceci est dû à l'élimination des substances

volatiles durant la pyrolyse, pouvant entraîner l'élimination des espèces non carbonées (Chen et al., 2013.a).

Tableau IV.9 : Caractéristiques physico-chimiques du charbon actif optimal et du précurseur

	AJP	AJPAC
Analyse approximative		
Taux d'humidité (%)	15,12	< 5
Taux de cendre (%)	6,56	7,09
Taux de matière volatile (%)	72,81	12,63
Taux de carbone fixé (%)	5,51	76,78
Masse volumique		
Masse volumique apparente (g cm ⁻³)	0,394	0,258

Ces résultats confirment l'efficacité de la procédure adoptée pour la préparation du charbon actif. En outre, le faible taux de cendre du charbon actif indique un pouvoir adsorbant élevé de ce dernier. En effet, un faible taux en cendre conduit à une adsorption élevée des composés organiques, à raison de l'hydrophobie de ce matériau (Zuim et al., 2011).

IV.2.b *Caractérisations physiques*

➤ **Microscopie électronique à balayage MEB/EDX**

Les micrographies du précurseur (AJP) et du charbon actif (AJPAC), représentées par la Fig. IV.6.a et b, montrent des différences significatives entre la morphologie de surface de l'AJP et de l'AJPAC. En effet, la surface de l'AJP (Fig. IV.6.a) est modérément lisse et présente peu de pores. Quant à la morphologie de l'AJPAC (Fig. IV.6.b), elle révèle des changements substantiels engendrés par l'activation chimique. De plus, nous observons sur la surface externe de l'AJPAC un développement considérable de pores de tailles et de formes différentes, avec un caractère microporeux prédominant qui est responsable de la surface développée de ce dernier. Ces résultats montrent que l'agent chimique d'activation (H₃PO₄) utilisé dans cette étude a permis de créer et de développer des pores à la surface du précurseur. Des constatations similaires ont été rapportées par Yagmur et al., (2008), Sycha et al., (2012) et Yorgun et Yildiz (2015).

L'analyse EDX, (Fig. IV.6.c et d), nous a permis de déterminer la composition chimique élémentaire du précurseur (AJP) et du charbon actif (AJPAC). La Fig. IV.6.c et d montre que le pourcentage atomique du carbone est plus élevé dans le charbon alors que ceux des autres éléments sont plus faibles. Cette observation peut être attribuée au fait que l'activation par H₃PO₄ favorise la dépolymérisation, la déshydratation et la redistribution des biopolymères constitutifs, induisant des changements importants au cours de la décomposition pyrolytique du

matériau lignocellulosique (Jagtoyen et Derbyshire, 1993). Une teneur élevée en carbone représente bien une structure classique d'un charbon actif (Boumaza, 2015).

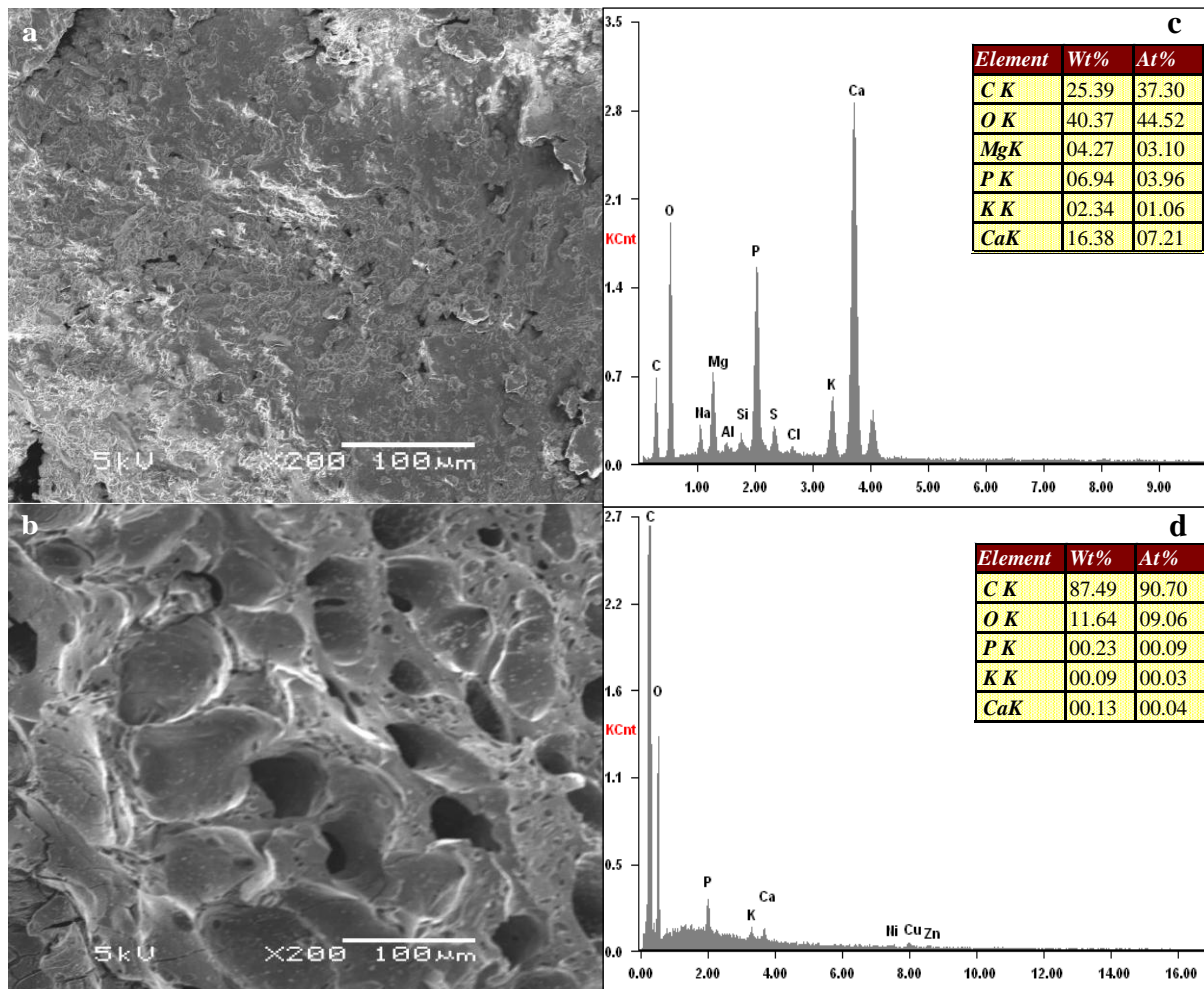


Fig. IV.6 : (a, b) Micrographe, (c, d) analyse EDX de l'AJP et l'AJPAC

➤ Caractéristiques texturales du charbon actif

De l'isotherme d'adsorption/désorption d'azote à 77 K (Fig. IV.7), nous observons une augmentation rapide de l'adsorption aux faibles pressions relatives ($P/P_0 < 0,2$), caractéristique des matériaux adsorbants microporeux. Pour des pressions relatives plus élevées ($P/P_0 > 0,2$), l'adsorption augmente progressivement, indiquant un volume plus élevé de micropores et un phénomène de condensation capillaire. Ce phénomène, caractérisé lors de la désorption par la présence d'une faible boucle d'hystérésis est observé, indiquant la présence de mésopores. Nous constatons que cette isotherme est de type I selon la classification adoptée par l'IUPAC avec un développement considérable de micropores.

La distribution des tailles de pores est une propriété très importante des adsorbants poreux car la différence de taille des pores affecte la capacité d'adsorption de molécules de tailles et de

formes différentes et c'est aussi l'un des critères de sélection des charbons pour une application particulière. L'allure de la courbe de distribution des tailles de pores de l'AJPAC (Fig. IV.7) confirme le caractère microporeux de ce dernier avec une majeure partie de la porosité s'étendant de 0,5 à 3,5 nm.

Les caractéristiques texturales du charbon actif AJPAC (Tableau IV.10) : la surface spécifique BET (S_{BET}), la surface de Langmuir (S_{Lang}), le volume total des pores (V_{tot}) et le microporeux (V_{mic}), ainsi que le diamètre moyen des pores (D_p) ont été déterminées à partir des différentes théories (BET, DR, DFT, Gurvich).

Tableau IV.10 : Caractéristiques texturales du charbon actif AJPAC

S_{BET} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	S_{Lang} ($\text{m}^2 \text{g}^{-1}$)	$V_{\text{Tot.}}$ ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} ($\text{cm}^3 \text{g}^{-1}$)	V_{mic} (%)	D_p (nm)
1161	1124	0,663	0,410	61,9	2,5

Il ressort de ce tableau que le charbon élaboré développe une surface spécifique élevée ($1161 \text{ m}^2 \text{g}^{-1}$) avec une taille moyenne de pores de 2,5 nm. De plus nous notons une microporosité prononcée due au fait que 62 % du volume poreux correspond aux micropores. Quant à la surface de Langmuir, caractéristique de la quantité limite adsorbable correspondant à la saturation de la surface, elle est légèrement inférieure à la surface spécifique.

➤ **Indice d'iode**

L'indice d'iode est un indicateur de la capacité d'adsorption du charbon à adsorber toute particule de taille supérieure ou égale à la molécule d'iode (1 nm). La valeur élevée de cet indice (1139 mg g^{-1}) indique que l'AJPAC développe une porosité importante ce qui est en bon accord avec les résultats de l'analyse texturale.

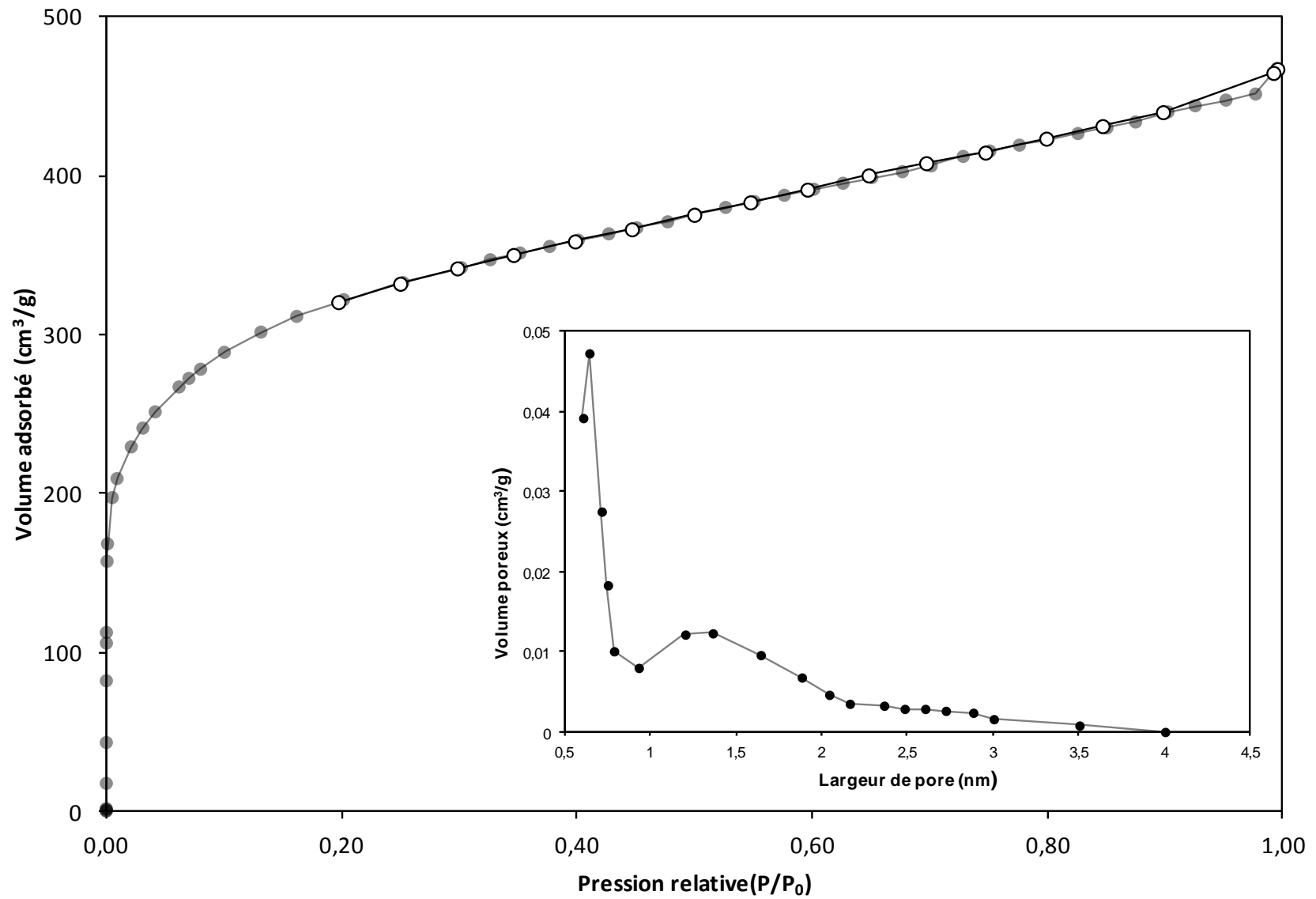


Fig. IV.7 : isotherme d'adsorption/désorption de N₂ à 77 K de l'AJPAC, et distribution de la taille des pores.

IV.2.c Caractérisations chimiques

➤ Spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

L'analyse par FTIR permet l'identification des groupements fonctionnels à la surface d'un matériau. Les spectres FTIR du précurseur (AJP) et du charbon actif élaboré (AJPAC), dans une gamme de 4000 à 400 cm^{-1} , sont représentés par la Fig. IV.8. A partir du spectre de l'AJP, nous observons plusieurs pics caractéristiques. Le pic large à 3280 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation du groupement hydroxyle (OH) des alcools, des phénols ou des acides carboxyliques. Le pic de faible intensité à 1720 cm^{-1} correspond à la vibration d'élongation du groupement carbonyle (C=O) qui peut être dû à la présence de cétones, d'aldéhydes, d'acides carboxyliques, d'esters aromatiques, de groupes alcènes dans des composés hémicellulosiques et /ou de liaison entre l'hémicellulose et la lignine. Les pics à 2919 , 2852 et 1377 cm^{-1} sont attribués respectivement à la vibration symétrique et asymétrique du groupement (CH_n) des hydrocarbures aliphatiques et à la déformation angulaire du cycle aromatique. Le pic intense à 1616 cm^{-1} peut-être dû à la vibration d'élongation des liaisons C=C dans la structure oléfinique (Liou, 2010). Le pic le plus intense à 1019 cm^{-1} est attribué à la vibration d'élongation de la liaison C-O dans les alcools primaires et secondaires. Ces groupements fonctionnels sont caractéristiques des matériaux lignocellulosiques (Pereira et al., 2014 ; Guo et Rockstraw, 2007).

Le spectre FTIR de l'AJPAC montre des changements significatifs. En effet, quelques pics observés dans l'AJP ont disparu, alors que l'intensité de certains a diminué. Nous constatons une diminution considérable des intensités des pics dues aux liaisons C-H aliphatiques et C - O des alcools primaires et secondaires. Ce changement peut être attribué à la décomposition de la cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine après l'activation. Ce résultat est confirmé par le taux élevé de carbone de l'AJPAC déterminé par l'analyse EDX.

De plus, le spectre de l'AJPAC révèle l'apparition de nouveaux pics à 2360 et 2330 cm^{-1} qui peuvent-être attribués à la vibration d'élongation de groupe (PH). Les pics compris entre 1300 - 1000 cm^{-1} , attribués généralement à la vibration des C-O dans le cas des acides, des alcools, des phénols, des éthers et / ou des groupes esters (Benadjemia et al., 2011), sont caractéristiques dans ce cas du phosphore et des composés phospho-carbonés présents dans les charbons activés par H_3PO_4 . En effet, le pic à 1202 cm^{-1} peut être affecté au mode d'élongation des groupes P = OOH à partir de phosphates ou de polyphosphates ainsi qu'à une vibration d'élongation des O-C dans la liaison P-O-C (aromatique) (Khan et al., 2015 ; Xu et al., 2014). La bande à 1080 cm^{-1} est due à $\text{P}^+\text{-O}^-$ dans les esters d'acides phosphoriques et à la vibration symétrique dans la chaîne polyphosphate P-O-P (Guo et Rockstraw, 2007 ; Puziy et al, 2007).

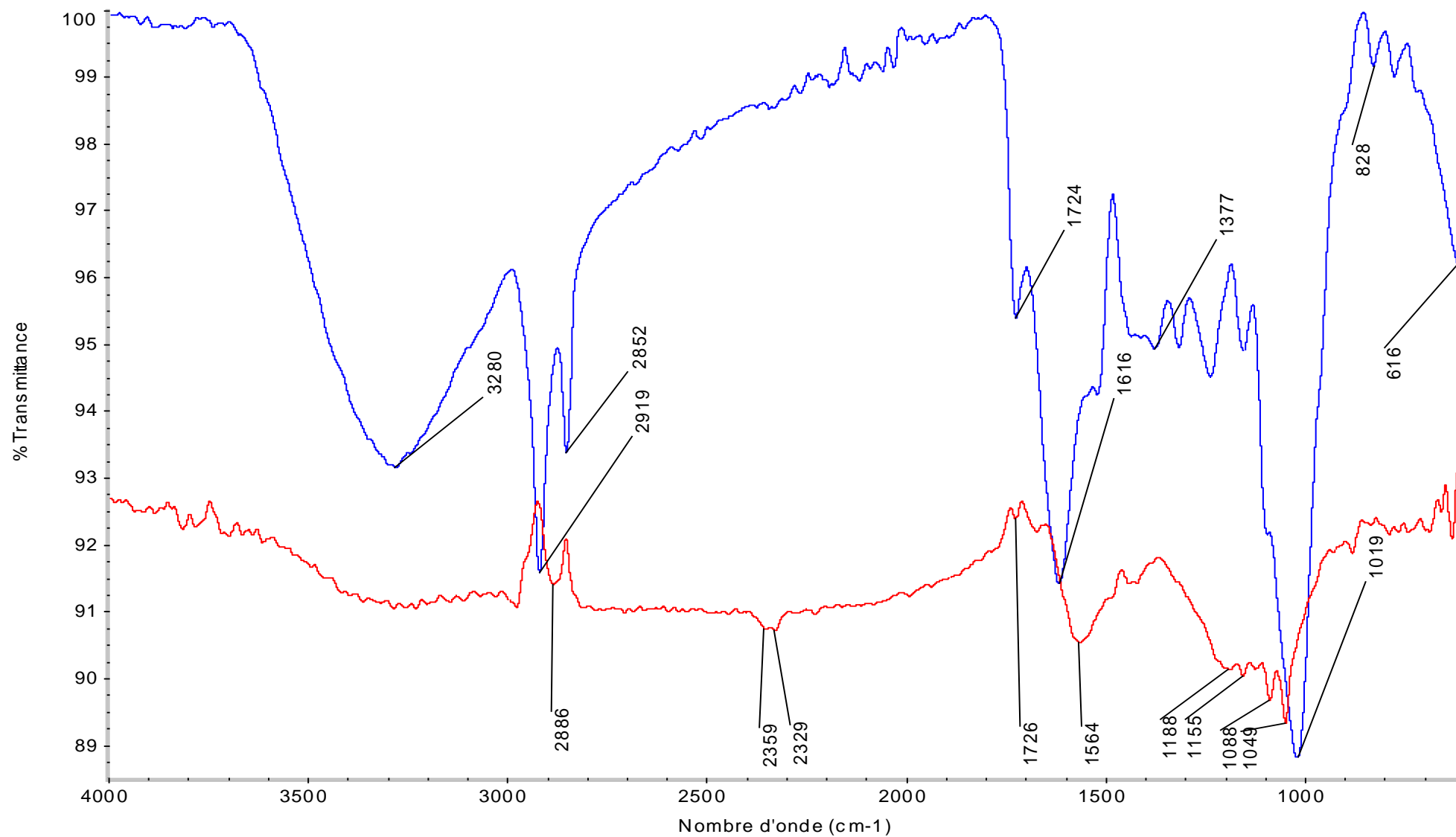


Fig. IV.8 : spectres FTIR de l'AJP et de l'AJPAC

➤ Dosage de Boehm

Afin de compléter l'analyse chimique par FTIR du charbon actif, un dosage des fonctions de surface (phénols, lactones, carboxyliques et d'autres basiques) a été effectué selon la méthode de Boehm. L'examen du Tableau IV.11 révèle que l'AJPAC présente des fonctions de surface principalement acides, probablement en raison de la méthode d'activation par l'acide phosphorique (Chen et al., 2013.b ; Ayral, 2009). En effet, le nombre de groupements acides de $1,9 \text{ meqg g}^{-1}$, constitué essentiellement de fonctions carboxyliques, représente 96 % de l'ensemble des groupements fonctionnels. Quant au pourcentage des fonctions basiques, il ne dépasse guère 4 %, ce qui confirme le caractère acide de l'AJPAC

Tableau IV.11 : Groupements fonctionnels de l'AJPAC

Fonction	Groupement (meqg g ⁻¹)	Densité (eqg /100 nm ²)	Pourcentage du groupement (%)
Carboxylique	1,179	61,19	59,67
Lactone	0,029	1,48	1,45
Phénolique	0,692	35,89	35,01
Total des groupes acides	1,900	98,56	96,12
Total des groupes basiques	0,077	3,97	3,88
Tous les groupes	1,977	102,54	100,00

En outre, nous notons que la surface du charbon actif contient un nombre de site fonctionnels de 102 eqg par 100 nm², ce qui suggère que la densité des molécules de soluté adsorbé n'est pas importante lors de la formation de la monocouche (Hamdaoui et Neffrechoux, 2007).

➤ pH de charge nulle

Le point de charge zéro (pHpzc) fournit des informations importantes sur les caractéristiques d'acidité et de basicité des charbons ainsi que sur la charge électrique, ce qui contribue à la compréhension du mécanisme d'adsorption (Cazetta et al., 2011). La surface du charbon actif est positive pour des pH inférieurs à pHpzc et une charge superficielle négative est acquise pour des pH plus élevés. La valeur obtenue du pHpzc de 2,9 confère à l'AJPAC, un caractère acide. Ce résultat confirme ceux obtenus lors de la détermination des fonctions de surfaces par la méthode de Boehm.

IV.3 Conclusion

Ce chapitre a été consacré à l'optimisation des paramètres d'activation et de pyrolyse, selon la méthodologie des surfaces de réponses moyennant un plan composite central, pour la préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet végétal (*Albizia Julibrissin*) activé à l'acide

orthophosphorique. La caractérisation du charbon actif préparé dans les conditions optimales a fait également l'objet de ce chapitre.

L'effet de trois facteurs à savoir le rapport d'imprégnation, la durée et la température de pyrolyse sur le taux de charbon actif et le pourcentage d'élimination du DEP a été étudié. Il ressort de l'analyse des différents tests statistiques que l'ajustement des modèles de régression développés est bon et que ces derniers représentent de manière satisfaisante les données expérimentales. En outre, cette méthodologie nous a permis de déterminer les conditions optimales de la préparation du charbon actif (Rapport d'imprégnation : 8, durée de pyrolyse : 45 min, température de pyrolyse : 600 °C) conduisant à un taux maximal de charbon actif de 31,75 % et un pourcentage maximal d'élimination du DEP de 94,78 %.

Les résultats de la caractérisation de l'AJPAC obtenu dans les conditions optimales ont montré que ce dernier est essentiellement microporeux avec une surface spécifique élevée (1160 m² g⁻¹) et un taux de carbone fixé important (76,78 %). De plus, l'étude des propriétés chimiques a montré que l'AJPAC possède des groupes fonctionnels de surface acide, confirmé par la valeur du pH_{PZC} (2,9). Sur la base des résultats obtenus dans ce chapitre, il apparaît que l'AJP est un précurseur potentiel pour la production de charbon actif microporeux et ce matériau peut être efficacement utilisé comme adsorbant pour diverses applications environnementales telles que l'élimination des polluants émergents.

- Adinata D., Daud W.M.A.W., Aroua M.K.** Preparation and characterization of activated carbon from palm shell by chemical activation with K_2CO_3 . *Bioresour. Technol.*: 98 (2007) 145–149.
- Ahmad M. A., Alrozi R.** 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 (3) (2010) 883 - 890.
- Arami-Niya A., Daud W. M. A. W., Mjalli F. S., Abnisa F., Shafeeyan M. S.** Production of microporous palm shell based activated carbon for methane adsorption: Modeling and optimization using response surface methodology. *Chem. Eng. Res. Des.*: 90 (2012) 776–784.
- Auta M., Hameed B. H.** Optimized waste tea activated carbon for adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 dyes using response surface methodology. *Chem Eng J.*: 175 (2011) 233–243.
- Ayral C.** Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif. Thèse de doctorat : Génie des procédés et de l'environnement. Toulouse : université de Toulouse. 2009. 186 p
- Benadjemia M., Millière L., Reinert L., Benderdouche N.** Preparation, characterization and methylene blue adsorption of phosphoric acid activated carbons from globe artichoke leaves. *Fuel Process. Technol.* : 92 (2011) 1203–1212.
- Bouabidi A.** Etude critique des différentes approches de validation des méthodes analytique. Thèse de doctorat : Sciences Pharmaceutiques. Casablanca : Université de Liège et Université Hassan II Mohammedia Casablanca. 2013. 132p.
- Boumaza S.** Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants ; couplage de l'adsorption et de la photocatalyse. Thèse de doctorat : chimie physique et théorique. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. 2015. 147 p.
- Cazetta A. L., Vargas A.M.M., Nogami E.M., Kunita M.H., Guilherme M.R., Martins A.C., Silva T.L., Moraes J.C.G., Almeida V.C.** NaOH activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. *Chem. Eng. J.*: 174 (2011) 117– 125.
- Chen W., Liu X., He R. L., Lin T. Zeng Q.F., Wang X.G.** Activated carbon powders from wool fibers. *Powder Technol.*: 234 (2013.a) 76-83.
- Chen Y.-D., Chen W.-Q., Huang B., Huang M.-J.** Process optimization of $K_2C_2O_4$ activated carbon from kenaf core using Box–Behnken design. *Chem. Eng. Res. Des.*: 91 (2013.b) 1783–1789.
- Guo Y., Rockstraw D.A.** Physicochemical properties of carbons prepared from pecan shell by phosphoric acid activation. *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 1513-1521.
- Hamdaoui O., Naffrechoux E.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II Models with more than two parameters. *J. Haz.. Mat.* 147 (2007) 401-411.
- Hoseinzadef Hesas R., Arami-Niya A., Wan Daud W. M A., Sahu J.N.** Preparation of granular activated carbon from oil palm shell by microwave e-induced chemical activation: Optimisation using surface response methodology. *Chem. Eng. Res. Des.* : 91 (2013) 2447–2456.
- Jagtoyen M., Derbyshire F.** Some considerations of the origins of porosity in carbons from chemically activated wood. *Carbon.*: 31 (1993) 1185-1192.
- Karam S.** Application de la méthodologie des plans d'expériences et de l'analyse de données à l'optimisation des processus de dépôt. Thèse de doctorat : Electronique des hautes fréquences et optoélectroniques. Limoges : Université de Limoges, Ecole doctorale science-technologie-santé. 2004. 185 p.
- Khan N.A., Jung B.K., Hasan Z., Jung S.H.** Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeoliticimidazolate and metal–organic frameworks. *J Haz. Mater.*: 282 (2015) 194–200.
-

- Liou T.H.** Development of mesoporous structure and high adsorption capacity of biomass based activated carbon by phosphoric acid and zinc chloride activation. *Chem. Eng. J.*: 158 (2010) 129–42.
- Marzouk Trifi I.** Etude de l'élimination de charome VI par adsorption sur l'alumine activée par dialyse ionique croisée. Thèse de Doctorat : Chimie. Paris : Université de Paris-Est. 2012. 162 p.
- Noordin M.Y., Venkatesh V.C., Sharif S., Elting S., Abdullah A.** Application of response surface methodology in describing the performance of coated carbide tools when turning AISI 1045 steel. *J. Mater. Process. Tech.*: 145 (2004) 46–58.
- Pereira R. G Veloso C. M., Da Silva N. M., De Sousa L. F., Ferreira Bonomo R. C., Oliveira De Souza A., Oliveira Da Guarda Souza M., Da Costa Ilhéu Fontan R.** Preparation of activated carbons from cocoa shells and siriguela seeds using H_3PO_4 and $ZnCl_2$ as activating agents for BSA and α -lactalbumin adsorption. *Fuel Process. Technol.*: 126 (2014) 476–486.
- Puziy A.M., Poddubnaya, O.I., Martínez-Alonso, A., Castro-Muñiz, A., Suárez-García, F., Tascón, J.M.D.** Oxygen and phosphorus enriched carbons from lignocellulosic material. *Carbon*: 45 (2007) 1941–1950.
- Rabier F.** Modélisation par la méthode des plans d'expériences du comportement dynamique d'un module IGBT utilisé en traction ferroviaire. Thèse de doctorat : Génie mécanique. Toulouse : Institut nationale et polytechnique de Toulouse, Ecole doctorale matériaux-structure-mécanique. 2007. 238 p.
- Sahu J.N., Acharya J, Meikap B. C.** Optimization of production conditions for activated carbons from Tamarind wood by zinc chloride using response surface methodology. *Bioresour. Technol.* : 101 (2010) 1974–1982.
- Sycha N. V., Trofymenko S. I., Poddubnaya O. I., Tsybaa M. M., Sapsayb V. I., Klymchuk D. O., Puziya A. M.** Porous structure and surface chemistry of phosphoric acid activated carbon from corncob. *Appl. Sur. Sci.*: 261 (2012) 75–82.
- Vivier S.** Stratégies d'optimisation par la méthode des plans d'expériences et application aux dispositifs électrotechniques modélisés par les éléments finis. Thèse de doctorat : Génie électrique. Lille : Ecole centrale de Lille et Université des sciences et technologies de Lille. 2002. 235 p.
- Xu J., Chen L., Qu H., Jia Y., Xie J., Xing G.** Preparation and characterization of activated carbon from reedy grass leaves by chemical activation with H_3PO_4 . *Appl. Surf. Sci.*: 320 (2014) 674–680.
- Yagmur E., Ozmak M., Aktas Z.** A novel method for production of activated carbon from waste tea by chemical activation with microwave energy. *Fuel* : 87 (2008) 3278–3285.
- Yorgun S., Vural N., Demiral H.** Preparation of high-surface area activated carbons from Paulownia wood by $ZnCl_2$ activation. *Microporous Mesoporous Mater.* : 122 (2009) 189–194.
- Yorgun S., Yıldız D.** Preparation and characterization of activated carbons from Paulownia wood by chemical activation with H_3PO_4 . *J Taiwan Instit. Chem. Eng.*: 53 (2015) 122-131.
- Zuim D.R., Carpiné D., Distler G.A.R., Scheer A.P., Igarashi-Mafra L., Mafra M.R.** Adsorption of two coffee aromas from synthetic aqueous solution onto granular activated carbon derived from coconut husks. *J. Food Eng.*: 104 (2) (2011) 284-292.
-

Chapitre V

*Etude des performances
d'adsorption du charbon
actif en mode discontinu*

Nous nous proposons, dans ce chapitre, d'examiner les performances d'adsorption du charbon actif AJPAC vis-à-vis des polluants émergents, en l'occurrence les phtalates. Dans cette optique, plusieurs essais d'adsorption ont été effectués en mode discontinu, permettant d'une part de déterminer l'efficacité du procédé d'adsorption mis en œuvre et d'autre part de comparer les systèmes adsorbat/adsorbant. A cet égard, deux molécules de la famille des phtalates ont été sélectionnées comme molécules modèles, le diéthyle phtalate (DEP) et le dibutyle phtalate (DBP), en raison de leur toxicité et de leur comportement qui diffère dans les diverses matrices environnementales.

