

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية
République Algérienne Démocratique et Populaire
وزارة التعليم العالي والبحث العلمي
Ministère de l'enseignement supérieur et de la recherche scientifique

Université 20 Août 1955-Skikda
Faculté de Technologie
Département : Pétrochimie et génie des procédés
Ref : D012118017D

جامعة 20 أوت 1955
كلية التكنولوجيا
قسم: البتروكيميا و هندسة الطرائق



Thèse présentée en vue de l'obtention du diplôme de

Doctorat

Spécialité: Génie Chimique

Option: Matériaux et Environnement

**Essais de dépollution des eaux contaminées par un composé
organique par l'utilisation de nouveaux biosorbants**

Présentée par :

M^{me} Imen BOUGHAITA

Mr. Fayçal DJAZI	Professeur	Président	Université de Skikda
M^{me} Chafia BOUCHELTA	MCA	Directrice de thèse	Université de Skikda
Mr. Abd El Hak GHEID	Professeur	Examineur	Université de Souk-Ahras
M^{me} Nadjla CHAIB	MCA	Examineur	Université de Skikda
M^{me} Chahrazed DJILANI	MCA	Examineur	Université de Skikda
Mr. M^{ed} Salah MEDJRAM	Professeur	Invité	Université de Skikda

Année universitaire 2017/2018

Résumé

Dans ce travail, la fonctionnalisation d'un charbon actif issu de déchets du palmier dattier, noyaux et tiges de dattes (**CADP**) a été préparée par activation physique à la vapeur d'eau, sous flux d'azote, à 900 °C et utilisé comme support pour un métal de transition, le cobalt, afin de favoriser l'élimination d'un polluant organique anionique en solution aqueuse, le 2,4-dichlorophénoxyacétique. L'imprégnation du matériau a été effectuée pour plusieurs taux de Co, sous ultra-sons (60KHz) pour fixer les ions d'oxyde de Cobalt à la surface du **CADP**. Les conditions optimales étaient un taux d'imprégnation de **20%** en poids de cobalt et une température de calcination de 300 °C. Les matériaux obtenus ont été caractérisés par plusieurs méthodes telles que l'**TGA**, le **MEB**, et **FTIR**. Le charbon actif (**CADP**) et le charbon actif fonctionnalisé (**CADP-Co**) ont été utilisés pour l'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (**2,4-D**), un polluant organique anionique modèle ; il a été constaté que le charbon actif imprégné dans les conditions optimales (**CADP-Co20% /300°C**), a favorisé l'élimination du **2,4-D**. La modélisation de la cinétique d'adsorption obéit au modèle de pseudo second ordre et au modèle de Langmuir qui décrit mieux l'adsorption du 2,4-D sur les matériaux préparés.

Mots clés : Adsorption ; Charbon actif ; Fonctionnalisation ; Imprégnation ; Déchet du palmier dattier ; Polluant organique ; 2,4-D.

Abstract

In this work, the functionalization of an activated carbon derived from palm tree waste (dates pits and stems) was prepared by physical activation by water vapor under a nitrogen at 900 ° C and used as a support for a cobalt transition metal, by wetness impregnation at different Co content and it exposed of an acoustic wave at 60KHz frequency in order to fix the Cobalt oxide ions on the surface of the (DPSAC) and calcined at different temperature. Optimum conditions were a cobalt impregnation ratio of 20% by weight of (DPSAC) and a calcination temperature of 300 C° (DPSAC-Co20% / 300 ° C). The materials obtained were characterized by methods: thermo gravimetric analysis (TGA), Scanning Electron Microscopy (SEM), Fourier Transform of Infrared Spectroscopy (FTIR). Activated charcoal (DPSAC) and impregnated activated carbon (DPSAC-Co) were carried out on the adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4-D) as a model organic anionic pollutant from aqueous solution, it was found that the impregnated activated carbon (DPSAC-Co20% / 300 ° C) promoted the 2,4-D adsorption kinetics. Kinetic modeling follows the pseudo-second order model and the Langmuir model describes correctly the adsorption isotherms of 2,4-D on (DPSAC) and (DPSAC-Co20% / 300 ° C).

Keywords: Adsorption; Activated carbon; Functionalization; Impregnation; Palm tree wastes; Organic pollutant; 2,4-D.

ملخص

في هذا العمل, الكربون المنشط من نفايات شجرة النخيل (النوى والسيقان التمور) عن طريق التنشيط الفزيائي بالبخار الماء تحت تيار من النيتروجين عند 900 درجة مئوية , و يستخدم كالحامل للمعدن الانتقالية Cobalt بواسطة impregnation بالنسب مختلفة وتعرضها لموجة الصوتية ذات التردد 60kHz لغرض من تثبيت أيونات أكسيد Cobalt على سطح كربون المنشط و المتكلسة في درجة حرارة مختلفة. وكانت الظروف المثلى : le taux impregnation 20% Cobalt وزنا من كربون المنشط ودرجة حرارة التكليس 300 درجة مئوية

(CADP-Co20% /300°C)

قمنا بدراسة تحليلية لتمييزت المواد التي تم الحصول عليها بالطرق: التحليل الحراري (ATG) والمجهر الإلكتروني المسح (MEB); الأشعة تحت الحمراء (FTIR). تم تطبيق الفحم النباتي المنشط (CADP) والفحم المنشط المشرب (CADP-Co) على امتزاز حمض-(2,4-D) باعتباره ملوثاً أنيونياً نموذجياً من محلول مائي، تم العثور على ان الكربون المنشط المشرب (CADP-Co20%/300°C) يحقق حركية الادمصاص 2,4-D. تميزت الممتصات بواسطة نموذج حركية الادمصاص بواسطة نموذج النظام شبه الزائفة الثاني ونموذج Langmuir .

الكلمات المفتاحية : الادمصاص, الكربون المنشط, التوظيف, التشريب, نفايات شجرة النخيل, ملوث أنيوني عضوي

.2,4-D,

Dédicaces

Je dédie ce modeste travail aux deux êtres qui me sont très chers dans cette vie, à mon père et à ma mère. Je leur dis merci maman du fond du cœur pour ton éducation, ton sacrifice, ton assistance et pour ce tu m'as fait et qui m'a permis d'arriver à cette réussite et à ce bonheur, avec toute ma fidélité et tout mon amour pour mon père, je te dis merci mille fois mes parents.

A ma source de joie ma petite fille Ibtihal Kenza

A mes sœurs Souhila et Amira

A mon frère Fathi

A Haddad Imad pour son soutiens et ses encouragements

A toute ma famille

A mes collègues et mes amies

REMERCIEMENTS

Le travail exposé dans cette thèse a été réalisé au laboratoire de recherche en Génie Chimique et Environnement (LGCES), de l'université 20 aout 1955-Skikda, en collaboration avec le Laboratoire de Chimie et Physique - Approche Multi-échelle des Milieux Complexes (LCP-A2MC), université de Lorraine, Metz en France.

Je saisis cette occasion pour remercier vivement monsieur le Professeur **Mohamed Salah MEDJRAM**, directeur du Laboratoire (LGCES) et responsable de la formation Doctoral en Génie chimique, option matériaux et environnement, à l'université de Skikda, et le docteur **Pierre MAGRI**, ingénieur de recherches au (LCP-A2MC) pour m'avoir accepté au sein de leurs équipes respectives.

Je tien à remercie monsieur le professeur **Fayçal DJAZI** directeur du laboratoire (LRCPSI), pour leur soutien matériel.

Je tiens plus particulièrement à remercier ma directrice de thèse Madame **Chafia BOUCHELTA**, Maitre Conférence A, à l'université de Skikda, pour m'avoir fourni de judicieux conseils et soutien, et pour ses compétences scientifiques, ses qualités morales et son encadrement qui m'ont permis d'achever à la finalisation de ce travail de recherche.

Je tiens à remercier monsieur le professeur **Fayçal DJAZI**, pour avoir accepté d'être le président de mon jury de soutenance ainsi que les membres de mon jury, madame **Nadjla CHAIB** et madame Djilani chahrazed et monsieur le professeur **Abd El Hak GHEID** pour avoir accepté de lire et d'évaluer mon travail.

J'adresse mes remerciements et ma reconnaissance à toute l'équipe du laboratoire de recherche (LGCES), Je tiens à remercier également mademoiselle **Zoubida MARSA**, chef de département de pétrochimie et génie des procédés, à l'université de Skikda ; Je tiens à remercie aussi **Dr.Fadia Mechati**

Je tiens à remercie aussi tous les ingénieurs de laboratoire du hall technologie et du département pétrochimie et génie des procédée.

Je ne saurais passer sous silence la cordiale collaboration dont j'ai bénéficiée de la part de mes collègues.

Sommaire

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

Première partie : Revue littéraire

Chapitre I: Revue bibliographique sur le phénomène d'adsorption et les charbons actifs

I.1. Introduction	3
I.2. Généralités sur l'adsorption	3
I.2.1. Types d'adsorption	3
I.2.2. Facteurs influençant l'adsorption	4
I.2.2.1 Nature de l'adsorbant, surface spécifique, et porosité	4
I.2.2.2. pH et pH_{PZC}	4
I.2.2.3. Température	5
I.2.2.4. La polarité et Concentration de l'adsorbat	5
I.2.3. Mécanisme de l'adsorption dans les solides poreux	5
I.2.4. Isothermes d'adsorption	6
I.2.4.1. Adsorption gaz-solide	6
I.2.4.2. Adsorption liquide-solide	8
I.2.5. Modèles d'adsorption en phase liquide	9
I.2.5.1. Modèle de Langmuir	10
I.2.5.2. Modèle de Freundlich	10
I.2.6. Modèles cinétiques d'adsorption en phase liquide	11
I.3. Les charbons actifs	12
I.3.1. définition	12
I.3.2. Origine des charbons actifs	12
I.3.2.1. Les dattes et les déchets de dattes	12
I.3.2.2. Répartition géographique du palmier dattier en Algérie	14
I.3.3. Méthode de Préparation des charbons actifs	14
I.3.3.1. La pyrolyse	14
I.3.3.2. L'activation physique	14

I.3.3.3. L'activation chimique	15
I.3.4. Propriétés et caractéristiques des charbons actifs.....	15
I.3.4.1. Structure d'un charbon actif	15
I.3.5. Caractéristiques de surface d'un charbon actif.....	17
I.3.5.1. La surface spécifique	17
I.3.5.2. Les groupements de surface (fonctions de surface).....	18
I.3.6. Utilisations du charbon actif	20
I.4. Fonctionnalisation de la surface du charbon actif	20
I.4.1. Métaux de transition.....	21
I.4.2. Système charbon actif / métaux de transition	21
I.4.3. Les précurseurs d'oxyde de cobalt utilisés pour l'imprégnation des charbons actifs	22
Conclusion	22
Références bibliographiques	23

Chapitre II : La pollution des eaux par les pesticides

II.1.Introduction	30
II.2. Les polluants émergents dans l'eau	30
II.2.1. Les différents polluants émergents.....	30
II.2.2. Dispersion des pesticides dans l'environnement.....	32
II.3.Herbicides	33
II.3.1. Définition.....	33
II.3.2. L'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique.....	34
Conclusion.....	34
Référence bibliographiques.....	35

Chapitre III: Synthèse des travaux scientifiques sur les charbons actifs fonctionnalisés

III.1. Introduction	38
III.2. Résumé de quelques travaux scientifiques	38
Références bibliographiques	42

Deuxième partie : Préparation et application des matériaux

Chapitre IV : Synthèse et caractérisations du charbon actif issu des déchets du palmier dattier

IV.1. Introduction	44
IV.2. Préparation du charbon actif à partir des déchets du palmier dattier	44
IV.2.1. Etape 1 : Traitements préliminaires	44
IV.2.2. Etape 2 : Préparation du solide adsorbant	44
IV.2.2.1. Pyrolyse du solide.....	44
IV.2.2.2. Activation physique du pyrolysats.....	45
IV.2.2.3. Optimisation de la température d'activation	46
IV.3. Caractérisation physique du déchet du palmier à l'état naturel (DPN)	48
IV.3.1. Détermination du pH	48
IV.3.1.1. Mode opératoire.....	48
IV.3.1.2. Résultats obtenus.....	48
IV.3.2. Détermination de la teneur en humidité	48
IV.3.2.1. Mode opératoire	48
IV.3.2.2. Résultats obtenus.....	49
IV.3.3. Teneur en cendre.....	49
IV.3.3.1. Mode opératoire.....	49
IV.3.3.2. Résultats obtenus.....	49
IV.3.4. Caractérisations des précurseurs (DPN).....	50
IV.3.4.1. Analyses thermogravimétriques (ATG-ATD).....	50
IV.3.4.2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)...	51
IV.3.4.3. Caractérisation spectroscopie par infrarouge à transformé de Fourier FTIR.....	53
IV.4. Caractérisation du charbon actif du palmier dattier (CADP)	54
IV.4.1. Analyses thermogravimétriques (ATG-ATD)	54
IV.4.2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)...	55
IV.4.3. Caractérisation spectroscopie par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR).....	56
Conclusion.....	57
Références bibliographiques	59

Chapitre V : Fonctionnalisation et caractérisations des charbons actifs issus des déchets du palmier dattier

V.1. Introduction	61
V.2. Méthode de Préparation du charbon actif fonctionnalisé par le cobalt	61
V.3. Optimisation des conditions d'imprégnation du (CADP 900 °C) par le Cobalt ...	64
V.3.1. Effet de la masse du support	64
V.3.1.1. Mode opératoire	64
V.3.1.2. Résultats obtenus	64
V.3.2. Effet du pH de la solution	65
V.3.2.1. Mode opératoire	65
V.3.2.2. Résultats obtenus	65
V.3.3. Effet du taux d'imprégnation	66
V.3.3.1. Mode opératoire	66
V.3.3.2. Résultats obtenus	66
V.3.4. Effet de la température de calcination sur CADP-Co20%	67
V.3.4.1. Mode opératoire	68
V.3.4.2. Résultats obtenus	68
V.3.5. Effet de la température de la solution 2,4-D sur la capacité d'adsorption du CADP-Co20%/300°C	69
V.3.5.1. Mode opératoire	69
V.3.5.2. Résultats obtenus	70
V.4. Caractérisations du charbon actif des déchets du palmier dattier fonctionnalisé et le charbon actif fonctionnalisé obtenus dans les conditions optimales	71
V.4.1. Caractérisation spectroscopique par infrarouge a transformé de Fourier (FTIR)	71
V.4.1.1. Caractérisation FTIR du CADP-Co, imprégné avec différents taux d'imprégnation..	71
V.4.1.2. Caractérisation FTIR du CADP-Co20%, calciné à différentes températures.....	72
V.4.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB).....	73
Conclusion	75
Références bibliographiques	76

Chapitre VI : Adsorption du 2,4-D sur les charbons actifs et sur les charbons actifs fonctionnalisés

VI.1. Introduction	78
VI.2. Etude de l'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique en batch	78
VI.2.1. Influence des différentes concentrations de l'acide 2,4-D par l'adsorption sur CADP	78
VI.2.1.1. Mode opératoire	78
VI.2.1.2. Résultat obtenus	78
VI.2.2. Influence de la concentration du 2,4-D sur la capacité d'adsorption du CADP-Co20%/300°C	79
VI.2.2.1. Mode opératoire	79
VI.2.2.2. Résultat obtenu	80
VI.2.3. Comparaison de l'influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption de CADP et CADP-Co20%/300°C	81
VI.2.3.1. Mode opératoire	82
VI.2.3.2. Résultat obtenu	82
VI.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption	83
VI.3.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)	83
VI.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre (PPO)	84
VI.4. Isothermes d'adsorption du 2,4-D sur le charbon actif et sur le charbon actif fonctionnalisé	89
VI.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption	90
VI.4.1.1. Modèle de Langmuir	90
VI.4.1.2. Modèle de Freundlich	91
VI.5. Caractérisation spectroscopique FTIR du déchet du palmier dattier pendant les modifications	95
VI.6. Régénération du charbon actif et du charbon actif fonctionnalisé	96
VI.6.1. La Désorption	96
Conclusion.....	97
Références bibliographiques	98
Conclusion générale	101
Annexe.....	104

Annexe 1 : Préparation et courbe étalonnage du 2,4-D.....	104
Annexe 2 : Tableaux des calculs utilisés pour tracer les courbes et droites	106

Liste des tableaux

Tableaux du chapitre I

Tableau I.1	Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC	16
Tableau I.2	Distribution de la taille des micropores d'une fibre de charbon.....	17

Tableaux du chapitre II

Tableau II.1	Historique de l'évolution des trois plus grandes familles de produits phytopharmaceutique depuis les années 1900 à nos jours	31
---------------------	--	----

Tableaux du chapitre IV

TableauIV.1	Détermination de la température d'activation optimal par l'adsorption du 2,4-D sur CADP 700°C, CADP 800°C, et CADP 900°C.....	47
TableauIV.2	Détermination du pH du précurseur (DPN).....	48
TableauIV.3	Détermination de la teneur en humidité H (%) du précurseur (DPN)...	49
TableauIV.4	Teneur en cendres du précurseur (DPN).....	50

Tableaux du chapitre V

Tableau V.1	Nomenclature utilisée pour désigner le charbon actif de déchets du palmier dattier, préparés dans différentes conditions opératoires.....	62
Tableau V.2	Détermination du pH optimal de l'adsorption du 2,4-D sur CADP.....	65
TableauV.3	Optimisation du taux de cobalt utilisé pour l'imprégnation.....	67
Tableau V.4	Détermination de la température de calcination optimal du CADP-Co20%.....	68

Tableaux du chapitre IV

TableauVI.1	Effet de la concentration de la solution en 2,4-D sur la capacité d'adsorption de CADP.....	79
TableauVI.2	Variation des Capacités d'adsorption du CADP-Co20%/300°C en fonction de différentes concentrations de 2,4-D	80
TableauVI.3	Comparaison entre le temps de contact et le rendement d'élimination du 2,4-D par CADP et CADP-Co20% /300°C.....	82
TableauVI.4	Résultats des modèles cinétiques de l'adsorption du 2,4-D à 10 mg/L sur le CADP et CADP-Co20%/300°C	88
TableauVI.5	Résultats de la modélisation de l'adsorption du 2,4-D en solution aqueuse sur le CADP et CADP-Co20%/300°C, par les modèles de Langmuir et Freundlich	93
TableauVI.6	Détermination de la concentration du 2,4-D désorbé	96

Liste des figures

Figures du chapitre I

Figure I.1	Représentation schématique des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse	5
Figure I.2	Les différents types d'isothermes d'adsorption/désorption selon l'IUPAC	8
Figure I.3	Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après Giles et al	8
Figure I.4	Photo déchet du palmier dattes (noyaux et tiges)	13
Figure I.5	Structure schématique des pores de Fibres de Carbone Activés (FCA) ou de Charbon Actif en Grains (CAG)).....	17
Figure I.6	Représentation schématique d'un grain poreux de charbon actif obtenu par activation	18
Figure I.7	Quelques groupements acides et basiques identifiées en surface du charbon actif.....	20
Figure I.8	Quelques groupements basiques identifiées en surface du charbon actif.....	20

Figures du chapitre II

Figure II.1	Estimation de la consommation mondiale de Pesticides ou des produits phytopharmaceutiques pour l'année 2011, par région du monde, et par catégorie de produits.....	32
Figure II.2	Cycle de la pollution par les pesticides.....	33

Figures du chapitre VI

Figure VI.1	Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse et l'activation physique sous un courant d'azote.....	45
Figure IV.2	: Optimisation de la température d'activation par adsorption du 2,4-D sur CADP 700°C, CADP 800°C, et CADP 900°C. (C0=10 mg/L, m=0,5 g, V= 0,25L, Température du milieu =19 °C).....	47
Figure IV.3	TGA/DTG de déchet du palmier dattier naturel (DPN).....	51
Figure IV.4	Image MEB de (DPN).....	52
Figure VI.5	Spectres Infra Rouge à transformer de Fourier de déchet du palmier dattier naturel(DPN)..	53
Figure VI.6	TGA/DTG du charbon actif du palmier dattier (CADP).....	55
Figure IV.7	Image MEB de (CADP).....	55
Figure IV.8	Spectre Infra Rouge à transformer de Fourier du charbon actif à base de déchets du palmier dattier (CADP).....	57

Figures du chapitre V

FigureV.1	Organigramme descriptif de la méthode d'imprégnation du CADP à 900°C par le Cobalt...	63
Figure V.2	Effet de la variation de la masse de (CADP) sur l'élimination du 2,4-D.....	64
FigureV.3	Influence du pH sur l'élimination du 2,4-D par CADP	66
FigureV.4	Effet des différents taux d'imprégnation en Cobalt sur l'adsorption du 2,4-D	67
FigureV.5	Effet de la température de calcination sur l'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%.....	69
FigureV.6	Dispositif expérimental pour le chauffage des solution du 2,4-D au bain marie.....	70
FigureV.7	Influence de la température de la solution 2,4-D sur la cinétique d'adsorption sur CADP-Co20% à 300°C.....	70
Figure V.8	Spectres Infra Rouge à transformer de Fourier du CADP-Co imprégné par différentes proportions de cobalt.....	72
Figure V.9	Spectres Infra Rouge à transformer de Fourier du charbon actif à base de déchets du palmier dattiers imprégné (CADP-Co20%), à différentes températures de calcination (CADP-Co20%/ 300°C, CADP-Co20%/400°C, et CADP-Co20%/500°C).....	73
FigureV.10	Image du CADP-Co20%/300°C donnée par la microscopie électronique à balayage.....	74

Figures du chapitre VI

FigureVI-1	Effet des différentes concentrations de la solution en 2,4-D sur la capacité d'adsorption de CADP	79
FigureVI-2	Effet des différentes concentrations de 2,4-D sur la capacité d'adsorption de CADP-Co20%/300°C.....	81
FigureVI-3	Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du 2,4-D par CADP et CADP-Co20% /300°C.....	83
FigureVI-4	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,4-D à 10 mg/L sur ; a) CADP, a') CADP-Co20% /300°C ; par le modèle de pseudo premier ordre...	86
FigureVI-5	Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,4-D à 10 mg/L; b) CADP, b') CADP-Co20% /300°C ; par le modèle de pseudo second ordre.....	87
FigureVI-6	Représentation graphique des isothermes d'adsorption du 2,4-D sur le CADP et sur CADP-Co20%/300°C.....	89
FigureVI-7	Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du 2,4-D sur CADP et sur CADP-Co20%/300°C	92

FigureVI-8	Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du 2,4-D sur CADP et sur CADP-Co20%/300°C.....	92
FigureVI-9	Modélisation des isothermes d'adsorption du 2,4-D sur A) CADP ;B) CADP-Co20%/300°C.....	94
FigureVI-10	Comparaison des spectres Infra Rouge à transformé de Fourier des matériaux DPN, CADP et CADP Co20%/300°C.....	95

Nomenclature et liste des symboles

ATG	Analyse Thermogravimétrique
FTIR	spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier
MEB	Microscopie Electronique à Balayage
DPN	Déchets du Palmier dattier à l'état Naturel (tiges et noyaux)
CA	Charbon Actif
CADP	Charbon actif déchet du palmier dattier
CADP-Co	Charbon actif déchet du palmier dattier fonctionnalisée par différente teneur de Cobalt
OMS	Organisation Mondiale de la Santé
2,4-D	L'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique
kHz	Kilo hertz (unité de la fréquence)
CoO	Oxyde de Cobalt
Å	Ångström
k	Kelvin
PPO	pseudo premier ordre
PSO	pseudo-second-ordre
Abs	Absorbance
λ_{max}	Longueur d'onde maximale (UV- visible)
ppm	Partie par million

Introduction générale

Introduction générale

La dépollution d'eaux contaminées peut être réalisée par différents procédés. Parmi les techniques de traitement des eaux les plus importantes, on peut citer l'utilisation de matériaux adsorbants qui font l'objet de nombreuses recherches pour améliorer leurs performances et leur sélectivité. Le charbon actif, est largement utilisé comme matériau adsorbant, dans l'industrie, pour éliminer les composés indésirables. Sa grande surface spécifique, ses fonctions de surface, et sa répartition de taille de pore lui permettent d'adsorber de larges gammes de polluants toxiques. La contamination des eaux par les polluants organiques persistants, constituent un sérieux problème pour l'environnement ; ces polluants sont engendrés par l'utilisation intensive des pesticides et/ou des herbicides en agriculture. Dans ce travail nous nous sommes intéressés à la dépollution des eaux contaminées par un herbicide de la famille des chlorophenoxyalcanoïques et plus particulièrement l'acide 2,4-dichlorophenoxyacétique (2,4 D) comme polluant organique modèle ; Ce dernier est utilisé comme désherbants, sa structure chimique étant proche de celle des hormones de croissance des plantes à feuilles larges.

Pour lutter contre ce type de pollution hydrique ; le phénomène d'adsorption sur charbon actif semble être bien adapté, par la valorisation d'un déchet de l'agriculture afin élaborer un charbon actif.

Plusieurs travaux de recherches se sont focalisés sur l'étude de l'amélioration de la capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption de ce matériau poreux.

C'est dans ce cadre que s'inscrit ce travail, dont l'objectif est d'étudier la capacité d'adsorption et la cinétique d'adsorption sur un charbon actif, issus de déchets du palmier dattier, qui existent en grande quantités en Algérie, et qui sont rejetés par les usines agroalimentaires (pate à dattes). La surface du charbon actif issu de déchets du palmier dattier était fonctionnalisée par l'imprégnation dans des solutions d'oxydes métalliques d'un métal de transition, le Cobalt. L'étude de l'effet du greffage du cobalt a été évalué par la comparaison des capacités d'adsorption du charbon actif et du charbon actif fonctionnalisé, vis à vis d'un polluant émergent dans l'eau, le 2,4-D.

Cette thèse est divisée en deux parties : la première partie est une revue de la littérature, elle contient trois chapitres. La deuxième partie est consacrée à la préparation et à l'application des matériaux adsorbants préparés, elle contient trois chapitres:

Le premier chapitre présente une étude bibliographique relative au phénomène d'adsorption, les types d'adsorption, et les différentes isothermes d'adsorption; les méthodes et les matières premières pour la préparation des charbons actifs et plus précisément les déchets du palmier dattier (noyaux et tiges de dattes), ainsi que les applications du charbon actif. Enfin, nous terminons ce chapitre par la présentation de la méthode de fonctionnalisations des charbons actifs par les oxydes métalliques (métaux de transition).

Dans le second chapitre ; nous présentons des généralités sur les polluants émergents dans l'eau et la pollution des eaux par les pesticides ; et leur utilisation abusive et plus particulièrement l'herbicide 2,4-Dichlorophénoxyacétique (polluant organique anionique modèle). **Dans le troisième chapitre ;** nous citons quelques travaux réalisés sur la fonctionnalisations du charbon actif par la méthode d'imprégnation avec les métaux de transition afin d'éliminer des polluants organiques tel que : phénol, chlorophénol ; 2,4-D, etc.

Dans le chapitre quatre, nous exposons la méthode de préparation et les caractérisations des charbons actifs, issus des déchets du palmier dattier par pyrolyse et activation physique à différents températures de calcinations, avec la vapeur d'eau dans une atmosphère inerte (N_2). La caractérisation du matériau naturel et du matériau activé optimal a été réalisé par différentes méthodes tel que l'ATG, FTIR, et le MEB. **Le chapitre cinq,** concerne la fonctionnalisation et la caractérisation de charbons actifs issus des déchets du palmier dattier, obtenu dans des conditions optimales ; la fonctionnalisation de la surface du charbon actif par différents taux de Cobalt (métal de transition) ; ce fait par la méthode d'imprégnation. La caractérisation du charbon actif fonctionnalisé optimal a été réalisée par le MEB, et l'FTIR. Le choix de les meilleurs conditions de préparation de ces matériaux est basé sur les résultats des essais d'adsorption du polluant organique modèle 2,4-D. **Le dernier chapitre,** concerne l'étude expérimentale de l'adsorption de l'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique sur le charbon actif issu des déchets du palmier dattier et le charbon actifs de déchets du palmier dattier fonctionnalisé par le Cobalt, obtenus dans les conditions optimales. Nous avons étudié l'influence des paramètres opératoires sur la capacité d'adsorption: l'effet des différentes concentrations de la molécule adsorbée, le temps de contact sur les deux matériaux charbon actif et charbon actif fonctionnalisé. Ainsi que la cinétique d'adsorption a été étudié et les isothermes d'adsorption comparés aux modèles de Freundlich et de Langmuir. Notre thèse se termine par une conclusion générale, des références bibliographiques et des annexes.

Première partie :
Revue littéraire

Chapitre I :
Revu bibliographique sur le
phénomène d'adsorption et
les charbons actifs

I.1. Introduction

L'adsorption est une technique de séparation très fréquemment utilisée, adoptée pour le traitement de l'eau et des effluents industriels, elle a été proposée pour la première fois par Kayser en 1881[1]. Le fait inverse de l'adsorption c'est la désorption, ce phénomène a été proposé en 1909 par M. C. Bain [2,3]. L'adsorption est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides [4, 5, 6] ; On utilise presque exclusivement le charbon actif comme adsorbant grâce à ses propriétés particulières (grande surface spécifique et hétérogénéité chimique et structurale).

Cette étude bibliographique comporte quatre parties, la première partie présente des généralités sur le phénomène d'adsorption, la seconde partie s'intéresse à un adsorbant très utilisé, le charbon actif (méthode de préparation, principales propriétés et les méthodes de sa caractérisation). La troisième partie décrit l'application des charbons actifs. La quatrième partie est dédiée à la fonctionnalisations des charbons actifs par les métaux de transition.

I.2. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en l'accumulation d'une substance à l'interface, entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Dans ce phénomène, les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [7]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée « adsorbant », les molécules ainsi adsorbés constituent « l'adsorbat ». Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption [8].

I.2.1. Types d'adsorption

Il existe deux types de processus d'adsorption : **l'adsorption physique** ou **physisorption** et **l'adsorption chimique** ou **chimisorption**.

Dans le cas de **l'adsorption physique**, la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant se fait essentiellement grâce aux forces de Van der Waals, et aux forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadrupole pour les adsorbants ayant une structure ionique. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible (c'est-à-dire que les molécules adsorbées peuvent être facilement désorbées en diminuant la pression ou en augmentant la température. Dans le cas de **l'adsorption chimique**, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liaisons chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface de l'adsorbant.

L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique et le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Dans la plupart des procédés d'adsorption industriels, l'adsorption physique est largement prépondérante par rapport à la chimisorption [9].

I.2.2. Facteurs influençant l'adsorption

De nombreux facteurs ont une influence sur l'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, les principaux sont :

I.2.2.1. Nature de l'adsorbant, surface spécifique, et porosité

«Tout solide peut être considéré comme un adsorbant potentiel» [6,11]. L'adsorption est proportionnelle à la surface spécifique. La cinétique d'adsorption dépend de la dimension de la surface externe des particules, elle est fondamentale pour l'utilisation d'un charbon actif. Cette surface externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption, cette dernière peut être augmentée généralement par traitement ou par broyage de la masse solide qui augmente sa porosité totale [12].

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [13].

D'après la règle de *Lundenius* [14] : " moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ". D'après la règle de *Traube* " l'optimisation des paramètres analytiques et plus particulièrement le pH, augmente le rendement d'adsorption des polluants contenus dans les solutions aqueuses " [6], [12].

I.2.2.2. pH et pH_{ZPC}

L'effet du pH peut être décrit sur la base du point de zéro charge (pH_{ZPC}) correspondant à la charge nette nul d'adsorbant [15]. Selon *Al-Degs et al* [16], le pH_{ZPC} est un indice de la capacité de surface (soit chargée positivement ou négativement), contrôlée par le pH de la solution environnante. Lorsqu'une solution de $pH < pH_{ZPC}$, l'adsorbant (charbon actif) va réagir comme une surface positive, et comme une surface négative, lorsque la solution à un $pH > pH_{ZPC}$ [6,11]. *Al-Degs* [17], a révélé que le charbon actif porte généralement une charge de surface nette et négative et des expositions négatives relativement les valeurs du potentiel zêta en solution pour toutes les gammes de pH significative affecte les processus d'adsorption [11].

I.2.2.3 La température

L'adsorption est un processus généralement exothermique et par conséquent, son déroulement doit être favorisé par un abaissement de température [18].

I.2.2.4 La polarité et la concentration de l'adsorbât

L'adsorption d'une substance croît avec l'augmentation de sa concentration dans la solution. Toutefois, cet accroissement n'est pas proportionnel car il se produit lentement. Pour qu'il y ait une bonne adsorption il faut qu'il y ait une affinité entre le solide et le soluté. En règle générale, les solides polaires adsorbent préférentiellement d'autres corps polaires. Par contre les solides non polaires adsorbent préférentiellement des substances non polaires [6]. Si les dimensions des pores de l'adsorbant sont inférieures aux diamètres des molécules de l'adsorbât, l'adsorption de ce composé ne se fait pas même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé [6].

I.2.3. Mécanisme de l'adsorption dans les solides poreux

Le terme « adsorption » est utilisé pour décrire les phénomènes de transport du composé dans la phase gazeuse, de transfert dans la porosité et l'interaction avec le solide [9].

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbât, vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes, comme présenté dans la **figure I.1** [6,10] :

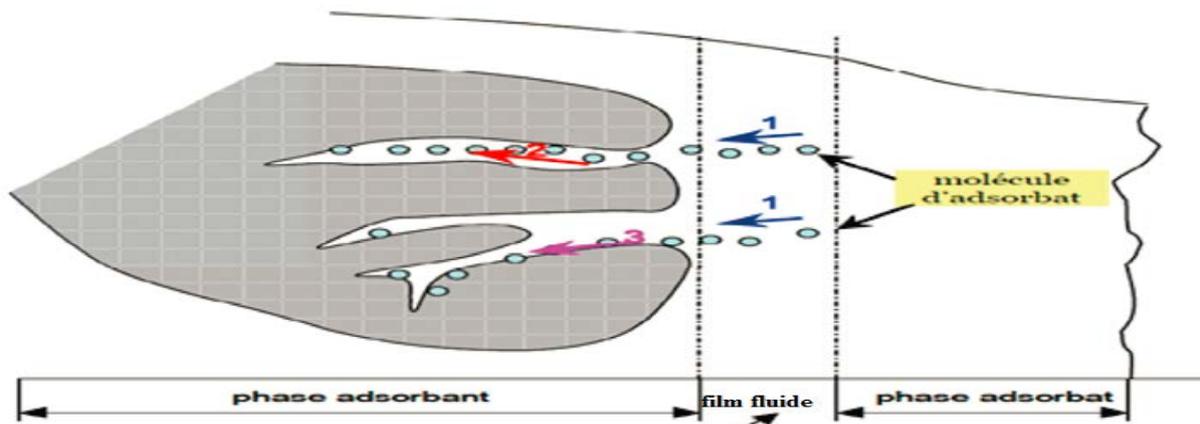


Figure I.1: Représentation schématique des phénomènes d'adsorption dans une structure poreuse [6,10].

