

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

Université des Sciences et de la Technologie « HOUARI BOUMEDIENE »

FACULTE DE GENIE MECANIQUE ET DE GENIE DES PROCÉDES



MEMOIRE

Présenté pour l'obtention du diplôme de MAGISTER

En Génie des Procédés

Spécialité : Energétique des Procédés

Par : HAMITOUCHE ADH'YA-EDDINE

Thème

**Elaboration et caractérisation d'un charbon activé
avec du chlorure de zinc.
Application à l'adsorption du 4-chlorophénol**

Soutenu le 20/12/2006, devant le jury composé de :

M^{me} G. NEZZAL, Professeur, USTHB
M^{me} Z. BENDJAMA, Professeur, USTHB
M^{me} Z. BELMEDANI, Maître de Conférences, USTHB
M^f Y.K BENKAHLA, Maître de Conférences, USTHB
M^f T. BERRAMA, Docteur, USTHB

Président
Directeur de thèse
Examineur
Examineur
Examineur

Résumé

Ce travail concerne l'étude de l'élimination du 4-chlorophénol en solutions aqueuses par adsorption sur un charbon actif préparé à partir de noyaux d'abricot traités au chlorure de zinc.

L'élaboration et la caractérisation d'une série de charbons actifs, nous ont permis de montrer que les propriétés de ces derniers sont liées aux conditions du traitement chimique appliqué au précurseur. Le charbon préparé de manière optimale présente une aire spécifique de l'ordre de 537,05 m²/g.

L'influence des paramètres considérés sur le rendement d'adsorption a pu être quantifiée. Les conditions optimales d'adsorption obtenues par plan d'expériences ont été dégagées. Un modèle de prédiction lié au plan factoriel utilisé a été établi.

L'étude cinétique de l'adsorption nous a permis d'évaluer l'ordre de la réaction ainsi que les coefficients et constantes correspondant au transfert de masse interne.

Un modèle cinétique permettant de prédire l'évolution des quantités de 4-chlorophénol adsorbé a été établi pour chacun des paramètres influents en fonction du temps.

Abstract

This work concern the elimination of 4-chlorophenol in aqueous solutions by adsorption on an activated carbon prepared by apricot stones treated with zinc chloride.

The elaboration and the characterization of activated carbon series show that the properties of the latter are related to the conditions of the chemical treatment applied to the precursor. The optimal activated carbon presents a specific area about 537,05 m²/g.

The influence of yield adsorption on the parameters has been quantified. The optimum conditions for adsorption obtained by experimental plan design were released.

A factorial plan design model predicted the percentage removal was established. The study of adsorption kinetic enabled us to evaluate the reaction order, the coefficients and constants of the internal mass transfer.

The experimental results allow to predict the evolution of 4-chlorophenol adsorbent quantities against time.

Remerciements

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

Je suis très honorée que Madame G. NEZZAL, Professeur à l'USTHB, ait accepté de présider ce jury. Je tiens à lui exprimer ma profonde gratitude.

J'exprime mes profonds remerciements à Madame Z. BELMADANI, Maître de Conférences à l'USTHB, Monsieur Y. K. BENKAHLA, Maître de Conférences à l'USTHB, pour l'honneur qu'ils me font en acceptant de juger ce travail.

J'exprime mes profonds remerciements à Monsieur le Docteur T. BERRAMA, Chargé de cours à l'USTHB, pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant de juger ce travail et pour tous les conseils et les encouragements qu'il n'a cessé de me prodiguer tout au long de ce travail.

Mes remerciements vont également à Monsieur M. TAIBI, Monsieur MAGMOUCHE et Mademoiselle L. LAMOUDI, pour leur contribution aux analyses.

Mes profondes amitiés et reconnaissances vont aux équipes de recherche des laboratoires de Génie des Procédés et Environnement et des phénomènes de transfert.

Enfin, je ne saurais terminer, sans oublier de remercier toute ma famille, mes amis et toute personne qui m'a aidé et encouragé tout le long de ce travail.

SOMMAIRE

LISTE DES SYMBOLES INTRODUCTION GENERALE

CHAPITRE I REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LES CHLOROPHENOLS ET L'ENVIRONNEMENT	2
I.1.1 Origine et utilisation des chlorophénols	2
I.1.2 Toxicité des chlorophénols	2
I.1.3 Comportement dans l'environnement	2
I.2 GENERALITES SUR L'ADSORPTION	3
I.2.1 MECANISME D'ADSORPTION	3
I.2.2 Facteurs influençant l'adsorption	4
I.2.3 Types d'adsorption	4
I.2.4 Isothermes d'adsorption	5
I.2.5 Cinétique d'adsorption	7
I.3 GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF	9
I.3.1 Origine des charbons actifs	9
I.3.2 Formes du charbon actif	10
I.3.3 Fabrication des charbons actifs	10
I.3.4 Structure des charbons actifs	11
I.3.5 Applications du charbon actif	12
I.4 TRAVAUX ANTERIEURS	13

CHAPITRE II PREPARATION ET CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS

II.1 INTRODUCTION	16
II.2 PREPARATION DU CHARBON ACTIF	16
II.2.1 Méthodes expérimentales	16
II.2.2 Etude paramétrique du traitement chimique	17
II.2.2.1 Effet du rapport massique $\frac{Z}{P}$	17
II.2.2.2 Effet de la durée d'imprégnation	18
II.2.2.3 Effet des paramètres d'activation sur les pertes de masse des charbons	19
II.3 CARACTERISTIQUES DES CHARBONS ACTIFS ELABORES	19
II.3.1 Analyse élémentaire	20
II.3.2 Analyses physique et physico-chimique	20
II.3.3 Analyse structurale	21
II.3.3.1 Analyse par spectroscopie infra-rouge	21
II.3.3.2 Analyse par microscopie électronique	24
II.4 Conclusion	25

**CHAPITRE III ANALYSE DE L'ADSORPTION DU 4-CHLOROPHENOL PAR
UN CHARBON ACTIF**

III.1 INTRODUCTION	26
III.2 MATERIELS ET METHODE	26
III.2.1 Système étudié	26
III.2.2 Méthode expérimentale	27
III.3 ETUDE PARAMETRIQUE PAR LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES	28
III.3.1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences	28
III.3.2 Planification des essais d'adsorption	29
III.3.3 Analyse des résultats	30
III.3.3.1 Modèle général	30
III.3.3.2 Simplification du modèle établi	32
III.3.3.3 Vérification du modèle réduit	33
III.3.3.4 Recherche d'un domaine optimal	34
III.4 EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION	38
III.4.1 Application du modèle de Langmuir au système étudié	38
III.4.2 Application du modèle de Freundlich au système étudié	39
III.4.3 Comparaison des deux modèles	39
III.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION	40
III.6 CINETIQUE D'ADSORPTION	41
III.6.1 Présentation des résultats expérimentaux et discussion	41
III.6.2 Exploitation des résultats expérimentaux	45
III 6.2.1 transfert de matière interne	45
III.6.2.2 Réaction d'adsorption	52
III.7 MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU 4-CHLOROPHENOL	56
III.7.1 Théorie	56
III.7.2 Modèles de prédiction	57
CONCLUSION CENERALE	62
REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES	
ANNEXES	

LISTE DES SYMBOLES

Symboles latins

A_i	: L'effet du paramètre i	
b	: Constante de Langmuir	$L.g^{-1}$
C_0	: Concentration initiale de la solution du 4-chlorophénol	$mg.L^{-1}$
C_{ad}	: Concentration d'adsorbant	$g.L^{-1}$
C_e	: Concentration de la solution à l'équilibre	$mg.L^{-1}$
C_s	: CONCENTRATION DE LA SOLUTION A L'INTERFACE LIQUIDE- SOLIDE	
	$MG. L^{-1}$	
C_t	: Concentration de la solution au temps t	$mg.L^{-1}$
D	: Coefficient de diffusion intragranulaire	$m^2.s^{-1}$
d_p	: Diamètre moyen des particules d'adsorbant	m
K	: Constante de Freundlich	
K_1	: Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 1	s^{-1}
K_2	: Constante de vitesse d'adsorption d'ordre 2	$g.mg^{-1}.min^{-1}$
K_d	: Constante de vitesse de diffusion intra particulaire	$mg.g^{-1}.mn^{-0,5}$
m	: Masse d'adsorbant	g
n	: Constante de Freundlich	
q_e	: Quantité de 4-chlorophénol adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre	$mg.g^{-1}$
q_m	: Capacité maximale d'adsorption	$mg.g^{-1}$
q_t	: Quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'instant t	$mg.g^{-1}$
r	: Rayon des particules d'adsorbant	m
R	: Constante des gaz parfaits	$J.K^{-1}.mol^{-1}$
T	: Température	$^{\circ}C$

Symboles grecs

ΔH°	: Enthalpie standard	$kJ.mol^{-1}$
ΔG°	: Enthalpie libre standard	$kJ.mol^{-1}$
ΔS°	: Entropie standard	$kJ.K^{-1}.mol^{-1}$
ρ_{app}	: Masse volumique apparente	$g.cm^{-3}$
λ	: Longueur d'onde	cm^{-1}

Introduction

Générale

INTRODUCTION GENERALE

Depuis toujours, l'eau est le moteur de la vie sur terre, cependant, elle peut parfois devenir un véritable instrument de mort, et pas seulement à l'occasion de ses « débordements » catastrophiques, tels qu'inondations ou raz de marrée ; mais plus souvent lorsqu'elle est souillée, polluée et qu'elle véhicule et éparpille des micro-organismes ou des substances chimiques, qui provoquent chez l'homme ou les animaux des troubles et des maladies [1]. Ainsi donc, la présence de polluants organiques dans les effluents aqueux constitue une préoccupation majeure dans le domaine de la protection de l'environnement. Cela tient aux risques qui prennent de plus en plus de l'ampleur, mais aussi à la diversité et à la dispersion des sources de rejet.

L'application de la réglementation fixant les teneurs limites des substances indésirables dans les effluents liquides a donné lieu au développement de diverses techniques comme l'extraction par solvant, l'adsorption, filtration par membrane ...etc.

L'adsorption utilisant le charbon actif reste l'une des méthodes les plus utilisées. Néanmoins la recherche d'un meilleur adsorbant s'impose. A cet effet, de nombreux travaux relatifs à l'adsorption s'orientent vers la recherche de nouveaux adsorbants efficaces et peu coûteux.

Justement, dans le cadre de ce travail relatif à l'épuration des eaux chargées de 4-chlorophénol, nous envisageons d'appliquer le procédé d'adsorption utilisant un charbon actif élaboré à partir de coques de noyaux d'abricot, précurseur disponible localement, abondant et peu coûteux. Le choix d'un tel système peut déboucher sur une application intéressante dans le domaine de traitement des eaux polluées par les chlorophénols.

Cette étude est articulée autour de trois chapitres.

Consacré à la revue bibliographique, le premier chapitre présente la pollution engendrée par les chlorophénols ainsi que quelques généralités relatives à l'adsorption et au charbon actif. Une synthèse des travaux publiés antérieurement par de nombreux auteurs, traitant essentiellement de l'adsorption du 4-chlorophénol par des charbons actifs et de la préparation de ces derniers sera également développée.

La préparation et la caractérisation des charbons activés au chlorure de zinc feront quant à elles, l'objet du deuxième chapitre.

Dans le dernier volet du plan adopté, nous analyserons l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon traité de manière optimale. L'étude paramétrique sera menée selon la méthode des plans d'expériences. Cette technique de programmation des essais expérimentaux nous permettra non seulement de connaître les effets des paramètres considérés et leurs interactions mais aussi d'établir un modèle mathématique de prédiction et d'optimiser le procédé.

Sur le plan fondamental, l'exploitation des résultats de l'étude cinétique mettant en évidence l'effet des paramètres retenus, nous permettra d'évaluer les grandeurs thermodynamiques de la réaction de fixation du 4-chlorophénol, mais aussi, de considérer l'équilibre isotherme d'adsorption et le transfert de matière interne. Par ailleurs, nous tenterons d'établir un modèle cinétique de prédiction pour chacun des paramètres influents.

Pour conclure ce travail, nous présenterons les principaux résultats obtenus et les perspectives futures.

Chapitre I

Revue

Bibliographique

CHAPITRE I

REVUE BIBLIOGRAPHIQUE

I.1 LES CHLOROPHENOLS ET L'ENVIRONNEMENT

Les eaux résiduaires industrielles forment un milieu complexe constitué de molécules de diverses natures. Selon le classement des différents composés organiques présents dans les rejets aqueux, le 4-chlorophénol que nous avons choisi pour réaliser cette étude appartient à la famille des chlorophénols [2].

I.1.1 Origine et utilisation des chlorophénols

Les chlorophénols étaient utilisés comme désinfectant et comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir.

Actuellement, les chlorophénols sont particulièrement utilisés comme herbicides et insecticides, ou encore, comme produit intermédiaire dans les industries chimiques et pharmaceutique.

Les chlorophénols sont obtenus par chloration directe de phénol à l'aide de gaz chloré. Les émissions des chlorophénols ont lieu au cours de leur fabrication, de leur stockage et transport et de leurs applications.

Les chiffres de production sont les suivants:

Tableau I.1 : Production mondiale de chlorophénols. [2]

Production mondiale des chlorophénols	(t/an)	300000
Chlorophénols lourds (4-5 atomes de chlore)	(t/an)	35- 140000
Chlorophénols légers (1-3 atomes de chlore)	(t/an)	160000

I.1.2 Toxicité des chlorophénols

Les chlorophénols peuvent être absorbés par les poumons, l'appareil digestif et la peau. Près de 80% des chlorophénols sont éliminés par les reins sans avoir subi aucune transformation. La toxicité des chlorophénols dépend du degré de chloration, la position des atomes de chlore, ainsi que de la pureté de l'échantillon. Les chlorophénols provoquent des irritations des yeux et de l'appareil respiratoire. Les doses toxiques (supérieurs à la concentration maximale admissible égale à 1 µg/L) de chlorophénols provoquent des fièvres, des difficultés respiratoires, le coma et finalement la mort. Après des administrations répétées, les doses toxiques peuvent finir par porter atteinte aux organes internes (en particulier au foie) et à la moelle osseuse [3].

I.1.3 Comportement dans l'environnement

En milieu aqueux

Dans le milieu aquatique, les chlorophénols peuvent se dissoudre en substances libres. Ils peuvent aussi être adsorbés sur des matières en suspension. Leur élimination s'opère principalement par biodégradation, celle-ci pouvant être rapide en présence de micro-organismes adaptés. Toutefois, la biodégradation du pentachlorophénol est nettement plus difficile que celle des autres chlorophénols. Tous les dérivés du phénol sont également éliminés par photodécomposition naturelle et volatilisation. Il faut noter que les taux de fixation des chlorophénols

légers (2 à 3 atomes) sont beaucoup moins importants que ceux des chlorophénols lourds (4 à 5 atomes) [2-4].

Dans l'atmosphère

Les chlorophénols migrent très facilement dans l'atmosphère. Leur volatilité s'accroît considérablement lorsque la température augmente. Cette caractéristique dépend également de la présence éventuelle d'autres substances, voire, la nature du bois traité [2-5].

Aux sols

La persistance des chlorophénols dans les sols dépend de leur propriété d'adsorption et de désorption. Seule l'adsorption du pentachlorophénol a fait l'objet d'études approfondies. Le pentachlorophénol est très fortement fixé sur les particules de sol et n'est pas facilement lessivé par la pluie. Les voies d'infiltration rapide peuvent jouer un rôle important dans le transport du pentachlorophénol dans les sols. Il est peu probable que le pentachlorophénol soit dégradé lorsqu'il atteint la nappe phréatique. Depuis 1984, il est interdit, de stocker dans des décharges non contrôlées les déchets provenant de la fabrication de pentachlorophénol, et ce, dans le but d'éviter l'infiltration d'eau contaminée par cette substance organique [3, 4].

I.2 GENERALITES SUR L'ADSORPTION

L'adsorption sur un solide est un phénomène physico-chimique de surface, qui se traduit par une modification de la concentration des molécules d'une phase liquide (ou gazeuse) sur la totalité de la surface du solide, c'est-à-dire la surface géométrique pour un adsorbant non poreux à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne engendrée par le réseau de pores et les cavités.

I.2.1 Mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption d'un soluté sur un adsorbant peut être décrit par quatre étapes (figure I.2):

Première étape: Transfert de matière au sein du liquide vers la couche limite.

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

Troisième étape: Diffusion des molécules à travers les macropores.

Quatrième étape: Diffusion des molécules adsorbées à travers le réseau de micropores.

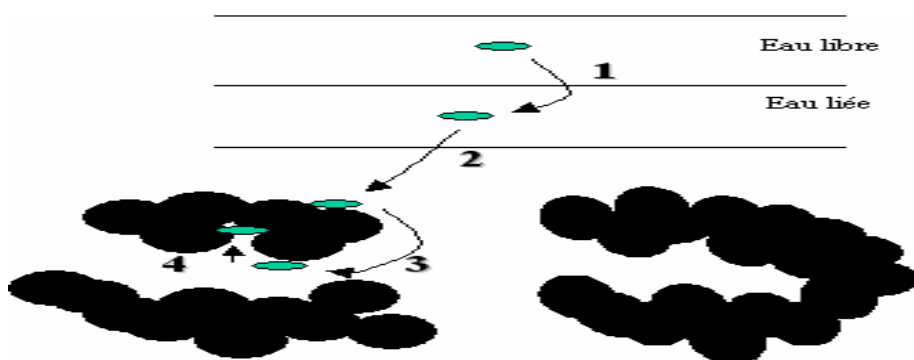


Figure I.2 : Mécanisme d'adsorption [5, 6].

I.2.2 Facteurs influençant l'adsorption

Les équilibres d'adsorption dépendent non seulement des paramètres de fonctionnement du procédé, mais aussi de la nature de l'adsorbant et de l'adsorbat.

Nature de l'adsorbant

Les caractéristiques des adsorbants jouant un rôle important au cours d'une opération d'adsorption sont la surface spécifique, la distribution de tailles des pores et la polarité.

Nature de l'adsorbat

La structure moléculaire, la solubilité, le point d'ébullition, la taille des ions ou molécules peuvent aussi influencer le phénomène d'adsorption.

Paramètres d'adsorption

Le phénomène d'adsorption dépend également des paramètres de fonctionnement du procédé tels que le pH de la solution à traiter, la température, les concentrations de l'adsorbant et du soluté, la vitesse d'agitation et la présence d'autres molécules ou ions dans la solution.

I.2.3 Types d'adsorption

Selon la nature des forces mises en jeu, on distingue deux types d'adsorption : l'adsorption physique (ou physisorption), qui conserve l'identité aux molécules adsorbées et l'adsorption chimique (ou chimisorption) qui conduit à la rupture de liaisons chimiques.

1) Adsorption physique

L'adsorption physique est due à des forces d'interaction physique entre les atomes ou groupements d'atomes du solide et les molécules d'adsorbat.

Les forces mises en jeu [6] peuvent être :

- Les forces de dispersion de London qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés. Les interactions de London donnent naissance à des liaisons qui maintiennent ensemble des molécules ne possédant pas de charges électriques permanentes. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Un petit dipôle local peut induire sur une autre molécule un autre dipôle instantané orienté de sorte que l'interaction entre les deux dipôles soit attractive.
- Les forces polaires résultant de la présence de champ électrique dans les micropores. On distingue les forces de Keesom qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents et les forces d'interaction de Debye, quant à elles s'exercent entre deux molécules l'une possédant un dipôle permanent et l'autre un dipôle induit par le précédent.
- Les liaisons hydrogène dues aux groupements hydroxyle ou amine.

L'adsorption physique se fait de manière instantanée, même aux températures les plus basses. Les forces mises en jeu ne nécessitent pas d'énergie d'activation. En général l'équilibre est atteint rapidement cependant en présence d'adsorbants microporeux, le phénomène de physisorption peut se prolonger sur des temps longs en raison de la diffusion dans des pores de dimensions voisines du diamètre des molécules adsorbées.

2) Adsorption chimique

L'adsorption chimique met en jeu des forces de nature chimique, responsables des liaisons qui peuvent avoir lieu entre les atomes superficiels du solide et les atomes ou molécules adsorbés (liaisons covalentes ou ioniques). Elle peut être instantanée et dans de nombreux systèmes elle requiert une énergie d'activation [6].

Le tableau (I.4) montre les différences entre les deux types d'adsorption.

Tableau I.4 Caractéristiques des procédés d'adsorption physique et chimique [6].

Propriétés	Physisorption	Chimisorption
Liaison	Forces de Van der Waals	Chimique
Température du processus	Relativement basse	Elevée
Chaleur d'adsorption	1 à 10 Kcal / mole	10 à 25 Kcal / mole
Processus de désorption	Facile	Difficile
Cinétique	Rapide	Lente
Formation de couches	Formation de mono ou multicouches	Formation d'une monocouche
Réversibilité	Réversible	Irréversible

I.2.4 Isothermes d'adsorption

1) Types d'isotherme

L'isotherme représente la quantité de l'adsorbat fixé, à température constante, par l'adsorbant en fonction de la concentration résiduelle du soluté en solution. BRUNAUER, EMMETT et TELLER [7- 9] ont classé les isothermes d'adsorption en cinq types (figure I.3).

Isotherme de type I

Ce type d'isotherme est relatif à la formation d'une couche monomoléculaire adsorbée physiquement ou chimiquement sur un solide non poreux ou un solide microporeux de diamètre inférieur à 25 Å.

Isotherme de type II

C'est la plus fréquemment rencontré; elle s'obtient sur des solides non poreux ou à macropores supérieurs à 500 Å. Elle correspond en général à l'adsorption multicouche. Les polycouches apparaissent une fois que la surface est entièrement recouverte d'une couche monomoléculaire. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes de type I et III (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe). Le point d'inflexion B (figure I.3) indique le remplissage de la première monocouche adsorbée (figure I.3).

Isotherme de type III

Relativement rare, cette isotherme indique la formation de couches polymoléculaires, dès le début de l'adsorption et avant que la surface ne soit recouverte complètement d'une couche monomoléculaire. Elle reflète un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et l'interaction de l'adsorbat avec une couche adsorbée est plus grande que l'interaction avec la surface adsorbante.

Isotherme de type IV

Cette isotherme se produit sur des solides ayant des pores de diamètre compris entre 15 et 1000 Å. Par augmentation de la pression, il y a formation de couches polymoléculaires à l'intérieur des pores et donc remplissage préférentiel de ces dernières. Il arrive un moment où à l'intérieur des pores, les épaisseurs de la couche se rejoignent pour former un ménisque.

Isotherme de type V

Ce type d'isotherme est aussi caractéristique de solides poreux, ayant des diamètres de pores de même ordre que ceux des solides donnant des isothermes de type IV. Cette isotherme est similaire à l'isotherme de type III aux faibles pressions, c'est à dire que la polycouche démarre bien avant que la monocouche ne soit totalement formée. Elle traduit l'existence d'interactions

intermoléculaires importantes, l'interaction entre les molécules d'adsorbant et le solide étant faible.

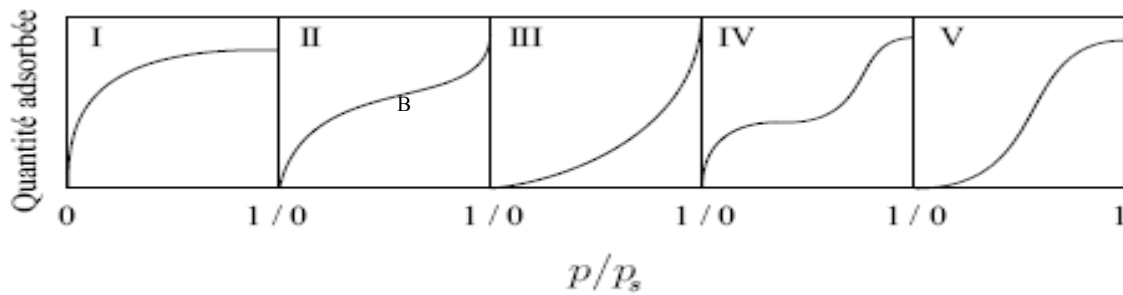


Figure I.3: Classification des isothermes d'adsorption
 P : pression partielle de l'adsorbant en phase fluide
 P_s : pression partielle de l'adsorbant à saturation [9].

2) Modèles d'isotherme

De nombreux modèles d'isothermes d'adsorption ont été établis [7, 9, 10]. Nous présentons ci-dessous les modèles de Langmuir et de Freundlich.

Modèle de Langmuir

Modèle théorique proposé en 1918, l'isotherme de Langmuir repose sur les hypothèses suivantes [10]:

- les molécules sont adsorbées sur des sites définis,
- une seule molécule est adsorbée par site,
- tous les sites sont énergétiquement équivalents,
- absence d'interaction entre molécules des sites adjacents.

Le modèle est défini par la relation (I.1):

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

Avec :

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

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

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

b : constante de Langmuir relative à l'énergie d'adsorption ($\text{L} \cdot \text{mg}^{-1}$)

La linéarisation de cette équation, donnée par la relation (I.2) permet de déduire graphiquement q_m et b .

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

Modèle de Freundlich

Présentée en 1926, l'isotherme d'adsorption de Freundlich est strictement empirique, permet la représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouche à l'équilibre. Il existe peu de restrictions à l'utilisation de ce modèle qui tient compte de l'inégalité de l'énergie d'adsorption des différents sites.

La relation de Freundlich est définie par :

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

K ($L \cdot g^{-1}$) et n sont associées, respectivement, à la capacité d'adsorption et à l'affinité du système.

La linéarisation de cette équation par passage à une échelle logarithmique (équation I.4) permet d'évaluer les deux constantes de Freundlich.

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

I.2.5 Cinétique d'adsorption

En général on admet que le processus dynamique de l'adsorption comporte trois étapes :

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

A l'aide de modèles classiques basés sur les lois de Fick, il est possible de déterminer pour chacune des trois étapes, les paramètres liés à la cinétique du transfert de matière. Nous présenterons ci-dessous les modèles décrivant les deux dernières étapes.

I.2.5.1 Transfert de matière interne

Coefficient de diffusion intraparticulaire

La cinétique de pénétration d'un liquide (ou d'un gaz) dans un milieu poreux a fait l'objet d'un grand nombre d'études [11, 12] où divers modèles phénoménologiques sont proposés sans qu'aucune théorie définitive n'en ressorte.

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

$$J = -D \text{GRAD } C \quad (I.5)$$

$$\frac{\partial C}{\partial t} = -\text{div } J \quad (I.6)$$

La combinaison de ces équations et son application au cas d'une particule sphérique de rayon r , considérée en coordonnées polaires, conduit à l'expression :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \frac{\partial}{\partial r} \left[D \cdot r^2 \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right] \quad (I.7)$$

La diffusion étant Fickienne (diffusivité constante), l'équation différentielle du transfert de matière au sein de la particule solide devient :

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

Où

C : concentration de la substance qui diffuse à l'intérieur de la sphère au temps t (mg/L)

D : coefficient de diffusion (cm^2/s)

Moyennant les conditions aux limites :

$$\begin{array}{lll}
r > r_0 & \text{à } t=0; & C(r) = C_0 \\
0 < r < r_0 & \text{à } t=0; & C(r) = 0 \\
r=r_0 & \text{à } t=+\infty; & C(r)=C_e
\end{array}$$

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

$$F(t) = \frac{C_{r,t} - C_0}{C_e - C_0} = 1 - \frac{6}{\pi^2} \sum_{n=1}^{\infty} \frac{1}{n^2} \cdot \exp\left[-D \frac{n^2 \pi^2}{r_0^2} t\right] \quad (\text{I.9})$$

F(t) peut être considéré comme étant la fraction de polluant adsorbé au temps t.

Nous avons :

$$F(t) = 0 \text{ pour } t=0$$

$$F(t) = 1 \text{ pour } t=\infty$$

En général, l'équation (I.9) est utilisée sous sa forme simplifiée :

$$F(t) = \left[1 - \exp\left\{-\frac{D\pi^2 t}{r_0^2}\right\} \right]^{\frac{1}{2}} \quad (\text{I.10})$$

La pente de la droite représentant Ln [1-F²(t)] en fonction de t, permet de déterminer la valeur du coefficient de diffusion D.

Constante de vitesse de diffusion (K_d)

La constante de vitesse de diffusion (K_d) est donnée par la relation I.13 (WEBER et MORRIS [13]):

$$\frac{C_t}{C_0} = -K_d t^{1/2} + A \quad (\text{I.11})$$

Où

C_t : concentration du polluant restant en solution au temps t (mg/L)

C₀ : concentration initiale du polluant (mg/L)

K_d : la constante de vitesse de diffusion (min^{-1/2})

A : est une constante.

La pente de la droite, représentant l'évolution de q_t en fonction de \sqrt{t} est égale à la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire, K_d.

1.2.5.2 Réaction d'adsorption

La dernière étape est la réaction d'adsorption ; elle implique la fixation du soluté sur les sites actifs de la particule solide.

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

Constante de vitesse d'adsorption

Lagergren cité par Panday [14] a proposé, pour une cinétique de premier ordre, l'équation suivante :

$$\log \left[\frac{q_e - q_t}{q_e} \right] = - \frac{K_1}{2,3} t \quad (I.12)$$

Avec

q_e : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'équilibre (mg.g^{-1})

q_t : quantité du soluté adsorbé par unité de masse à l'instant t (mg.g^{-1})

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

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

Pour les réactions du second ordre, l'équation (I.13) suggérée par Quek et coll (1998) [15- 17] décrit un plus large ensemble de résultats d'adsorption:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (I.13)$$

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

I.3 GENERALITES SUR LE CHARBON ACTIF

I.3.1 Origine des charbons actifs

Les charbons actifs sont fabriqués à partir de diverses matières premières d'origines animale, minérale et végétale. [18]. Depuis quelques années on utilise de nouveaux précurseurs telles que les fibres naturelles (coton) ou synthétique (PVC, viscosse, etc.) [19, 20]. Ces derniers précurseurs permettent d'obtenir des matériaux tissés utilisables en lit fixe.

Charbon actif d'origine minérale

Les charbons minéraux ou charbons fossiles proviennent de la décomposition de débris végétaux en milieu anaérobie sous l'action prolongée de divers agents de natures biologique, chimique ou physique [21].

Charbon actif d'origine animale

Les charbons actifs du noir animal sont obtenus par la carbonisation d'os en absence d'air, après avoir extrait les matières grasses par des solvants. Le produit obtenu, contient 9 à 10 % de carbone et 75 à 82 % de phosphate tricalcique, sa surface spécifique est d'ordre de $120 \text{ m}^2/\text{g}$.

Ce type de charbon actif est utilisé surtout pour le raffinage du sucre.

Charbon actif d'origine végétale

Le bois et la coque de noix de coco, sont principalement les matériaux les plus utilisés pour des raisons économiques [20]. Le charbon est obtenu par pyrolyse de ces derniers à $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sous atmosphère inerte [22].

I.3.2 Formes du charbon actif

Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre est un réactif de granulométrie très fine variant de 10 à 15 μm . Sa masse volumique de l'ordre de 200 - 600 kg/m^3 varie selon la fluidisation et le tassement du matériau.

Il est préconisé pour lutter contre les pollutions temporaires ou accidentelles de pesticides ou de toxiques divers.

Charbon actif en grain (CAG)

L'élimination de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du charbon actif en grain. L'efficacité d'un charbon actif en grain dépend de sa nature, mais aussi des caractéristiques du polluant, et des conditions hydrauliques de filtration. La taille des grains varie de 0,5 à 4 mm [23].

I.3.3 Fabrication des charbons actifs

Les charbons actifs sont généralement obtenus à partir de charbon de bois ou d'autres matériaux végétaux présentant une forte teneur en carbone. Le procédé de leur fabrication comporte deux étapes : la carbonisation et l'activation.

Carbonisation

La carbonisation (ou pyrolyse) s'effectue entre 400 °C et 600 °C sous atmosphère inerte. Cette étape permet l'élimination d'une des hétéro-éléments (oxygène, hydrogène, azote) sous forme de gaz, et la formation préliminaire d'une structure poreuse [24].

Activation

L'activation physique permet, grâce à l'action d'un oxydant (eau, oxygène, CO_2 ...) à haute température (850 °C - 1100 °C), de développer la structure microporeuse par suite de l'élimination des résidus de carbonisation contenus dans les micropores; en effet, cette réaction consomme de nouveaux plans de carbone et augmente la microporosité [25].

L'activation chimique est un autre procédé d'obtention des charbons actifs. Elle consiste à traiter le précurseur par un agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, ...). Le matériau traité est ensuite pyrolysé entre 400 °C et 800 °C, lavé et séché.