L'étude de l'adsorption du DEP et du DBP en mode discontinu par le charbon activé, réalisée, comporte trois volets. Dans le premier, nous examinerons l'influence de quelques paramètres opératoires sur l'élimination des phtalates par l'AJPAC. Une modélisation des cinétiques d'adsorption des deux systèmes considérés (DEP/AJPAC et DBP/AJPAC), permettant de déterminer les coefficients et constantes intervenant dans les différentes étapes de ce processus, fera l'objet du deuxième volet. Quant au troisième volet, il sera consacré à la modélisation des isothermes d'adsorption, suivie d'une étude thermodynamique dans le but de mettre en évidence la nature de l'adsorption. Afin d'établir des corrélations entre la structure du charbon et les interactions adsorbat/adsorbant mis en jeu, une caractérisation du charbon actif avant et après adsorption sera également présentée dans ce dernier volet.

V.1 Etude paramétrique

Le processus global d'adsorption dépend de plusieurs paramètres physico-chimiques, qui ont un effet plus ou moins important selon le système étudié. Dans ce sens, l'effet de quelques paramètres clés tels que le temps de contact, le pH du milieu, la dose d'AJPAC, la concentration initiale en phtalate et la température du milieu, a été examiné, afin d'optimiser les conditions opératoires requises pour une meilleure élimination de l'adsorbat.

➤ Effet du temps de contact

Dans le but de déterminer le temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre d'adsorption du DEP et du DBP, des cinétiques ont été réalisées à pH libre (pH non ajusté de 3,9), à une température de 20 ± 2 °C et une dose en AJPAC de 1 g L^{-1} , dans 100 mL de solution de polluants à différentes concentrations ($50, 150, 250 \text{ mg L}^{-1}$).

L'examen de la Fig. V.1, représentant l'évolution temporelle de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP, montre une augmentation rapide de l'adsorption du DEP et du DBP durant les 15 premières minutes, suivie d'une adsorption plus lente, puis d'un équilibre pour un temps de 30 minutes. En outre, nous observons une augmentation de la capacité d'adsorption des deux phtalates à l'équilibre avec la hausse de la concentration initiale. En effet, pour le DEP et le DBP la capacité d'adsorption à l'équilibre croit respectivement de 48 à 226 mg g⁻¹ et de 48 à 239 mg g⁻¹, lorsque la concentration initiale augmente de 50 à 250 mg L⁻¹. Ceci peut-être attribué à une augmentation de la force motrice du gradient de concentration avec l'augmentation de ce paramètre (Saygılı et Güzel, 2016).

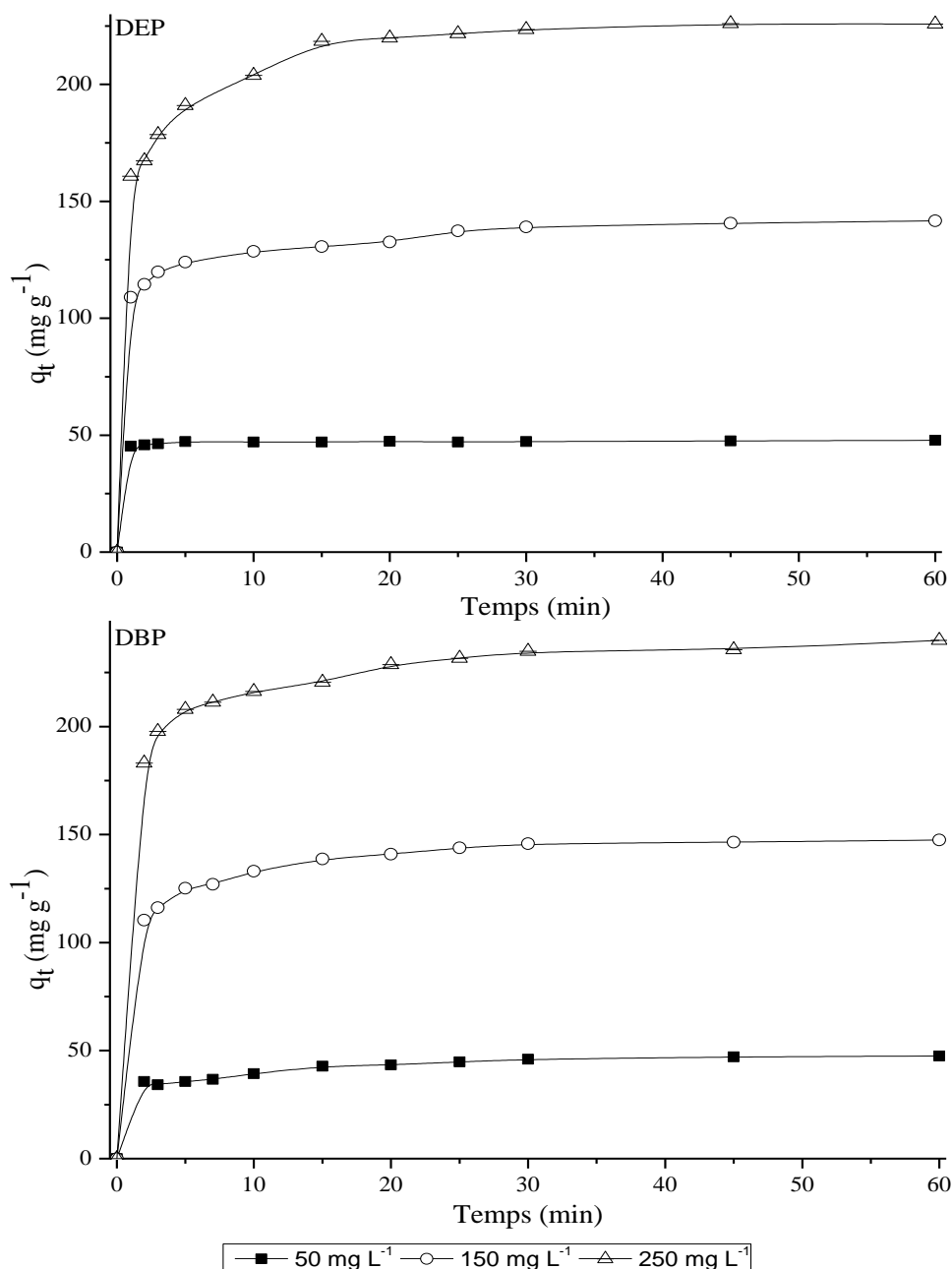


Fig. V.1 : Evolution temporelle de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP pour différentes concentrations.

Il ressort de ces résultats que le processus d'adsorption est initialement très rapide, où les molécules de phtalates sont adsorbées sur la surface externe du charbon, en raison de la disponibilité de sites facilement accessibles et du gradient de concentration qui est relativement important (Dinçer et al., 2007). Ensuite, l'adsorption devient plus lente, due à la diffusion des molécules en solution, non adsorbées vers l'intérieure des pores pour atteindre les sites actifs les plus éloignés, encore disponibles (Saygılı et Güzel, 2016 ; Wang et al., 2012 ; Namasivayam et Sangeetha, 2006), qui est suivie d'un équilibre indiquant la saturation de l'adsorbant.

➤ Effet du pH du milieu

Le pH de la solution, facteur de contrôle important dans de nombreux processus d'adsorption a un effet sur la charge superficielle de l'adsorbant et sur la structure de l'adsorbat. Afin d'examiner son effet, des essais d'adsorption ont été effectués en variant le pH de la solution de 2 à 10. La température, la masse d'AJPAC, la concentration initiale en phtalate et le temps de contact ont été fixées, respectivement, à 20 ± 2 °C, 1 g L^{-1} , 150 mg L^{-1} et 30 min.

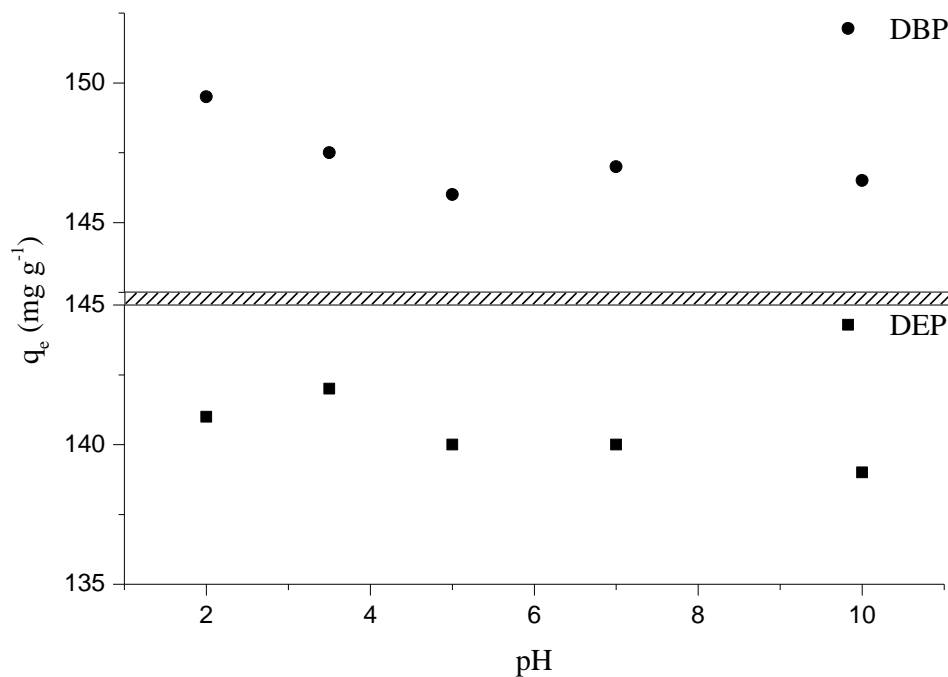


Fig. V.2 : Evolution de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP en fonction du pH

Les résultats obtenus (Fig. V.2), montrent que le pH n'a pas d'influence notable sur la capacité d'adsorption des deux phtalates. En effet, cette dernière varie très peu pour le DEP ($141 - 150 \text{ mg g}^{-1}$) et pour le DBP ($139 - 147 \text{ mg g}^{-1}$), avec la hausse du pH. Ce phénomène est dû aux propriétés de ces phtalates, qui sont des composés non-ioniques, dont la forme de spéciation chimique ne change pas avec la variation du pH. Des observations similaires ont été rapportées par Wu et al., (2015) et Tümay Özer et al., (2012). De ces résultats, un pH libre (non ajusté égale

à 3,9) est choisi pour la suite de cette étude, ce qui présente un intérêt économique, car il n'est pas nécessaire d'utiliser des acides ou des bases lors du traitement.

➤ Effet de la dose d'AJPAC

Afin de déterminer la dose d'AJPAC optimale pour l'adsorption du DEP et du DBP, des cinétiques d'adsorption ont été réalisées pour différentes doses d'adsorbant variant de 0,025 à 0,125 g sans ajustement de pH, à une température et une concentration en polluant constante respectivement de 20 ± 2 °C et de 150 mg L^{-1} (Fig. V.3.a et b).

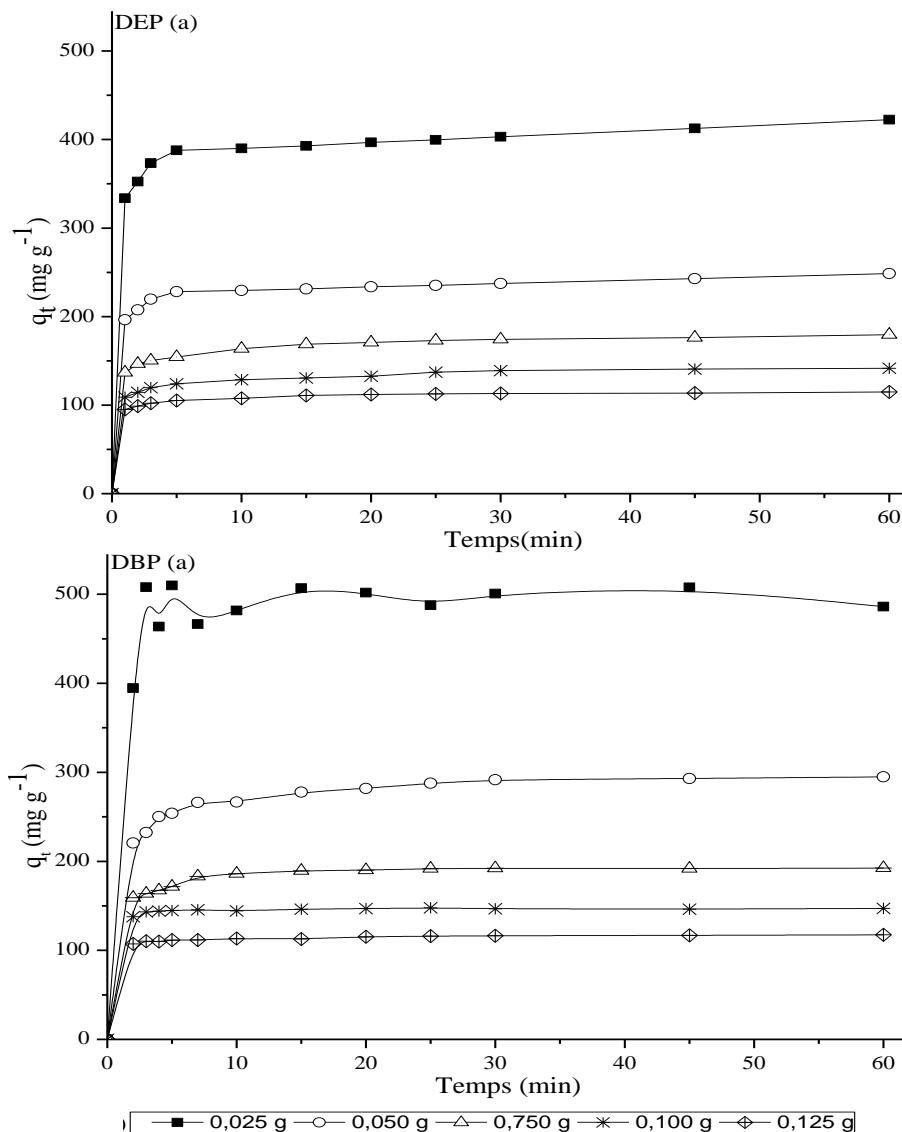


Fig. V.3 (a) : Evolution temporelle de la capacité d'adsorption du DEP et du DBP pour différentes doses d'adsorbant

Il apparaît de la figure V.3.a que la capacité d'adsorption diminue de 423 à 115 mg g⁻¹ et de 486 à 118 mg g⁻¹ pour le DEP et le DBP, respectivement, avec l'augmentation de la dose

d'adsorbant. Cette diminution est due au fait que l'augmentation de la dose d'adsorbant avec une concentration en phtalates et un volume constant conduit à l'insaturation des sites d'adsorption et également à une interaction spécifique, telle qu'une agrégation résultant d'une forte dose d'adsorbant (Wang et chan, 2014 ; Dülger et al., 2013).

Quant à la Fig. V.3.b, elle révèle une augmentation du pourcentage d'élimination des deux phtalates avec la hausse de la dose d'adsorbant. En effet, une augmentation de ce paramètre de 0,025 à 0,125 g conduit à un accroissement du pourcentage d'élimination du DEP et du DBP, respectivement, de 70 à 96 % et de 81 à 98 %. Ce résultat peut-être attribué à l'augmentation de la surface et à la disponibilité de plus de sites actifs libres. En outre, un palier apparaît pour une dose de charbon supérieure à 0,100 et 0,050 g pour l'élimination du DEP et du DBP, respectivement. Par conséquent, une dose optimale d'AJPAC de 0,100 g pour le DEP et de 0,050 g pour le DBP sera utilisée pour la suite de cette étude.

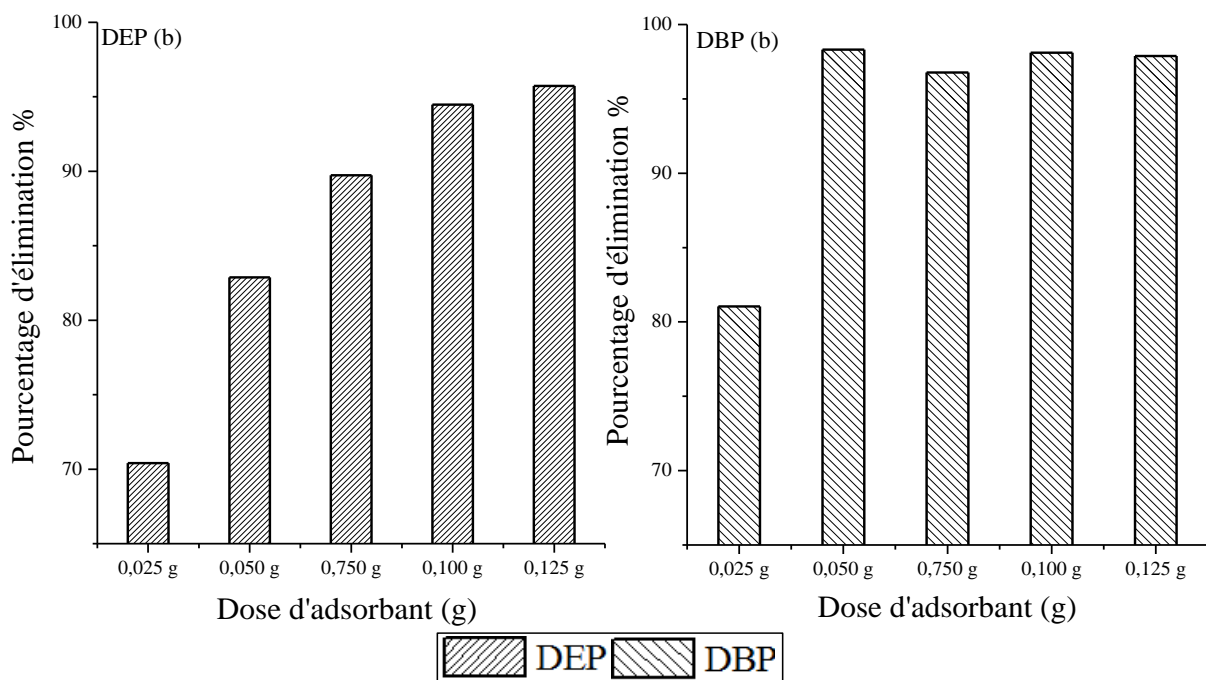


Fig. V.3 (b) : pourcentage d'élimination en fonction de la dose d'AJPAC

➤ Effet de la concentration initiale en phtalates

Pour les deux systèmes considérés, l'influence de la concentration initiale de l'adsorbant sur la capacité d'adsorption, a été étudiée pour des concentrations variant de 50 à 250 mg L⁻¹. Les autres paramètres sont maintenus constants.

Les résultats obtenus, illustrés par la Fig. V.4, montrent que la capacité d'adsorption du DEP et du DBP croît de manière significative, respectivement, de 48 à 226 mg g⁻¹ et de 95 à 478 mg g⁻¹, lorsque la concentration initiale en phtalate augmente de 50 à 250 mg L⁻¹.

Ce phénomène s'explique par le fait qu'aux concentrations élevées en adsorbat, la force motrice de transfert de masse devient suffisamment importante pour surmonter les résistances au transfert de masse de toutes les molécules d'adsorbant entre les phases aqueuse et solide (Wang et al., 2012). Des résultats similaires ont été obtenus par Wirasnita et al., (2014), lors de l'adsorption d'un polluant émergent sur un charbon actif.

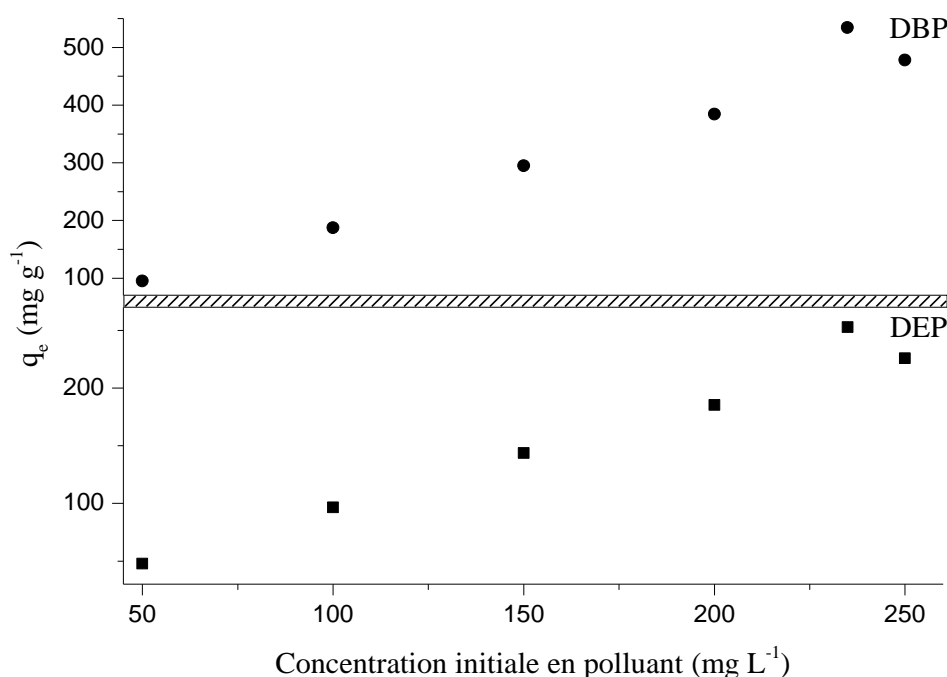


Fig. V.4: Capacités d'adsorption du DEP et du DBP en fonction de la concentration initiale en polluant

➤ Effet de la température

La température du milieu ayant une influence notable sur le processus d'adsorption, est directement associée aux grandeurs thermodynamiques, permettant la détermination de la nature de l'adsorption. Afin de déterminer son influence sur la capacité d'adsorption, des essais ont été effectués aux conditions opératoires optimales (30 min, pH de 3,9, 150 mg L⁻¹, 100 mL, 300 rpm) à des températures variant de 10 à 40 °C (Fig. V.5).

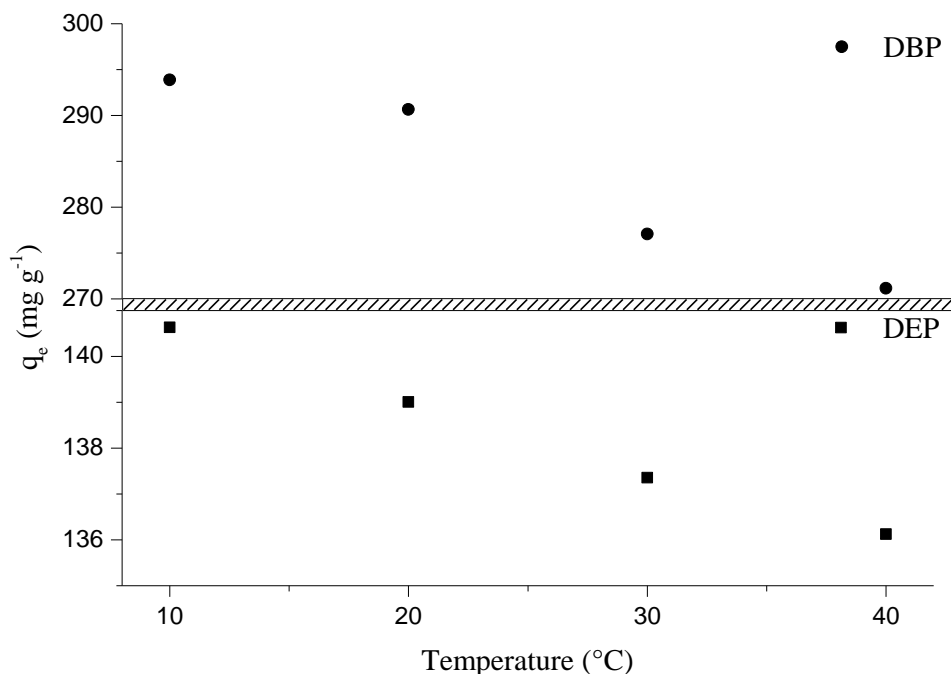


Fig. V.5 : Capacités d'adsorption du DEP et du DBP en fonction de la Température

Nous constatons de la Fig. V.5 une faible variation de la capacité d'adsorption des deux phtalates avec la hausse de la température. En effet, pour le DEP et le DBP elle diminue respectivement de 144 à 136 et de 296 à 280 mg g⁻¹ lorsque la température augmente de 10 à 40 °C. Ceci indique que le processus d'adsorption des deux systèmes considérés, est de nature exothermique et s'accompagne d'une libération de chaleur.

Les faibles capacités d'adsorption obtenues à des températures élevées résultent essentiellement de l'affaiblissement des forces d'interaction entre les sites actifs de l'adsorbant et les molécules de phtalates et aussi entre les molécules de phtalates adjacentes sur la phase adsorbée. En outre, les molécules adsorbées ont des énergies de vibration plus élevées et sont donc plus susceptibles de se désorber de la surface à une température plus élevée. Cette même tendance a été rapportée dans le cas de l'adsorption de phtalates sur des adsorbants d'origine diverses par Wu et al., (2015), Qureshi et al., (2014) et Tümay Özer et al., (2012).

V.2 Etude cinétique

L'établissement d'un modèle cinétique, nécessite l'évaluation de certains paramètres cinétiques étroitement liés au transfert de masse externe, à la diffusion de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant et à la réaction d'adsorption proprement dite. Des modèles cinétiques de réaction de surface et de diffusion ont été appliqués pour déterminer le mécanisme qui régit l'adsorption du DEP et du DBP par l'AJPAC. A cet effet, des cinétiques d'adsorption ont été

réalisées à différentes températures (20, 30 et 40 °C), et concentrations initiales en phtalate (50, 100, 150, 200 et 250 mg L⁻¹), à pH libre (3,9).

V.2.a Modélisation des réactions de surface

En général, la cinétique d'adsorption est régie principalement par le transfert de masse du polluant à l'interface solide-liquide. Dans ce contexte, des modèles de réaction de surface, de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre, ont été utilisés pour l'ajustement des données expérimentales du DEP et du DBP suivant une régression non linéaire. Par ailleurs, les constantes cinétiques pour les deux systèmes étudiés et les deux paramètres considérés, sont consignées dans les Tableaux V.1.a et V.1.b.