- Étape 01 : Transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

- Étape 02 : Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- Étape 03 : Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

I.2.4. Isothermes d'adsorption

I.2.4.1. Adsorption gaz-solide

On peut décrire un processus d'adsorption à l'aide d'une isotherme d'adsorption qui représente, à une température donnée, la relation entre les concentrations de soluté et d'adsorbant. L'isotherme d'adsorption de gaz, d'équation $V_{ads} = f\left(\frac{p}{p_0}\right)$, est obtenu en mesurant les quantités volumiques de gaz adsorbé (V_{ads}) pour des valeurs croissantes de la pression relative représentée par $\left(\frac{p}{p_0}\right)$, p étant la pression d'équilibre et p_0 la pression de vapeur saturante du gaz à la température considérée. Dans la plupart des cas, le gaz utilisé est l'azote, et la température est la température d'ébullition de l'azote liquide (77 K). Les isothermes d'adsorption d'un gaz sur un solide peuvent être classées en cinq catégories selon la «classification de Brunauer, L. Deming, W. Deming et Teller» appelée couramment "classification BDDT" [19].

Une sixième forme concerne les isothermes à marches. Les six formes constituent la classification de l'International Union of Pure and Applied Chemistry (IUPAC). Ces différentes formes d'isothermes sont caractéristiques de la texture du solide examiné, et l'allure de ces courbes permet de définir le type de porosité présente au niveau de l'échantillon analysé (Figure I.2).

L'isotherme de type I est caractérisée par une augmentation rapide de la quantité adsorbée dans le domaine des faibles pressions d'équilibre suivie par un palier approximativement horizontal jusqu'à la pression de vapeur saturante ; (Pression des molécules de gaz en équilibre avec la phase liquide pour une température donnée). Cette isotherme est généralement attribuée à l'adsorption sur une surface comportant des micropores.

Mais ces mêmes courbes peuvent traduire la formation d'une monocouche sur une surface non poreuse dans certains cas. La quantité adsorbée correspondant au palier est la quantité nécessaire pour former une couche monomoléculaire complète sur la surface du solide.

Les isothermes de type II sont de loin les plus couramment rencontrées ; elles traduisent l'adsorption sur des surfaces non poreuses. Leur étude pour de très nombreux couples adsorbant-

adsorbant a conduit à conclure empiriquement que la quantité de gaz V_m adsorbée au point B (**Figure I.2**), qui marque le coude sur l'isotherme, devrait correspondre approximativement à l'adsorption d'une monocouche. L'adsorption multicouche commence aux pressions plus élevées.

Les isothermes de type III sont assez rares. Elles montrent une faible adsorption aux basses pressions liées à un mauvais mouillage de l'adsorbant par l'adsorbat. L'adsorption devient d'autant plus facile que la quantité déjà adsorbée est importante. Cela s'explique à la fois par une faible attraction adsorbat-adsorbant et par de fortes attractions entre molécules adsorbées. Dans un tel cas, la condensation est atteinte pour sa pression saturante alors que l'adsorption sur la surface est encore limitée. C'est le cas par exemple de l'adsorption de l'eau sur le graphite.

Les isothermes de types IV et V ont la particularité de présenter des hystérèses qui se manifestent lorsque les pressions d'équilibre sont différentes lors de l'adsorption et de la désorption. Ces courbes sont obtenues lorsque les adsorbants contiennent des pores de diamètres se trouvant dans la catégorie des mésopores. Dans ce cas il peut se superposer à l'adsorption proprement dite une condensation capillaire de l'adsorbat. L'analyse de ce type d'isothermes permet d'obtenir plusieurs informations concernant la texture poreuse du substrat. **L'isotherme de type VI** correspond à une adsorption en multicouches sur une surface non poreuse uniforme, à chaque marche correspond l'édification d'une couche. Ce type d'isotherme peut être observé pour l'adsorption d'azote et d'argon à 77K sur un noir de carbone graphité [20].

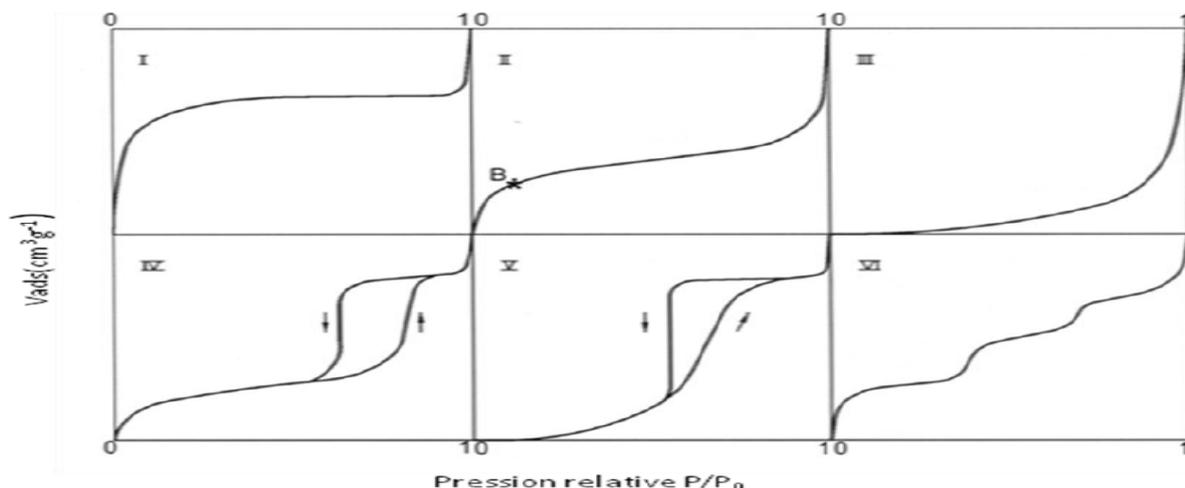


Figure I-2 : Les différents types d'isothermes d'adsorption/désorption selon l'IUPAC [20].

I.2.4.2. Adsorption liquide-solide

Concernant l'adsorption à l'interface liquide solide, la classification de référence toujours utilisée, est celle de Giles [21]. Elle distingue tout un ensemble de courbes regroupées en quatre classes connues sous les appellations d'isothermes de type L, H, S et C ; elles sont schématisées dans la (Figure I.3) [20].

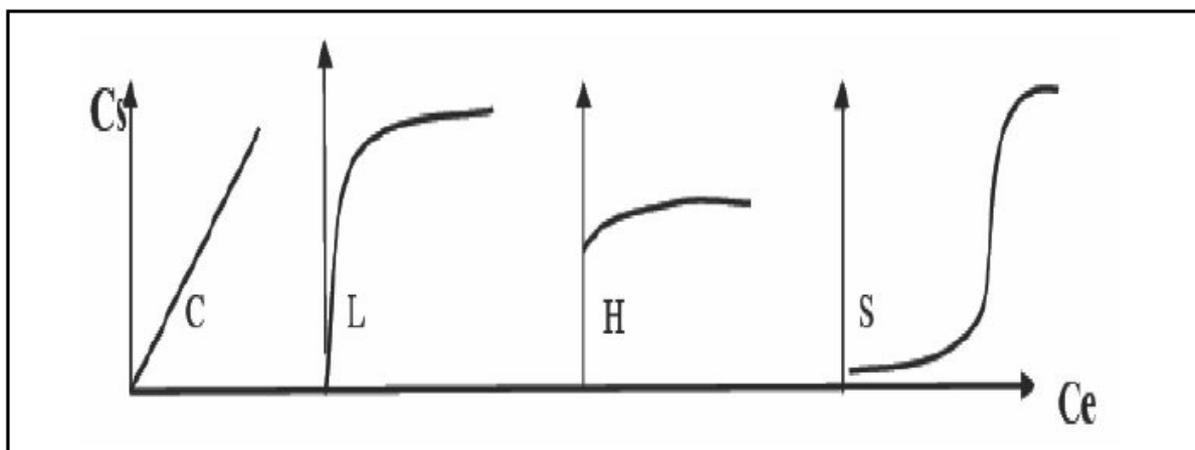


Figure I.3 : Les quatre principaux types des isothermes d'adsorption d'après Giles et al [21].

- **Classe L** : Les isothermes de classe L présentent à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées

horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

- **Classe S** : Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals.

- **Classe H** : La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution.

Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté.

- **Classe C** : Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [6,21].

I.2.5. Modèles d'adsorption en phase liquide

Il y a une distribution définie du soluté entre la phase fluide et solide à l'équilibre ; qui peut être modélisée. En effet, le modèle physique fournit une relation entre la concentration du soluté en solution et la quantité adsorbée par unité de masse. Il existe plusieurs modèles plus ou moins complexes dans la littérature, reposant sur plusieurs hypothèses. Parmi les modèles les plus utilisés figurent les modèles de Langmuir, Freundlich, Langmuir- Freundlich, et Redlich – Peterson.

I.2.5.1. Modèle de Langmuir [20]

C'est un modèle largement utilisé. Il décrit la plupart des réactions d'adsorption. Il est basé sur les hypothèses suivantes :

- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité ;
- Un site ne peut adsorber qu'une seule molécule ;
- La surface est recouverte au maximum par une couche ;
- La réaction d'adsorption est réversible ;
- La surface est énergiquement homogène ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules adsorbées.

Dans le cas de l'adsorption en solution, l'équation de Langmuir a pour expression :

$$Q_{ads} = \frac{Q_m \cdot K_L \cdot C_e}{1 + K_L \cdot C_e} \quad (\text{Eq I.1.})$$

Avec :

Q_{ads} : quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹).

C_e : concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L⁻¹).

Q_m : capacité d'adsorption maximale (mg g⁻¹).

K_L : constante de Langmuir liée à l'énergie de l'adsorption (L mg⁻¹).

La linéarisation de l'équation du modèle de Langmuir donne :

$$\frac{C_e}{Q_{asd}} = \frac{1}{Q_m \times K_L} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (\text{Eq I.2.})$$

L'équation obtenue est celle d'une droite de pente $\frac{1}{Q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{Q_m \times K_L}$; ce qui permet de déterminer les paramètres d'équilibre Q_m et K_L .

I.2.5.2. Modèle de Freundlich [20]

Freundlich représente une adsorption non-idéale sur des surfaces hétérogènes ainsi qu'une adsorption multicouche. Sa formule empirique est :

$$Q_m = K_F \times C_e^{\frac{1}{n}} \quad (\text{Eq I.3.})$$

Avec :

Q_{ads} quantité adsorbée à l'équilibre (mg g⁻¹).

C_e concentration de l'adsorbat à l'équilibre (mg L⁻¹).

K_F (mg^{1-1/n} L^{1/n} g⁻¹) et n : constantes de Freundlich. Cette formule est exploitée sous sa forme linéaire :

$$\ln Q_{ads} = \ln K_F + \frac{1}{n} \times \ln C_e \quad (\text{Eq I.4.})$$

Il s'agit de l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{n}$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$.

L'équation de Freundlich a été utilisée avec succès pour ajuster les données expérimentales pour de nombreux systèmes liquide-solide, mais l'un des principaux inconvénients de cette équation, est qu'elle ne tend pas vers une valeur limite lorsque la concentration d'équilibre augmente. Ainsi le modèle de Langmuir-Freundlich apparaît comme solution pour résoudre ce problème [22].

I.2.6. Modèles cinétiques d'adsorption en phase liquide

La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec l'adsorbant. Elle fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés dans la littérature parmi lesquels nous présentons les suivants : le modèle de pseudo-premier ordre (1) ; [64] le modèle de pseudo- second ordre (2) [65], le modèle d'Elovich [66] et le modèle de diffusion intra particulaire [67].

Dans notre étude on mentionne les deux modèles (1), (2) les plus utilisés.

L'équation du pseudo-premier ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq I.5.})$$

Où k_1 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-premier ordre (min⁻¹), q_e et q_t (mg g⁻¹) sont les quantités d'adsorbat adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement.

L'équation du pseudo second ordre est :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t)^2 \quad (\text{Eq I.6.})$$

Où k_2 est la constante de vitesse d'adsorption de pseudo-second ordre ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$), q_e et q_t (mg g^{-1}) sont les quantités adsorbées à l'équilibre et à l'instant t (min) respectivement.

I.3. Les charbons actifs

I.3.1 Définition

Le conseil européen des fédérations de l'industrie chimique (C.E.F.I.C) [6] définit les charbons actifs comme étant des produits carbonés dotés d'une structure poreuse présentant une très grande surface de contact interne. Ces matériaux sont capables d'adsorber une large variété de substances sur leurs surfaces internes, ils sont en conséquence appelés adsorbants. Le charbon actif dans son sens le plus large est un terme qui englobe un large éventail de matières carbonées amorphes qui présentent une très grande porosité et une aire de surface étendue inter-particulaire importante [23]. Ces qualités confèrent au charbon actif un grand pouvoir d'adsorption. Ce processus physico chimique est utilisé dans les filières d'eau pour fixer les substances difficile à éliminer par un traitement classique et pour éliminer les substances humiques (responsable de la couleur), les goûts, les odeurs, les phénols, et les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables. Les composés retenus sont les adsorbats, et le charbon actif est l'adsorbant [6].

I.3.2 Origine des charbons actifs

La qualité du charbon actif est considérablement influencée par le précurseur de départ et les différents traitements effectués. Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbones poreux engendrés à partir de matières premières animale (les os) ou végétales, de différentes sources [6] comme les bois [24,25], les coques d'arachide [26], les noix de coco [27] ; les noyaux de cerises [28], bagasse, le bambou, les tiges de coton [29], les écorces d'orange [30], les noyaux d'abricot [31], les noyaux d'olives [32], les quenouilles [33], et d'autres biomasses [34], les déchets solides des usines de production des jus de fruits [35,36] et les noyaux des dattes [37,38]; déchet du palmier dattier [39], que nous avons choisi d'utiliser dans ce travail.

I.3.2.1 Les dattes et les déchets de dattes

Le palmier dattier a été dénommé *Phoenix dactylifera* par Linné en 1734 [6]. Le terme *Phoenix* proviendrait de *phoinix* nom du dattier chez les Grecs de l'Antiquité qui le considéraient comme l'arbre des Phéniciens [40], le fruit du palmier dattier (datte) est une baie sous forme allongée, oblongue ou arrondie [41]. Les déchets de dattes sont : les noyaux, les tiges, exposés dans la (Figure I.4).



Figure I.4 : Déchets du palmier dattier (noyaux et tiges)

I.3.2.2 Répartition géographique du palmier dattier en Algérie

Selon Monsieur Ghemri Youcef, président de l'Association Nationale Des Conditionneurs Et Exportateurs De Dattes (A.C.E.D), en Octobre 2015 : L'Algérie est le quatrième producteur mondial de dattes, son patrimoine phoenicicole dépasse les 19 millions de palmiers, avec une production annuelle de 930.000 tonnes de dattes. La culture du palmier dattier occupe toutes les régions situées sous l'Atlas saharien soit 6000 ha depuis la frontière Marocaine à l'Ouest jusqu'à la frontière Est Tuniso-libyenne [42]. Du Nord au Sud du pays, elle s'étend depuis la limite Sud de l'Atlas saharien jusqu'à Reggan et celles de l'Est de Bayoud qui concentrent toute la production de la variété Deglet-Nour, avec principalement les palmeraies d'Oued Righ et des Ziban, d'Oued Souf, de la cuvette de Ouargla et du Mزاب. A l'ouest ce sont les palmeraies de l'Oued Saoura, du Touat, du Gourara et du Tidikelt [43].

I.3.3. Méthode de Préparation des charbons actifs

La production du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique [44].

I.3.3.1. La pyrolyse

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900 °C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [20,45].

I.3.3.2. L'activation physique

Concerne la gazéification partielle du carbonisât par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone CO₂ à des températures entre 850 °C et 1100 °C [6], la première étapes dans ce type d'activation dite la pyrolyse (carbonisation), généralement, menée à des températures relativement moindre ou égale de la température d'activation [37,44]. Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât [20]. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz [46]. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement des pores).

I.3.3.3. L'activation chimique

Dans cette activation, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, etc. sont imprégnés dans des solutions concentrées d'agents chimiques très oxydant tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 700 °C), le carbone est séparé de la substance inorganique activante en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activants les plus couramment utilisés.

I.3.4. Propriétés et caractéristiques des charbons actifs

De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs montrent ainsi une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux [47].

I.3.4.1. Structure d'un charbon actif

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux [48]. Selon la définition de l'IUPAC, la porosité est divisée en trois domaines (Tableau I.1):

Tableau I.1 : Distribution de la taille des pores selon l'IUPAC [49].

Dénomination	Diamètre (Å)
Macropores	>500
Mésopores	20-500
Micropores	<20

En général, l'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit poreux de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé « Burn-off » [45] ;

$$\text{Burn-off (\%)} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{final}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (\text{Eq I.7.})$$

Les micropores et les mésopores sont produits par des Burn-off inférieurs à 50%. Au-delà de ce degré d'activation les micropores se forment au déterminent des micro- et mésopores. Les micropores peuvent être divisés en trois catégories au niveau des fibres de carbone activés.

Les macropores permettent au fluide (substances adsorbé) d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption. La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, généralement facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain [49].

Les micropores peuvent être divisés en trois catégories au niveau des fibres de carbone activé (Tableau I.2).

Tableau I.2: Distribution de la taille des micropores d'une fibre de charbon actif [49]

Dénomination	Diamètre (Å)
Micropore	<7
Supermicropore	7-14
Ultramicropore	14-20

La structure poreuse de charbon actif en grain ou en poudre est hétérogène, elle comprend des macro-, méso- et micropores. Par contre, la structure poreuse pour les fibres de charbon actif est plus homogène, (Figure I.5).

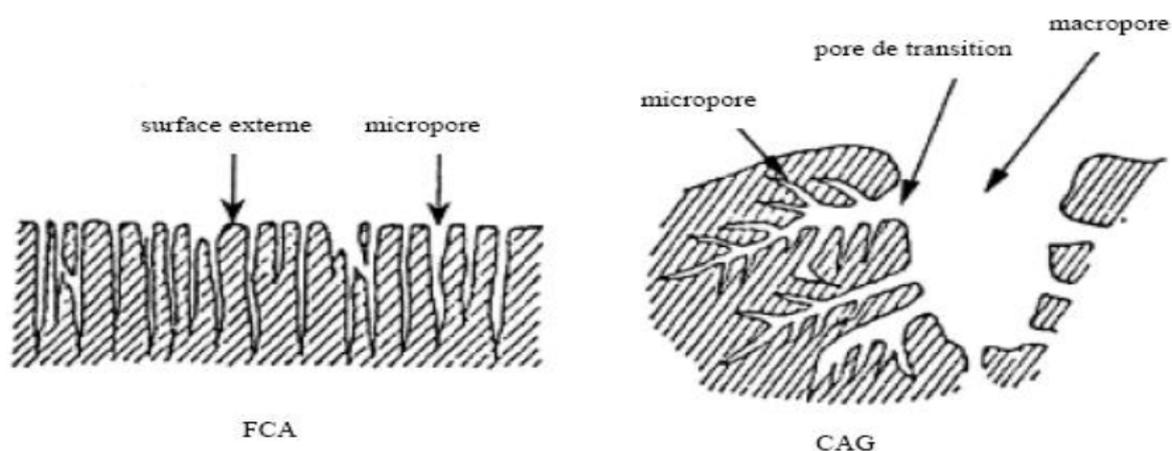


Figure I.5 : Structure schématique des pores de Fibres de Carbone Activés (FCA) ou de Charbon Actif en Grains (CAG) [49].

La distribution de la taille des pores est la distribution de l'aire spécifique versus la taille des pores. Ceci est un paramètre important pour la détermination de la morphologie des pores du solide poreux [49].



Figure I.6 : Représentation schématique d'un grain poreux de charbon actif obtenu par activation [47,48].

I.3.5. Caractéristiques de surface d'un charbon actif

I.3.5.1. La surface spécifique

La surface spécifique appelée également aire massique représente la surface totale par unité de masse du produit accessible aux atomes ou aux molécules d'adsorbat. La connaissance de la surface spécifique est d'une grande importance dans la caractérisation des charbons actifs. Elle peut être déterminée expérimentalement par la méthode B.E.T. (Brunauer, Emmett et Teller). Ces auteurs ont montré qu'il existait une relation entre la quantité de gaz adsorbée par unité de masse du solide étudié, la pression d'équilibre, la température, la nature du gaz et celle du solide lui-même [47]. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante [47] :

$$\frac{p}{(p - p_0)V} = \frac{c-1}{v_m c} \times P/P_0 + \frac{1}{v_m c} \quad (\text{Eq I.8.})$$

Avec : **C** la constante **B.E.T.** qui traduit l'énergie d'adsorption de la première couche sur le solide, **V** le volume adsorbé, **V_m** le volume de la monocouche.

Une fois le volume à la monocouche déterminé par la méthode B.E.T., la surface spécifique (**S_{BET}** en m².g⁻¹) peut être calculé selon la formule suivante [47] :

$$S_{BET} = \frac{V_m \times N \times \sigma}{V_M \times m} \quad (\text{Eq I.9.})$$

Où **V_m** est le volume à la monocouche (cm³), **N** le nombre d'Avogadro, **σ** la surface occupée par une molécule d'adsorbant (m²), **V_M** le volume molaire du gaz adsorbé (22400 cm³.mol⁻¹), et **m** la masse de l'échantillon analysée (g).

I.3.5.2. Les groupements de surface (fonctions de surface)

On trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés présents à la surface du charbon ; mais également peuvent contenir en quantités résiduelles des atomes de chlore, de phosphore, de soufre, etc., qui sont liés à l'origine et à la méthode de fabrication du charbon actif. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

- Les charbons possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique [49].
- La connaissance de la nature chimique de la surface est essentielle pour comprendre l'adsorption de certains composés inorganiques ou organique en solutions aqueuses, par des charbons actifs [49]
- La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (pyrolyse et activation). Ces groupements sont de trois sortes : acides, basique ou neutre. Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides [51]. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimiques. Les groupes fonctionnels basiques de surface sont moins connus [49].

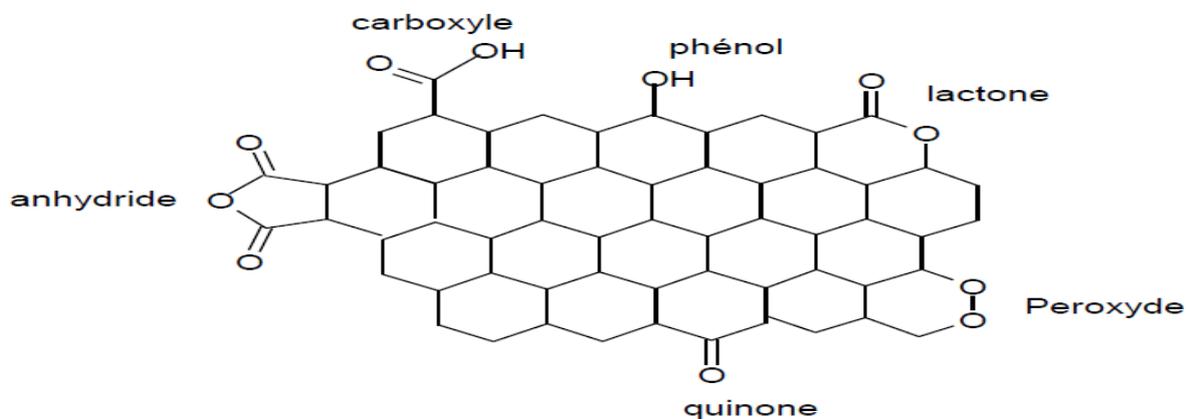


Figure I.7 : Quelques groupements acides et basiques identifiés à la surface des charbons actifs [48].

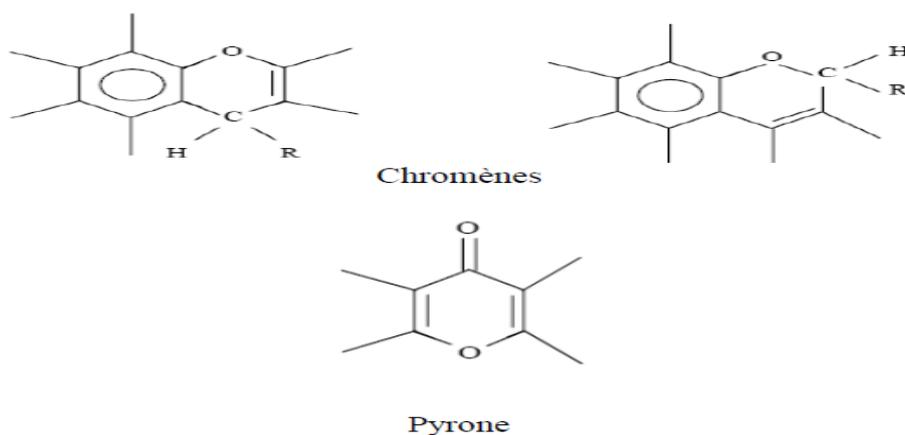


Figure I.8 : Quelques groupements basiques identifiés à la surface des charbons actifs [49].

Les propriétés de surface du charbon peuvent être caractérisées et parfois même quantifiées par différentes analyses : spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (**FTIR**), désorption programmée en température, zétamétrie, méthode de Boehm ou analyses de Photoélectrons induits par rayon X (XPS).

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet de mettre en évidence les différents groupements fonctionnels [52].

Cette technique bien que rapide et efficace reste souvent qualitative. Néanmoins, des auteurs ont pu montrer une relation entre l'aire des bandes d'absorption des fonctions de surface et les caractéristiques acidobasiques du charbon actif [47].

I.3.6. Utilisations du charbon actif

Le charbon actif est très utilisé dans le domaine de l'adsorption. Ses différentes caractéristiques peuvent expliquer son large spectre d'application incluant les traitements d'eau et d'air. Il est utilisé comme matériau adsorbant dans les usines de préparation de l'eau potable. De nombreuses études ont montré que le charbon actif est efficace pour éliminer différents types de polluants dans une eau à traiter, tels que le phénol, et les pesticides.

Le charbon actif est un matériau qui intervient surtout au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage, ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduaire industrielles [20].

Le charbon actif a été également utilisé dans de nombreuses applications en tant que support catalytique du fait de sa surface spécifique élevée permettant une bonne dispersion du métal qui est généralement associée à une activité catalytique élevée. Les charbons actifs sont utilisés comme supports de métaux nobles [53,54], d'oxydes métalliques [55] ou bimétalliques [56].

Le charbon actif peut agir aussi en tant que catalyseur : sa grande surface spécifique et sa microporosité offrent respectivement de nombreux sites actifs pour la réaction catalytique et un grand volume de stockage [57]. Bien que l'adsorption ait principalement lieu au niveau des micropores, les mésopores et les macropores peuvent servir de conduits de transport des réactifs et des produits de réaction à travers le lit catalytique [20].

I.4. Fonctionnalisation de la surface du charbon actif

Les caractéristiques d'adsorption de surface des charbons actifs peuvent être améliorées en modifiant la structure des pores et leur chimie de surface [68]. La modification de la surface des charbons actifs est intéressante pour obtenir des propriétés de texture et de chimie de surface particulières ; Parmi les traitements de modification de surface, le traitement chimique par l'utilisant des agents oxydants tel que l'acide nitrique, l'eau oxygénée, etc. [58]. Diverses méthodes de modification ont été utilisées dans la littérature pour déposer des espèces métalliques à la surface des charbons actifs [69].

L'imprégnation avec des sels métalliques, qui forment un revêtement de surface d'oxyde sur le carbone, est l'une des méthodes les plus couramment utilisées [70].

L'imprégnation par voie humide/liquide des charbons actifs, se fait à l'aide de métaux de transition tel que: le Cuivre, le Fer, le Nickel, et le Cobalt, sous forme d'oxydes métalliques. L'imprégnation par voie humide est présentée dans le **chapitre V**.

I.4.1. Les métaux de transition

Un métal de transition ou Élément de transition, est, selon la définition de l'IUPAC « un élément chimique dont les atomes ont une sous-couche électronique *d* incomplète, ou qui peuvent former des cations dont la sous-couche électronique *d* est incomplète [50].

Les éléments de transition ont en général une forte densité, une température de fusion et de vaporisation élevée. Ces propriétés proviennent de la capacité des électrons de la couche *d* de se délocaliser dans le réseau métallique. Dans les substances métalliques, plus le nombre d'électrons partagés entre les noyaux est grand, plus fort est le métal.

Voici quatre caractéristiques communes des métaux de transition [50] :

Ils forment des composés colorés; ils possèdent de nombreux états d'oxydation ; ce sont de bons catalyseurs; ils peuvent former des complexes. Les métaux de transition sous forme oxydes ont souvent une grande affinité pour de nombreux métaux lourds et excellente oxydation et activité catalytique pour de nombreux éléments nutritifs et les contaminants organiques [71].

I.4.2. Système charbon actif / métaux de transition

Pour réduire le cout du procédé de dépollution, une solution efficace consiste à fonctionnaliser le charbon actif, et à l'utiliser à la fois comme adsorbant et comme catalyseur [59]. L'imprégnation des charbons actifs avec des métaux et leurs oxydes, dispersés dans des particules très fines, transforme l'adsorbant en catalyseur très efficace pour certains procédés industriels [60].

Le dépôt du précurseur métallique sur la surface des charbons actifs peut se faire selon deux méthodes. La première méthode est une imprégnation en phase liquide : le précurseur est dans un premier temps dissout dans un solvant approprié. La solution obtenue est ensuite mélangée au charbon actif et le mélange est agité pendant un certain temps afin d'obtenir un dépôt, le plus homogène possible (méthode d'imprégnation humide). La seconde méthode consiste à déposer le précurseur métallique en phase vapeur, sur le support carboné [61].

Dans notre étude, on s'est intéressé à un métal de transition, le Cobalt, et à sa fixation à la surface d'un charbon actif à base de déchets du palmier dattier pour éliminer un polluant organique présent dans l'eau.

I.4.3. Les précurseurs d'oxyde de cobalt utilisés pour l'imprégnation des charbons actifs

Le choix du précurseur de cobalt semble être de première importance; le nitrate de cobalt, l'acétate de cobalt et l'acétylacétonate de cobalt, ont été utilisés comme des précurseurs pour obtenir l'oxyde de cobalt. L'influence de la nature du précurseur (Co) sur la microstructure des matériaux CA-Co a été illustrée par plusieurs travaux de recherche [62]. Des travaux scientifiques ont montrés qu'une meilleure dispersion des espèces de cobalt et une plus forte interaction cobalt-support conduisant à une faible réductibilité des espèces oxyde de cobalt sont obtenues pour les matériaux synthétisés à partir des précurseurs organiques l'acétate et l'acétylacétonate de cobalt [63].

Conclusion

Ce chapitre donne des généralités sur le phénomène d'adsorption qui présente l'avantage de pouvoir être appliqué aux traitements des eaux par l'utilisation d'un adsorbant, le charbon actif, préparés à partir de matériaux lignocellulosiques de la biomasse végétale, en raison de son faible coût de production et de sa capacité d'adsorption assez élevée vis-à-vis de nombreux composés chimiques. Malgré les récents développements dans le domaine de traitements des eaux, ainsi que les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'élimination des substances toxiques comme les polluants organiques issues des activités d'agriculture tel que les pesticides et les herbicides.

Références bibliographiques

- [1] H. Hiram Lowry, G. Augustus Hulett. Studies in the adsorption by charcoal Relation of oxygen to charcoal. The American Chemical Society, 42 (1920) 1408–1419.
- [2] J. W. MC Bain, Mechanism of adsorption of hydrogen on carbon. Phys. Chem, 68 (1909) 471–497.
- [3] Farida Derroueche Touileb, Décoloration par adsorption des eaux résiduaires textiles chargées en colorants acides par les bentonites locales, thèse de doctorat, Université de Boumerdes, 2007.
- [4] M. Liping, P. Ning, Y. Zhang, X. Q. Wang. Experimental and modeling of fixed-bed reactor for yellow phosphorous tail gas purification over impregnated activated carbon. Chemical Engineering Journal, 137(2008) 471–479.
- [5] Tengyan Zhang, Walter P Walawender, LT Fan. Grain-based activated carbons for natural gas storage. Bioresource technology, 101(2010) 1983–1991.
- [6] Belaid Ouahiba, Utilisation d'un charbon actif préparé à partir des noyaux de dattes locales dans l'épuration des eaux usées urbaines. Influence de la variété de dattes, thèse de doctorat, Université Kasdi Merbah – Ouargla, 2017.
- [7] S. Jermouni, Contribution à l'étude de la résistance au chrome des bactéries isolées des Rejets de tannerie de la ville de fes, thèse de faculté des sciences Dhar el Mahraz fes, Marroco, 1996.
- [8] Aksas Hamouche, Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels, thèse de doctorat, Université M'hamed Bougara-boumerdes, 2013.
- [9] Lian-Ming SUN, Francis MEUNIER, Nicolas BRODU, Marie-Hélène MANERO, Adsorption : Aspects théoriques, Technique de l'ingénieur, référence internet J2730v2-3, p15.
- [10] Carmen Creanga-Manole, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables (par adsorption puis oxydation catalytique), thèse de doctorat, INP, Toulouse, France, 2007.
- [11] Abdelbaki Reffas, Etude de l'adsorption de colorants organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat, Chambéry, 2010.
- [12] Moussa Abbas, Valorisation du noyau d'abricot dans la dépollution des eaux, thèse de doctorat, université M'hamed Bougara-Boumerdes, 2015.