I.3.4 Structure des charbons actifs

Les charbons actifs se présentent sous forme d'association aléatoire de plans de carbone donnant une structure poreuse pouvant contenir quelques hétéro-éléments (hydrogène, oxygène, soufre...). Dans tous les cas, les charbons actifs, matériaux carbonés, ne possèdent pas l'arrangement hexagonal du graphite. En effet, le fait qu'à longue distance l'ordre ne soit pas respecté et l'écartement des plans aromatiques soit désorienté et désordonné confère aux charbons actifs la structure type turbostratique figure I.5 [26].

Cette structure peut être de nature amorphe, cristalline ou partiellement cristallisée [27].

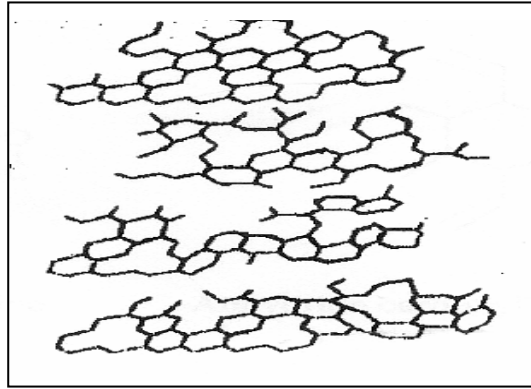


Figure I.5 : Structure de type turbostratique [26]

Les charbons actifs ont des textures très différentes les unes des autres. Celles-ci dépendent du choix du précurseur ainsi que des conditions de carbonisation et d'activation. L'arrangement des plans aromatiques au cours de deux étapes de fabrication est à la base de la formation de pores sous forme de fentes. L'analyse des études réalisées par microscopie électronique à transmission haute résolution a conduit à l'établissement d'un modèle représentant la micro texture des charbons actifs [28]. Celle-ci se présente sous la forme de paquets de feuilles de papier froissées (Figure II.3). Les parois des pores, étranglés et plus ou moins allongés, sont constituées par des zones microcristallines [28].

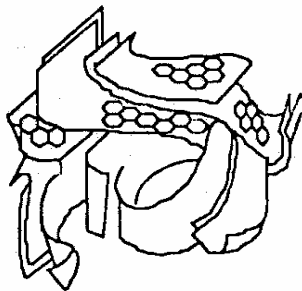


Figure I.6 : Schéma de la structure d'un charbon actif d'après A.Oberlin [29]

Les dimensions et la forme des pores peuvent être très différentes. Il peut s'agir de fentes de plusieurs microns aussi bien que d'une dizaine d'Angströms. Il faut ajouter que dans un même charbon il peut exister différents types de pores (figure I.7).

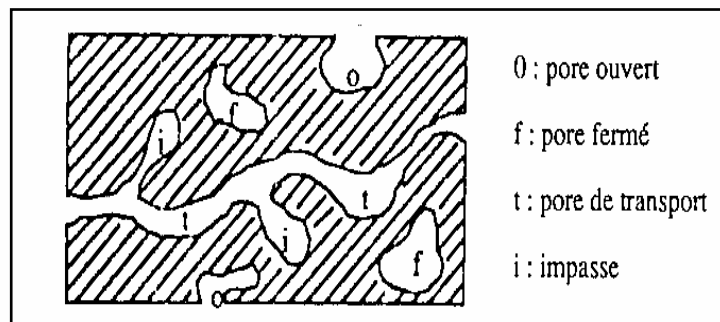


Figure I.7 : Différents types de porosités dans un solide poreux. [29]

Les pores ouverts connectés à la surface externe du solide, favorisent le passage d'un fluide à l'intérieur du matériau. Les pores fermés étant des cavités non connectées à la surface externe du matériau, demeurent inaccessibles. L'activation permet, entre autres, de rendre une partie de ces pores accessibles [29].

Le réseau poreux formé dans le charbon actif admet généralement une distribution de la taille des pores qui correspond à trois classes plus ou moins distinctes mentionnées dans le tableau I.5. Il existe d'autres types de pores intermédiaires, les super et ultra micropores.

Tableau I.5 : Répartition poreuse. [27]

Pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm ³ /g)	Aire massique (m ² /g)
Micropores	20-100	0,2-0,6	400-900
Mésopores	100-1000	0,02-0,1	20-70
Macropores	>1000	0,2-0,8	0,5-2

I.3.5 Applications du charbon actif [30]

L'utilisation du charbon actif pour un usage autre que celui d'un combustible est très ancien; cependant, son emploi s'est ensuite diversifié. Nous résumons ci-dessous les principales applications du charbon actif dans différents secteurs.

Traitement des eaux

Dans ce secteur, les charbons actifs sont utilisés dans le traitement des eaux potables, usées (essentiellement industrielles) et souterraines.

Agroalimentaire

Le charbon actif est utilisé dans la décoloration et purification des sirops de sucre et du glucose, des acides citrique, tartrique et lactique, des huiles, des aromates alimentaires et des vins.

Pharmacie

En pharmacie, les charbons actifs sont utilisés pour purifier des principes actifs comme les antibiotiques, les vitamines et le paracétamol.

Chimie, pétrochimie

Dans ce secteur, les charbons actifs sont utilisés dans la purification des produits chimiques (organiques et minéraux), la désulfuration du gaz naturel et des hydrocarbures et comme support de catalyseur.

Traitement de l'air

Les charbons actifs sont utilisés dans la récupération d'hydrocarbures volatils, la désodorisation et la purification de l'air.

Industries diverses

Les charbons actifs peuvent être utilisés dans l'extraction du minerai d'or et pour le piégeage de substances radioactives.

Ils peuvent aussi être utilisés comme cartouche de masques à gaz et comme filtre à cigarettes.

I.4 TRAVAUX ANTERIEURS

Dans ce paragraphe, nous présenterons en premier lieu, les travaux utilisant comme précurseur les noyaux d'abricot, ensuite nous exposerons quelques recherches relatives à

l'activation des matériaux ligno-cellulosiques au $ZnCl_2$. En dernier lieu, nous donnerons une synthèse des principaux travaux traitant de l'adsorption du 4-chlorophénol sur divers supports adsorbants.

1) Travaux utilisant les noyaux d'abricot comme précurseur

Nous n'avons sélectionnées que les publications les plus intéressantes sur la préparation des charbons actifs à base de noyaux d'abricot.

L'activation des noyaux d'abricot en utilisant séparément de l'air, HNO_3 et l'oxydation électrochimique ont été réalisés par U. G. BEKER et al [31] pour préparer des charbons actifs à grande surface spécifique. Les modes de préparation des charbons actifs de V. Strelko [32] ont été utilisées dans cette étude. La plus grande surface spécifique, égale à $1870 \text{ m}^2/\text{g}$ est obtenue en utilisant comme agent oxydant l'air pendant 5 h, sous une température de $450 \text{ }^\circ\text{C}$.

Pour leur part, M. Kobya et al [33] ont travaillé avec de noyaux d'abricot traités à l'acide sulfurique à 200°C pendant 24 h puis carbonisés. Le charbon actif obtenu, d'aire spécifique égale à $566 \text{ m}^2/\text{g}$, a été utilisé pour étudier l'effet du pH sur la fixation d'une série de métaux lourds (Ni (II), Co (II), Cd (II), Cu (II), Pb (II), Cr (III) et Cr (VI)). En ce qui concerne le Cr (VI), le pourcentage adsorbé le plus élevé (99,99 %) est situé dans la zone où le pH varie entre 1 et 2. Pour les autres métaux les meilleurs taux d'élimination sont obtenus à des pH variant de 5 à 6.

Une étude réalisée par Şentorun-Shalaby et al [34] sur trois espèces de noyaux d'abricot révèle que les charbons, préparés dans les mêmes conditions avec ces trois précurseurs, montrent des différences dans leur structure poreuse. En effet leur porosité et leur surface spécifique sont d'autant plus développées que la teneur en soufre du précurseur utilisé est faible. L'échantillon de charbon présentant la plus grande surface spécifique ($1092 \text{ m}^2/\text{g}$) a été élaboré à partir des noyaux les moins riches en soufre 0,04%.

2) Travaux traitant de l'activation des précurseurs au $ZnCl_2$

Le mécanisme de transformation des matériaux ligno-cellulosiques, préalablement traités au $ZnCl_2$, en charbons actifs ainsi que l'influence de cet adjuvant sur le développement de la porosité ont été étudiés par plusieurs auteurs. C'est ainsi que Rodriguez- Reinoso et Molina-Sabio [35] ont montré que les charbons actifs obtenus par carbonisation de ces matériaux (noyaux d'olive, noyaux de pêche et coques d'amande) en présence de $ZnCl_2$ sont très microporeux.

Caturba et al [36] quant à eux ont préparé des charbons à grande capacité d'adsorption à partir de noyaux de pêches traités au $ZnCl_2$; leur aire spécifique est de l'ordre de $3000 \text{ m}^2/\text{g}$.

Des essais de préparation de charbon actif à base de déchets de canne à sucre et de $ZnCl_2$ comme adjuvant, ont été entrepris par W. T. Tsai et al [37]. Le charbon le plus performant présente une surface spécifique de $905 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume poreux de $0,44 \text{ cm}^3/\text{g}$.

Dans une autre étude, W. T. Tsai et al [38], montrent que comparé à $NaCl$, KCl , $MgCl_2$, $CaCl_2$, $BaCl_2$, le chlorure de zinc est le meilleur agent chimique d'activation des terres décolorantes. Les aires spécifiques des argiles traitées à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ pendant 1 heure sont rassemblées dans le tableau I.6:

Tableau I.6 : Aire spécifique des terres décolorantes activées à $600 \text{ }^\circ\text{C}$ avec divers agents chimiques [38].

Adjuvant	$ZnCl_2$	$NaCl$	KCl	$MgCl_2$	$CaCl_2$	$BaCl_2$
Surface spécifique (m^2/g)	268	109	117	110	110	120

Les travaux entrepris par Rodriguez- Reinoso et al [39-42] et W. T. Tsai et al [43, 44], en opérant à des températures de carbonisation variant de 300 °C à 700 °C, montrent aussi que le $ZnCl_2$ est le meilleur agent d'activation des précurseurs ligno-cellulosiques .

3) Travaux traitant de l'adsorption du 4-chlorophénol

Pour l'adsorption de diverses molécules organiques, S.K Srivastava et al [45] ont utilisé un charbon à base de déchets produits d'une usine d'engrais située en Inde. Ce produit pyrolysé à 500°C pendant 3 h, s'avère être un adsorbant prometteur du 4-chlorophénol, du 2,4,6-trinitrophenol, du 4-nitrophenol, du 1,3-dihydroxybenzene et du phénol présents dans les effluents industriels. L'adsorption de ces substances de solutions synthétiques et d'échantillons prélevés dans des rejets aqueux de raffineries du pétrole a été réalisée avec succès en modes statique et dynamique.

Pour leur part, Zhonghua Hu et al [46] ont préparé un charbon actif, de surface spécifique égale à 2451 m²/g à partir de coques de noix de coco traitées au KOH. Les essais d'adsorption effectués avec du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophenol montrent que la capacité de fixation de ces molécules sur le charbon élaboré est supérieure à celle du charbon actif commercial testé.

Freng- Chin Wua et al [47] ont préparée un charbon actif à partir de bois de sapin et du KOH. En variant le rapport massique "KOH/bois de sapin" de 0,5 à 6, ils ont trouvé que pour des rapports massiques "KOH/bois de sapin" allant de 1,5 à 6, les surfaces spécifiques et les volumes poreux varient, respectivement, de 891 à 2794 m²/g et de 0,76 à 0,82. Ils ont aussi étudié des charbons actifs préparés à 900 °C sans la présence de KOH, mais en faisant varier le temps de carbonisation de 5 à 7 h. Dans ce cas, les charbons obtenus sont caractérisés par des surfaces spécifiques s'étendant de 1016 à 1131 m²/g et des volumes poreux allant de 0,48 à 0,51.

Une autre étude, entreprise par Freng- Chin Wua et al [48], traite de la fabrication à 900 °C, des charbons actifs à partir de bois de sapin en faisant varier la durée de carbonisation de 1 h à 7 h. Les auteurs attribuent l'amélioration de la capacité d'adsorption, principalement, au développement des mésopores dont les diamètres respectifs varient de 2,68 à 3,04 nm et des aires spécifiques qui s'étendent de 527 à 1113 m²/g. Ils ont aussi montré que les valeurs des constantes du modèle de Langmuir, qui décrit de manière satisfaisante l'adsorption du bleu de méthylène, du 4-chlorophenol et du phénol, augmentent avec le développement de l'aire spécifique.

Les mêmes auteurs [49] ont aussi publié une étude réalisée avec des charbons préparés à base de bois de sapin et des coques de pistache activés par des méthodes physiques (vapeur d'eau) et chimique (KOH). Les surfaces spécifiques (1009 à 1096 m²/g) sont beaucoup moins importantes que celles mentionnées dans leur premier article cité ci-dessus [47]. Les équilibres d'adsorption du bleu de méthylène, du 4-chlorophénol et du phénol réalisés à 30 °C ont aussi été considérés. L'équation de Freundlich donne un ajustement meilleur que celui de Langmuir.

Ruey-Shin et al [50] ont étudié l'adsorption du 4-chlorophénol sur des résines non ioniques à des températures variant de 288 à 318 K. Cette étude a montré que les isothermes ne peuvent pas être adaptées aux modèles conventionnels de Langmuir, Freundlich et de Redlich Peterson sur une gamme de concentration variant de 1 à 32 mole/m³. Les résultats obtenus ont été ajustés par une combinaison entre le modèle de Freundlich et de Langmuir.

N. Calace et al [51] ont étudié la capacité d'une huile usée d'adsorber le phénol, et ses dérivés (2-chlorophenol, 3-chlorophenol, 4-chlorophenol, 2-nitrophenol, 4-nitrophenol, 2,4-dichlorophenol, 3,4-dichlorophenol, 3,5-dichlorophenol et 2,4,5-trichlorophenol). L'adsorption des chlorophénols et nitrophenol par l'huile usée est rapide; l'équilibre est atteint après 3 h de contact. Par contre, pour le phénol l'équilibre s'établit après 260 h.

G. Grylewicz et al [52] ont préparé des charbons actifs sphériques (SACS) à partir des houilles de graines de colza et de lin. Leur surface spécifique varie de 600 - 810 m²/g. Des essais d'adsorption ont été entrepris pour examiner le comportement de trois composés organiques : le 2-chlorophénol, le 4-chlorophénol et le 4-nitrophénol.

L'adsorption du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol s'adapte très bien à l'équation de Langmuir, tandis que l'adsorption du 2-chlorophénol n'obéit à ce modèle qu'aux basses concentrations de charbon actif; les constantes de Langmuir sont représentées sur le tableau I.7

Tableau I.7 : Constante de Langmuir pour les trois composés phénolés [52].

Composés	1/b (L.mg ⁻¹)	q _m (g.mg ⁻¹)	R ²
2-chlorophénol	0,156	169	0,978
4-chlorophénol	0,571	119	0,996
4-nitrophénol	0,465	167	0,994

Ru-Ling Tsenga et al [53] ont pu mettre en évidence un nouveau précurseur, les cendres de feuille de maïs carbonisées à 450°C. Ces cendres ont été combinées avec du KOH puis carbonisées à 780 °C. A partir des isothermes d'adsorption (ordre de la réaction) deux groupes ont été définis :

Le groupe I caractérisé par une variation du rapport massique "KOH/cendre de feuille du maïs" allant de 0,5 à 2 présente des surfaces spécifiques s'étendant de 841 à 1221m²/g.

Pour le groupe II dont le rapport "KOH/cendre de feuille du maïs" varie de 3 à 6, les aires spécifiques sont situées dans un domaine allant de 1976 à 2595 m²/g. L'analyse au microscope électronique à balayage montre que la morphologie extérieure des pores alvéolés des charbons actifs a été sensiblement influencée par les rapports de "KOH/cendre de feuille du maïs". Les résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène, du 2,4-dichlorophenol, du 4-chlorophenol et du phénol par les charbons élaborés, réalisée à 30 °C, ont été exploités.

Chapitre II
Préparation et
caractérisation
des charbons actifs

CHAPITRE II

PREPARATION ET CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS

II.1 INTRODUCTION

Les charbons actifs sont des substances de grand intérêt, leurs propriétés sorptives sont utilisées pour récupérer des composés minéraux et organiques ou purifier des solutions liquides chargées de substances indésirables [54, 55].

Les charbons actifs présentent à leur surface des groupements fonctionnels dépendant de leur mode de préparation qui peuvent être considérés comme des sites d'adsorption. Ces sites peuvent être des phénates [56], des carboxylates, des carbonyles, des quinones [57], des lactones [58], des acides carboxyliques [59] ou des peroxydes cycliques [60].

Il faut souligner également l'utilisation des charbons actifs pour l'adsorption des traces de nombreux composés organiques présents dans les eaux à potabiliser tels les trihalométhanes et les composés phénoliques chlorés après la chloration [61- 63].

Notre objectif étant d'appliquer le procédé d'adsorption au traitement des eaux polluées par le 4-chlorophénol, nous nous sommes proposé d'élaborer un charbon actif à partir d'un précurseur ligno-cellulosique, en l'occurrence les noyaux d'abricot. Le choix de ce déchet végétal, peu coûteux, nous a été dicté par sa disponibilité et son abondance en Algérie. Il faut ajouter que ce produit possède les caractéristiques propices pour qu'il devienne après activation un bon adsorbant [64].

Dans ce but, un traitement chimique au $ZnCl_2$ sera appliqué à ce précurseur; afin de trouver les conditions nécessaires à une activation optimale, nous serons amenés à élaborer une série de charbons actifs dont le mode d'activation est modifié, soit par le biais du changement du rapport

$\frac{Z}{P} = \frac{\text{masse de } ZnCl_2}{\text{masse du précurseur}}$, soit par la variation de la durée d'imprégnation des noyaux d'abricot.

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement chimique appliqué, nous procédons dans un dernier point à la caractérisation des charbons élaborés.

II.2 PREPARATION DES CHARBONS ACTIFS

II.2.1 Méthodes expérimentales

Préparation préliminaire du précurseur

Les coques de noyaux d'abricot débarrassées des amandes sont lavées et séchées à l'étuve à 120°C pendant 24 heures. Après broyage et tamisage des échantillons, les grains de diamètre compris entre 1 à 4 mm sont retenus et stockés dans des flacons hermétiquement fermés.

Méthodologie d'imprégnation

Pour réaliser le traitement des coques de noyaux d'abricot, nous avons opté pour une technique d'imprégnation dite « contact mécanique » ou « voie sèche ». Cette méthode présente un intérêt économique et pratique (le traitement se fait avec le chlorure de zinc solide et non en solution aqueuse).

Dans un creuset de 250 ml, des quantités de coques de noyaux d'abricot et de $ZnCl_2$, correspondant à un rapport Z/P donné, sont intimement mélangées. Le temps d'imprégnation est compté à partir de l'homogénéisation du mélange.

Il faut noter qu'en hiver, le mélange doit être préalablement placé pendant 3 min dans une étuve réglée à 100 °C [34, 65].

Méthodologie de la carbonisation

La carbonisation a été réalisée dans un four électrique équipé d'un programmateur régulateur de température. Tous les échantillons ont été carbonisés à 450 °C avec une loi de chauffe de 5 °C/min, pendant 2 heures, puis refroidis progressivement jusqu'à température ambiante. Cette procédure est schématisée sur la figure II.1.

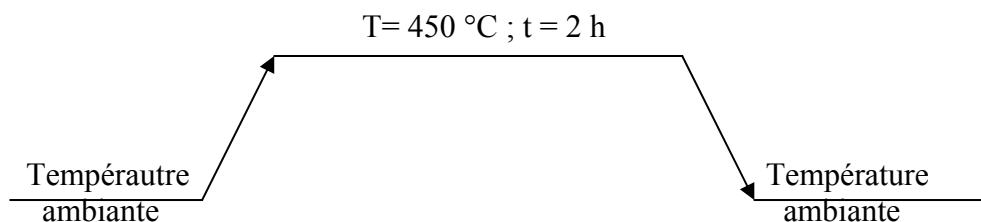


Figure II.1 : Schéma de la procédure de carbonisation.

Les charbons obtenus sont lavés à l'eau distillée bouillante jusqu'à ce que le test au nitrate d'argent, effectué sur le filtrat, soit négatif ; par la suite, ils sont séchés pendant 18 h dans une étuve réglée à 120 °C. Après broyage et tamisage, les grains, de diamètre compris entre 200 et 400 μm , sont retenus et stockés dans des flacons hermétiquement fermés.

II.2.2 Etude paramétrique du traitement chimique

II.2.2.1 Effet du rapport massique $\frac{Z}{P}$

Les expériences concernant ce paramètre ont été menées avec une série de 5 valeurs du rapport massique Z/P : 0, $\frac{1}{6}$, $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$ et 1; la durée d'imprégnation a été fixée à 18h.

Les différents échantillons ont été carbonisés à 450 °C pendant 2 h.

Pour mettre en évidence l'effet de ce paramètre d'activation, nous avons testé la capacité des charbons obtenus d'adsorber le 4-chlorophénol. Les conditions des essais d'adsorption sont :

- Concentration initiale du 4-Chlorophénol : 100 mg/L
- Concentration du charbon actif : 1 g/L
- Température de travail des essais d'adsorption : 27 °C
- Vitesse d'agitation : 300 tr/min
- Durée d'agitation : 2 h

Les résultats obtenus par U.V (288 nm) sont illustrés par la figure II.3.

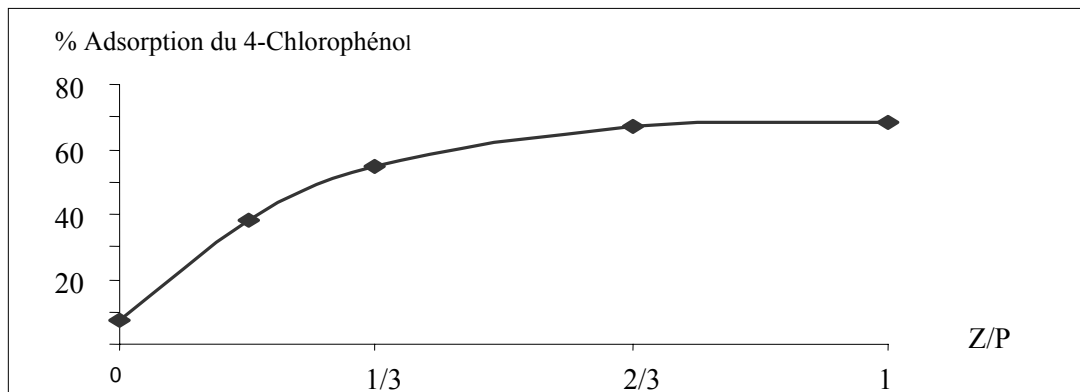


Figure II.3 : Pourcentage d'adsorption du 4-Chlorophénol en fonction du rapport massique $\frac{Z}{P}$.

Nous remarquons que le pourcentage de 4-chlorophénol adsorbé croît avec l'augmentation de la masse de $ZnCl_2$. Par ailleurs, on note que l'écart entre les taux d'adsorption correspondant au rapport 2/3 et 1 est très faible (1,21%). Nous pourrions donc considérer que la valeur optimale de ce paramètre d'activation est égale à "2/3".

II.2.2.2 Effet de la durée d'imprégnation

Les expériences concernant ce paramètre, ont été menées avec une série d'échantillons dont le mode d'activation diffère par la durée d'imprégnation que nous avons fait varier de 0 à 36 h., le rapport Z/P a été fixé à 2/3.

La carbonisation et les essais d'adsorption ont été effectués dans les mêmes conditions que l'étude précédente.

Les résultats des mesures du pourcentage d'adsorption effectuées sur les différents échantillons de charbon sont représentés sur la figure II.4.

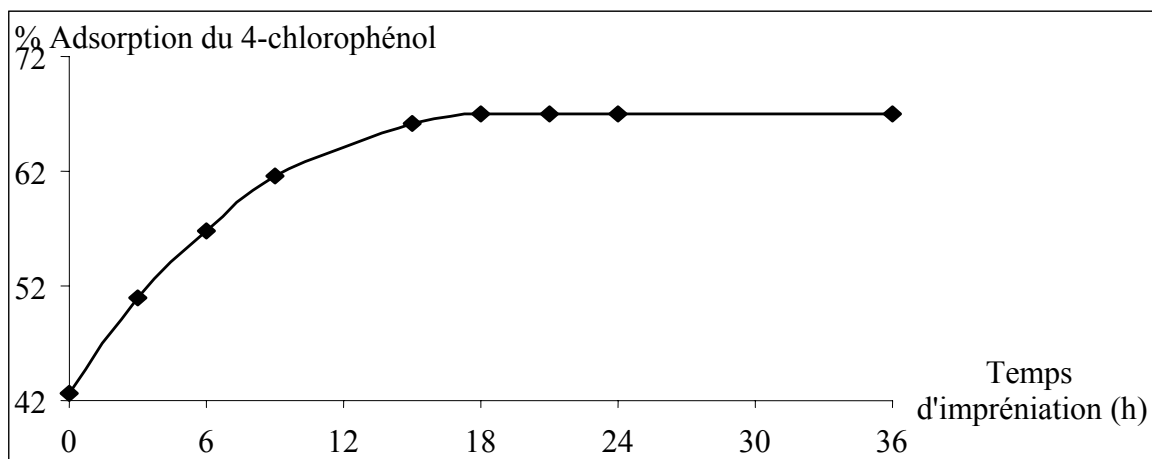


Figure II.4 : Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps d'imprégnation

La courbe caractérisant l'évolution du taux d'élimination du 4-chlorophénol en fonction du temps d'imprégnation fait apparaître un palier correspondant à la durée optimale d'activation. En effet, le pourcentage d'adsorption du soluté considéré augmente avec le temps d'imprégnation puis se stabilise à 67,07 % au bout de 18 h.

II.2.2.3 Effet des paramètres d'activation sur les pertes de masse des charbons

Afin de vérifier l'effet des paramètres d'activation sur les pertes de masse des charbons élaborés, nous avons procédé à la pesée des divers échantillons de noyaux d'abricot imprégnés ou non avant et après carbonisation à 450 °C. Les résultats obtenus sont portés dans le tableau II.1.

Tableau II.1 : Pertes en masse des échantillons

Temps d'imprégnation (h)	Z/P	Perte de masse (%)
Non imprégné	0	42,66
18	1/6	49,23
18	1/3	52,78
18	2/3	61,22
18	1	64,08
0	2/3	52,87
3	2/3	53,04
6	2/3	54,49
9	2/3	57,29
12	2/3	59,98
15	2/3	60,67
18	2/3	61,22
21	2/3	61,22
24	2/3	61,22
36	2/3	61,22

On note que les pertes de masse des noyaux d'abricot imprégnés sont plus importantes que celles des échantillons non imprégnés. Ceci est en accord avec les résultats obtenus par Cartula [42], Merzougui [65] et Molina- Sabio [40] qui ont activé, respectivement, des grignons d'olive avec $ZnCl_2$, des noyaux de dattes avec différents agents chimiques et des noyaux de pêches avec H_3PO_4 . Ces résultats peuvent être attribués à l'altération de la structure du matériau ligno-cellulosique par le chlorure de zinc, qui selon Molina- Sabio [40] se traduit par la formation d'unités structurales plus larges d'où s'échappe de matière volatile.

Nous constatons également que la perte de masse des échantillons imprégnés augmente avec la masse de $ZnCl_2$ et le temps d'imprégnation. Le même comportement a été observé par Molina- Sabio [40].

Rodriguez et al [41] ainsi que Maciaz et al [66], attribuent ce comportement à la fragilisation de la structure du matériau, aux réactions d'hydrolyse (avec perte de matière volatile), à l'augmentation de l'élasticité et au gonflement de particules, qui ont lieu durant l'imprégnation et particulièrement durant l'évaporation.

II.3 CARACTERISATION DES CHARBONS ACTIFS ELABORES

Afin de mettre en évidence l'effet du traitement chimique appliqué aux coques de noyaux d'abricot en modifiant la masse de $ZnCl_2$, nous avons effectué les analyses chimiques, physico-chimiques et structurales des charbons élaborés.

II.3.1 Analyse élémentaire

La composition chimique des différents charbons traités au $ZnCl_2$ a été déterminée à l'aide d'un microscope électronique à balayage (MEB). Les résultats obtenus sont groupés dans le tableau II.2.

A ce niveau, il faut signaler que, pour l'identification des charbons élaborés nous avons jugé pratique d'adopter une nomenclature rappelant le rapport Z/P, précédé par Ch; par exemple Ch (1/6) représente le charbon actif caractérisé par un rapport massique Z/P égal à 1/6.

Tableau II.2 : Analyse élémentaire des charbons actifs.

Echantillon de charbon actif (Ch (Z/P))	Composition chimique (% massique)			
	C	O	Zn	Cl
Ch (1/6)	77,48	4,97	10,27	7,28
Ch (2/6)	83,04	5,76	6,83	4,37
Ch (4/6)	89,37	5,43	2,66	1,55
Ch (6/6)	91,53	4,12	2,33	2,02

Le taux de carbone élevé (77,48 - 91,53 %) indique le bon déroulement du processus de carbonisation. D'autre part, nous constatons que la teneur en carbone est d'autant plus importante que la masse de $ZnCl_2$ est élevée. Il faut noter que les résidus de chlore et de zinc résistent aux lavages prolongés auxquels est soumis chaque échantillon de charbon activé.

II.3.2 Analyses physique et physico-chimique

Pour les charbons mentionnés ci-dessus, nous avons déterminé la masse volumique, le pH, l'aire spécifique et le volume poreux.

L'ensemble des résultats est rassemblé dans le tableau II.3

Tableau II.3 : Caractéristiques physiques et physico-chimique des charbons activés et non activés.

Charbons élaborés	Ch (0)*	Ch (1/6)	Ch (1/3)	Ch (2/3)	Ch (1)
Humidité (%)	4,42	4,35	4,25	4,20	4,18
ρ_{app} (g/cm ³)	0,59	0,588	0,586	0,577	0,567
pH	7,01	7,02	7,02	7,02	7,02
Aire spécifique (m ² /g)	45,1852	248,7676	345,0895	537,0528	550,1458
Volume poreux (cm ³ /g)	0,01458	0,089129	0,10895	0,144282	0,15892

Ch (0)* : charbon non traité.

Nous remarquons que le taux d'humidité et la masse volumique des charbons élaborés diminuent légèrement avec l'augmentation du rapport Z/P. Ce résultat correspond à ceux trouvés par de nombreux auteurs [34-53].

Par ailleurs ce tableau montre que tous les échantillons, quelle que soit la valeur du rapport Z/P, ont un pH neutre.

Enfin, on remarquera que l'aire spécifique et le volume poreux croissent avec le degré d'imprégnation, ce comportement a été signalé dans de nombreux travaux [34-53].

II.3.3 Analyse structurale

II.3.3.1 Analyse par spectroscopie infra-rouge

Charbon non traité

Le spectre d'absorption du charbon non traité est reproduit sur la figure II.5

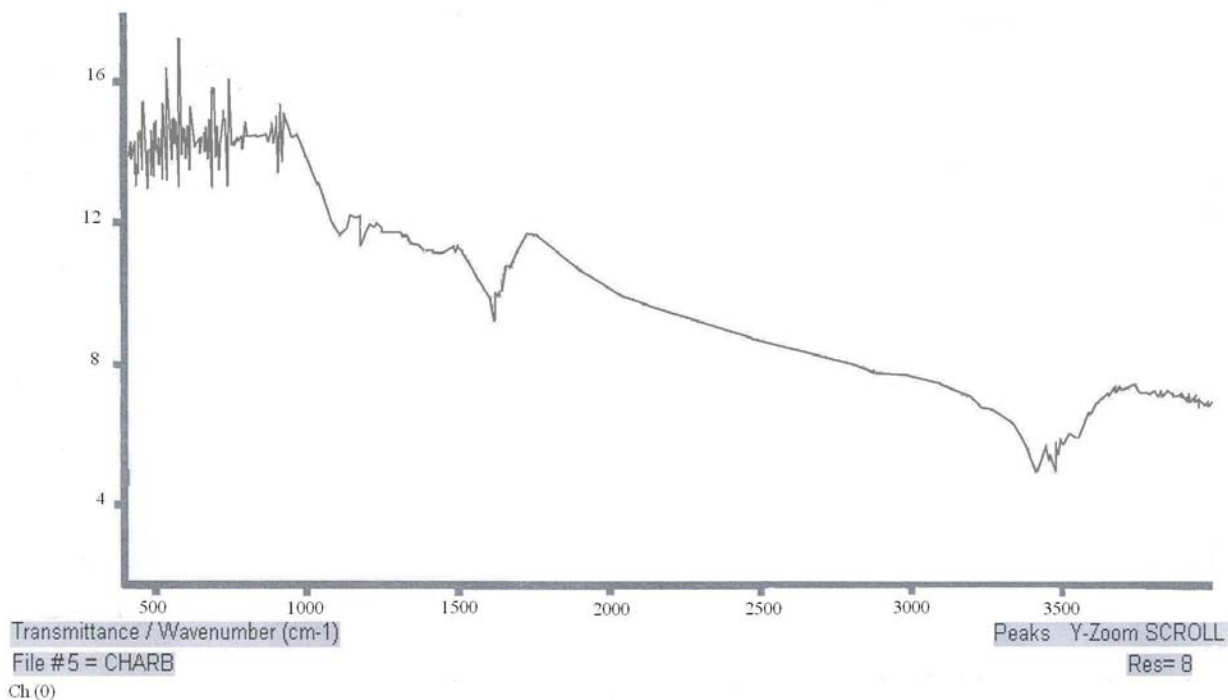


Figure II.5 : Spectre d'absorption infra- rouge du charbon non traité Ch (0).