A titre d'exemple, pour les deux systèmes, la Fig. V.6 représentant l'ajustement des données expérimentales, avec une concentration initiale de polluant de 150 mg L⁻¹ et une température de 20 °C, aux deux modèles de réaction de surface considérés, montre un excellent ajustement des données expérimentales par les deux modèles. Cette adéquation des deux modèles est également observée pour les autres conditions opératoires.

Néanmoins, pour tous les paramètres étudiés, le modèle de pseudo-second ordre est le plus approprié. Cette observation est argumentée d'une part par des valeurs élevées du coefficient de corrélation ajusté ($R^2_{adj} > 0,996$) et d'autre part, par des faibles valeurs de l'erreur statistique (APE < 1,581 %). Par ailleurs, la concordance des valeurs des capacités d'adsorption à l'équilibre (q_e) calculées à partir de ce modèle avec celles déterminées expérimentalement confirme l'applicabilité de ce dernier. Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus, par Wang et Chen (2014) et Ferreira De Oliveira (2011) dans le cas de l'adsorption des phtalates sur charbon actif.

En outre, pour les deux systèmes, nous notons une diminution de la vitesse initiale (h) avec l'augmentation de la température (Tableau V.1.a), suggérant que le processus d'adsorption est favorisé aux basses températures. Ce résultat est en bon accord avec l'étude paramétrique. Il ressort également de ce tableau que la vitesse initiale du DBP est deux fois plus élevée que celle du DEP, due probablement à la différence de polarité entre ces deux molécules (Barakakati et al., 2010). En effet, la faible polarité du DBP implique une plus grande affinité pour l'AJPAC et par conséquent une vitesse d'adsorption plus importante durant les premières minutes du processus d'adsorption. De plus, nous notons une augmentation de la capacité d'adsorption (q_e), de la vitesse initiale (h) et une diminution de la constante cinétique avec la hausse de la concentration initiale (Tableau V.1.b), dans le domaine des concentrations étudiées.

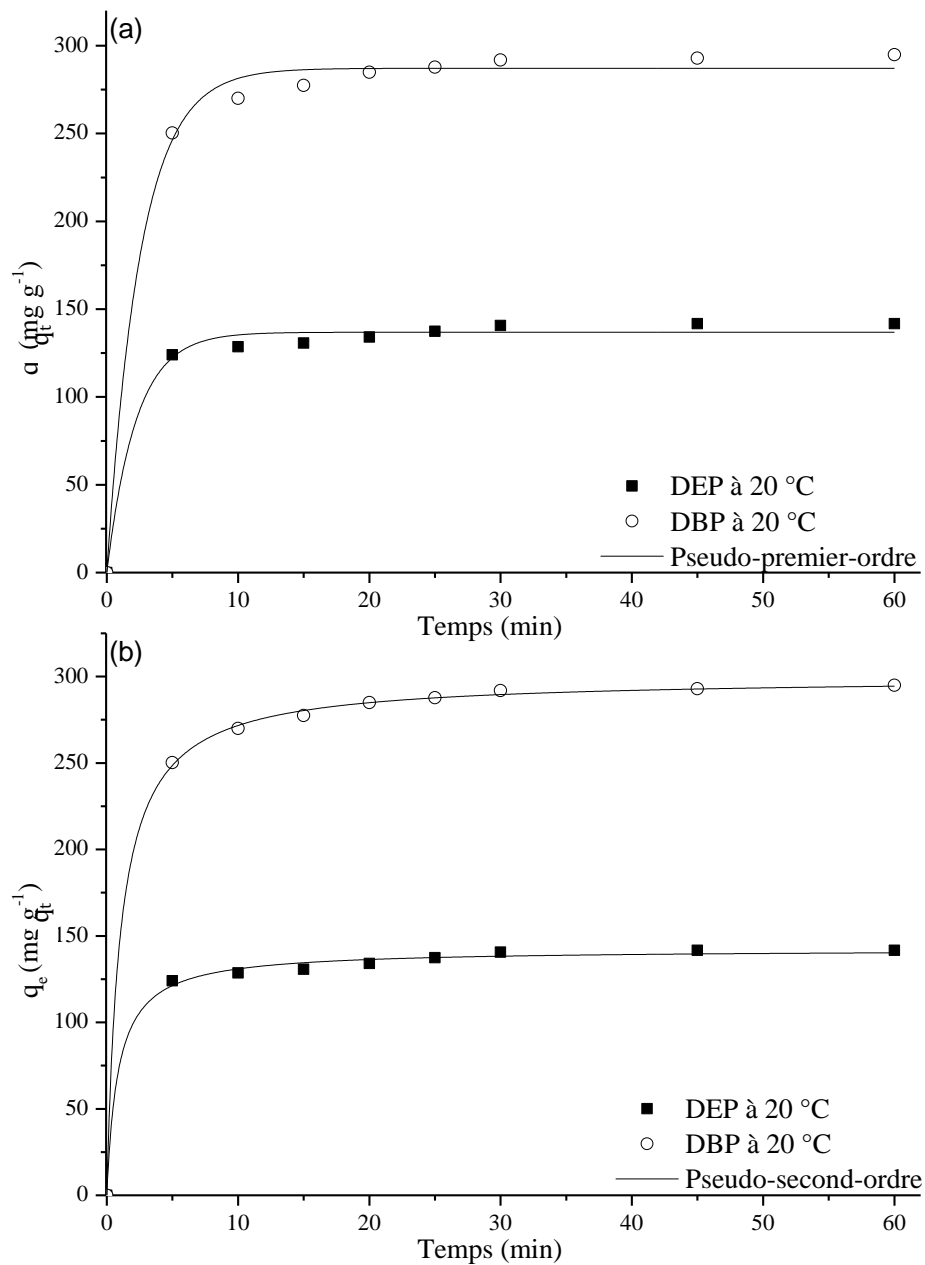


Fig. V.6 : Ajustement des données expérimentales par les modèles (a) de pseudo-premier ordre, (b) de pseudo-second ordre pour le DEP et le DBP à 150 mg L⁻¹ et 20 °C

Tableau V.1.a : Paramètres cinétiques du pseudo-premier et du pseudo-second ordre pour différentes températures

Paramètres Cinétiques	DEP			DBP		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	142	140	138	295	288	280
Pseudo-premier ordre						
$q_{e \text{ théo}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	136	135	133	287	275	268
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	0,456	0,458	0,406	0,392	0,450	0,452
R^2_{adj}	0,991	0,988	0,985	0,995	0,991	0,990
APE (%)	2,384	2,650	2,859	1,755	2,218	2,359
Pseudo-seconde ordre						
$q_{e \text{ théo}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	142	140	139	299	286	279
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,009	0,008	0,007	0,003	0,004	0,004
$h \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	171	164	131	295	341	329
R^2_{adj}	0,998	0,996	0,996	1,000	0,998	0,997
APE (%)	1,274	1,527	1,581	0,356	1,179	1,333

Tableau V.1.b : Paramètres cinétiques du pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre pour différentes concentrations initiales en polluant

Paramètres cinétiques	Concentration en DEP (mg L ⁻¹)					Concentration en DBP (mg L ⁻¹)				
	50	100	150	200	250	50	100	150	200	250
$q_{e \text{ exp}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	48	96	142	185	226	95	188	295	385	480
Pseudo-premier ordre										
$q_{e \text{ théo}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	47	94	136	181	221	90	182	287	370	461
$k_1 \text{ (min}^{-1}\text{)}$	1,394	0,531	0,456	0,432	0,373	0,275	0,296	0,392	0,426	0,441
R^2_{adj}	1,000	0,997	0,991	0,994	0,994	0,982	0,984	0,995	0,995	0,991
APE (%)	0,374	1,128	2,384	1,755	1,639	3,596	2,835	1,755	1,52	2,26
Pseudo-second ordre										
$q_{e \text{ théo}} \text{ (mg g}^{-1}\text{)}$	47	97	142	187	231	97	194	299	384	479
$k_2 \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	0,055	0,020	0,009	0,006	0,004	0,005	0,003	0,003	0,003	0,002
$h \text{ (g mg}^{-1} \text{ min}^{-1}\text{)}$	124	185	171	222	212	49	115	295	452	550
R^2_{adj}	1,000	0,999	0,998	0,999	0,999	0,998	0,996	1,000	0,998	0,998
APE (%)	0,384	0,508	1,274	0,554	0,605	1,293	1,414	0,356	0,896	1,08

V.2.b Modélisation des mécanismes physiques

Généralement, le mécanisme physique comporte quatre étapes de diffusion, dans le film liquide, superficielle, intraparticulaire et poreuse. Chacune de ces étapes peut être celle qui limite le processus d'adsorption (Chapitre II). Néanmoins la dernière est rarement l'étape limitante, en raison de son extrême rapidité. L'ajustement des données expérimentales dans les conditions opératoires optimales à différentes températures et concentrations initiales, aux modèles cinétiques (diffusion du film liquide, diffusion intraparticulaire et Bangham), nous a permis de déterminer les principaux paramètres caractérisant chaque modèle (Tableaux V.2.a et V.2.b). L'ajustement des données expérimentales à 150 mg L^{-1} et 20 °C aux trois modèles choisis suivant une régression linéaire, est représenté par la Fig. V.7.

L'examen des tableaux V.2 a et V.2 b, révèle que globalement les valeurs des coefficients R^2_{adj} , sont du même ordre de grandeur, ceci rend alors le choix du modèle adéquat difficile. En général, la limitation au calcul du coefficient de régression dans la modélisation est insuffisante pour déterminer les paramètres du modèle et le valider. Dans ce sens, pour le choix du modèle le plus approprié, une autre méthode d'analyse statistique, en l'occurrence le pourcentage d'erreur moyenne (APE %) a été utilisée. Ainsi, il s'avère que le modèle de diffusion intraparticulaire est le plus représentatif des cinétiques d'adsorption des deux phtalates en raison des faibles valeurs du pourcentage d'erreur moyenne (APE < 1,5 %).

Tableau V.2.a : Paramètres cinétiques des modèles de diffusion à différentes températures

Modèle cinétique	Paramètres cinétiques	DEP			DBP		
		20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
Diffusion du film liquide	$k_{fd} (\text{min}^{-1})$	0,073	0,069	0,099	0,078	0,053	0,072
	C_{fd}	-1,608	-1,638	-1,244	-1,683	-1,801	1,514
	R^2_{adj}	0,983	0,971	0,973	0,974	0,970	0,938
	APE (%)	3,332	4,435	5,965	3,333	2,180	5,400
Diffusion intraparticulaire	$k_i (\text{mg g}^{-1} \text{min}^{-0,5})$	4,673	4,865	6,043	12,134	9,138	8,554
	C	113	111	104	228	230	225
	R^2_{adj}	0,990	0,967	0,951	0,928	0,992	0,941
	APE (%)	0,273	0,536	0,933	1,114	0,286	0,670
Bangham	α_B	0,219	0,211	0,223	0,336	0,237	0,206
	$k_B (\text{mL g}^{-1} \text{L})$	119	116	105	106	118	116
	R^2_{adj}	0,965	0,945	0,912	0,989	0,977	0,963
	APE (%)	2,936	6,920	7,765	7,522	14,330	11,300

Tableau V.2.b : Paramètres cinétiques des modèles de diffusion à différentes concentrations initiales en polluant

Paramètres cinétiques	Concentration en DEP (mg L ⁻¹)					Concentration en DBP (mg L ⁻¹)				
	50	100	150	200	250	50	100	150	200	250
Diffusion du film liquide										
k_{fd} (min ⁻¹)	0,026	0,058	0,073	0,090	0,127	0,081	0,116	0,078	0,042	0,055
C_{fd}	-3,751	-2,341	-1,607	-1,713	-1,105	-0,945	-0,886	-1,683	-2,078	-1,845
R^2_{adj}	0,743	0,933	0,983	0,933	0,959	0,989	0,987	0,974	0,756	0,899
APE (%)	6,474	4,776	3,333	4,814	3,371	2,748	3,075	3,333	7,683	4,977
Diffusion intraparticulaire										
k_i (mg g ⁻¹ min ^{-0,5})	0,057	2,124	4,671	6,722	10,113	6,249	12,119	12,134	12,404	16,950
C	47	84	113	148	172	59	123	228	309	378
R^2_{adj}	0,493	0,883	0,990	0,959	0,865	0,959	0,891	0,928	0,766	0,987
APE (%)	9,381	0,710	0,273	0,622	1,479	1,111	1,603	1,114	2,053	0,320
Bangham										
α_B	0,039	0,181	0,219	0,192	0,202	0,370	0,320	0,336	0,230	0,244
k_B (mL g ⁻¹ L)	258	160	119	125	110	68	83	106	123	117
R^2_{adj}	0,592	0,959	0,964	0,941	0,884	0,987	0,897	0,989	0,937	0,963
APE (%)	10,479	4,470	2,936	7,013	8,732	9,930	52,975	7,522	20,637	11,477

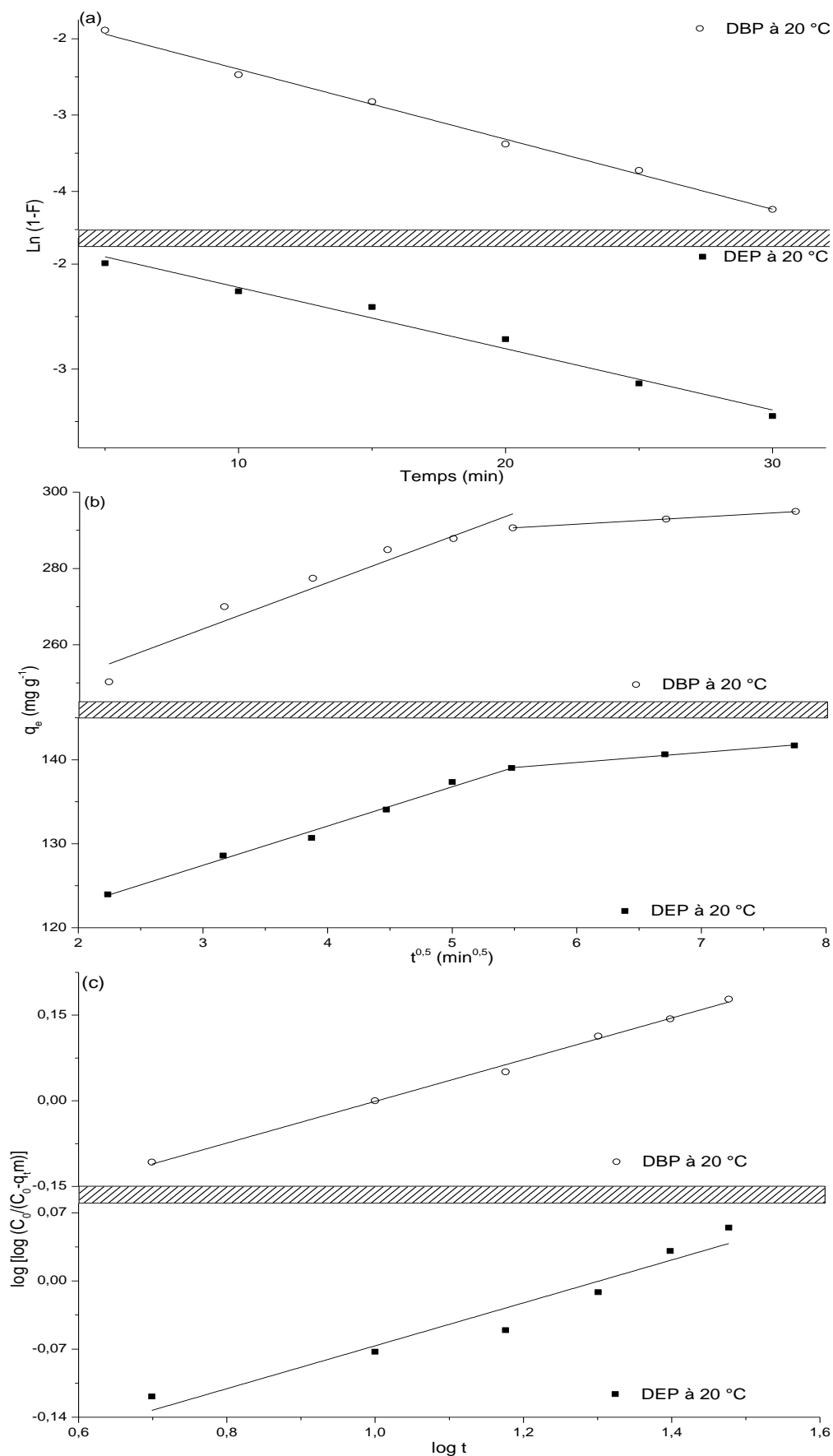


Fig. V.7 : Ajustement des données expérimentales à 20 °C aux trois modèles : (a) diffusion du film liquide, (b) diffusion intraparticulaire, (c) diffusion poreuse

La modélisation de la diffusion intraparticulaire, illustrée par la Fig. V.7.b, présente deux portions linéaires. La première, est attribuée à la diffusion intraparticulaire, quant à la deuxième portion dont la pente est plus faible, elle correspond à la phase lente de l'adsorption des phtalates et aux prémisses d'un équilibre d'adsorption. L'apparition des deux sections est en accord avec les conclusions auxquelles nous avons abouti lors de l'étude paramétrique.

Cependant pour les deux systèmes et les paramètres étudiés, l'évolution de q_t en fonction de $t^{1/2}$ et de $\ln(1 - F_t)$ en fonction du temps montrent que, les courbes ne passent pas par l'origine, suggérant que la diffusion intraparticulaire et de film coexistent (Rafiei et al., 2016 ; Chowdhury et al., 2011). Afin de déterminer l'étape limitante du processus d'adsorption, le modèle cinétique de Boyd a été appliqué aux résultats expérimentaux (Cheng et al., 2015 ; Ghaedi et al., 2015).

L'équation de Boyd (V.1) permet la représentation de $B.t$ en fonction du temps t , pour une valeur de F_t supérieure à 0,85 (Ghaedi et al., 2015 ; Kumar et Gaur, 2011). Cette évolution temporelle de $B.t$ est une droite. Si cette dernière passe par l'origine, alors la diffusion intraparticulaire est l'étape qui limite le processus d'adsorption (Ghaedi et al., 2015 ; Kumar et Gaur, 2011 ; Das et al., 2010). Dans le cas contraire, la diffusion du film liquide est l'étape contrôlant l'adsorption des deux phtalates (Ghaedi et al., 2015 ; Kumar et Gaur, 2011 ; Das et al., 2010).

$$B t = -0,4977 - \ln(1 - F_t) \quad \text{Eq. V. 1}$$

Nous constatons que pour les deux systèmes et pour les paramètres étudiés, les courbes représentant l'évolution de $B.t$ en fonction du temps (Fig. V.8.a, V.8.b, V.8.c et V.8.d), linéaires, ne passent pas par l'origine. Cette constatation confirme que la cinétique est gouvernée par la diffusion dans le film liquide entourant les particules de charbon actif, qui constitue une barrière au potentiel de diffusion des deux molécules de phtalates à l'intérieur des pores.

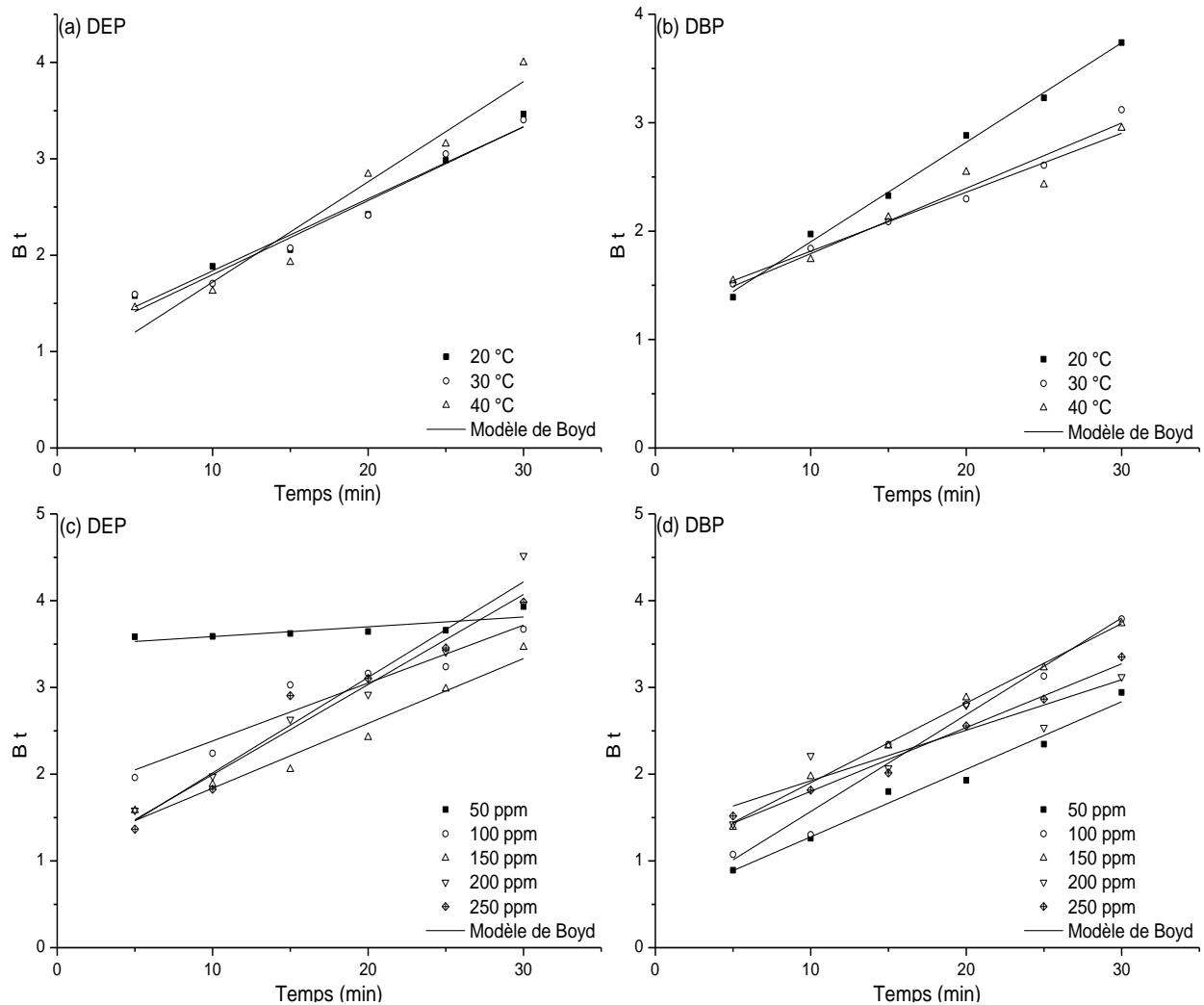


Fig. V.8 : Evolution temporelle de $B.t$ pour les deux systèmes à différentes températures et concentrations initiales en polluant

V.3 Etude de l'équilibre d'adsorption

L'équilibre thermodynamique est représenté par une isotherme, reliant la quantité de soluté adsorbé et sa concentration en solution à l'équilibre à une température et une pression constantes. Cette approche permet de décrire le comportement adsorbé/adsorbant et la distribution de chacun d'entre eux dans les phases liquide et solide (Armagan et Toprak, 2013).

V.3.a Type d'isotherme

Afin de définir le type d'isotherme, nous avons réalisé des essais d'adsorption des deux phtalates en mode discontinu à différentes températures (20, 30, 40 °C), avec des concentrations initiales variant de 50 à 500 mg L⁻¹. Les autres paramètres ont été fixés à leur valeur optimale. Les isothermes du DEP et du DBP établies à 20 °C pour différentes concentrations (Fig. V.9) font apparaître une saturation des sites d'adsorption qui se fait progressivement jusqu'à atteindre

un palier de saturation, suggérant une isotherme de type L selon la classification de Giles et al., (1960). Ce type d'isotherme est généralement caractéristique d'un charbon ayant une structure microporeuse. Ce résultat est en bon accord avec ceux de la caractérisation de la texture poreuse réalisée précédemment.

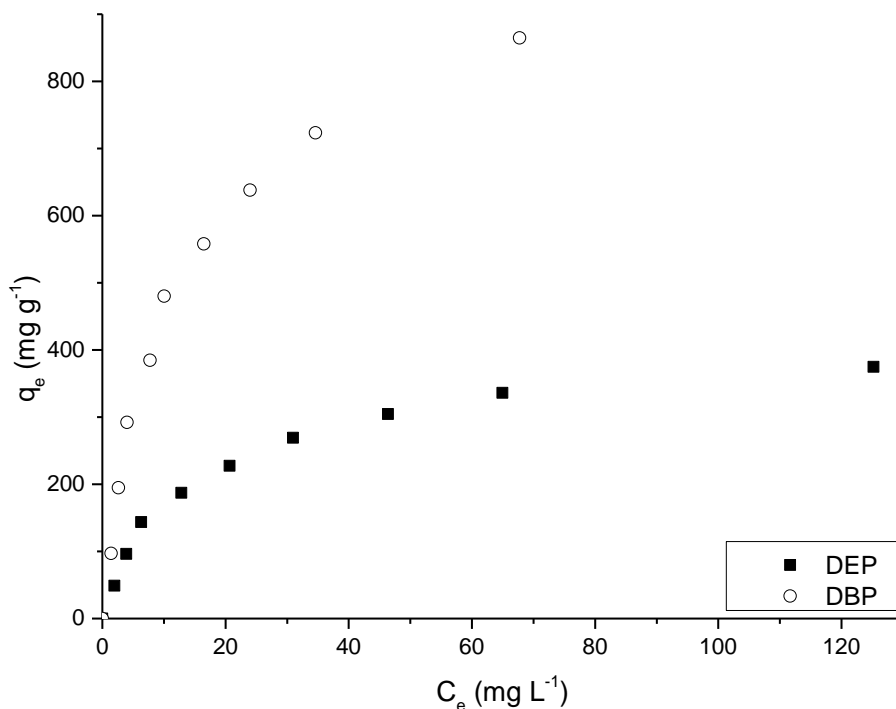


Fig. V.9 : Isothermes d'adsorption à 20 °C pour le DEP et le DBP

V.3.b Modélisation des isothermes d'adsorption

Une modélisation du processus d'adsorption par ajustement des données expérimentales aux modèles à deux paramètres (de Langmuir, de Freundlich, de Temkin et de Dubinin-Radushkevich) et à trois paramètres (de Redlich-Peterson et de Fritz-Schlunder) a été effectuée dans le but de déterminer les paramètres d'équilibre. Le choix du modèle, qui s'ajuste le mieux aux données expérimentales, a été vérifié d'une part, par le coefficient de corrélation ajusté (R^2_{adj}) et d'autre part, par le pourcentage d'erreur moyenne (APE %).

➤ Modèles à deux paramètres

L'ajustement des données expérimentales du DEP et du DBP aux modèles à deux paramètres sous leur forme non linéaire (Fig. V.10), nous a permis d'évaluer les paramètres caractérisant chaque modèle (Tableau V.3). L'examen de ce tableau montre que les valeurs des coefficients R^2_{adj} pour tous les modèles considérés sont élevées (> à 0,968), ce qui indique que ces derniers représentent de manière satisfaisante les données expérimentales. Cependant, les

faibles valeurs de l'APE (%), montrent que le modèle de Langmuir est le plus approprié pour l'adsorption du DEP, alors que le modèle de Temkin est le plus adéquat pour corréler les données expérimentales du DBP.