- [13] R. Ubago-Pérez, F. Carrasco-Marín, D. Fairén-Jiménez, C. Moreno-Castilla. Granular and monolithic activated carbons from KOH-activation of olive stones. *Microporous and Mesoporous materials* 92 (2006) 64–70.
- [14] G. Tchobanoglous, F. L. Burton, H. D. Stensel. *Metcalf & eddy. Wastewater Engineering : Treatment, Disposal, Reuse*, 2003.
- [15] I. D. Mall, V. Ch. Srivastava, N.K. Agarwal, and I. M. Mishra. Adsorptive removal of malachite green dye from aqueous solution by bagasse fly ash and activated carbon-kinetic study and equilibrium isotherm analyses. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 264(2005) 17–28.
- [16] Y. Al-Degs, M. Khraisheh, SJ Allen, M. Ahmad, Adsorption of remazol reactive black b on different types of activated carbon: Adsorption on H and I carbon, *Advances in Environmental Research*, 3(1999), 132–138.
- [17] Yahiya Salim Al-Degs, Adsorption of anionic reactive dyes on activated carbon from aqueous solution, PhD thesis, Queen's University of Belfast, 2000.
- [18] A. Ramesh, DJ. Lee, JWC Wong, Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents, *Colloid and interface science* 291(2005) 588–592.
- [19] S. Brunauer, L.S. Deming, W.E. Deming, E.J. Teller, On a theory of the van der Waals adsorption of gases, *Journal of the American Chemical Society* 62 (1940)1723-1732.
- [20] Hanen Guedidi, Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, thèse de l'Université de Grenoble Alpes en Chimie organique, 2015.
- [21] C. H. Giles, T.H. Mac Ewan, S.N. Nakhwa, D.J. Smith. Studies in adsorption. Part XI. A system of classification of solution adsorption isotherms, and its use in diagnosis of adsorption mechanisms and measurements of specific areas of solids, *J.Chem.Soc*, (1960) 3973 -3993.
- [22] C. Yao, Extended and improved Langmuir equation for correlating adsorption equilibrium data, *Sep Purif Technol*, 19 (2000) 237-242.
- [23] E.J Bottani, J. MD Tascón, Adsorption by carbons: novel carbon adsorbents, 2011.
- [24] S. Yorgun, D. Yıldız. Preparation and characterization of activated carbons from paulownia wood by chemical activation with H₃PO₄, *The Taiwan Institute of Chemical Engineers*, 53 (2015) 122–131.

- [25] A. Shaaban, Sian-Meng Se, I. M. Ibrahim, Qu. Ahsan. Preparation of rubber wood sawdust-based activated carbon and its use as a filler of polyurethane matrix composites for microwave absorption. *New Carbon Materials*, 30 (2015), 167–175.
- [26] Ming-bo Wu, Ru-chun Li, Xiao-jun He, He-bao Zhang, Wu-bin Sui, and Mingus Tan. Microwave-assisted preparation of peanut shell-based activated carbons and their use in electrochemical capacitors. *New Carbon Materials*, 30 (2015) 86–91.
- [27] Man Wu, Qingjie Guo, and Guojia Fu. Preparation and characteristics of medicinal activated carbon powders by CO₂ activation of peanut shells. *Powder technology*, 247 (2013)188-196
- [28] Duran-Valle, J.C. Gomez-Corzo, M.; Pastor-Villegas, J. V,Gomez-Serrano, Study of cherry stones as raw material in preparation of carbonaceous adsorbents. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 73(2005)59–67.
- [29] L. S. Chan, W. H. Cheung, S. J. Allen, G.M Kaya. Error Analysis of Adsorption Isotherm Models for Acid Dyes onto Bamboo Derived Activated Carbon. *Chinese Journal of Chemical Engineering*, 20 (2012)535-542
- [30] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressid, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, 190 (2012)203–212.
- [31] F. Mechat, C. Bouchelta, M.S. Medjram, R. Benrabaa, N. Ammouchi. Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. 3(2015) 1928–1938.
- [32] R. Hazzaa, M. Hussein. Adsorption of cationic dye from aqueous solution onto activated carbon prepared from olive stones. *Environmental Technology & Innovation*, 4(2015) 36–51.
- [33] Qi. Shi, Ji. Zhang, Ch. Zhang, C. Li, B. Zhang, W. Hu, Ji. Xu, R. Zhao. Preparation of activated carbon from cattail and its application for dyes removal. *Environmental Sciences*, 22(2010), 91–97.
- [34] A. Jain, R. Balasubramanian, MP. Srinivasan. Production of high surface area mesoporous activated carbons from waste biomass using hydrogen peroxide-mediated hydrothermal treatment for adsorption applications. *Chemical Engineering Journal*, 273(2015)622–629.
- [35] E. Köseoglu, C. Akmil-Basar. Preparation, structural evaluation and adsorptive properties of activated carbon from agricultural waste biomass. *Advanced Powder Technology*, 26(2015), 811–818.

-
- [36] D. Angin. Utilization of activated carbon produced from fruit juice industry solid waste for the adsorption of yellow 18 from aqueous solutions. *Bioresource technology*, 168 (2014) 259–266.
- [37] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 82(2008)70–77.
- [38] Mu. J. Ahmed, S. K. Theydan. Physical and chemical characteristics of activated carbon prepared by pyrolysis of chemically treated date stones and its ability to adsorb organics. *Powder technology* 229(2012) 237–245.
- [39] H. Hadoun, Z. Sadaoui, N. Souami, D. Sahel, I. Toumert. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. *Applied Surface Science*. 280 (2013)1– 7.
- [40] Muriel Gros-Balthazard, Claire Newton, Sarah Ivorra, Margareta Tengberg, Jean-Christophe Pintaud, and Jean-Frédéric Terral. Origines et domestication du palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.). État de l'art et perspectives d'étude. *Revue d'ethnoécologie*, 4, 2013.
- [41] A-C Benchelah, M. Maka. Les dattes : intérêt en nutrition. *Phytothérapie*, 6(2008) 117–121.
- [42] Said Acourene, Abdelkader Allam, Brahim Taleb, and Mohammed Tama. Inventaire des différents cultivars de palmier dattier (*Phoenix dactylifera* L.) des régions d'oued-righ et d'oued-souf (Algérie). *Science et changements planétaires/ Sécheresse*, 18(2007) 135–142.
- [43] Nadia Bouguedoura, Malika Bennaceur, Souad Babahani, and Salah Eddine Benziouche. Date palm status and perspective in Algeria. In *Date Palm Genetic Resources and Utilization*, (2015)125–168
- [44] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. 94 (2012) 215-222.
- [45] Elena Fernandez Ibañez, étude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous, thèse doctorat d'université de Neuchâtel- France, 2002.
- [46] Stéphane Madrau, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression, Thèse de Doctorat de l'institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.

- [47] Nicolas KANIA, Utilisations de charbons actifs dans des procédés d'adsorption de Composés Organiques Volatils et des procédés de catalyse dans l'eau ; Thèse de Doctorat d'université d'Artois, **2010**.
- [48] F. Rodriguez-Reinoso, The role of carbon materials in heterogeneous catalysis, *Carbon* 36(1998) 159-175.
- [49] Sekirifa Mohamed Lamine, Étude des propriétés adsorbantes des charbons activés issus des noyaux de dattes. Application au traitement d'effluent aqueux, thèse de doctorat de l'université Badji Mokhtar Annaba, **2013**.
- [50] A. D. McNaught et A. Wilkinson, *Compendium of Chemical Terminology* (« Gold Book »), 2e éd. (1997). Version corrigée en 2006.
- [51] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R.U. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon* 40 (12), 2085-2100, **2002**.
- [52] J. Ryczkowski, S. Pasieczna, J.L. Figueiredo, M.F.R. Pereira, T. Borowiecki, *J. Phys. IV*, 117, 57, **2004**.
- [53] Z-S. Liu, J-Y. Chen, Y-H. Peng, Activated carbon fibers impregnated with Pd and Pt catalysts for toluene removal, *Journal of Hazardous Materials* 257 (2013) 49–55.
- [54] H. Tamai, U. Nobuaki, H. Yasuda, Preparation of Pd supported mesoporous activated carbons and their catalytic activity, *Materials Chemistry and Physics*, 114 (2009) 10–13.
- [55] H. Li, D. Yu, Y. Hu, P. Sun, J. Xia, H. Huang, Effect of preparation method on the structure and catalytic property of activated carbon supported nickel oxide catalysts, *Carbon* ,48 (2010) 4547 – 4555.
- [56] A. Er. Aksoylu, M.M.A. Freitas, J.L. Figueiredo, Bimetallic Pt–Sn catalysts supported on activated carbon I. The effects of support modification and impregnation strategy, *Applied Catalysis A: General* 192(2000)29–42.
- [57] Adrien Deneuve, Synthèse et caractérisations de supports de catalyseurs nano-macro à base de carbone et carbure de silicium, Thèse de Doctorat, Université de Strasbourg, **2010**.
- [58] A. Joss, H. Siegrist, T.A. Ternes, Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants . *Water Science and Technology*, 57 (2008) 251-255.
- [59] Guefai Fatima Zohra .Dépollution des effluents aqueux industriels par un métal de transition supporté sur charbon actif, Thèse de doctorat des Sciences et de la Technologie Mohamed Boudiaf –Oran, **2010**.
- [60] R.C. Bansal ,M. Goyal. *Activated Carbon Adsorption*, Taylor & Francis Group, (2005).

-
- [61] Sophie Puricelli. Elaboration, caractérisation et études des propriétés catalytiques de matériaux carbonés poreux et fonctionnalisés par du molybdène, thèse de doctorat Université Henri Poincaré, Nancy 1, **2001**.
- [62] A. Martínez, C. López, F. Márquez, I. Díaz, Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts. *J. Catal.* 220 (**2003**) 486-492
- [63] Zioueche Amine .Préparation de matériaux nanostructures «Application en catalyse d'oxydation» ; thèse doctorat d'Université Tlemcen ,**2011** .
- [64] S. Lagergren, Zur theorie der sogenannten adsorption gel oster stoffe, *Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens Handlingar*, (**24**)**1-39**, (**1898**).
- [65] Y-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes. *Process Biochem* 34(**1999**) **451-465**.
- [66] S.H. Chein, W.R. Clayton, Application of Elovich equation to the kinetics of phosphate release and sorption in soils. *Journal - Soil Science Society of America* **44** (**1980**) **265– 268** .
- [67] W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J Sanit EngDiv, Amer Soc Civ Eng* (89)31-63, 1963.
- [68] Jian Zhang et al. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from Polygonum oriental Linn, *Desalination*,**266(2011)175–181**.
- [69] P. Mondal, C.B. Majumder, B. Mohanty, Laboratory-based approaches for arsenic remediation from contaminated water: Recent developments, *J. Hazard. Mater.* 137 (**2006**) 464–479.
- [70] A. Adamski, P. Zapala, P. Jakubus, Z. Sojka, Surface modification of ZrO₂ nanopowder with ox vanadium species using slurry deposition and impregnation methods, *J. Alloys Compd.* 442 (**2007**) 302–305.
- [71] Z. Stepniewska, K. Bucior, R.P. Bennicelli, The effects of MnO₂ on sorption and oxidation of Cr(III) by soils, *Geoderma* 122 (**2004**) 291–296.

Chapitre II :
La pollution des eaux par les
pesticides

II.1. Introduction

En agriculture, les pesticides sont utilisés pour augmenter la rentabilité et amélioré la qualité des produits; Cependant, les sols et les sources d'eau peuvent être contaminés par ces pesticides [1]. Ce chapitre décrit la contamination des eaux par les polluants organiques comme les pesticides et plus particulièrement un herbicide l'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique.

II.2. Les polluants émergents dans l'eau

Les termes « substances émergentes » ou « polluants émergents » sont utilisés pour décrire un ensemble de contaminants d'origine chimique ou biologique, pas nécessairement d'usage nouveau, mais nouvellement recherchés, dont les impacts environnementaux sont mal identifiés, et pour lesquels aucune réglementation spécifique n'est mise en place. La pollution de l'eau peut être aussi définie comme une altération de ses qualités naturelles qui rend sa consommation dangereuse et/ou perturbe la vie aquatique. Elle peut concerner les eaux superficielles (rivières, plans d'eau) et les eaux souterraines. L'eau contaminée est devenue une réelle problématique mondiale et menace à la fois la qualité de vie et la santé publique. De nombreuses études ont mis en évidence la présence de substances émergentes dans l'environnement [2-4]. Elles peuvent être d'origine industrielle, domestique, naturelle, ou agricole [5]. Les composés phénoliques sont des polluants de l'eau qui incluent une grande variété de produits chimiques organiques, Cela est dû au phénol et ses dérivés, utilisés comme intermédiaires dans la synthèse de colorants, pesticides, explosifs, insecticides et autres [14].

II.2.1. Les différents polluants émergents

Les polluants émergents sont des contaminants persistants et toxiques dont la présence dans l'environnement, même à faible concentration peut avoir des effets difficiles à percevoir sur la santé humaine et les écosystèmes. Leurs voies d'introduction dans l'environnement varient grandement en fonction de l'utilisation de ces composés [5] ; ces composés résultent à partir des résidus des médicaments, des rejets de l'industrie pharmaceutique, et d'autres industries de produits chimiques, etc., ainsi que dans les activités agricoles, les pesticides ou les produits phytosanitaires et leurs trois familles de produits phytopharmaceutiques : herbicides, fongicides, insecticide [6] ; Nématoides (nématodes) et rodenticides. L'utilisation abusive et parfois sauvage de ces substances phytopharmaceutiques pose un problème majeur et complexe. En effet, en plus de leur persistance dans les sols, ils génèrent des produits de dégradation qui peuvent être parfois encore plus toxique que les produits d'origine.

Le tableau suivant (**Tableau II.1**) donne un aperçu sur l'évolution des trois plus grandes familles de produits phytopharmaceutique depuis les années 1900 jusqu'à nos jours :

Tableau II.1 : Historique de l'évolution des trois plus grandes familles de produits phytopharmaceutique depuis les années 1900 à nos jours [6].

Evolution des produits			
	HERBICIDES	FONGICIDES	INSECTICIDES
Avant 1900	Sulfate de cuivre Sulfate de fer	Soufre Sels de cuivre	Nicotine
1900 - 1920	Acide sulfurique		Sels d'arsenic
1920 - 1940	Colorants nitrés		
1940 - 1950	Phytohormones		Organo-chlorés Organo-phosphorés
1950 - 1960	Triazines, Urées substituées Carbamates	Dithiocarbamates Phtalimides	Carbamates
1960-1970	Dipyridyles, Toluidines...	Benzimidazoles	
1970 - 1980	Amino-phosphonates Propionates...	Triazoles Dicarboximides Amides, Phosphites Morholines	Pyréthrinoïdes Benzoyl-urées (régulateurs de croissance)
1980 - 1990	Sulfonyl urées...		
1990 - 2000		Phénylpyrroles Strobilurines	

La **Figure II.1** donne une estimation de la consommation mondiale de produits phytopharmaceutiques pour l'année 2011, par région du monde, et par catégorie de produits.

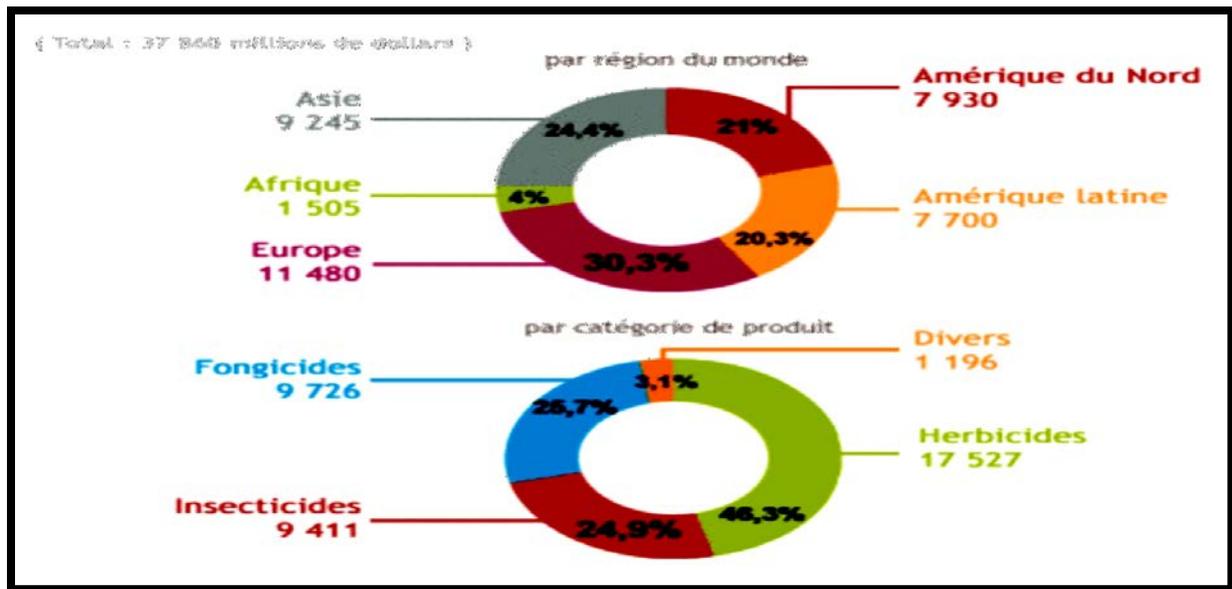


Figure II.1 : Estimation de la consommation mondiale de pesticides ou de produits phytopharmaceutiques pour l'année 2011, par région du monde, et par catégorie de produits [6].

II.2.2. Dispersion des pesticides dans l'environnement

Les matières actives phytosanitaires ou les produits phytopharmaceutiques sont appliquées le plus souvent sous la forme de liquides pulvérisés sur les plantes et/ou sur le sol. Dans certains cas, elles sont incorporées au sol ou y sont injectées ou sont déposées sous forme de granulés, ou encore les graines en sont enrobées.

Ils peuvent influencer sur les effets environnementaux en modifiant le mode de dispersion du produit ou sa persistance ; Dès qu'ils ont atteint le sol ou la plante, les pesticides commencent à disparaître : ils sont dégradés ou sont dispersés. Les matières actives peuvent se volatiliser, ruisseler ou être lessivées et atteindre les eaux de surface ou souterraines, être absorbées par des plantes ou des organismes du sol ou rester dans le sol [15]. Le cycle de dispersion des pesticides dans l'environnement est illustré par la **Figure II.2**.

Le comportement des pesticides dans les sols est déterminé par les processus suivants [15] :

- dégradation par les micro-organismes ;
- dégradation chimique (par exemple par hydrolyse) ;
- rétention par des composants organiques et minéraux ;

- absorption par les racines des plantes (les récoltes) ;
- volatilisation ;
- effet de dilution par les mouvements de l'eau (filtré par irrigation)

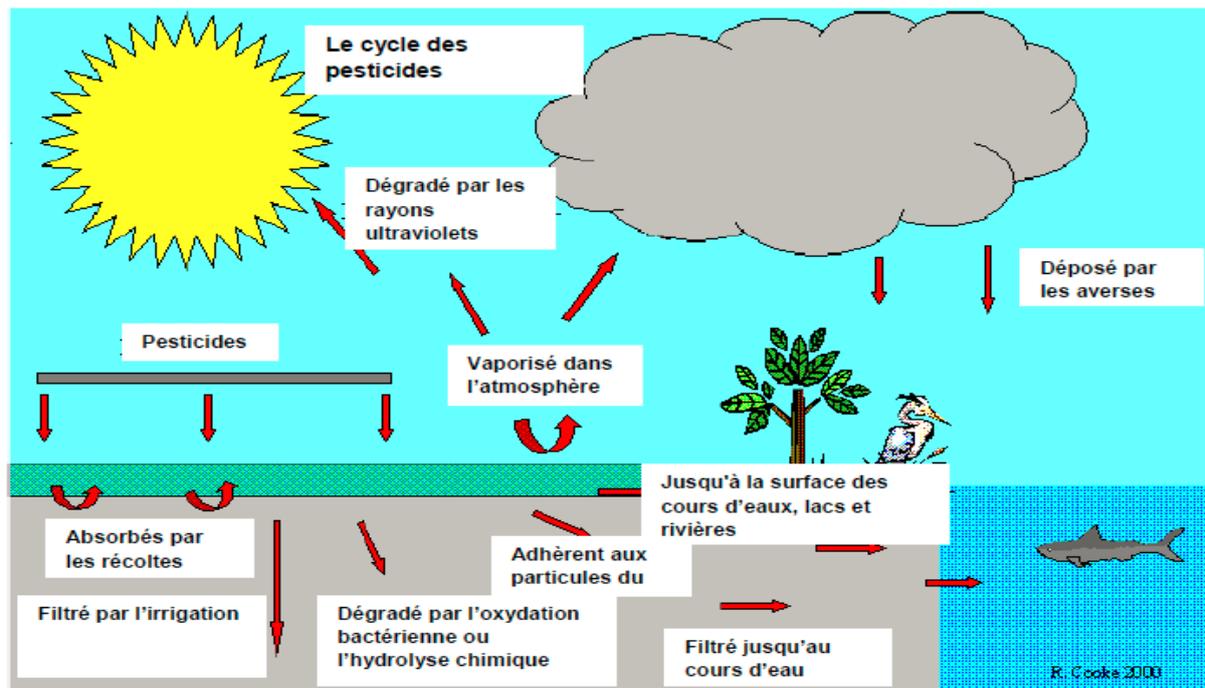


Figure II.2 : Cycle de la pollution par les pesticides [13].

II.3. Les herbicides

Ce sont les produits phytosanitaires les plus répandus, ils représentent 44% du marché mondial [13].

II.3.1. Définition

Les herbicides sont des substances chargées de ralentir la croissance ou de détruire les plantes cibles, nommées adventices ou mauvaises herbes. Les plantes adventices sont considérées comme ennemis des cultures car elles entrent en compétition avec la culture elle-même pour la ressource organique et minérale du sol, l'eau, l'espace et la lumière. Cette définition inclue également les repousses de cultures (repousses de colza, pommes de terre, tournesols, blé, etc.) à l'endroit où elles sont indésirables, c'est à dire dans les cultures qui suivent. Les herbicides peuvent agir dans le sol au niveau des racines ou directement sur les feuilles [6].

II.3.2. L'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique (2,4-D)

L'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique, plus souvent appelé 2,4-D, fait partie de la famille des pesticides phénoxy. Ce pesticide est couramment utilisé partout dans le monde pour lutter contre les mauvaises herbes à feuilles larges et les parasites dans les fermes. Les principaux avantages du 2,4-D sont sa faible sélectivité et son faible coût [7]. Ce type de pesticide à base d'acide phénoxyacétique chloré a été utilisé comme herbicide courant. Ces éléments sont similaires aux hormones de la plante naturelle et sont devenus une source importante de polluants environnementaux [8]. Le 2,4-dichlorophénoxyacétique est l'herbicide le plus acide utilisé avec une toxicité élevée, il est classé par le centre international de recherche sur le cancer comme un cancérigène potentiel, et comme un des polluants environnementaux persistants et mutagènes, et il est l'un des principaux produits chimiques perturbateurs endocriniens connus [9]. En 1944, L'herbicide 2,4-D, copié sur une hormone de croissance des plantes, est synthétisé. Cet herbicide était utilisé comme constituant de l'agent orange, un mélange d'herbicides utilisé durant la guerre du Vietnam et responsable de nombreuses maladies (cancers, malformations à la naissance, etc.) [6]. Le 2,4-D peut avoir d'autres effets négatifs possibles sur la santé humaine et animale et les écosystèmes d'eaux douces [10], [12]. La recommandation de l'Organisation Mondiale de la Santé (OMS) pour la concentration maximale admissible du 2,4-D est de 70 µg / L dans l'eau potable [9]. Le 2,4-D est parmi les polluants anioniques utilisés pour les tests d'adsorption [11]. Leurs propriétés physico-chimiques sont décrites dans l'Annexe 1.

Conclusion

Les pesticides et plus particulièrement les herbicides sont des substances ou des mélanges de substances destinés à détruire tout organisme nuisible pour les plantes. L'utilisation d'un pesticide comporte certains risques associés. Les pesticides, comme les autres composés polaires sont souvent trouvés dans les canaux d'eau, causant la pollution de l'eau et réduisant ainsi son utilité. Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour l'élimination des polluants organiques et des pesticides qui contaminent l'eau [12]. Ces méthodes comprennent: l'oxydation, l'osmose inverse, l'échange d'ions, l'électrodialyse, l'électrolyse et l'adsorption sur charbon actif ou récemment l'adsorption sur des charbons actifs fonctionnalisés d'où l'intérêt de ce travail de recherche.

Références bibliographiques

- [1] J. G. Yu, X. H. Zhao, H. Yang, X. H. Chen, Q. Yu, L. Y. Yang, J. H. Jiang, X. Q. Chen, Aqueous adsorption and removal of organic contaminants by carbon nanotubes *Science of the Total Environment*, 483(2014) 241–251.
- [2] C. G. Daughton, T. A. Ternes. Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change. *Environmental Health Perspectives*, 6 (1999) 907–938.
- [3] T. Heberer, Occurrence fate and removal of pharmaceutical residues in the aquatic environment: a review of recent research data. *Toxicology Letters*, 131 (2002) 5–17.
- [4] M. Petrovic, S. Gonzalez, D. Barcelo, Analysis and removal of emerging contaminants in wastewater and drinking water. *Trends in Analytical Chemistry*, 22 (2003) 685–696.
- [5] Hanen Guedidi. Préparation et modification de carbones activés pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques. *Chimie organique. Thèse de doctorat Université Grenoble Alpes, France*, 2015.
- [6] Dorothée Batsch. L'impact des pesticides sur la santé humaine, thèse doctorat, Université Henri Poincaré - Nancy 1, France, 2011.
- [7] M. Khoshnood, S. Azizian. Adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid pesticide by graphitic carbon nanostructures prepared from biomasses. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 18 (2012) 1796-1800.
- [8] V. I. Lushchaka. Tissue-specific induction of oxidative stress in gold fish by 2,4-dichlorophenoxyacetic acid: Mild in brain and moderate in liver and kidney. *Environmental toxicology and pharmacology* 37 (2014) 861–869.
- [9] S. H. Jung. Adsorptive removal of 2, 4-dichlorophenoxyacetic acid (2, 4-D) from water with a metal-organic framework *Chemical Engineering Journal*, 234 (2013) 99 –105.
- [10] Ali, I.; Asim, M.; Tabrez A. Kh. Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater. *Journal of Environmental Management*. 113 (2012) 170- 183.

[11] Yamina KORICHE, Synthèse et caractérisation des bionanocomposites amidon cationique/montmorillonite : application à l'élimination de certains polluants anioniques ; thèse doctorat d'Université de BLIDA 1, Algérie, **2014**.

[12] Qi Yang, Hai Chen, Z. Zhang, M. Feng, Wei Liu, Wenjing Wang, Degradation of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid in water by per sulfate activated with FeS (mackinawite), Chemical Engineering Journal 313 (**2017**) 498–507.

[13] Anju Agrawal, Water Pollution with Special Reference to Pesticide Contamination in India. J. Water Resource and Protection, 2 (**2010**) 432-448.

[14] S. M. Anisuzzaman. Modification of commercial activated carbon for the removal of 2,4-dichlorophenol from simulated wastewater. Journal of King Saud University –Science, 27 (**2015**) 318-330.

[15] Hayo M. G. van der Werf, évaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, Courrier de l'environnement de l'INRA n°31, **1997**.

Chapitre III :
Synthèse des travaux
scientifiques sur les charbons
actifs fonctionnalisés

III.1. Introduction

Après avoir montré l'intérêt du charbon actif (CA) dans le domaine de la dépollution de l'eau ; Le charbon actif a été aussi souvent utilisé comme un support pour les métaux actifs [1] [2]. Récemment, plusieurs études ont démontré que le CA seul peut se comporter avec succès comme un support pour les oxydes métalliques (métaux de transition) tel que : CuO ; CoO , NiO , MnO ; et FeO, l'utilisant pour différentes applications, et pour l'élimination de plusieurs composés comme : le phénol et ses dérivés, le 2,4-Dichlorophénol (2,4-DCP), un des chlorophénol représentatifs, utilisé comme précurseur de la synthèse d'herbicides (2,4-dichlorophénoxyacétique, etc.), de conservateurs (penta-chlorophénol, etc.)[3], et d'autres composés organiques réfractaires [4] [5] ; parmi ces études on peut citer les travaux qui vont suivre.

III.2. Résumé de quelques travaux scientifiques

- ✚ *Lin tang et al* [6], ont préparé avec succès un charbon mésoporeux fonctionnalisé par l'oxyde de fer, ils l'ont ensuite utilisé pour éliminer l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (2,4-D) des eaux usées. L'adsorbant résultant (Fe / MC) possédait un degré élevé d'ordre et une grande surface spécifique. L'augmentation de la concentration initiale de l'eau en 2,4-D et du temps de contact a fait augmenter la capacité d'adsorption jusqu'à 97% les 5 premières minutes. L'étude de la cinétique de la réaction et des isothermes d'adsorption a montré que la cinétique est de pseudo-deuxième ordre, et que le modèle isotherme de Langmuir s'adapte le mieux aux données d'adsorption. Ces résultats indiquent que (Fe / MC) a un bon et rapide Potentiel d'adsorption vis-à-vis du 2,4-D.
- ✚ *Jian Zhang et al* [7], se sont basés dans leur étude sur un charbon actif modifié au Mn (PLAC-Mn), il a été préparé par l'imprégnation du charbon actif issu d'une plante *Polygonum orientale* Linn (PLAC), avec une solution de MnNO₃. Le charbon actif (PLAC) et le charbon actif modifié (PLAC-Mn) ont été utilisés pour éliminer le 2,4-dichlorophénol (2,4-DCP) en solution aqueuse; Les études ont montré que l'imprégnation du matériau avec MnNO₃ modifie la structure du (PLAC) par la formation d'oxyde de Mn à la surface du (PLAC-Mn). La capacité d'adsorption du (PLAC-Mn) était plus élevée que celle du (PLAC). La cinétique d'adsorption a suivi l'équation du pseudo-deuxième ordre pour les deux adsorbants.

Les données d'équilibre obtenues pour le (PLAC) s'adaptent mieux au modèle de Langmuir, tandis que les données obtenues avec l'échantillon (PLAC-Mn) étaient mieux représentées par le modèle de Freundlich. La capacité d'adsorption des deux adsorbants vis-à-vis du 2,4-DCP diminue avec l'augmentation du pH. Les études de l'effet de la force ionique et du processus de désorption ont confirmé que le mécanisme de sorption était chimique.

- ✚ **Moreno-Pirajan, J. C. et Giraldo L. [8]**, ont préparé à partir de coquilles de noix de coco un charbon actif, imprégné par le fer et le cuivre Fe/CA et Cu/CA pour éliminer le phénol de l'eau ; ils ont montré que le premier charbon fonctionnalisé était le plus efficace et le plus stable lors de changements de température et de pH.

- ✚ **Baricot et coll [9]**, ont aussi déposé du fer sur le CA Merck 2514 après ses prétraitements (par HNO₃ ou H₂SO₄) respectivement. Les résultats montrent que ces dépôts n'ont pas modifiés significativement la capacité d'adsorption des deux charbons actifs vis-à-vis du phénol.

- ✚ **Suranjana Chaliha, et Krishna G. Bhattacharyya [10]** ont étudié la dégradation du 2,4-dichlorophénol en solution aqueuse, en utilisant un charbon actif commercial imprégné par Fe(III)-, Co(II)- et Ni(II)-. Ils ont montré que la dégradation du 2,4-DCP se produit très rapidement suivant une cinétique de réaction de premier ordre.

- ✚ **Silva et coll [11]**, ont comparé l'efficacité de catalyseurs d'oxydes de cuivre supportés sur des charbons actifs obtenus à partir de matières premières de différentes origines (source minérale, noyaux d'abricots ou noyaux d'olives). Les matériaux préparés ont été utilisés pour l'oxydation de solutions de bleu de méthylène. Les résultats ont montré que le catalyseur obtenu à partir de noyaux d'olives donne la meilleure capacité même si sa surface spécifique est la plus faible des trois, montrant ici que même si la porosité et la surface spécifique du charbon actif jouent un rôle important dans la dépollution, la chimie de surface intervient également dans le processus.

- ✚ **Guojie Zhang et al [12]**, ont préparé une série de charbons actifs (CA), imprégnés par le Co, à différentes teneurs, entre (15 et 30%). Les charbons actifs ont été exposés à une onde acoustique d'ultrason, à une fréquence de 40 kHz pendant 10 min, puis calcinés à différentes températures ($T_c = 300, 400$ et 500 °C). A partir des méthodes de caractérisations de la surface utilisée, ils ont montré que cette onde de choc d'ultrason peut améliorer et favoriser la dispersion du métal actif (Cobalt) sur le support (charbon actif).
- ✚ **Tanya Tsoncheva et al [13]**, ont préparé des charbons actifs à partir de résidus agricoles, modifiés par le fer, pour la décomposition du méthanol. Les résidus d'agriculture utilisés sont les pépins de raisin, de pêche, d'abricot et d'olive. Les résultats ont montré que les précurseurs de charbons modifiés présentent des caractéristiques de texture assez bonnes, et des fonctionnalités de surface relativement faibles (principalement groupes carbonyles et hydroxyles).
- ✚ **Tanya Tsoncheva et al [14]**, ont utilisé un déchet de la biomasse végétale, les déchets de pêche, pour la préparation d'un charbon actif. Le charbon actif préparé a été utilisé comme support pour le fer et le cobalt. Les dépôts des métaux sur le support a été réalisé par imprégnation humide ; ils ont ensuite comparé les premiers matériaux préparés avec un autre support à base de silice mésoporeuse (SBA-15) sur lequel le fer et le cobalt ont été déposés.
- ✚ **J. Sarada Prasad et al [15]**, ont tout d'abord préparé un charbon actif d'origine végétale, à base de coquilles de noix de coco, puis ils l'ont utilisé comme support pour un métal, le nickel. Le charbon actif a été imprégné par différentes teneurs de Nickel (Ni10, Ni20, Ni30, et Ni40%). Les charbons actifs modifiés ont été utilisés pour la décomposition catalytique du méthane. Les résultats ont indiqué que le matériau CA-Ni (avec une teneur en Ni de 30 % en poids du charbon actif) possède l'activité catalytique la plus élevée parmi toutes les autres teneurs testés pour la décomposition du méthane.