- La liaison S-S est caractérisée par un pic vers 460 cm^{-1} ,
- S=O est située vers $1111,43\text{ cm}^{-1}$,
- La présence de la liaison C-O, se traduit par un pic vers $1177,79\text{ cm}^{-1}$,
- La liaison C=O des acides carboxylique apparaissent vers $1616,16\text{ cm}^{-1}$,
- $\equiv\text{N-H}$ ainsi que $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ des alcynes sont situées vers $3437,21\text{ cm}^{-1}$.

Charbons traités

Les spectres I.R des charbons activés au ZnCl_2 sont représentés sur les figures II.6-II.9. Tous les spectres font apparaître les liaisons suivantes :

- S-S (vers 460 cm^{-1}),
- S=O (vers $1111,43\text{ cm}^{-1}$),
- C-O (vers $1177,79\text{ cm}^{-1}$),
- C=C présentes dans les cycles aromatiques (vers $1577,21\text{ cm}^{-1}$),
- C=O des acides carboxyliques (vers $1616,16\text{ cm}^{-1}$),
- $-\text{C}=\text{C-H}$ (vers $2853,94$ et $2924,85\text{ cm}^{-1}$),
- $\equiv\text{N-H}$ et $-\text{C}\equiv\text{C-H}$ des alcynes (vers $3437,21\text{ cm}^{-1}$),
- $-\text{O-H}$ (vers $3761,68\text{ cm}^{-1}$).

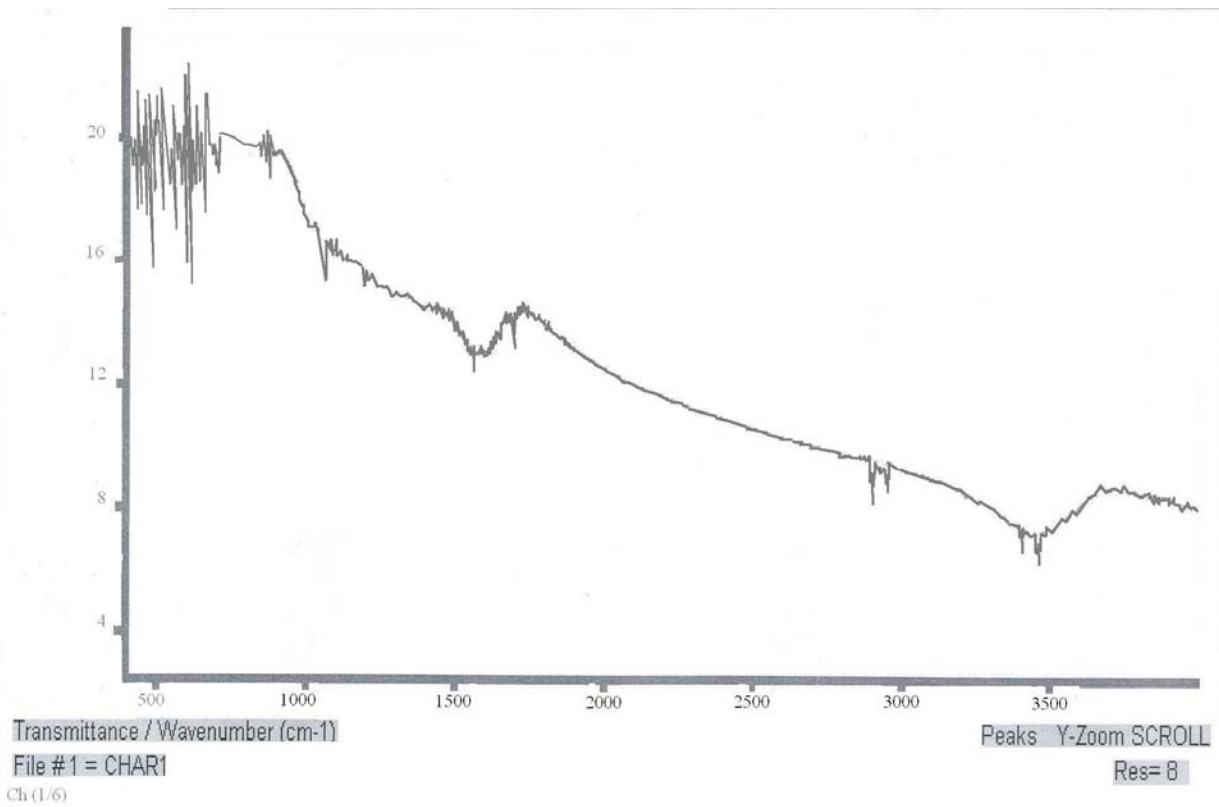


Figure II.6 : Spectre d'absorption infra- rouge du charbon actif Ch (1/6).

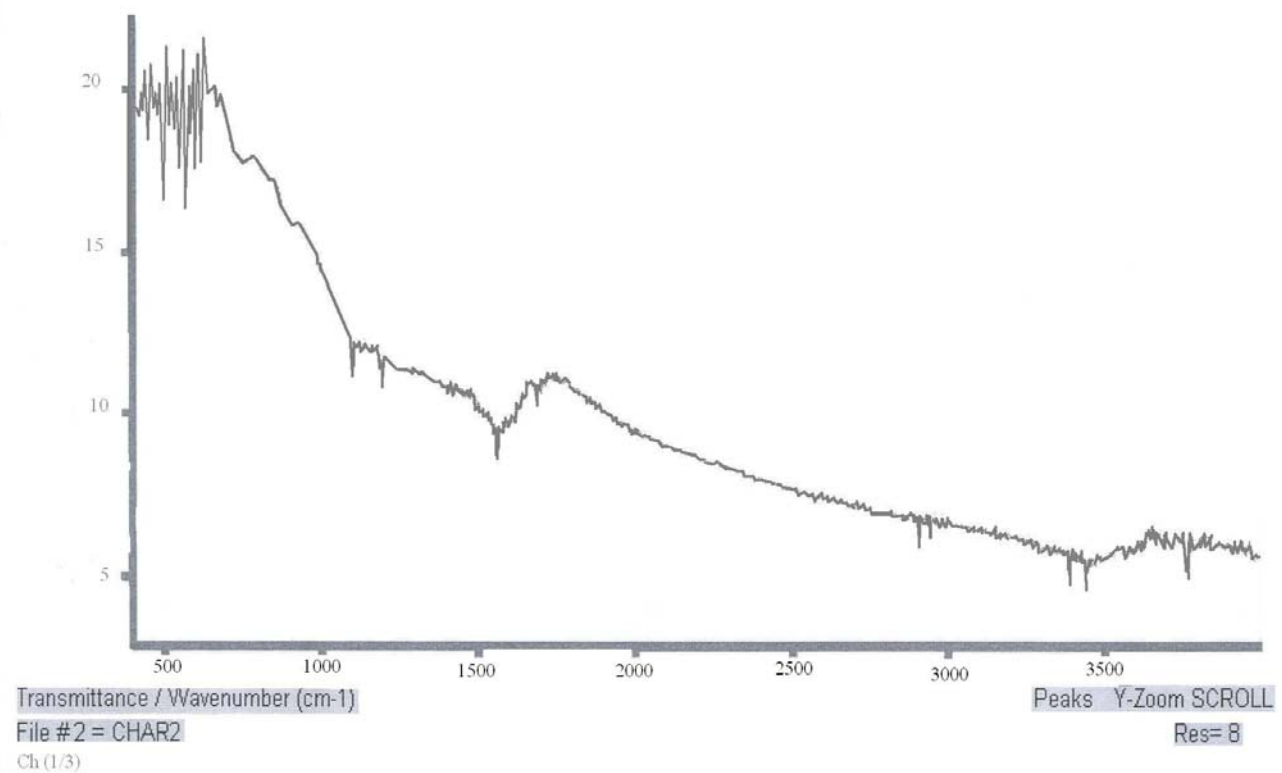


Figure II.7 : Spectre d'absorption infra- rouge du charbon actif Ch (1/3).

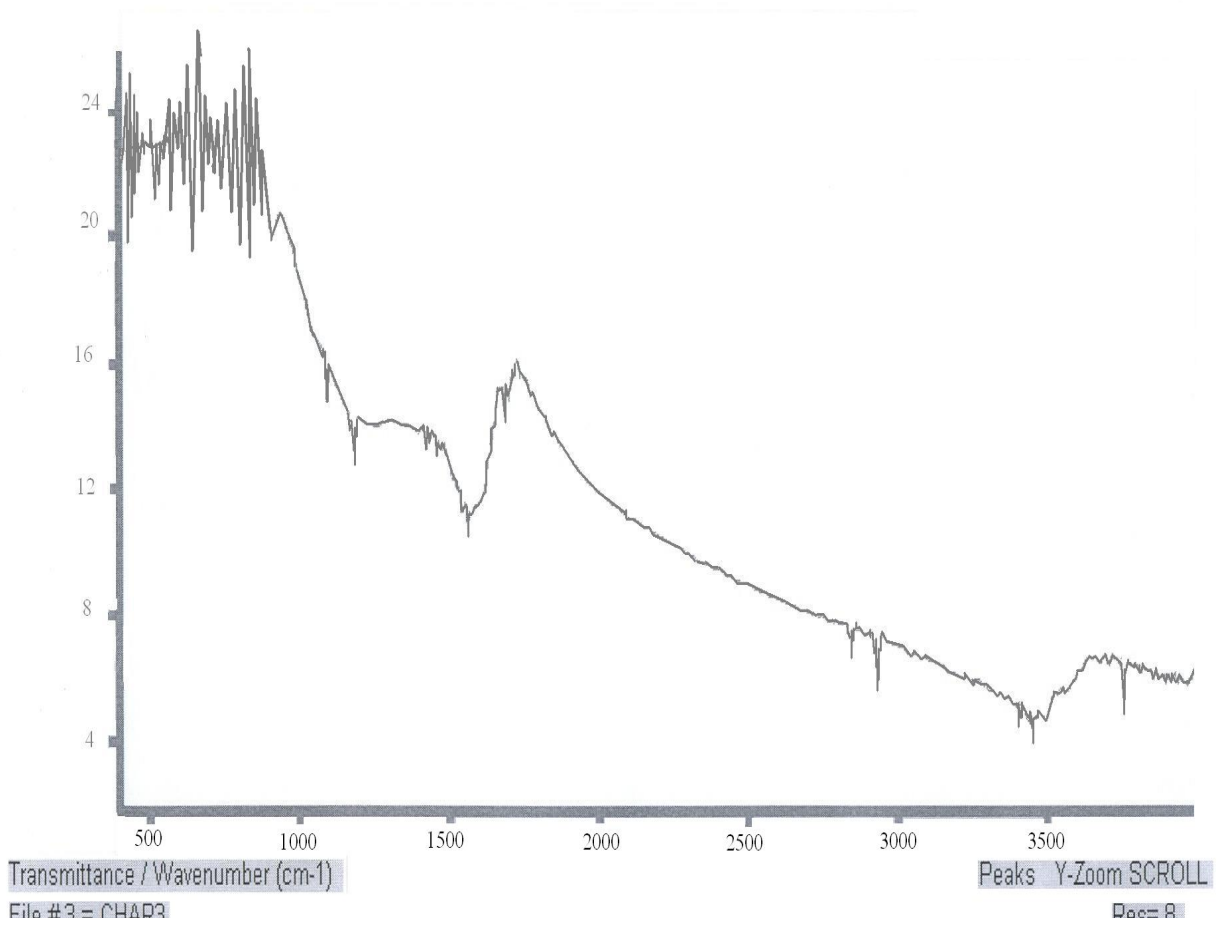


Figure II.8 : Spectre d'absorption infra- rouge du charbon actif Ch (2/3).

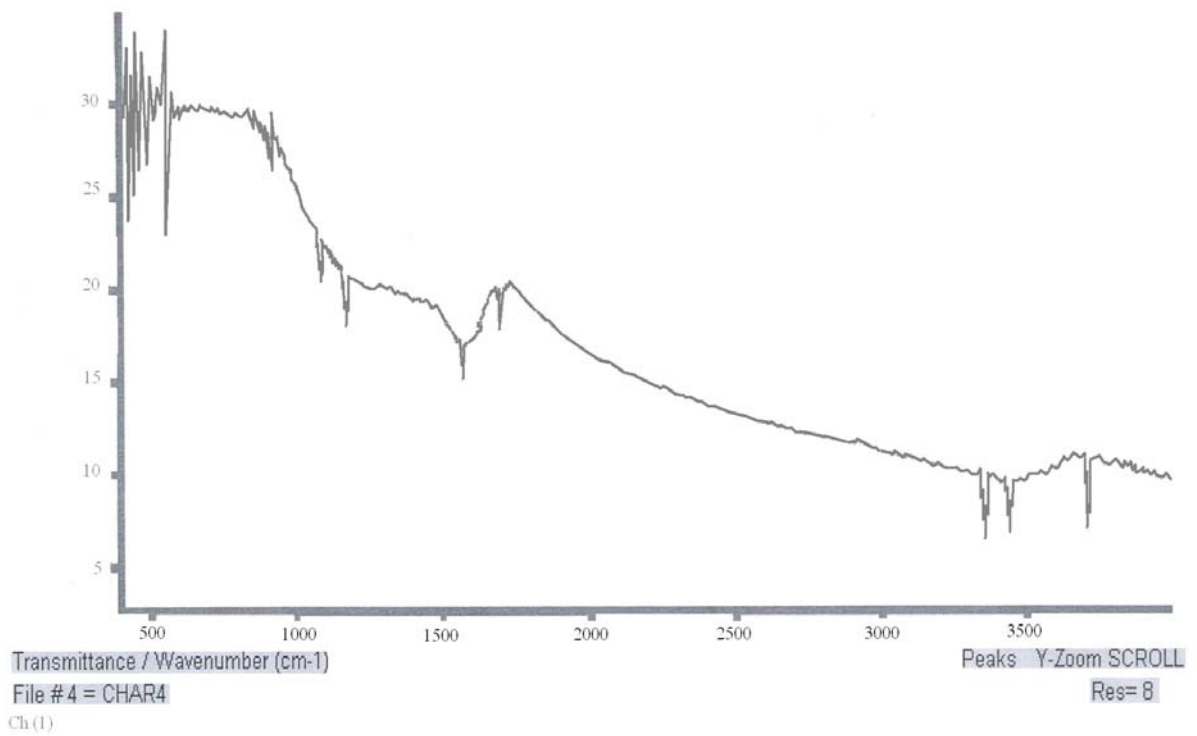


Figure II.9 : Spectre d'absorption infra- rouge du charbon actif Ch (6/6).

Ces résultats sont similaires à ceux obtenus par J. Guo et Col [67] et D. Belkheiri [68]. En comparant les spectres des différents charbons élaborés, nous constatons que l'intensité des fonctions communes est plus importante pour les échantillons traités au $ZnCl_2$.

Par ailleurs, on observe une diminution dans le contenu aliphatique et une augmentation de l'aromaticité avec le traitement au $ZnCl_2$. Des résultats similaires ont été obtenus par Toles [69] et D. Belkheiri [68] qui ont activé respectivement la lignine et les noyaux d'olive par de l'acide orthophosphorique.

II.3.3.2 Analyse par microscopie électronique

Le microscope électronique à balayage rend compte de l'état de surface d'un échantillon. La grande profondeur de champ optique de cet appareil permet une excellente compréhension de la morphologie. Les échantillons, sous forme de poudre, sont collés à l'aide d'une colle conductrice sur un support de carbone pour quatre échantillons. Ce dernier est alors inséré dans la colonne du microscope électronique où un balayage par faisceau d'électrons est effectué. Les observations effectuées à l'aide d'un microscope de marque « Hitachi », S 800 sont représentées par les clichés suivants :

Afin de visualiser la structure poreuse des charbons actifs, nous avons procédé à des agrandissements représentant 3780 à 6000 fois la taille des échantillons (figures II.10- II.13).

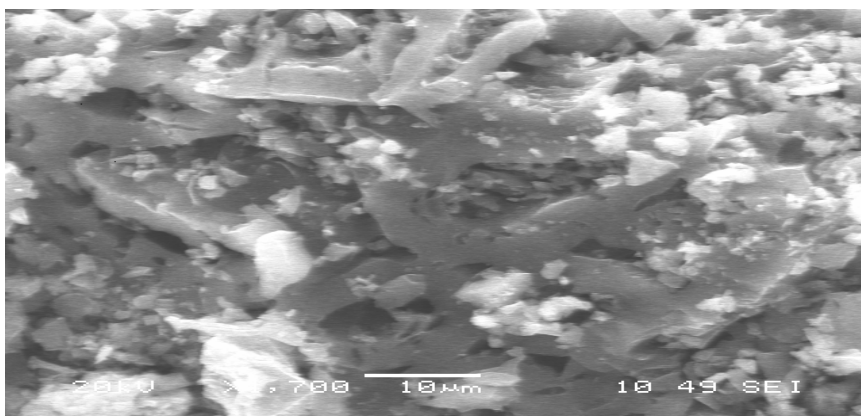


Figure II.10: Visualisation des pores du charbon actif Ch (1/6) par microscopie électronique à balayage.

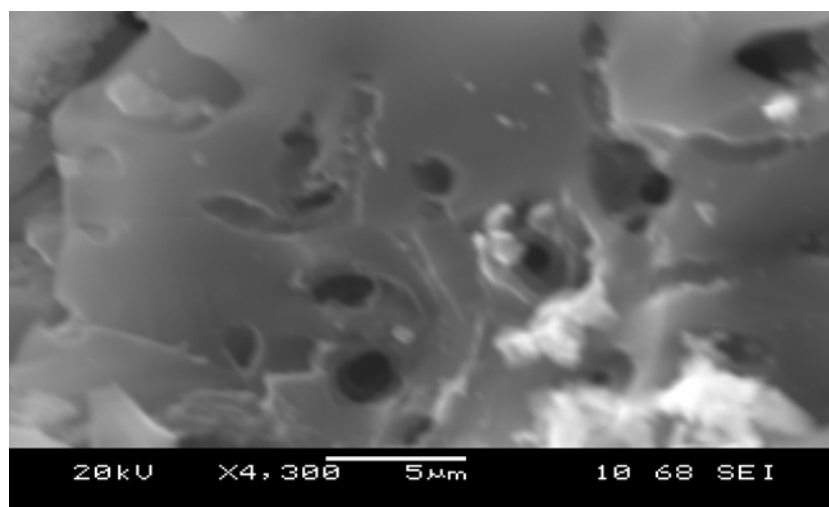


Figure II.11 : Visualisation des pores du charbon actif Ch (1/3) par microscopie électronique à balayage.

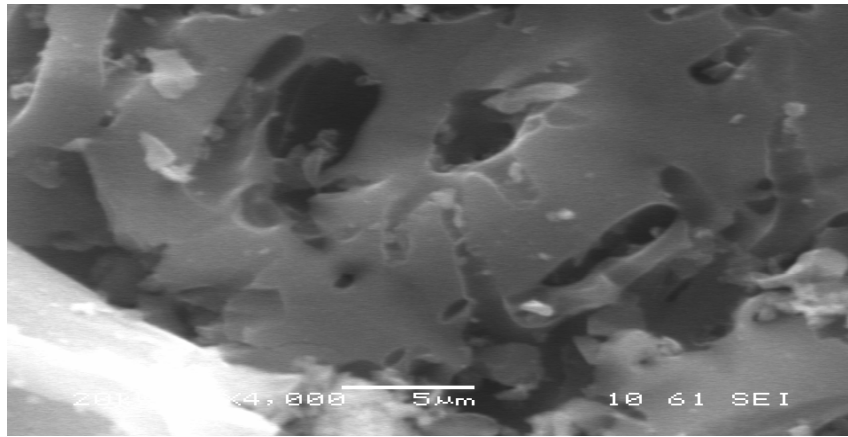


Figure II.12 : Visualisation des pores du charbon actif Ch (2/3) par microscope électronique à balayage.

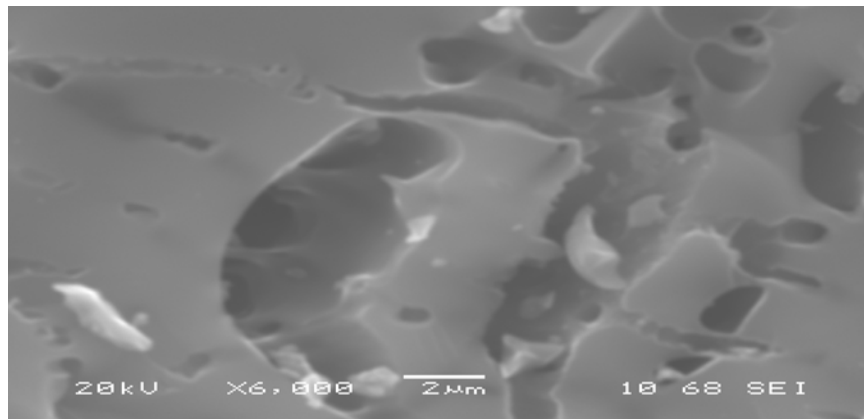


Figure II.13 : Visualisation des pores du charbon actif Ch (1) par microscope électronique à balayage.

Les images (figures II.10-II.13) révèlent des changements de morphologie avec l'augmentation de la masse de $ZnCl_2$, et par conséquent le rôle important que joue ce sel dans le développement de la porosité.

Dans tous les cas, nous observons le maintien de la structure cellulaire du matériau de base. Des surfaces irrégulières formées de crevasses sont également mises en évidence.

II.4 CONCLUSION

De ce chapitre traitant en même temps de la préparation et de la caractérisation de charbons actifs à base de noyaux d'abricot activés au $ZnCl_2$, nous retiendrons essentiellement que :

- L'augmentation du rapport massique Z/P se traduit non seulement par un accroissement important du pouvoir d'adsorption mais aussi par un développement considérable de l'aire spécifique et du volume poreux.
- L'augmentation de la durée d'imprégnation améliore le pouvoir d'adsorption des charbons actifs. Cependant après 18 h de contact, cette caractéristique reste inchangée.

A partir de l'examen des résultats obtenus, nous constatons que les écarts entre les valeurs des propriétés des échantillons caractérisés par les rapports 2/3 et 1, sont relativement faibles. Le charbon traité avec un rapport Z/P égal à 2/3 pendant 18 h sera donc appliqué au traitement des eaux polluées par le 4-chlorophénol que nous développerons dans le chapitre suivant.

Chapitre III

Analyse de l'adsorption du 4-chlorophénol par un charbon optimalement activé

CHAPITRE III

ANALYSE DE L'ADSORPTION DU 4-CHLOROPHENOL PAR LE CHARBON OPTIMALEMENT ACTIVE

III.1 INTRODUCTION

Les rejets liquides, présentent un risque potentiel pour le sol et les eaux. Ceux issus d'un certains nombre d'industries peuvent renfermer, entre autres matières polluantes, des composés organiques directement nocifs pour toutes forme de vie, ou des mélanges complexes de produits chimiques [60].

Afin de contribuer à la lutte contre ce type de pollution nous nous sommes proposé d'appliquer le charbon actif fabriqué de manière optimale au traitement des eaux contenant du 4-chlorophénol.

Ce chapitre sera donc consacré à l'analyse de l'adsorption de cette molécule organique. L'étude paramétrique, développée en premier lieu, sera conduite selon la méthode des plans d'expériences. Ensuite, nous traiterons, essentiellement, de la cinétique d'adsorption du 4-chlorophénol. Nous essayons d'inscrire les résultats expérimentaux dans le cadre de quelques modèles relatifs à la diffusion intra-particulaire. Enfin, nous tenterons d'établir des modèles cinétiques de prédiction.

III.2 MATERIELS ET METHODE

III.2.1 système étudié

Précurseur

Dans le but de valoriser les matériaux locaux, nous avons utilisé comme précurseur les noyaux d'abricot provenant du nord algérien. Le noyau d'abricot est une graine de forme elliptique et de grosseur variable. Sa masse, égale à 1,5 g environ, représente 20 à 35 % de la masse totale du fruit.

Les résultats de l'analyse élémentaire des noyaux d'abricot sont donnés dans le tableau III.1 :

Tableau III.1 : Analyse élémentaire du noyau d'abricot.

Eléments	C	H	N	S (total)	O
Pourcentage massique (%)	43,08	5,55	0,68	0,21	50,48

Charbon actif

Le charbon actif utilisé (Ch (2/3)) est caractérisé par un rapport massique Z/P égal à 2/3 et une durée d'imprégnation de 18 h. Ses caractéristiques physiques et physico-chimiques sont regroupées dans le tableau III.2

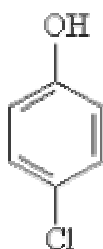
Tableau III.2 : Caractéristiques physiques et physico-chimique du charbon actif Considéré.

Humidité (%)	4,20
ρ_{app} (g.cm ⁻³)	0,577
pH	7,02
Aire spécifique (m ² .g ⁻¹)	537,0528
Volume poreux (m ³ .g ⁻¹)	0,144282

4-Chlorophénol

Pour réaliser cette étude notre attention s'est portée sur le 4-chlorophénol. Le choix de cette molécule organique a été motivé par le fait que la biodégradation de cette famille aboutit en majeure partie au 4-chlorophénol. Par exemple, au bout de 30 jours, la biodégradation du 2,4-dichlorophénol aboutit essentiellement à la formation de 4-chlorophénol, de même que la déchloration du 2,4,5-trichlorophénol dans des boues en milieu anaérobie produit du 3,4-dichlorophénol et du 4-chlorophénol [2].

Le 4-chlorophénol, de formule brute C_6H_4ClOH est une molécule phénolique présentant un atome de chlore en position para. Sa formule développée est :



Les propriétés de cette substance organique sont regroupées dans le tableau III.1 :

Tableau III.3 : Propriétés physiques et physico-chimiques du 4-chlorophénol [3, 4]

Propriétés	Valeurs
Point de fusion (°C)	43 - 45
Point d'ébullition (°C)	220
Pression de vapeur à 50°C (mm Hg)	1
Masse volumique ($g.cm^{-3}$)	1,306
Point d'inflammabilité (°C)	115
Masse molaire (g.mol)	128,56
Longueur d'onde (nm)	288
pKa à 25 °C	8,8

III.2.2 méthode expérimentale

Les essais d'adsorption ont été menés en "batch process" selon le protocole expérimental suivant :

100 ml de solution aqueuse de 4-chlorophénol sont mis en contact avec le charbon actif choisi. Le mélange est ensuite agité à température constante pendant un temps t puis filtré. Le filtrat récupéré est analysé par spectrophotomètre U.V à 288 nm [3, 4].

La quantité de 4-chlorophénol adsorbé au temps t et le pourcentage d'adsorption sont calculés à l'aide des relations III.1 et III.2, respectivement :

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

$$\text{Pourcentage d'adsorption} = 100 (C_0 - C_t) / C_0 \quad (III.2)$$

Où

C_0 : concentration initiale de la solution (mg/L).

C_t : concentration résiduelle de la solution au temps t (mg/L).

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

Dans cette étude, les essais d'adsorption ont été planifiés selon un plan factoriel à deux niveaux. Cette méthode permet non seulement de diversifier et d'enrichir nos méthodes de travail dans le domaine d'expérimentation, mais aussi, de réduire le nombre d'essais expérimentaux, d'évaluer les effets des paramètres considérés et enfin de modéliser et d'optimiser le phénomène étudié.

Avant d'appliquer cette technique à l'étude des paramètres d'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif choisi, nous présenterons brièvement quelques notions sur la méthode des plans d'expériences.

III.3.1 Généralités sur la méthode des plans d'expériences

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

Il a été constaté que la méthode des plans d'expériences est au moins trois à quatre fois plus efficace que les démarches habituelles de conduite des essais. Par ailleurs, elle apporte à l'expérimentateur un puissant outil de réflexion et d'analyse qui lui permettra de mener son expérimentation avec sûreté et précision [70].

Plan factoriel complet à deux niveaux

Le plan d'expériences le plus utilisé est le plan factoriel complet à deux niveaux noté 2^n ; la lettre n représente le nombre de facteurs à étudier, le chiffre 2 signifie que chaque facteur prend deux niveaux, un niveau bas désignant la borne inférieure retenue par l'expérimentateur et un niveau haut, indiquant la borne supérieure. Cette stratégie de choix des valeurs extrêmes pour chaque paramètre conduit à une meilleure estimation des effets principaux et des interactions des variables considérées. [71]

Modèle associé aux plans d'expériences

Le traitement des résultats par la méthode de Yates [72- 78] (voir annexe 2) conduit à l'obtention d'un modèle mathématique représenté par un polynôme de premier degré par rapport à chacun des facteurs. Dans le cas où le plan factoriel complet est 2^5 , il s'écrira :

$$\begin{aligned}
 Y = & A_0 + A_1X_1 + A_2X_2 + A_3X_3 + A_4X_4 + A_5X_5 + A_{12}X_1X_2 + A_{13}X_1X_3 + A_{14}X_1X_4 + A_{15}X_1X_5 + A_2 \\
 & X_2X_3 + A_{24}X_2X_4 + A_{25}X_2X_5 + A_{34}X_3X_4 + A_{35}X_3X_5 + A_{45}X_4X_5 + A_{123}X_1X_2X_3 + A_{124}X_1X_2X_4 + A_{125}X_1X_2X_5 \\
 & + A_{134}X_1X_3X_4 + A_{135}X_1X_3X_5 + A_{145}X_1X_4X_5 + A_{234}X_2X_3X_4 + A_{235}X_2X_3X_5 + A_{245}X_2X_4X_5 + A_{345}X_3X_4X_5 + \\
 & A_{1234}X_1X_2X_3X_4 + A_{1235}X_1X_2X_3X_5 + A_{1345}X_1X_3X_4X_5 + A_{1245}X_1X_2X_4 \\
 & X_5 + A_{2345}X_2X_3X_4X_5 + A_{12345}X_1X_2X_3X_4X_5
 \end{aligned}
 \tag{III.3}$$

Y : Réponse du phénomène étudié.

X_i : Variable réduite du paramètre i (i = 1, 2, 3, 4, 5)

A_0 : Coefficient du polynôme représentant la moyenne des réponses

A_i : Coefficient du paramètre i (i = 1, 2, 3, 4, 5).

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

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

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

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

Coordonnées réduites

Dans la théorie des plans d'expériences, les coordonnées réduites notées X_i , sont présentées de la même manière quel que soit le paramètre étudié. Elles sont définies et calculées à l'aide de la relation III.4 :

$$X_i = \frac{V_i - \bar{V}_i}{\Delta V_i} \quad (\text{III.4})$$

Où

V_i est la valeur réelle du paramètre « i »

\bar{V}_i représente la valeur réelle moyenne des deux bornes du paramètre « i »; elle est donnée par :

$$\bar{V}_i = \frac{V_{i\text{Sup}} + V_{i\text{Inf}}}{2} \quad (\text{III.5})$$

ΔV_i représente l'écart moyen entre les deux niveaux du paramètre « i »; elle est définie par la relation III.6 :

$$\Delta V_i = \frac{V_{i\text{Sup}} - V_{i\text{Inf}}}{2} \quad (\text{III.6})$$

III.3.2 Planification des essais d'adsorption

Les essais de l'étude paramétrique de l'adsorption du 4-chlorophénol ont été planifiés selon un plan factoriel à deux niveaux. Cinq paramètres seront examinés :

- ↻ la concentration initiale du polluant (C_0)
- ↻ la concentration de l'adsorbant (C_{ad})
- ↻ le pH initial de la solution (pH)
- ↻ la température opératoire (T)
- ↻ la vitesse d'agitation (V_{ag})

Les valeurs minimales et maximales des paramètres étudiés sont groupées dans le tableau III.4

Tableau III.4 : Domaine de variation des paramètres.

Paramètres	X_i	Niveau inférieur	Niveau supérieur
Vitesse d'agitation (tr/ min)	X_1	200	300
Concentration du charbon actif (g/L)	X_2	1	2
pH initial de la solution	X_3	4.04	6.89
Concentration du 4-Chlorophénol (mg/L)	X_4	100	200
Température de travail (°C)	X_5	20	34

Les conditions opératoires et les résultats des 32 essais programmés sont rassemblés dans le tableau III.5

Tableau III.5: Essais d'adsorption programmés selon le plan factoriel 2⁵.