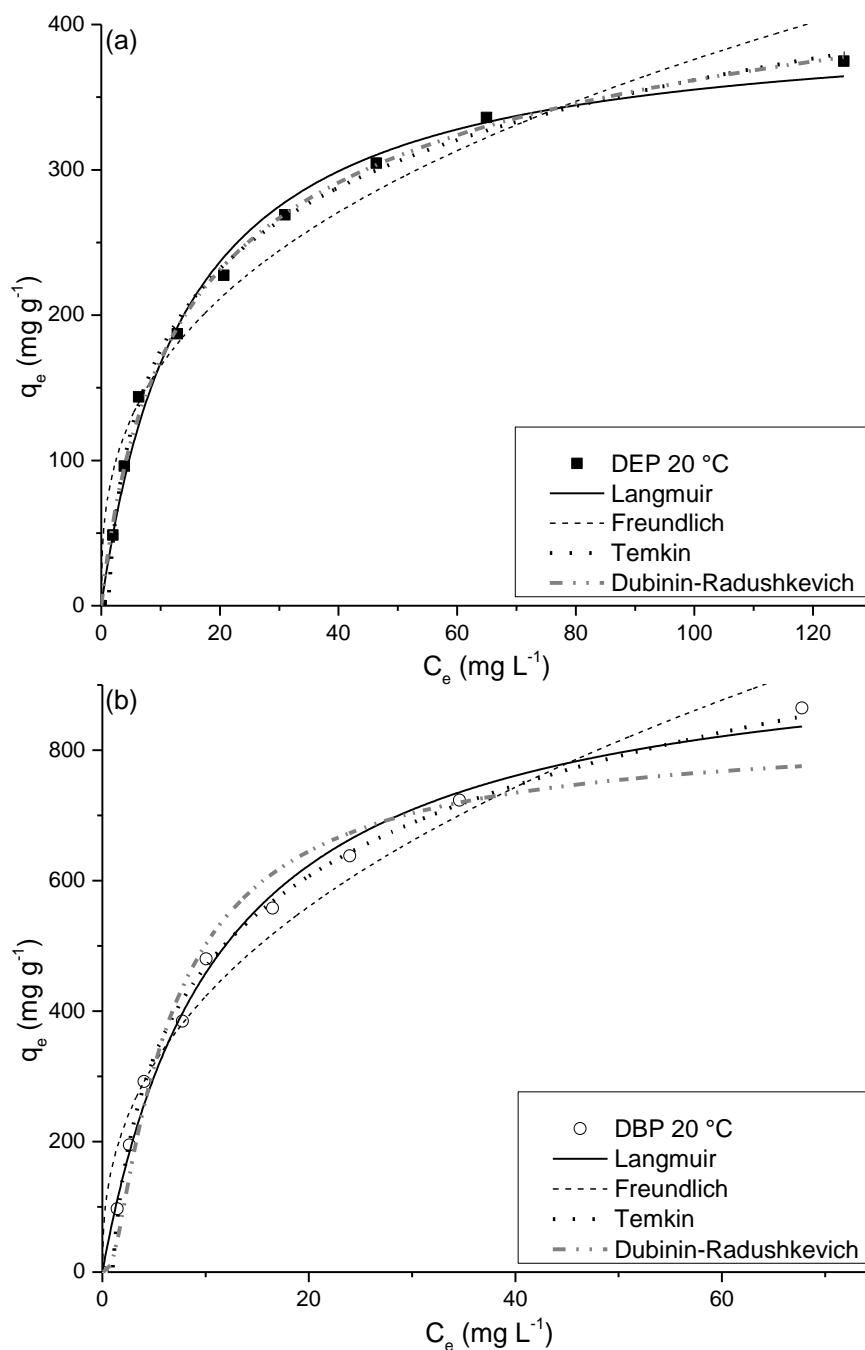


Fig. V.10: Modélisation des isothermes d'adsorption du DEP et du DBP à 20 °C

En outre, il ressort de ce tableau que les valeurs des capacités maximales d'adsorption du DEP et du DBP sont élevées, révélant les performances de l'AJPAC vis-à-vis des phtalates. Nous constatons également une baisse des valeurs de la constante de Langmuir k_L avec la hausse de la température pour les deux systèmes étudiés. Ceci peut être expliqué par la diminution de

l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant, indiquant que l'influence de la température sur l'adsorption est liée à l'état de surface de l'adsorbant.

Tableau V.3 : Constantes des modèles à deux paramètres par régression non linéaire pour les deux systèmes

Paramètres des isothermes	DEP			DBP		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	377	375	370	865	859	853
Langmuir						
$q_{\text{max}} (\text{mg g}^{-1})$	438	452	457	977	1080	1305
$k_L (\text{L mg}^{-1})$	0,050	0,041	0,035	0,088	0,050	0,027
R^2_{adj}	0,994	0,993	0,995	0,991	0,994	0,995
APE (%)	3,282	3,721	2,058	4,607	3,138	2,396
R_L	0,118	0,141	0,161	0,070	0,117	0,196
Freundlich						
$n (\text{mg g}^{-1})$	2,953	2,765	2,640	2,818	2,335	1,936
$k_F (\text{L mg}^{-1})$	78	70	62	200	143	98
R^2_{adj}	0,978	0,975	0,974	0,989	0,994	0,976
APE (%)	5,738	6,519	6,279	5,404	3,551	6,780
Temkin						
$\beta_T (\text{J mol}^{-1})$	93	99	103	206	239	305
$\alpha_T (\text{L g}^{-1})$	1,708	1,497	1,373	2,575	1,627	1,264
R^2_{adj}	0,993	0,990	0,992	0,997	0,995	0,993
APE (%)	2,256	3,193	2,189	2,744	3,714	3,981
Dubinin-Radushkevitch						
$q_{\text{DR}} (\text{mg g}^{-1})$	392	400	403	871	909	1037
$\beta_{\text{DR}} (\text{mol}^2 \text{J}^{-2})$	9,20E-07	1,04E-06	1,14E-06	5,23E-07	7,52E-07	1,18E-06
R^2_{adj}	0,975	0,976	0,985	0,968	0,968	0,988
APE (%)	7,424	7,263	4,913	7,875	8,185	5,804
$E (\text{kJ mol}^{-1})$	0,737	0,695	0,663	0,978	0,815	0,651

En outre, dans le domaine des concentrations explorées et à différentes températures les valeurs du facteur de séparation adimensionnelle (R_L) (Eq. II.12) (Sohn et Kim, 2005), inférieures à l'unité et celles de la constante de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorbat vis-à-vis de l'adsorbant (n) supérieures à l'unité indiquent que l'adsorption est favorable.

Par ailleurs, l'énergie moyenne (E), définie comme étant le changement d'énergie libre lors du transfert d'une mole de soluté en solution de l'infini à la surface solide, a été évaluée à partir du modèle Dubinin-Radushkevich afin de déterminer le type d'adsorption. En effet, pour des valeurs de E inférieures à 8 kJ mol^{-1} , l'adsorption est physique, alors que pour des valeurs supérieures à 8 kJ mol^{-1} , l'adsorption est chimique. Pour les deux systèmes considérés, les valeurs de E obtenues (Tableau V.3) inférieures à 8 kJ mol^{-1} , suggèrent que le processus d'adsorption est physique avec des interactions électrostatiques de faible énergie.

➤ Modèles à trois paramètres

Les courbes représentant les formes non linéaires des modèles à trois paramètres (Redlich-Peterson, Fritz-Schlunder) pour chaque système, illustrées par la Fig. V.11, conduisent à la détermination des constantes relatives à chaque modèle (Tableau V.4). L'examen de cette figure montre que les modèles à trois paramètres ont donné un meilleur ajustement à l'isotherme d'adsorption des deux phtalates, comparé aux modèles à deux paramètres. En effet, pour le DEP, les isothermes théoriques obtenues par les deux modèles et expérimentales, se superposent, ce qui est confirmé par les valeurs élevées des coefficients R^2_{adj} et des faibles valeurs du pourcentage de l'erreur moyenne (APE). Pour le DBP, cette superposition des deux isothermes n'est observée que pour le modèle de Redlich-Peterson.

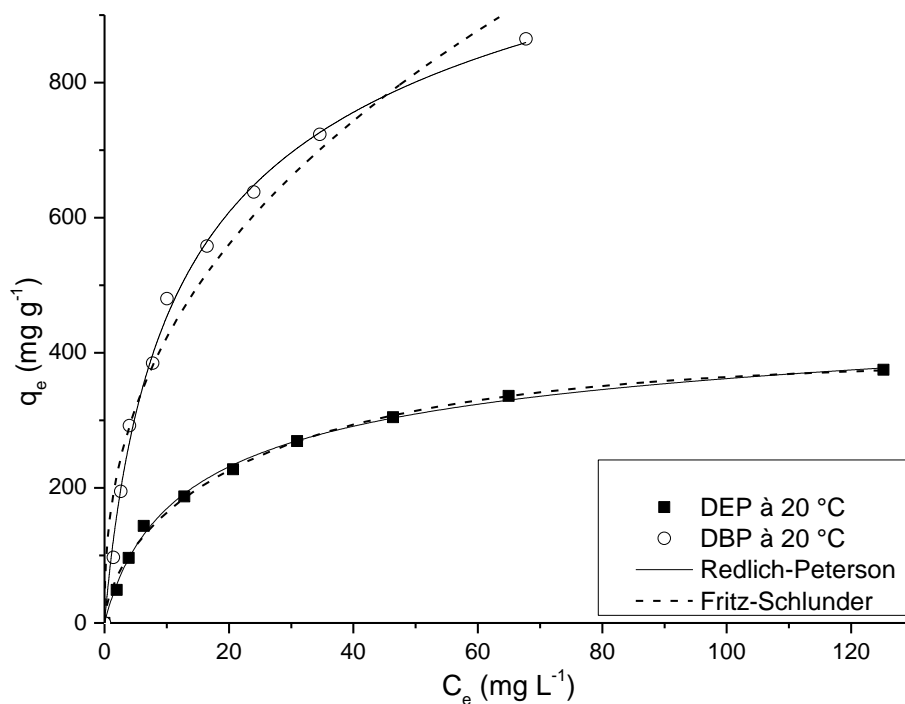


Fig. V.11: Modélisation des isothermes d'adsorption du DEP et du DBP à 20 °C

Ainsi, il ressort des résultats obtenus (Tableau V.4) que le modèle de Redlich-Peterson est le plus approprié pour corréler les données expérimentales du DEP et du DBP. De plus l'exposant g' de ce modèle proche de l'unité, indique que ce dernier se réduit au modèle de Langmuir.

A l'égard des résultats obtenus, il s'avère que le phénomène d'adsorption étudié se produit essentiellement en monocouche sur des sites actifs ayant des affinités quasi- similaires vis-à-vis des deux phtalates, avec des interactions adsorbat-adsorbat négligeables

Tableau V.4 : Constantes des modèles à trois paramètres par régression non linéaire pour les deux systèmes

Paramètres des isothermes	DEP			DBP		
	20 °C	30 °C	40 °C	20 °C	30 °C	40 °C
$q_{e \text{ exp}} (\text{mg g}^{-1})$	377	375	370	865	859	853
Redlich-Peterson						
$k_{\text{RP}} (\text{L mg}^{-1})$	26	20	16	141	88	31
$P_e (\text{L mg}^{-1})$	0,086	0,052	0,032	0,314	0,227	0,012
$g' (\text{g})$	0,925	0,966	1,000	0,822	0,777	1,153
R^2_{adj}	0,994	0,992	0,995	0,997	0,998	0,999
APE (%)	2,783	3,560	2,077	1,970	1,737	1,635
Fritz-Schlunder						
$q_{\text{FS}} (\text{mg g}^{-1})$	302	380	482	200	449	388
$k_{\text{FS}} (\text{L mg}^{-1})$	8,60E-02	5,17E-02	3,23E-02	1,14E+04	3,14E-01	2,27E-01
m_{FS}	0,925	0,966	1,011	0,623	0,822	0,777
R^2_{adj}	0,994	0,992	0,994	0,992	0,997	0,998
APE (%)	2,783	3,557	2,135	7,719	13,557	14,159

V.4 Etude thermodynamique

Dans cette partie, nous nous sommes intéressés à l'évaluation des grandeurs thermodynamiques, telles que l'énergie libre de Gibbs (ΔG°), l'enthalpie (ΔH°), l'entropie (ΔS°), l'énergie d'activation et la chaleur isostérique.

➤ Energie libre, enthalpie et entropie.

Ces grandeurs, évaluées à partir des équations de Van't Hoff et d'Eyring (Eq. II.20 et II.21), sont des paramètres indispensables à la détermination de la spontanéité, de la faisabilité et de la nature du phénomène d'adsorption. Pour les deux systèmes, ces grandeurs déduites à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine des droites représentant le logarithme de la constante d'adsorption k_{ad} , assimilé à k_L à raison du bon ajustement de ce dernier aux données expérimentales, en fonction de $1/T$ (Fig. V.12), sont consignées dans le Tableau V.5.

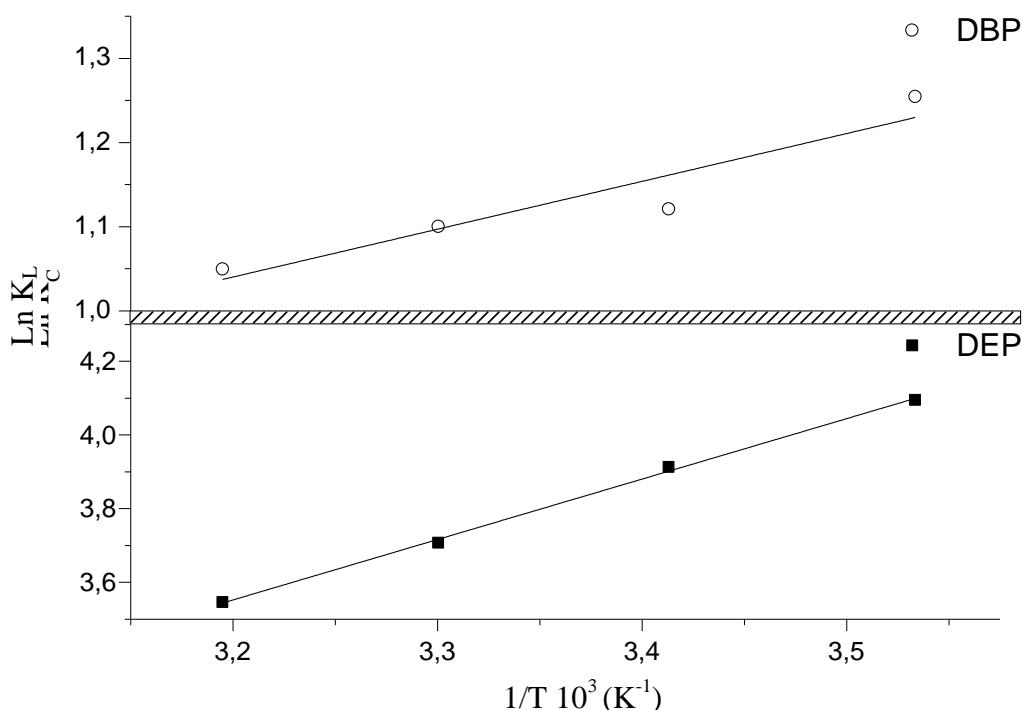


Fig. V.12: Evolution du logarithme de la constante de Langmuir en fonction de l'inverse de la température T

Les valeurs négatives de ΔG° , montrent que l'adsorption du DEP et du DBP par l'AJPAC est spontanée (Chouchane, 2009). De plus, l'augmentation de ΔG° avec la hausse de la température, révèle une adsorption favorable à basse température. Par ailleurs, les valeurs négatives de ΔH° confirment la nature exothermique du processus d'adsorption, et celle de ΔS° indiquent une diminution du désordre à l'interface solide-liquide, par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées.

➤ Energie d'activation

Les valeurs de l'énergie d'activation d'Arrhenius (Eq. II. 22), déterminées à partir des courbes représentant le logarithme de la constante de vitesse du pseudo-second ordre (k_2) en fonction de l'inverse de la température T, sont de l'ordre de 8,08 et de 8,89 kJ mol⁻¹ pour le DEP et le DBP, respectivement (Tableau V.5). Ces résultats révèlent que le processus d'adsorption est physique avec une barrière de faible potentiel (El-Bindary et al., 2014 ; Nouri et al., 2007), ce qui est en accord avec l'énergie du modèle de Dubinin-Radushkevich déterminée précédemment. Des résultats similaires ont été obtenus par Tümay Özer et al., (2012), dans le cas de l'adsorption du diéthyle phtalate par un biocomposite.

Tableau V.5 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du DEP et du DBP

Température (K)	ΔG° (kJ mol ⁻¹)	ΔH° (kJ mol ⁻¹)	ΔS° (J mol ⁻¹ K ⁻¹)	E_a (kJ mol ⁻¹)	Recouvrement (mg g ⁻¹)	ΔH_x (kJ mol ⁻¹)	R^2
DEP							
283 K	-9,64				135	-11,93	0,999
293 K	-9,53				145	-11,79	1,000
303 K	-9,34	-13,64	-14,10	8,08	155	-11,68	0,999
313 K	-9,23				165	-11,58	0,999
DBP							
283 K	-11,06				135	-23,65	0,999
293 K	-10,36				145	-23,51	0,999
303 K	-9,66	-30,88	-70,02	8,95	155	-23,45	0,999
313 K	-8,96				165	-23,44	0,999

➤ Chaleur isostérique

La chaleur d'adsorption isostérique (ΔH_x), l'un des paramètres fondamentaux pour la caractérisation d'un processus d'adsorption, est une variable de conception critique dans l'estimation de la performance d'un procédé de séparation par adsorption. En outre, cette grandeur donne des indications sur l'hétérogénéité énergétique de la surface de l'adsorbant (Chowdhury et al., 2011 ; Chowdhury et Saha, 2011). Elle est évaluée à partir des courbes représentant le logarithme de C_e en fonction de l'inverse de la température où les valeurs des concentrations à l'équilibre (C_e) sont déterminées à recouvrement de surface constant (q_e) à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures (Srivastava et al., 2007, Giraudet et al., 2006).

Les valeurs de la chaleur isostérique d'adsorption, déterminées à partir des courbes représentant logarithme de C_e en fonction de l'inverse de la température T pour différents recouvrement de surface (Fig. V.13.a), sont regroupées dans le Tableau V.5. Les valeurs élevées des coefficients de régression ($R^2 > 0,999$) montrent que l'équation de Clausius-Clapeyron représente de manière satisfaisante les données expérimentales. Par ailleurs, celles de ΔH_x obtenues respectivement pour le DEP et le DBP, comprises entre -11,58 et -11,93 kJ mol⁻¹, et entre -23,44 et -23,65 kJ mol⁻¹, inférieures à 40 kJ mol⁻¹, suggèrent que le processus d'adsorption est physique (Charriere, 2009). Nous constatons également une faible augmentation, indiquant une hétérogénéité de surface de l'AJPAC.

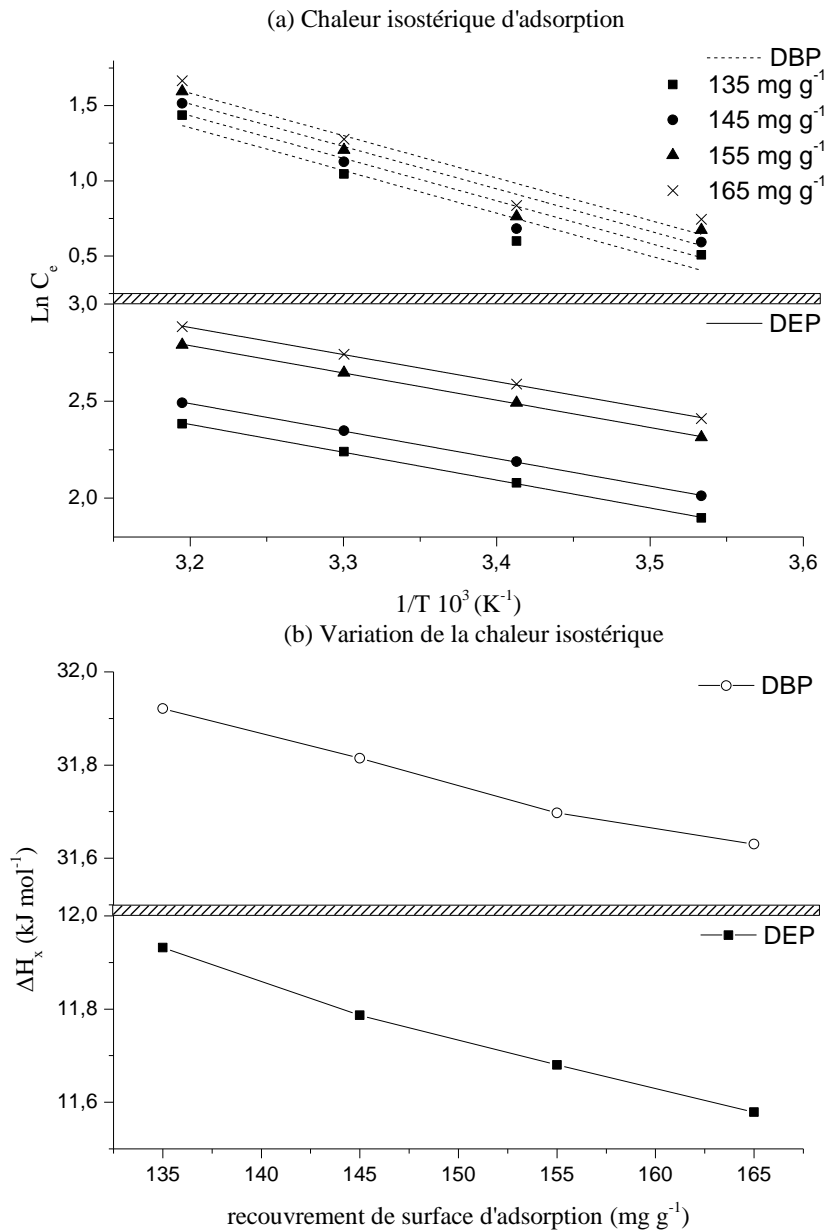


Fig. V.13 : (a) Evolution du logarithme de C_e en fonction de l'inverse de la température, (b) de la variation de la chaleur isostérique en fonction du recouvrement de surface

La variation de ΔH_x avec le taux de recouvrement de surface (Fig. V.13 b) peut être due à l'interaction adsorbant-adsorbant (DEP/DEP ou DBP/DBP) suivie par l'interaction adsorbant-adsorbant (AJPAC/DEP ou AJPAC/DBP). En effet, pour un faible taux de recouvrement de surface l'interaction adsorbant-adsorbant est forte ce qui se traduit par une faible valeur de ΔH_x . Avec l'augmentation de q_e , l'interaction adsorbant-adsorbant diminue en raison de l'existence de sites très actifs à la surface de l'adsorbant. L'adsorption a lieu sur les sites les plus actifs disponibles, conduisant à une énergie d'interaction plus élevée. Les sites actifs sont recouverts de molécules adsorbées formant une couche mono-moléculaire. Ainsi, avec la hausse de q_e , c'est l'interaction adsorbant-adsorbant qui se produit. Cette variation de ΔH_x avec q_e peut être

également attribuée aux interactions latérales entre les molécules de phtalates adsorbées (Chowdhury et al., 2011).

V.5 Etude comparative

Cette partie est consacrée à une étude comparative relative à l'élimination du DEP et du DBP par adsorption. Cette démarche vise, d'une part, à mieux comprendre le comportement de chacune des deux molécules étudiées dans les mêmes conditions opératoires lors de l'adsorption sur l'AJPAC, et d'autre part, à comparer les performances de ce dernier dans l'élimination du DEP et du DBP à celles d'autres systèmes adsorbat/adsorbant.

➤ Comparaison de l'élimination des deux phtalates

Il ressort de l'étude paramétrique, que le temps d'équilibre est le même pour les deux phtalates et que l'effet du pH sur l'adsorption du DEP et du DBP est insignifiant. Toutefois pour des concentrations égales en adsorbat et en adsorbant, le DBP est mieux adsorbé que le DEP. En effet, pour atteindre le même pourcentage d'élimination il faut utiliser une dose d'AJPAC deux fois plus élevée dans le cas du DEP. Un phénomène similaire est observé avec l'effet de la concentration initiale en adsorbat et la température sur la capacité d'adsorption.

Le comportement des deux molécules DEP et DBP peut être expliqué par la différence de solubilité et donc du caractère hydrophobe en solution aqueuse de ces dernières. En effet, le charbon actif est une entité considérée comme hydrophobe, le mécanisme réactionnel dans ce cas est régi par des interactions hydrophobiques (Zhang et al., 2008 ; Ayranci et Bayram, 2005), qui se produisent entre les sites actifs du charbon et les groupements aliphatiques apolaires du phtalate (R et R'), formant entre eux des liaisons de faible énergie de type électrostatique, dipôle-dipôle, quadripôle et hydrogène (Xu et al., 2008 ; Ayranci et Bayram, 2005). Le nombre de ces liaisons varie en fonction de la nature de la chaîne radicalaire et de sa longueur. Plus celle-ci est longue, cas du DBP, plus le caractère hydrophobe augmente et plus la solubilité dans l'eau diminue, conduisant à une augmentation des interactions adsorbat/adsorbant (Bouhamidi et al., 2016.; Zhang et al., 2008) et par conséquent à une capacité d'adsorption de l'AJPAC plus importante en présence du DBP (R et R' = C₄H₉), qu'en présence du DEP (R et R' = C₂H₅). Il conviendrait, toutefois, de vérifier si cette tendance peut être extrapolée à d'autres molécules de phtalates à caractère hydrophobe différent, possédant une chaîne aliphatique comme substituant.

Dans cette optique, l'effet de la solubilité sur l'adsorption a été examiné avec une troisième molécule de phtalate, à savoir le diméthyle phtalate (DMP), plus soluble ($S = 4\,200\text{ mg L}^{-1}$) (Dargnat, 2008) que le DEP ($S = 1\,100\text{ mg L}^{-1}$) et le DBP ($S = 11\text{ mg L}^{-1}$). Les résultats des essais d'adsorption des trois phtalates réalisés dans les mêmes conditions opératoires (temps de contact de 30 min, concentration initiale de 150 mg L^{-1} , masse d'AJPAC de 0,100 g, température de $20 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ et pH libre) montrent une augmentation de la capacité d'adsorption et du pourcentage d'élimination avec la hausse de la solubilité (Fig. V.14). En effet, la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination sont respectivement de 128, 144 et 148 mg g^{-1} et de 85, 96 et 98 % pour le DMP, le DEP et le DBP, respectivement. Ceci peut-être attribué à la diminution des interactions hydrophobiques AJPAC/phtalates.

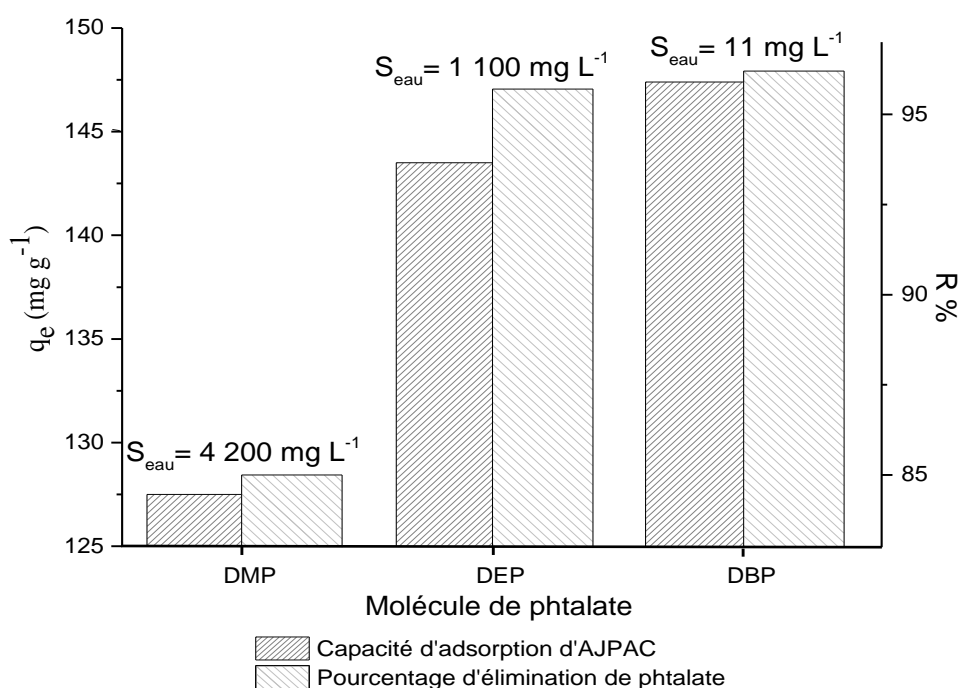


Fig. V.14: Capacités d'adsorption en fonction de la solubilité des molécules

➤ Comparaison des performances de l'AJPAC avec d'autres adsorbants

A titre d'illustration et de comparaison avec nos résultats expérimentaux, nous présentons les valeurs de la quantité adsorbée à l'équilibre, le temps d'équilibre et les conditions opératoires (Tableau V.6.a), ainsi que les capacités maximales d'adsorption avec une variété d'adsorbants (Tableau V.6.b). Il ressort de ces tableaux que l'AJPAC présente des performances similaires vis-à-vis du DEP comparativement à celles d'autres adsorbants. Cependant, le pH libre (non ajusté) et le temps d'équilibre obtenu lors de cette étude plus court, montrent l'efficacité de L'AJPAC.

Tableau V.6.a : Comparaisons des conditions opératoires et des performances de l'AJPAC aux résultats de la littérature

Adsorbant	Conditions opératoires			$q_{e \text{ exp}}$ (mg g^{-1})	Référence
	T (°C)	pH	t (min)		
DEP					
Charbon actif AJPAC	20	Non-ajusté	30	142,5	Cette étude
Charbon actif commercial	25	Non-ajusté	1440	184,2	(Khan et al., 2015)
Zéolithe ZIF-8				44,7	
UiO-66				23,7	
NH ₂ -Uio 66				15,8	
ACS-2 résine	25	4,1	1440	515,7	(Shi et al., 2014)
NDA-99 (résine)	25	7	1440	314	(Xu et al., 2008)
NDA-150 (résine)			1440	330	
AC-750 (CAC en grains)			2160	215	
DBP					
AJPAC	20	Non-ajusté	30	291,9	Notre étude
Charbon actif GLAC	25	13	120	48,73	(Wang et Chen, 2014)
Charbon actif PLAC	25	13	120	48,68	(Wang., 2014)
CoalyCarbon 1.0 (CAC en grains)	35	5	720	3,86	(Tsang et al., 2008)
CoalyCarbon 1.5 (CAC en grains)				3,93	
Nutshell (CAC en grains)				4,17	
Coconutshell (granular CAC)				4,06	

En outre, l'étude comparative de la capacité maximale d'adsorption des phtalates avec divers adsorbants, montre, que cette dernière varie en fonction des conditions opératoires, notamment le temps de contact et la nature de l'adsorbant, qui ont un effet important sur son évaluation. Ainsi, nous notons, que la capacité maximale d'adsorption du DEP par l'AJPAC est comparable à celle de nombreux matériaux adsorbants, alors que celle du DBP est nettement supérieure.