- ✚ **Asma Abdedayem et al [16]**, ont développé un nouveau support de Cobalt à base d'un charbon actif de noyaux d'olives (CAO), on utilisant la méthode d'imprégnation par voie humide (Co/CAO), pour éliminer le Nitrobenzène des solutions aqueuses. Les résultats de caractérisations des matériaux ont montré qu'une distribution ou une dispersion homogène des nanoparticules de cobalt à la surface de CAO a été obtenue en utilisant la méthode d'imprégnation. Les résultats d'élimination du Nitrobenzène sur (Co/CAO) ont été mieux modélisés par un modèle du premier ordre ($R^2 > 0,99$).
- ✚ **Tanya Tsoncheva et al [17]**; ont préparé des charbons actifs provenant de noyaux de pêche, puis ils les ont modifié par le fer et le zinc sous forme d'oxydes métalliques notés : Fe/CAP, Zn/CAP, et FeZn/CAP. Les matériaux préparés ont été utilisés pour la décomposition du méthanol. D'après les caractérisations effectués sur les matériaux obtenus, il s'est avéré que la microporosité est plus élevée dans la structure et qu'il y a déposition de particules plus finement dispersées à la surface avec une localisation des nanoparticules d'oxyde de zinc et de fer dans les micropores. Ces caractéristiques ont favorisé une bonne activité catalytique pour la décomposition du méthanol.
- ✚ **Asma Abdedayem et al [18]** ont préparé un catalyseur à base de cuivre supporté sur un charbon actif on utilisant le processus d'imprégnation par voie humide. L'effet des différentes conditions de préparation sur la structure du catalyseur a été examiné. Ils ont étudié deux variables principales : le taux d'imprégnation et les conditions de calcination (température et temps). Différentes méthodes d'analyse ont été employées pour la caractérisation du matériau (Cu/CA), à savoir l'isotherme BET, la méthode de Boehm et l'analyse du pH_{pzc} . Un optimum de la surface a été obtenu pour 12 % de cuivre supporté sur le charbon calciné à 550 °C pendant 2 h. L'effet du catalyseur sur la capacité d'adsorption du charbon actif a été examiné. Les résultats montrent que le greffage du cuivre à la surface du charbon actif a amélioré sa capacité d'adsorption vis-à-vis du nitrobenzène. En effet, la présence du cuivre améliore considérablement la dégradation du nitrobenzène.

Références bibliographiques

- [1] J. E. Atwater, J. R. Akse, J. A. Mckinnis, J. O. Thompson. Low temperature aqueous phase catalytic oxidation of phenol *Chemosphere*, 34(1997) 203-212.
- [2] L. Oliviero, Jr. Barbier, J. Duprez, D. Guerrero-Ruiz, A. Bachiller-Baeza, B. Rodriguez-Ramos. Catalytic wet air oxidation of phenol and acrylic acid over Ru/C and Ru–CeO₂/C catalysts .*Appl. Catal. B: Environ* 25(2000)267-275.
- [3] K. Bentaleb, Z. Boubberka, K. Chinoune, A. Nadim, U. Maschke. Enhanced adsorption of 2,4-dichlorophenol from aqueous solution using modified low cost Algerian geomaterial. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **80(2017)578-588**
- [4] V. Tukac, J. Hanika. Catalytic Effect of Active Carbon Black Chezacarb in Wet Oxidation of Phenol. *Collection of Czechoslovak Chemical Communications*, 61(1996) 1010-1017.
- [5] A. Fortuny, J. Font, A. Fabregat. Wet air oxidation of phenol using active carbon as catalyst. *Applied Catalysis B: Environmental*, 19 (1998)165-173.
- [6] Lin Tang, Sheng Zhang, Guang-Ming Zeng, Yi Zhang, Gui-De Yang. Rapid adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid by iron oxide nanoparticles-doped carboxylic ordered mesoporous carbon .*Journal of Colloid and Interface Science*, 445 (2015) 1–8.
- [7] Jian Zhang, L. Wang, R. Zhao, C Zhang, C. Li, Y. Li. Adsorption of 2,4-dichlorophenol on Mn-modified activated carbon prepared from *Polygonum oriental* Linn, *Desalination*, 266 (2011)175–181.
- [8] J.C. Moreno-Pirajan, L. Giraldo, Comparison of the oxidation of phenol with iron and copper supported on activated carbon from coconut shells, *Arab. J. Sci. Eng*, 38 (2013) 49-57.
- [9] M. Baricot, S.A. Dastghei, J. Font, A. Fortuny, F. Stüber, C. Bengo, A. Fabregat. Le Coq, L., Font. Influence of textural properties and iron content on the activated carbon performance for catalytic wet air oxidation of phenol. *J. European Congress of Chemical Engineering*, **2007**.

- [10] Suranjana Chaliha, Krishna G. Bhattacharyya. Fe(III)-, Co(II)- and Ni(II)-impregnated MCM41 for wet oxidative destruction of 2,4-dichlorophenol in water. *Catalysis Today* 141 (2009) 225–233.
- [11] H.S. Silva, N.D. Martínez, A.C. Deiana, J.E. González. Catalytic oxidation of methylene blue in aqueous solutions .2nd Mercosur Congress on Chemical Engineering, 4th Mercosur Congress on Process Systems Engineering, 2005.
- [12] Guojie Zhang, A. Su, Y. Du, J. Qu, Y. Xu. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Colloid and Interface Science* 433(2014)149–155.
- [13] Tanya Tsoncheva, N. Velinov, R. Ivanova, I. Stoycheva. Formation of catalytic active sites in iron modified activated carbons from agriculture residues. *Microporous and Mesoporous Materials* 217 (2015) 87-95.
- [14] Tanya Tsoncheva, I. Genova, D. Paneva, M. Dimitrov. Cobalt- and iron-based nanoparticles hosted in SBA-15 mesoporous silica and activated carbon from biomass: Effect of modification procedure. *Solid State Sciences*, 48 (2015) 286-293.
- [15] J. Sarada Prasad, V. Dhand, V. Himabindu. Production of hydrogen and carbon nanofibers through the decomposition of methane over activated carbon supported Ni catalysts .international journal *Hydrogen Energy*, 36 (2011)1170 -1171.
- [16] Asma Abdedayem, M. Guiza, FJR. Toledo. Nitrobenzene degradation in aqueous solution using ozone/cobalt supported activated carbon coupling process: A kinetic approach. *Separation and Purification Technology* 184 (2017) 308-318.
- [17] Tanya Tsoncheva, A. Mileva, D. Paneva, D. Kovacheva. Zinc ferrites hosted in activated carbon from waste precursors as catalysts in methanol decomposition. *Microporous and Mesoporous Materials* 229 (2016) 59-67.
- [18] Asma Abdedayem, Monia Guiza, Abdelmottaleb Ouederni. Un catalyseur au cuivre supporté par un charbon actif obtenu par imprégnation par voie humide : effet des conditions de préparation sur les caractéristiques du catalyseur d'ozonation. *Comptes Rendus Chimie*, 18 (2015) 100-109.

Deuxième partie :
Préparation et application
des matériaux

Chapitre IV

Synthèse et caractérisations du charbon actif issu des déchets du palmier dattier

IV.1. Introduction

Dans ce chapitre ; notre travail sera axé sur la préparation et la caractérisation physico-chimique d'un charbon actif à base de déchets du palmier dattier (DP) (noyaux et tiges). Ces déchets sont rejetés par les usines agroalimentaires, qui existent en grande quantité en Algérie. La préparation des charbons actifs est une opération qui nécessite le passage par deux étapes : une pyrolyse suivie d'une activation physique ; dans la première étape sont préparés des pyrolysats, en faisant varier la température de 400 à 700 °C [1,2], alors que dans la deuxième étape, les pyrolysats sont physiquement activés dans une atmosphère inerte (N₂/H₂O), à des températures supérieures ou égales à la température de pyrolyse, à savoir 700, 800 et 900 °C [1], afin de déterminer la température d'activation optimale. Des essais d'adsorption d'un composé organique modèle, l'acide 2,4-Dichlorophénoxy acétique (2,4-D) ont été effectués. Le matériau de départ ainsi que les charbons actifs préparés ont été caractérisés par plusieurs méthodes (ATG, MEB, FTIR).

IV.2. Préparation du charbon actif à partir des déchets du palmier dattier

IV.2.1. Etape 1 : Traitements préliminaires

Les déchets végétaux sont lavés avec de l'eau distillée, puis séchés dans l'étuve à une température de 110 °C pendant 12 heures, ils sont ensuite concassés, broyés et tamisés. Les tailles des grains obtenues sont entre 0,5 et 4 mm.

Les grains obtenus sont imprégnés dans une solution d'acide sulfurique H₂SO₄ à (40-60) %, mélangée avec de l'eau distillée en proportions (1+1). Après imprégnation, les matériaux sont lavés à l'eau distillée jusqu'à pH neutre, puis séchés à la température ambiante, et enfin séchés à l'étuve pendant 24 heures.

IV.2.2. Etape 2 : Préparation du solide adsorbant

IV.2.2.1. Pyrolyse du solide

Les matériaux obtenus sont pyrolysés dans une atmosphère inerte en présence d'azote, dans un four tubulaire, horizontal (longueur de 450 mm et un diamètre interne de 65 mm), le réacteur est un tube en quartz (longueur 750 mm et de 35 mm de diamètre intérieur), placé dans le four. Deux thermocouples sont utilisés pour la mesure de la température et pour le contrôle du four. Au fur et à mesure du chauffage, on récupère dans un bécher les fractions liquides obtenues.

Lors de cette étape, on place environ 10 g de déchets du palmier dattier naturel (DPN) au milieu du réacteur, dans les conditions opératoires suivantes :

- Vitesse de chauffage 10 °C/min ;
- Débit d'azote de 100 cm³/min
- Temps de résidence à la température finale : 1heure [1,2].

Pour la recherche de la température optimale de pyrolyse, on doit effectuer des pyrolyses à différentes températures (entre 700, 800 , et 900 °C), puis mesurer la masse de chaque pyrolysats. La température qui donne une masse constante est la température de pyrolyse optimale.

IV.2.2.2. Activation physique du pyrolysats

1. *Activation physique* : c'est l'oxydation des pyrolysats à haute température par un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau. Les conditions de l'activation physique utilisée dans ce travail sont :

- Vitesse de chauffage 10 °C/min ;
- Débit d'azote, mélange H₂O/N₂: 100 cm³/min ;
- Température d'activation : toujours ≥ température de pyrolyse ;
- Temps d'activation, qui dépend du matériau de départ et du *Burn-off* (taux d'activation) désiré [1].

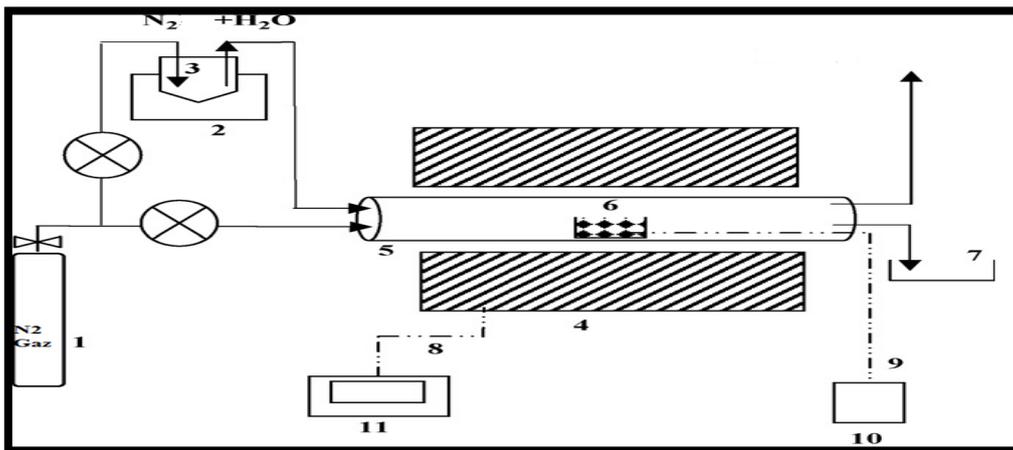


Figure VI.1 : Représentation schématique du montage utilisé pour la pyrolyse et l'activation physique sous un courant d'azote [1].

(1) Bouteille d'azote ; (2) chauffe-ballon ; (3) saturateur d'eau ; (4) Four tubulaire ; (5) Réacteur tubulaire ; (6) Nacelle contenant l'échantillon ; (7) Becher (collecteur de liquide) ; (8) Thermocouple du four ; (9) Thermocouple de l'échantillon ; (10) Enregistreur de température ; (11) Afficheur de température.

- Afin de déterminer la température optimale d'activation, nous avons fait des essais d'adsorption d'un composé organique, le (2,4-D).

IV.2.2.3. Optimisation de la température d'activation

Le précurseur (DPN) est activé à différentes températures 700, 800, et 900 °C, dans le but d'étudier l'influence de la température d'activation sur l'adsorption d'un composé organique, le (2,4-D), et de trouver la température d'activation optimal.

- **Mode opératoire**

- Pour cette étape on a fait des essais d'adsorption du composé organique 2,4-Dichlorophénoxy acétique de pH acide (2,4-D) sur trois charbons actifs, préparés à partir des déchets du palmier dattier (CADP), activés à différentes températures, et notés: CADP 700°C, CADP 800°C, CADP 900°C. La capacité d'adsorption à l'équilibre q_e est calculée selon l'équation (Eq IV.1) suivante:

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{(Eq IV.1)}$$

q_e : La quantité de polluant adsorbée par unité de masse d'adsorbant (en mg.g^{-1}) ;

C_0 : La concentration initiale (mg.L^{-1}) ;

C_e : La concentration résiduelle à l'équilibre (mg.L^{-1}) ;

V : Le volume de la solution (L) ;

m : La masse de l'adsorbant (g)

- Préparation de l'adsorbat : l'acide 2,4-Dichlorophénoxy acétique c'est un herbicide commercial de la famille des pesticides de formule chimique $\text{C}_8\text{H}_6\text{Cl}_2\text{O}_3$; il a été utilisé comme adsorbat dans cette étude. Ces propriétés physiques et la courbe d'étalonnage sont présentées dans L'annexe 1.

- L'adsorption de l'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique est réalisée dans une série de bécher en verre d'une capacité de 500 ml. Le pH de la solution mère est de 5,56. Pour les essais d'adsorption, dans chaque bécher, une masse de 0,5 g des adsorbants: CADP 700°C, CADP 800°C, et CADP 900°C est mélangés avec 250 ml de solution 2,4-D d'une concentration initial

de 10 mg/L. Le mélange est mis sous agitation pendant 16 h au bout duquel l'équilibre entre les différentes phases est établi. Des prélèvements au court du temps sont effectués et analysés par un spectrophotomètre UV-VIS (1800 SHIMADZU) à la longueur d'onde $\lambda_{\text{max}} = 284 \text{ nm}$.

• **Résultats obtenus**

Les résultats obtenus sont consignés dans la **Figure IV.1** et le **Tableau IV. 3** suivants :

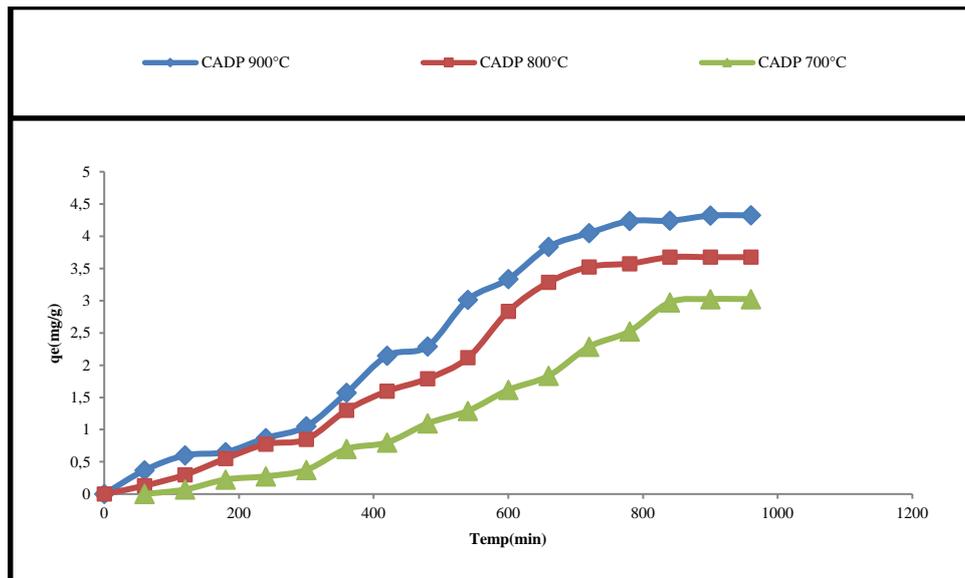


Figure IV.2 : Optimisation de la température d'activation par adsorption du 2,4-D sur CADP 700°C, CADP 800°C, et CADP 900°C. ($C_0=10 \text{ mg/L}$, $m=0,5 \text{ g}$, $V= 0,25\text{L}$, Température du milieu =19 °C).

Tableau IV.1 : Détermination de la température d'activation optimale par l'adsorption du 2,4-D sur CADP 700°C, CADP 800°C, et CADP 900°C.

Température d'activation (°C)	CADP 700°C	CADP 800°C	CADP 900°C
$q_e \text{ (mg /g)}$	3,01	3,7	4,33
Temps d'équilibre d'adsorption	780 min	720 min	660 min

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que dans l'intervalle de températures choisis, la température d'activation optimale est obtenue à 900 °C, où la capacité d'adsorption est maximale. On observe aussi que la capacité d'adsorption est proportionnelle à l'élévation de température, et que le temps d'équilibre diminue avec l'élévation de la température d'activation.

IV.3. Caractérisations physiques du déchet du palmier dattier à l'état naturel (DPN)

IV.3.1. Détermination du pH

La détermination du pH est nécessaire pour quantifier l'apport en acidité lorsque le matériau est en contact avec la solution contenant l'adsorbât, il permet d'avoir une indication sur la nature de la charge à la surface externe de matériau végétal étudié.

IV.3.1.1. Mode opératoire

Dans 1000 ml d'eau distillée, on introduit 20 g du précurseur solide naturel (DPN). Après agitation, le mélange est laissé au repos pendant 12 heures, puis on mesure le pH de la solution flottante, à la température ambiante à l'aide d'un pH-mètre de type pH meter inolab WTW PH 730.

IV.3.1.2. Résultats obtenus

Les résultats sont présentés dans le tableau suivant :

Tableau IV.2 : Détermination du pH du précurseur (DPN)

Précurseur	Masse du précurseur (g)	pH du l'eau distillé	pH de la solution surnageante
Déchets du palmier dattier naturel (DPN)	19,91	5,97	5,19

D'après ces résultats, on remarque que le pH de notre échantillon est acide .

IV.3.2. Détermination de la teneur en humidité

Le séchage d'un précurseur à l'air libre dans une étuve, par une simple évaporation, n'élimine pas totalement l'eau contenue dans le solide, donc un séchage à de plus fortes températures s'impose.

IV.3.2.1. Mode opératoire

La teneur en humidité est déterminée selon la norme ASTM 2867-99. On pèse un creuset contenant 10 g du solide, on l'introduit ensuite dans l'étuve à une température de 110 °C pendant 7 heures. Après sa sortie de l'étuve, on le met dans un dessiccateur pendant 15 minutes et on le pèse à nouveau.

Le taux d'humidité est calculé par la relation suivante [3] :

$$H(\%) = \frac{(P_1 - P_2)}{P_1} \times 100 \quad (\text{Eq IV.2})$$

H% : La teneur en humidité ;

P₁ : Poids du creuset rempli avant séchage ;

P₂ : Poids du creuset rempli après séchage ;

IV.3.2.2. Résultats obtenus

Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau suivant :

Tableau IV.3 : Détermination de la teneur en humidité H (%) du précurseur (DPN).

précurseur	P ₁ (g)	P ₂ (g)	H (%)
(DPN)	10,0012	8,7804	12,2065

D'après le tableau ci-dessus, on remarque que le précurseur (DPN) présente un taux d'humidité relativement faible.

IV.3.3. Teneur en cendre

Pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. On utilise une méthode de calcination à fin de mesurer la teneur en cendre

IV.3.3.1. Mode opératoire

Le contenu en cendres est déterminé selon la norme N° D3174-73 de la ASTM. Un échantillon de 5 g, tamisé entre 0.5 et 4 mm est séché à l'étuve pendant 12 heures, puis placé dans une capsule en porcelaine. Cette capsule est chauffée pendant une demi-heure jusqu'à 773 K, puis pendant 4 heures jusqu'à 1085 K dans un four horizontal ouvert à l'air. Une fois l'incinération terminée, la capsule est laissée à refroidir dans le four puis pesée [3].

IV.3.3.2. Résultats obtenus

La teneur en cendres T.C. (%) des différents précurseurs est calculée selon l'équation suivante [4]:

$$T.C.(%) = \frac{P_3 - P_1}{P_2 - P_1} \times 100 \quad (\text{Eq IV .3})$$

Où :

P₁: poids du creuset vide en (g).

P₂: poids du creuset avec l'échantillon avant incinération en (g).

P₃: poids du creuset avec l'échantillon après incinération en (g).

Tableau IV.4 : Teneur en cendres du précurseur (DPN).

	(DPN)
P ₁	1,3978
P ₂	5,010
P ₃	1,55
Teneur en cendres (%)	4,213

D'après le résultat du **Tableau IV.4**, on remarque que la teneur en cendres est faible, et que les déchets du palmier dattier présentent un faible contenu en cendres. On peut constater que ces derniers contiennent peu de composés inorganiques et par conséquent une majorité de composés organiques, ce qui favorise leurs utilisations comme matière première pour la production de charbons actifs.

IV.3.4. Caractérisations des précurseurs (DPN)

IV.3.4.1. Analyses thermogravimétriques (ATG-ATD)

L'analyse thermique nous fournit des informations sur la stabilité des composés étudiés. Elle consiste en la mesure de la variation de masse d'un échantillon en fonction de l'augmentation de la température. Pour comprendre le comportement d'un adsorbant et pour le caractériser, il est nécessaire de connaître les températures spécifiques qui lui sont propres. Les mesures ont été effectuées sur une thermo balance (Instrument GA) 2050 TGA V5.4A. Quelques dizaines de milligrammes de l'échantillon (DPN) broyé sont introduits dans un creuset en platine rhodié. Les expériences ont été réalisées avec une vitesse de chauffage de 1°C/min à 10 °C et jusqu'à 1000 °C. Les résultats d'analyse thermique de notre biomatériau sont représentés sur la **Figure IV.3**.

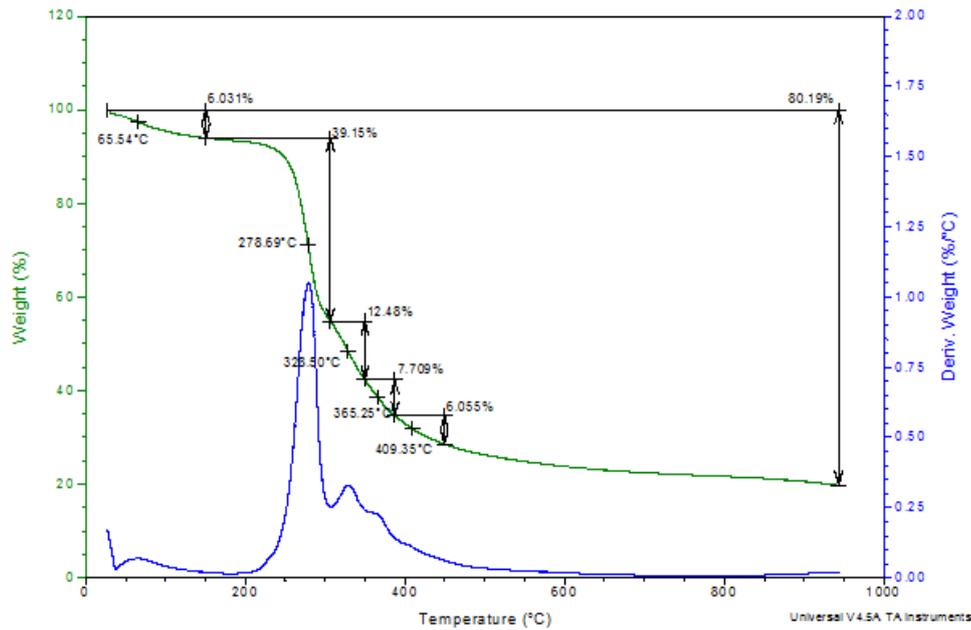


Figure IV.3 : TGA/DTG des déchets du palmier dattier naturel (DPN).

L'analyse (TGA) montre que le processus de la perte de masses comporte 5 sections ; Tout d'abord une perte de masse de 6,031% ; correspondant à l'élimination de l'humidité, elle se produit à une température de 65,54 °C. Dans la deuxième phase, le processus de décomposition atteint 39,15% de perte de charge à la température maximal de 278,69 °C. La troisième étape se produit à 328,90 °C, avec une perte de poids de 12,48 %. Après cela, à 365,25 °C, il y a une perte de 7,709 % de masse. La dernière perte de masse est de 6,055%, elle se produit à 409,35 °C.

Ces pertes de masse correspondent à la décomposition de l'hémicelluloses entre (200 et 300 °C), suivie de la décomposition de la cellulose entre (300 et 380 °C), et enfin la décomposition de la lignine entre (180-500 °C) [1, 5]. La comparaison de nos résultats expérimentaux avec ceux tirés de la littérature montre qu'il y a une similarité [5, 6].

IV.3.4.2. Caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage (MEB) est un instrument de base pour l'étude des surfaces, il possède un gain nettement supérieur au microscope optique aussi bien en profondeur de champ qu'en résolution latérale.

Cette technique très pointue de visualisation des surfaces d'échantillons solides, permet à la fois de voir la forme des grains et leur taille individuelle [7,8] ; et de déterminer les principaux éléments chimiques constituant les matériaux. Dans ce travail, l'appareil utilisé est High Resolution Quanta FEI200; Crech Republic.

Les échantillons (DPN) à analyser sont déposés sur une grille en cuivre (3 mm de diamètre et 600 trous) recouverte d'un film de carbone d'une épaisseur de l'ordre de 10 nm, puis positionnée dans une chambre d'analyse sur une platine goniométrique, assurant divers mouvements de translation et de rotation. L'échantillon est balayé par une sonde électronique et émet un rayonnement secondaire qui est détecté et transformé en signal électrique. Les clichés et les analyses MEB peuvent être enregistrés.

L'image de la (**Figure IV.4**) suivante, représente le cliché MEB des déchets du palmier dattier naturel (DPN), avant leurs traitements (activation physique et fonctionnalisations).

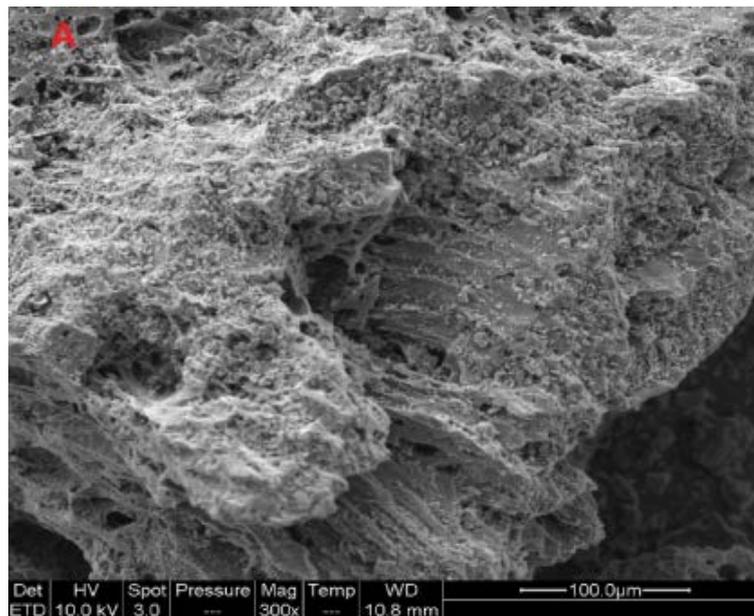


Figure IV.4. Image MEB de (DPN)

Le cliché MEB, des déchets du palmier dattier naturel (DPN) donne une vision globale de la forme du grain, il indique que la surface contient des cellules de formes peu homogènes et une structure irrégulière. La structure contient une porosité primaire qui n'est pas bien développée, mais qui existe.

IV.3.4.3. Caractérisation spectroscopie par infrarouge a transformé de Fourier FTIR

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FTIR) caractérise les différents types de liaisons présentes au sein d'un composé, en fonction de leur mode de vibration. L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge (IR) a été réalisée, afin d'identifier les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. Cette analyse a été menée sur un appareil de spectroscopie infrarouge de type Perkin Elmer (Spectrum One FTIR) spectrometer, utilisant la technique de la pastille KBr sous haute pression. L'analyse a été faite sur une plage de longueur d'ondes allant de 600–4000 cm^{-1} .

La spectroscopie est une technique importante utilisée pour l'identification des groupes fonctionnels caractéristiques de la surface de l'adsorbant. Ces groupes sont souvent responsables des liaisons adsorbant-adsorbé.

Le spectre d'analyse par infrarouge, de la biomasse naturelle est illustré dans la **Figure IV.5** suivante :

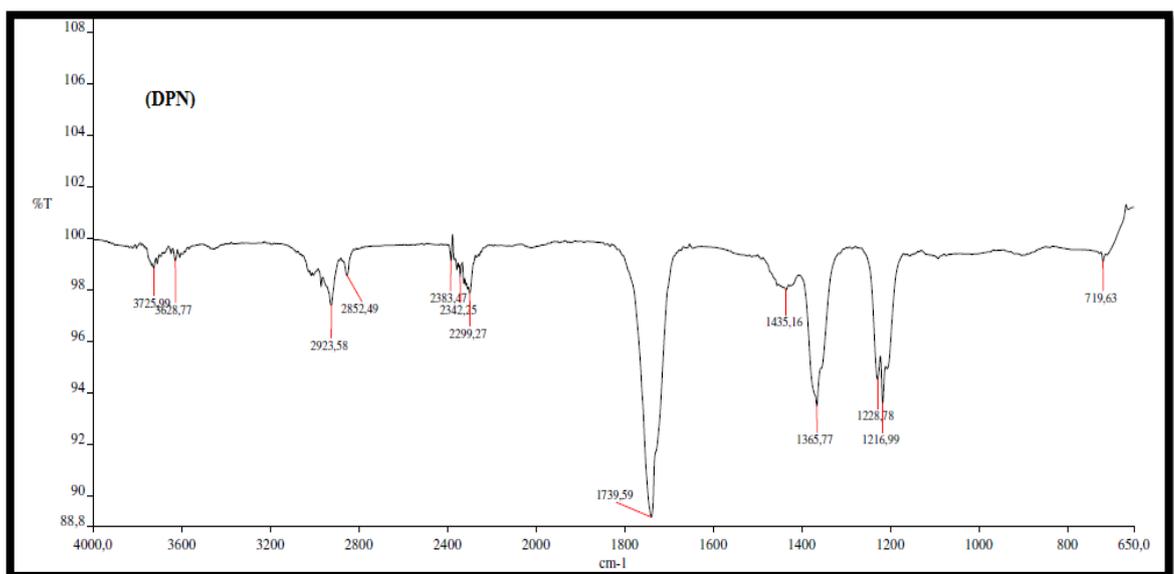


Figure VI.5: Spectre Infra Rouge à transformée de Fourier des déchets du palmier dattier naturel (DPN).

Le spectre de nos matériaux (DPN), avant traitement, indique la présence de plusieurs groupements fonctionnels.

Les deux bandes obtenues à ($3725,99$ et $3628,77 \text{ cm}^{-1}$) ont été observées dans le spectre, ils sont assignés aux vibrations des groupements fonctionnels O-H, des acides carboxyliques, des alcools et des phénols [1], [9, 10]. Ces bandes comprennent également des liaisons hydrogènes.

Les bandes enregistrées à ($2923,58$ et $2823,49\text{ cm}^{-1}$) résultent des liaisons C-H dans les groupes aromatiques des méthoxyles, dans les groupes de méthyle et de méthylène dans les chaînes latérales. Les bandes situées à ($2383,47-2342,25$ et $2299,27\text{ cm}^{-1}$) peuvent être attribuées aux vibrations en élongation des liaisons N-H ou C=O des cétones, et suggèrent ainsi la possibilité de présence d'oxygène ou d'azote. Toutefois, il est observé sur le spectre, un pic à $1739,59\text{ cm}^{-1}$, il est attribué aux groupes carbonyliques (C=O) [1]. Les pics autour de $1435,16$ et $1365,77\text{ cm}^{-1}$ correspondent aux vibrations des liaisons C=C qui sont attribués aux liaisons C-C dans les aromatiques [5]. Les bandes à $1228,78$ et $1216,99\text{ cm}^{-1}$ sont assignées aux vibrations d'étirement des C-O et aux OH phénoliques. Cependant, la bande à $719,63\text{ cm}^{-1}$ est associée à la déformation des C-H hors plan et aux C-H (dans les dérivées de benzène) [11].

Les bandes d'absorption observées prouvent que les groupes fonctionnels alcène, ester, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxyle sont présents dans les matériaux, composés essentiellement de cellulose, d'hémicellulose et de lignine [2], [12].

IV.4.Caractérisation du charbon actif du palmier dattier (CADP)

IV.4.1.Analyses thermogravimétriques (ATG-ATD)

Toutes les caractérisations ont été effectuées pour le charbon actif préparé à partir des déchets du palmier dattier (CADP), activé à la température optimale (900 °C). La **figure VI.6** montre que le processus de perte de masse de (CADP) contient deux sections, d'abord la perte de $15,18\%$ de masse, entraînant une élimination de l'humidité à environ 51 °C , puis la seconde section constante jusqu'à 500 °C . Au-delà de 500 °C , il y a une dégradation de $81,76\%$ du poids initial.