Essai N°	X ₁	X ₂	X ₃	X ₄	X ₅	Rendement d'adsorption (%)
1	-1	-1	-1	-1	-1	71,95
2	1	-1	-1	-1	-1	75,61
3	-1	1	-1	-1	-1	86,58
4	1	1	-1	-1	-1	79,26
5	-1	-1	1	-1	-1	57,31
6	1	-1	1	-1	-1	69,51
7	-1	1	1	-1	-1	76,82
8	1	1	1	-1	-1	87,8
9	-1	-1	-1	1	-1	45,12
10	1	-1	-1	1	-1	54,26
11	-1	1	-1	1	-1	68,29
12	1	1	-1	1	-1	78,04
13	-1	-1	1	1	-1	71,03
14	1	-1	1	1	-1	64,93
15	-1	1	1	1	-1	76,21
16	1	1	1	1	-1	86,28
17	-1	-1	-1	-1	1	63,41
18	1	-1	-1	-1	1	48,78
19	-1	1	-1	-1	1	82,92
20	1	1	-1	-1	1	79,26
21	-1	-1	1	-1	1	64,63
22	1	-1	1	-1	1	56,09
23	-1	1	1	-1	1	70,73
24	1	1	1	-1	1	79,26
25	-1	-1	-1	1	1	48,17
26	1	-1	-1	1	1	45,12
27	-1	1	-1	1	1	60,36
28	1	1	-1	1	1	64,93
29	-1	-1	1	1	1	50,60
30	1	-1	1	1	1	49,69
31	-1	1	1	1	1	78,65
32	1	1	1	1	1	67,98

III.3.3 Analyse des résultats

III.3.3.1 Modèle général

Pour étudier l'influence des cinq paramètres considérés, nous avons utilisé la méthode de Yates [72-78] donnée en annexe 2. Le système obtenu, comportant 32 équations à 32 inconnus représentées sous forme de produits matriciels, a été résolu par le logiciel Maple 8.0. L'équation mathématique obtenue est :

$$\begin{aligned}
 Y = & 67,486 + 0,438X_1 + 8,974X_2 + 1,733X_3 - 4,383X_4 - 4,356X_5 + 0,952X_1X_2 + 0,534X_1X_3 + 0,361X_1X_4 - \\
 & 2,21X_1X_5 - 0,227X_2X_3 + 0,515X_2X_4 + 0,876X_2X_5 + 3,334X_3X_4 - 0,19X_3X_5 - 0,59X_4X_5 + 0,438X_1X_2X_3 - \\
 & 0,0375X_1X_2X_4 + 0,666X_1X_2X_5 - 2,285X_1X_3X_4 - 0,21X_1X_3X_5 + 0,153X_1X_4X_5 - 0,152X_2X_3X_4 - 0,171X_2 \\
 & X_3X_5 - 0,572X_2X_4X_5 - 1,334X_3X_4X_5 - 0,552X_1X_2X_3X_4 - 1,143X_1X_2X_3X_5 + 0,324X_1X_3X_4X_5 - 1,848X_1X_2 \\
 & X_4X_5 + 2,343X_2X_3X_4X_5 - 0,915X_1X_2X_3X_4X_5
 \end{aligned}
 \tag{III.7}$$

Il faut noter que les mêmes modèles ont été obtenus avec les logiciels "statgraph" et "statistica plan d'expériences".

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

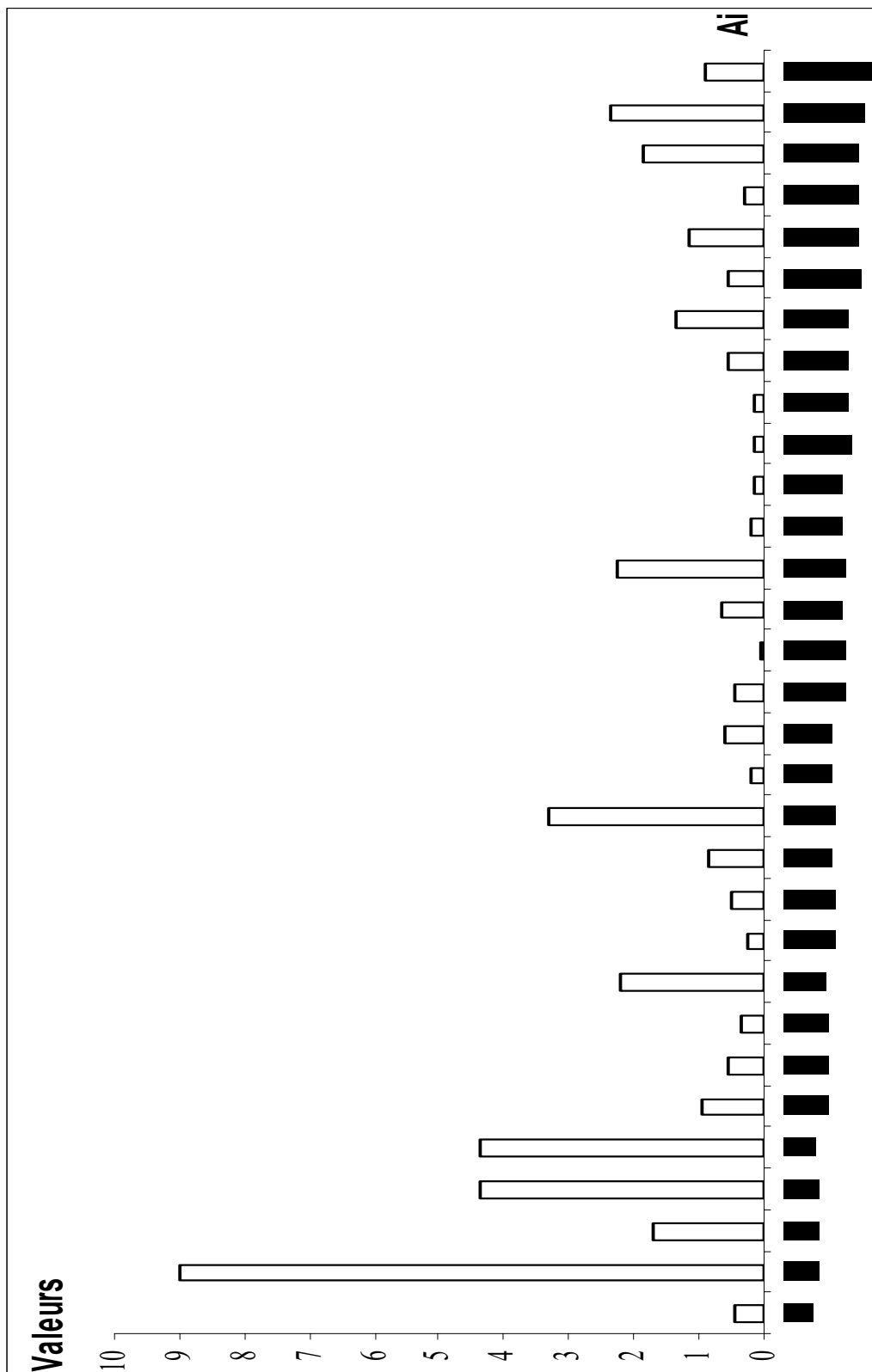


Figure III.2: Effets des facteurs principaux et des interactions.

Nous constatons que certains paramètres sont influents alors que d'autres ne le sont que peu ou pas du tout. Il est donc possible de simplifier l'équation du modèle (III.7) en ne tenant compte que des coefficients influents.

III.3.3.2 Simplification du modèle établi

Pour juger de l'importance de chaque coefficient nous avons utilisé une méthode mathématique consistant à négliger tout facteur dont la valeur est inférieure à l'erreur type moyenne définie par la relation (III.8).

$$\sigma_E = \sqrt{\frac{\sum (A_i)^2}{N_v}} \quad (\text{III.8})$$

$(A_i)^2$: représente la variance d'interaction des coefficients d'ordre 4 et 5.

N_v : est le nombre des variances d'interactions des coefficients d'ordre 4 et 5.

La valeur de l'erreur type moyenne ainsi que celles des variances d'interaction sont données dans le tableau III.6.

Tableau III.6 : Variances d'interaction d'ordre 4 et 5

Effet d'interaction	A_{1234}	A_{1235}	A_{1345}	A_{1245}	A_{2345}	A_{12345}
Variance d'interaction	0,305	1,306	0,105	3,415	5,489	0,837
Erreur type moyenne	1,381					

L'application de cette méthode au modèle établi montre que le seul paramètre non influent est la vitesse d'agitation ; en effet le coefficient principal de cette variable ($A_1 = 0,438$) est environ trois fois plus petit que l'écart type moyen qui est égal à 1,381

L'importance des effets des autres paramètres par rapport à celui de la vitesse d'agitation est estimée en comparant les coefficients A_2 , A_3 , A_4 et A_5 au coefficient A_1 .

$$A_2 / A_1 = 8,974 / 0,438 = 20,488$$

$$A_3 / A_1 = 1,733 / 0,438 = 3,957$$

$$A_4 / A_1 = 4,383 / 0,438 = 10,007$$

$$A_5 / A_1 = 4,356 / 0,438 = 9,945$$

Ces résultats confirment la justesse de notre choix. En effet nous constatons que le coefficient de la vitesse d'agitation (A_1) est quatre fois moins important que celui du pH dont l'effet est peu significatif par rapport aux autres paramètres.

Dans ces conditions, l'équation du modèle devient :

$$Y = 67,486 + 8,974X_2 + 1,733X_3 - 4,383X_4 - 4,356X_5 - 2,21X_1X_5 + 3,334X_3X_4 - 2,285X_1X_3X_4 - 1,848X_1X_2X_4X_5 + 2,343X_2X_3X_4X_5 \quad (\text{III.9})$$

Les valeurs des coefficients des effets principaux et d'interaction sont illustrées par l'histogramme représenté sur la figure III.3

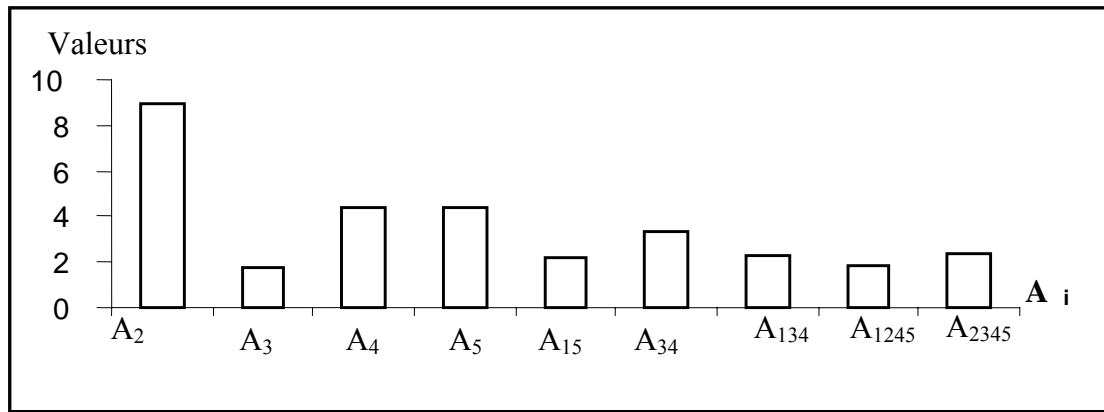


Figure III.3 : Effets des facteurs et interactions significatifs.

III.3.3.3 Vérification du modèle réduit

Des essais d'adsorption ont été réalisés pour vérifier la validité du modèle dans le domaine expérimental étudié et son extension hors de ce dernier. Les expériences ont été réalisées dans les conditions opératoires regroupées dans les tableaux respectifs III.7 et III.8. La vitesse d'agitation de la solution a été fixée à 200 tr/min.

Les écarts des résultats expérimentaux par rapport aux valeurs calculées à partir du modèle réduit sont déterminés à l'aide de la relation (III.10).

$$E (\%) = \left(\frac{|\eta_{\text{mod}} - \eta_{\text{exp}}|}{\eta_{\text{max}}} \right) \times 100 \quad (\text{III.10})$$

Où :

η_{mod} : Rendement d'adsorption calculé par le modèle réduit.

η_{exp} : Rendement d'adsorption expérimental.

η_{max} : Max [η_{mod} , η_{exp}].

Tableau III.7 : Vérification de la validité du modèle dans le domaine étudié.

Essai N°	Cad (g/L)		pH		Co (mg/L)		T (°C)		Résultats		
	Valeur réelle	X ₂	Valeur réelle	X ₃	Valeur réelle	X ₄	Valeur réelle	X ₅	η_{exp} %	η_{mod} %	E %
1	1,5	0	4,05	-1	200	1	20	-1	71,78	72,595	1,226
2	1	-1	4,05	-1	150	0	20	-1	58,28	58,919	1,080
3	1	-1	5,47	0	100	-1	20	-1	63,05	63,187	0,217
4	1,5	0	4,05	-1	100	-1	20	-1	77,69	77,895	0,263
5	1,5	0	5,47	0	100	-1	20	-1	73,26	74,009	1,010
6	1,5	0	4,05	-1	150	0	20	-1	67,5	67,893	0,579
7	1	-1	5,47	0	150	0	20	-1	60,39	60,652	0,432
8	1,5	0	5,47	0	150	0	20	-1	69,2	69,626	0,612

L'examen de ce tableau montre que le modèle mathématique proposé représente d'une manière très satisfaisante les résultats expérimentaux dans le domaine étudié; en effet l'écart moyen est inférieur à 1,5 %.

Les conditions des essais d'adsorption, réalisés pour vérifier la validité du modèle réduit hors domaine d'étude, sont regroupées dans le tableau III.8.

Tableau III.8 : Vérification de la validité du modèle réduit hors domaine d'étude.

Essai N°	Cad (g/L)		pH		Co (mg/L)		T (°C)		Résultats		
	Valeur réelle	X ₂	Valeur réelle	X ₃	Valeur réelle	X ₄	Valeur réelle	X ₅	η_{exp} %	η_{mod} %	E %
9	0,75	-1,5	4,05	-1	100	-1	20	-1	69,85	65,176	6,691
10	2,25	1,5	4,05	-1	100	-1	20	-1	98,81	90,613	8,295
11	1	-1	3,34	-1,5	100	-1	20	-1	62,98	72,53	13,167
12	1	-1	7,6	1,5	100	-1	20	-1	41,55	53,84	22,826
13	1	-1	4,05	-1	75	-1,5	20	-1	69,01	74,665	7,574
14	1	-1	4,05	-1	225	1,5	20	-1	37,97	43,174	12,054
15	1	-1	4,05	-1	100	-1	16,5	-1,5	62,9	70,736	11,078
16	1	-1	4,05	-1	100	-1	40,5	1,5	48,42	62,814	22,915

Les valeurs de l'écart étant supérieure à 5 %, l'extension hors domaine d'étude du modèle réduit ne peut être effectuée.

III.3.3.4 Recherche d'un domaine optimal

Les courbes de réponses « iso-rendements », sont tracées à partir du modèle simplifié (équation III.9) en faisant varier à chaque fois deux variables sont en maintenant les rendements constants.

Le modèle simplifié étant de la forme : $Y = f(X_1, X_2, X_3, X_4, X_5)$, deux variables X_i et X_j seront choisies pour tracer les courbes iso-rendements; toutes les autres variables seront maintenues constantes.

La forme générale de l'équation obtenue est :

$$X_j = \frac{a + b.X_i + Y}{c + d.X_i} \quad (III.11)$$

En fixant Y, il est possible de tracer $X_j = f(X_i)$ c'est-à-dire une courbe iso- rendement.

A ce niveau, il faut signaler que dans ce sous paragraphe nous présenterons seulement les courbes iso-rendement $X_2 = f(X_4)$. Les courbes correspondant à $X_3 = f(X_4)$ et $X_5 = f(X_4)$ sont présentées en Annexe 3.

1) Courbe iso- rendement $X_2 = f(X_4)$:

Dans le but de mieux cerner l'évolution de la concentration de charbon actif (X_2) en fonction de la concentration initiale en 4-chlorophénol (X_4), nous allons considérer 4 combinaisons entre les valeurs du pH (X_3) et la température (X_5). Il faut noter que chacune de ces combinaisons représente les conditions opératoires des essais d'adsorption effectués (Tableau III.9).

Tableau III.9 : Combinaisons entre le pH et la température

Cas étudiés	pH (X_3)	Température (X_5)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

Il faut également préciser que pour tracer les courbes iso-rendements, seules les concentrations de 4-chlorophénol comprises dans le domaine d'étude sont prises en compte. Les concentrations de charbon actif, quant à elles, sont déterminées à partir des relations III.13, III.15, III.17, III.19 et III.4 selon la combinaison considérée.

1^{er} cas ($X_3 = X_5 = -1$)

Dans le cas où $X_3 = X_5 = -1$, l'équation du modèle réduit (III.9) devient :

$$Y = 67,899 + 8,974 X_2 - 10,002 X_4 + 0,495 X_2 X_4 \quad (III.12)$$

Elle peut aussi prendre la forme suivante :

$$X_2 = \frac{Y - 67,899 + 10,002 X_4}{8,974 + 0,495 X_4} \quad (III.13)$$

Pour ce premier cas, la variation de la teneur en 4-chlorophénol en fonction de la concentration du charbon actif est représentée sur la figure III.4.

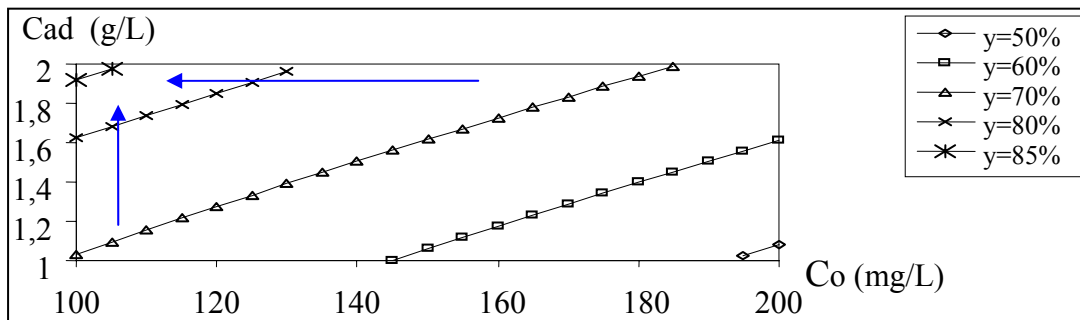


Figure III.4 : Evolution de la concentration du 4-chlorophénol en fonction de la concentration du charbon actif. (T= 20°C, pH= 4,05)
 Evolution du rendement.

La variation de la concentration du charbon actif en fonction de la teneur initiale en 4-chlorophénol, montre que le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration de l'adsorbant (X_2). Par ailleurs, on constate qu'il augmente lorsque la concentration du polluant (X_4) diminue. On note aussi que pour un même rendement la concentration du charbon actif augmente avec celle du polluant.

2^{ème} cas ($X_3 = 1, X_5 = -1$)

Avec ces conditions, le modèle III.9 s'écrit :

$$Y = 71,365 + 8,974 X_2 + 1,236 X_4 - 4,191 X_2 X_4 \quad (III.14)$$

Il peut également prendre la forme suivante

$$X_2 = \frac{Y - 71,365 - 1,236 X_4}{8,974 - 4,191 X_4} \quad (III.15)$$

L'évolution de la concentration du charbon actif en fonction de la teneur initiale en 4-chlorophénol est décrite par les courbes iso-rendements portées sur la figure III.5

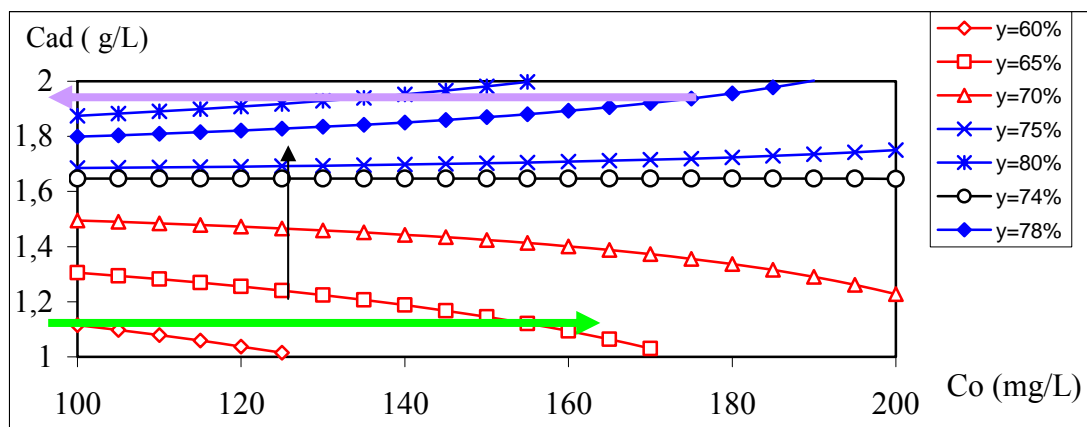


Figure III.5 : Evolution de la concentration du charbon actif en fonction de la teneur en 4-chlorophénol. (T= 20 °C, pH= 6,89)
 Evolution du rendement.

On constate que pour une concentration de charbon actif ne dépassant pas 1,647 g/L, le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la teneur en polluant. Par contre, lorsque la valeur de la concentration du charbon actif (X_2) est supérieure à 1,647 g/L, le rendement d'adsorption décroît avec l'augmentation de la concentration du polluant considéré. De même on note que pour une concentration de 4-chlorophénol donnée le rendement augmente avec l'accroissement de la concentration du charbon actif.

3^{ème} cas ($X_3 = -1, X_5 = 1$)

Dans le cas où $X_3 = -1, X_5 = 1$, l'équation (III.9) prend la forme suivante :

$$Y = 63,607 + 8,974 X_2 - 10,002 X_4 - 0,495 X_2 X_4 \quad (III.16)$$

Elle peut aussi s'écrire :

$$X_2 = \frac{Y - 63,607 + 10,002 X_4}{8,974 - 0,495 X_4} \quad (III.17)$$

Les courbes iso-rendements sont représentées sur la figure III.6.

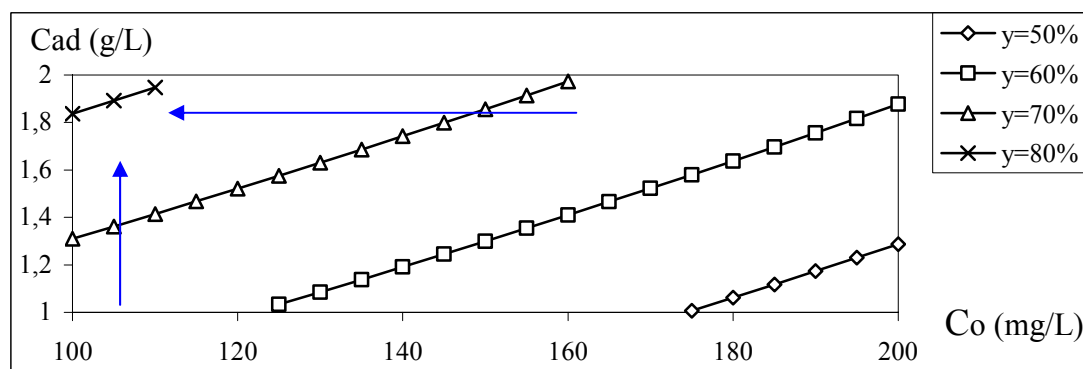


Figure III.6 : Evolution de la concentration du charbon actif en fonction de la teneur en 4-chlorophénol. (T= 34 °C, pH= 4,05)
 Evolution du rendement.

Nous remarquons une grande similitude entre cette figure et celle du premier cas (Figure III.4) bien que les températures respectives (20 et 34 °C) soient différentes.

4^{ème} cas ($X_3 = 1, X_5 = 1$)

Dans ce cas le modèle réduit (III.7) devient :
 $Y = 67,073 + 8,974 X_2 + 1,236 X_4 + 4,191 X_2 X_4$ (III.18)

Ou encore

$$X_2 = \frac{Y - 67,073 - 1,236 X_4}{8,974 + 4,191 X_4} \quad (III.19)$$

L'évolution de la concentration du charbon actif en fonction de la teneur initiale en polluant est illustrée par la figure III.7.

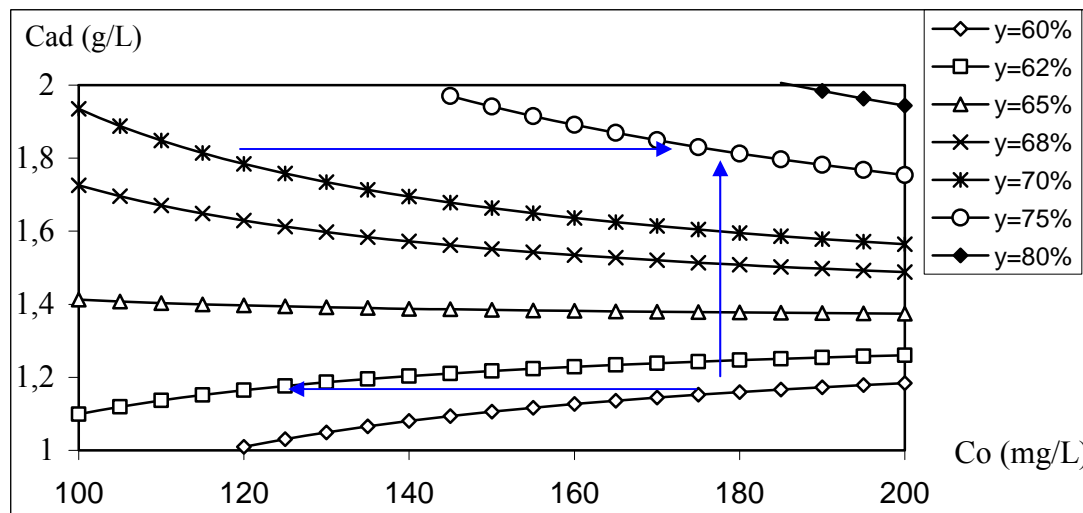


Figure III.7 : Evolution de la concentration du charbon actif en fonction de la teneur en 4-chlorophénol. ($T = 34^{\circ}\text{C}$, $\text{pH} = 6,89$)

→ Evolution du rendement.

Comme pour le deuxième cas ($X_3 = 1, X_5 = -1$) nous remarquons que pour une concentration de 4-chlorophénol donnée, le rendement d'adsorption croît avec l'augmentation de la concentration de charbon actif. Par contre, l'évolution du rendement en fonction de la concentration de polluant comparée à celle du 2^{ème} cas est inversée. En effet, pour une concentration de charbon actif ne dépassant 1,4 g/L, le rendement d'adsorption diminue avec l'accroissement de la concentration initiale en polluant. De même que pour une concentration de charbon actif supérieure à 1,4 g/L le rendement croît avec la hausse de la concentration du polluant.

2) Recherche du meilleur rendement

Afin de déterminer le meilleur rendement, nous avons utilisé deux logiciels de plan d'expériences appelés statgraph et statistica plan d'expériences. L'application de ces deux logiciels conduisent à un rendement maximal égal à 100 % pour les conditions suivantes :

- ↪ vitesse d'agitation (V_{ag}) : 300 tr/mn.
- ↪ concentration du charbon actif (C_{ad}) : 2,505023215 g/L.
- ↪ pH initial de la solution : 6,87575.
- ↪ concentration initiale du polluant (C_0) : 100 mg/L
- ↪ température opératoire (T) : 13°C.

Nous nous sommes proposé de tester les résultats obtenus par ces logiciels. Comme les valeurs de la concentration de charbon actif et du pH ne peuvent pas être reproduites expérimentalement de manière exacte, l'essai de l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif choisi a été réalisé dans les conditions suivantes :

- ↪ vitesse d'agitation (V_{ag}) : 300 tr/mn.
- ↪ concentration du charbon actif (C_{ad}) : 2,505 g/L.
- ↪ pH initial de la solution : 6,89. (condition atmosphérique)
- ↪ concentration initiale du polluant (C_0) : 100 mg/L
- ↪ température opératoire (T) : 13°C.

Nous avons obtenu un pourcentage d'adsorption égal à 99,81 %. Ce rendement élevé par rapport à celui obtenu avec le logiciel Maple 8.0 s'explique par le fait que les valeurs de la température et de la concentration du charbon actif sont situées hors domaine d'étude.

Afin de confirmer les résultats obtenu lors de ce dernier essai et particulièrement le comportement du système étudié aux basses températures, nous examinerons dans le paragraphe III.6 traitant de la cinétique d'adsorption l'effet des paramètres influents dans un domaine plus large.

3) Conclusion

Ces différents résultats montrent l'importance de l'utilisation des plans factoriels. Les iso-courbes, représentent en quelque sorte des abaques qui permettent non seulement de prévoir l'adsorption du polluant considéré dans le domaine d'étude, mais aussi de déduire la zone d'obtention du rendement maximal, voire, la valeur de ce dernier.

Pour le système étudié, le rendement maximal pour une vitesse d'agitation de 200 tr/min égal à 86,38 %, est obtenu avec une concentration de charbon actif de 2g/L, un pH de 4,05, une concentration initiale de 4-chlorophénol de 100 mg/L et une température de 20 °C.

Il faut ajouter que les courbes iso-rendements nous renseignent également sur la manière de faire des économies et de maintenir le rendement constant dans le cas où une variation imprévue d'un (ou des) paramètre de fonctionnement du procédé a lieu.

III.4 EQUILIBRE ISOTHERME D'ADSORPTION

L'étude de l'équilibre isotherme d'adsorption du système considéré a été réalisée en mettant en contact jusqu'à l'équilibre, différentes quantités de charbon actif avec des solutions de 4-chlorophénol de concentration égale à 100 mg/L. Pour la description de l'isotherme obtenue nous avons fait appel aux modèles de Langmuir et de Freundlich qui sont généralement utilisés pour décrire l'adsorption des matières organiques sur des supports d'origines minérale et végétale [49-50, 52].

III.4.1 Application du modèle de Langmuir au système étudié

L'application de la forme linéaire de l'équation de Langmuir (I.2) à nos résultats expérimentaux donne une droite, $1/q_e = f(1/C_e)$ (figure III.8).

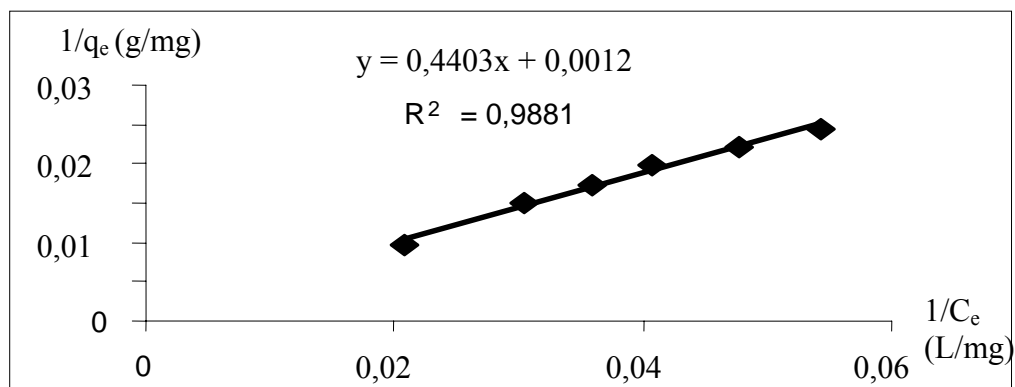


Figure III.8 : Application du modèle de Langmuir à l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif. T= 27 °C, pH = 6,89.

Les valeurs respectives de q_m et b , égales à 833,33 mg/g et 0,0027 L/mg sont déduites de la pente et de l'ordonnée à l'origine.

On note que la capacité maximale d'adsorption (q_m) qui représente la quantité de 4-chlorophénol formant une couche monomoléculaire, est remarquablement élevée.

III.4.2 Application du modèle de Freundlich au système étudié

Appliqué à nos résultats expérimentaux, le modèle de Freundlich écrit sous sa forme logarithmique (I.4) donne une droite (figure III.9) dont la pente et l'ordonnée à l'origine conduisent à l'obtention des constantes n et k , dont les valeurs respectives sont 1,029 et 2,317.