Cette différence de capacité maximale est due aux propriétés de chaque matériau adsorbant, tels que la structure, les groupes fonctionnels et la surface spécifique. La disponibilité du précurseur et l'efficacité de l'AJPAC, montrent que ce dernier est un adsorbant prometteur pour le traitement des eaux contaminées par les phtalates.

Tableau V.6.b: Comparaison de la capacité maximale d'adsorption du DEP et du DBP sur divers adsorbants

Adsorbant	q_{\max}	Temps d'équilibre	Référence
	E (mg g ⁻¹)	(min)	
DEP			
AJPAC	438	30	Cette étude
Zéolite ZiF-8	654	1440	(Khan et al., 2015)
Charbon actif	249		
Charbon	300	300	(Shi et al., 2014)
Charbon commercial S	858	12000	(Medellin-Castillo et al., 2013)
Charbon commercial W	487		
DBP			
AJPAC	977	30	Cette étude
Charbon actif Phoenix leaves	133	120	(Wang, 2014)
Coaly carbon 1.0 (Charbon actif)	53	720	(Tsang et al., 2008)
Coaly carbon 1.5 (Charbon actif)	30		
Nut shell carbon (Charbon actif)	159		
Coconutshell (Charbon actif)	147		

V.6 Caractérisation de l'AJPAC après adsorption

Une caractérisation des échantillons de charbon actif chargé en polluant (AJPAC-DEP et AJPAC-DBP) par MEB/EDX et FTIR, a été également réalisée, dans le but de confirmer l'adsorption des deux phtalates par l'AJPAC et de déterminer les groupements de surface intervenant dans le mécanisme d'adsorption.

V.6.a Analyse par MEB/EDX

Le micrographe de l'AJPAC (Fig. V.15.a), révèle que ce dernier présente une structure à caractère microporeux qui est à l'origine de sa capacité d'adsorption. Quant aux micrographes obtenus après adsorption du DEP (Fig. V.15.b) et du DBP (Fig. V.15.c), ils montrent la présence d'agrégats de couleur clair, ressemblant à des flocons de neige, déposés sur les rugosités de la structure du solide, ou à l'intérieur des cavités.

En outre, les résultats de l'analyse par MEB associée à l'EDX de l'AJPAC avant et après adsorption, permettant d'identifier la composition chimique des deux échantillons (Tableau V.7), montrent une diminution du pourcentage massique de carbone et une augmentation du pourcentage massique d'oxygène après adsorption.

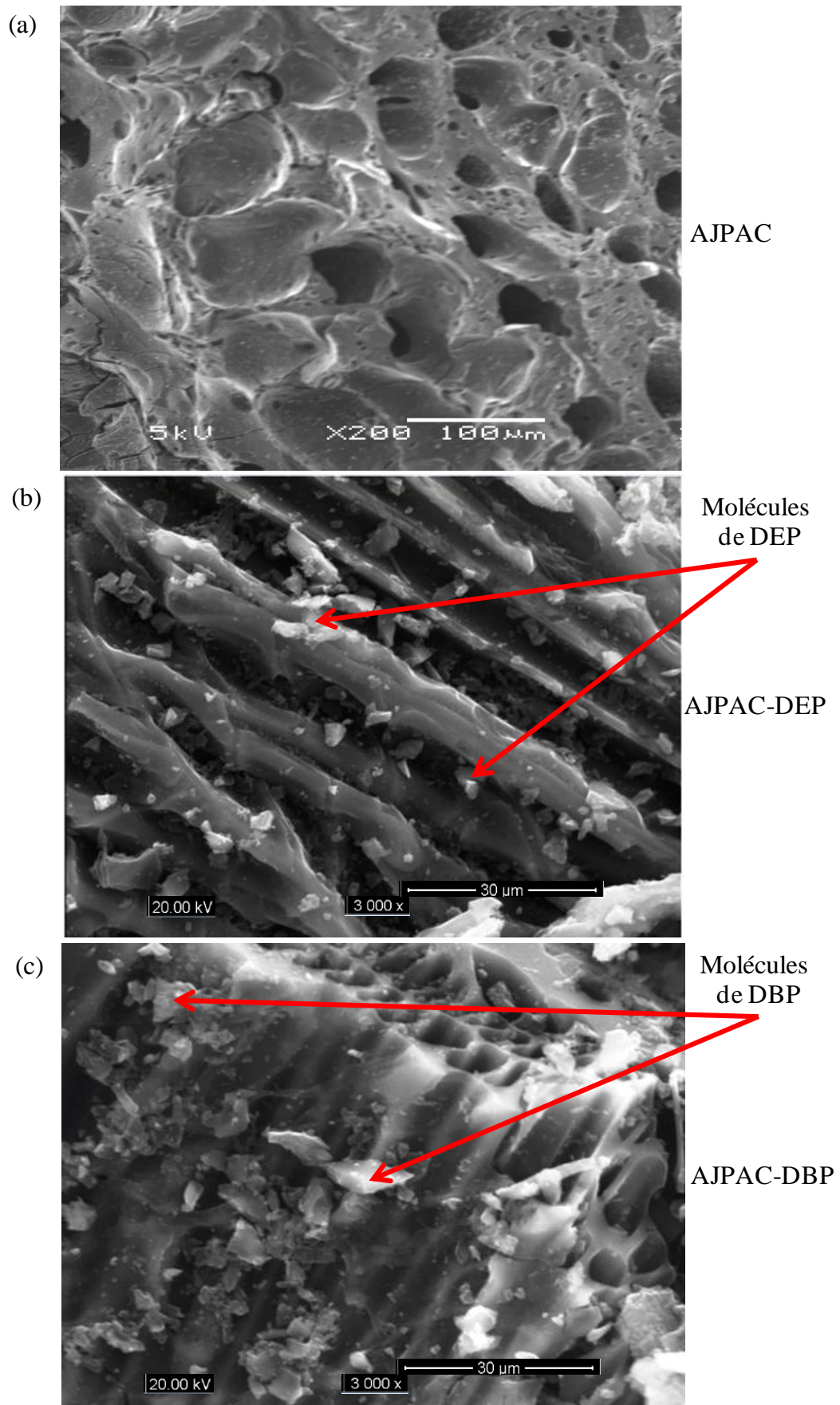


Fig. V.15 : Micrographe de l'AJPAC

(a) Avant adsorption, (b) Après adsorption du DEP, (c) Après adsorption du DBP

Tableau V.7 : Analyse élémentaire de l'AJPAC avant et après adsorption.

Elément	AJPAC		AJPAC-DEP		AJPAC-DBP	
	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)	Pourcentage massique (%)	Pourcentage atomique (%)
C K	87,49	90,7	74,55	80,05	73,02	81,25
O K	11,64	9,06	24,07	19,41	16,89	14,11
P K	0,23	0,09	1,02	0,43	0,9	0,39
Ca K	0,13	0,04	0,36	0,11	0,47	0,16

L'augmentation du pourcentage massique d'oxygène est probablement due à l'adsorption du DEP et du DBP par l'AJPAC, molécules constituées de groupements carboxylates, contenant des atomes d'oxygène.

V.6.b Analyse par FTIR

La texture poreuse, ainsi que les groupements fonctionnels de surface sont deux caractéristiques importantes lors du processus d'adsorption (Solum et al., 1995). Dans ce sens, une analyse par FTIR, de l'AJPAC avant et après adsorption du DEP et du DBP a été réalisée.

L'examen des spectres IR après adsorption (Fig. V.17), révèle l'apparition de nouveaux pics, le décalage de la position du nombre d'onde et la variation de l'intensité de certains pics, en comparaison avec le spectre IR avant adsorption (Fig. V.16), indiquant une adsorption des deux phtalates à la surface de l'AJPAC.

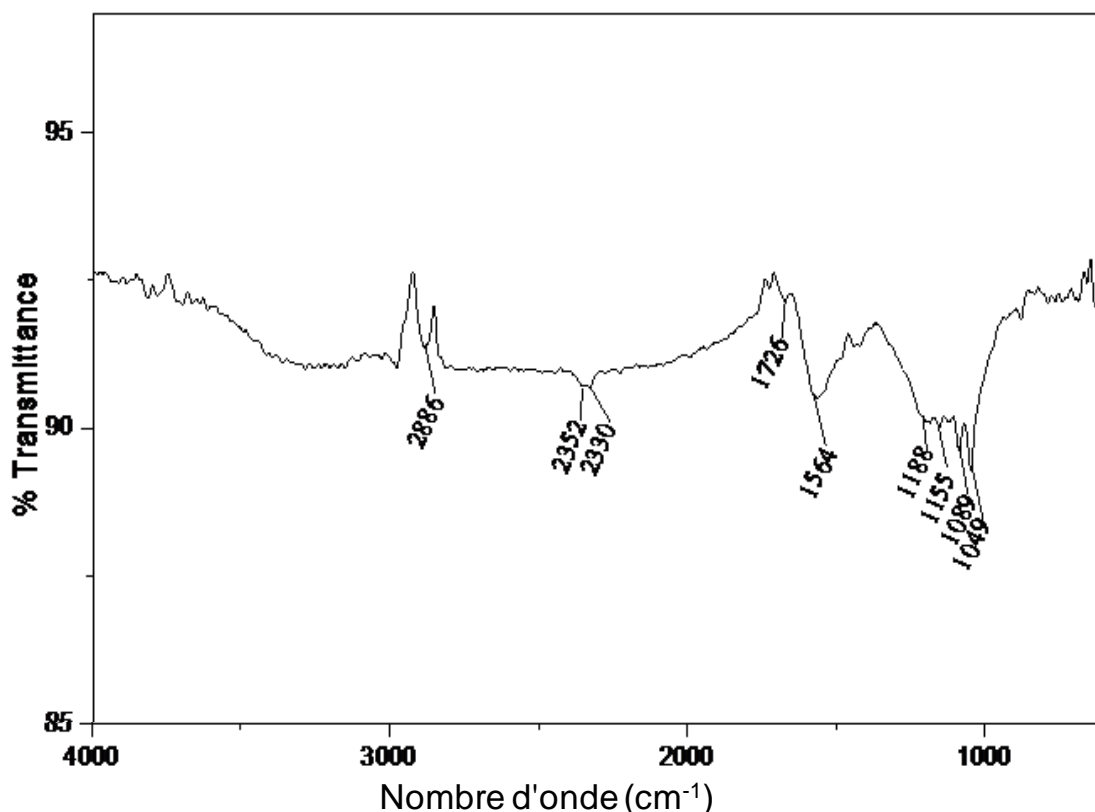


Fig. V.16 : spectre infrarouge du charbon actif AJPAC

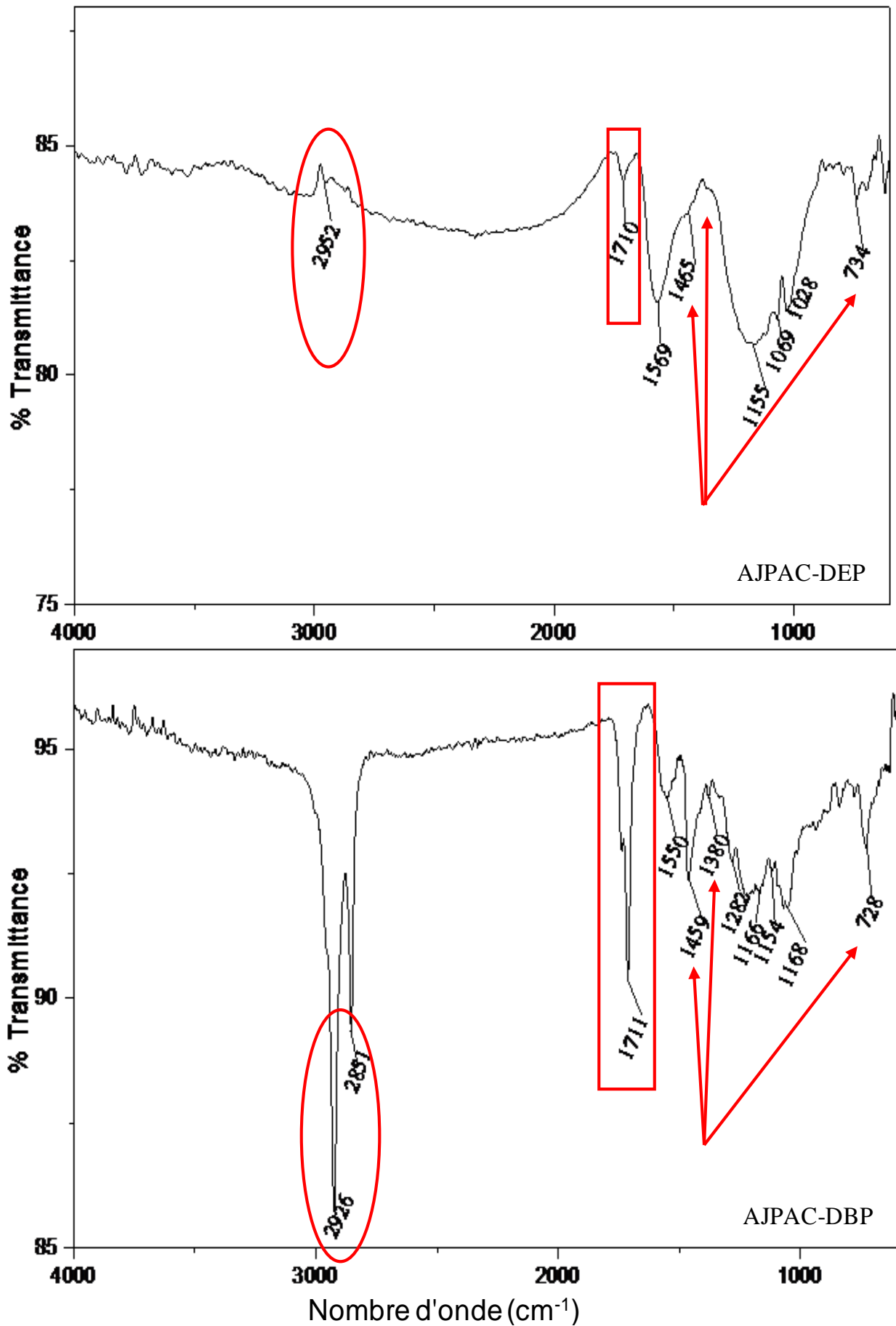


Fig. V.17 : Spectres infrarouges de l'AJPAC après adsorption du DEP et du DBP

Les nouveaux pics observés à 2851 et 2952-2926 cm^{-1} sont attribués aux vibrations symétriques et asymétriques des alcanes ν ($-\text{CH}_n-$), des groupements aliphatiques des deux phtalates, et ceux observés à 1465, 1361 et 734 cm^{-1} dans le cas du DEP et à 1459, 1380 et 728 cm^{-1} pour le DBP (Fig. V.17), sont également assignés aux groupements aliphatiques de l'ester phtalique. Quant au pic apparu autour de 1710 cm^{-1} , il est attribué au groupement carbonyle de l'ester phtalique $\nu(\text{C}=\text{O})$. Nous remarquons également la disparition des pics de 2352-2330 cm^{-1} attribués à la vibration du groupement phosphine ν (P-H), suggérant la contribution de ce dernier dans l'adsorption.

Salim et al., (2010) ont étudié l'adsorption des esters phtalique et de l'acide phtalique en solution aqueuse sur des billes de Chitosan. Ils ont montré que les pics caractéristiques du DBP (1725 -1463 cm^{-1}), du DEHP, du DMP et de l'acide phtalique (compris entre 1700 - 1600 cm^{-1} et 1500 – 1400 cm^{-1}) disparaissent après adsorption, révélant une adsorption chimique. Dans la présente étude, la présence des pics caractéristiques du DEP et du DBP après adsorption, indique que les molécules de phtalates n'ont pas réagi avec la surface du charbon par la création de liaison chimique.

Ainsi, les groupes aliphatiques liés au DEP et au DBP sont les principaux groupements, impliqués dans les interactions hydrophobiques adsorbat-adsorbant résultant de la création de liaisons, de faible énergie, de Van Der Waals et d'hydrogène. Elles n'impliquent donc pas l'oxygène de l'ester phtalique, car le pic caractéristique de ce dernier apparaît dans les spectres après adsorption. Ceci est en adéquation avec les observations antérieures, à savoir que l'adsorption du DEP et du DBP par l'AJPAC est principalement physique.

V.7 Conclusion

Dans ce chapitre les performances d'un charbon actif préparé à partir d'un sous-produit agricole, vis-à-vis du DEP et DBP ont été examinées. L'étude paramétrique nous a permis d'optimiser les conditions opératoires. Il ressort des résultats obtenus, que l'adsorption est favorisée aux basses températures, à pH libre (non ajusté) et que la quantité adsorbée croît avec la masse de charbon introduite jusqu'à une certaine masse donnée et la concentration initiale en phtalate. De plus, l'équilibre est atteint au bout de 30 min, temps relativement court. Par ailleurs, l'étude comparative des conditions opératoires optimales à celles de la littérature a montré l'affinité de l'AJPAC vis-à-vis des phtalates, notamment vis-à-vis des moins solubles.

L'application des modèles cinétiques nous a permis d'évaluer l'ordre du processus d'adsorption et de mieux cerner le mécanisme impliqué. En égard des résultats obtenus pour les

deux systèmes considérés, la vitesse d'adsorption suit l'ordre deux et les mécanismes de diffusion intraparticulaire et de film semblent coexister. Cependant, l'application du modèle de Boyd aux données expérimentales, indique que la diffusion de film est l'étape limitante. L'exploitation des résultats de cette étude nous a permis également de mettre en évidence l'effet des paramètres considérés sur la réaction d'ordre deux.

L'étude de l'équilibre d'adsorption, réalisée en faisant varier la concentration initiale et la température, à l'aide de modèles à deux et trois paramètres, révèle que les modèles de Langmuir et de Redlich-Peterson décrivent de manière satisfaisante le processus d'adsorption, suggérant une adsorption en monocouche. Les capacités maximales obtenues à pH libre, $T = 20\text{ °C}$ sont respectivement de 438 et 977 mg g^{-1} pour le DEP et le DBP. Cette différence de performance peut être attribuée à la solubilité et au caractère hydrophobique du DEP et du DBP, qui sont liés à la nature des groupements de l'ester phtalique.

Par ailleurs, l'analyse des paramètres thermodynamiques d'adsorption, pour les deux systèmes, a montré que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et de nature physique. En outre, l'évaluation de la chaleur isostérique a mis en évidence l'hétérogénéité énergétique de surface de l'AJPAC. Cette grandeur augmente avec la hausse du taux de recouvrement suggérant des interactions adsorbat-adsorbat suivies par des interactions adsorbat/adsorbant.

Une caractérisation du charbon actif avant et après adsorption par MEB et FTIR a permis de confirmer l'adsorption des phtalates à la surface du solide. En effet, l'analyse FTIR a montré que les interactions entre les groupements fonctionnels du charbon et les chaînes aliphatiques des esters phtaliques sont de faible énergie (Van der Waals et liaison hydrogène) et qu'il n'y a pas de changement irréversible de la structure finale du solide, confirmant la nature physique du processus d'adsorption. Ces premiers résultats mettant en évidence les potentialités prometteuses de l'AJPAC dans le traitement des phtalates, nous incitent à poursuivre l'étude de l'adsorption en lit fixe.

- Armagan B., Toprak F.** Optimum isotherm parameters for reactive azo dye onto Pistachio Nut Shells: comparison of linear and non-linear methods. *Pol J Environ Stud*: 22 (2013) 1007-1011.
- Ayranci E., Bayram E.** Adsorption of phthalic acid and its esters onto high-area activated carbon-cloth studied by in situ UV-spectroscopy. *J. Haz.. Mater. B* : 122 (2005) 147–153.
- Barkakati P., Begum A., Das M.L., Rao P.G.** Adsorptive separation of Ginsenoside from aqueous solution by polymeric resins: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Chem Eng J*: 161 (2010) 34-45.
- Bouhamidi Y., Kaouah F., Nouri L., Boumaza S., Trari M., Bendjama Z.** Kinetic, Thermodynamic and Isothermic Heat of Dibutyl and Diethyl Phthalates Removal onto Activated Carbon from Albizzia julibrissin Pods. *Part. Sci. Technol.* : (2016). DOI : 10.1080/02726351.2016.1243179
- Charrière D.** Caractérisation de la sorption de gaz sur les charbons. Application au stockage géologique du dioxyde de carbone dans les veines de charbon. Thèse de doctorat : Sciences des Agro-ressources. Toulouse : Université de Toulouse. 2009. 293 p.
- Cheng Z., Zhang L., Guo X., Jiang X., Li T.** Adsorption behavior of direct red 80 and congo red onto activated carbon/surfactant: process optimization, kinetics and equilibrium, *Spectroc. Acta. A: Mol. Biomol. Spectro.* 137 (2015) 1126-1143.
- Chowdhury S., Mishra R., Saha P., Kushwaha P.** Adsorption thermodynamics, kinetics and isothermic heat of adsorption of malachite green onto chemically modified rice husk. *Desalination*: 265 (2011) 159-168.
- Chowdhury S., Saha P.D.** Biosorption kinetics, thermodynamics and isothermic heat of sorption of Cu (II) onto Tamarindus indica seed powder. *Colloids Surfa., B: Biointerfaces* 88 (2011) 697-705.
- Couchane T.** Synthèse, caractérisation et application de matériaux catalytiques. Thèse de doctorat : Chimie. Annaba : Université Badj Mokhtar. 2009. 166 p.
- Dargnat C.** Sources, transfert et devenir des phtalates sur le bassin versant de la Seine. Caractérisation des dangers pour l'environnement et les écosystèmes. Thèse de doctorat : Géosciences et ressources naturelles. Paris : Université Pierre et Marie Curie, Paris VI. 2008. 256.
- Das D., Das N., Mathew L.** Kinetics, equilibrium and thermodynamic studies on biosorption of Ag (I) from aqueous solution by macrofungus *Pleurotus platypus*. *J Haz. Mater.:* 184(1) (2010) 765-774.
- Dinçer A.R., Günes Y., Karakaya N.** Coal-based bottom ash (CBBA) waste material as adsorbent for removal of textile dyestuffs from aqueous solution. *J Haz. Mater.* 141 (2007) 529-535.
- Dülger Ö., Turak F., Turhan K., Özgür M.** Sumac leaves as a novel low-cost adsorbent for removal of basic dye from aqueous solution. *ISRN Anal Chem*: 2013 (2013) 1-9. DOI:10.1155/2013/210470.
- El-Bindary A.A., Hussien M.A., Diab M.A., Eessa A.M.** Adsorption of Acid Yellow 99 by polyacrylonitrile/activated carbon composite: Kinetics, thermodynamics and isotherm studies. *J Mol Liq*: 197 (2014) 236-242.
- Ferreira De Oliveira T.** Etude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone/charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse. Thèse de doctorat : chimie appliquée et génie des procédés industriels. Orléans : Université d'Orléans. 2011. 213 p.
- Ghaedi M., Shojaeipour E., Ghaedi A.M., Sahraei R.** Isotherm and kinetics study of malachite green adsorption onto copper nanowires loaded on activated carbon: artificial neural network modeling and genetic algorithm optimization. *Spectroc. Acta. A: Mol. Biomol. Spectro.* 142 (2015) 135-149.
- Giles C.H., MacEwan T.H., Nakhawa S. N., Smith D.** 786. 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.:* (1960) 3973-3993.
- Giraudet S.** Performances et sécurité des procédés de traitement des composés organiques volatils par adsorption sur charbon actif. Thèse de doctorat : Génie des Procédés. Nantes : Université de Nantes. 2006. 176.
- Khan N.A., Jung B.K., Hasan Z., Jung S.H.** Adsorption and removal of phthalic acid and diethyl phthalate from water with zeoliticimidazolate and metal-organic frameworks. *J Haz.. Mater:* 282 (2015) 194-200.
- Kumar D., Gaur J.P.** Chemical reaction- and particle diffusion-based kinetic modeling of metal biosorption by a *Phormidium* sp.-dominated cyanobacterial mat. *Bioresour. Technol.:* 102 (2011) 633-640.
- Medellin-Castillo N.A., Ocampo-Perez R., Leyva-Ramos R., Sanchez-Polo M., Rivera-Utrilla J., Mendez-Diaz J.D.** Removal of diethyl phthalate from water solution by adsorption, photo-oxidation, ozonation and advanced oxidation process (UV/H₂O₂, O₃/H₂O₂ and O₃/activated carbon). *Sci Total Environ:* 442 (2013) 26-35.
- Namasivayam C., Sangeetha D.** Removal and recovery of vanadium(V) by adsorption onto ZnCl₂ activated carbon: Kinetics and isotherms. *Adsorpt:* 12 (2006) 103-117. DOI:10.1007/s10450-006-0373-3.
- Nouri L., Ghodbane I., Hamdaoui O., Chiha M.** Batch sorption dynamics and equilibrium for the removal of cadmium ions from aqueous phase using wheat bran. *Jou Haz. Mater* 149 (2007) 115-125
- Qureshi U.A., Solangi A.R., Memon S.Q., Taqvi S.I.H.** Utilization of Pine Nut Shell derived carbon as an efficient alternate for the sequestration of phthalates from aqueous system. *Arabian J Chem:* 7 (2014) 1166-1177.
- Rafiei H.R., Shirvani M., Ogunseitani O.A.** Kinetics and thermodynamics of Pb sorption onto bentonite and poly(acrylic acid)/bentonite hybrid sorbent. *Desalination:* (2016) 1-13. DOI: 10.1080/19443994.2015.1130655
- Salim C.J., Liu H., Kennedy J.F.** Comparative study of the adsorption on chitosan beads of phthalate esters and their degradation products. *Carbohydr. Polym.:* 81 (2010) 640-644.
- Saygili H., Güzel F.** Effective removal of tetracycline from aqueous solution using activate carbon prepared from tomato (*Lycopersicon esculentum* Mill.) industrial processing waste. *Ecotoxicol. Environ. Saf.:*131 (2016) 22-29.
- Shi Q., Li A., Zhou Q., Shuang C., Li Y.** Removal of diethyl phthalate from aqueous solution using magnetic iron-carbon composite prepared from waste anion exchange resin. *J Taiwan Inst Chem Eng:* 45 (2014) 2488-2493.
- Sohn S., Kim D.** Modification of Langmuir isotherm in solution system-definition and utilization of concentration dependent factor. *Chemosphere:* 58 (2005) 115-123.
- Solum M.S., Pugmire R.J., Jagtoyen M., Derbyshire F.,** Evolution of carbon structure in chemically activated wood. *Carbon:* 33 (1995) 1247-1254.
- Srivastava V.C., Mall I.D., Mishra I.M.** Adsorption thermodynamics and isosteric heat of adsorption of toxic metal ions onto bagasse fly ash (BFA) and rice husk ash (RHA). *Chem Eng J :* 132 (2007) 267-278.
- Tsang P.K., Fang Z., Liu H., Chen X.** Kinetics of adsorption of Di-n-butyl phthalate by four different granule-activated carbon. *Font Chem China:* 3(3) (2008) 288-293.
- Tümay Özer E., Osman B., Kara A., Besirli N., Gucer S., Sozeri H.** Removal of diethyl phthalate from aqueous phase using magnetic poly(EGDMA-VP) beads. *J Haz. Mater:* 229-230 (2012) 20-28.
- Wang Z.** Efficient adsorption of Dibutyl phthalate from aqueous solution by activated carbon developed from phoenix leaves PLAC. *Int J Environ Sci Technol:* (2014).DOI: 10.1007/s13762-014-0554-7.