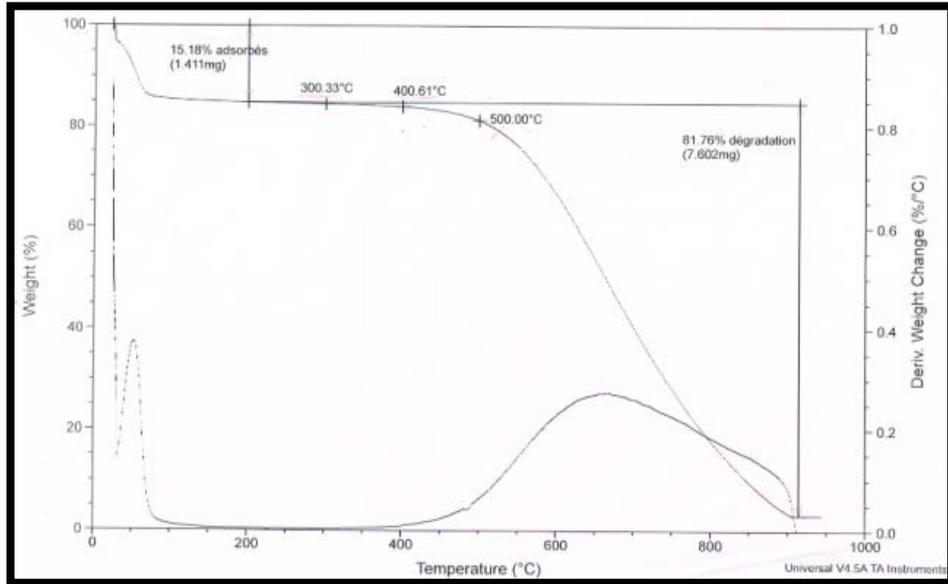


Figure VI.6 : TGA/DTG du charbon actif du palmier dattier (CADP).

IV.4.2. Caractérisation morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB)

Le cliché MEB du charbon actif préparé à 900 °C est représenté sur la figure IV.6 suivante :

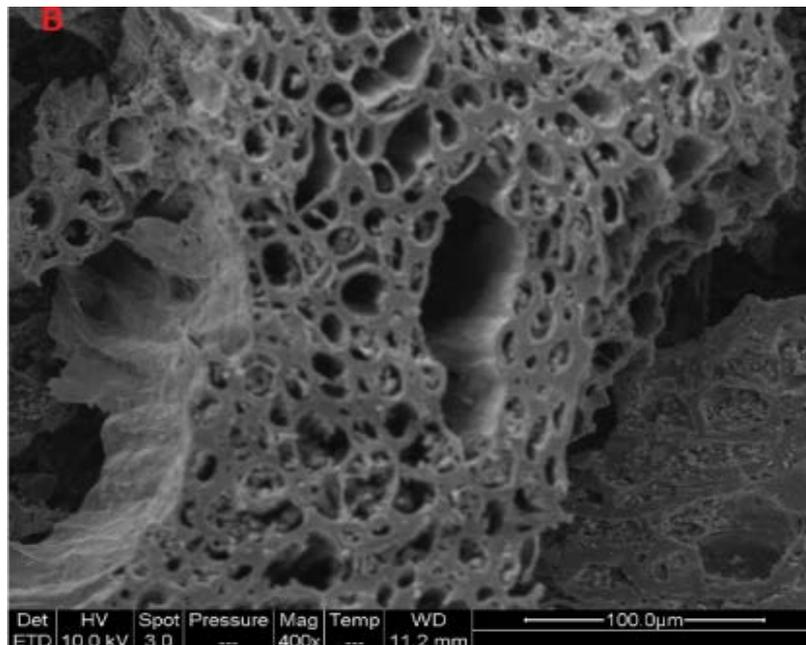


Figure IV.7 : Image MEB de (CADP).

On peut observer à partir de l'image de la micrographie (MEB) de la **Figure IV.7**, que le charbon actif préparé contient différentes tailles et formes de pores, avec une porosité très développée par rapport à l'état brute. La surface externe de notre matériau activé montre de nombreuses cavités, et la structure est devenue parfaitement poreuse. Cette nouvelle structure montre l'impact de l'activation physique à 900 °C, dans une atmosphère inerte N₂ / H₂O, sur la structure initiale du précurseur végétal étudié.

IV.4.3. Caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La **Figure IV.8** montre le spectre Infra Rouge du charbon actif à base de déchets du palmier dattiers (CADP), activé à 900 °C.

Les pics entre 3726 et 2852 cm⁻¹ présentent une intensité inférieure à celle de l'état brut, à cause de l'élimination de l'eau et de la dégradation des composés aliphatiques. Une nouvelle bande attribuée aux liaisons C = C des étirements dans le squelette du système aromatique condensé est apparu vers 1555,85 cm⁻¹, indiquant l'augmentation du degré d'aromaticité dans le matériau activé.

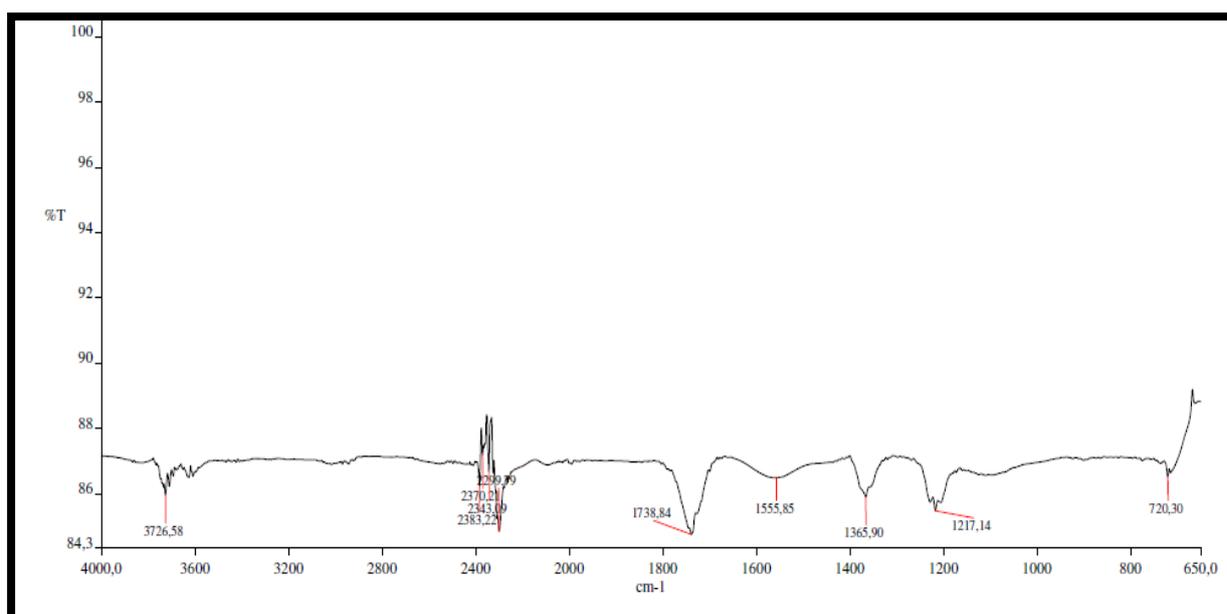


Figure IV.8 : Spectre Infra Rouge à transformé de Fourier du charbon actif à base de déchets du palmier dattier (CADP).

Conclusion

À partir de ce chapitre, nous allons constater que la réutilisation des déchets du palmier dattier (noyaux et tiges de dattes), pour la production d'un charbon actif été possible. L'optimisation de la température d'activation (900 °C), a permis d'augmenter l'efficacité de l'adsorbant préparé vis-à-vis d'un polluant organique l'acide 2,4-Dichlorophénoxy acétique (2,4-D).

Nos charbons actifs ont été préparés par pyrolyse et activation physique, dans une atmosphère inerte, sous flux d'azote et de vapeur d'eau (N_2 / H_2O).

La caractérisation physico-chimique des déchets du palmier dattier nous a permis de déterminer une teneur en humidité de **12 %** ; une teneur en cendres de **4,213 %** ; cette faible teneur en cendres, reflète une structure riche en carbone, ce qui favorise leur utilisation comme matériaux de base pour la fabrication d'un charbon actif.

L'analyse thermo gravimétrique nous a permis de déterminer la température de décomposition thermique des principaux composés de matériau végétal étudié, à savoir l'hémicellulose entre 150 et 278,69 °C, la cellulose entre 300 et 365,25 °C, et enfin la lignine à partir de 500 °C jusqu'à 700 et 900 °C.

La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (**MEB**), a montré que la surface de nos matériaux à l'état naturel (**DPN**) contient des cellules peu homogènes avec une structure poreuse non développée.

La caractérisation spectroscopique de nos matériau naturel par infrarouge (**FTIR**), indique la présence des groupements fonctionnels de type alcène, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxylique, caractéristiques des composés essentiels des matériaux végétaux (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine).

D'après ces caractérisations on constate que la structure initiale des déchets du palmier dattier naturel (DPN) favorise leur utilisation comme matière première pour la production des charbons actifs dans les conditions suivantes :

- Pyrolyse des (DPN) dans une atmosphère inerte, avec un débit d'azote de 100 cm³/min, pendant 1 heure à 900°C, et à une vitesse de chauffage de 10 °C/min ;
- Activation thermique des pyrolysats par la vapeur d'eau à 900 °C, dans une atmosphère inerte (N_2 / H_2O), dans les mêmes conditions de pyrolyse.

Les caractérisations du charbon actif issu des déchets du palmier dattier à 900°C ont généré plusieurs données:

- L'analyse thermogravimétrique (**ATG**) a montré que le (**CADP**) peut perdre jusqu'à 81,76% du poids initial arrivé à 500°C.
- L'analyse (**MEB**) du charbon actif des déchets du palmier dattier indique que la structure est devenue parfaitement poreuse et contient des pores disposés d'une manière très organisée.
- L'analyse (**FTIR**) du (**CADP**) montre, que certaines bandes d'absorption caractéristiques de l'eau et des composés aliphatiques ont disparu après activation. De nouvelles bandes d'absorption apparaissent, indiquant que l'aromaticité augmente encore plus durant le processus d'activation suite à la décomposition complète des principaux composants de la matière végétale.

En résumé, l'ensemble des résultats de caractérisations obtenus montre que la structure du charbon actif à base de déchets du palmier dattier est poreuse et parfaitement homogène, ce qui favorise leur utilisation comme des supports pour la préparation de charbons actifs fonctionnalisés avec des métaux de transitions.

Références bibliographiques

- [1] C. Bouchelta, M. S. Medjram, O. Bertrand, J. P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *J. Anal. Appl. Pyrolysis* **82** (2008) 70–77.
- [2] F. Mechat, C. Bouchelta, M.S. Medjram, R. Benrabaa, N. Ammouchi. Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**(2015) 1928–1938.
- [3] D. M. Weskaia, A. Guerrero-Ruiz, A. Santianes, V. Muñoz. Interaction of aqueous solutions of phenol with commercial activated carbons: an adsorption and kinetic study, *Carbon* **37** (1999) 1065-1074.
- [4] Skoog West Uller, *Chimie analytique, traduction et révision scientifique de la 7^{ème} édition Américaine par Claudine Buess – Herman, J. Sette Dauchot Weyneers Et Freddy*, (1997), 631.
- [5] H. Hadoun, Z. Sadaoui, N. Souami, D. Sahel, I. Toumert. Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation. *Applied Surface Science*. **280** (2013) 1– 7
- [6] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **94** (2012) 215-222.
- [7] J. E. F.C. Gardolinski, G.Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: I. Synthesis, chemical and rheological characterization, *Clay Mineral*. **40** (2005) 537.
- [8] J. E. F.C. Gardolinski, G. Lagaly, Grafted organic derivatives of kaolinite: II. Intercalation of primary n-alkylamines and delamination, *Journal of Fine Particle Science*, **40** (2005) 547.
- [9] K.Y. Foo, B.H. Hameed, Preparation, characterization and evaluation of adsorptive properties of orange peel based activated carbon via microwave induced K₂CO₃ activation. *Bioresource Technology*, **104** (2012) 679–686.

[10] L. Qing-Song, T. Zheng, P. Wang, L. Guo, Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation, *Industrial Crops and Products*, 31 (2010) 233–238.

[11] Muthanna J. Ahmed, Asmaa F. Abbas. Mesoporous activated carbon from date stones (*Phoenix dactylifera*.) by one-step microwave assisted K_2CO_3 pyrolysis, *Journal of Water Process Engineering*. 9 (2016) 201–207.

[12] B. Chen, Z. Chen, Sorption of naphthalene and 1-naphthol by biochars of orange peels with different pyrolytic temperatures. *Chemosphere*, 76 (2009) 127–133.

Chapitre V :
Fonctionnalisation et
caractérisations des charbons
actifs issus des déchets de
palmier dattier

V.1. Introduction

Après la modification initial des déchets du palmier dattier, par pyrolyse et activation physique à 900 °C, avec de la vapeur d'eau dans une atmosphère inerte (N₂), pour obtenir un charbon actif; dans ce chapitre nous nous sommes intéressés à l'étude de la deuxième modification effectuée, qui est la fonctionnalisation de la surface de nos charbons actifs (CADP 900°C), par la méthode d'imprégnation. Le métal utilisé pour la fonctionnalisation est un métal de transition, le cobalt. Afin d'optimiser la proportion optimale de la phase active (cobalt) à déposer sur le charbon actif, nous avons effectué des essais d'adsorption d'un composé organique, l'acide 2,4 dichlorophénoxy acétique sur les différents charbons actifs fonctionnalisés, et ensuite caractérisés ces matériaux par deux méthodes le MEB et l'FTIR.

V.2. Méthode de Préparation du charbon actif fonctionnalisé par le cobalt

Dans ce travail, la méthode utilisée pour la fonctionnalisation des charbons actifs à base de déchets de dattes est l'imprégnation par voie humide. Cette méthode consiste en la mise en contact du support avec la solution contenant le précurseur métallique pendant un temps donné. Le pH de la solution d'imprégnation peut varier au contact du support par effet tampon, car le point isoélectrique entre la solution qui contient le précurseur métallique et la surface du solide ou support imprégnant, se situe à un pH de 8 environ. Afin de l'ajuster, des solutions d'acide chlorhydrique ou de soude suffisamment concentrées ont été utilisées afin de pouvoir négliger la variation du volume initiale [1], [5].

2g de CADP est d'abord imprégnés dans (10/30) ml d'un mélange (25% éthanol /75% eau distillée); ensuite, on ajoute 20 ml d'une solution d'acétate-tétra hydrate de cobalt (II) C₄H₂CoO₄. 4H₂O goutte à goutte, à différents pourcentages (10%, 15%, et 20% en poids). Le pH a été neutralisé à 11 par l'ajout de NaOH (1M) goutte à goutte pour permettre la précipitation du Co à la surface de CADP sous forme d'oxydes de Cobalt [6], avec agitation magnétique à la température ambiante pendant 24 heures. Ensuite, le mélange est placé dans un appareil à ultrasons, réglé à une fréquence de 60 kHz, pendant 120 min pour améliorer la fixation et la dispersion des ions métalliques (Cobalt) sur la surface du charbon actif CADP [5]. Enfin, le mélange est séparé par filtration et le solide obtenu est séché dans une étuve à 80 °C puis calciné à différentes températures (300,400 et 500 °C) dans un four ouvert à l'air, pendant 2 heures. L'étape de calcination permet l'élimination du contre-ion et donc de fixer les espèces métalliques sur le charbon actif [7].

Les différentes conditions de préparation des matériaux sont présentées dans le (Tableau V.1), et le protocole opératoire d'imprégnation est schématisé par le processus de la Figure V.1.

Tableau V.1 : Nomenclature utilisée pour désigner le charbon actif de déchets du palmier dattier, préparés dans différentes conditions opératoires.

Nomenclatures	Echantillon et traitements
DPN	Déchets du palmier dattier naturel (noyaux + tiges de dattes)
CADP	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures
CADP-Co	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures et imprégné par du cobalt
CADP-Co10%	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures et imprégné par 10% de Cobalt
CADP-Co15%	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures et imprégné par 15% de Cobalt
CADP-Co20%	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures et imprégné par 20% de Cobalt
CADP-Co20% /500°C	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures, imprégné par 20% de Cobalt, et calciné à 500 °C
CADP-Co20 % /400°C	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures, imprégné par 20% de Cobalt, et calciné à 400 °C
CADP-Co20 %/300°C	Charbon actif des déchets du palmier dattier préparé à 900 °C pendant 2 heures, imprégné par 20% de Cobalt, et calciné à 300 °C

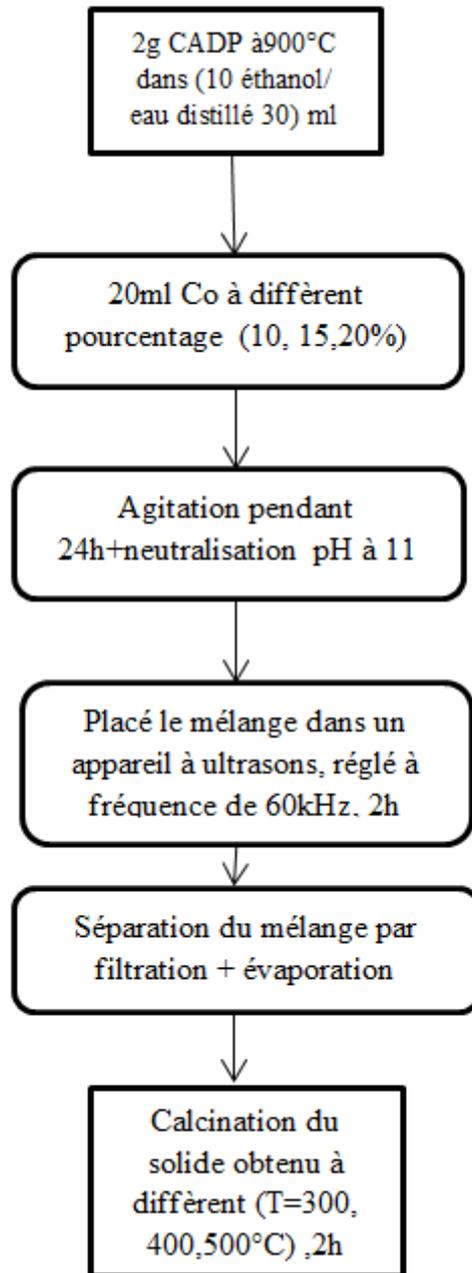


Figure V.1: Organigramme descriptif de la méthode d'imprégnation du CADP 900°C par le Cobalt.

V.3. Optimisation des conditions d'imprégnation du (CADP 900 °C) par le Cobalt

L'effet de plusieurs paramètres opératoires tel que la masse du charbon actif, le pH de la solution, la température de calcination, le pourcentage optimal de Cobalt utilisé pour l'imprégnation du support, et la température de la solution a été étudié afin de travailler dans des conditions optimales. Afin de déterminer les conditions optimales, nous avons effectué des essais d'adsorption du 2,4-Dichlorophénoxy acétique sur chaque échantillon préparé.

V.3.1 Effet de la masse du support

L'influence de la masse du charbon actif à base de déchets du palmier dattier **CADP**, utilisé comme support, pour l'imprégnation par le cobalt est un paramètre important.

V.3.1.1. Mode opératoire

Au cours de cette étape, on a fait varier la masse du CADP entre (0,02-0,1- 0,2- 0,3- 0,4 et 0,5 g). Chaque masse est introduite dans une solution contaminée de 2,4-D, avec une teneur initiale de (10 mg /l). La capacité d'adsorption est calculée par l'équation (**Eq IV.1**) du chapitre IV.

V.3.1.2. Résultats obtenus

- La masse du CADP optimale est obtenue lorsque la capacité d'adsorption devient constante (**Figure V.2**). La masse optimale du charbon actif préparé à partir de déchets du palmier dattier (CADP), retenue d'après la (**Figure V.2**) est 0,1 g.

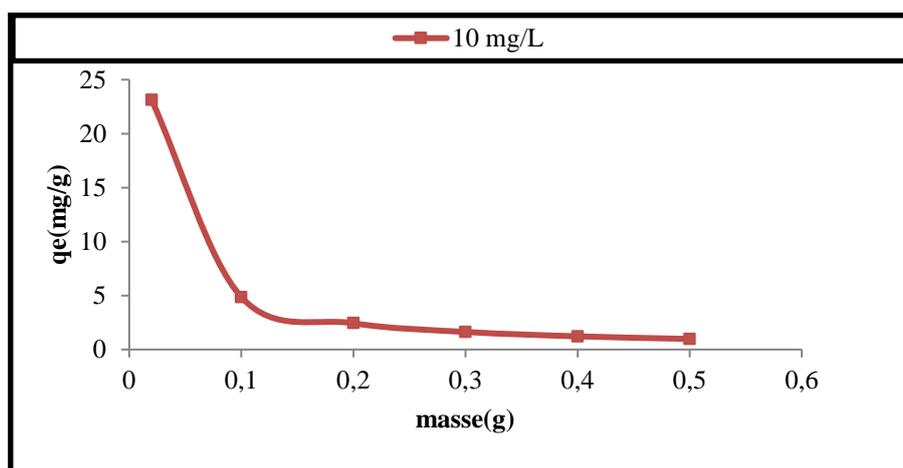


Figure V.2 : Effet de la variation de la masse de (CADP) sur l'élimination du 2,4-D.

V.3.2. Effet du pH de la solution

V.3.2.1. Mode opératoire

Nous avons réalisé des essais d'adsorption d'une solution de 2,4-D, d'une concentration initiale de (10 mg/l), en présence d'une masse égale à 0,1 g de CADP. Le pH est ajusté successivement à (2, 3, 5, 6, 8, 10, et 11) en utilisant des solutions de NaOH et H₂SO₄ à 0,1M, et mesuré avec le pH mètre inolab WTW PH 730. La capacité d'adsorption est calculée par l'équation (Eq IV.1) du chapitre IV.

V.3.2.2. Résultats obtenus

- La courbe de la **FigureV.3** montre que l'adsorption est plus importante vers les pH acides, car le 2,4-D a un caractère anionique, cette adsorption est caractérisée par une interaction entre la surface du CADP et le soluté. Au fur et à mesure que le pH augmente, le degré de dissociation du 2,4-Dichlorophénoxy acétique acide augmente ce qui le rend plus chargé négativement [2].
- Les résultats présentés dans la **TableauV.2** montrent que la capacité d'adsorption du CADP vis-à-vis du 2,4-dichlorophénoxy acétique est influencée par la variation du pH. D'autres travaux de recherche [2-4] ont abouti aux mêmes résultats.

Tableau V.2 : Détermination du pH optimal de l'adsorption du 2,4-D sur CADP

pH	2	3	5	6	8	10 et 11
q _e (mg/g)	4.89	4.78	3.64	3.19	2.10	1,5

D'après le tableau ci-dessus on remarque la capacité d'adsorption décroît avec l'augmentation du pH. Le pH =2 est le plus favorable pour l'élimination du 2,4-D.

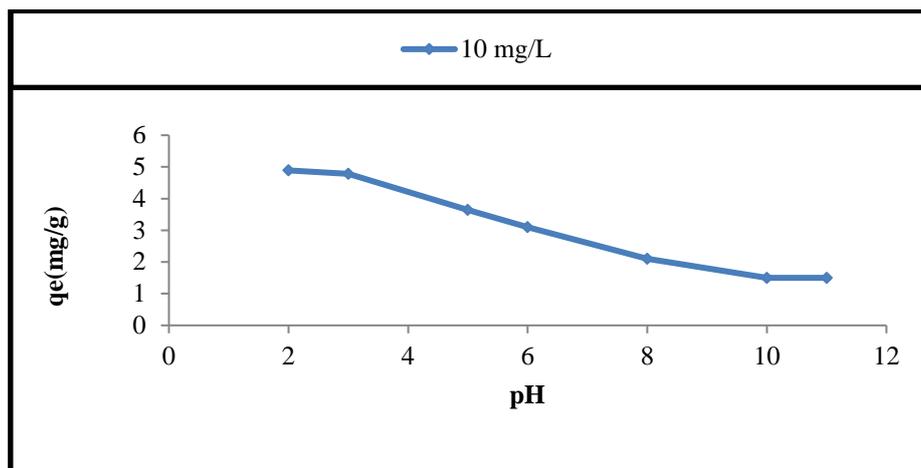


Figure V.3 : Influence du pH sur l'élimination du 2,4-D par CADP.

V.3.3. Effet du taux d'imprégnation

V.3.3.1. Mode opératoire

Les nomenclatures des différents charbons actifs à base de déchets du palmier dattier, imprégnés par le Cobalt, sont présentées dans le Tableau V.1. Une série de CADP-Co ont été préparé par l'imprégnation humide de CADP par des solutions de Co à différentes teneurs (10%, 15% et 20% en poids) [5]. Les trois charbons actifs préparés à partir des déchets du palmier dattier, avec différents taux d'imprégnations sont désignés respectivement par (CADP-Co10%, CADP-Co15%, et CADP-20%). Ces derniers ont été utilisés pour effectuer des tests de cinétique d'adsorption du 2,4-Dichlorophenoxy acétique acide à 10 mg/L, à pH=2, et avec une masse de 0,1g de CADP-Co à différent teneur. On suit la variation de la capacité d'adsorption q_e (mg/g) en fonction du temps (min) pour chaque taux d'imprégnation jusqu'à l'équilibre, la capacité d'adsorption est calculée à partir de l'équation (Eq VI.1) du chapitre VI.

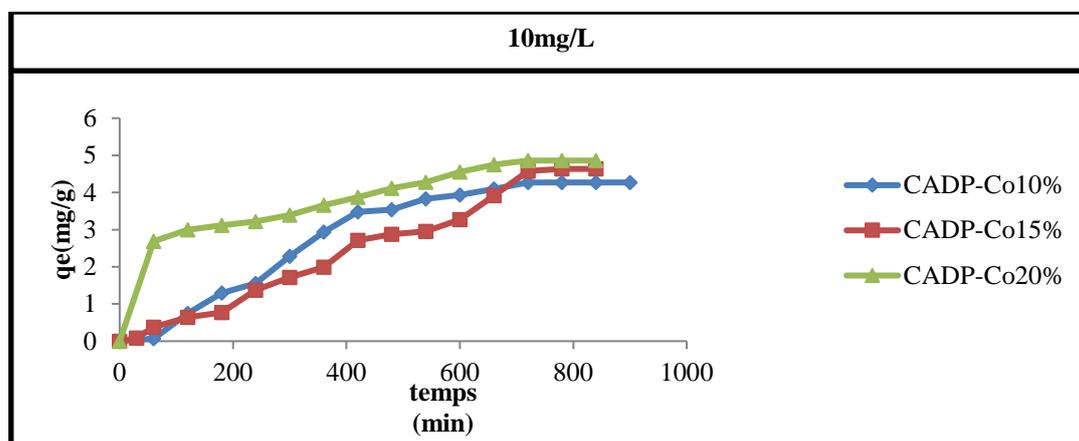
V.3.3.2. Résultats obtenus

On a tracé la courbe reliant la capacité d'adsorption (mg/g) au temps (min) ; (Figure V.4). Nous avons examiné les trois taux d'imprégnations par l'adsorption du 2,4-D. les résultats obtenus sont mentionnés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 : Optimisation du taux de cobalt utilisé pour l'imprégnation

Paramètres	CADP-Co10%	CADP-Co15%	CADP-20%
q_e (mg/g)	3,794	4,58	4,86
Temps d'équilibre d'adsorption (min)	660	720	600

On remarque que les capacités d'adsorption des charbons actifs se classent dans l'ordre suivant: CADP-Co 20% > CADP-Co 15% > CADP-Co 10% ; avec des temps d'équilibres d'adsorption de : 720min > 660min > 600min pour les CADP-Co 15%, CADP-Co 10%, CADP-Co 20% respectivement.



FigureV.4 : Effet des différents taux d'imprégnation en Cobalt sur l'adsorption du 2,4-D.

V.3.4. Effet de la température de calcination sur CADP-Co20%

Après l'optimisation du taux d'imprégnation du charbon actif par le Cobalt ; nous allons étudier l'effet des différentes températures de calcination sur la capacité d'adsorption de CADP-Co20% vis-à-vis de l'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique.

La calcination est un facteur important pour la préparation des matériaux fonctionnalisés [5]. C'est un procédé de traitement thermique, en présence d'air ou d'oxygène, appliqué aux minerais et autres matériaux solides pour provoquer une décomposition thermique, transition

de phase, ou élimination d'une fraction volatile. Les réactions du processus de calcination sont les suivantes: décomposition des minéraux carbonatés; décomposition des minéraux hydratés, élimination de l'eau cristalline sous forme de vapeur d'eau; etc. [5, 8].

V.3.4.1. Mode opératoire

L'échantillon **CADP-Co20%** est calciné à différentes températures (**300, 400, et 500 °C**) dans un four ouvert à l'air . Les calcinas obtenus sont notés (CADP-Co20%/ 300°C, CADP-Co20%/400°C, et CADP-Co20%/500°C) (**voir Tableau V.1**). Pour déterminer la température de calcination adéquate, une étude de la cinétique d'adsorption du 2,4-D permet de déterminer le temps d'équilibre d'adsorption du CADP-Co20% calciné à différentes températures vis-à-vis du 2,4-D.

V.3.4.2. Résultats obtenus

D'après les résultats illustrés dans le **Tableau V.4** nous privilégions la température de calcination de 300 °C, car elle correspond au temps d'équilibre le plus court (420 min).

Tableau V.4 : Détermination de la température de calcination optimal du CADP-Co20%

Paramètres	CADP-Co20%à 500°C	CADP-Co20%à 400°C	CADP-Co20%à 300°C
qe(mg/g)	4,25	4,86	4,79
Temps (min)	760	600	420

Les résultats présentés sur la **Figure V.5** montrent que le temps d'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 420 min, 600 min, et 760 min d'agitation pour les matériaux CADP-Co20%/300°C, CADP-Co20%/400°C, et CADP-Co20%/500°C respectivement avec des capacités d'adsorption proches.

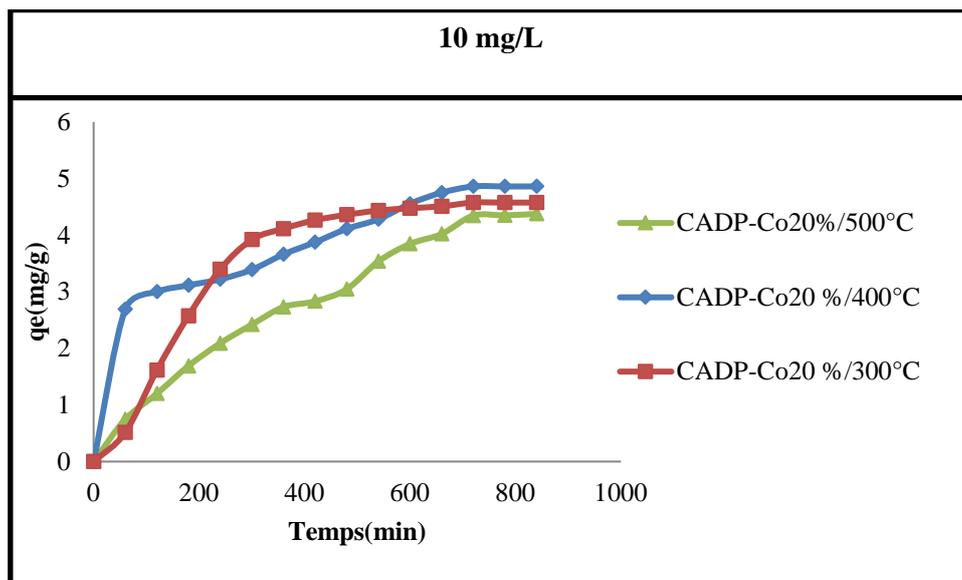


Figure V.5 : Effet de la température de calcination sur l'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%.

V.3.5 Effet de la température de la solution 2,4-D sur la capacité d'adsorption du CADP-Co20%/300°C

Un autre paramètre de performance à tester afin d'optimiser les conditions opératoires, c'est l'influence de la température du milieu utilisée.

V.3.5.1. Mode opératoire

On a utilisé une masse de 0,1g de CADP-Co20%/300°C pour effectuer les essais de la cinétique d'adsorption du 2,4-Dichlorophénoxy acétique acide de concentration initial 10 (mg/L), avec des solutions à différentes températures (19, 30, et 60 °C), chauffées dans un bain-marie électrique : BIOBLOCK SCIENTIFIC, polystat microprocessor (**FigureV.6**).



Figure V.6 : Dispositif expérimental pour le chauffage des solutions du 2,4-D au du bain-marie.

V.3.5.2. Résultats obtenus

On a tracé la courbe reliant la capacité d'adsorption au temps (**Figure V.7**).

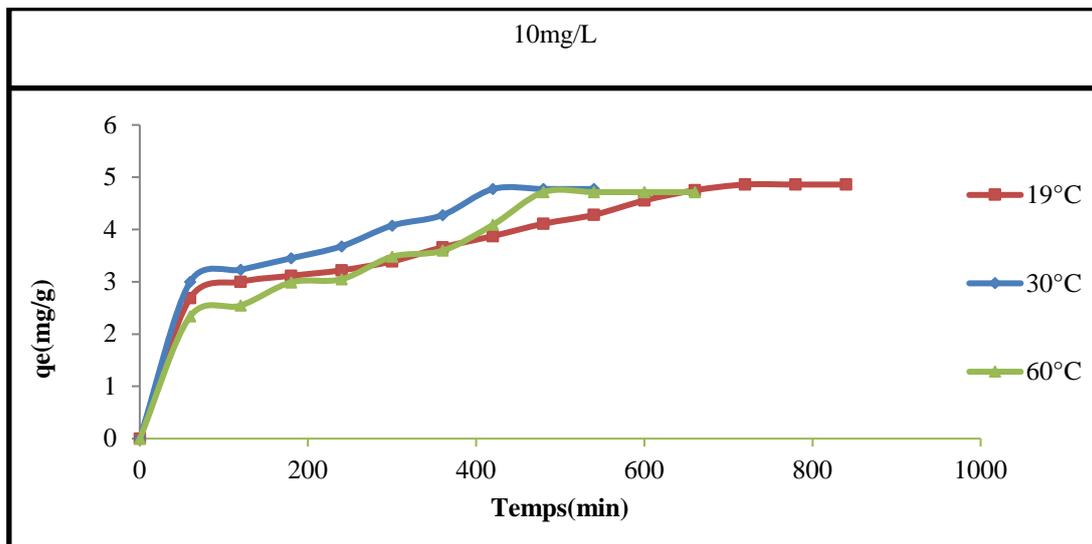


Figure V.7 : Influence de la température de la solution 2,4-D sur la cinétique d'adsorption sur CADP-Co20% à 300°C.