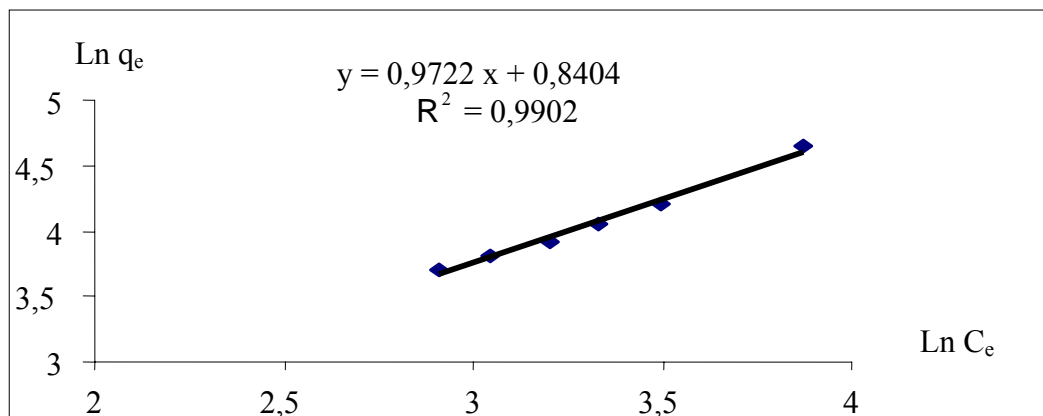


Figure III.9 : Application du modèle de Freundlich à l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif. T= 27 °C, pH = 6,89.

III.4.3 Comparaison des deux modèles

D'après l'examen du tableau III.10, où nous avons consigné les résultats relatifs à cette étude, il apparaît que le modèle de Freundlich, est le mieux approprié pour la représentation de l'isotherme d'adsorption du système étudié.

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

Constantes de Freundlich			Constantes de Langmuir		
k	n	R^2	q_m (mg/g)	b (L/mg)	R^2
2,317	1,029	0,9902	833,33	0,0027	0,9881

III.5 GRANDEURS THERMODYNAMIQUES D'ADSORPTION

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

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \quad (\text{III.20})$$

Elle est liée à la constante de la loi d'action de masse (K') par une relation de la forme :

$$\Delta G^\circ = -R T \text{Ln} K' \quad (\text{III.21})$$

Dans le cas de la réaction d'adsorption, la constante d'équilibre (K') peut être assimilée au coefficient de distribution K_{dis} du soluté entre les phases solide (adsorbant) et liquide (solution). On pourra donc écrire :

$$\Delta G^\circ = -R T \text{Ln} K_{\text{dis}} \quad (\text{III.22})$$

$$K_{\text{dis}} = \frac{C_S}{C_L} \quad (\text{III.23})$$

C_S : concentration du 4-chlorophénol dans la phase solide.

C_L : concentration du 4-chlorophénol dans la phase liquide.

Ou encore en tenant compte de la relation (III.20)

$$\text{Ln} K_{\text{dis}} = \frac{\Delta S^\circ}{R} - \frac{\Delta H^\circ}{R T} \quad (\text{III.24})$$

Les valeurs de l'enthalpie et de l'entropie standards, déduites, respectivement, de la pente et de l'ordonnée à l'origine de la droite représentant $\text{Ln} K_d$ en fonction de $(1/T)$ (figures III.10) sont groupées dans le tableau III.11.

Tableau III.11: Grandeurs thermodynamique du système étudié.

T (°K)	ΔH° (kJ/mol)	$\Delta S^\circ \cdot 10^3$ (kJ/mol.K)	ΔG° (kJ/mol)
288	-17,198	-51,697	-2,25714151
291			-2,13617042
297			-1,89675322
300			-1,77553647
311			-1,05238388

La valeur négative de ΔH° (-17,198 kJ/mol) signifie que la réaction de fixation du 4-chlorophénol sur le charbon actif élaboré est exothermique.

La valeur négative de ΔS° (-51,697 10^{-3} kJ/mol.K) révèle la diminution du désordre à l'interface solide-liquide par suite des mobilités restreintes des molécules adsorbées.

Les valeurs négatives de ΔG° indiquent que l'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon actif est spontanée.

Le même comportement thermodynamique a été observé par AI-MIN LI en effectuant l'adsorption du 4-chlorophénol sur un polymère macroporeux [79] et par S. M. MANE et col en étudiant la fixation du phénol sur un charbon à base de noyaux de datte [80].

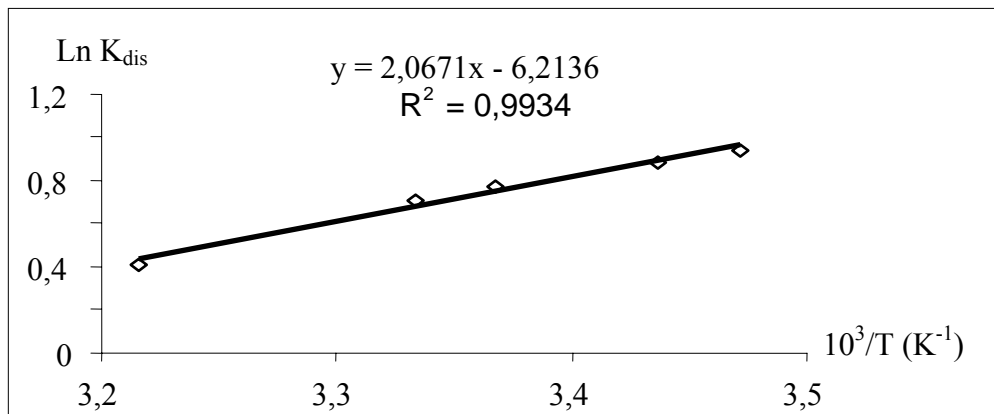


Figure III.10: Evolution de $\text{Ln } K_{\text{dis}}$ en fonction de $1/T$.

III.6 CINETIQUE D'ADSORPTION

Dans ce paragraphe relatif à l'étude de la cinétique de l'adsorption du 4-chlorophénol sur charbon actif, nous présenterons en premier lieu les résultats expérimentaux. Ensuite, nous tenterons de déterminer l'ordre de la réaction le coefficient de diffusion intraparticulaire et les constantes de vitesse liées au transfert de matière interne et à la réaction d'adsorption proprement dite.

III.6.1 Présentation des résultats et discussion

Pour réaliser cette étude, seuls les paramètres influents à savoir la concentration du charbon actif, le pH, la concentration initiale du 4-chlorophénol et la température, ont été pris en considération.

La vitesse d'agitation, étant un facteur sans influence dans le domaine considéré, sa valeur, prise égale à 200 tr/min, a été maintenue constante pour tous les essais effectués.

Influence de la concentration du charbon actif

Pour étudier l'effet de la concentration de l'adsorbant, nous avons fait varier les valeurs de ce paramètre de 0,5 à 2 g/L. La température, le pH et la concentration initiale en 4-chlorophénol ont été fixés à 27°C, 6,89 et 100 mg/L, respectivement.

Les résultats obtenus sont illustrés par la figure III 11.

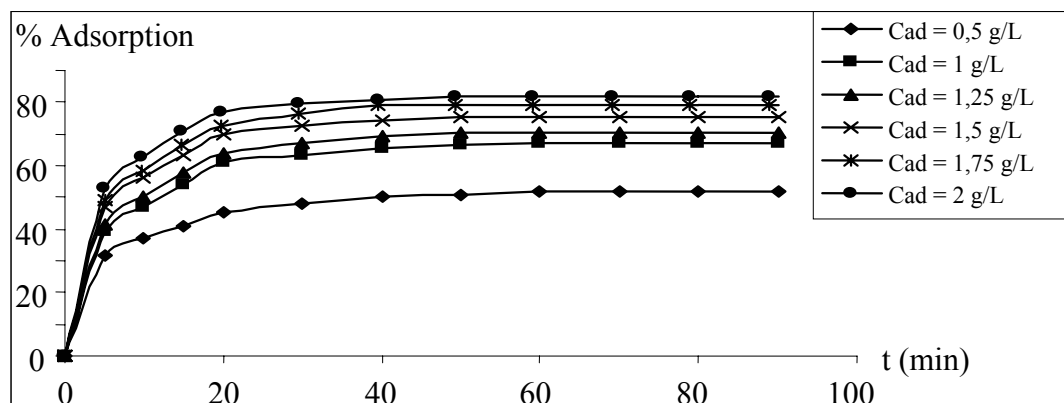


Figure III.11 : Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes concentrations de charbon actif.

Les courbes représentant l'évolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps montre que, pour toute concentration de charbon actif retenue, l'équilibre atteint au bout de 60 min. Nous constatons que l'adsorption du 4-chlorophénol est rapide initialement, ralentit progressivement par la suite, et ce, jusqu'au palier correspondant à l'établissement de l'équilibre.

La première zone correspond à la saturation des sites accessibles situés à l'interface liquide-solide.

La deuxième zone peut être attribuée à la diffusion dans les pores difficilement accessibles. Par ailleurs, nous observons un accroissement du pourcentage d'adsorption avec l'augmentation de la concentration de charbon actif. En effet, en présence de 0,5 g/L d'adsorbant le rendement n'est que de 51,92 %, alors qu'il atteint 81,61 % lorsque la concentration en charbon actif est égale à 2 g/L. Ce comportement ne peut être que le résultat de la présence d'un nombre de sites d'adsorption plus important.

Influence du pH initial

Le pH est un paramètre très important dans la mesure où il influence la charge de la surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène d'adsorption.

Cette étude a été réalisée avec des solutions de 4-chlorophénol ajustées à des pH initiaux variant de 3,2 et 7,98 par ajout de HCl ou NaOH.

Les autres variables fixées sont égales à :

- Concentration initiale du 4-chlorophénol (C_0) : 100 mg/L
- Température (T) : 27 °C
- Concentration du charbon actif (C_{ad}) = 1 g/L.

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure III 12.

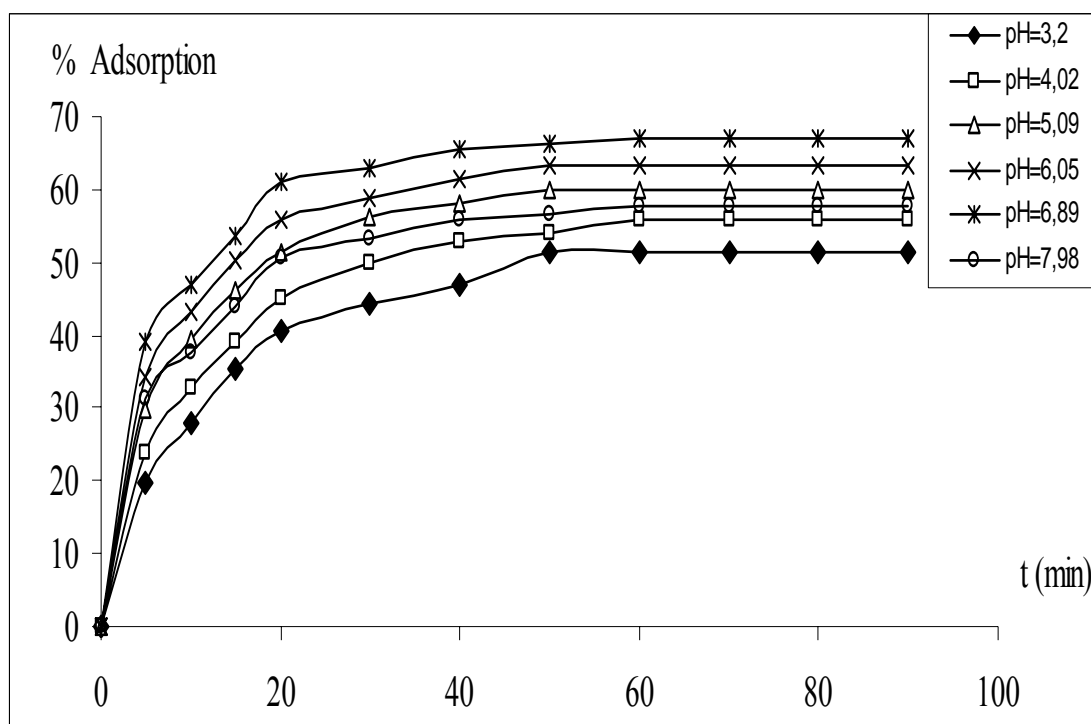


Figure III 12 : Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes valeurs de pH.

Nous remarquons que pour les pH 3,2, 5,09, et 6,05 l'équilibre est atteint au bout de 50 min, alors que pour les pH 4,02, 6,89 et 7,98 il s'établi au bout de 60 min.

Par ailleurs, on constate que pour les valeurs de pH allant de 3,2 à 6,89, la quantité de 4-chlorophénol adsorbé augmente légèrement avec la hausse de ce paramètre. Un comportement similaire a été observé par de nombreux auteurs à des pH situés entre 1 et 9 pour des systèmes constitués de chlorophénols et de divers supports adsorbants [81, 82].

La baisse de la capacité d'adsorption du charbon actif lorsque le pH est pris égal à 7,98 s'explique par le fait qu'en milieu basique les sites carbonés réagissent avec l'oxygène des ions hydroxyles (OH^-) pour donner des centres actifs.

En effet, comme pour toute substance organique, la dissociation de 4-chlorophénol a lieu lorsque le pH du milieu où il se trouve est proche de son pK_a qui est égal à 8,8 [81, 82], dans ces conditions, la baisse du rendement d'adsorption est le résultat de la répulsion des anions phénates par la charge négative du charbon actif.

Influence de la concentration du polluant

Pour réaliser cette étude, nous avons retenu des concentrations initiales en 4-chlorophénol variant de 75 à 200 mg/L. Les autres paramètres ont été fixés aux valeurs suivantes :

- Concentration du charbon actif : 1 g/L.
- Température de travail des essais d'adsorption : 27 °C.
- pH = 6,89

Les courbes représentant la variation du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration initiale des solutions aqueuses de 4-chlorophénol sont tracées sur la figure III.13.

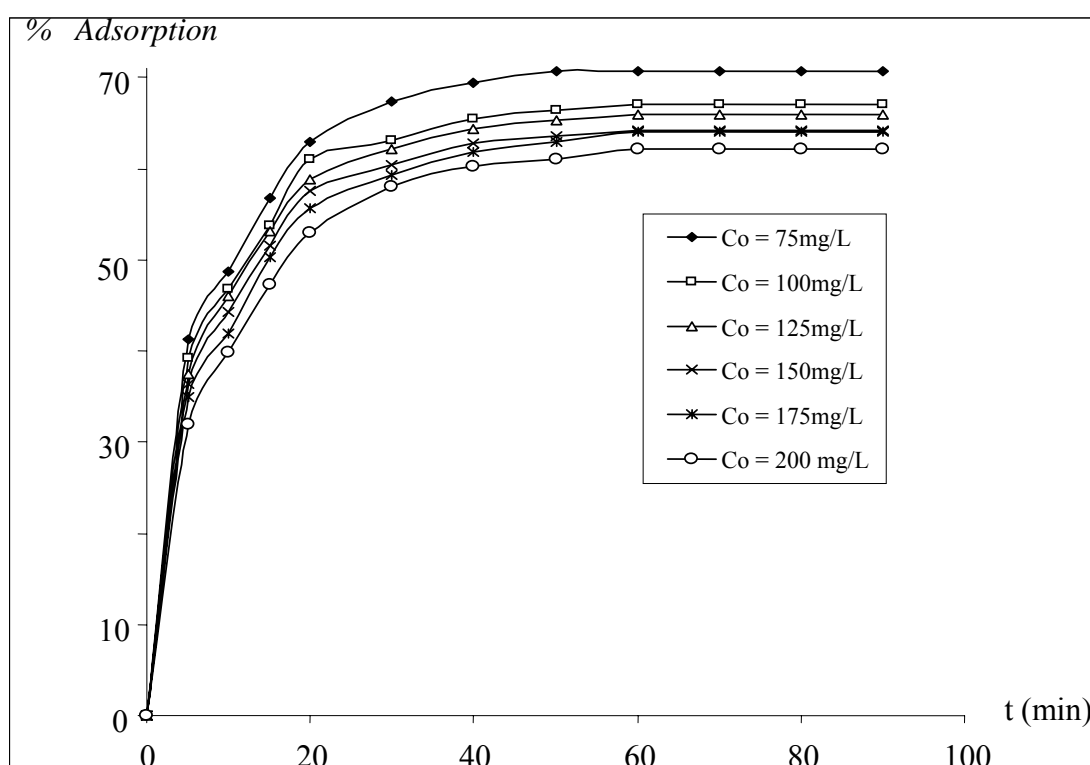


Figure III.13 : Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de $\text{C}_6\text{H}_4\text{ClOH}$.

On constate que le pourcentage d'adsorption est inversement proportionnel à la concentration initiale. Ce comportement s'explique par le fait qu'aux faibles concentrations en polluant, la mobilité du milieu réactionnel s'intensifie ce qui favorise le phénomène d'adsorption. Le temps d'équilibre est atteint au bout de 60 min pour toutes les concentrations initiales en 4-chlorophénol.

Influence de la température

Les expériences concernant ce paramètre ont été menées avec cinq valeurs de température (15, 18, 24, 27, 38°C).

Les autres paramètres d'adsorption ont été fixés à :

- Concentration du charbon actif : 1 g/L.
- Concentration initiale du 4-chlorophénol : 100 mg/L.
- pH = 6,89

Les résultats des mesures de rendement en fonction du temps sont représentés sur la figure III.14.

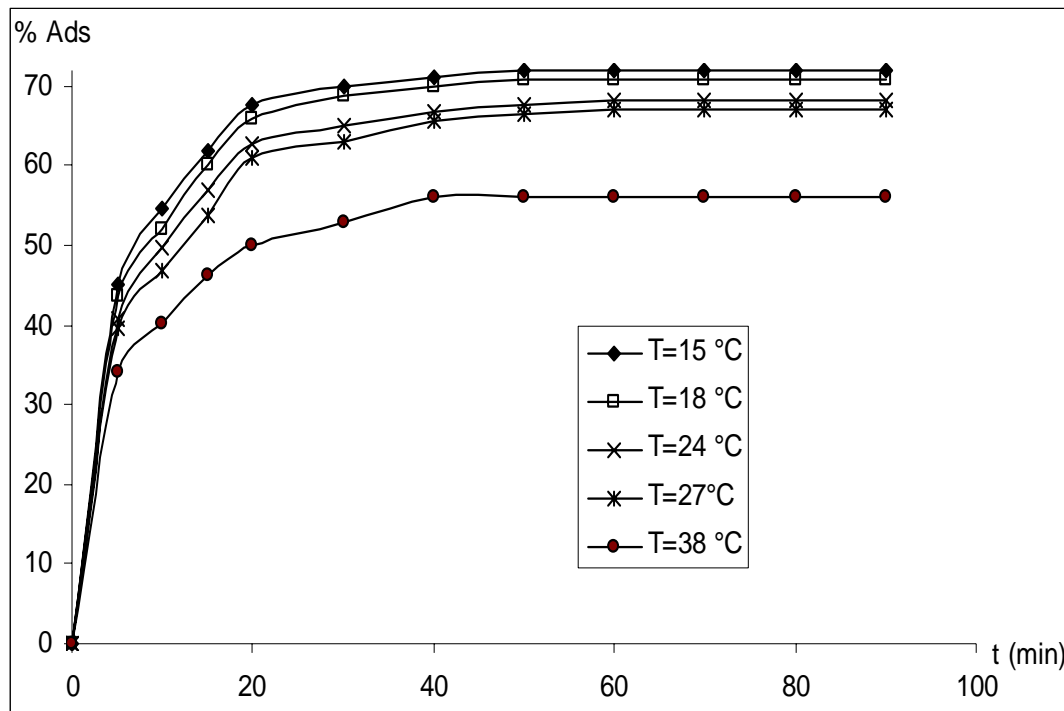


Figure III.14 : Evolution du pourcentage d'adsorption en fonction du temps pour différentes valeurs de température.

L'examen de la figure III.14 montre que le pourcentage d'adsorption augmente avec la baisse de la température, cette évolution confirme les résultats de l'étude paramétrique conduite par la méthode des plans d'expériences.

Conclusion

Nous pouvons conclure que l'étude cinétique confirme les résultats trouvés par la méthode des plans d'expérience c'est-à-dire pour que le pourcentage d'adsorption augmente il faut travailler à des basse température, à des pH élevés (ne dépassant pas 6,89), à des basse concentration de 4-chlorophénol et à des concentrations de charbons actifs élevés.

III.6.2 Exploitation des résultats expérimentaux

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

- 1- le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase liquide à la surface du grain d'adsorbant ;

- 2- le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux du support solide ;
- 3- la réaction d'adsorption au contact des sites actifs.

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

Dans ce qui suit, nous tenterons de déterminer le coefficient de diffusion intra-granulaire et les constantes de vitesse liées au transfert de matière interne et à la réaction d'adsorption proprement dite, en appliquant aux résultats expérimentaux différents modèles basés sur les lois de Fick.

III 6.2.1 transfert de matière interne

Coefficient de diffusion intra- particulaire

L'application de la relation I.10 aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique nous permet de mettre en évidence, voire, de quantifier le transfert de matière intra-particulaire à partir des droites représentant $\ln [1-F^2(t)]$ en fonction de t (figures III.15-18) dont les pentes permettent d'évaluer les coefficients de diffusion (D).

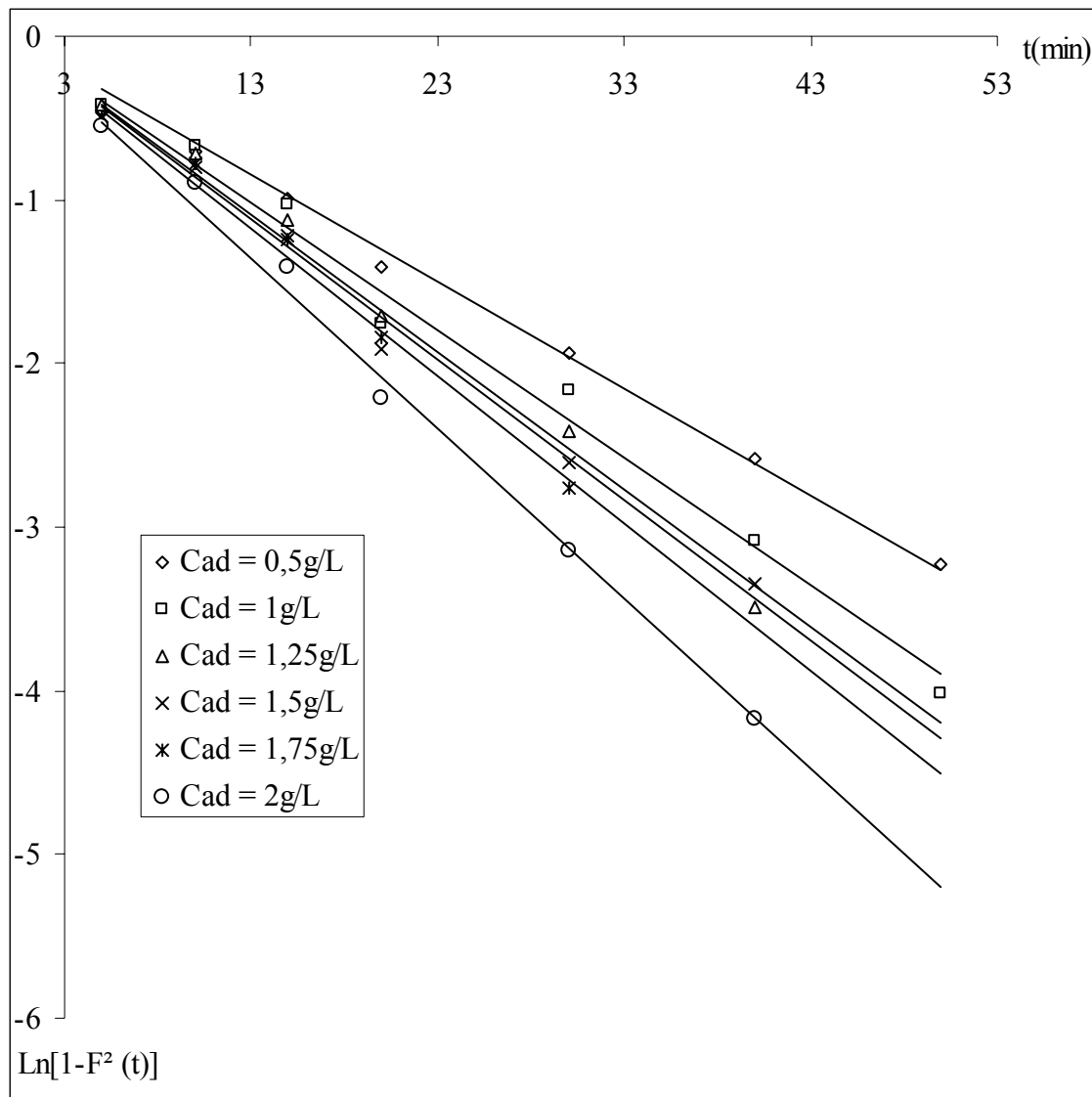


Figure III.15 : Influence de la concentration de charbon actif sur le transfert de matière interne.

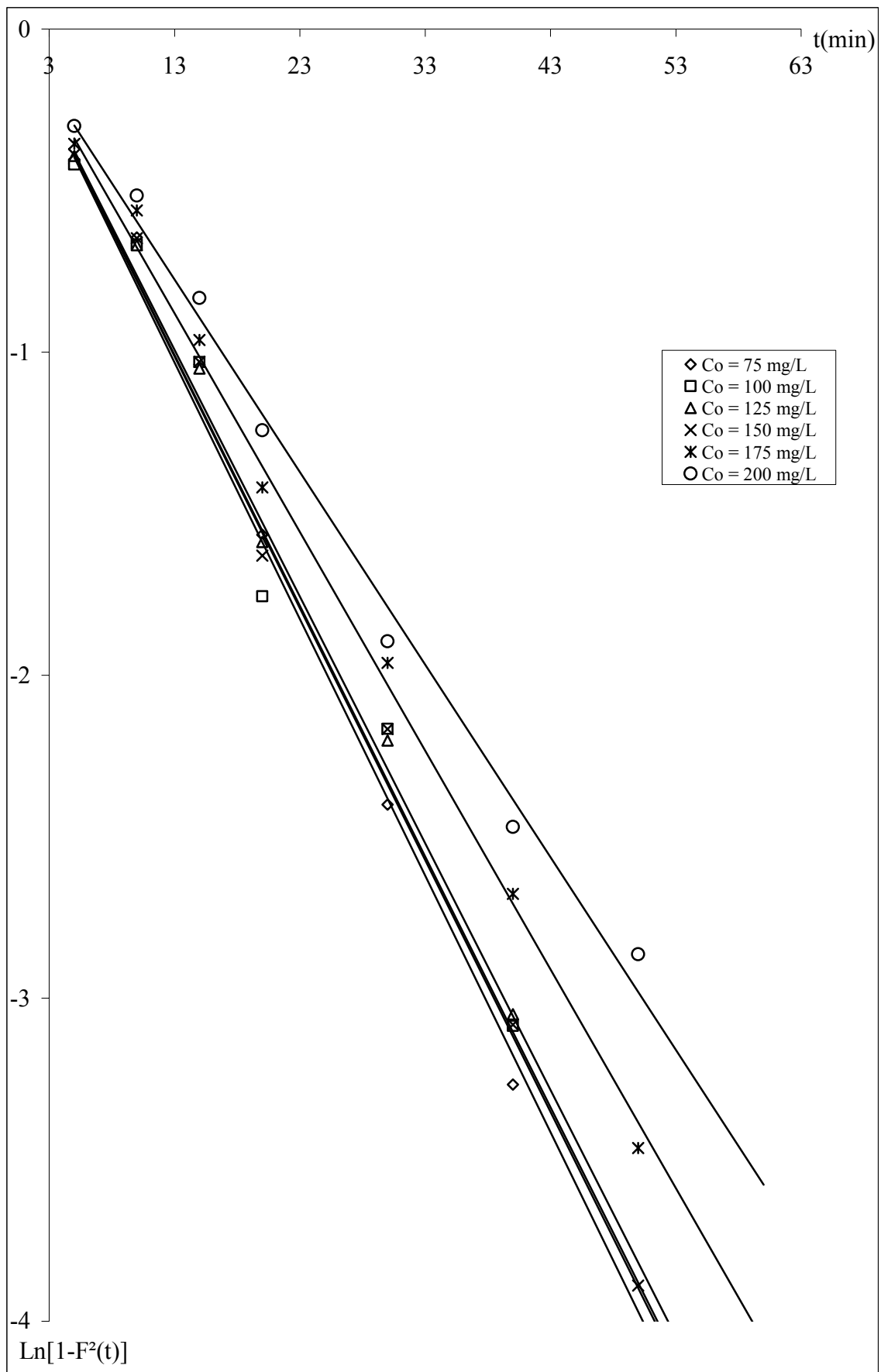


Figure III.16 : Influence de la concentration de 4-chlorophénol sur le transfert de matière interne.

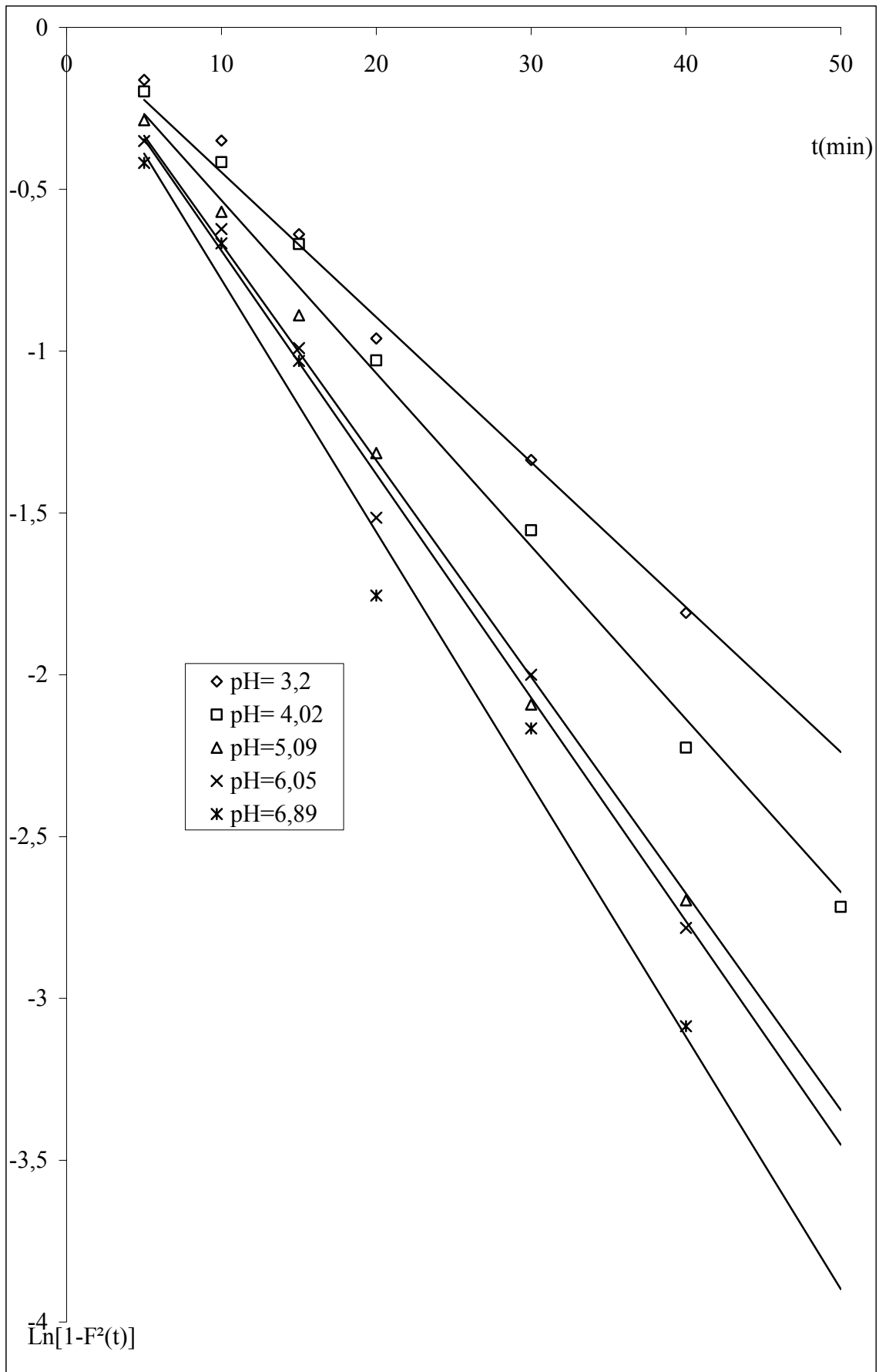


Figure III.17 : Influence du pH sur le transfert de matière interne.