- Wang Z., Chen L.** Adsorption characteristics of dibutyl phthalate from aqueous solution using ginkgo leaves-activated carbon by chemical activation with zinc chloride. *Desalination*: (2014) 1-12. DOI:10.1080/19443994.2014.893207.
- Wang Z., Nie E., Li J., Yang M., Zhao Y., Luo X., Zheng Z.** Equilibrium and kinetics of adsorption of phosphate onto iron-doped activated carbon. *Environ Sci Pollut Res*: 19 (2012) 2908–2917. DOI:10.1007/s11356-012-0799-y.
- Wirasnita R., Hadibarata T., Yusoff A. R. M., Yusop Z.** Removal of bisphenol A from aqueous solution by activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch. *Water, Air, Soil Pollut*: 225 (10) (2014) 2148.
- Wu Y., Si Y., Zhou D., Gao J.** Adsorption of diethyl phthalate ester to clay minerals. *Chemosphere*: 119 (2015) 690-696.
- Xu Z., Zhang W., Pan B., Hong C., Lv L., Zhang Q., Pan B., Zhang Q.** Application of the Polanyi potential theory to phthalates adsorption from aqueous solution with hyper-cross-linked polymer resins. *J Colloid Interface Sci*: 319 (2008) 392–397.
- Zhang W., Xu Z., Pan B., Hong C., Jiaa K., Jiang P., Zhang Q., Pan B.** Equilibrium and heat of adsorption of diethyl phthalate on heterogeneous adsorbents. *J. Colloid Interface Sci.*: 325 (2008) 41–47.
-

Chapitre VI

Adsorption dynamique du diéthyle phtalate

L'objectif de ce dernier chapitre, relatif à l'étude de l'adsorption du DEP sur lit fixe, est de développer un outil d'expérimentation et de modélisation pour le dimensionnement d'une colonne, afin de traiter une eau polluée par des phtalates. D'un point de vue pratique, il s'agit de décrire les performances de rétention de cette dernière au moyen de courbes de percée, traduisant l'évolution temporelle de la concentration réduite en polluant. A cet effet, nous avons procédé à une étude paramétrique, dans le but d'optimiser les conditions expérimentales et de déterminer les paramètres clés du design.

VI.1 Influence des paramètres opératoires

Les conditions opératoires sont des paramètres essentiels à prendre en compte lors du dimensionnement d'une colonne d'adsorption. En effet, elles ont une influence notable sur les performances de rétention du filtre et en particulier sur sa capacité d'adsorption. De nombreuses études ont montré leur importance dans le processus de traitement par adsorption, et ce pour divers polluants organiques et/ou inorganiques (Sotelo et al., 2014, Sotelo et al., 2012). A cet égard, une étude dynamique du processus d'adsorption a été réalisée en examinant l'effet de quelques paramètres, à savoir le débit d'alimentation, la hauteur du lit fixe et la concentration initiale en polluant, sur la courbe de percée.

VI.1.a Effet du débit d'alimentation

Le débit d'alimentation, est l'un des principaux paramètres opérationnels dans le traitement en continu des effluents, en raison de son influence sur la capacité d'adsorption. A cet égard, l'étude de l'influence de ce paramètre sur la courbe de percée, a été réalisée avec trois débits (1, 3 et 5 mL min⁻¹), correspondant aux vitesses interstitielles de 0,148 10⁻³, 0,443 10⁻³ et 0,739 10⁻³ m s⁻¹. Ces valeurs sont inférieures à celle de la vitesse limite de fluide de 1,307 10⁻³ m s⁻¹, estimée à partir de l'Eq. II.24. La hauteur du lit et la concentration initiale en DEP ont été fixées, respectivement, à 4 cm et 150 mg L⁻¹.

L'évolution temporelle de la concentration réduite pour différents débits, est illustrée par la Fig. VI.1. L'augmentation du débit d'alimentation entraîne une diminution du temps de séjour du polluant dans la colonne et donc de son temps de fonctionnement, se traduisant par une augmentation de la pente du front d'adsorption. En effet, pour des débits de 3 et 5 mL min⁻¹, la courbe de percée est raide. Ce résultat peut être attribué au fait que la hausse du débit d'alimentation a pour effet d'accroître la vitesse superficielle d'écoulement de la solution de

DEP à l'intérieure de la colonne, en augmentant le volume et la quantité de polluant à traiter. Ce phénomène réduit considérablement le temps de contact adsorbat/adsorbant, ce qui ne permet pas une diffusion effective du fluide à l'intérieure des pores du charbon actif, conduisant alors à une saturation rapide du lit.

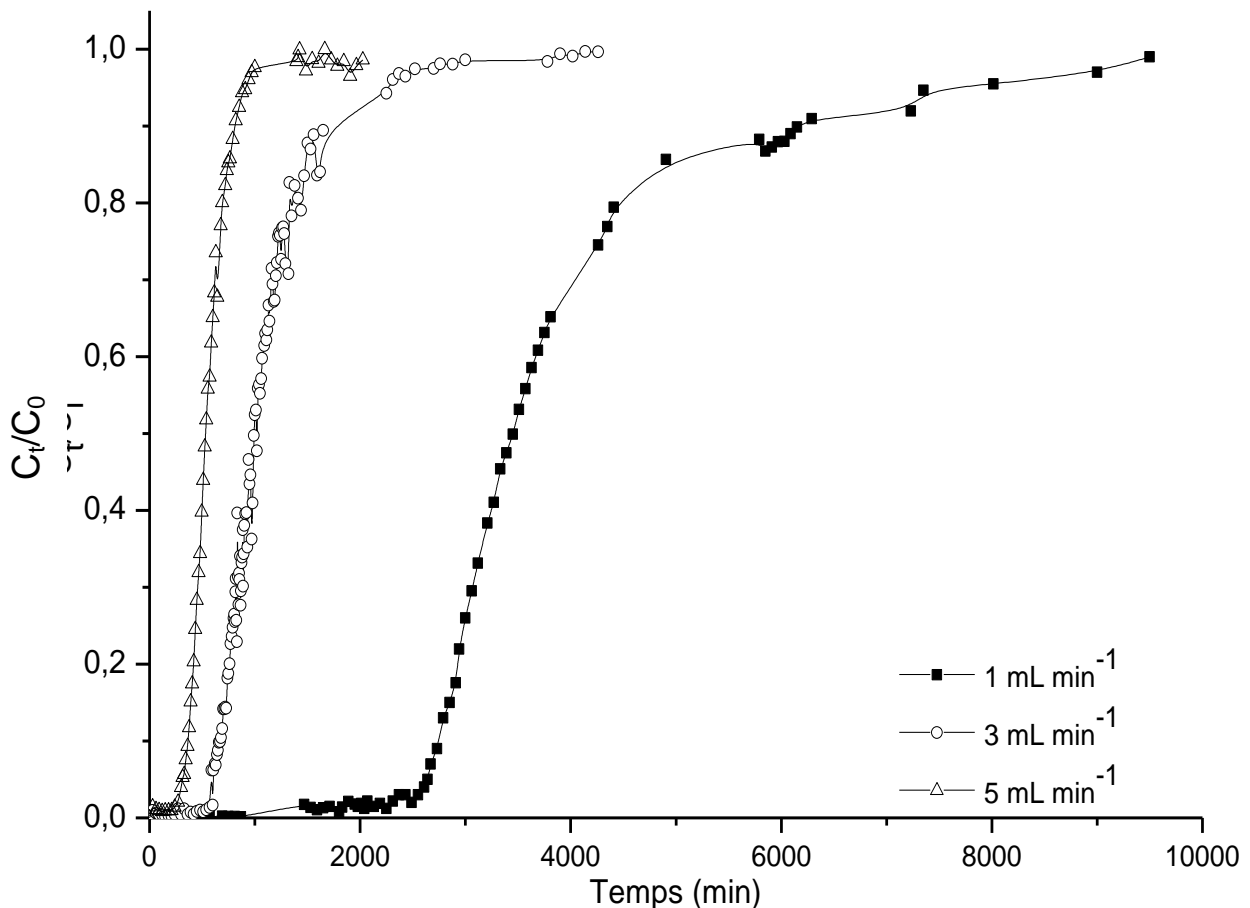


Fig. VI.1 : Effet du débit d'alimentation sur la courbe de percée ($Z = 4$ cm, $C_0 = 150$ mg L⁻¹)

En revanche, pour un faible débit (1 mL min⁻¹), la pente du front d'adsorption est plus faible avec un temps de séjour plus important, conduisant à une augmentation du temps de contact entre le DEP et le charbon et par conséquent, une percée de la colonne tardive. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature avec d'autres couples adsorbat/adsorbant (Jang et al., 2016 ; Sadaf et al., 2014 ; Nidheesh et al., 2012). Par conséquent, un débit de 1 mL min⁻¹ a été choisi pour la suite de tous les essais expérimentaux.

VI.1.b Effet de la hauteur du lit

L'élimination d'un polluant dans un adsorbant à lit fixe dépend, en grande partie, de la quantité d'adsorbant. A cet égard, l'effet de la hauteur du lit fixe sur les courbes de percée, a été examiné pour trois hauteurs de lit (3, 4 et 5 cm), correspondant à des masses de 0,874, 1,165 et

1,456 g. Le débit d'alimentation et la concentration initiale en DEP sont maintenus constants à 1 mL min^{-1} et 150 mg L^{-1} , respectivement.

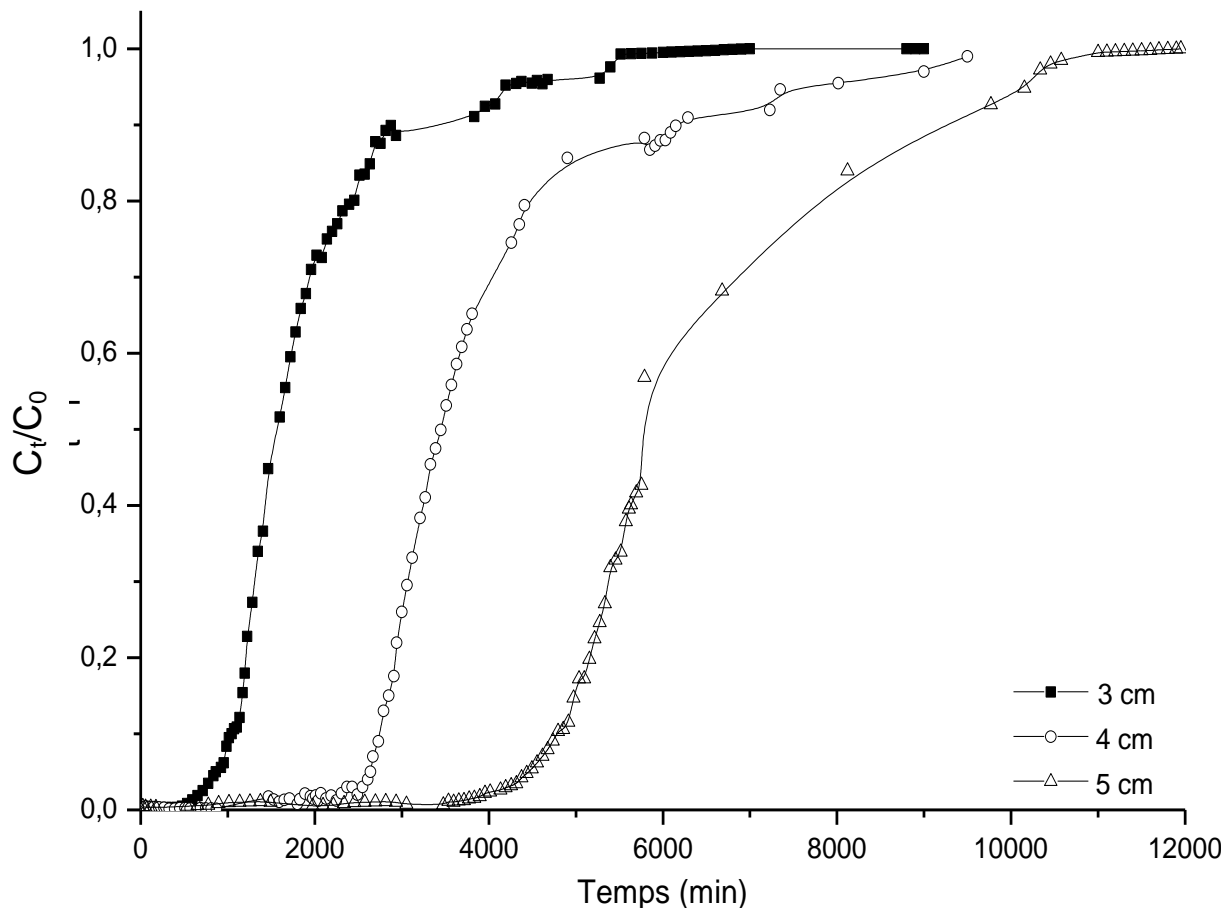


Fig. VI.2 : Effet de la hauteur du lit fixe sur la courbe de percée

($Q_L = 1 \text{ mL min}^{-1}$, $C_0 = 150 \text{ mg L}^{-1}$)

Les courbes de percée à différentes hauteurs de lit, représentées par la Fig. VI.2, montrent l'importance de l'effet de la hauteur du lit sur l'efficacité d'élimination du DEP par l'AJPAC. Nous observons également une diminution de la pente de la courbe de percée avec l'augmentation de la hauteur du lit, en raison d'un temps de contact plus long qui conduit alors à une capacité d'élimination plus élevée. Par ailleurs, les temps de percée et de saturation croissent, respectivement, de 865 à 4465 min et de 4195 à 10160 min lorsque la hauteur augmente de 3 à 5 cm. Ce phénomène peut être attribué à l'augmentation de la surface effective de l'adsorbant avec l'augmentation de la masse de charbon, qui fournit plus de sites d'adsorption disponibles, conduisant à une quantité de DEP adsorbé plus importante et par conséquent à une meilleure capacité d'adsorption (Allahdin et al., 2013 ; Chowdhury et al., 2012).

De plus, la forme S de la courbe de percée est obtenue pour les hauteurs de 3 et 4 cm, indiquant probablement le même type d'écoulement pour ces deux hauteurs (Boumaza, 2015). Une hauteur de 5 cm a été retenue pour la suite des essais en dynamique.

VI.1.c Effet de la concentration initiale en diéthyle phtalate

Le flux de transfert de masse dépend du coefficient de transfert de masse, de la zone perpendiculaire au flux massique et du gradient de concentration. La concentration de la solution d'alimentation conduit à un gradient de concentration, qui produit une force motrice de transfert de masse. Pour étudier l'effet de ce paramètre sur la courbe de percée, deux concentrations initiales, égales à 150 et 200 mg L⁻¹, ont été choisies. Le débit d'alimentation et la hauteur du lit ont été fixés, respectivement, à 1 mL min⁻¹ et 5 cm.

Il ressort des résultats, représentés par la Fig. VI.3, que la longueur du front d'adsorption est plus petite pour une concentration initiale élevée (200 mg L⁻¹) en DEP, atteignant ainsi rapidement la saturation. Ce phénomène peut être attribué au gradient de concentration important et à l'augmentation de la force motrice, permettant de vaincre la résistance au transfert de masse en solution (Lin et al., 2017 ; Nur et al., 2014). Ce phénomène entraîne un déplacement plus rapide des molécules de DEP et une meilleure diffusion dans les pores du charbon actif (Ferreira et al., 2017).

Néanmoins, pour une faible concentration initiale en DEP (150 mg L⁻¹), la diffusion des molécules de DEP du film liquide vers la surface de l'adsorbant est lente, avec une apparition plus tardive de la percée. Nous constatons également une forte influence de la concentration initiale sur le temps de percée et une similitude de la forme S des courbes de percée avec des fronts d'adsorption légèrement différents. Ceci indique que la concentration initiale en DEP influence modérément les performances de rétention de l'AJPAC. Dans ce cas, les écoulements et la diffusion des molécules de DEP dans le filtre sont similaires quelque soit la concentration initiale. Par conséquent, une concentration initiale de 150 mg L⁻¹, donnant les meilleurs temps de percé et de saturation, a été choisie.

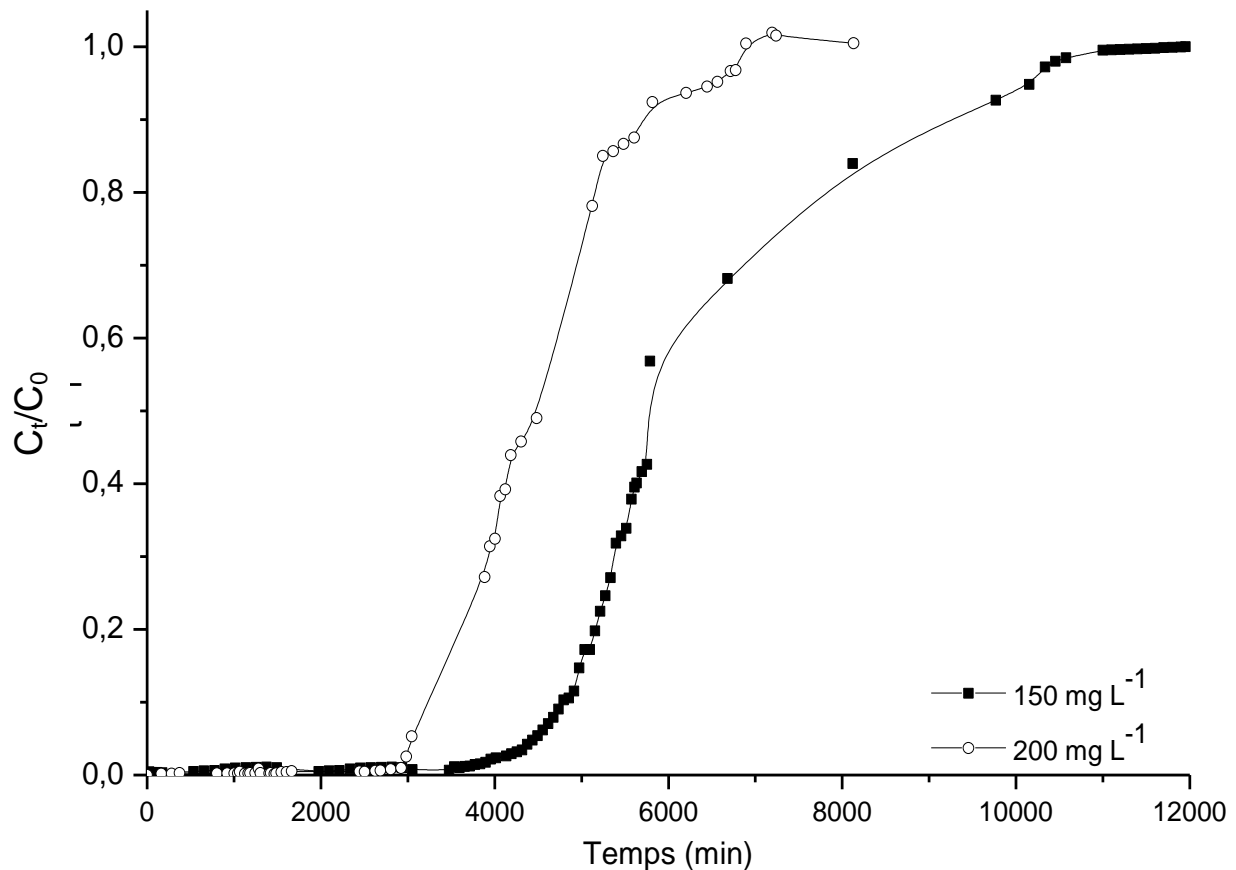


Fig. VI.3 : Effet de la concentration initiale en DEP sur la courbe de percée
($Q_L = 1 \text{ mL min}^{-1}$, $Z = 5 \text{ cm}$)

En conclusion, les résultats obtenus nous ont permis de mettre en évidence l'influence de chaque paramètre opératoire sur les courbes de percée et de déterminer les conditions optimales, à savoir un débit de 1 mL min^{-1} , une hauteur du lit de 5 cm et une concentration initiale de 150 mg L^{-1} .

VI.2 Évaluation des paramètres de design des courbes de percée

Afin de déterminer les conditions de fonctionnement du lit d'AJPAC, fondées sur les caractéristiques des courbes de percée, le concept de la zone de transfert de masse (ZTM) a été appliqué. Dans ce sens, les paramètres nécessaires à une description quantitative du comportement dynamique de la colonne, à savoir les paramètres de la ZTM (F , H_Z et U_Z) et ceux déductibles des courbes de percée (t_{tot} , V_{eff} , q_{tot} , q_{eq} , m_{tot} et Y) ont été évalués. En effet, ces paramètres contrôlent le design et la performance du lit.

VI.2.a Débit d'alimentation

Les résultats, regroupés dans le Tableau VI.1, montrent une diminution des temps de percée et de saturation avec l'augmentation du débit d'alimentation. Par conséquent, le temps de séjour du polluant dans la colonne est insuffisant, ce qui limite la diffusion des molécules à l'intérieur des pores du charbon, induisant une diminution du volume effectif V_{eff} , de la capacité totale de DEP adsorbée q_{tot} , de la capacité maximale d'adsorption q_{eq} et de la masse totale de DEP traitée m_{tot} .

En effet, une augmentation du débit a pour conséquence un accroissement de la turbulence de l'écoulement du fluide dans le lit, et donc de la vitesse de déplacement de la ZTM U_z . Ce phénomène a été attribué à la diminution de la résistance de masse du film externe à la surface de l'adsorbant (Azouaou et al., 2014 ; Chen et al., 2012).

Tableau VI.1 : Effet du débit d'alimentation sur les paramètres caractéristiques des courbes de percée

Débit d'alimentation Q_L (mL min^{-1})						
Paramètres	t_p (min) à 5 %	t_s (min) à 90 %	F	U_z (cm min^{-1})	H_z (cm)	H_z/Z
1	2640	6290	0,319	1,052E-03	3,838	0,960
3	590	1650	0,441	3,782E-03	4,009	1,002
5	315	820	0,474	7,216E-03	3,644	0,911
	t_{tot} (min)	V_{eff} (mL)	q_{tot} (mg)	q_{eq} (mg g^{-1})	m_{tot} (mg)	y (%)
	6290	6290	566	486	943,5	59,99
	1650	4950	475	408	742,5	64,03
	820	4100	412	354	615	67,06

Nous remarquons également qu'une augmentation de ce paramètre induit une augmentation de la capacité fractionnaire F, en raison de la diminution de la quantité réellement adsorbée. Quant à l'évolution de la hauteur de la ZTM (H_z), elle est pratiquement constante lorsque le débit augmente.

VI.2.b Hauteur du lit fixe

Les paramètres caractéristiques du fonctionnement du lit, étudié pour les trois hauteurs, sont consignés dans le Tableau VI.2. Nous notons un accroissement des temps de percée et de saturation avec l'augmentation du lit d'AJPAC, et par conséquent du temps de fonctionnement de la colonne, permettant une diffusion efficace. En effet, le pourcentage d'élimination maximal

(67 %) est obtenu pour une hauteur de 5 cm. Nous observons également une augmentation significative du volume effectif V_{eff} , de la capacité d'adsorption q_{tot} , de la capacité maximale q_{eq} et de la masse totale m_{tot} .

Une augmentation du lit fixe signifie une augmentation de la masse du charbon actif, et donc du nombre de sites et de la surface adsorbante (Jahangiri-Rad et al., 2014 ; Al-Ghouti et al., 2007). Ce qui a pour effet un élargissement de la ZTM, améliorant les capacités de rétention du lit.

Tableau VI.2 : Effet de la hauteur du lit fixe sur les paramètres caractéristiques des courbes de percée

Hauteur du lit H (cm)						
Paramètres	t_p (min) à 5 %	t_s (min) à 90 %	F	U_z (cm min^{-1})	H_z (cm)	H_z/Z
3	865	3800	0,329	1,638E-03	4,808	1,603
4	2640	6290	0,319	1,052E-03	3,838	0,960
5	4465	9385	0,381	7,887E-04	3,880	0,776
	t_{tot} (min)	V_{eff} (mL)	q_{tot} (mg)	q_{eq} (mg g^{-1})	m_{tot} (mg)	y (%)
	3800	3800	273	331	570	47,92
	6290	6290	566	486	944	59,99
	9385	9385	944	686	1408	67,05

L'examen du tableau VI.2 révèle également que la capacité fractionnaire (F) est pratiquement constante (variation inférieure à 6 %). Quant au rapport H_z/Z , il diminue avec l'augmentation de la hauteur; plus ce rapport est faible, plus la vitesse d'échange DEP/AJPAC est importante (Guendouz, 2014 ; Messaoud, 2001). Au regard des résultats, il s'avère qu'une hauteur de 5 cm améliore les performances du lit fixe.

VI.2.c Concentration initiale en diéthyle phtalate

Il ressort des résultats, obtenus pour les deux concentrations initiales en DEP examinées (Tableau VI.3), que les paramètres de la ZTM (t_p , t_s , H_z et H_z/Z) diminuent avec la hausse de la concentration initiale. Par ailleurs, le passage de la concentration de 150 à 200 mg L^{-1} , conduit à une augmentation de la capacité fractionnaire (F) de 0,381 à 0,516. Ce résultat est dû au fait qu'à débit constant, une faible concentration facilite les interactions DEP/AJPAC, favorisant la dispersion radiale par rapport à la dispersion axiale (Sajab et al., 2014); et donc l'établissement de la ZTM et par conséquent le processus d'adsorption est amélioré. En effet, une diminution de

V_{eff} , q_{tot} , q_{eq} , et m_{tot} est observée, indiquant que l'adsorption est favorisée aux faibles concentrations.

A une concentration initiale élevée, le gradient de concentration pour le système DEP/AJPAC est plus important, améliorant la force motrice des molécules et le transport de ces dernières (Riazi et al., 2014), d'où l'augmentation de la vitesse de déplacement de la ZTM (Tableau VI.3) et la diminution des résistance au transfert de masse (Sajab et al., 2014). Toutefois, si le déplacement des molécules à l'intérieur du filtre est important, il existe alors un chemin préférentiel, entraînant une compétition entre les molécules et donc une saturation rapide du filtre, conduisant à une diminution de la capacité totale d'adsorption (Wang et al., 2015).

Tableau VI.3 : Effet de la concentration initiale en DEP sur les paramètres caractéristiques des courbes de percée

Concentration initiale en DEP C_i (mg L ⁻¹)						
Paramètres	t_p (min) à 5 %	t_s (min) à 90 %	F	U_z (cm min ⁻¹)	H_z (cm)	H_z/Z
150	4465	9385	0,381	7,887E-04	3,880	0,970
200	3045	5710	0,516	9,049E-04	2,412	0,603
	t_{tot} (min)	V_{eff} (mL)	q_{tot} (mg)	q_{eq} (mg g ⁻¹)	m_{tot} (mg)	y (%)
	9385	9385	944	686	1408	67,05
	5710	5710	881	641	1142	77,16

L'analyse des résultats expérimentaux, relatifs aux différents paramètres caractéristiques du fonctionnement du lit fixe étudié, montre que lors de l'augmentation de la hauteur du lit les conditions sont invariables. Cependant, les caractéristiques spécifiques de la ZTM varient. Il en est de même pour l'augmentation du débit d'alimentation. En effet, une augmentation de ce dernier entraîne un accroissement de la hauteur de la ZTM (H_z) et par conséquent de sa vitesse de déplacement (U_z), conduisant à l'épuisement rapide du lit de l'adsorbant. Quant à l'effet de la concentration initiale en DEP, il révèle l'existence de chemins préférentiels. En outre, les quantités éliminées dépendent des caractéristiques de la ZTM. Ces dernières diminuent avec le débit d'alimentation et la concentration initiale en DEP et augmentent avec la hauteur du lit. Cette partie, portant sur le comportement dynamique de l'AJPAC, constitue une orientation du choix des paramètres liés au lit et ceux liés à l'effluent, et permet une meilleure investigation expérimentale dans le but de déterminer les conditions de fonctionnement optimum du lit fixe.

VI.3 Modélisation des courbes de percée

La conception et le fonctionnement réussis d'un processus d'adsorption en colonne nécessitent la prédiction du profil de la concentration-temps ou de la courbe de percée de l'effluent. Plusieurs modèles mathématiques simples ont été développés pour décrire et analyser le comportement dynamique des colonnes à l'échelle de laboratoire aux fins d'applications industrielles.

Ainsi, dans cette étude, les modèles de Bohart-Adams, de Clark, de Thomas et de Yoon-Nelson ont été appliqués pour l'ajustement des données expérimentales, en raison de leur efficacité. En outre, ces derniers permettent la compréhension des mécanismes intervenant lors de la rétention du DEP et la détermination des paramètres caractéristiques de chaque modèle. Le degré d'adéquation des modèles théoriques aux résultats expérimentaux a été vérifié d'une part par le coefficient de corrélation ajusté (R^2_{adj}) et par la fonction statistique chi-carré (χ^2), calculés directement par le logiciel utilisé pour la modélisation suivant une régression non-linéaire et d'autre par le calcul du pourcentage d'erreur moyenne (APE %).

VI.3.a Modèle de Bohart-Adams

L'ajustement des données expérimentales, pour les trois paramètres examinés, au modèle de Bohart-Adams (Fig. VI.4) nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques du modèle, tels que la capacité maximale d'adsorption (N_0') et la constante cinétique d'adsorption (k_{BA}) (Tableau VI.4).

L'examen de la Fig. VI.4 révèle que ce modèle ne représente pas de manière satisfaisante les courbes de percée. En effet, pour tous les paramètres opératoires examinés, les valeurs des coefficients de corrélation ajusté sont faibles (0,471 – 0,881). De plus, les valeurs de chi-carré χ^2 sont élevées (0,070 et 0,011) et celles de l'erreur moyenne APE sont aberrantes (> 312 %).

L'examen de ce tableau révèle une augmentation de la constante de Bohart-Adams k_{BA} avec la hausse des trois paramètres étudiés. Il apparaît également que la capacité maximale d'adsorption N_0' est plus en moins constante avec la variation des différents paramètres opératoires étudiés. Ces résultats suggèrent que le mécanisme d'adsorption est complexe, avec existence de plusieurs étapes limitant le phénomène d'adsorption (Singh et al., 2009).