- On observe que la capacité d'adsorption du 2,4-D ne change pas avec le changement de la température du milieu.

- On constate que la température de la solution 2,4-D à 30 °C a montré une augmentation moyenne dans la cinétique d'adsorption telle qu'exposée dans la Figure V.7, où le temps d'équilibre d'adsorption du 2,4-D est de 400 min ; on peut remarquer que le processus d'adsorption du (2,4-D) sur le (CADP-Co20%/300°C) est peu influencé par la température du milieu.

V.4. Caractérisations du charbon actif des déchets du palmier dattier fonctionnalisé et le charbon actif fonctionnalisé obtenus dans les conditions optimales

Les caractérisations **physico-chimiques** ont été faites sur les matériaux **fonctionnalisé par le Cobalt** ; il y a de nombreuses méthodes qui peuvent être utilisées pour caractériser ce type de matériaux, mais dans notre cas, les caractérisations disponibles sont la **spectroscopie infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)**, et la **microscopie électronique à balayage (MEB)**.

V.4.1. Caractérisation spectroscopique par infrarouge à transformé de Fourier (FTIR)

La spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier est une des méthodes les plus couramment utilisées pour l'identification des molécules organiques et inorganiques à partir de leurs propriétés vibrationnelles. Classiquement, l'étude d'un échantillon est réalisée entre 400 et 4000 cm^{-1} .

V.4.1.1. Caractérisation FTIR du CADP-Co, imprégné avec différents taux d'imprégnation

Les mêmes pics sont observés dans le spectre FTIR du charbon actif à base de déchets du palmier dattier (CADP) (**Figure IV.7 ; chapitre IV**), et dans le spectre FTIR du charbon actif à base de déchets du palmier dattier imprégné par différents taux en Cobalt (CADP-Co). Cependant un nouveau pic est apparu après l'imprégnation du charbon actif par différents taux de cobalt (CADP-Co10%, CADP-Co15%, et CADP-20 % respectivement) (**figure V.8**). Le pic initialement observé à 1555,85 cm^{-1} a été déplacé à 1549 cm^{-1} , un nouveau pic apparaît à 1014 cm^{-1} probablement en raison de l'interaction de l'oxyde de cobalt Co_3O_4 avec la surface du charbon actif (CADP-Co). Des pics similaires ont été observés dans d'autres études [9].

Une bande entre 800 et 400 cm^{-1} , correspond à la vibration des liaisons O-M-O et M-O-M (M = Co) dans la structure du solide [10].

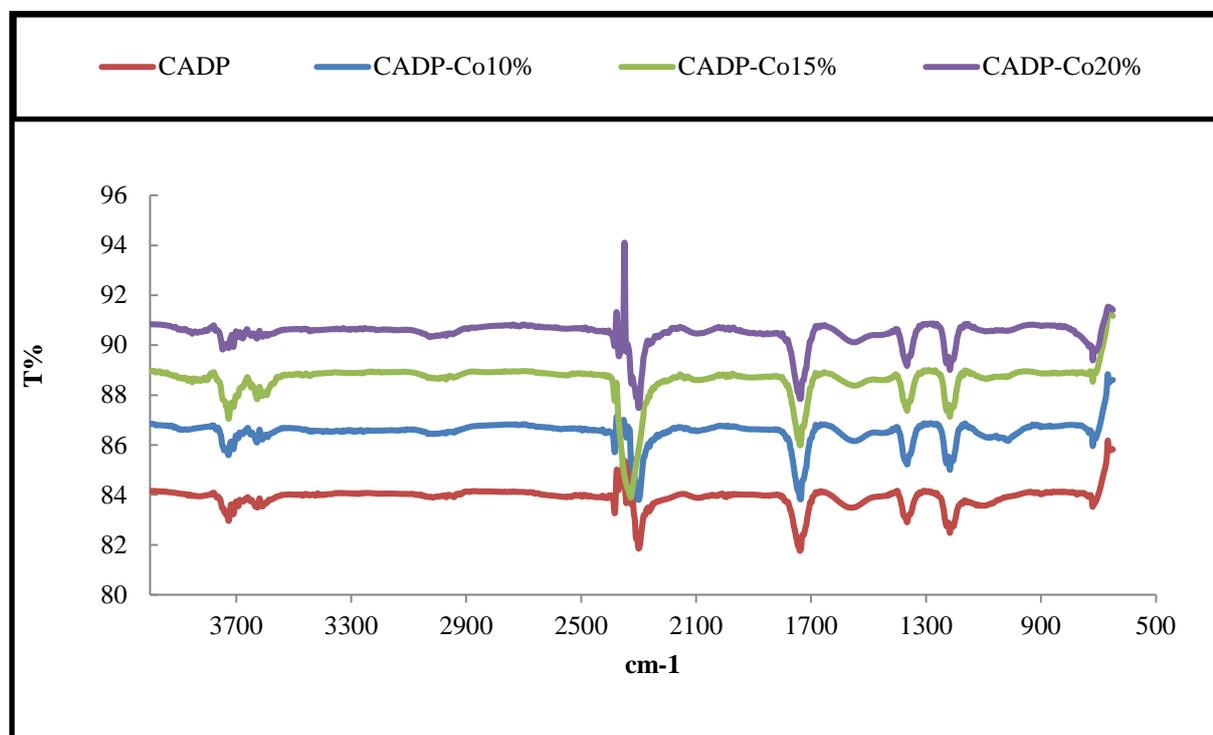


Figure V.8 : Spectres Infra Rouge à transformé de Fourier du CADP-Co imprégné par différentes proportions de cobalt.

V.4.1.2. Caractérisation FTIR du CADP-Co20%, calciné à différentes températures

Les spectres FTIR de nos matériaux CADP-Co20%/ 300°C, CADP-Co20%/400°C, et CADP-Co20%/500°C (Figure V.8), ressemblent aux pics **FTIR** du charbon actif de déchets du palmier dattier (CADP) (voir Figure IV.7, chapitre IV). On remarque aussi un élargissement des pics, causé par la calcination du CADP-Co20% à des températures plus élevées (300, 400, et 500 °C) (Figure V.9).

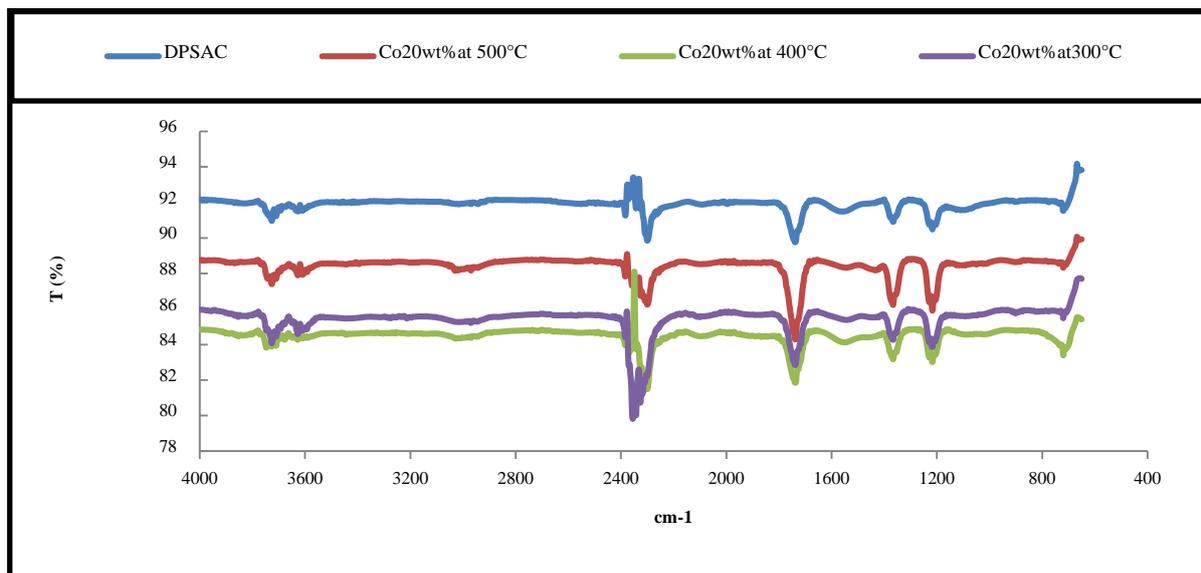


Figure V.9 : Spectres Infra Rouge à transformé de Fourier du charbon actif à base de déchets du palmier dattiers imprégné (CADP-Co20%), à différentes températures de calcination (CADP-Co20%/ 300°C, CADP-Co20%/400°C, et CADP-Co20%/500°C).

V.4.2. Caractérisation par la microscopie électronique à balayage (MEB)

Le clichés MEB du charbon actif imprégné avec 20% de cobalt et calciné à 300 °C présente la morphologie de la surface du CADP-Co20% /300°C, avec un agrandissement de 400 fois (**Figure V.10**).

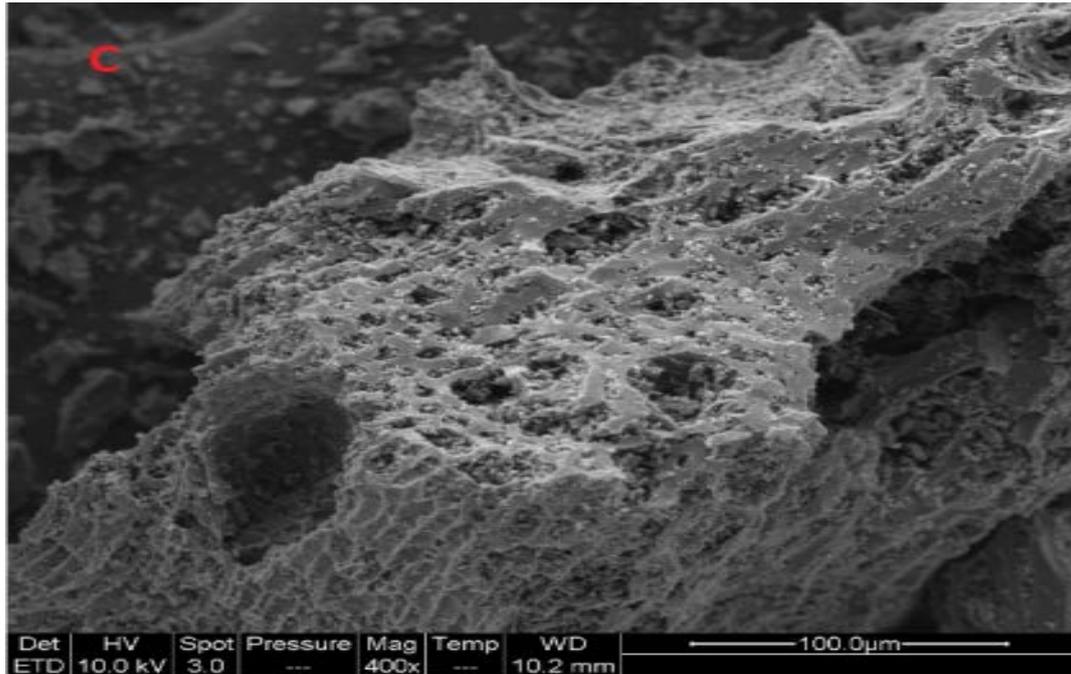


Figure V.10 : Image du CADP-Co20%/300°C donnée par la microscopie électronique à balayage.

On peut remarquer à partir du cliché MEB que la surface de **CADP-Co20%/300°C** contient différentes tailles et formes de pores. On observe que le charbon actif vierge était relativement lisse et plat par rapport au charbon actif imprégné qui est devenu plus rugueux et moins lisse, ce qui prouve que les ions métalliques ont été déposés avec succès sur le charbon actif CADP.

Conclusion

Les résultats obtenus dans ce chapitre, nous ont permis de fixer les conditions et les paramètres optimales de la fonctionnalisation des charbons actifs à base de déchets du palmier dattier par le cobalt, et leurs application à l'adsorption de l'acide 2,4-Dichlorophénoxyacétique en solution aqueuse.

D'après la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur le charbon actif à pH =2, les conditions optimales d'imprégnation du CADP par la solution de Cobalt sont:

- Le taux de cobalt est de 20 % (échantillon CADP-Co20%) ;
- La température de calcination est 300 °C avec un temps de résidence dans le four de 2 heures en présence d'air (échantillon CADP-Co20%/300°C) ;
- La température de la solution 2,4-D est 30°C.

La caractérisation de notre matériau à base de charbons actifs de déchets du palmier dattier, fonctionnalisé avec l'oxyde de cobalt, obtenus dans ces conditions a montré des changements dans la structure du charbon actif préparé.

- Les spectres FTIR des charbons actifs à base de déchets du palmier dattier imprégnés avec différents taux de cobalt, et les charbons actifs calcinés à différentes températures sont presque semblables, ce qui indique la présence des mêmes groupements fonctionnels à la surface. L'apparition d'un nouveau pic à 1014 cm^{-1} et le déplacement de certain pic est caractéristique des groupements fonctionnels des ions métalliques suite aux dépôts du cobalt à la surface.
- La caractérisation morphologique par la microscopie électronique à balayage (MEB), a montré que la surface du charbon actif imprégné avec le cobalt, obtenue dans les conditions optimal (CADP-Co20%/300°C) est devenu moins lisse, ceci est dû à la présence de cristallites de cobalt localisé à la surface externe du charbon actif fonctionnalisé.

Références bibliographiques

- [1] Jonathan Moreau, Rationalisation de l'étape d'imprégnation de catalyseurs à base d'hétéropolyanions de molybdène supportés sur alumine, thèse de doctorat, Université Claude Bernard Lyon I, **2012**.
- [2] B. H. Hameed, J. M. Salman, V. O. Njoku, Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon. *Chemical Engineering Journal*, **174 (2011) 33–40**.
- [3] R. Debasis, M. Suwendu, S. Prosenjit, S. Ramkrishna, A. Basudam. Removal of 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid from aqueous medium using modified jute; *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*, **67 (2016) 292–299**.
- [4] B. H. Hameed J. M. Salmana, V. O. Njoku. Adsorption of pesticides from aqueous solution onto banana stalk activated Carbon. *Chemical Engineering Journal*, **174 (2011) 41–48**.
- [5] Guojie Zhang, A Su, Y Du, J Qu, Y Xu. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Colloid and Interface Science* **433(2014)149–155**
- [6] W. Wei, W. Xuejiang, W. Xin, Y. Lianzhen, W. Zhen, X. Siqing, Z. Jianfu, Z, Chromium removal from aqueous solution with bamboo charcoal chemically modified by iron and cobalt with the assistance of microwave, **25 (2013) 1726-1735**.
- [7] M. Hero, B. Ruiz, M. Andrade, A. S. Mester, J. B Parra, A. P. Carvalho, C. O. Ania, .Dual role of copper on the reactivity of activated carbons from coal and lignocellulosic precursors, *Microporous and Mesoporous Materials*, **154 (2012) 68–73**.
- [8] Y. Xu, Z. Liu, H. Xia, *Catalyst Design and Preparation Process*. Chemical Industry Press, Beijing, 2003.

[9] S. Karthikeyan, R. Boopathy, G. Sekaran, In situ generation of hydroxyl radical by cobalt oxide supported porous carbon enhance removal of refractory organics in tannery dyeing wastewater. *J. Colloid Interface Sci*, 448 (2015) 163-174.

[10] Z. Wang, E. Wang, L. Gao, L. Xu, Synthesis and properties of Mg₂Al layered double hydroxides containing 5-fluorouracil. *J. Solid State Chem*, 178 (2005) 736-741

Chapitre VI :
Adsorption du 2,4-D sur les
charbons actifs et sur les
charbons actifs
fonctionnalisés

VI.1. Introduction

Dans ce dernier chapitre, nous allons définir l'efficacité du charbon actif synthétisé à base de déchets du palmier dattiers et du charbon actif fonctionnalisé avec le Cobalt (**CADP-Co20%/300°C**), obtenue dans les conditions optimales, à titre comparatif, par l'adsorption d'un polluant organique, un herbicide, l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique des solutions aqueuses. Dans un premier temps, nous avons étudié l'influence de deux paramètres, la concentration de la molécule adsorbée et le temps de contact, sur la capacité d'adsorption du **CADP** et du **CADP-Co20%/300°C** vis-à-vis du **2,4-D** ; ensuite, nous avons tenté d'appliquer différentes lois cinétiques telles que les équations de vitesses de pseudo premier-ordre, et de pseudo second-ordre sur les résultats expérimentaux. Enfin, nous avons tracé puis modélisé les isothermes d'adsorption sur la base de deux modèles théoriques, le modèle de Langmuir et de Freundlich.

VI.2. Etude de l'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique en batch

VI.2.1. Influence des différentes concentrations de l'acide 2,4-D par l'adsorption sur CADP

VI.2.1.1. Mode opératoire

L'adsorption a été réalisée sur une masse égale à 0,5 g de CADP avec des solutions à différentes concentrations en 2,4-D (10- 30- 60- 100- 150 mg / L), préparées dans un volume de 0,25 L, à la température de 30 °C ; sous agitation magnétique à 200 tour/min.

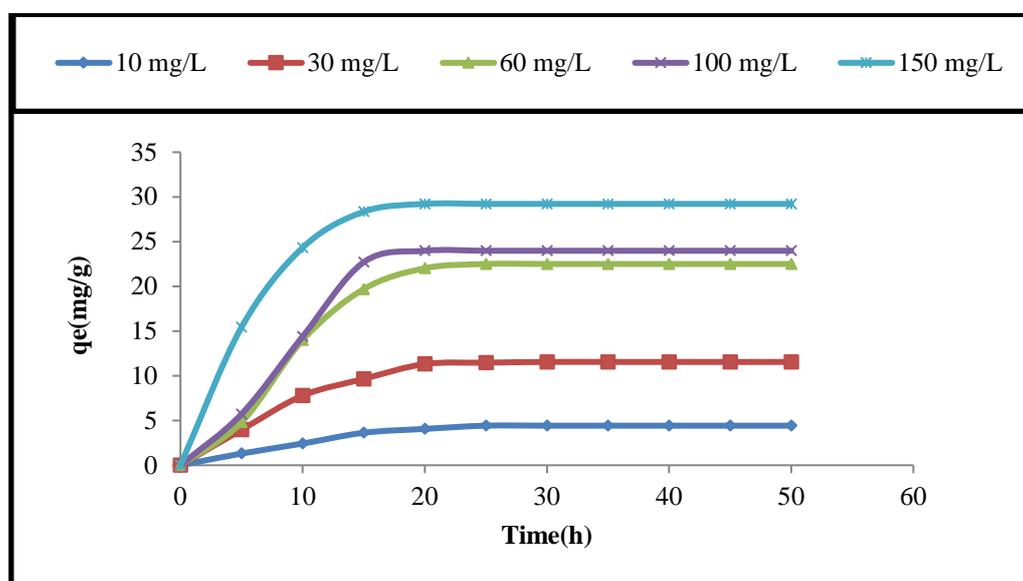
VI.2.1.2. Résultats obtenus

La capacité d'adsorption du 2,4-D augmente avec l'augmentation des concentrations initiales de la solution en polluant (Figure VI-1). Après 24 heures l'allongement du temps de contact n'a aucun effet sur la concentration résiduelle du 2,4-D dans la solution; ceci explique que l'équilibre est atteint. La capacité d'adsorption maximale est calculée par l'équation (**Eq IV.1**) du chapitre (**IV**).

Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau VI.1**.

Tableau VI.1 : Effet de la concentration de la solution en 2,4-D sur la capacité d'adsorption de CADP.

[C ₀] du 2,4-D (mg/L)	Temps (h)	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
10	15	4,01
30	20	11,465
60	20	22,5
100	20	23,98
150	20	29,22

**Figure VI.1** : Effet des différentes concentrations de la solution en 2,4-D sur la capacité d'adsorption de CADP.

VI.2.2. Influence de la concentration du 2,4-D sur la capacité d'adsorption du CADP-Co20%/300°C

VI.2.2.1. Mode opératoire

Les essais sont réalisés en batch à la température optimisée de 30 °C, dans une série de béchers pour différentes concentrations initiales en 2,4-D de (10, 30, 50, 80, 100 et 150 mg / l) dans un volume de 50 ml d'eau distillée, avec agitation à 200 tour/min, au moyen d'un agitateur magnétique, à pH=2 et avec une masse de 0,1 g de CADP-Co20%/300°C. La réaction s'arrête lorsque l'équilibre d'adsorption est atteint pour chaque concentration.

L'analyse de la concentration de l'acide 2,4-D initiale ou résiduelle est effectuée par spectroscopie d'adsorption UV-Visible à l'aide du spectrophotomètre (1800 SHIMADZU) à λ

$\lambda_{\max} = 284$ nm. Les différents résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $q_e = f(t)$. La quantité de composé adsorbée est calculée comme suit [1,2, 3] :

$$q_t = \frac{(C_0 - C_t) \times V}{m} \quad (\text{Eq VI-1})$$

q_t : quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du

Composé organique en (mg/l).

m : masse de l'adsorbant en (g).

VI.2.2.2. Résultats obtenus

Le tableau VI.2 montre l'augmentation de la capacité d'adsorption pour différentes concentrations initiales du 2,4-D.

Tableau VI.2 : Variation des Capacités d'adsorption du CADP-Co20%/300°C en fonction de différentes concentrations de 2,4-D.

[C ₀] du 2,4-D (mg/L)	Temps (min)	Capacité maximale d'adsorption (mg/g)
10	240-360	4,774
30	480-540	15,205
50	480-540	20,373
80	480	27
100	480	30,875
150	360-420	37,25

La **Figure VI-2** a indiqué que la capacité d'adsorption du charbon actif imprégné augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de la solution en 2,4-D. La cinétique

d'adsorption atteint l'équilibre entre 300 min et 540 min, avec une quantité maximale adsorbée de 37,25 mg / g.

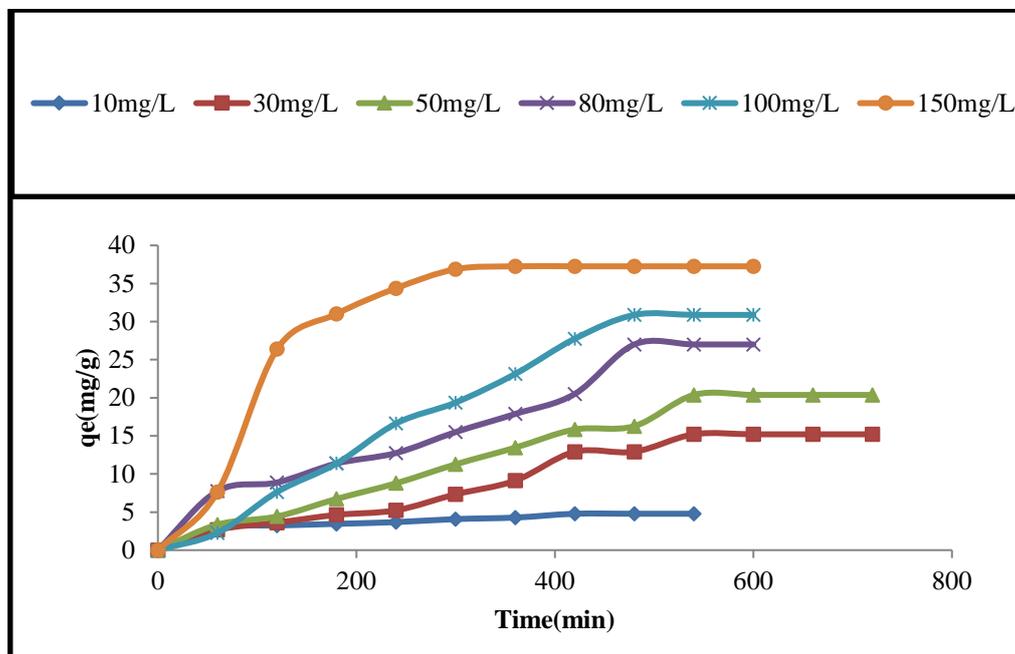


Figure VI.2 : Effet des différentes concentrations de 2,4-D sur la capacité d'adsorption de CADP-Co20%/300°C.

VI.2.3. Comparaison de l'influence du temps de contact sur le rendement d'adsorption de CADP et CADP-Co20%/300°C

L'adsorption a été étudiée en fonction du temps pour déterminer la quantité de composé organique adsorbé à différents intervalles de temps. Le temps d'équilibre est l'un des facteurs les plus importants du point de vue économique pour les systèmes de traitement des eaux Pollués [1].

Pour comparer entre **CADP** et **CADP-Co20%/300°C** ; On doit quantifier la quantité ou la capacité d'adsorption de ces matériaux, par le calcul du rendement d'élimination du composé adsorbé 2,4-D, défini par **R %** :

$$R \% = \frac{C_0 - C_e}{C_0} \times 100 \quad (\text{Eq VI.2})$$

R % : pourcentage de la quantité adsorbé.

VI.2.3.1. Mode opératoire

L'effet du temps de contact sur la quantité de 2,4-D adsorbée sur 0,1 g de **CADP** et **CADP-Co20% /300°C** respectivement, a été étudié en utilisant un volume de 50 ml d'une solution (2,4-D) à 10 mg/L, à pH= 2. Les résultats obtenus sont tracés sous forme de courbe $R\% = f(t)$. Le pourcentage de la quantité de 2,4-D adsorbée est calculé par l'équation (VI.2).

VI.2.3.2. Résultats obtenus

Pour comparer entre les deux adsorbants, nous avons représenté sur la **Figure VI -3** les résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du 2,4-D sur les deux matériaux **CADP** et **CADP-Co20% /300°C** ; Nous remarquons d'après les expériences que le charbon actif qui a été imprégné par le Cobalt à 20% et calciné à 300°C présente une cinétique d'adsorption beaucoup plus rapide que le charbon actif de déchets du palmier dattier vierge sans imprégnation. Le temps d'équilibre est plus rapidement atteint avec **CADP-Co20% /300°C**. Les rendements d'élimination du 2,4-D obtenues sont respectivement de 90,60% et 95.02% au bout d'un temps d'équilibre de 800 min dans le cas du **CADP** et 360 min seulement dans le cas de **CADP-Co20% /300°C**. Les résultats obtenus sont regroupés dans le **Tableau VI.3** :

Tableau VI.3 : Comparaison entre le temps de contact et le rendement d'élimination du 2,4-D par CADP et CADP-Co20% /300°C

Matériaux	CADP	CADP-Co20% /300°C
R%	90,60	95,02
Temps (min)	800	360

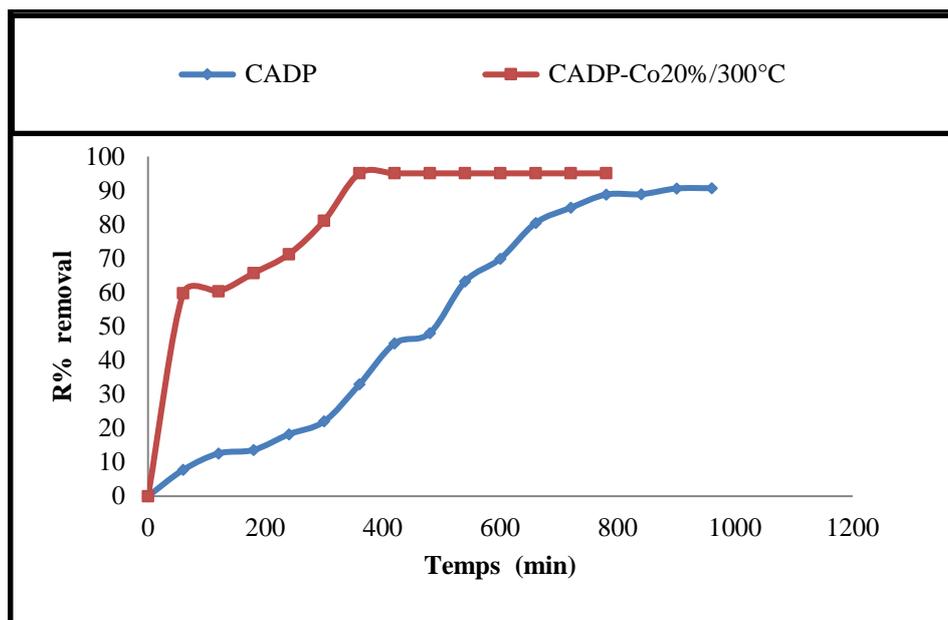


Figure VI.3 : Effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du 2,4-D par CADP et CADP-Co20% /300°C.

VI.3. Modélisation des cinétiques d'adsorption

Plusieurs modèles cinétiques ont été utilisés afin d'interpréter les données expérimentales, qui donnent des informations essentielles pour l'utilisation de ces matériaux adsorbants dans le domaine de l'adsorption.

Dans cette étude, deux modèles ont été utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption du 2,4-D sur CADP et sur CADP-Co20% /300°C, en raison de leur simplicité et leur capacité à décrire la cinétique d'adsorption des polluants organiques. Ces modèles sont le modèle de pseudo-premier-ordre (PPO), et le modèle de pseudo-second-ordre (PSO) [4-6].

VI.3.1. Le modèle de pseudo premier ordre(PPO)

L'expression est donnée par Lagergren [7]:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq VI.3})$$

Où :

k_1 : constante de vitesse de réaction d'adsorption du 2,4-D sur les CADP et CADP-Co20% /300°C de premier ordre, en (min^{-1}) ;

q_e : quantité du 2,4-D adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

q_t : quantité du 2,4-D adsorbée à l'instant t en (mg/g) ;

t : temps de contact en (min).

Après intégration dans les conditions initiales $q_t = 0$ à $t = 0$, l'équation devient :

$$q_t = q_e(1 - e^{-k_1 t}) \quad (\text{Eq VI.4})$$

La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - k_1 t \quad (\text{Eq VI.5})$$

On trace $\ln(q_e - q_t) = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_1 et q_e . Ce modèle permet de décrire les phénomènes ayant lieu lors des premières minutes du processus d'adsorption [8].

VI.3.2. Le modèle pseudo-second-ordre (PSO)

Le modèle pseudo-second-ordre (PSO) est donné par l'expression suivante :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 (q_e - q_t) \quad (\text{Eq VI.6})$$

Où :

k_2 : constante de vitesse de réaction d'adsorption du 2,4-D sur les CADP et CADP-Co20% /300°C, de second ordre, en (g/mg/min).

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre en (mg/g) ;

q_t : quantité adsorbée au temps t en (mg/g) ;

t : temps de contact en (min).

Après intégration de l'équation (Eq VI.6) on obtient :

$$q_t = \left(\frac{k_2 q_e^2 t}{k_2 q_e t + 1} \right) \quad (\text{Eq VI.7})$$

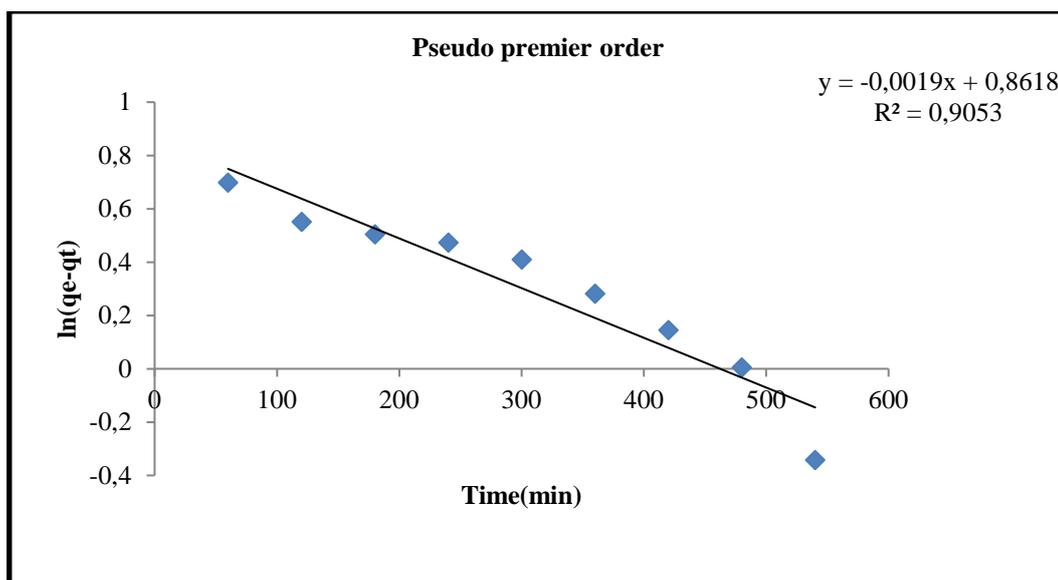
La linéarisation de l'équation précédente donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad (\text{Eq VI.8})$$

$h = k_2 q_e^2$ est la vitesse initiale d'adsorption en (mg /g min). On trace $t/q_t = f(t)$, on obtient une droite qui donne k_2 et q_e . Contrairement au modèle du premier ordre, le modèle de pseudo second ordre est applicable à un intervalle de temps plus large (généralement l'ensemble du processus d'adsorption) [8].