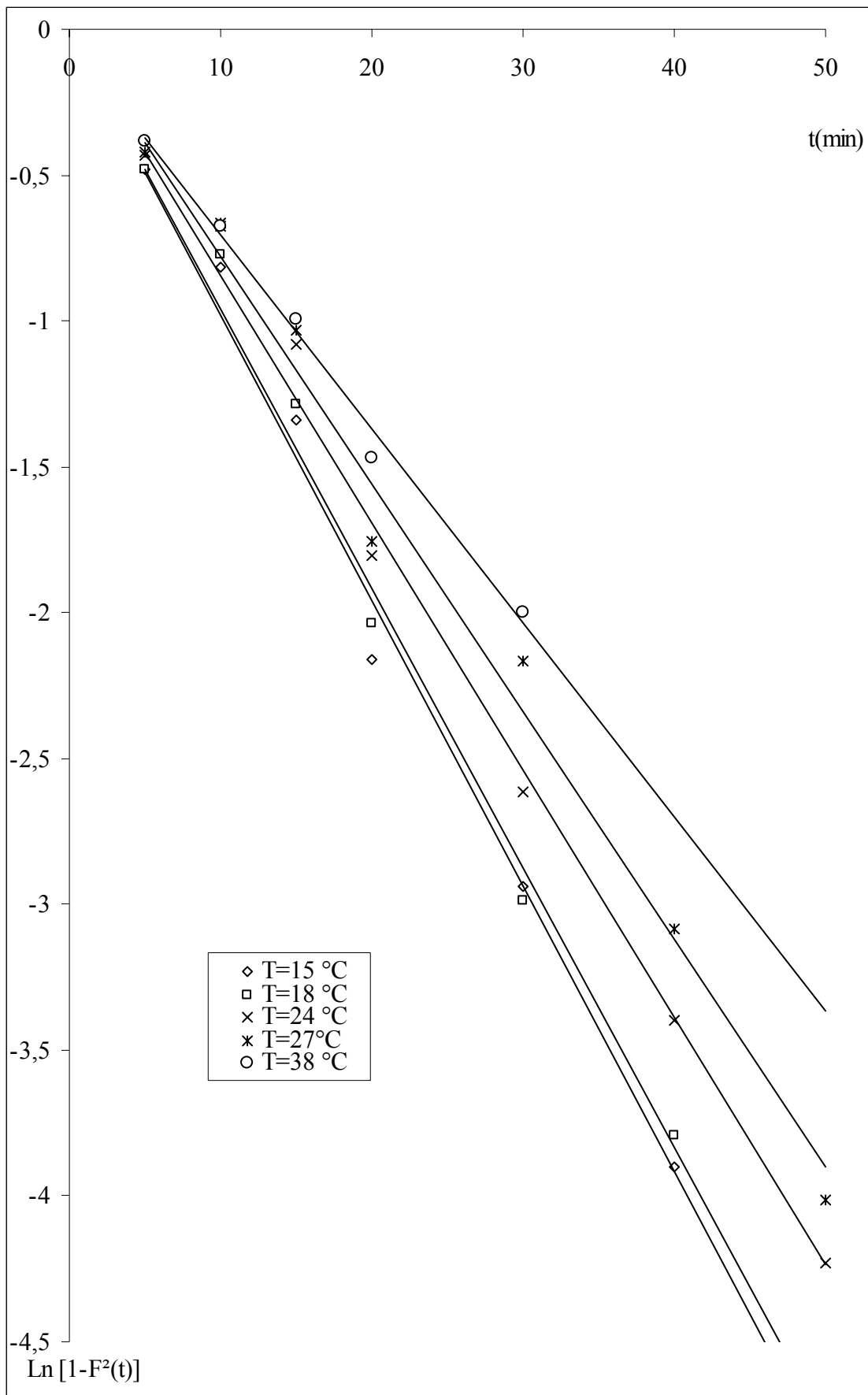


Figure III.18 : Influence de la température sur le transfert de matière interne.

Les valeurs de ces coefficients sont regroupées dans le tableau III.12.

Tableau III.12: Influence des paramètres étudiés sur le coefficient de diffusion intragranulaire.

Co (mg/L)	D 10 ⁶ (cm ² /min)	Cad (g/L)	D 10 ⁶ (cm ² /min)	pH	D 10 ⁶ (cm ² /min)	T (°C)	D 10 ⁶ (cm ² /min)
75	7,24	0,5	5,95	3,02	4,085	15	8,927
100	7,113	1	7,113	4,02	4,869	18	8,736
125	7,076	1,25	7,642	5,09	6,1	24	7,724
150	6,96	1,5	7,824	6,05	6,301	27	7,113
175	6,17	1,75	8,216	6,89	7,113	38	6,246
200	5,43	2	9,484	/	/	/	/

Nous constatons que les valeurs du coefficient de diffusion intragranulaire calculées pour différentes conditions opératoires sont de l'ordre de 10⁻⁶. Nous observons une diminution de D avec l'augmentation de la concentration du 4-chlorophénol et la température. Par contre avec la hausse de la concentration de l'adsorbant et du pH ce coefficient croît. Cette dépendance explique le rôle important que jouent les paramètres opératoires dans le phénomène de diffusion intraparticulaire.

Constante de vitesse de diffusion intra-particulaire

L'application de l'équation (I.11) établie par WEBER et MORRIS [41] en portant C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ (figures III.19, III.20 a, b et III.21) conduit aux valeurs de la constante de vitesse de diffusion K_d .

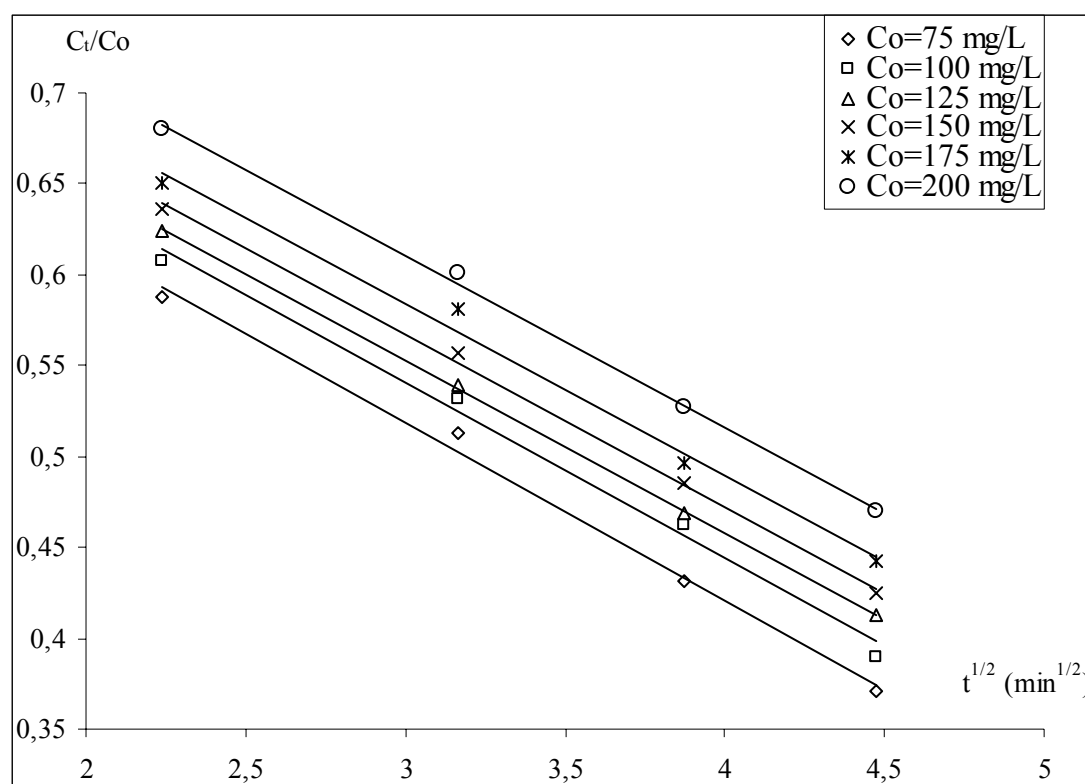


Figure III.19 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de concentration de polluant.

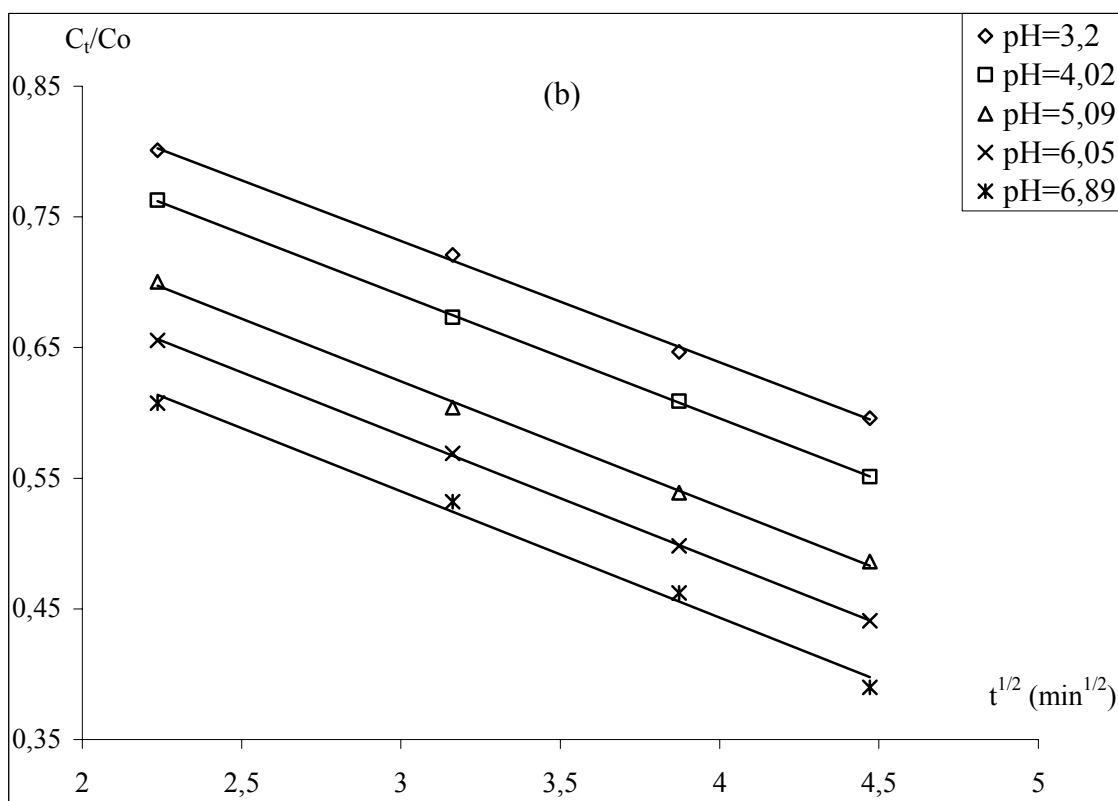
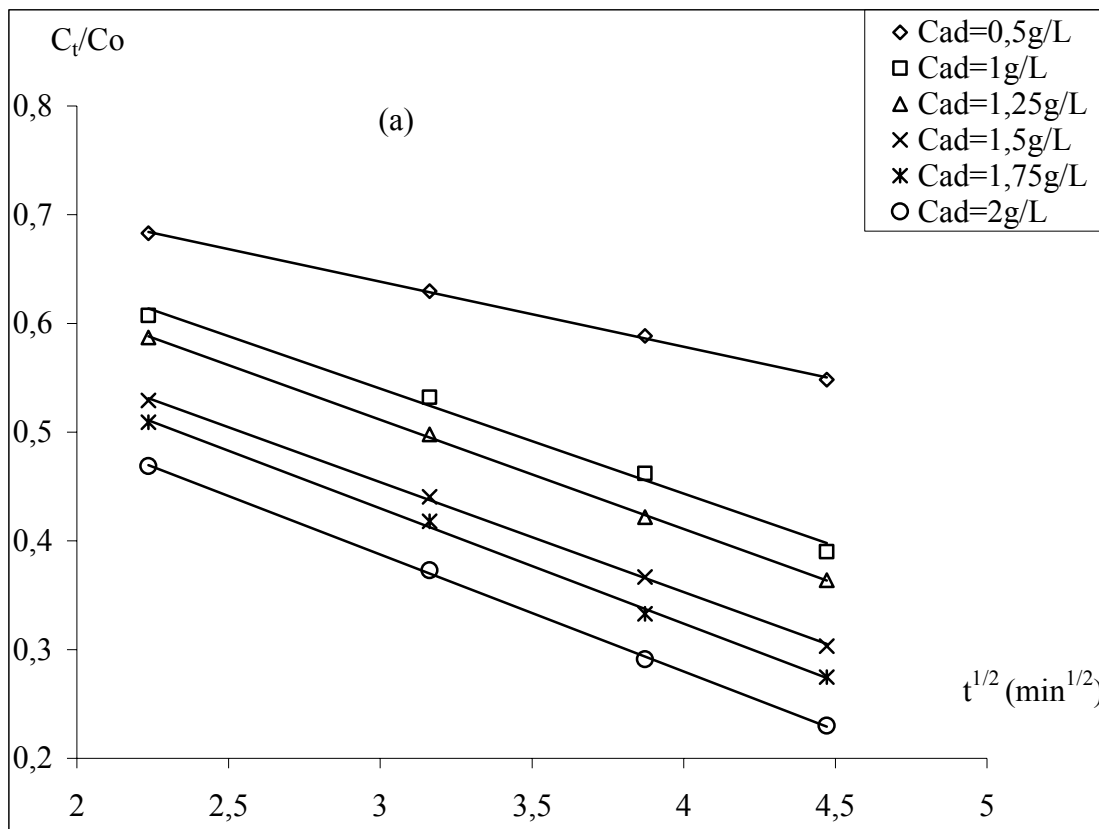


Figure III.20 : Evolution de C_t/C_o en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de concentration de charbon actif (a) et de pH (b)

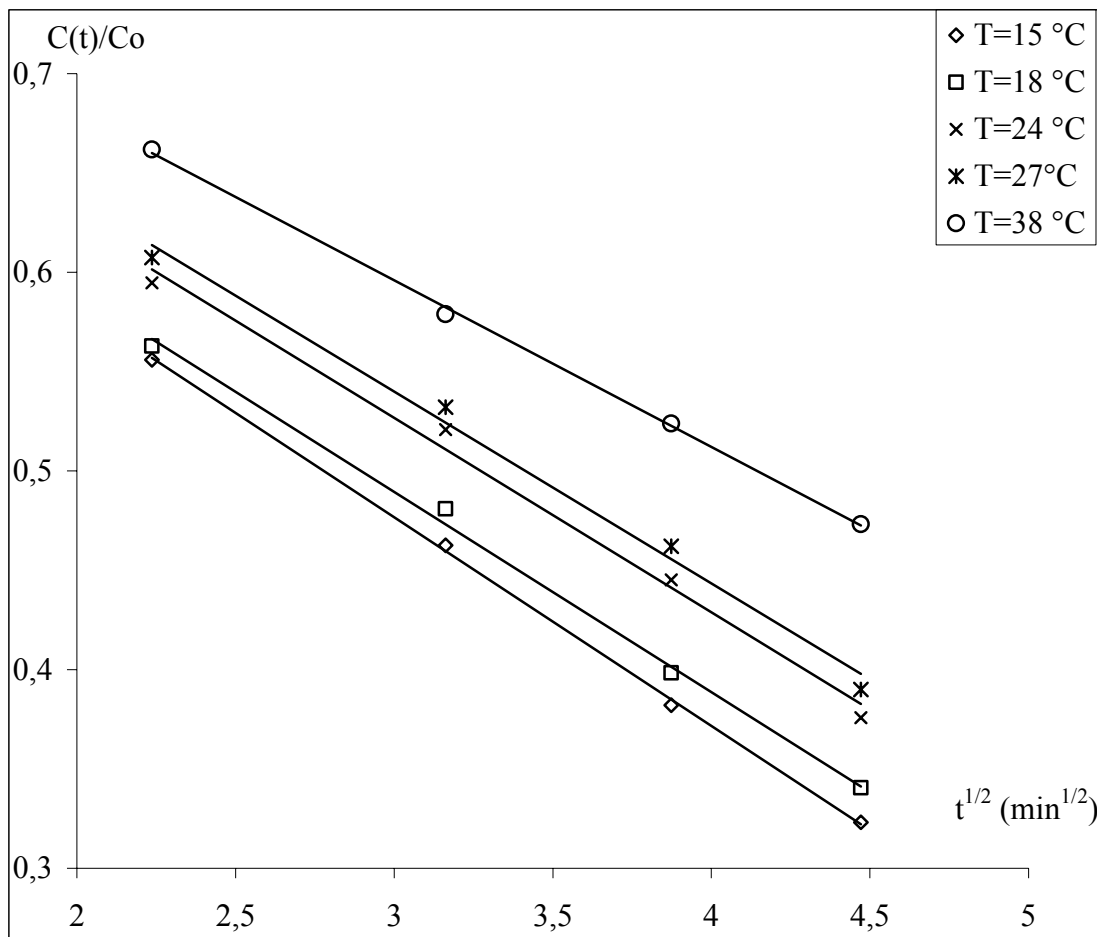


Figure III.21 : Evolution de C_t/C_0 en fonction de $t^{1/2}$ pour différentes valeurs de température.

Les valeurs de cette constante en fonction des paramètres considérés sont regroupées dans le tableau III.13 :

Tableau III.13: Influence des paramètres étudiés sur la constante de vitesse de diffusion intragranulaire.

Co (mg/L)	$K_d 10^2$ (min ^{-1/2})	Cad (g/L)	$K_d 10^2$ (min ^{-1/2})	pH	$K_d 10^2$ (min ^{-1/2})	T (°C)	$K_d 10^2$ (min ^{-1/2})
75	10,53	0,5	5,98	3,02	9,28	15	10,49
100	9,65	1	9,65	4,02	9,43	18	10,07
125	9,53	1,25	10,05	5,09	9,58	24	9,79
150	9,48	1,5	10,1	6,05	9,62	27	9,65
175	9,46	1,75	10,61	6,89	9,65	38	8,62
200	9,46	2	10,75	/	/	/	/

L'examen de ce tableau montre que les valeurs de la constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (K_d) sont de l'ordre de 10^{-2} . Nous constatons également que K_d évolue avec les paramètres opératoires étudiés de la même manière que le coefficient de diffusion intraparticulaire. En effet K_d diminue avec la hausse de la concentration du polluant et la température et croît avec l'augmentation des deux autres paramètres.

III.6.2.2 Réaction d'adsorption

Ordre de la réaction

L'application de l'équation (I.12), nous donne des coefficients de corrélations inférieures ou égales à 0,9784 (les résultats sont regroupés dans l'annexe 4) se qui nous a amenés d'appliquer de l'équation (I.13), aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique (figures III.22-25) donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99.

La réaction d'adsorption du système étudié est donc d'ordre 2.

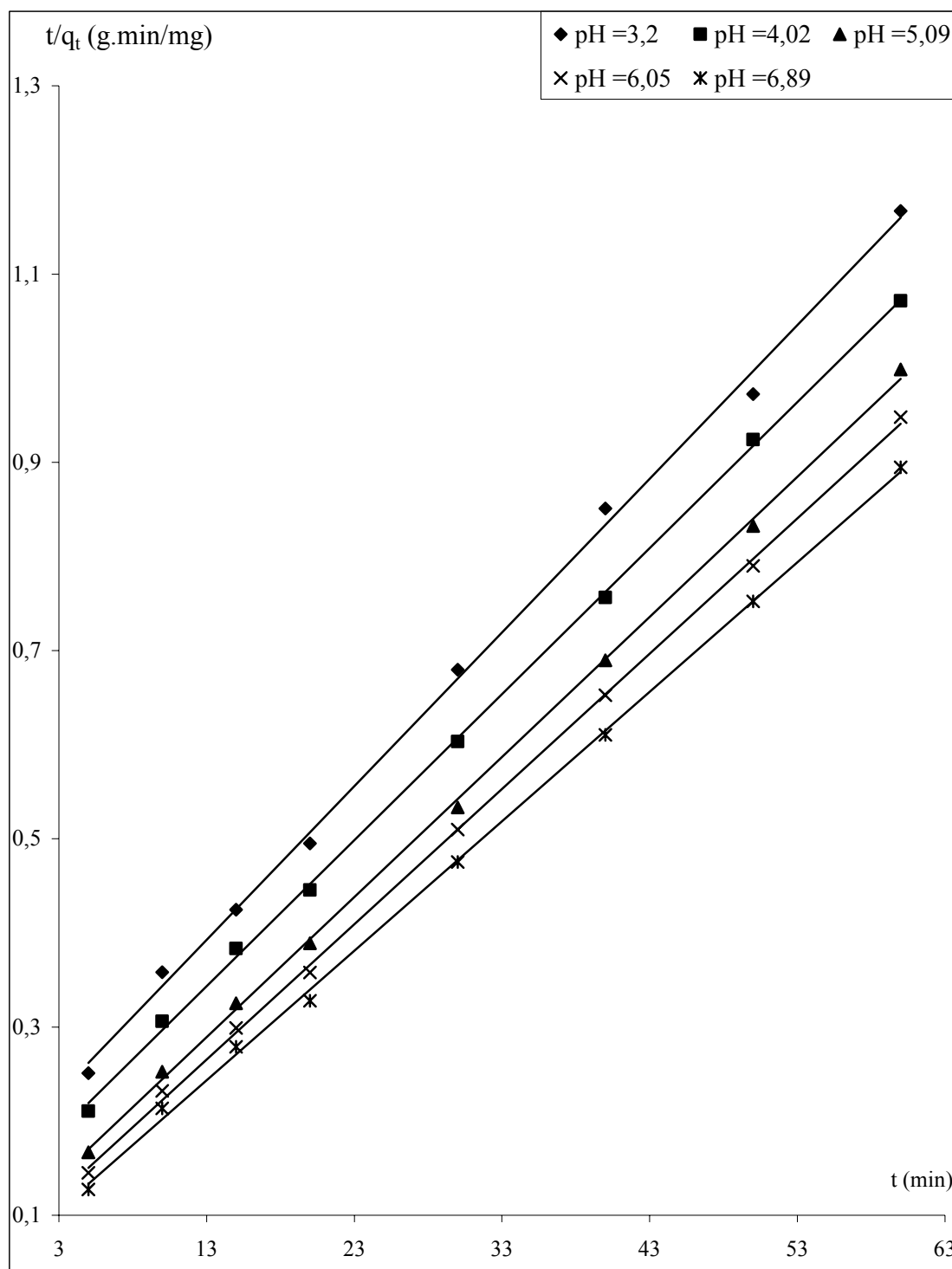


Figure III.22 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de pH initial de la solution.

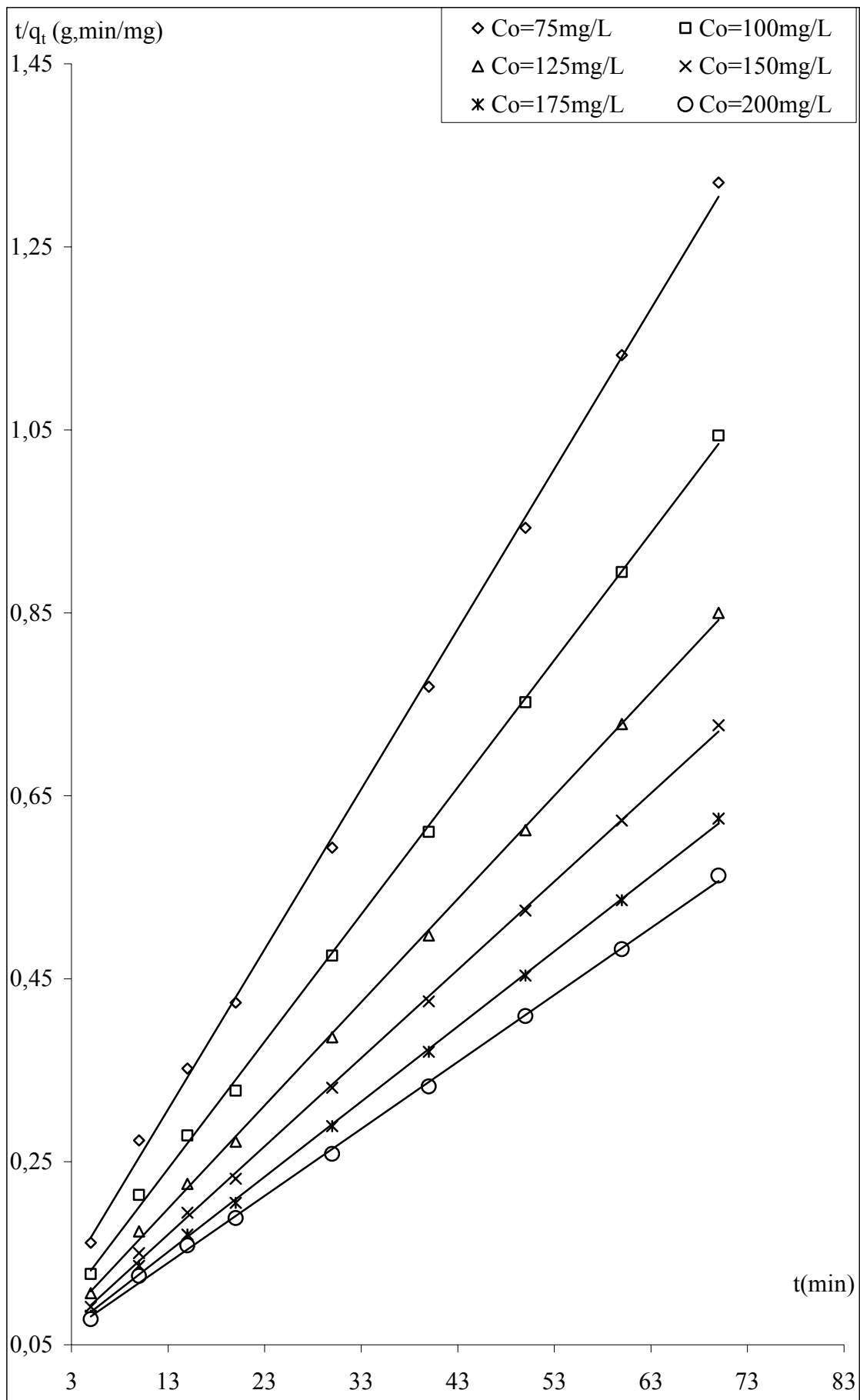


Figure III.23 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de 4-chlorophénol.

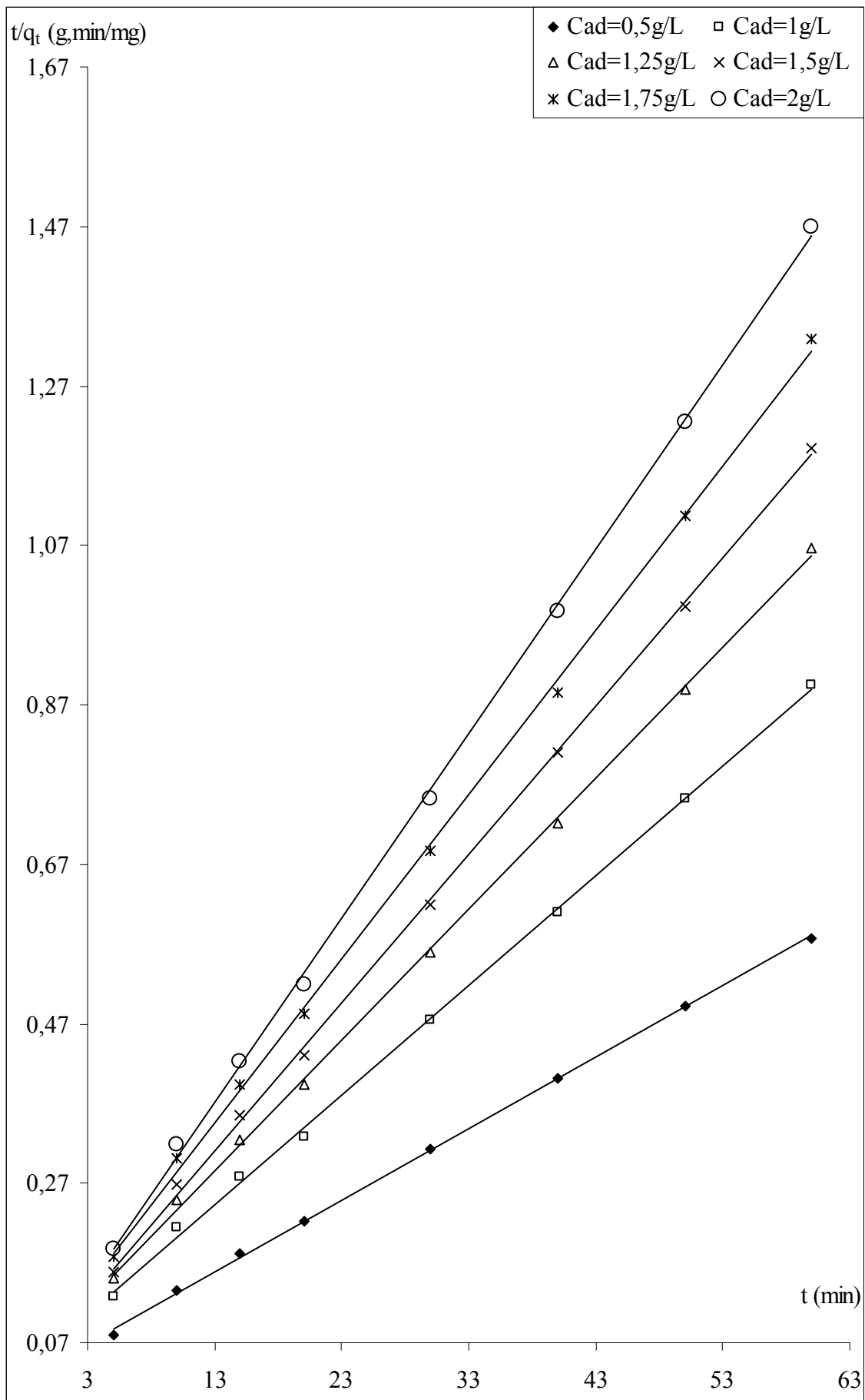


Figure III.24 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de concentration de charbon actif.

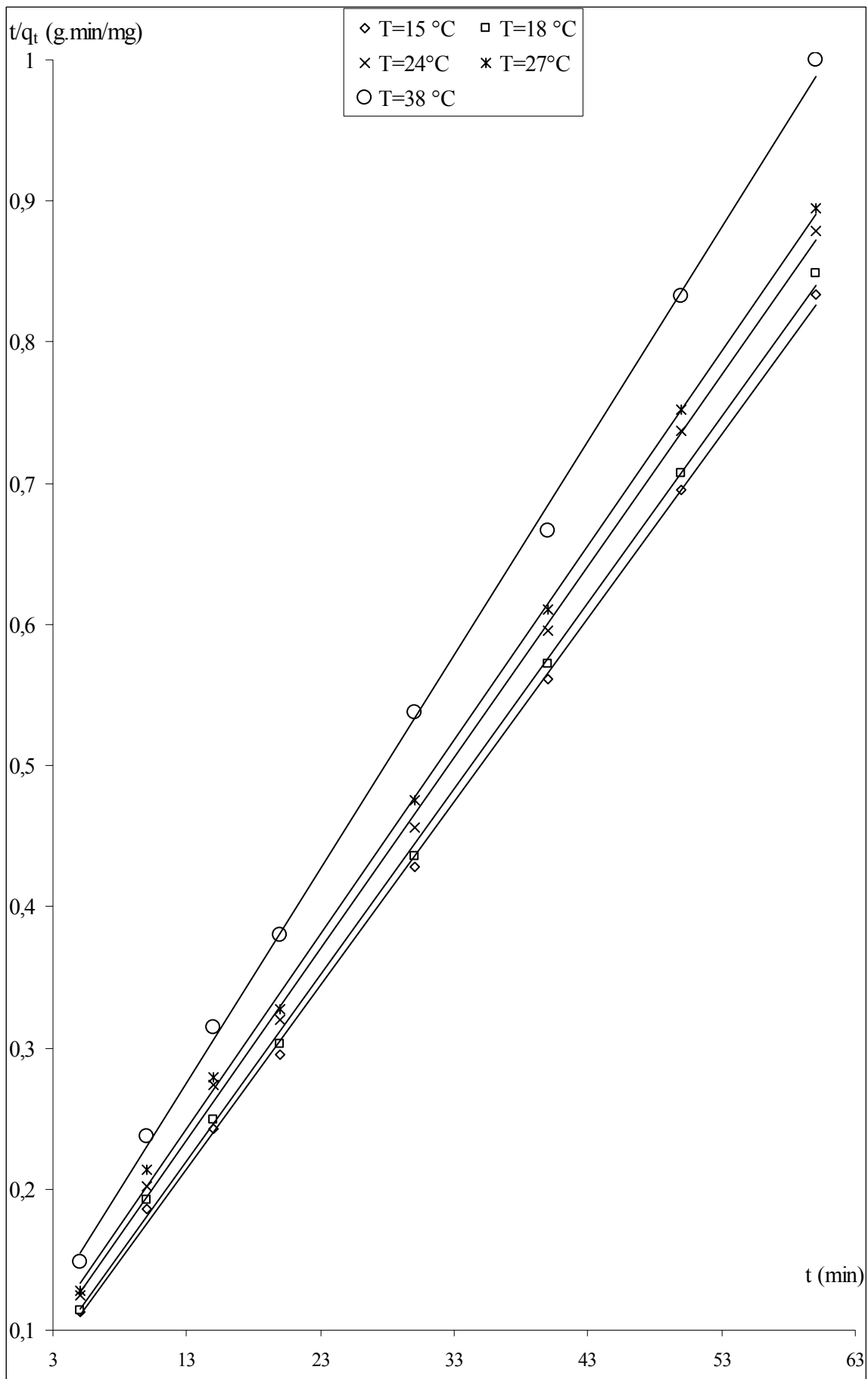


Figure III.25 : Evolution de t/q_t en fonction du temps pour différentes valeurs de température.