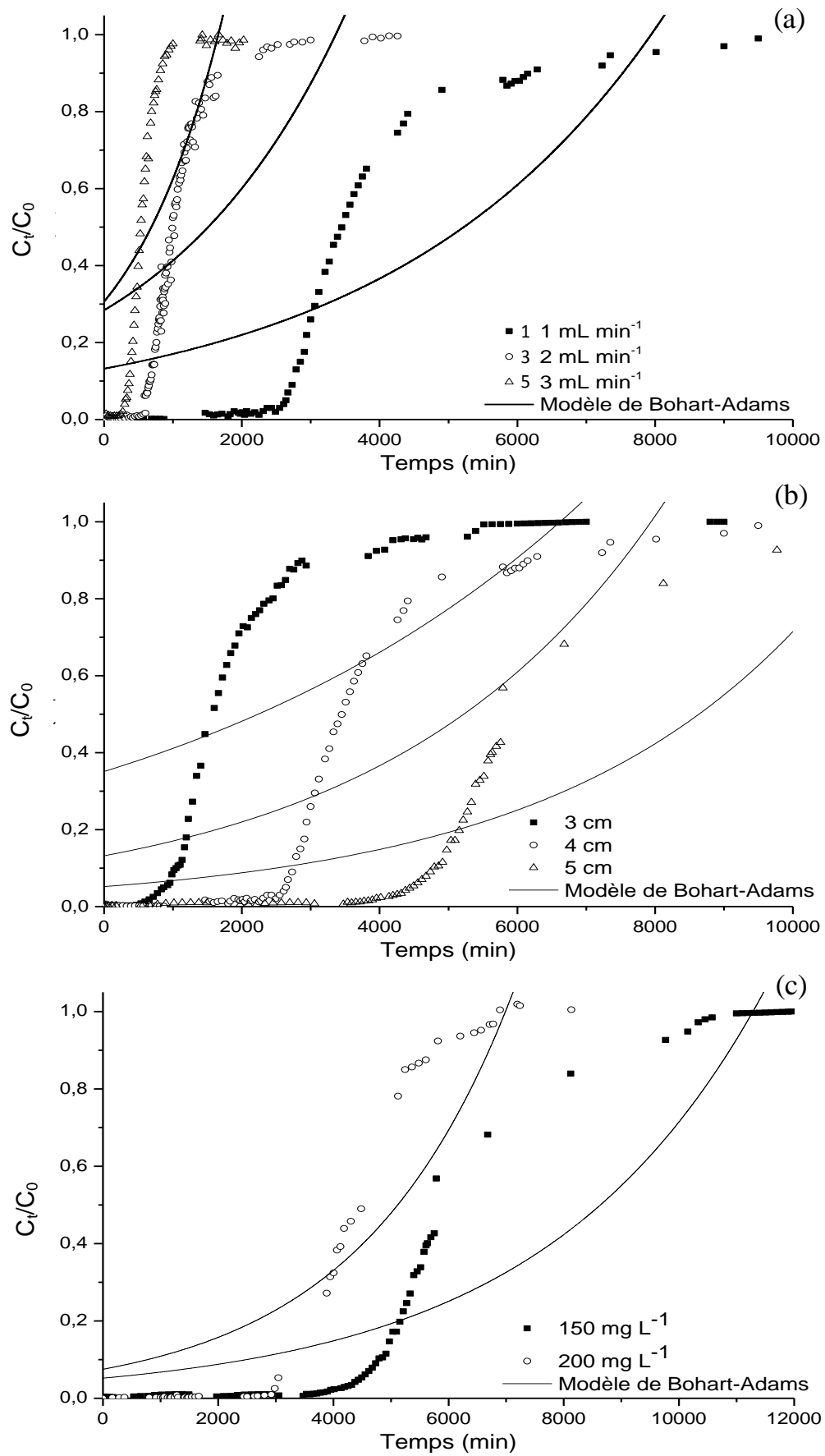


Fig. VI.4 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart-Adams
 (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

Tableau VI.4 : Paramètres caractéristiques du modèle de Bohart-Adams

Paramètres	k_{BA} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	N_0' (mg L ⁻¹)	R^2_{adj}	χ^2	APE (%)
Débit d'alimentation Q_L (mL min ⁻¹)					
1	1,70E-06	2,14E+05	0,643	0,047	1736
3	2,50E-06	2,72E+05	0,471	0,059	1010
5	4,76E-06	2,24E+05	0,547	0,070	523
Hauteur du lit Z (cm)					
3	1,05E-06	2,38E+05	0,541	0,074	1225
4	1,70E-06	2,14E+05	0,643	0,047	1760
5	1,75E-06	2,44E+05	0,881	0,017	470
Concentration initiale en DEP C_i (mg L ⁻¹)					
150	1,75E-06	2,44E+05	0,881	0,017	464
200	1,85E-06	2,01E+05	0,827	0,029	3412

Au regard des résultats précédents, le modèle de Bohart-Adams n'est donc pas applicable dans les conditions opératoires choisies. En général, il décrit essentiellement la partie initiale de la courbe de percée et est établi en fonction de la théorie de la réaction de surface. Par conséquent, nous avons appliqué ce modèle à la première partie de la courbe de percée pour une concentration réduite inférieure à 0,50 (Fig. VI.5) (Wang et al., 2015 ; Unuabonah et al., 2012). Effectivement, il semblerait, d'après cette figure, que le modèle n'est applicable que dans ces conditions, en raison de la superposition des courbes de percée théoriques du modèle et des données expérimentales. Des résultats similaires ont été obtenus par Dhanasekaran et al., (2017), Jang et al., (2016), Song et al., (2016) et Han et al., (2009).

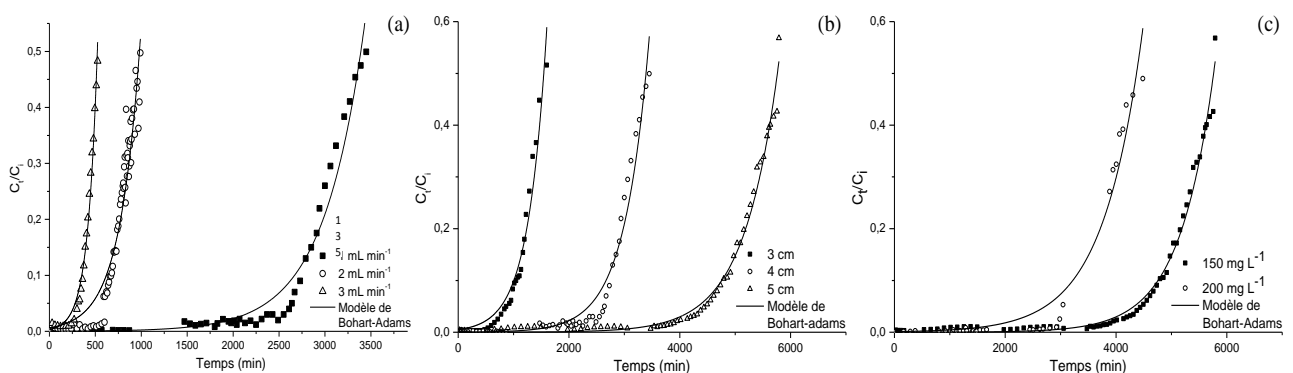


Fig. VI.5 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Bohart-Adams pour une concentration réduite inférieure à 0,50

(a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP.

VI.3.b Modèle de Clark

Le modèle de Clark, décrivant l'adsorption en colonne basé sur l'isotherme de Freundlich, a été appliqué avec succès à plusieurs systèmes, même si ces derniers ne sont pas décrits par ce type d'isotherme. L'application du modèle de Clark aux résultats expérimentaux (Fig. VI.6), nous a permis d'évaluer les paramètres caractéristiques (A et r) de ce modèle (Tableau VI.5).

Il apparaît de cette figure, que ce modèle décrit de manière satisfaisante la totalité des courbes de percée pour des débits (3 et 5 mL min⁻¹) et une concentration (200 mg L⁻¹) élevés et pour une faible hauteur (1 cm). Pour une concentration (150 mg L⁻¹) et un débit (1 mL min⁻¹) plus faibles et des hauteurs plus élevées (4 et 5 cm), une bonne simulation des courbes de percée est obtenue pour des concentrations réduites inférieures à 0,70. En outre, les valeurs des coefficients de corrélation sont relativement élevées (> 0,972), et celles de chi-carré relativement faibles (< 0,003) pour tous les paramètres opératoires examinés. Toutefois, les valeurs de l'erreur moyenne APE sont élevées. Ces résultats révèlent que l'adsorption du DEP est décrite par l'isotherme de Freundlich (Dhanasekaran et al., 2017).

Tableau VI .5 : Paramètres caractéristiques du modèle de Clark

Paramètres	A	r (min ⁻¹)	R ² _{adj}	χ ²	APE (%)
Débit d'alimentation Q _L (mL min ⁻¹)					
1	1,49E+05	3,13E-03	0,972	0,003	67
3	1,95E+03	6,48E-03	0,977	0,003	123
5	3,20E+03	1,30E-02	0,991	0,001	44
Hauteur du lit (cm)					
3	9,32E+02	3,46E-03	0,980	0,003	126
4	1,49E+05	3,13E-03	0,972	0,003	67
5	1,07E+07	2,61E-03	0,992	0,001	43
Concentration initiale en DEP (cm)					
150	1,07E+07	2,61E-03	0,992	0,001	43
200	1,03E+05	2,40E-03	0,995	0,001	176

Il ressort également du tableau VI.5, une augmentation de la constante de Clark (A) avec la hausse des trois paramètres considérés, quant à la vitesse de transfert de masse (r), elle croit avec l'augmentation du débit d'alimentation, en raison de la diminution de la résistance au transfert de masse (Han et al., 2009 ; Aksu et Gonen, 2004), et diminue avec les deux autres paramètres. En effet, l'augmentation de ces deux paramètres entraîne une amélioration

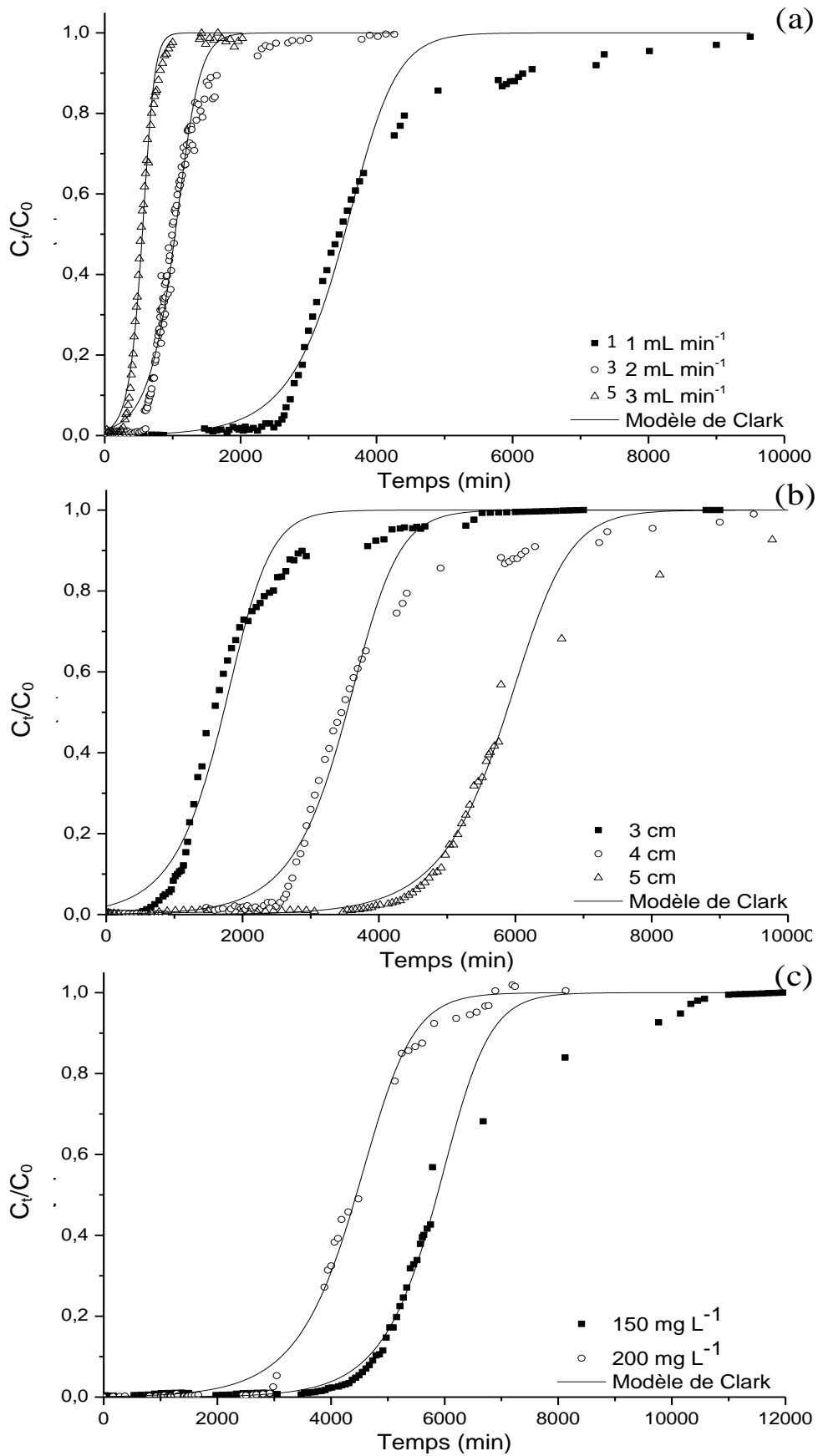


Fig. VI.6 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Clark
 (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

de la diffusion des molécules de DEP, réduisant ainsi la vitesses de transfert de masse (Unuabonah et al., 2012).

VI.3.c Modèle de Thomas

L'ajustement des données expérimentales, pour les trois paramètres examinés, au modèle de Thomas, modèle appliqué fréquemment pour estimer la capacité d'adsorption et prédire les courbes de percée (Fig.VI.7), nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques (k_{Th} , q_{Th}) de ce modèle (Tableau VI.6).

L'examen de la Fig. VI.7, révèle un bon ajustement de la totalité des courbes de percée pour des débits de 3 et 5 mL min⁻¹ (Fig.VI.7.a) et une concentration initiale de 200 mg L⁻¹ (Fig. VI.7.c). Par ailleurs, pour les trois hauteurs étudiées (Fig. VI.7.b), un bon ajustement des données expérimentales à ce modèle, est observé pour des concentrations réduites inférieures à 0,70. En effet, ces résultats sont confirmés d'une part par les valeurs élevées R^2_{adj} ($> 0,985$), et d'autre part, par les faibles valeurs de χ^2 ($< 0,003$) et des valeurs de l'APE moyennement faibles (Tableau VI.6). Le même ordre de grandeur de l'APE a été obtenu par Jang et al., (2016).

Nous observons également, du Tableau VI.6, une augmentation significative de la constante de Thomas k_{Th} avec l'augmentation du débit d'alimentation et la diminution de la concentration initiale en DEP. Alors, qu'elle augmente modérément avec la diminution de la hauteur du lit, en raison de l'augmentation de la force motrice (Unuabonah et al., 2012 ; Aksu et Gonen, 2004).

Tableau VI .6 : Paramètres caractéristiques du modèle de Thomas

Paramètres	k_{Th} (L mg ⁻¹ min ⁻¹)	q_{Th} (mg g ⁻¹)	R^2_{adj}	χ^2	APE (%)
Débit d'alimentation Q_L (mL min ⁻¹)					
1	1,52E-05	453	0,985	0,003	48
3	3,35E-05	396	0,985	0,002	78
5	6,76E-05	352	0,996	0,001	25
Hauteur du lit Z (cm)					
3	1,78E-05	291	0,986	0,002	80
4	1,52E-05	453	0,985	0,003	48
5	1,22E-05	607	0,994	0,001	37
Concentration initiale en DEP C_i (mg L ⁻¹)					
150	1,22E-05	607	0,994	0,001	37
200	9,35E-06	605	0,997	0,000	82

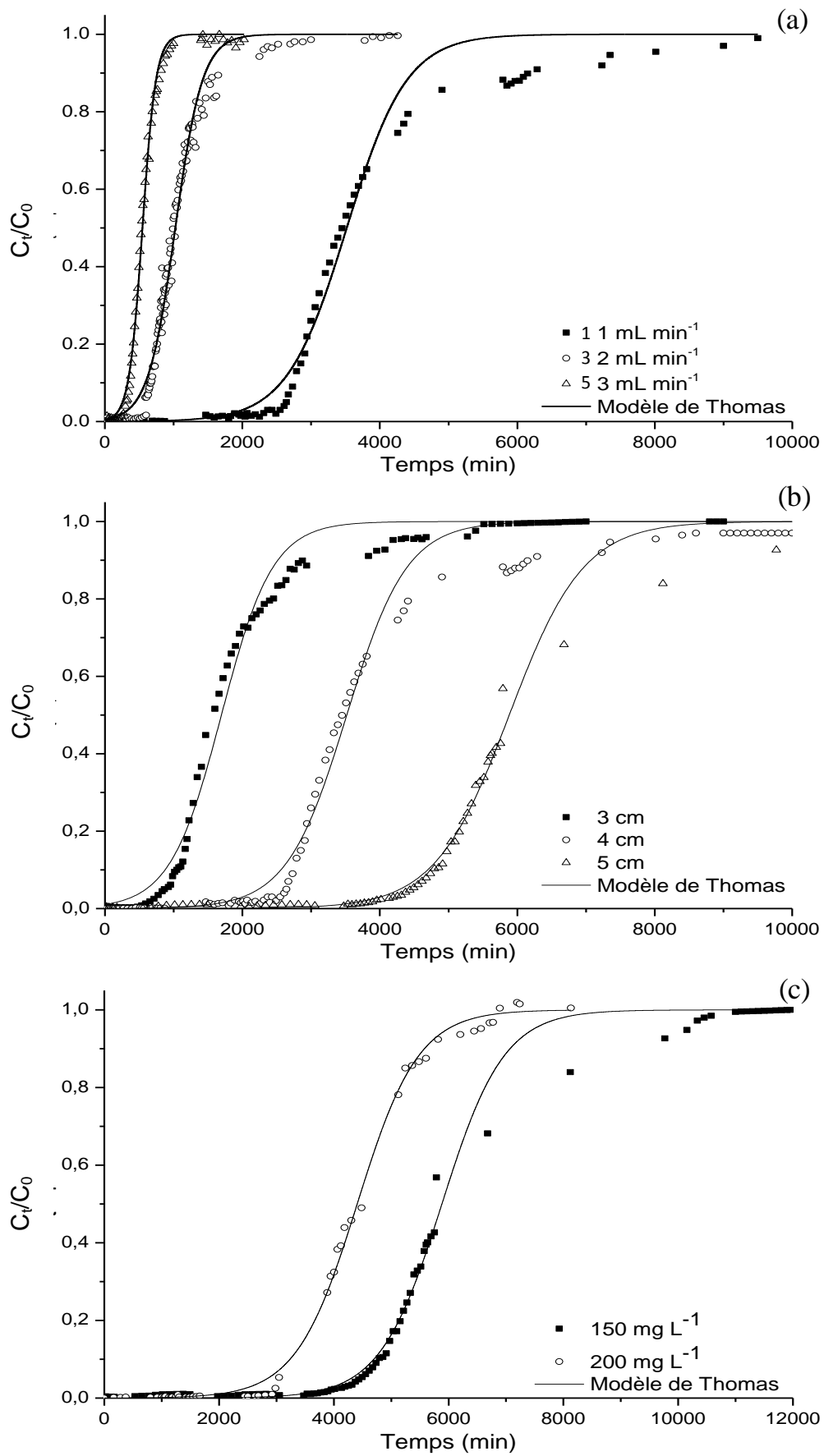


Fig. VI.7 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Thomas

(a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

Ces résultats font également apparaître une diminution de la capacité d'adsorption de Thomas q_{Th} avec l'augmentation du débit d'alimentation et de la concentration initiale. Un effet inverse est observé avec la hausse de la hauteur du lit. La diminution de q_{Th} avec le débit est due au fait qu'un débit élevé augmente le transfert de masse du DEP du film liquide vers la surface de l'AJPAC, entraînant alors, une saturation rapide du lit adsorbant. Aux faibles concentrations initiales, le transfert de masse est plus lent et par conséquent la capacité d'adsorption est plus élevée. Par ailleurs, les valeurs de q_{Th} , estimées à partir du modèle de Thomas, sont relativement différentes de celles de la capacité maximale q_{exp} , obtenues précédemment (Tableau VI.2 à 4).

L'ensemble des résultats indique l'applicabilité de ce modèle, suggérant que les diffusions externe et interne ne sont pas l'étape limitant l'adsorption du DEP (Song et al., 2016 ; Chowdhury et al., 2012 ; Azouaou, 2012).

VI.3.d Modèle de Yoon-Nelson

Le modèle de Yoon-Nelson extrêmement précis, suppose une diminution de la probabilité d'adsorption de chaque molécule. C'est un modèle simple qui ne nécessite pas de données concernant le type d'adsorbant et les propriétés physiques du lit. L'application de ce modèle, aux résultats expérimentaux (Fig. VI.8), nous a permis de déterminer les paramètres caractéristiques de ce dernier, à savoir la constante de proportionnalité (k_{YN}) et le temps requis pour atteindre 50 % de percée (τ). Les résultats obtenus pour les trois paramètres considérés sont donnés dans le Tableau VI.7.

Tableau VI.7 : Paramètres caractéristiques du modèle de Yoon-Nelson

Paramètres	k_{YN} (L min ⁻¹)	τ (min)	R^2_{adj}	χ^2	APE
Débit d'alimentation Q_L (mL min ⁻¹)					
1	2,27E-03	3521	0,985	0,003	49
3	5,03E-03	1024	0,985	0,002	78
5	10,14E-03	547	0,996	0,001	25
Hauteur du lit Z (cm)					
3	2,67E-03	1695	0,986	0,002	81
4	2,27E-03	3521	0,985	0,003	49
5	1,82E-03	5890	0,994	0,001	37
Concentration initiale en DEP C_i (mg L ⁻¹)					
150	1,82E-03	5890	0,994	0,001	37
200	1,87E-03	4407	0,997	0,000	36

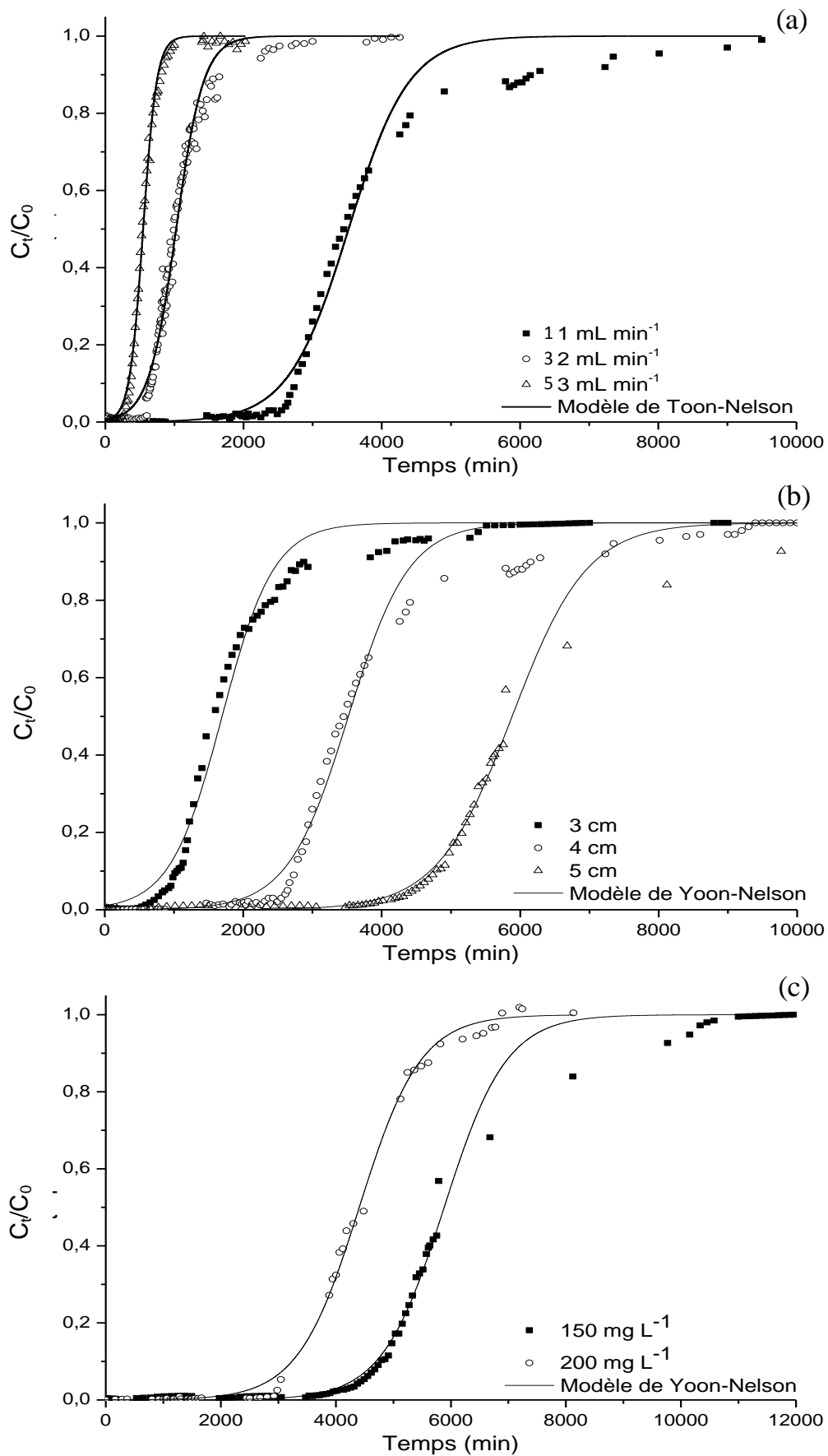


Fig. VI.8 : Ajustement des données expérimentales au modèle de Yoon-Nelson
 (a) débit d'alimentation, (b) hauteur du lit, (c) concentration initiale en DEP

D'après la Fig. VI.8.a et c, l'ajustement des données expérimentales est satisfaisant pour des débits de 3 et 5 mL min⁻¹ et une concentration de 200 mg L⁻¹. Quant à la Fig.VI.8.b, représentant l'effet de la hauteur du lit pour un débit de 1 mL min⁻¹ et une concentration initiale en DEP de 150 mg L⁻¹, nous observons que le modèle de Yoon-Nelson décrit adéquatement les courbes de percée pour des concentrations réduites inférieures à 0,70.

Néanmoins, pour les différentes conditions expérimentales, les valeurs élevées des coefficients de corrélation (> 0,985), les faibles valeurs de chi-carré χ^2 (< 0,003), ainsi que celles du pourcentage d'erreur moyenne APE modérément faibles indiquent un excellent ajustement des données expérimentales. Nous constatons également du Tableau VI.7, que la constante k_{YN} , caractérisant la diffusion dans la ZTM, augmente avec l'accroissement du débit d'alimentation, alors qu'elle diminue avec l'expansion du lit. Par ailleurs, l'effet de la concentration initiale en DEP sur cette constante est insignifiant.

Quant au temps correspondant à 50 % de percée (τ), il diminue considérablement avec la hausse du débit et de la concentration initiale en DEP, en raison de la saturation rapide du lit fixe (Dhnasekaran et al., 2017). De plus, les valeurs de τ déterminées à partir de la modélisation sont en bon accord avec celles obtenues expérimentalement à 50 % de percée pour l'ensemble des essais d'adsorption en mode continu. Des résultats similaires ont été obtenus par Jang et al., (2016), Song et al., (2016) et Chowdhury et al., (2012).

En outre, une valeur maximale de τ (5881 min) est obtenue avec un faible débit d'alimentation (1 mL min⁻¹), une faible concentration initiale en DEP (150 mg L⁻¹) et une hauteur de lit élevée (5 cm), ce qui est en accord avec les conditions optimales obtenues précédemment.

VI.4 Comparaison des résultats de la modélisation

Globalement, nous avons obtenu un bon ajustement des données expérimentales, aux modèles de Clark, de Thomas et de Yoon-Nelson, comparativement au modèle de Bohart-Adams, qui ne décrit de manière satisfaisante que la partie initiale des courbes de percée.

La Fig. VI.9, représentant l'ajustement des données expérimentales aux quatre modèles dans les conditions opératoires optimales, montre clairement une superposition des courbes de percée expérimentales et théoriques des modèles de Thomas et de Yoon-Nelson. En effet, pour ces deux modèles, d'une part, les valeurs des coefficients de corrélation ajustés sont élevées et celles de chi-carré et du pourcentage de l'erreur moyenne sont faibles et d'autre part sont

similaires, suggérant l'applicabilité des deux modèles dans la conception des courbes de percée comparativement au modèle de Clark. Ces résultats nous permettent de conclure que l'isotherme d'adsorption du DEP n'est pas décrite par le modèle de Freundlich, ce qui est en bon accord avec l'étude de l'équilibre d'adsorption en mode discontinu.