Les résultats obtenus sont représentés sur les **Figures VI.4** et **VI.5**, et les constantes obtenues à partir des deux modèles sont rassemblés dans le **Tableau VI.4**.

a)



a')

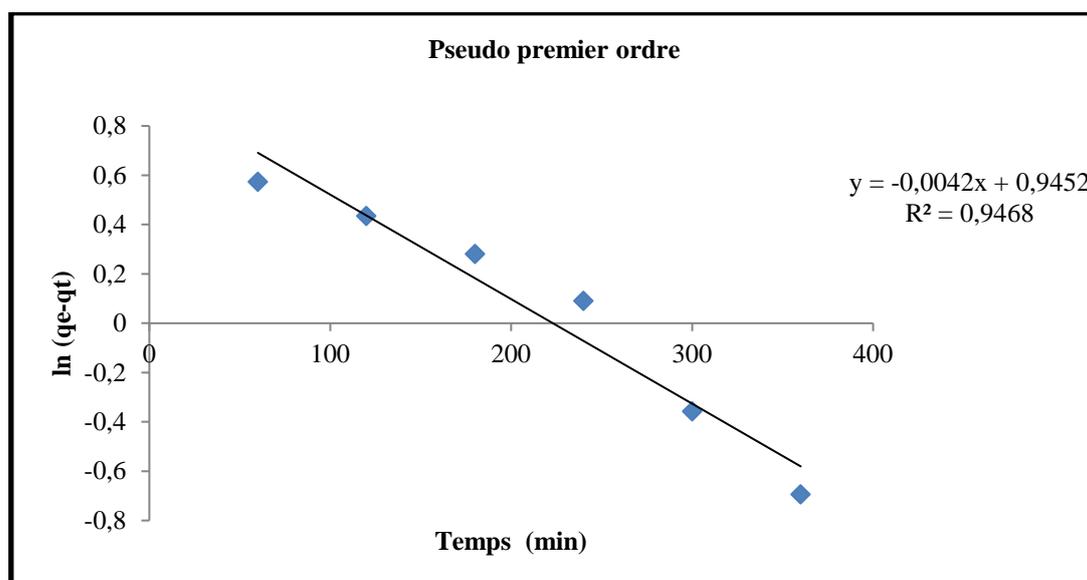
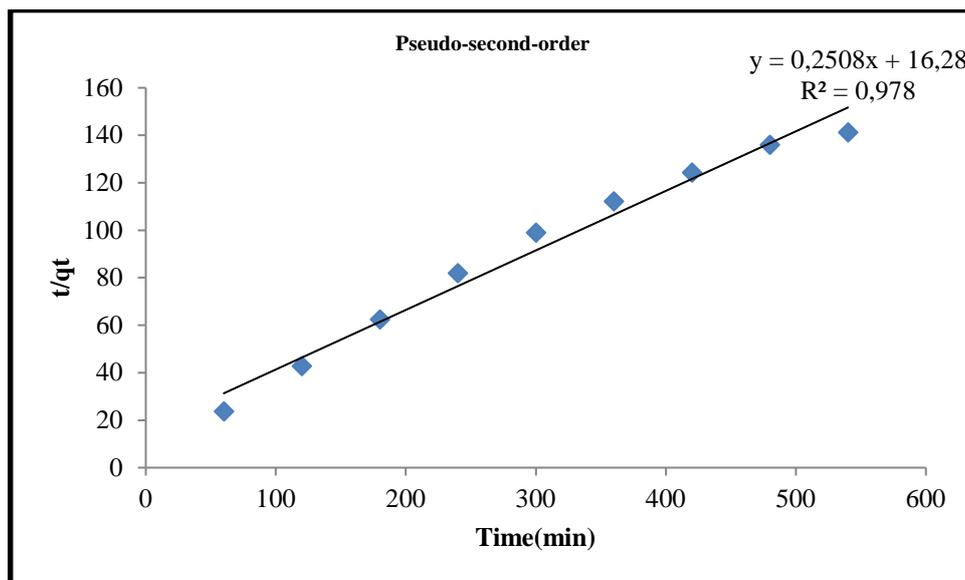


Figure VI.4 : Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d’adsorption du 2,4-D à 10 mg/L sur ; a) CADP, a’) CADP-Co20% /300°C ; par le modèle de pseudo premier ordre .

b)



b')

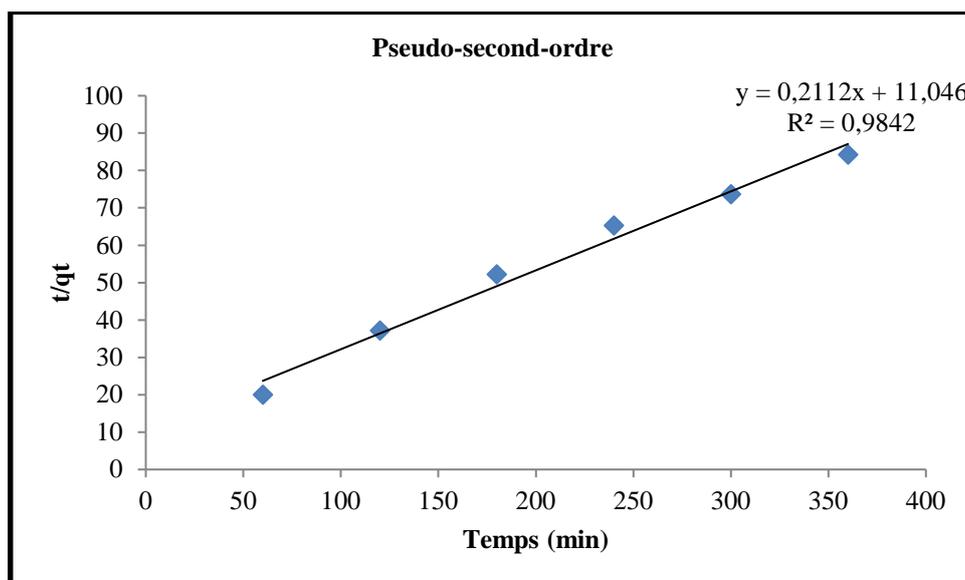


Figure VI.5: Représentation graphique de la modélisation de la cinétique d'adsorption du 2,4-D à 10 mg/L; b) CADP, b') CADP-Co20% /300°C ; par le modèle de pseudo second ordre.

Le meilleur modèle établi pour l'étude de la cinétique d'adsorption est choisi selon le facteur de corrélation. Plus ce facteur est élevé plus le modèle est favorable pour l'étude du processus d'adsorption [9].

A partir des résultats du **tableau VI.4**, nous remarquons que le modèle qui présente un facteur de détermination le plus élevé est celui du modèle de *pseudo-second-order* avec un facteur $R^2 = 0,978$ dans le cas du **CADP**, et $R^2 = 0,9842$ dans le cas du **CADP-Co20% /300°C**.

On peut déduire donc que le modèle de *pseudo-second-order* est celui qui décrit le mieux le processus d'adsorption de l'acide 2,4-Dichlorophénoxy acétique sur les deux matériaux **CADP** et **CADP-Co20% /300°C**. L'analyse des données cinétiques par d'autres chercheurs a également montré que l'équation de vitesse de pseudo-second-order permet de simuler avec un bon accord l'adsorption du **2,4-D** [10-12].

Nous voyons aussi que les quantités adsorbées calculées par ce modèle sont plus proches des quantités adsorbées expérimentalement dans le cas de **CADP** et **CADP-Co20% /300°C**.

Tableau VI.4 : Résultats des modèles cinétiques de l'adsorption du 2,4-D à 10 mg/L sur le CADP et CADP-Co20%/300°C .

Modèles	Paramètre	CADP	CADP-Co20% /300°C
(Pseudo-premier order) PPO	K_1	0,0019	0,0042
	q_e	2,3674	2,5733
	R	0,9514	0,9730
(Pseudo-second-order) PSO	K_2	0,0038	0,004
	q_e	3,9872	4,7348
	R	0,9889	0,9921

VI.4. Isothermes d'adsorption du 2,4-D sur le charbon actif et sur le charbon actif fonctionnalisé

Les isothermes d'adsorption sont très utiles pour la compréhension du mécanisme d'adsorption [13]. En générale, les isothermes d'adsorption fournissent des informations sur l'amélioration des adsorbants, une description sur l'affinité et sur l'énergie de liaison entre l'adsorbat et l'adsorbant (existence des interactions latérales entre molécules ou non), et sur la capacité d'adsorption [14]. L'isotherme permet aussi de donner des informations sur le mode d'adsorption (adsorption en monocouche ou en multicouches). Toutes ces informations pourront être extraites à partir des modèles d'équilibre décrivant du processus d'adsorption. Dans cette étude, l'effet de la concentration initiale du 2,4-D à pH=2 sur la quantité adsorbée (mg/g) par le CADP et par CADP-Co20%/300°C a été étudié dans une gamme de concentrations initiales, variant de (10-30-60-100 à 150 mg/l) ; dans le cas du CADP, les concentrations initiales sont (10, 30, 50, 80, 100 et 150 mg /L) ; dans le cas du CADP-Co20%/300°C . Les isothermes d'adsorptions tracées à une température de 30 ± 1 °C sont représentées sur la **Figure VI.6**.

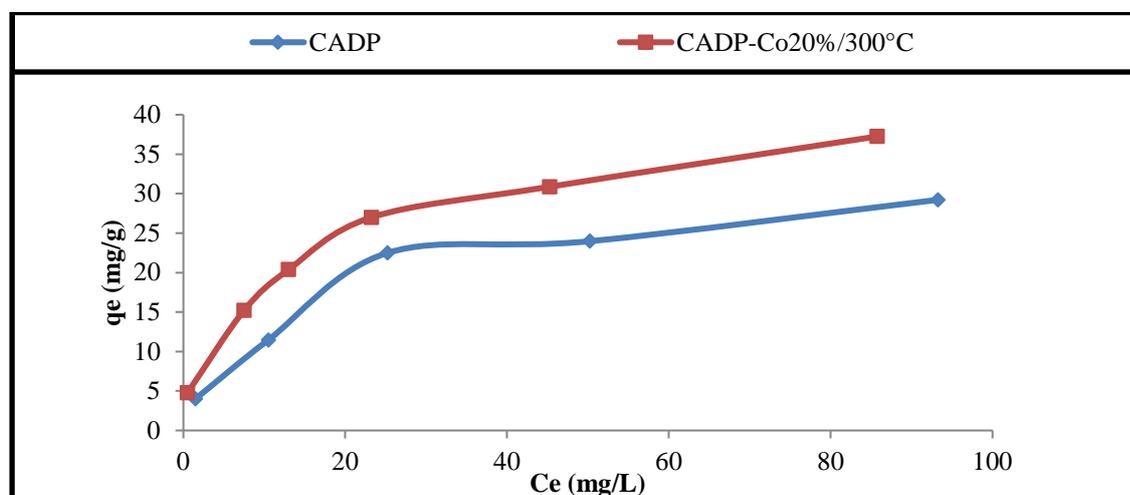


Figure VI.6: Représentation graphique des isothermes d'adsorption du 2,4-D sur Le CADP et sur CADP-Co20%/300°C.

En se référant toujours à la **Figure VI.6**, on remarque que l'affinité du charbon actif et du charbon actif fonctionnalisé par le Cobalt pour le 2,4-D est grande dès le début de la réaction. La fonctionnalisation du charbon actif d'origine végétal a un grand effet sur l'amélioration de la capacité d'adsorption. On peut dire que le charbon actif fonctionnalisé (CADP-Co20%/300°C), préparé au laboratoire est un meilleur adsorbant, puis qu'il est plus performant que le CADP.

VI.4.1. Modélisation des isothermes d'adsorption

Les paramètres obtenus à partir de la modélisation des isothermes d'adsorption fournissent des informations importantes sur le mécanisme d'adsorption, sur les propriétés de surface et sur les affinités adsorbant-adsorbat. Les deux modèles le plus couramment employés sont les modèles de Langmuir et Freundlich. Le modèle le mieux applicable aux résultats d'adsorption, sera évalué à partir du coefficient de détermination R^2 ($0 < R^2 < 1$) et de la comparaison des valeurs de la quantité d'adsorption maximum, obtenue à partir des différents modèles, et celle obtenue expérimentalement.

VI.4.1.1. Modèle de Langmuir

Ce modèle est très utile pour l'adsorption monomoléculaire d'un soluté en formant une monocouche à la surface d'un adsorbant, ce modèle est utilisé quand les conditions suivantes sont remplies :

L'espèce adsorbée est fixée sur un seul site bien défini, chaque site n'est capable de fixer qu'une seule espèce adsorbable, l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante des autres espèces déjà adsorbées sur des sites voisins.

Il est décrit par l'expression suivante [15] :

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \quad (\text{Eq VI.9})$$

Où :

C_e : Concentration à l'équilibre (mg/l), q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g), q_m : capacité maximale d'adsorption théorique (mg/g).

K_L : constante de l'équilibre thermodynamique d'adsorption (l/mg).

La linéarisation de l'équation **VI.9** donne :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (\text{Eq VI.10})$$

On obtient l'équation d'une droite de pente $\frac{1}{q_m}$ et d'ordonnée à l'origine $\frac{1}{K_L q_m}$. [2], [16-18].

L'équation de Langmuir peut être exprimée par un paramètre d'équilibre adimensionnel appelé R_L , défini par :

$$R_L = \frac{1}{(1 + K_L \times C_0)} \quad (\text{Eq VI.11}) \quad [19]$$

Où :

C_0 : la concentration initiale la plus élevée de l'adsorbat.

Si $R_L = 0$, l'adsorption est irréversible ; et si $(0 < R_L < 1)$, alors elle est favorable, si $(R_L = 1)$ elle est linéaire et si $(R_L > 1)$ elle est défavorable [19,20].

VI.4.1.2. Modèle de Freundlich

Le modèle empirique de Freundlich [21] est basé sur l'adsorption sur des surfaces Hétérogènes, suivant l'équation :

$$(\text{Eq VI.12}) q_e = k_f C_e^{1/n_f}$$

Où :

q_e , C_e : ont les mêmes définitions que ci-dessus.

K_f , n : des constantes de Freundlich, K_f : est une indication de la capacité d'adsorption de l'adsorbant, n : représente l'intensité de l'adsorption et indique si l'adsorption est favorable.

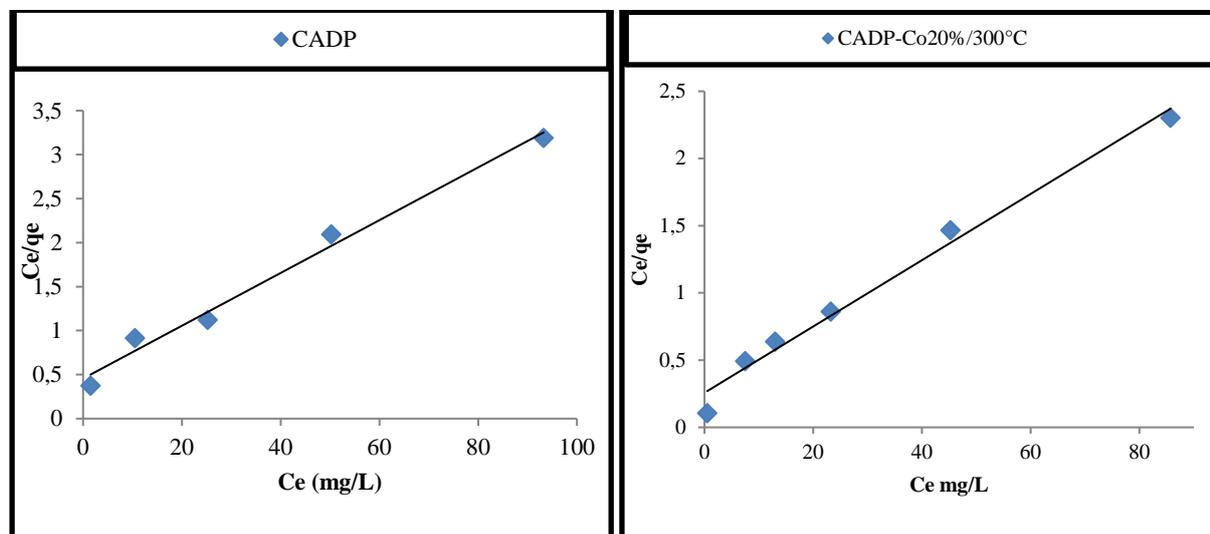
Si $n=1$ adsorption linéaire, si $n < 1$ l'adsorption chimique est favorable, et si $n > 1$ l'adsorption physique est favorable [22].

Les paramètres K_f et n_f sont déterminés à partir de la forme linéaire de l'isotherme en traçant $\log q_e = f(\log C_e)$. La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (\text{Eq VI.13})$$

Les modèles linéaires de Langmuir et de Freundlich sont représentés sur les **Figures VI-7 et**

VI-8, et les résultats obtenus pour les différentes constantes calculées à partir de la modélisation linéaire et non linéaire des modèles utilisés, sont regroupés dans le **Tableau VI.5**.



Figures VI-7 : Application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du 2,4-D sur CADP et sur CADP-Co20%/300°C.

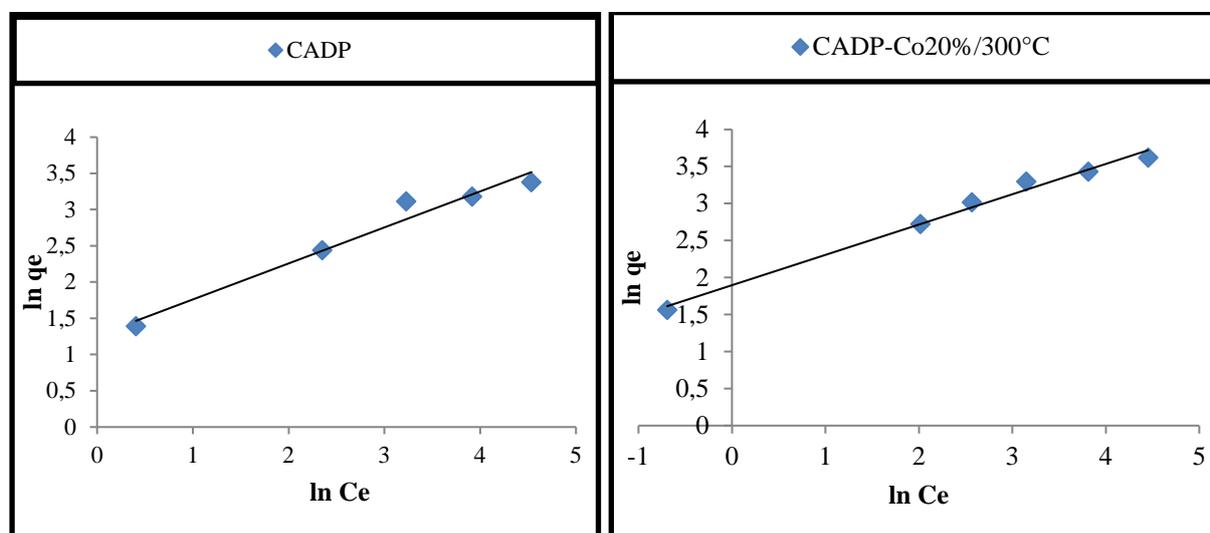


Figure VI-8: Application du modèle de Freundlich pour l'adsorption du 2,4-D sur CADP et sur CADP-Co20%/300°C.

Tableau VI.5 Résultats de la modélisation de l'adsorption du 2,4-D en solution aqueuse sur le CADP et CADP-Co20%/300°C, par les modèles de Langmuir et Freundlich.

Paramètres des modèles	CADP	CADP-Co20%/300°C
Langmuir		
q_m (mg/g)	29,85	32,50
K_L (L/mg)	0,090	0,224
R	0,976	0,996
Freundlich		
K_F (mg/g)	3,2939	6,8723
n	1,6860	2,6295
R	0,950	0,9803

À partir des résultats de modélisation des isothermes présentés dans le **Tableau VI.5**, on observe que les modèles de Freundlich et Langmuir représentent bien les résultats d'adsorption du 2,4-D sur les CADP et sur CADP-Co20%/300°C, avec un coefficient de corrélation $R=0,976$ et $0,996$ dans le cas du modèle de Langmuir et un coefficient de corrélation $R=0,950$ et $0,9803$ dans le cas du modèle de Freundlich respectivement.

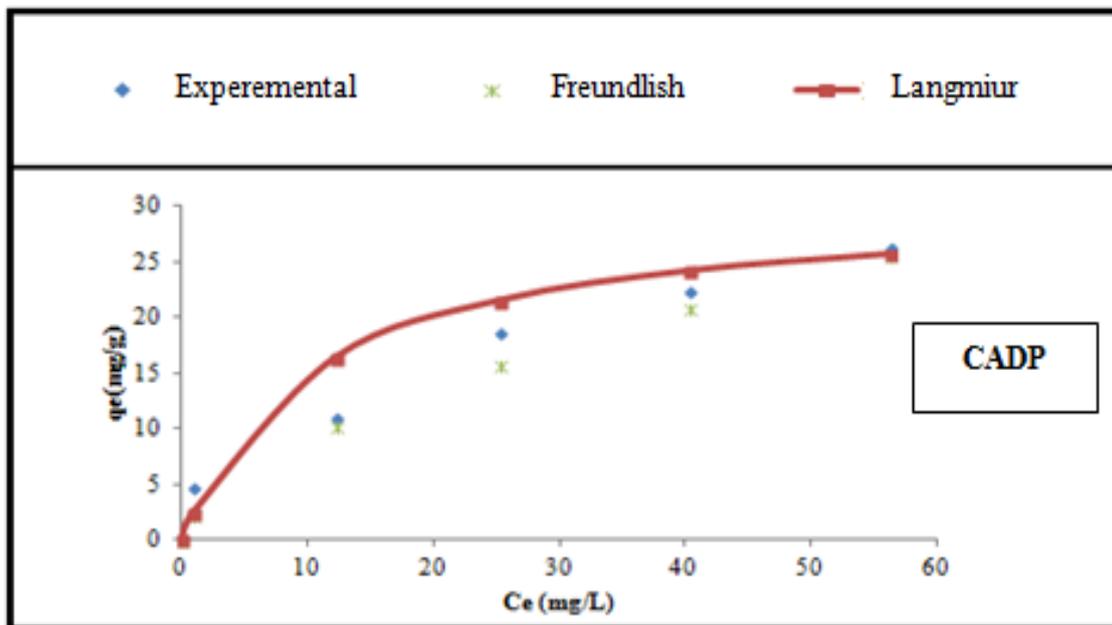
Dans l'ensemble nous constatons que le modèle de Langmuir est le modèle le plus crédible qui décrit le mieux nos résultats expérimentaux, avec des $q_m=32.50$ mg/g et $R^2=0,992$ pour CADP-Co20%/300°C, alors que $q_m=29,85$ mg/g et $R^2=0,952$ seulement pour CADP.

Dans le cas de l'adsorption du 2,4-D sur CADP, le modèle de Langmuir montre que les surfaces de nos échantillons sont homogènes sur le plan énergétique et que l'adsorption est monomoléculaire [23]. Les mêmes résultats sont observés lors de l'adsorption du 2,4-D sur le charbon actif fonctionnalisée par le Cobalt (CADP-Co20%/300°C).

Les valeurs n du modèle de Freundlich sont supérieures à l'unité ($n=1,6890$ pour CADP et $n=2,6295$ pour CADP-Co20%/300°C, ceci montre que l'adsorption est favorable [22] et physique [22,24].

La valeur de R_L ($0 < R_L < 1$), calculés avec l'équation (Eq VI.11) [19,20] sont $0,066$ et $0,031$. Ceci a encore confirmé que le modèle de Langmuir décrit mieux les isothermes d'adsorption, il qu'il est plus favorable que le modèle de Freundlich pour décrire le phénomène d'adsorption du 2,4-D sur le CADP et CADP-Co20%/300°C.

A)



B)

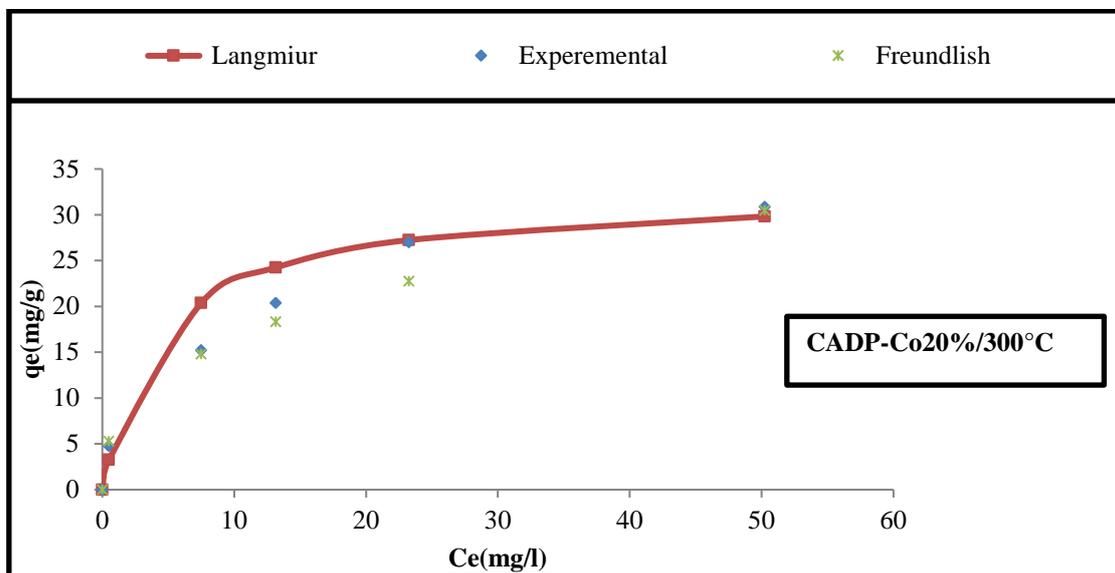


Figure VI.9 : Modélisation des isothermes d'adsorption du 2,4-D sur A) CADP ;B) CADP-Co20%/300°C.

VI. 5. Caractérisation spectroscopique FTIR du déchet du palmier dattier pendant les modifications

La Figure (VI.10) illustre les spectres FTIR des matériaux obtenus après activation physique à la vapeur d'eau dans une atmosphère inerte N₂ (CADP), et des matériaux obtenus après la fonctionnalisation par imprégnation avec la teneur optimal de Cobalt, et calcination à la température optimale (CADP-Co20%/300°C), et à titre comparatif, des matériaux non modifier (DPN). La caractérisation spectroscopique de nos matériau naturel par infrarouge (FTIR), indique la présence des groupements fonctionnels de type alcène, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxylique, caractéristiques des composés essentiels des matériaux végétaux (la cellulose, l'hémicellulose et la lignine). Le (FTIR) du (CADP) montre, que certaines bandes d'absorption caractéristiques de l'eau et des composés aliphatiques ont disparu après activation. Le FTIR du (CADP-Co20%/300°C) est presque semblables au FTIR du CADP mais un élargissement des pics étaient apparu, et L'apparition d'un petit nouveau pic à 1014 cm⁻¹ et le déplacement de certain pics est caractéristique des groupements fonctionnels des ions métalliques suite au dépôt du cobalt à la surface.

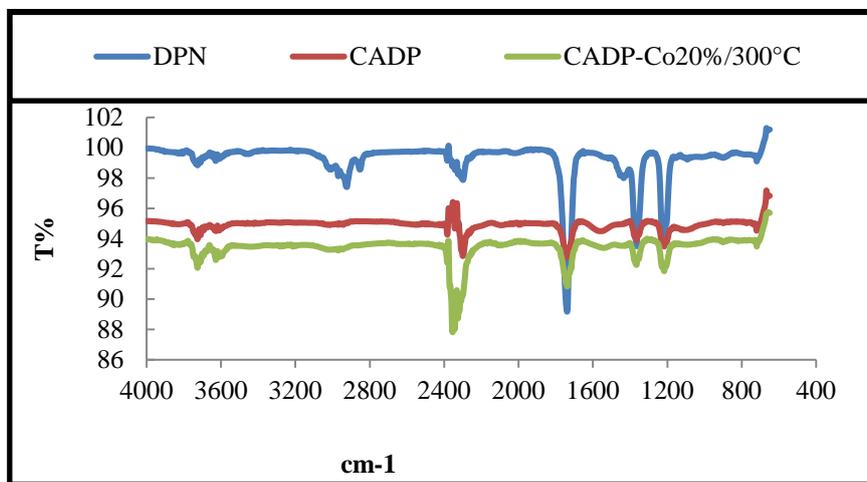


Figure VI.10 : Comparaison des spectres Infra Rouge à transformé de Fourier des matériaux DPN, CADP et CADP-Co20%/300°C.

VI.6. Régénération du charbon actif et du charbon actif fonctionnalisé

Il existe un certain nombre de techniques de régénération des Charbons Actifs : thermique, à la vapeur d'eau, par un gaz inerte, désorption par l'eau chaude ; chimique (extraction par solvant, par fluide supercritique ou décomposition des adsorbats par des agents oxydants ou réducteurs) ; électrochimique ou encore biologique [25].

VI.6.1. La Désorption

Une fois adsorbé sur le charbon actif des déchets du palmier dattier et le charbon actif imprégné avec le Cobalt à 20% /300°C, l'acide 2,4 –Dichlorophénoxy acétique peut être récupérer en milieu neutre, (pH proche de 7). La désorption a été réalisée par l'ajout d'un volume de 1000 mL d'eau distillée ultra pure (pH=6,89 proche de 7) à 2 g du CADP et à 2 g de CADP-Co20%/300°C, utilisés dans le processus d'adsorption du 2,4-D, dans un bain marie à 30°C. Le mélange de l'eau distillée ultra pure et des deux matériaux a été agité pendant **9 heures**, puis les deux matériaux adsorbants ont été séparés par filtration puis séchage à 80 °C dans une étuve (récupération du 2,4-D et régénération de CADP et CADP-Co20%/300°C). La détermination de la concentration de 2,4-D désorbée (l'adsorbat) est définie au moyen de la spectroscopie d'absorption UV-Visible, par un spectrophotomètre (1800 SHIMADZU) à $\lambda_{max} = 284$ nm.

Tableau VI.6 : Détermination de la concentration du 2,4-D désorbé

Matériaux régénérés	CADP	CADP-Co20%/300°C
[2,4-D] désorbé	14,0305 ppm	15,1082 ppm

D'après les résultats illustré dans le **Tableau VI.6**, on constate qu'il y a une désorption de l'adsorbat 2,4-D à partir de CADP, CADP-Co20%/300°C respectivement, donc l'adsorption du 2,4-D sur les deux matériaux est de nature physique.

Conclusion

Les tests d'adsorption en batch ont servi à établir l'affinité des charbons actifs issus des déchets du palmier dattier, et des charbons actifs issus des déchets du palmier dattier fonctionnalisés par une teneur de 20% de cobalt, et calciné à 300 °C, vis à vis de l'herbicide **2,4-D**, utilisé comme polluant modèle. L'influence des différentes concentrations initiales du 2,4-D sur la capacité d'adsorption par **CADP** et **CADP-Co20%/300°C**, et l'effet du temps de contact sur le rendement d'élimination du 2,4-D par **CADP**, **CADP-Co20% /300°C** ont été étudiés. Il a été observé à partir de ces expériences que le charbon actif fonctionnalisé par le cobalt présentait une affinité et une capacité d'adsorption plus élevée vis-à-vis du **2,4-D**, avec une cinétique d'adsorption plus rapide par rapport au charbon actif vierge, sans imprégnation **CADP**.

L'étude de la cinétique d'adsorption a montré que le modèle de *pseudo-second-ordre* est celui qui décrit mieux le processus d'adsorption de l'acide 2,4-Dichlorophénoxy acétique sur les deux matériaux **CADP**, **CADP-Co20% /300°C préparés**; Car ce modèle présente des facteurs de corrélation plus élevés ($R^2=0,978$; $R^2=0,9842$ respectivement).

Les isothermes d'adsorption du polluant organique étudié sur **CADP** et **CADP-Co20% /300°C** sont simulées très correctement par le modèle de Langmuir, à en juger par la valeur du coefficient de corrélation ($R^2>0.950$). Ce modèle montre que l'adsorption se produit en monocouche et d'une manière homogène. Les valeurs de n de modèle de Freundlich sont supérieures de 1, ce qui montrent que l'adsorption est favorable et physique.

On peut dire que l'imprégnation du CADP avec le Cobalt (Co) a joué le rôle de support de catalyseur pour un métal de transition Co, car il a accéléré la réaction d'adsorption du 2,4-D et à favoriser l'augmentation de la capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis de ce polluant.

Références bibliographiques

- [1] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.P. Bellat. Effects of pyrolysis conditions on the porous structure development of date pits activated carbon. *J. Anal. Appl. Pyrolysis*. **94** (2012) **215-222**.
- [2] F. Mechat, C. Bouchelta, M.S. Medjram, R. Benrabaa, N. Ammouchi. Effect of hard and soft structure of different biomasses on the porosity development of activated carbon prepared under N₂/microwave radiations. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **3**(2015) **1928–1938**.
- [3] M. Ghaedi, H. Hossainian, M. Montazerzohori, A. Shokrollahi. F. Shojaipour. A novel acorn based adsorbent for the removal of brilliant green. *Desalination*. **218** (2011) **226-233**.
- [4] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressid, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam. Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste. *Chemical Engineering Journal*, **190** (2012)**203–212**.
- [5] N. Azouaou, Z. Sadaoui, A. Djaafri, H. Mokaddem. Adsorption of cadmium from aqueous solution onto untreated coffee grounds: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, **184** (2010)**126-134**.
- [6] Guojie Zhang et al. Catalytic performance of activated carbon supported cobalt catalyst for CO₂ reforming of CH₄. *Journal of Colloid and Interface Science* **433**(2014)**149–155**.
- [7] S. Lagergren, About the theory of so-called adsorption of soluble substance, *Handlingar*. **16** (1998) **1-39**.
- [8] O. Joseph. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués. Thèse doctorat Chimie de Lyon (2009).
- [9] Y. S. HO. Removal of copper ions from aqueous solution bay tree fern, *Water Res.*, **37** (2003) **2323-2330**.

- [10] Debasis Roy, Suwendu Manna, Prosenjit Saha, Ramkrishna Sen, Basudam Adhikari; Removal of 2,4 Dichlorophenoxyacetic acid from aqueous medium using modified jute; Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers 67 (2016) 292–299.
- [11] B.H. Hameed, J.M. Salman; V.O. Njoku, Batch and fixed-bed adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid onto oil palm frond activated carbon; Chemical Engineering Journal 174 (2011) 33– 40
- [12] M. Dehghani, S. Nasseri. Karamimanesh, Removal of 2,4-Dichlorophenolxyacetic acid (2,4-D) Herbicide in the Aqueous Phase using Modified Granular Activated Carbon. J. Environ. Health Sci. Eng. , 2(2014) 28-38.
- [13] Peng Lou, Yafei Zhao, Bing Zhang, Jindun Liu, Yong Yang, Junfang Liu. Study on the adsorption onto halloysite nanotubes, Water Reserch, 44 (2010) 1489-1497.
- [14] Y. C. Wong, Y. S. Szeto, W. H. Cheung, G. McKay. Equilibrium Studies for Acid Dye Adsorption onto Chitosan, Langmuir 19 (2003) 7888–7894.
- [15] H. Qiu hong, X. Zhiping, Q. Shizhang, F. Haghserht, G. Michael-Wilson, L. Qing. A novel color removal adsorbent from heterocoagulation of cationic and anionic clays, J. Colloid. Inter. Sci., 308 (2007) 191-199.
- [16] M.J. Ahmed, S. K. Theydan. Optimization of microwave preparation conditions for activated carbon from Albizia lebbek seed pods for methylene blue dye adsorption. J. Anal. Appl. Pyrol. 105(2014)199–208.
- [17] K.Y. Foo, B. H. Hameed, Preparation of oil palm (Elaeis) empty fruit bunch activated carbon by microwave-assisted KOH activation for the adsorption of methylene blue. Desalination, 275 (2011) 302–305.
- [18] Do, D. D. Adsorption Analysis: Equilibria and Kinetics. Imperial College Press, London, 1998.
- [19] B.H. Hameed, F.W. Shaarani. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenol onto activated carbon derived from agricultural waste. Desalination, 255 (2010) 159–164.
- [20] Weber , T.W. Chakkravorti, R.K. Activated carbon for purifying copper electrolytes. .AIChE J. 20(1974)228–238.