Constante de vitesse d'adsorption

Les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption déterminées à partir des droites représentant t/q_t en fonction de t (figure III.22-25) sont regroupées dans le tableau III.14.

Tableau III.14 : Influence des paramètres opératoires étudiés sur la constante de vitesse d'adsorption

Co (mg/L)	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg.min)	Cad (g/L)	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg.min)	pH	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg.min)	T (°C)	$K_2 \cdot 10^3$ (g/mg.min)
75	3,25	0,5	1,924	3,02	1,434	15	3,35
100	2,952	1	2,952	4,02	1,661	18	3,256
125	2,31	1,25	3,417	5,09	2,169	24	3,14
150	1,92	1,5	4,6	6,05	2,483	27	2,952
175	1,417	1,75	4,894	6,89	2,952	38	2,52
200	1,122	2	6,77	/	/	/	/

L'examen du tableau III.14 montre que les valeurs de la constante de vitesse d'adsorption sont de l'ordre de 10^{-3} (g/mg.min). Il est important de noter que l'évolution de cette constante avec les paramètres considérés est identique à celle du coefficient et de la constante de vitesse du transfert de matière interne. Cette dernière constatation nous laisse supposer que la vitesse globale d'adsorption est contrôlée par la diffusion intraparticulaire.

III.7 MODELISATION DE LA CINETIQUE D'ADSORPTION DU 4-CHLOROPHENOL

III.7.1 Théorie

Modèle mathématique des réactions d'ordre 2

Pour une réaction d'ordre 2, la loi cinétique qui gouverne le procédé global de fixation du 4-chlorophénol sur le charbon actif s'écrit :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (III.25)$$

Avec q_t et q_e , les quantités respectives de 4-chlorophénol adsorbé par unité de masse de charbon actif au temps t et à l'équilibre (mg.g^{-1}) et K_2 la constante de vitesse globale d'adsorption ($\text{g.mg}^{-1}.\text{s}^{-1}$).

Après séparation des variables, l'équation III.25, devient :

$$\frac{dq_t}{(q_e - q_t)^2} = K_2 \cdot dt \quad (III.26)$$

$$\text{Son intégration entre : } \begin{cases} t = 0 \longrightarrow t = t \\ q_t = 0 \longrightarrow q_t = q_t \end{cases}$$

donne :

$$q_t = \frac{t}{\frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e}} \quad (III.27)$$

Ecrit sous sa forme linéaire, l'équation III.27 prend la forme de l'équation I.13 que nous rappelons ci-dessous.

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

L'application de cette relation aux résultats expérimentaux de l'étude cinétique menée avec différentes valeurs de concentrations de 4-chlorophénol et de charbon actif, pH initial et température donne des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 (figure III.22-25). Les valeurs respectives de q_e et K_2 déterminées à partir des données expérimentales sont regroupées dans les tableaux III.15 et III.16.

Tableau III.15 : Valeurs de q_e en fonction des paramètres étudiés

Cad (g/L)	q_e (mg/g)	pH	q_e (mg/g)	C_0 (mg/L)	q_e (mg/g)	T (°C)	q_e (mg/g)
0,5	111,11	3,2	61,73	75	58,71	15	78,125
1	72,46	4,02	64,52	100	72,46	18	76,923
1,25	60,97	5,09	68,03	125	89,52	24	75,757
1,5	54,34	6,05	70,42	150	104,78	27	72,46
1,75	48,54	6,89	72,46	175	122,83	38	68,493
2	43,86	/	/	200	138,27	/	/

Tableau III.16: Valeurs de la constante de vitesse d'adsorption (K_2) en fonction des paramètres étudiés

Cad (g/L)	$K_2 10^3$ (g/mg .min)	pH	$K_2 10^3$ (g/mg .min)	C_0 (mg/L)	$K_2 10^3$ (g/mg .min)	T (°C)	$K_2 10^3$ (g/mg .min)
0,5	1,924	3,02	1,434	75	3,25	15	3,35
1	2,952	4,02	1,661	100	2,952	18	3,256
1,25	3,417	5,09	2,169	125	2,31	24	3,14
1,5	4,6	6,05	2,483	150	1,92	27	2,952
1,75	4,894	6,89	2,952	175	1,417	38	2,52
2	6,77	/	/	200	1,122	/	/

Dans ce qui suit, nous tenterons d'établir des modèles mathématiques de prédiction sur la base des données expérimentales rassemblées dans les tableaux III.15 et III.16. Il convient d'ajouter que le logiciel EXCEL nous a permis d'avoir une idée sur l'évolution de q_e et K_2 en fonction de chacun des paramètres considérés et que le programme élaboré est basé sur la méthode des moindres carrés.

III.7.2 Modèles de prédiction

L'évolution linéaire de $\frac{1}{q_e}$ ou q_e et $\frac{1}{K_2}$ ou K_2 en fonction des paramètres considérés permet d'écrire :

$$1/q_{e(C_0)} = A_{q(C_0)} \exp(B_{q(C_0)} \times C_0) \quad (III.28)$$

$$q_{e(Cad)} = A_{q(Cad)} \exp(B_{q(Cad)} \times \sqrt{Cad}) \quad (III.29)$$

$$1/q_{e(pH)} = A_{q(pH)} \exp(B_{q(pH)} \times pH) \quad (III.30)$$

$$1/q_{e(T)} = A_{q(T)} \exp(B_{q(T)} \times T) \quad (III.31)$$

$$1/K_{2(C_0)} = A_{K_2(C_0)} \exp(B_{K_2(C_0)} \times C_0) \quad (III.32)$$

$$K_{2(Cad)} = A_{K_2(Cad)} \exp(B_{K_2(Cad)} \times \sqrt{Cad}) \quad (III.33)$$

$$1/K_{2(pH)} = A_{K_2(pH)} \exp(B_{K_2(pH)} \times pH) \quad (III.34)$$

$$1/K_{2(T)} = A_{K_2(T)} \exp(B_{K_2(T)} \times T) \quad (III.35)$$

L'application de la méthode des moindres carrés après linéarisation des relations III.28-III.35, conduit à l'obtention d'équations linéaires à deux inconnues de forme $\ln H = A_{i(j)} + B_{i(j)} \times j$ dont la résolution numérique mène à la détermination des coefficients $A_{q(C0)}$, $B_{q(C0)}$, $A_{K2(C0)}$, $B_{K2(C0)}$, $A_{q(Cad)}$, $B_{q(Cad)}$, $A_{K2(Cad)}$, $B_{K2(Cad)}$, $A_{q(pH)}$, $B_{q(pH)}$, $A_{K2(pH)}$, $B_{K2(pH)}$, $A_{q(T)}$, $B_{q(T)}$, $A_{K2(T)}$, $B_{K2(T)}$.

Les résultats numériques de ces différents coefficients sont regroupés dans le tableau III.17.

Tableau III.17 : Valeurs des coefficients $A_i(j)$ et $B_i(j)$

Paramètre (j)	i	$A_i(j)$	$B_i(j)$	R^2
C_0 (mg/L)	$1/q_e$	0,0276	-0,0069	0,9992
	$1/K_2$	147,33	0,0088	0,992
Cad (g/L)	q_e	274,72	-1,316	0,9948
	K_2	0,0005	1,7279	0,9966
pH	$1/q_e$	0,0185	-0,0434	0,9903
	$1/K_2$	1282,3	-0,194	0,995
T (°C)	$1/q_e$	0,0117	0,0061	0,9972
	$1/K_2$	246,23	0,0123	0,9915

Etablis sur la base des relations III.27-III.34 et des valeurs des différents coefficients $A_i(j)$ et $B_i(j)$, les modèles mathématiques III.35-III.38 permettant de prédire à n'importe quel temps les quantités adsorbées en fonction de la concentration du 4-chlorophénol, concentration du charbon actif, du pH et de la température, respectivement.

Modèle qt (Co) :

$$q_t(Co) = \frac{t}{(147,33 \exp(0,0088Co)) \times [0,027 \exp(-0,0069Co)]^2 + (0,027 \exp(-0,0069Co)) \times t} \quad (III.36)$$

Modèle qt (Cad) :

$$q_t(Cad) = \frac{t}{\frac{1}{(0,0005 \exp(1,7279\sqrt{Cad})) \times [274,72 \exp(-1,316\sqrt{Cad})]^2} + \frac{t}{274,72 \exp(-1,316\sqrt{Cad})}} \quad (III.37)$$

Modèle qt (pH) :

$$q_t(pH) = \frac{t}{(1282,3 \exp(-0,194pH)) \times [0,0185 \exp(-0,0434pH)]^2 + (0,0185 \exp(-0,0434pH)) \times t} \quad (III.38)$$

Modèle qt (T) :

$$q_t(T) = \frac{t}{(246,23 \exp(0,0123T)) \times [0,0117 \exp(0,0061T)]^2 + (0,0117 \exp(0,0061T)) \times t} \quad (III.39)$$

L'organigramme relatif au programme réalisé pour établir ces modèles est représenté sur la figure III.25. Notons que dans cet organigramme, $x(k)$ représente la valeur du paramètre j et $y(k)$ celle de q_e , $1/q_e$, K_2 ou $1/K_2$.

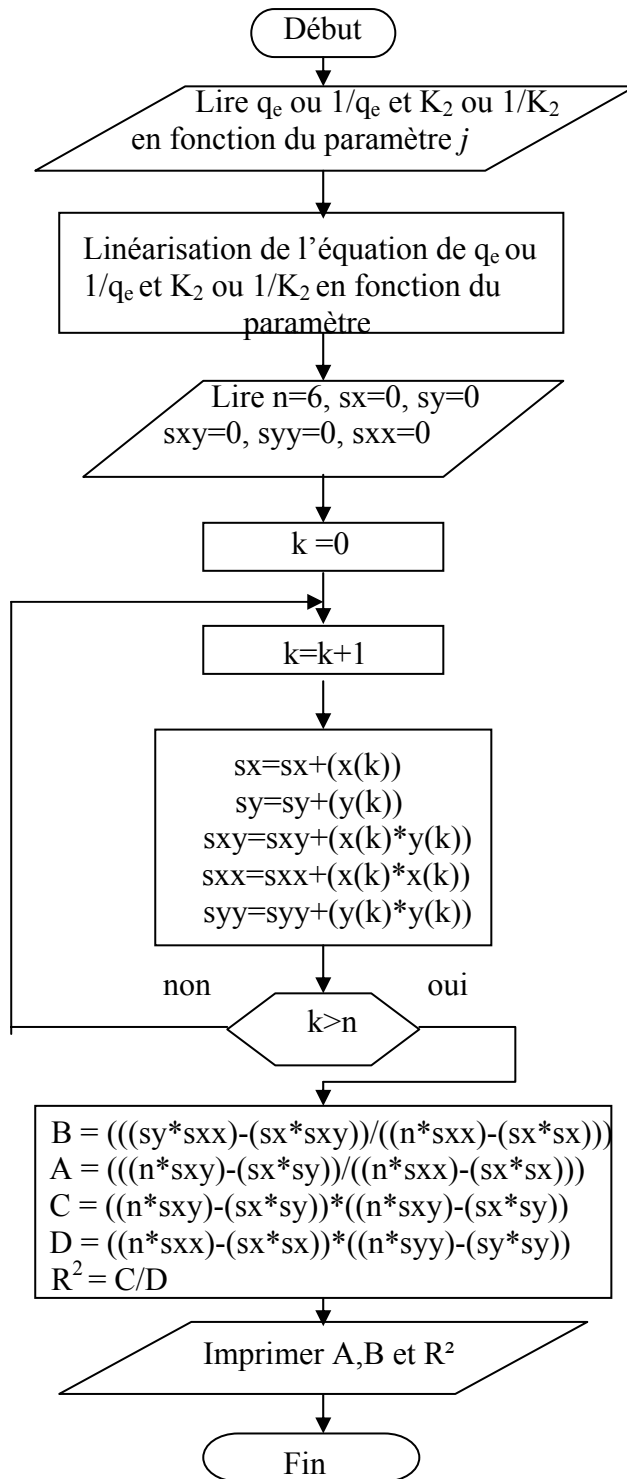


Figure III.25 : Organigramme du programme élaboré.

Les résultats numériques comparés avec les points expérimentaux sont représentés sur les figures III.26 a, b et III.27 a, b.

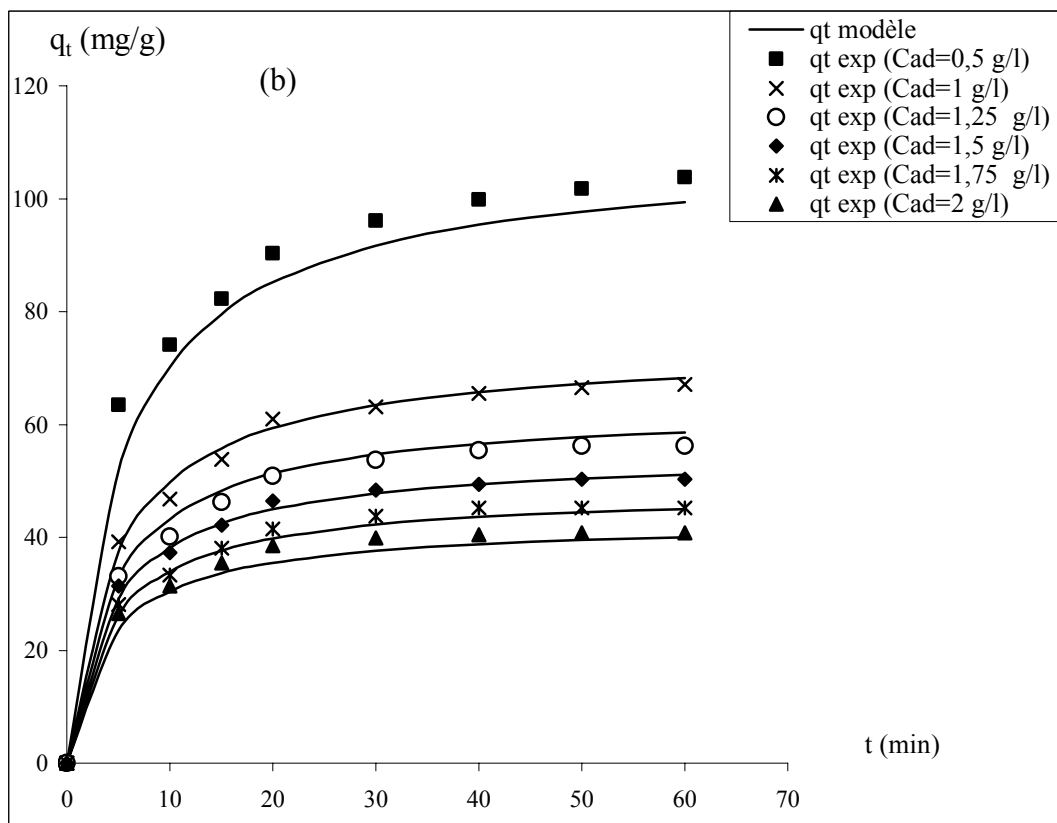
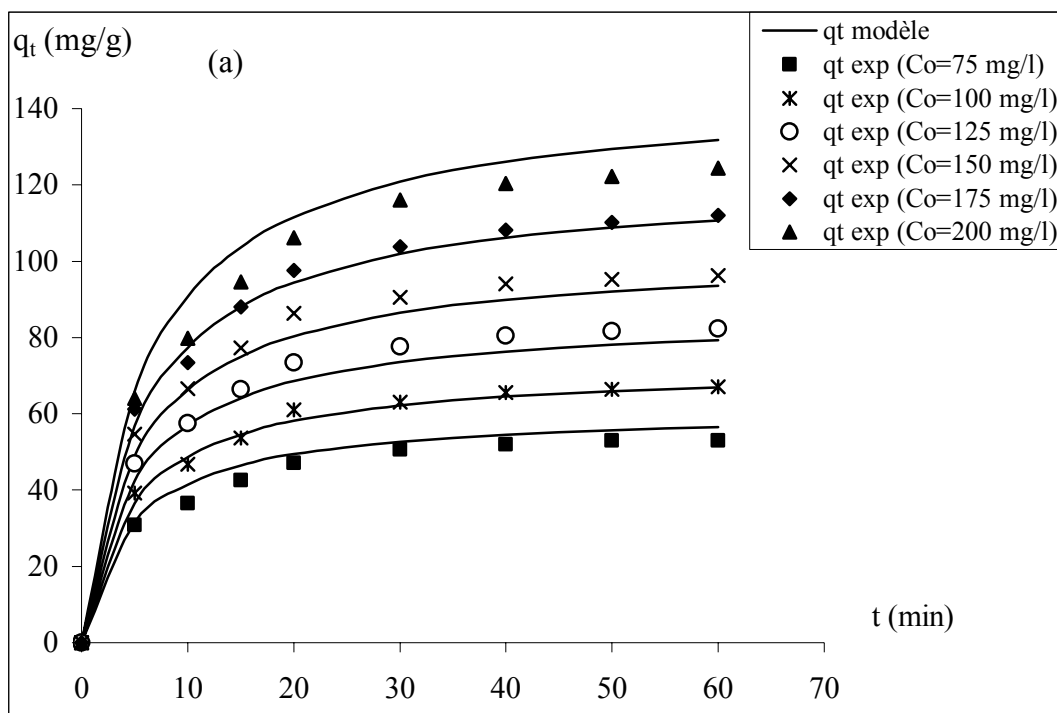


Figure III.26: Courbes modélisées comparées aux points expérimentaux.
 Evolution des quantités adsorbées en fonction du temps pour différentes valeurs de :
 (a) concentration initiale de C_6H_4ClOH
 (b) concentration de charbon actif.

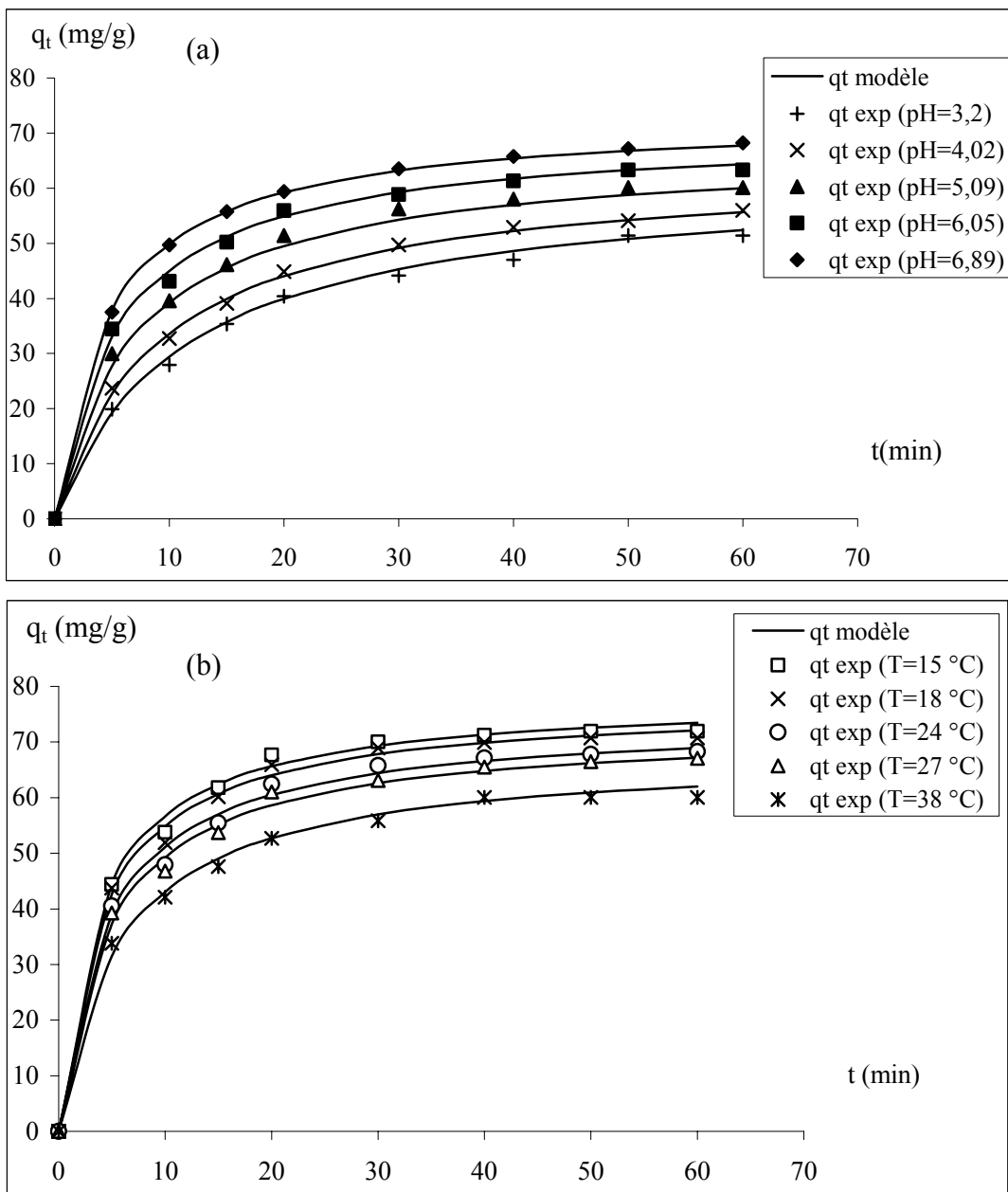


Figure III.27: Courbes modélisées comparées aux points expérimentaux.
 Evolution des quantités adsorbées en fonction du temps pour différents
 valeurs de :
 (a) pH
 (b) température.

On remarque que les valeurs des quantités adsorbées (q_t) sont en bon accord avec les données expérimentales obtenues en faisant varier successivement la concentration du polluant, la concentration du charbon, le pH et la température. En effet, comme le montre le tableau III.18, l'erreur moyenne des modèles établis est inférieure à 5 %.

Tableau III.18: Précision moyenne des modèles établis

Paramètre	Co	Cad	pH	T
Erreur moyenne du modèle (%)	4,54	3,87	1,86	2,23

Conclusion

Générale

CONCLUSION GENERALE

L'objectif visé par ce travail était de fabriquer un charbon actif afin de l'appliquer au traitement des eaux polluées par le 4-chlorophénol.

Deux études distinctes ont été donc abordées :

- la première est consacrée à la fabrication du charbon actif et à sa caractérisation
- la deuxième est dévolue à l'analyse de l'adsorption de 4-chlorophénol par le charbon activé de manière optimale.

Notre préoccupation d'obtenir un support adsorbant efficace et peu coûteux nous a amené à envisager la fabrication de charbon actif à partir de coques de noyaux d'abricot dont le mode de traitement chimique au $ZnCl_2$ est modifié soit par changement du rapport de masse de l'agent chimique d'activation "Z" (chlorure de zinc) et du précurseur "P" (coques de noyaux d'abricot), soit par variation du temps d'imprégnation par voie sèche.

Le temps et la température de carbonisation ont été fixés à 2 h et 450 °C.

La caractérisation des différents échantillons de charbon montre que leurs propriétés sont tributaires des conditions dans lesquelles leur activation a été réalisée. En effet, une augmentation de la masse relative de $ZnCl_2$ se traduit par un accroissement important de leur capacité d'adsorber le 4-chlorophénol et aussi par un développement considérable de leur aire spécifique et de leur volume poreux.

La même évolution du pouvoir d'adsorption est obtenue lorsque la durée d'imprégnation augmente. Cependant, après 18 h de contact, la capacité des charbons actifs de fixer le polluant considéré reste inchangée. Evidemment ces variations notables sont le signe de changement de la structure des différents échantillons de charbon actif.

Le charbon que nous avons appliqué à l'étude traitant de l'adsorption du 4-chlorophénol en solutions aqueuses est donc celui dont le précurseur a été traité de manière optimale, c'est-à-dire avec un rapport massique Z/P égal à 2/3 et une durée d'imprégnation de 18 h.

Afin de diversifier notre méthode de travail, l'étude paramétrique de l'adsorption du 4-chlorophénol sur le charbon retenu a été conduite selon la méthode des plans d'expériences. Cette technique nous a permis d'établir un modèle mathématique reliant le rendement d'adsorption aux différents paramètres considérés. L'effet peu significatif de la vitesse d'agitation dans le domaine d'étude exploré, nous a conduit à réduire l'équation établie initialement en ne considérant que les facteurs influents (température, pH, concentration du charbon actif et concentration initiale du 4-chlorophénol). En outre, cette méthode de planification des essais expérimentaux nous a permis de définir la zone, où les conditions opératoires d'adsorption conduisent au meilleur rendement. Dans le cas considéré le rendement maximal (86,38 %), pour une vitesse d'agitation de 200 tr/min, est obtenu avec une concentration de charbon actif de 2g/L, un pH de 4,05, une concentration initiale de 4-chlorophénol de 100 mg/L et une température de 20 °C.

L'analyse de l'équilibre isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon activé de manière optimale a été fondée sur le modèle de Freundlich qui décrit convenablement l'isotherme d'adsorption du 4-chlorophénol, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0,99.

L'analyse thermodynamique révèle que la fixation du 4-chlorophénol sur le charbon actif étudié est une réaction spontanée ($\Delta G^\circ < 0$), exothermique ($\Delta H^\circ = -17,198$ kJ/mol). La valeur

négligable de l'entropie standard ($\Delta S^\circ = -51,697 \cdot 10^{-3} \text{ kJ/mol.K}$) signifie que le désordre diminue à l'interface solide-liquide.

L'application de modèles cinétiques nous a permis de montrer que la réaction d'adsorption du 4-chlorophénol par le charbon activé de manière optimale est d'ordre 2. Par ailleurs, nous avons pu montrer que la constante de vitesse d'adsorption évolue avec les paramètres opératoires considérés de la même manière que l'évolution des coefficients et constante de vitesse de transfert de matière interne. Cette similitude nous amène à supposer que la vitesse globale d'adsorption est contrôlée par la diffusion intra-particulaire; ceci est d'ailleurs prévisible si on se base sur les ordres de grandeur des coefficients et constante de la diffusion intra-particulaire.

Un programme basé sur la méthode des moindres carrés a été élaboré afin d'établir pour chacun des paramètres influents (température, pH, concentration du charbon actif et concentration du 4-chlorophénol) un modèle permettant de prédire, pour n'importe quelle valeur des paramètres, les quantités adsorbées au cours du temps. La précision des quatre modèles établis est inférieure à 5 %.

Vu l'importance de ce domaine d'investigation, une étude approfondie portant sur l'élaboration de charbon actif avec d'autres adjuvants et méthodes de traitement et sur l'effet de la position de la fonction Cl mérite d'être entreprise.

Annexes

Annexe 1

Courbe d'étalonnage du 4-chlorophénol

Afin d'établir cette courbe, nous avons préparé plusieurs solutions de différentes concentrations en 4-chlorophénol à partir d'une solution mère de 10 mg/l.

Les calculs ont été effectués à partir de la relation :

$$C_1V_1=C_2V_2$$

Avec :

C_1 : concentration de la solution mère égale à 10 mg/l.

C_2 : concentration des solutions à préparer.

V_2 : volume des solutions préparées, fixé à 100 ml.

V_1 : volume à prélever de la solution mère.

$$V_1 = \frac{C_2V_2}{C_1} = 10.C_2 (ml)$$

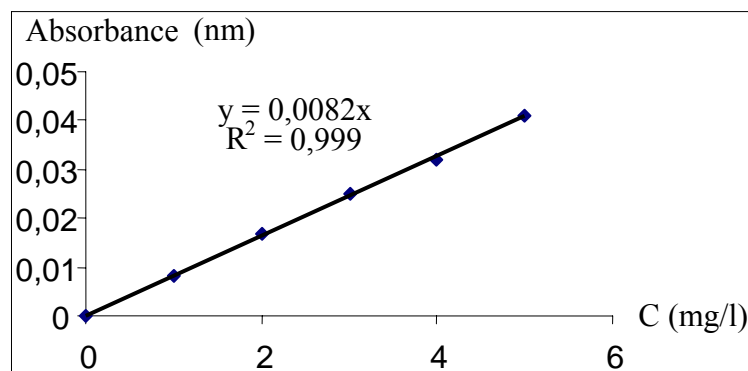
Nous faisons varier C_2 , et nous calculons les volumes V_1 à compléter jusqu'à 100 ml.

Un spectrophotomètre UV-VISIBLE (SAFAS AS EASYSPEC II 320 D) est utilisé pour la mesure de l'absorbance des solutions préparées, à la longueur d'onde $\lambda = 288$ nm.

Les résultats sont regroupés dans le tableau A1.1 :

C (mg/L)	0	1	2	3	4	5
Absorbance	0	0,008	0,018	0,025	0,032	0,041

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure A1.1



La courbe d'étalonnage est une droite croissante qui servira par la suite à déduire la concentration des solutions à partir de l'absorbance mesurée, par simple lecture.

Dispositif expérimental:

Tous les essais d'adsorption ont été effectués sous agitation en mode batch.

Le dispositif expérimental (figure A1.2) comporte:

Un erlenmeyer (1) contenant la solution de 4-chlorophénol et le charbon actif (2). L'agitation du système est assurée par un barreau (3) et un agitateur magnétiques (4). Le thermomètre (5) permet de surveiller la température régnant dans l'erlenmeyer.

Les prélèvements effectués sont analysés par spectrophotométrie UV-Visible (SAFAS EASYSPEC II 320 D) à une longueur d'onde de 288 nm (figure A1.3).

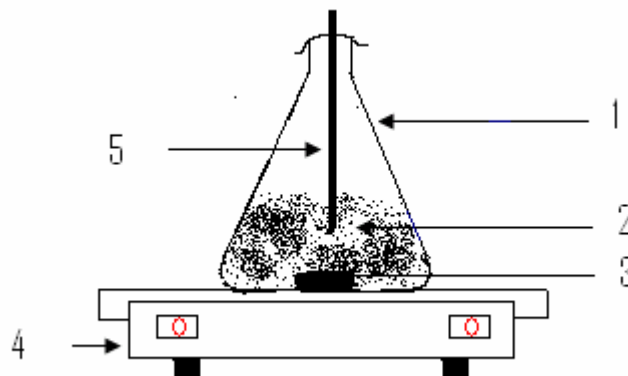


Figure A1.2 : Schéma du dispositif expérimental d'adsorption.

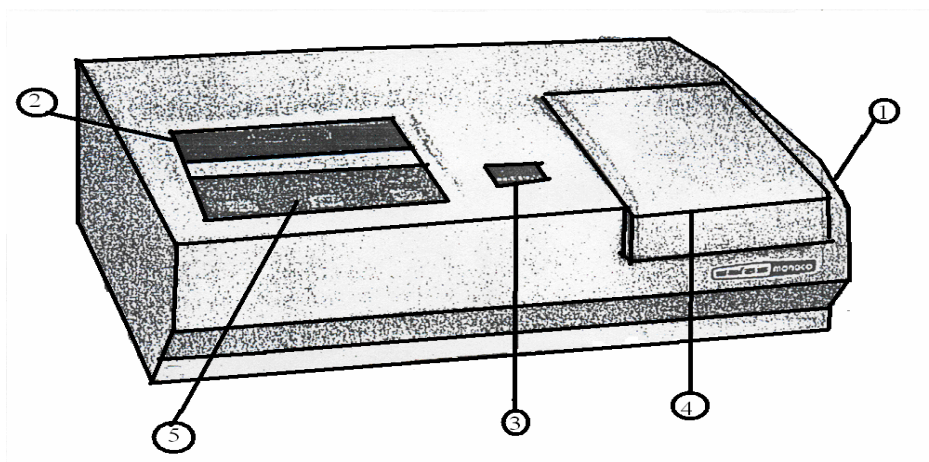


Figure A1.3 : Schéma du spectrophotomètre UV - Visible.