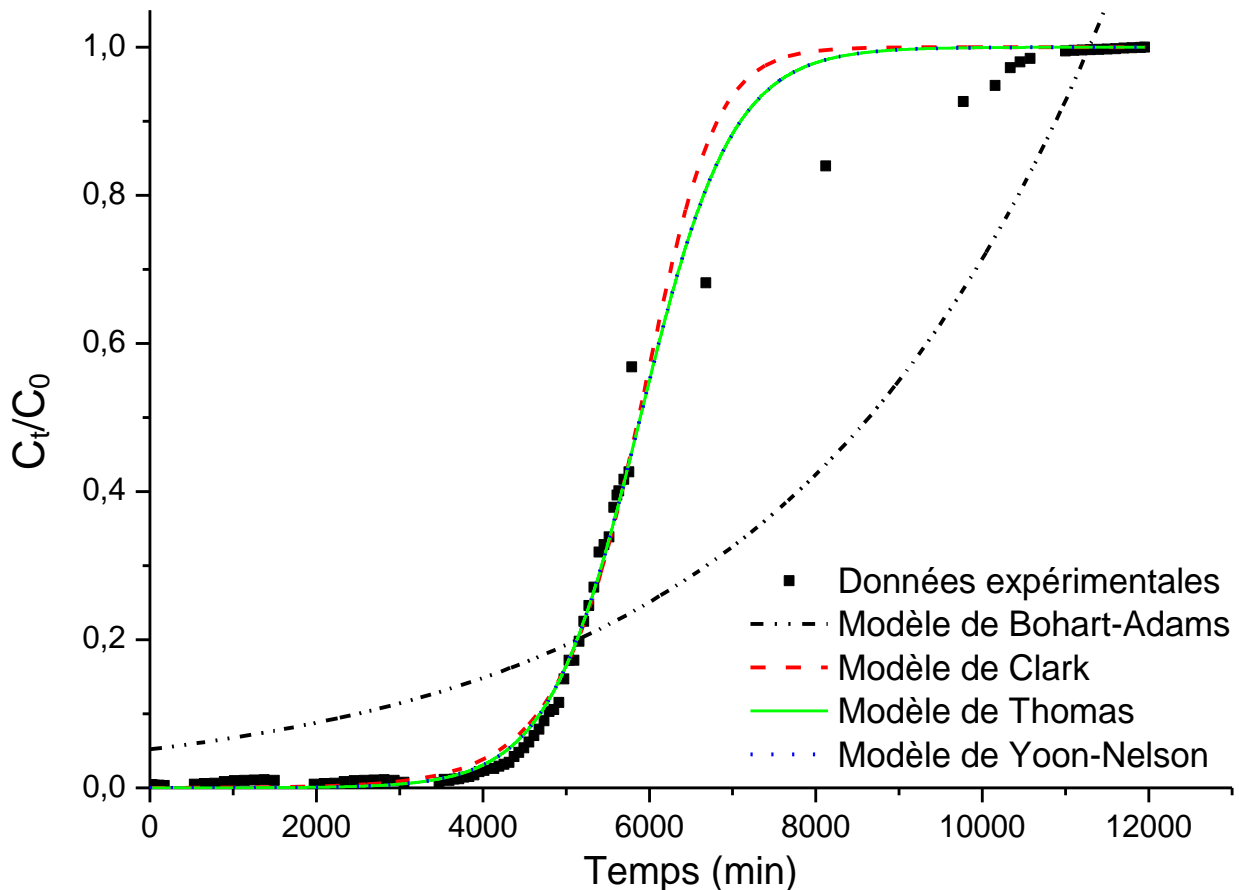


Fig. VI.9 : Ajustement des données expérimentales aux conditions opératoires optimales aux modèles de Bohart-Adams, de Clark, de Thomas et de Yoon-Nelson

Nous avons remarqué également une évolution similaire des paramètres des modèles de Thomas et de Yoon-Nelson. Cette même tendance a été rapportée par Zheng et al., 2016, Acheampong et al., 2013 et Unuabonah et al., (2012). Néanmoins, les capacités maximales déterminées à partir du modèle de Thomas ne concordent pas avec les valeurs des capacités d'adsorption obtenues expérimentalement. Alors, que celles du temps à 50 % de percée, estimées à partir du modèle de Yoon-Nelson, correspondent relativement bien avec les données expérimentales, pour tous les paramètres opératoires examinés.

Au regard de l'étude comparative, le modèle de Yoon-Nelson semble être le modèle le plus approprié pour décrire les données expérimentales d'adsorption du DEP, en mode continu, sur un filtre d'AJPAC. La dispersion radiale, dans ce cas, est favorisée par rapport à la dispersion

axiale, ce qui a pour conséquence d'améliorer la diffusion des molécules de DEP, et donc le processus d'adsorption (Dhanasekaran et al., 2017 ; Han et al., 2008 ; Malkoc et al., 2006).

VI.5 Conclusion

L'objectif principal de ce chapitre est de déterminer l'efficacité de l'AJPAC pour l'élimination du DEP à l'aide d'un adsorbant à lit fixe. L'influence des paramètres opératoires, à savoir, le débit d'alimentation, la hauteur du lit fixe et la concentration initiale en DEP, sur les courbes de percée, a été examinée. La méthode de la zone de transfert de masse, une approche permettant de caractériser le système dynamique, a été utilisée afin d'évaluer les paramètres clés de design tels que la hauteur de la zone de transfert de masse, la capacité fractionnaire, la capacité d'adsorption et le pourcentage d'élimination.

A l'issue des résultats obtenus, il s'avère que le temps de fonctionnement de la colonne augmente avec la diminution du débit d'alimentation et de la concentration initiale en DEP. En revanche, l'augmentation de la hauteur du lit a une influence positive sur le temps de fonctionnement, mais aussi sur le rendement de rétention atteignant un pourcentage de 67,05 % pour la plus grande hauteur. Ainsi, les conditions opératoires optimales ont été obtenues pour un débit d'alimentation de 1 mL min^{-1} , une hauteur du lit de 5 cm et une concentration initiale en DEP de 150 mg L^{-1} .

En vue de prédire les courbes de percée, une modélisation des données expérimentales pour les trois paramètres opératoires étudiés, par les modèles de Bohart-Adams, de Clark, de Thomas et de Yoon-Nelson sous leur forme non linéaire, a été également entreprise. Il ressort des résultats obtenus que les modèles de Thomas et de Yoon-Nelson ajustent de manière satisfaisante les données expérimentales dans les conditions opératoires considérées. Néanmoins, le modèle de Yoon-Nelson est le plus approprié pour la description mathématique et la modélisation du processus. Toutefois, l'application de ce modèle, basé sur des considérations mathématiques, permet d'estimer sa qualité descriptive alors qu'elle ne permet pas de prédire le mécanisme d'adsorption ou l'étape limitant. En effet, l'adsorption dynamique est complexe et peut être influencée par de nombreux paramètres opératoires. En conclusion, cette étude relative au comportement dynamique de l'AJPAC montre, que ce dernier est un adsorbant efficace pour l'élimination des phtalates en mode continu.

- Acheampong M. A., Pakshirajan K., Annachatre A. P., Lens P. N.** Removal of Cu (II) by biosorption onto coconut shell in fixed-bed column systems. *J. Ind. Eng. Chem.*: 19(3) (2013) 841-848.
- Aksu Z., Gönen F.** Biosorption of phenol by immobilized activated sludge in a continuous packed bed: prediction of breakthrough curves. *Process Biochem.*: 39(5) (2004) 599-613.
- Al-Ghouti M. A., Khraishah M. A. M., Ahmad M. N., Allen S. J.** Microcolumn studies of dye adsorption onto manganese oxides modified diatomite. *J. Haz.. Mater.* : 146(1) (2007) 316-327.
- Allahdin O., Dehou S.C., Wartel M., Recourt P., Trentesaux M., Mabingui J., Boughriet A.** Performance of FeOOH-brick based composite for Fe(II)removal from water in fixed bed column and mechanistic aspects. *Chem. Eng. Res. Des.*: 91 (2013) 2732-2742.
- Azouaou N.** Etude de l'adsorption des métaux lourds sur des matériaux végétaux. Thèse de doctorat : Génie de l'environnement. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. 2012. 136 p.
- Azouaou N., Sadaoui Z., Mokaddem H.** Removal of lead from aqueous solution onto untreated coffee grounds: a fixed-bed column study. *Chem. Eng. Trans*: 38 (2014) 151-156.
- Boumaza S.** Etude d'un procédé intégré pour l'élimination de colorants ; couplage de l'adsorption et de la photocatalyse. Thèse de doctorat : chimie physique et théorique. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. 2015. 147 p.
- Chen S., Yue Q., Gao B., Li Q., Xu X., Fu K.** Adsorption of hexavalent chromium from aqueous solution by modified corn stalk: a fixed-bed column study. *Bioresour. Technol.*:113 (2012) 114-120.
- Chowdhury Z. Z., Zain S. M., Khan R. A., Rafique R. F., Khalid K.** Batch and fixed-bed adsorption studies of lead (II) cations from aqueous solutions onto granular activated carbon derived from Mangostana Garcina Shell. *Bio. Res.*: 7 (3) (2012) 2895-2915.
- Dhanasekaran P., SatyaSai P.M., Gnanasekar K.I.** Fixed bed adsorption of fluoride by *Artocarpus hirsutus* based adsorbent. *J. Fluorine Chem.*: 195 (2017) 37-46.
- Ferreira C. I. A., Calisto V. Otero M. Nadais H., Esteves V. I.** Fixed-bed adsorption of ricaine Methanesulfonate onto pyrolysed paper mill sludge. *Aquacult. Eng.* : 77 (2017) 53-60.
- Guendouz N.** Biosorption d'un colorant basique sur les pédicelles de dates: Etude en batch et en système dynamique. Mémoire de Magister : Génie de l'environnement. Alger : Université des Sciences et de la Technologie Houari Boumediene. 2014. 73 p.
- Han R., Wang Y., Zhao X., Wang Y., Xie F., Cheng J., Tang M.** Adsorption of methylene blue by phoenix tree leaf powder in a fixed-bed column: experiments and prediction of breakthrough curves. *Desalination*: 245 (2009) 284–297.
- Jahangiri-Rad M., Jamshidi A., Rafiee M., Nabizadeh R.** Adsorption performance of packed bed column for nitrate removal using PAN-oxime-nano Fe₂O₃. *J. Environ. Health Sci. Eng.*:12 (1) (2014) 90.
- Jang J., Lee D. S.** Enhanced adsorption of cesium on PVA-alginate encapsulated Prussian blue-graphene oxide hydrogel beads in a fixed-bed column system. *Bioresour. Technol.*: 218 (2016) 294-300.
- Lin X., Huang Q., Qi G., Shi S., Xiong L., Huang C., Chen X., Li H., Chen X.** Estimation of fixed-bed column parameters and mathematical modeling of breakthrough behaviors for adsorption of levulinic acid from aqueous solution using SY-01 resin. *Sep. Purif. Technol.*: 174 (2017) 222-231.
- Malkoc E., Nuhoglu Y.** Removal of Ni(II) ions from aqueous solutions using waste of tea factory: Adsorption on a fixed-bed column. *J. Haz.. Mater.*: 135 (2006) 328–336.
- Messaoud-Bouregdha M. Z.** Valorisation d'un déchet alimentaire : le marc de café, transformé en charbon actif – Etude de son comportement dynamique lors de l'adsorption des colorants-textiles. Mémoire de Magister: Génie alimentaire. Boumerdes : M'hamed Bougera. 2001. 75 p.

- Nidheesh P. V., Gandhimathi R., Ramesh S. T., Singh T. S. A.** Adsorption and desorption characteristics of crystal violet in bottom ash column. *J. Urban Environ. Eng.*: 6 (1) (2012) 18-29.
- Nur T., Loganathan P., Nguyen T.C., Vigneswaran S., Singh G., Kandasamy J.** Batch and column adsorption and desorption of fluoride using hydrous ferric oxide : Solution chemistry and modeling. *Chem. Eng. J.*: 247 (2014) 93-102.
- Riazi M., Keshtkar A. R., Moosavian M. A.** Batch and continuous fixed-bed column biosorption of thorium (IV) from aqueous solutions: equilibrium and dynamic modeling. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 301(2) (2014) 493-503.
- Sadaf S., Bhatti H. N.** Batch and fixed bed column studies for the removal of Indosol Yellow BG dye by peanut husk. *J. Taiwan Inst. Chem. Eng.*: 45 (2014) 541-553.
- Sajab M. S., Chia C. H., Zakaria S., Sillanpää M.** Fixed-bed column studies for the removal of cationic and anionic dyes by chemically modified oil palm empty fruit bunch fibers: single-and multi-solute systems. *Desalination*: 55 (5) (2012) 1372-1379.
- Singh S., Srivastava V. C., Mall I. D.** Fixed-bed study for adsorptive removal of furfural by activated carbon. *Colloids Surf., A: Physicochem. Eng. Asp.* : 332(1) (2009) 50-56.
- Song S.-T., Hau Y.-F., Saman N., Johari K., Cheu S.-C., Kong H., Mat H.** Process analysis of mercury adsorption onto chemically modified rice straw in a fixed-bed adsorber. *J. Environ. Chem. Eng.* : 4 (2016) 1685–1697.
- Sotelo J.L., Ovejero G., Rodríguez A., Álvarez S., Galán J., García J.** Competitive adsorption studies of caffeine and diclofenac aqueous solutions by activated carbon, *Chem. Eng. J.*: 240 (2014) 443-453.
- Sotelo J.L., Rodríguez A., Álvarez S., García J.** Removal of caffeine and diclofenac on activated carbon in fixed bed column, *Chem. Eng. Resear. Design*: 90 (2012) 967-974.
- Unuabonah E. I., El-Khaiary M. I., Olu-Owolabi B. I., Adebowale K. O.** Predicting the dynamics and performance of a polymer–clay based composite in a fixed bed system for the removal of lead (II) ion. *Chem. Eng. Res. Des.*: 90(8) (2012) 1105-1115.
- Wang W., Li M., Zeng Q.** Adsorption of chromium (VI) by strong alkaline anion exchange fiber in a fixed-bed column: Experiments and models fitting and evaluating. *Sep. Purif. Technol.*: 149 (2015) 16-23.
- Zheng P., Bai B., Guan W., Wang H., Suo Y.** Fixed-bed column studies for the removal of anionic dye from aqueous solution using TiO₂ glucose carbon composites and bed regeneration study. *J. Mater. Sci.: Mater. Electron.*: 27(1) (2016) 867-877.
-

Conclusion générale

L'objectif principal de ce travail de recherche est la mise en œuvre d'un procédé physique, en l'occurrence l'adsorption sur charbon actif, en mode discontinu et continu. Une démarche, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution et du traitement des eaux contaminées par les phtalates, en particulier le diéthyle et le dibutyl phtalate.

Dans ce sens, la première partie de ce travail de recherche, consacrée à la synthèse bibliographique, a conduit à une étude approfondie de la littérature, aboutissant à la compréhension du phénomène de pollution par les phtalates. Cette dernière intervient de trois façons différentes, en faisant apparaître des voies préférentielles de contamination de l'être humain et induit des effets toxiques insidieux sur l'homme et l'environnement. Cette contamination est due essentiellement à l'utilisation des phtalates dans de nombreux secteurs d'activité, générant une pollution de diverses matrices environnementales, notamment des ressources en eaux par le biais des rejets industriels, domestiques, agricoles, etc.

Il apparaît également de cette recherche que parmi les phtalates, le DEHP, le DBP, le BBP et le DEP sont souvent quantifiés dans les eaux et à de très fortes concentrations. Face à l'ampleur de cette pollution, l'adsorption a été appliquée à l'élimination du DEP et du DBP, et ce pour les nombreux avantages qu'offre cette méthode. Ainsi, les fondements théoriques à la compréhension du phénomène d'adsorption et à la modélisation des données expérimentales, aussi bien en mode statique qu'en mode dynamique, a fait l'objet de cette première partie.

Quant à la deuxième partie de ce travail, elle regroupe l'ensemble des résultats de l'étude expérimentale, réalisée en trois étapes successives. La première étape porte sur la détermination des conditions optimales de préparation du charbon actif, ainsi que des caractéristiques physico-chimiques de ce dernier. Elle vise à proposer un adsorbant efficace, peu coûteux et respectueux de l'environnement, tout en valorisant un déchet végétal «*l'Albizia Julibrissin*» abondant et disponible localement.

L'optimisation a été menée au moyen des plans d'expériences selon la méthodologie des surfaces de réponse, basée sur un plan central composite. Il ressort de l'analyse statistique de ces résultats, que l'ajustement des modèles de régression développés, représente de manière satisfaisante les données expérimentales. Cette méthodologie a permis de déterminer les conditions optimales de préparation (un rapport d'imprégnation de 8, une durée de pyrolyse de 45 min et une température de pyrolyse de 600 °C), conduisant à un charbon possédant à la fois un taux de charbon actif et un pourcentage d'élimination les plus élevés. Par ailleurs, la

caractérisation a montré que le charbon actif optimal est essentiellement microporeux avec une surface spécifique et un taux de charbon actif élevés.

La deuxième étape a été consacrée à l'évaluation de l'efficacité et des performances du charbon actif optimal dans l'élimination du DEP et du DBP en mode statique. De l'étude paramétrique, nous constatons que le pourcentage d'élimination des phtalates est fortement influencé par divers paramètres liés au milieu, à savoir le temps de contact, la dose d'AJPAC, la concentration initiale en DEP et la température. Par ailleurs, l'étude cinétique a montré, d'une part que la vitesse d'adsorption suit l'ordre deux, et d'autre part, que le mécanisme est gouverné par la diffusion dans le film liquide entourant les particules de solide. L'équilibre d'adsorption révèle que les modèles de Langmuir et de Redlich-Peterson décrivent de manière satisfaisante le processus d'adsorption. Quant aux capacités maximales d'adsorption, elles sont de l'ordre de 438 et de 977 mg g⁻¹, pour le DEP et le DBP, respectivement, une différence qui est liée au caractère hydrophobique de chaque molécule.

L'étude thermodynamique a montré que le processus d'adsorption est spontané, exothermique et de nature physique. En outre, l'évaluation de la chaleur isostérique a mis en évidence une surface du solide énergétiquement hétérogène, possédant des sites actifs dont l'activité diffère. Enfin, une caractérisation avant et après adsorption a confirmé l'adsorption des phtalates à la surface de l'adsorbant et la nature physique de cette dernière, au regard de l'absence de changement irréversible sur la structure finale du solide. L'étude comparative des résultats d'adsorption du DEP et du DBP a révélé des similitudes dans le comportement des molécules vis-à-vis de l'adsorbant, toutefois, une plus grande affinité est observée pour la molécule la moins soluble.

Quant à la dernière étape, elle vise à compléter ce travail de recherche, en étudiant le comportement dynamique de l'adsorption du DEP et ce, en réalisant un dimensionnement d'une colonne à lit fixe. La méthode de la zone de transfert de masse, une approche permettant de caractériser le système dynamique, a été utilisée afin d'évaluer les paramètres clés de design et les conditions opératoires optimales de fonctionnement de la colonne, en l'occurrence un débit d'alimentation de 1 mL min⁻¹, une hauteur du lit de 5 cm et une concentration initiale en DEP de 150 mg L⁻¹. En vue de prédire les courbes de percée, les modèles de Bohart-Adams, de Clark, de Thomas et de Yoon-Nelson, ont été appliqués suivant une régression non-linéaire aux données expérimentales. Ainsi, le modèle de Yoon-Nelson est le plus approprié pour la description mathématique et la modélisation du processus. Cette étude relative au comportement dynamique

de l'AJPAC montre, que ce dernier est un adsorbant efficace pour l'élimination des phtalates en mode continu.

A l'issu des résultats obtenus lors de ce travail de recherche, il apparait que le charbon actif, préparé à partir de la gousse *d'Albizzia Julibrissin*, présente d'excellentes potentialités pour l'élimination des phtalates. En outre, il permet une diminution significative et rapide même à des fortes concentrations, et ce pour différentes molécules de phtalates. De plus, il se révèle être un bon alternatif aux charbons commerciaux, qui sont parfois peu efficaces et très coûteux. Quant aux résultats obtenus en mode dynamique, ils tendent à démontrer la faisabilité d'un procédé de traitement à l'échelle industrielle, néanmoins, des études complémentaires doivent être effectuées. En perspectives, et ce afin de compléter et d'améliorer ce travail de recherche, nous nous proposons :

- ☞ D'étudier la régénération par voie solaire en établissant un procédé séparation/régénération. Ce dernier permettra à la fois la séparation, la minéralisation du distilla et la régénération du charbon actif, tout en protégeant l'environnement, réduisant la pollution et minimisant les coûts énergétiques d'une opération de séparation.

- ☞ D'identifier et de quantifier les sous-produits générés par la minéralisation du distilla.

- ☞ D'aborder les aspects cinétiques de la régénération à l'échelle de laboratoire, mais aussi à l'échelle semi-pilote, pilote et industrielle.

- ☞ De tester d'autres molécules de phtalates, dotées de propriétés physico-chimiques différentes, seule ou en mélange, afin d'étudier le comportement de ces dernières et d'approcher ainsi l'effluent réel.

- ☞ De développer une procédure d'analyse efficace afin d'atteindre les objectifs restrictives économique et écologique, qu'exige actuellement le développement mondial.

- ☞ De tester l'effluent réel, issu des industries plastiques, et confronter ainsi les résultats expérimentaux obtenus dans ce travail de recherche.

- ☞ De réaliser et de dimensionner un pilote d'adsorption préindustriel, à partir des données obtenues dans cette étude et des contraintes industrielles, ainsi que d'un autre pilote préindustriel adsorption/régénération afin de confirmer le potentiel de ces méthodes.

- ☞ De poursuivre cette étude avec d'autres polluants émergents classés comme substances prioritaires.

Annexe A :

Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.,

➤ **Courbe de type 'L'** (Langmuir) : permet d'expliquer les interactions chimique et/ou physique adsorbat/adsorbant. L'isotherme est de forme convexe, suggérant une saturation progressive du solide dans le cas des faibles concentrations. Pour des degrés de recouvrement plus importants, l'adsorption devient plus difficile d'où l'apparition d'un palier.

➤ **Courbe de type 'S'** (Sigmoidale): indique une adsorption verticale des molécules, avec des interactions adsorbat/adsorbant plus importantes que celles de l'adsorbat/adsorbant. L'isotherme présente un point d'inflexion, révélant la coexistence d'au moins deux mécanismes d'adsorptions.

➤ **Courbe de type 'H'** (Haute affinité) : commence à une valeur positive avec une pente relativement élevée, indiquant une haute affinité du soluté pour l'adsorbant. C'est un cas particulier de l'isotherme du type 'L'.

Courbe de type 'C' (portion Constante): décrit une affinité relativement constante des adsorbats pour les adsorbants. Ceci indique que le rapport entre la concentration du soluté retenu sur la phase solide et celle en solution est constante quelle que soit la concentration.

Annexe B

Courbe d'étalonnage de la pompe péristaltique

Pour estimer le pourcentage d'erreur sur les débits volumiques réels, la pompe péristaltique a été étalonnée en faisant circuler de l'eau distillée pendant un temps donné (1 minute). Le volume est ensuite recueilli et mesuré. Cette démarche nous a permis d'établir la courbe d'étalonnage de la pompe péristaltique (Fig. A.1). A l'issue de ces résultats, la pompe a été calibrée et revérifiée.

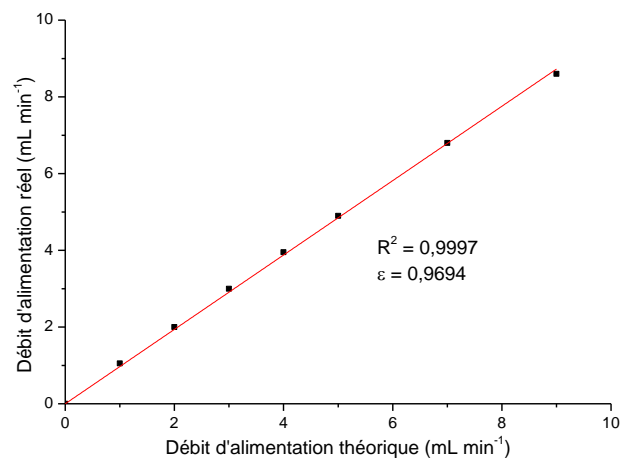


Fig. A.1 : Courbe d'étalonnage de la pompe péristaltique

Annexe C

Courbe d'étalonnage du DEP et du DBP

Afin d'établir la courbe d'étalonnage des deux polluant étudiés, nous avons préparé des solutions filles à différentes concentrations à partir de solutions mères. Ces dernières ont été obtenues en suivant le protocole expérimental décrit dans le chapitre III section 3.b. L'analyse des solutions filles ont été effectuées par balayage au moyen d'un spectrophotomètre UV-Visible à double faisceaux (SPECORD, 200 PLUS). L'évolution spectrale à différentes concentrations du DEP et du DBP est donnée dans la Fig. A.2.

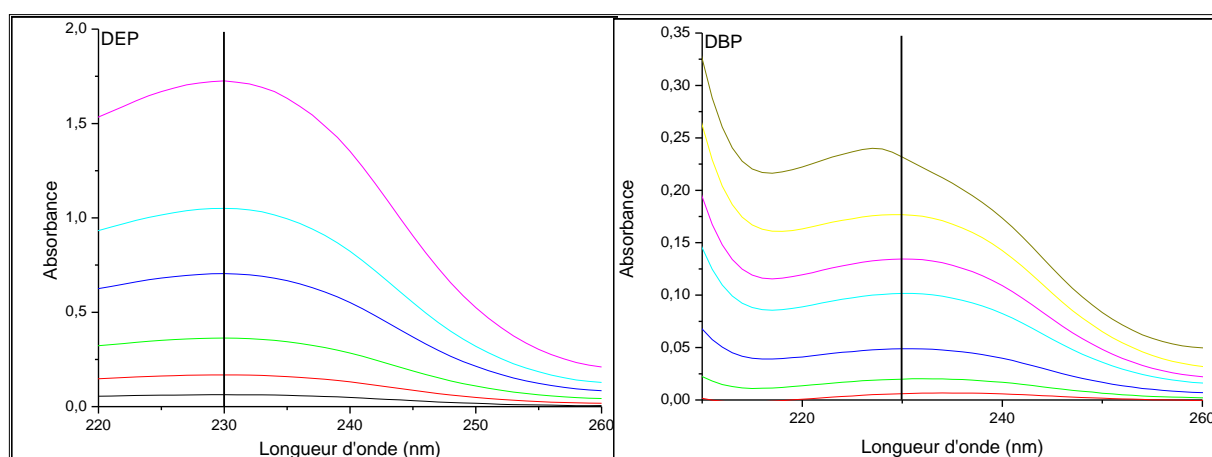


Fig. B.1 : Evolution spectrale à différentes concentrations du DEP et du DBP

Ainsi, d'après la Fig. A.2, la longueur d'onde maximale appropriée pour les phtalates est de 230 nm. Nous avons établi alors une courbe d'étalonnage représentant l'absorbance en fonction des concentrations (Fig. A.3).

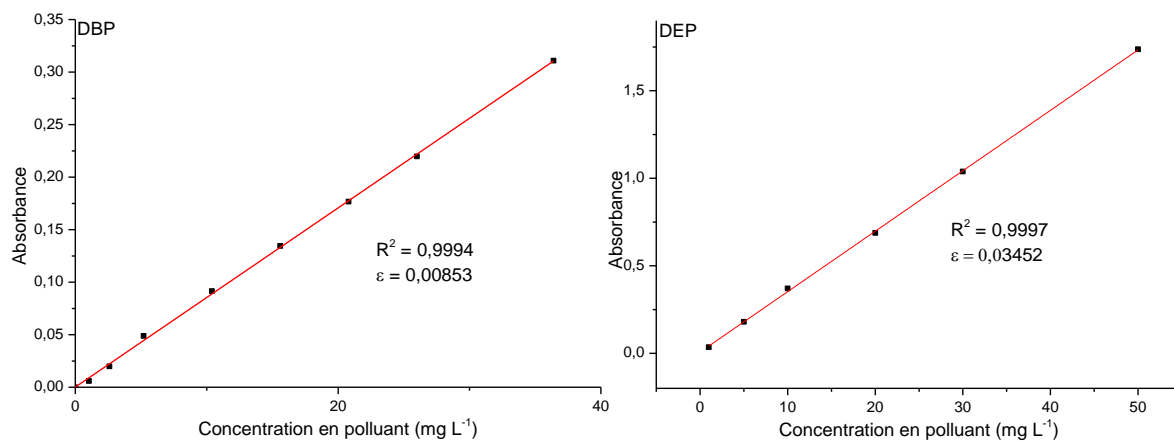


Fig. B.2 : Courbe d'étalonnage à la longueur d'onde de 230 nm pour le DEP et le DBP