Ce spectrophotomètre UV - Visible comprend les éléments suivants:

- 1- Bouton de réglage de longueur d'onde ;
- 2- Afficheur digital ;
- 3- Affichage de la longueur d'ondes ;
- 4- Compartiment porte -cuve ;
- 5- Clavier.

Annexe 2

Méthode Yates

Pour des plans d'expériences 2^5 , la méthode Yates consiste à réaliser les étapes suivantes :

- La première étape, consiste à réaliser la matrice suivante.

Tableau A2.1 : La matrice des essais

Essais	A 0	A1	A2	A3	A4	A5	A12	A13	A14	A15	A23	A24	A25	A34	A35	A45	A123
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	-1
2	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	1
3	1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1
4	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
5	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1
6	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
7	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
8	1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
9	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
10	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1
11	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
12	1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
13	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
14	1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1
15	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
16	1	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1
17	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1
18	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	-1	1
19	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1
20	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	-1
21	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1
22	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1
23	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1
24	1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1
25	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
26	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1
27	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
28	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	-1
29	1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1
30	1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
31	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1
32	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

- La seconde étape, consiste à reproduire la matrice des essais sur le logiciel Maple 8.0.

L'écriture de notre système sur le logiciel est de la manière suivante :

A124	A125	A134	A135	A145	A234	A235	A245	A345	A1234	A1235	A1345	A1245	A2345	A12345
-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	1	-1
1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1
-1	-1	1	1	1	1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1
-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	1
1	1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1
1	1	1	1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	1	-1
-1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1	1	1
1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	-1	1
-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1
-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	-1	1	1	-1
1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1	1	1
1	-1	-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1
-1	1	1	-1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	-1	1	1	1
-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	-1
-1	1	-1	1	1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1
1	-1	1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	1	1	-1	-1
1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	1	-1
-1	1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1	1	1
-1	1	1	-1	1	1	-1	1	-1	-1	1	1	-1	1	-1
1	-1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	1	1
1	-1	1	-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	1	1	-1	1
-1	1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1
1	1	1	1	-1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1
-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	-1	1	1	-1	-1	1	1
-1	-1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	1	1	1	-1	-1	1
1	1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1	-1
1	1	-1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	-1	1	-1	1
-1	-1	1	1	1	-1	-1	-1	1	-1	-1	1	-1	-1	-1
-1	-1	-1	-1	-1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	1	-1
1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Tableau A2.2: Matrice A2.1 reproduite sur le logiciel Maple 8.0.


```
T :=  
array([[71.95],[75.61],[86.58],[79.26],[57.31],[69.51],[76.82],[  
87.8],[45.12],[54.26],[68.29],[78.04],[71.03],[64.93],[76.21],[8  
6.28],[63.41],[48.78],[82.92],[79.26],[64.63],[56.09],[70.73],[7  
9.26],[48.17],[45.12],[60.36],[64.93],[50.6],[49.69],[78.65],[67  
.98]]);
```

- La quatrième étape, consiste à résoudre le produit de deux matrices.

➤ `evalm((S &* T)/32);`

```
67.48687500  
0.4381250000  
8.973750000  
1.733125000  
-4.383125000  
-4.325625000  
0.9525000000  
0.5343750000  
0.3618750000  
-2.210625000  
-0.2275000000  
0.5150000000  
0.8762500000  
3.334375000  
-0.1906250000  
-0.5906250000  
0.4387500000  
-0.03750000000  
0.6662500000  
-2.285625000  
-0.2106250000  
0.1531250000  
-0.1525000000  
-0.1712500000  
-0.5725000000  
-1.334375000  
-0.5525000000  
-1.143750000  
0.3243750000  
-1.848750000  
2.343750000  
-0.9150000000
```

Annexe 3

Evolution du pH en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

Nous présentons ici toutes les combinaisons existant entre la concentration du charbon actif (X_2) et la température (X_5) pour obtenir les équations de l'évolution du pH en fonction de la concentration du 4-chlorophénol. Notons que chaque combinaison représente des conditions opératoires déterminées (voir tableau A3.1).

Tableau A3.1 : Combinaisons entre La concentration du charbon actif et la température

Cas étudié	Concentration du charbon actif (X_2)	Température (X_5)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

1^{ère} cas ($X_2 = X_5 = -1$)

L'équation (III.9) obtenue est de la forme :

$$Y = 60,658 + 1,733X_3 - 2,535 X_4 + 7,962 X_3X_4 \quad (\text{A.1})$$

D'où :

$$X_3 = \frac{Y - 60,658 + 2,535.X_4}{1,733 + 7,962X_4} \quad (\text{A.2})$$

La figure (A.1) montre l'évolution du pH en fonction de la concentration en 4-chlorophénol.

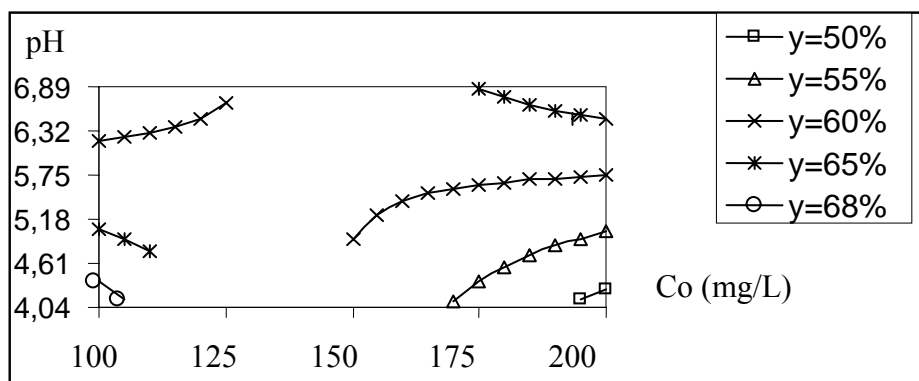


Figure A.1 : Evolution du pH en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

2^{ème} cas ($X_2 = 1, X_5 = -1$)

L'équation (III.9) obtenue est de la forme :

$$Y = 78,606 + 1,733 X_3 - 6,231 X_4 + 3,276 X_3X_4 \quad (\text{A.3})$$

D'où la relation :

$$X_3 = \frac{Y - 78,606 + 6,231X_4}{1,733 + 3,276X_4} \quad (A.4)$$

Les courbes iso-rendements de ce cas sont représentées sur la figure (A.2)

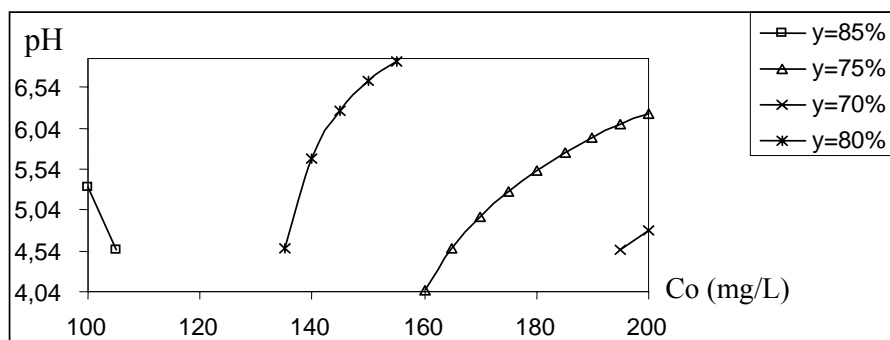


Figure A.2 : Evolution du pH en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

3^{ème} cas ($X_2 = -1, X_5 = 1$)

L'équation (III.9) prend la forme suivante :

$$Y = 56,366 + 1,733 X_3 - 6,231 X_4 + 3,276 X_3 X_4 \quad (A.5)$$

Ou encore :

$$X_3 = \frac{Y - 56,366 + 6,231 X_4}{1,733 + 3,276 X_4} \quad (A.6)$$

Les courbes iso-rendements sont tracées sur la figure (A.3)

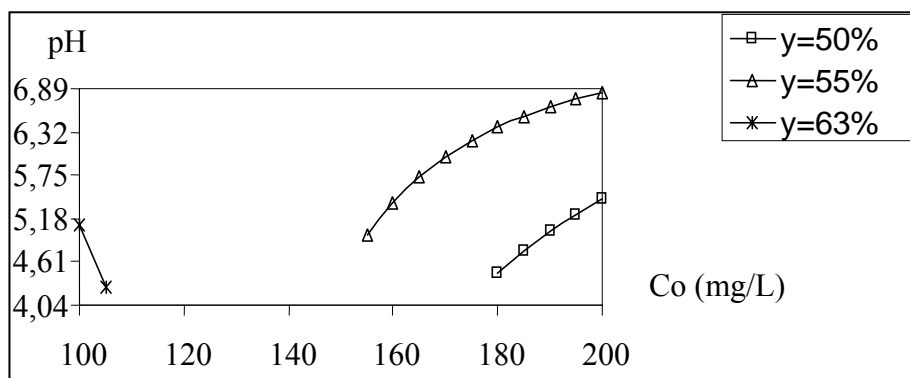


Figure A.3 : Evolution du pH en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

4^{ème} cas ($X_2 = 1, X_5 = 1$)

La relation déduite de l'équation (III.9) est :

$$Y = 74,314 + 1,733 X_3 - 2,535 X_4 + 7,962 X_3 X_4 \quad (A.7)$$

$$X_3 = \frac{Y - 74,314 + 2,535 \cdot X_4}{1,733 + 7,962 X_{4i}} \quad (\text{A.8})$$

Les calculés par différents valeurs de rendement sont représentés sur la figure (A.4)

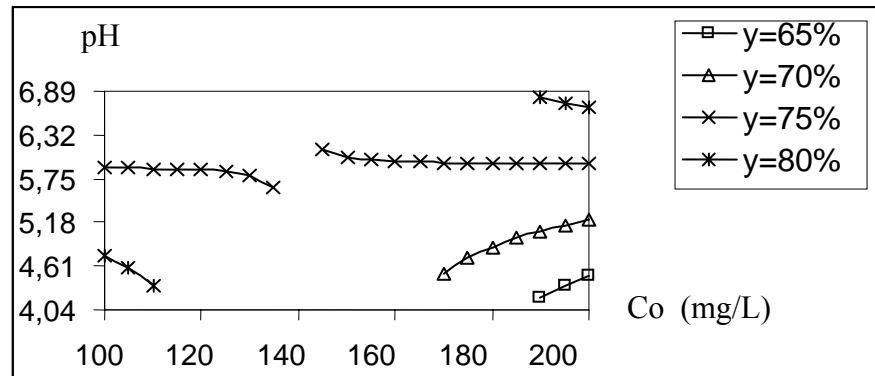


Figure A.4 : Evolution du pH en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

Evolution de la température en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

Les combinaisons entre la concentration du charbon actif et le pH sont représentées sur le tableau A.2.

Tableau A.2 : Les combinaisons entre la concentration du charbon actif et le pH.

Cas étudié	Concentration du charbon actif (X ₂)	pH (X ₃)
1	-1	-1
2	1	-1
3	-1	1
4	1	1

1^{er} cas (X₂ = X₅ = -1)

Avec ces conditions l'équation (III.9) s'écrit :

$$Y = 56,779 - 10,002 X_4 - 2,146 X_5 + 0,495 X_4 X_5 \quad (\text{A.9})$$

D'où :

$$X_5 = \frac{Y - 56,779 + 10,002 X_4}{-2,146 + 0,495 X_4} \quad (\text{A.10})$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (A.5)

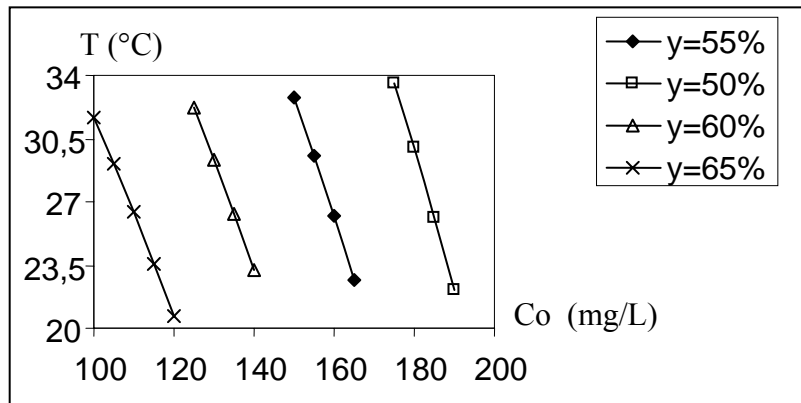


Figure A.5 : Evolution de la température en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

2^{ème} cas ($X_2 = 1, X_5 = -1$)

Dans ces conditions l'équation (III.9) se réduit à :

$$Y = 60,245 + 1,236X_4 - 2,146X_5 - 4,191 X_4X_5 \quad (A.11)$$

Soit :

$$X_5 = \frac{Y - 60,245 - 1,236.X_4}{-2,146 - 0,495 X_4} \quad (A.12)$$

Les courbes iso-rendements, tracées sur la figure (A.6)

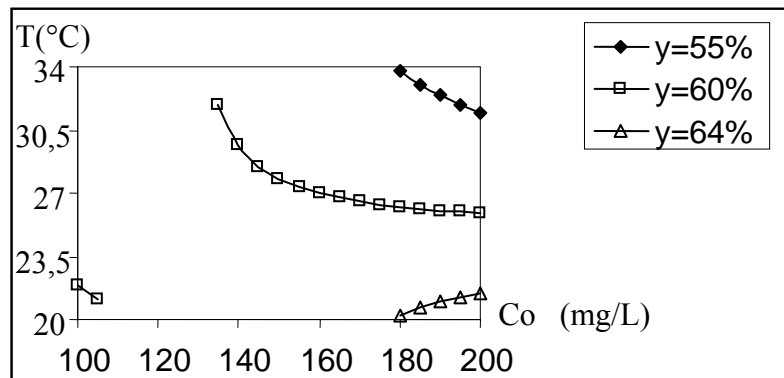


Figure A.6 : Evolution de la température en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

3^{ème} cas ($X_2 = -1, X_5 = 1$)

Dans ce cas, l'équation (III.9) se réduit à :

$$Y = 74,727 - 10,002 X_4 - 2,146 X_5 - 0,495 X_4X_5 \quad (A.13)$$

D'où :

$$X_5 = \frac{Y - 74,727 + 10,002.X_4}{-2,146 - 0,495 X_4} \quad (A.14)$$

Les résultats obtenus sont représentés sur la figure (A.7)

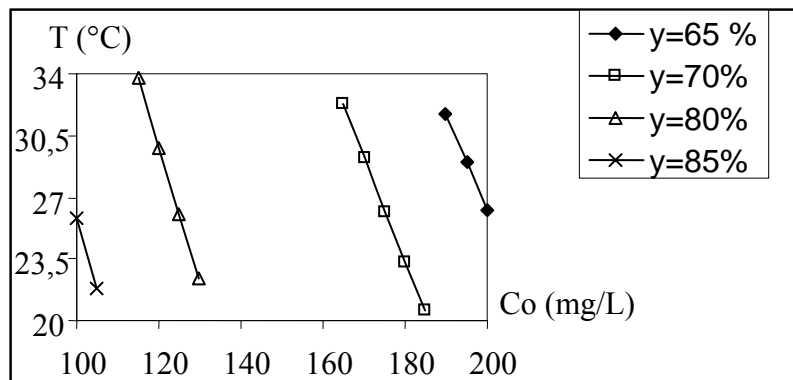


Figure A.7 : Evolution de la température en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

4^{ème} cas ($X_2 = X_3 = 1$)

Avec ces conditions, l'équation (III.9) devient :

$$Y = 78,193 + 1,236 X_4 - 2,146 X_5 + 4,191 X_4 X_5 \quad (\text{A.15})$$

Soit:

$$X_5 = \frac{Y - 78,193 - 1,236 X_4}{-2,146 + 4,191 X_4} \quad (\text{A.16})$$

La figure (A.8) montre l'évolution de la température en fonction de la concentration du 4-chlorophénol.

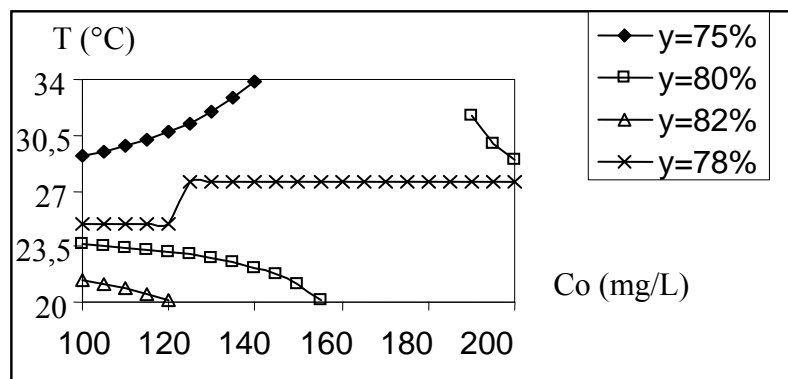


Figure A.8 : Evolution de la température en fonction de la concentration du 4-chlorophénol

*Références
bibliographiques*

- [1] CHARLES PEDOYA : « la guerre de l'eau : Genèse, mouvements et échanges, pollutions et pénuries ». Presses de l'université du Québec. Edition Frison Roche, Paris, 1990.
- [2] A. PICHARD, «Fiche de données toxicologiques et environnementales des substances chimiques », Institut national de l'environnement industriel des risques, France, 2003.
- [3] Organisation mondiale de la santé, Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol, Supplément, Version préliminaire, Paris, 31 juillet 1986.
- [4] Organisation mondiale de la santé, Environmental health criteria for pentachlorophenol, Version préliminaire, Paris, 19 mars 1986.
- [5] Lenntch, « Adsorption/charbon actif, Wastewater », Engineering Metelf; Third edition, London, 317, 1991.
- [6] C. E. CHITOUR, « physico-chimie des surfaces », volume II, Ed. OPU, Alger, 1992.
- [7] D. TONDEUR, « Adsorption des gaz », CNRS, France, 1984.
- [8] M. A. SLASLI, « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux. Approche théorique et expérimentale », Thèse d'état, Université de Neuchâtel, 2002.
- [9] G. MC KAY, M. S OTTERBURN, « Rate studies for the adsorption of dyestuffs onto chitin », Journal of water, air, soil pollution, 126-149, 1985.
- [10] M. PIERRE, Techniques de l'ingénieur, « traitement des eaux avant utilisation substances dissoutes », G1, 8-17, 2002.
- [11] T. VERMEULEN et M. DOUGLAS LEVAN, « Adsorption of ion exchange », Perry's chemical engineers handbook, section 16, 6^{ème} Edition, Mac Graw Mill, 1984.
- [12] D.M .RUTHVEN, « Principles of adsorption and adsorption process », édition P.L WALKER, M. DEKKER, New York, 1984.
- [13] W. J. WEBER, C. J. MORRIS, « Formation of a silicato-iron(III) complex in dilute aqueous solution », Journal of Inorganic and Nuclear Chemistry, Volume 27, Issue 1, Pages 237-239, 1965.
- [14] K. K. PANDAY, G. PRASAD and V.N. SING, «Copper (II) removal from aqueous solution by fly ash », Journal of Water Research, Vol 19, N° 7, 869-873, 1985.
- [15] K. NADHEM and al, « Adsorption kinetics for the removal of chromium (VI) from aqueous solution by adsorbents derived from used tyres and sawdust », Journal of Chemical Engineering, 84, 95-105, 2001.
- [16] A.N. SELVANO RENGARAJ and al, « Batch Adsorptive Removal of Copper Ions in aqueous solutions by ion Exchange Resins ; 1200H and IRN 97H », Korean Journal of Chemical Engineering, 21, 187-194, 2004.
- [17] K. ANOOP KRISHAN and TS ANIRUDHAN, « Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam-activated sulphurised carbon Prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies », Journal of Water Research, 29, N°2, 147-156, 2003.

- [18] K. GERGOUA, N. PETROU, V. A MINKOVA, « Comparisons of adsorption characteristics of various activated carbon », Journal of Chemical, Technical, Biotechnolgy, N°56, 77-82, 1993.
- [19] G. J. MC DOUGALL, R. D. HANCOCK, « Activated carbon and gold Mineral», Journal of Engineering Science, N°12, 85-99, 1980.
- [20] J. S. MATTSON, H. B MARK, « Activated carbon - surface chemistry and adsorption from solution », Marcel Decker Inc, New York, 129-157, 1971.
- [21] G. COUDERC, « Contribution à l'étude de l'adsorption binaire par les carbones non poreux et poreux », Thèse d'état, Université de Lyon I, 2002.
- [22] A, POLANIAL, « Contribution à l'étude de fixation du cyanure d'or et de potassium sur charbons actifs », thèse d'état, Université de Haute Alsace, France, 1986.
- [23] S. HAMDI, « Carbonisation des matériaux carbonés en présence de carbonates alcalins. Formation du charbon actif », thèse de magister, USTHB, 1992.
- [24] R. C. BANSAL, J. B. DONNET, F. STOECKLI, « Activated carbon », Marcel Dekker, NEW YORK, chap I, 1988.
- [25] R. C. BANSAL, J. B. DONNET, F. STOECKLI, « Activated carbon », Marcel Dekker, NEW YORK, chap III, 1988.
- [26] DUBININ, « Chemistry and physics of carbon », édition P.L WALKER, M. DEKKER Inc NEW YORK, 1966.
- [27] F. KAOUAH, « Adsorption de quelques composés organiques sur charbon actif local Etude comparative et modélisation du phénomène. Application au traitement des eaux », Thèse d'état, U.S.T.H.B, Alger, 2001.
- [28] L. ROBERT, « Techniques d'ingénieur », Opération unitaire, Volume J2 II, 2730, édition Déc 1989.
- [29] F. ROUQUEVOL, « Techniques de l'ingénieur », Volume J2 II, 3645, 1985.
- [30] J. FRIPAT, J. CHAUSSION, « Chimie physique des phénomènes de surface, Application aux oxydes et aux silicates », édition MASSON, 1971.
- [31] U. G. BEKER, « Influence of activated carbon oxidation treatments on the selective removal of copper and lead », Journal of Chemical. Engineering, 610-629, 2003.
- [32] V. STRELKO, « Selective removal of heavy metals using novel active carbons », Thèse d'état, Loughborough University, 1999.
- [33] M. [KOBYA](#), E. [DEMIRBAS](#), E. [SENTURK](#), M. [INCE](#), « Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone », Journal of [Bio-resource Technology](#), 96, Issue 13, 1518-1521, 2005.

- [34] [SENTORUN-SHALABY and Col.](#), « Preparation and characterization of activated carbons by one-step steam pyrolysis/activation from apricot stones », Journal of [Microporous & Mesoporous Materials](#), 88, Issue 1-3, 126-134, 2006.
- [35] F. RODRIGUEZ-REINOSO, M. MOLINA-SABIO, «Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation: an overview », Journal of carbon, Volume 30, Issue 7, 1992.
- [36] F. CARTUBA, M. MOLINA- SABIO, F. RODRIGUEZ-REINOSO, « Preparation of activated carbon by chemical activation with $ZnCl_2$ », Journal of Carbon, Volume 29, Issue 7, Pages 999-1007, 1991.
- [37] W. T. TSAI and Col, « Characterization of activated carbons prepared from sugarcane bagasse by $ZnCl_2$ activation », Journal of Environmental. Science. and health, 365-378, 2001.
- [38] W. T. TSAI and Col, « Regeneration of Bleaching Clay Waste by Chemical Activation with Chloride Salts », JOURNAL OF ENVIRONMENTAL SCIENCE AND HEALTH Part A-Toxic/Hazardous Substances & Environmental Engineering, 38, No. 4, 685-696, 2003.
- [39] J. D. LOPEZ-GONZALEZ and al, «Microscopic study of the oxidation process at 0°C of several graphites», Journal of Carbon, Volume 11, Issue 6, Page 685, December 1981.
- [40] M. MOLINA- SABIO and al, « Porosity in granular carbon activated with phosphoric acid », Journal of Carbon, 33, 1105-1113, 1995.
- [41] F. RODRIGUEZ-REINOSO and al, « Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/ or physical activation: An over view », Journal of Carbon, 30, N°7, 1111-1118, 1992.
- [42] F. CATURLA, « Adsorption of substituted phenols on activated carbon », [Journal of Colloid and Interface Science](#), 124, Issue 2, 528-534, 1988.
- [43] W. T. TSAI, C.Y. CHANG, S.L. LEE, « Preparation and Characterization of Activated Carbons from Corn Cob », Journal of Carbon, 35, 1198-1200, 1997.
- [44] W. T. TSAI, C.Y. CHANG, S.L. LEE, « A Low Cost Adsorbent from Agricultural Waste Corn Cob by Zinc Chloride Activation », Journal of Bio resource Tech, 64, 211-217, 1998.
- [45] S. K. SRIVASTAVA and RENU TYAGI, « Competitive adsorption of substituted phenols by activated carbon developed from the fertilizer waste slurry », Journal of [Water Research](#), 29, Issue 2, 483-488, 1995.
- [46] ZHONGHUA HU and M. P. SRINIVASAN, « Preparation of high-surface-area activated carbons from coconut shell », Journal of [Microporous and Mesoporous Materials](#), 27, Issue 1, 11-18, 1999.
- [47] FENG-CHIN WUA and al, « Preparation of highly microporous carbons from fir wood by KOH activation for adsorption of dyes and phenols from water», Journal of [Separation and Purification Technology](#), 47, Issues 1-2, 10-19, 2005.

- [48] FENG-CHIN WUA and al, « Physical and electrochemical characterization of activated carbons prepared from fir woods for supercapacitors », [Journal of Power Sources, 138, Issues 1-2](#), 351-359, 2004.
- [49] FENG-CHIN WUA and al, «Comparisons of porous and adsorption properties of carbons activated by steam and KOH », [Journal of Colloid and Interface Science, 283, Issue 1](#), 49-56, 2005.
- [50] RUEY-SHIN JUANG and al, «Adsorption_ isotherms of phenols from water onto macroporous resins », [Journal of Hazardous Materials, 70, Issue 3](#), 171-183, 1999.
- [51] N. CALACE and al, « Adsorption of phenols by papermill sludges », [Journal of Environmental Pollution, 118, Issue 3](#), 315-319, 2002.
- [52] G. GRYGLEWICZ, K. GRABAS AND E. LORENC-GRABOWSKA, « Preparation and characterization of spherical activated carbons from oil agglomerated bituminous coals for removing organic impurities from water », [Journal of Carbon, 40, Issue 13](#), 2403-2411, 2002.
- [53] RU-LING TSENGA AND SZU-KUNG TSENGA, « Pore structure and adsorption performance of the KOH-activated carbons prepared from corncob », [Journal of Colloid and Interface Science, 287, Issue 2](#), 428-437, 2005.
- [54] J. W. HASSLER, «Chemical Publishing company», Ed by Science Publishers, Inc, New York, 1974.
- [55] J. T. COOKSON, «In carbon Adsorption Handbook », [Journal of Colloid Interface Science, 28, 34](#), 1978.
- [56] S. JAMES, «Organization of cardiovascular nuclear medicine units», [Journal of Colloid Interface Science, 33, 44](#), 1970.
- [57] H. BOEHM, «Dystocia in nulliparous patients monitored with fetal pulse oximetry», [Journal of catalyse, 16, 179](#), 1964.
- [58] V. A. GARTEN, D. E. Welss and J. B Willis, « Homogeneous nucleation in aqueous solution », [Australian journal of Chemical, 10, 295](#), 1957.
- [59] J. S. MATTSON, H. B. Mark, «Surface structure of carbons as studied in terms of properties of surface oxides introduced from atomic oxygen», [Journal of Colloid interface Science, 31, 131](#), 1969.
- [60] M. DORE and al, «Chloration de composés organiques: demande en chlore et réactivité vis-à-vis de la formation des trihalométhanes. Incidence de l'azote ammoniacal: Chlorine demand and reactivity in relationship to the trihalomethane formation. Incidence of ammoniacal nitrogen », [Journal of Water Research, Volume 16, Issue 10, Pages 1437-1450](#), 1982.
- [61] M. PIRBAZZI and W. J. WEBER, « Reprinted for chemistry in water », Edited by W. J. Cooper, by Ann, Arbor Science Publishers Michigan, U.S.A, 2, 285, 1981.
- [62] R. E. PANZER and al, « Nature of the surface compounds and reactions observed on graphite electrodes », [Journal of Electrochemica Acta, 20, 635](#), 1975.

- [63] P. LE CLOIREC and al, « Mécanisme de la c-acylation - cinétique de la benzoylation », Journal of Tetrahedron Letters, 3,257, 1982.
- [64] T. KASUH, D. A. Scott, M. Mori, « Adsorption of phenol with Activated carbon », 18 Th International Carbon Conferences, University of New Castle, Angleterre, 1988.
- [65] Z. MERZOUGUI, « Préparation de matériaux à grand pouvoir adsorbant par activation de dérivés lignocellulosiques », Thèse de magister, Université des Science et de la Technologie Houari Boumedinne d'Alger, 1996
- [66] A MACIAZ-GARCIA, M. A. DIAZ-DIEZ, V. GOMEZ-SERRANO, M. C FERNADEZ-GONZALEZ, « Preparation and characterization of activated carbons made up from different woods by chemical activation with H₃PO₄ », Journal of Smart Materials and Structures, 12, N° 16, 24-25, 2003.
- [67] J. GUO, A. C. LUA, « Preparation and characterization of adsorbents from palm fruit solis wastes », Journal of Oil Palm Research, 12, N°1, 64-70, 2000.
- [68] D. BELKHEIRI, « Contribution à l'étude de l'adsorption de métaux lourds sur un charbon actif d'origine végétale : le grignon d'olive », Thèse de magister, Université des Science et de la Technologie Houari Boumedinne d'Alger, 2005.
- [69] C. TOLES, S. RIMMER, J. C. HOWER, « Production of carbons from a Washington lignite using phosphoric acid activation », Journal of Carbon, 34, N° 11, 1419-1426, 1996.
- [70] JAQUES GOUPY, « Introduction aux plans d'expériences », 2^{ème} édition, Dunod, Paris, 2001.
- [71] JAQUES GOUPY, « Plans d'expériences », Techniques de l'ingénieur, 230, 1996.
- [72] SU JINCAI, AIK CHONG LUA, « Influence of carbonisation parameters on the transport properties of carbon membranes by statistical analysis », Journal of Membrane Science, 335-343, 2006.
- [73] FABIEN PICAUD, Cours de plans d'expériences, IUT CHIMIE, Paris, 2001.
- [74] E. GULSAH KIRALI, ORAL LACIN, « Statistical modelling of acid activation on cotton oil bleaching by Turkish bentonite », Journal of Food Engineering, 75, 137-141, 2006.
- [75] U. ATIKLER, H. DEMIR, F. TOKATLI, F. TIHMINLIOG LU, D. BOALKO SE, S. ULKU, « Optimisation of the effect of colemanite as a new synergistic agent in an intumescent system », Journal of Polymer Degradation and Stability, 91, 1563-1570, 2006.
- [76] S. DJEKRIK-DAKHMOCHE, Z. GHERIBI-AOULMI, Z. MERAIIHI, L. BENNAMOUN, « Application of a statistical design to the optimization of culture medium for a-amylase production by Aspergillus niger ATCC 16404 grown on orange waste powder », Journal of Food Engineering, 73, 190-197, 2006.
- [77] NAM-HOON KIM, MIN-HO CHOI, SANG-YONG KIM, EUI-GOO CHANG, « Design of experiment (DOE) method considering interaction effect of process parameters for optimization of copper chemical mechanical polishing (CMP) process », Journal of Microelectronic Engineering, 83, 506-512, 2006.

[78] V. CANNILLOA, E. CARLIERB, T. MANFREDINIA, M. MONTORSIA, C. SILIGARDIA, «Design and optimisation of glass-celsian composites», Journal of Microelectronic Engineering, 37, 23-30, 2006.

[79] AI-MIN LI, HAI-SUO WU, and al, «Thermodynamic study of adsorption of phenolic compounds from aqueous solution by a water-compatible hypercrosslinked polymeric adsorbent », Chinese journal of polymer Science, 22, N°3, 259-267, 2004.

[80] S. M. MANE, A. K. VANJARA AND M. R. SAWANT, « Removal of Phenol from wastewater using date seed carbon », Journal of the Chinese chemical society, 52, 1117- 1122, 2005.

[81] M.STRAT, J. W. PATRICK AND M. J. CAMPORRO PEREZ, « Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons », Journal of Water Research, 29, 2, 467-472,1995.

[82] M. SINAN BILGILI, « Adsorption of 4-chlorophenol from aqueous solutions by xad-4 resin: Isotherm, kinetic, and thermodynamic analysis », Journal of Hazardous Materials, 2006.

[83] N. MEUNIER, M. HABERMAN, « Utilisation et régénération des écailles de cacao pour la récupération du plomb dans les solution acides », Journal of Environmental Engineering science, 2, 9-16, 2003.