-
- [21] R. Baccar, M. Sarra, J. Bouzid, M. Feki, P. Blanquez. Removal of pharmaceutical compounds by activated carbon prepared from agricultural by-product. Chem. Eng. J. 211-212 (2012) 310-317.
- [22] S. Dawood, T. K. Sen. Removal of anionic dye congo red from aqueous solution by raw pine and acid-treated pine cone powder as adsorbent: Equilibrium, thermodynamic, kinetics, mechanism and process design. Water Research 46 (2012) 1933-1946.
- [23] Lei Yu, Yong-ming Luo. The adsorption mechanism of anionic and cationic dyes by Jerusalem artichoke stalk-based mesoporous activated carbon. J. Environ. Chem. Eng. 2 (2014) 220-229.
- [24] A. L. Cazetta, A. M. M. Vargas, E. M. Nogami, M. H. Kunita, M.R. Guilherme, A. C. Martins, T.L. Silva, J. C. G. Moraes, V. C. Almeida. NaOH-activated carbon of high surface area produced from coconut shell: Kinetics and equilibrium studies from the methylene blue adsorption. Chem. Eng. J. 174 (2011) 117-125.
- [25] Catherine AYRAL, Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif, thèse de doctorat, Université Toulouse, (2009).

Conclusion générale

Conclusion générale

L'objectif de cette étude consiste en la préparation de charbons actifs à partir de déchets agricoles, et leurs fonctionnalisations afin d'obtenir un adsorbant spécifique applicable pour le traitement des eaux, et notamment pour la dépollution des eaux contaminées par un polluant émergents dans l'eau, l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique comme modèle de polluant anionique organique; et afin de pouvoir comparer par la suite leurs cinétiques d'adsorption sur un charbon actif et sur un charbon actif fonctionnalisé. Le matériau naturel que nous avons utilisé comme précurseur ou matière première pour la fabrication du charbon actif est issue des résidus de l'agriculture, il s'agit des déchets du palmier dattier (tiges et noyaux de dattes).

La synthèse des charbons actifs à partir des résidus de l'agriculture, par pyrolyse et activation physique avec la vapeur d'eau dans une atmosphère inerte (N_2) a fait l'objet de nombreuses études. Ce procédé permet de préparer des charbons actifs de bonne qualité avec une structure poreuse très développée et de grandes surfaces spécifiques ; ces matériaux sont également appliqués dans le domaine de la catalyse, comme supports de catalyseurs ou métaux actifs. D'habitude, Le charbon actif joue le rôle d'adsorbant, mais aussi de catalyseur d'oxydation des polluants qu'il a adsorbés. Notre charbon actif a été obtenu à la température de calcination de 900 °C, sous flux d'azote, puis il a été utilisé dans les essais d'adsorption du 2,4-D.

Dans cette étude, nous avons modifié et fonctionnalisé la surface d'un charbon actif en grains, de taille entre 0,5 et 4 mm, issus de déchets du palmier dattier, par la méthode d'imprégnation par voie humide. Cette méthode est réalisée par la mise en contact du **CADP** comme support solide, avec une solution contenant le précurseur métallique (le cobalt, un métal de transition) à différentes proportions. Le mélange est placé dans un appareil à ultrasons, à une fréquence de 60 KHz afin de mieux fixer les ions oxydes de Cobalt à la surface du **CADP**. Le matériau est calciné à différentes températures, le matériau obtenu dans les conditions optimales (**CADP-Co20%** /300°C) a été choisis sur la base des résultats des essais d'adsorption du 2,4-D.

Les matériaux **DPN**, **CADP**, **CADP-Co** ont été caractérisés par les méthodes de caractérisation structurale : L'analyse Thermogravimétrique (ATG), la Spectroscopie

Infrarouge à Transformée de Fourier (FTIR), et la microscopie électronique à balayage (MEB).

La caractérisation physico-chimique avant l'activation du matériau naturel **DPN** a montré que le pH est proche de la neutralité, le taux d'humidité et la teneur en cendre sont faibles.

L'analyse thermique **ATG** des **DPN**, **CADP** montre que la température de dégradation de ces matériaux été plus de 700 °C pour le matériau naturel, et 500 °C pour le **CADP**.

La caractérisation spectroscopique par **FTIR** de nos matériaux naturels **DPN** indique la présence des groupements fonctionnels de type alcène, aromatique, cétone, alcool, hydroxyle, éther et carboxyle, caractéristiques des constituants essentiels des matériaux végétaux (cellulose, hémicellulose et lignine). L'analyse **FTIR** de **CADP** montre, que certaines bandes d'absorption caractéristiques de l'eau et des composés aliphatiques ont disparu après activation **H₂O/N₂** et calcination à **900 °C**, et de nouvelles bandes attribuées à C = C sont apparus à 1555,85 cm⁻¹, indiquant l'augmentation de la teneur du **CADP** en aromatiques. La caractérisation spectroscopique par FTIR des charbons actifs des déchets du palmier dattier, imprégnés avec différentes proportions de cobalt **CADP-Co**, et calcinés à différentes températures, et le charbon actif des déchets du palmier dattier sont presque semblables, ce qui indique la présence des mêmes groupements fonctionnels à leurs surfaces. En revanche, un nouveau pic apparaît à 1014 cm⁻¹ après greffage du cobalt.

La caractérisation morphologique par le (**MEB**) de notre matériau de départ **DPN** montre que la surface contient des cellules peu homogènes. Le (**MEB**) de **CADP** indique que la structure est devenue poreuse et contient des pores disposés d'une manière très organisée. Après fonctionnalisation et calcination du charbon actif, la surface de **CADP-Co20%/300 °C** est devenue plus lisse et mieux organisée, ceci est dû à la présence des ions d'oxyde de cobalt, localisés et dispersés à la surface externe du charbon actif **CADP**.

L'étude a porté sur l'élimination de l'herbicide acide 2,4-dichlorophénoxyacétique (polluant organique modèle) par le **CADP**, et par **CADP-Co20%/300°C**, par adsorption en batch. Les expériences ont montré que le charbon actif fonctionnalisé par le cobalt **CADP-Co20%/300°C** présente une cinétique d'adsorption plus rapide, une affinité et une capacité d'adsorption plus grande **vis-à-vis du 2,4-D** par rapport au charbon actif sans imprégnation **CADP**.

L'étude de l'effet de la concentration du polluant sur la capacité d'adsorption du 2,4-D a montré que la quantité adsorbée augmente avec l'augmentation de la concentration des solutions en polluant.

En effet, les pourcentages d'élimination de 10 mg/L de 2,4-D par **CADP**, et **CADP-Co20%/300°C** ont été **91 % et 95 %**, dans un temps d'équilibre de 800 min et 360 min respectivement.

Nous pouvons déduire que CADP joue un double rôle, le rôle d'un support pour le cobalt et le rôle de catalyseur puis qu'il accélère la réaction d'adsorption du 2,4-D.

Le modèle de pseudo-second-ordre est le modèle établi dans cette étude pour simuler la cinétique d'adsorption de l'herbicide acide 2,4-D sur le charbon actif CADP et le charbon actif fonctionnalisé **CADP-Co20%/300°C** avec un coefficient de corrélation **$R^2 = 0,978$** ; et **$R^2 = 0,9842$** respectivement, pour une concentration initial de 10 mg/L.

Les isothermes d'adsorption du 2,4-D sont simulées plus correctement par le modèle de Langmuir, puisque c'est le modèle le plus crédible qui décrit mieux nos résultats expérimentaux, avec des **$q_{\max} = 29,85 \text{ mg/g}$ et $32,50 \text{ mg/g}$** et **$R^2 = 0,953$, et $0,992$** pour **CADP**, **CADP-Co20%/300°C** respectivement. Les valeurs de **n** donnée par le modèle de Freundlich sont supérieures de 1, **n = 1,69** dans le cas de CADP et **n = 2,63** dans le cas de CADP-Co20%/300°C, ces valeurs indiquent que l'adsorption est favorable et physique ; donc l'adsorption de l'acide 2,4-dichlorophénoxyacétique est peut réversible lors de l'utilisation de **CADP et CADP-Co20%/300°C** comme adsorbants, et une désorption (régénération) de nos matériaux en fin de réaction est possible.

Comme perspective, Il serait intéressant de reprendre cette étude en examinant le comportement d'un autre métal de transition autre que le Cobalt, tel que le Fer, le Nickel etc. pour des essais d'adsorption d'un autre polluant organique ou des métaux lourds.

Annexes

Annexe.1 : Préparation et courbe d'étalonnage du 2,4-D

1-Préparation de l'acide 2,4-dichlorophénoxy acétique 2,4-D

Un désherbant commercial, le 2,4-D dont la formulation consiste en 600 g / l de 2,4-D Ester butyle glycol, a été utilisé comme adsorbat dans cette étude.

Tableau : Propriété physique de l'acide 2,4-D

formule chimique	C₈H₆Cl₂O₃
Masse moléculaire (g/mol)	221.04
Solubilité dans l'eau (mg /L)	900
UV absorption λ_{\max} (nm)	284

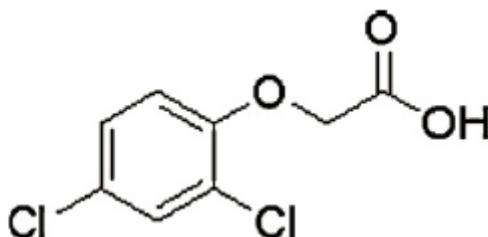


Figure1: Structure chimique de l'acide 2,4-dichlorophénoxy acétique (2,4-D).

- Le produit commercial (herbicide) de matière active 2,4-D, de concentration initiale (600g /L)= $6 \cdot 10^5$ mg /L
- Pour obtenir une solution mère de concentration finale (600 mg/l) de 2,4-D, il faut prendre un volume $V \times 6 \cdot 10^5$ mg /l = 600mg/L \times 1L

$V = 1\text{mL}$. Donc 1 mL de 2,4-D (600g/l) dilué dans un litre d'eau distillé afin d'obtenir une solution mère de $[C] = 600$ mg/L.

2-Etablissement de la courbe d'étalonnage :

La concentration des solutions étalon varie de 1 à 30 mg.L⁻¹. Pour tracer la courbe d'étalonnage, premièrement le blanc est mis en place dans l'appareil, puis on règle le zéro. Ensuite l'absorbance des solutions étalons est mesurée. La lecture se fait en introduisant environ 3 mL de solution dans la cuve du spectrophotomètre. La courbe d'étalonnage $A = f([C])$ est ensuite tracée et permet de déterminer la concentration des solutions inconnues. Les absorbances sont lu avec un spectrophotomètre **UV-VIS (1800 SHIMADZU)**. La figure 2 présente la courbes d'étalonnage obtenue à la longueur d'onde maximale $\lambda_{\text{max}} = 284$ (nm).

Tableau-1 : mesure de l'absorbance maximale en fonction de différentes concentrations du 2,4-D.

[C](mg/l)	0	1	5	10	15	20	30
Abs	0.000	0.0187	0.0899	0.2179	0.3462	0.4436	0.6855

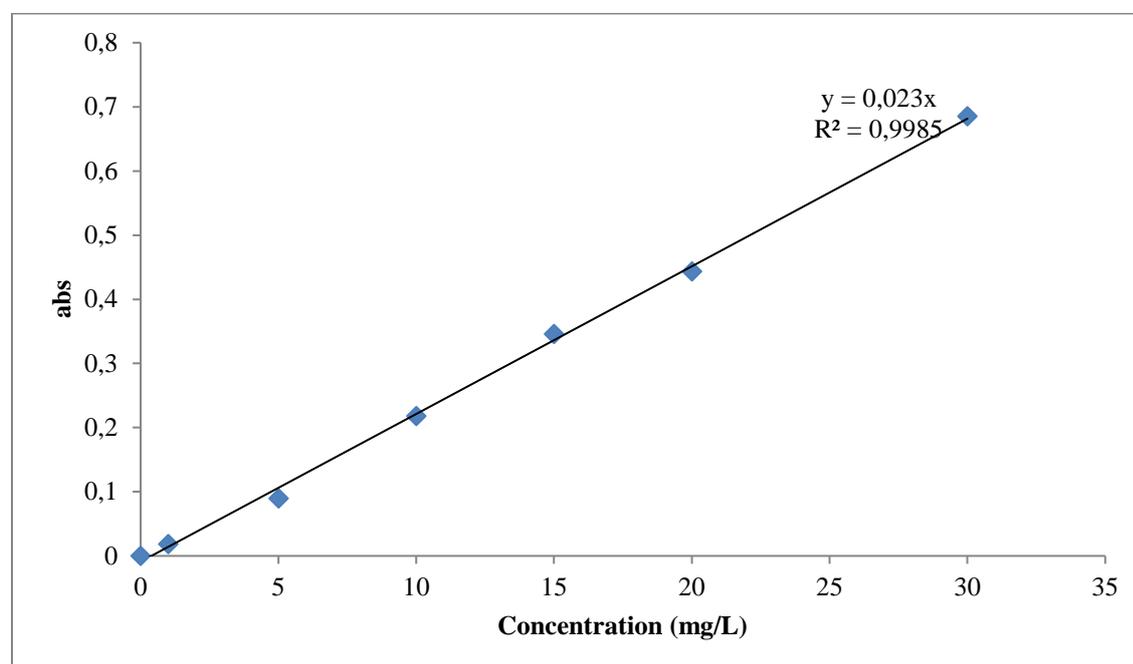


Figure 2 : Courbe d'étalonnage du 2,4-D à la longueur d'onde 284 nm.

Annexe 2 : Tableaux des calculs utilisés pour tracer les courbes et droites

Tableaux 1: calculs pour tracé l'effet de différentes températures de calcination du CADP, sur l'adsorption de 2,4-D, avec ($C_0=10$ mg/L, $m=0,5$ g, $V= 0,25$ L, Température du milieu =19 °C).

a) 900°C

Temps (min)	Ce (mg/L)	C_0-C_e	$(C_0 -C_e)* V$	qe(mg/g)
0	9,54	0	0	0
60	8,8	0,74	0,185	0,37
120	8,34	1,2	0,3	0,6
180	8,24	1,3	0,325	0,65
240	7,8	1,74	0,435	0,87
300	7,44	2,1	0,525	1,05
360	6,4	3,14	0,785	1,57
420	5,25	4,29	1,0725	2,145
480	4,96	4,58	1,145	2,29
540	3,51	6,03	1,5075	3,015
600	2,87	6,67	1,6675	3,335
660	1,87	7,67	1,9175	3,835
720	1,44	8,1	2,025	4,05
780	1,07	8,47	2,1175	4,235
840	1,06	8,48	2,12	4,24
900	0,9	8,64	2,16	4,32
960	0,89	8,65	2,1625	4,325

b) 800°C

Temps(min)	Ce(mg/L)	C0-Ce	(C0 -Ce)* v	qe(mg/g)
0	9,54	0	0	0
60	9,28	0,26	0,065	0,13
120	8,94	0,6	0,15	0,3
180	8,44	1,1	0,275	0,55
240	7,99	1,55	0,3875	0,775
300	7,84	1,7	0,425	0,85
360	6,94	2,6	0,65	1,3
420	6,35	3,19	0,7975	1,595
480	5,96	3,58	0,895	1,79
540	5,31	4,23	1,0575	2,115
600	3,87	5,67	1,4175	2,835
660	2,97	6,57	1,6425	3,285
720	2,49	7,05	1,7625	3,525
780	2,39	7,15	1,7875	3,575
840	2,19	7,35	1,8375	3,675
900	2,19	7,35	1,8375	3,675
960	2,19	7,35	1,8375	3,675

c) 700°C

Temps (min)	Ce (mg/L)	C0-Ce	(C0 -Ce)* v	qe (mg/g)
0	9,54	0	0	0
60	9,4	0,14	0,035	0,07
120	9,09	0,45	0,1125	0,225
180	8,99	0,55	0,1375	0,275
240	8,79	0,75	0,1875	0,375
300	8,14	1,4	0,35	0,7
360	7,94	1,6	0,4	0,8
420	7,35	2,19	0,5475	1,095
480	6,96	2,58	0,645	1,29
540	6,31	3,23	0,8075	1,615
600	5,87	3,67	0,9175	1,835
660	4,97	4,57	1,1425	2,285
720	4,49	5,05	1,2625	2,525
780	3,59	5,95	1,4875	2,975
840	3,49	6,05	1,5125	3,025
900	3,49	6,05	1,5125	3,025
960	3,49	6,05	1,5125	3,025

Tableau 3: Effet de la masse de CADP sur l'adsorption de 2,4-D (C₀=10 mg/L)

masse CADP	Ce	qe
0,02	0,97	23,125
0,1001	0,5	4,86
0,2010	0,48	2,435
0,3002	0,46	2,44
0,400	0,45	2,4425
0,5001	0,42	2,45

Tableau 4: Effet du pH sur l'adsorption de 2,4-D ($C_0=10$ mg/L, 0.1g CADP, $V=0,05L$)

pH	Ce	qe
2	0,5	4,89
3	0,78	4,78
5	1,8 4	3,64
6	2,9	3,1
8	2,8	2,1
10	4,5	1,5
11	4,55	1,5

Tableau 5 : Effet des proportions d'imprégnation du CADP par le cobalt :a) ESSAI d'adsorption de 2,4-D sur CADP-Co10% ($C_0=10$ mg/L)

t(min)	Ce (ppm)	$C_0 - Ce$	$(C_0 - Ce) \cdot v$	qe(mg/g)
0	9,02	0	0	0
60	8,89	0,13	0,0325	0,065
120	7,53	1,49	0,3725	0,745
180	6,42	2,6	0,65	1,3
240	5,91	3,11	0,7775	1,555
300	4,45	4,57	1,1425	2,085
360	3,15	5,87	1,4675	2,3 35
420	2,06	6,96	1,74	2, 48
480	1,95	7,07	1,7675	2,535
540	1,36	7,66	1,915	2,83
600	1,16	7,86	1,965	3, 3
660	0,83	8,19	2,0475	3,7 5
720	0,49	8,53	2,1325	3,75
780	0,48	8,54	2,135	3,75

b) ESSAI d'adsorption de 2,4-D sur CADP-Co15% ($C_0=10$ mg/L)

t(min)	Ce (ppm)	$C_0 - C_e$	$(C_0 - C_e)^* v$	qe
0	9,46	0	0	0
30	9,29	0,17	0,0425	0,085
60	8,7	0,76	0,19	0,38
120	8,17	1,29	0,3225	0,645
180	7,92	1,54	0,385	0,77
240	6,71	2,75	0,6875	1,375
300	6,02	3,44	0,86	1,72
360	5,48	3,98	0,995	1,99
420	4,04	5,42	1,355	2,71
480	3,7	5,76	1,44	2,88
540	3,55	5,91	1,4775	2,955
600	2,92	6,54	1,635	3,27
660	1,62	7,84	1,96	3,92
720	0,3	9,16	2,29	4,58
780	0,19	9,27	2,3175	4,635
840	0,19	9,27	2,3175	4,635

Tableau 6 : Effet de la calcination du CADP-Co20% à 300°C sur l'adsorption 2,4-D ($C_0=10$ mg/L)

Ce	$C_0 - C_e$	$(C_0 - C_e)^* v$	qe	Temps
9,98	0	0	0	0
8,63	1,03	0,2575	0,515	60
6,43	3,23	0,8075	1,615	120
4,51	5,15	1,2875	2,575	180
2,87	6,79	1,6975	3,395	240
1,82	7,84	1,96	3,92	300
1,43	8,23	2,0575	4,115	360
1,13	8,53	2,1325	4,265	420
0,94	8,72	2,18	4,36	480
0,79	8,87	2,2175	4,435	540
0,71	8,95	2,2375	4,475	600
0,64	9,02	2,255	4,51	660
0,51	9,15	2,2875	4,575	720
0,51	9,15	2,2875	4,575	780
0,51	9,15	2,2875	4,575	840

Tableau7 : Effet de la calcination du CADP-Co20% à 400°C sur l'adsorption du 2,4-D

Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* v	qe	Temps
10,02	0	0	0	0
4,84	5,38	1,345	2,69	60
4,22	6	1,5	3	120
3,99	6,23	1,5575	3,115	180
3,78	6,44	1,61	3,22	240
3,44	6,78	1,695	3,39	300
2,9	7,32	1,83	3,66	360
2,47	7,75	1,9375	3,875	420
2	8,22	2,055	4,11	480
1,66	8,56	2,14	4,28	540
1,11	9,11	2,2775	4,555	600
0,72	9,5	2,375	4,75	660
0,5	9,72	2,43	4,86	720
0,5	9,72	2,43	4,86	780
0,5	9,72	2,43	4,86	840

Tableau.8 : Effet de la calcination du CADP-Co20% à 500°C sur l'adsorption du 2,4-D

Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* v	qe mg/g	Temps
9,73	0	0	0	0
8,24	1,49	0,3725	0,745	60
7,33	2,4	0,6	1,2	120
6,35	3,38	0,845	1,69	180
5,55	4,18	1,045	2,09	240
4,89	4,84	1,21	2,42	300
4,27	5,46	1,365	2,73	360
4,07	5,66	1,415	2,83	420
3,64	6,09	1,5225	3,045	480
2,66	7,07	1,7675	3,535	540
2,04	7,69	1,9225	3,845	600
1,69	8,04	2,01	4,02	660
1,04	8,69	2,1725	4,345	720
1,03	8,7	2,175	4,35	780
0,98	8,75	2,1875	4,375	840
0,98	8,75	2,1875	4,375	900

Tableau 9 : Essai d'adsorption de 2,4D sur CADP-Co20%/300°C à T=19°C, C₀=10 mg/L.

Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* V	qe	Temps (min)
10,02	0	0	0	0
4,84	5,38	1,345	2,69	60
4,22	6	1,5	3	120
3,99	6,23	1,5575	3,115	180
3,78	6,44	1,61	3,22	240
3,44	6,78	1,695	3,39	300
2,9	7,32	1,83	3,66	360
2,47	7,75	1,9375	3,875	420
2	8,22	2,055	4,11	480
1,66	8,56	2,14	4,28	540
1,11	9,11	2,2775	4,555	600
0,72	9,5	2,375	4,75	660
0,5	9,72	2,43	4,86	720
0,5	9,72	2,43	4,86	780

Tableau 10: Essai d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C T°=30 °C, C₀=10 mg/L.

Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* V	qe(mg/g)	Temps(min)
10,05	0	0	0	0
4,05	6	1,5	3	60
3,59	6,46	1,615	3,23	120
3,15	6,9	1,725	3,45	180
2,69	7,36	1,84	3,68	240
1,9	8,15	2,0375	4,075	300
1,5	8,55	2,1375	4,275	360
0,5	9,55	2,3875	4,775	420
0,5	9,55	2,3875	4,775	480
0,5	9,55	2,3875	4,775	540

Tableau 11: Essai d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C à T°=60, C₀=10 mg/L.

Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* V	qe(mg/g)	Temps (min)
10,08	0	0	0	0
5,4	4,68	1,17	2,34	60
4,99	5,09	1,2725	2,545	120
4,1	5,98	1,495	2,99	180
3,98	6,1	1,525	3,05	240
3,12	6,96	1,74	3,48	300
2,89	7,19	1,7975	3,595	360
1,9	8,18	2,045	4,09	420
0,65	9,43	2,3575	4,715	480
0,65	9,43	2,3575	4,715	540
0,65	9,43	2,3575	4,715	600
0,65	9,43	2,3575	4,715	660

Tableau 12 : Calcul du rendement d'élimination (R %) 2,4-D par CADP, C₀= 10 mg/L

t (min)	Ce	C0-Ce	(C0-Ce)/C0	R%=(C0-Ce)/C0 *100
0	9,54	0	0	0
60	8,8	0,74	0,077568134	7,756813417
120	8,34	1,2	0,125786164	12,57861635
180	8,24	1,3	0,136268344	13,62683438
240	7,8	1,74	0,182389937	18,23899371
300	7,44	2,1	0,220125786	22,01257862
360	6,4	3,14	0,329140461	32,91404612
420	5,25	4,29	0,449685535	44,96855346
480	4,96	4,58	0,480083857	48,00838574
540	3,51	6,03	0,632075472	63,20754717
600	2,87	6,67	0,699161426	69,91614256
660	1,87	7,67	0,803983229	80,39832285
720	1,44	8,1	0,849056604	84,90566038
780	1,07	8,47	0,887840671	88,78406709
840	1,06	8,48	0,888888889	88,88888889
900	0,9	8,64	0,905660377	90,56603774
960	0,89	8,65	0,906708595	90,67085954

Tableau 13 : Calcul du rendement d'élimination (R %) 2,4-D par CADP-Co20% /300°C,
C₀= 10 mg/L

temps	Ce	C0-Ce	(C0-Ce)/C0	R%=(C ₀ -Ce)/C ₀ *100
0	10,05	0	0	0
60	4,05	6	0,597014925	59,70149254
120	3,99	6,06	0,602985075	60,29850746
180	3,45	6,6	0,656716418	65,67164179
240	2,89	7,16	0,712437811	71,24378109
300	1,9	8,15	0,810945274	81,09452736
360	0,5	9,55	0,950248756	95,02487562
420	0,5	9,55	0,950248756	95,02487562
480	0,5	9,55	0,950248756	95,02487562
540	0,5	9,55	0,950248756	95,02487562
600	0,5	9,55	0,950248756	95,02487562

Tableau 14 : Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP (C₀=30 mg/L)

Ce	Ci-Ce	Temps (jour)	(C0-Ce)*V	qe
30	0	0	0	0
20,07	7,93	5	1,9825	3,965
12,44	15,56	10	3,89	7,78
8,7	19,3	15	4,825	9,65
5,37	22,63	20	5,6575	11,315
3,07	24,93	25	6,2325	12,465
2,9	25,1	30	6,275	12,55
2,9	25,1	35	6,275	12,55
2,9	25,1	40	6,275	12,55
2,9	25,1	45	6,275	12,55
2,9	25,1	50	6,275	12,55

Tableau15 : Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP ($C_0=60$ mg/L)

Ce	Ci-Ce	Temps (jour)	(C0-Ce)*V	qe
60	0	0	0	0
54,88	9,62	5	2,405	4,81
36,5	28	10	7	14
25,12	39,38	15	9,845	19,69
13,45	51,05	20	12,7625	22,525
8,5	56	25	14	22
8,5	56	30	14	22
8,5	56	35	14	22
8,5	56	40	14	22
8,5	56	45	14	22
8,5	56	50	14	22

Tableau 16: Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP ($C_0=100$ mg/L)

Ce	Ci-Ce	Temps (jour)	(C0-Ce)*V	qe
100	0	0	0	0
84,55	11,45	5	2,8625	5,725
67,23	28,77	10	7,1925	14,385
39,6	56,4	15	14,1	19,2
25,04	70,96	20	17,74	23,98
11,5	84,5	25	21,125	23,95
11,5	84,5	30	21,125	23,98
11,5	84,5	35	21,125	23,98
11,5	84,5	40	21,125	23,98
11,5	84,5	45	21,125	23,98
11,5	84,5	50	21,125	23,98

Tableau 17 : Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP ($C_0=150$ mg/L)

Ce	C0-Ce	Temps(jour)	(C0-Ce)*V	qe
149,56	0	0	0	0
96,7	30,86	5	7,715	15,43
78,9	48,66	10	12,165	24,33
41,87	85,69	15	21,4225	25,845
29,12	98,44	20	24,61	29,22
25,5	112,06	25	28,015	29,22
25,5	112,06	30	28,015	29,22
25,5	112,06	35	28,015	29,22
25,5	112,06	40	28,015	29,22
25,5	112,06	45	28,015	29,22
25,5	112,06	50	28,015	29,22

Tableau 18: Calculs du modèle du premier pseudo ordre et du Pseudo deuxième ordre avec $m= 0,1$ g et $V=0,05$ ml (cas du CADP)

Temps (min)	Ce	C-C	(C0-Ce)* V	qe	qt	qe-qt	Ln (qe-qt)	t/qt
0	10	0	0	0	-	-	-	-
60	5	5,05	1,2625	2,525	4,535	2,01	0,69813472	23,7623762
120	4,45	5,6	1,4	2,8	4,535	1,735	0,55100741	42,8571429
180	4,29	5,76	1,44	2,88	4,535	1,655	0,50380101	62,5
240	4,19	5,86	1,465	2,93	4,535	1,605	0,47312376	81,9112628
300	3,99	6,06	1,515	3,03	4,535	1,505	0,4087929	99,009901
360	3,63	6,42	1,605	3,21	4,535	1,325	0,28141246	112,149533
420	3,29	6,76	1,69	3,38	4,535	1,155	0,14410034	124,260355
480	2,99	7,06	1,765	3,53	4,535	1,005	0,00498754	135,977337
540	2,4	7,65	1,9125	3,825	4,535	0,71	- 0,34249031	141,176471

Tableau 19: calcul des paramètres de Langmuir du 2,4-D adsorbé sur CADP

ce	Kl	qm	qmax*kl*ce	1+Kl.Ce	q Langmuir	log(ce)	log(qe)
0	0,19620253	0	0	0	0	0	0
0,5	0,19620253	64,516129	6,32911387	1,09810127	5,76368872	- 0,69314718	1,57691472
2,25	0,19620253	64,516129	28,4810124	1,44145569	19,758507	0,81093022	2,76474554
8,5	0,19620253	64,516129	63,2911387	1,98101265	31,9488817	1,60943791	3,35863777
11,25	0,19620253	64,516129	129,746834	3,01107593	43,089858	2,32727771	3,62100203
25,8	0,19620253	64,516129	326,582276	6,06202527	53,8734599	3,25037449	4,03600899

Tableau 20 : Calcul des paramètres de Freundlich du 2,4-D adsorbé sur CADP

		Ln KF	1/n* ln Ce	X=lnKF+1/n * ln Ce	qe= exp X
p=1/n	0,8694	1,5011	0	0	0
n=1/p	1,1502	1,5011	-0,60262216	0,89847784	2,45586205
ln KF=O	1,5011	1,5011	0,70502273	2,20612273	9,08044074
KF= expO	4,4866	1,5011	1,39924532	2,90034532	18,1804224
R2	0,9025	1,5011	2,02333524	3,52443524	33,9346033
	0,950	1,5011	2,82587559	4,32697559	75,7149467

Tableau 21: Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C à T°=30 °c, C0=30 mg/L

Ce	Temps	C0-Ce	(C0-Ce)* V	Qe
30,01	0	0	0	0
30	60	5,32	0,266	2,66
29,7	120	7,21	0,3605	3,605
28,65	180	9,26	0,463	4,63
27,45	240	10,46	0,523	5,23
23,25	300	14,66	0,733	7,33
19,66	360	18,25	0,9125	9,125
12,085	420	25,825	1,29125	12,9125
12,075	480	25,835	1,29175	12,9175
7,5	540	30,41	1,5205	15,205
7,5	600	30,41	1,5205	15,205
7,5	660	30,41	1,5205	15,205
7,5	720	30,41	1,5205	15,205

Tableau 22 : Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C à T°=30 °c, C0=50 mg/L

Ce	Temps	C0-Ce	(C0-Ce)* V	Qe
50,0 95	0	0	0	0
47,205	60	6,69	0,3345	3,345
45,055	120	8,84	0,442	4,42
40,45	180	13,445	0,67225	6,7225
36,34	240	17,555	0,87775	8,7775
31,365	300	22,53	1,1265	11,265
26,995	360	26,9	1,345	13,45
22,22	420	31,675	1,58375	15,8375
21,35	480	32,545	1,62725	16,2725
13,15	540	40,745	2,03725	20,3725
13,15	600	40,745	2,03725	20,3725
13,15	660	40,745	2,03725	20,3725
13,15	720	40,745	2,03725	20,3725

Tableau 23: Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C à T°=30 °c, C0=80 mg/L

Ce	Temps	C0-Ce	(C0-Ce)* V	Qe
79,95	0	0	0	0
61,75	60	15,5	0,775	7,75
59,5	120	17,75	0,8875	8,875
54,5	180	22,75	1,1375	11,375
51,75	240	25,5	1,275	12,75
46,25	300	31	1,55	15,5
41,5	360	35,75	1,7875	17,875
36,25	420	41	2,05	20,5
23,25	480	54	2,7	27
23,25	540	54	2,7	27
23,25	600	54	2,7	27

Tableau 24: Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C à T°=30 °c, C0=100 mg/L

Ce	Temps	C0-Ce	(C0-Ce)* V	Qe
102	0	0	0	0
97,5	60	4,5	0,225	2,25
90,75	120	15,25	0,7625	7,625
89,25	180	22,75	1,1375	11,375
78,75	240	33,25	1,6625	16,625
73,25	300	38,75	1,9375	19,375
65,75	360	46,25	2,3125	23,125
56,5	420	55,5	2,775	27,75
50,25	480	61,75	3,0875	30,875
50,25	540	61,75	3,0875	30,875
50,25	600	61,75	3,0875	30,875

Tableau 25 : Essais d'adsorption du 2,4-D sur CADP-Co20%/300°C à T°=30 °C, C0=150 mg/L

Ce	Temps	C0-Ce	(C0-Ce)* V	Qe
150,25	0	0	0	0
132,5	60	15,25	0,7625	7,625
115	120	52,75	2,6375	26,375
105,75	180	62	3,1	31
99	240	68,75	3,4375	34,375
94	300	73,75	3,6875	36,875
93,25	360	74,5	3,725	37,25
93,25	420	74,5	3,725	37,25
93,25	480	74,5	3,725	37,25
93,25	540	74,5	3,725	37,25
93,25	600	74,5	3,725	37,25

Tableau 26: Calcul du modèle de pseudo premier ordre avec m= 0,1g et V=0,05 ml (cas du CADP-Co20%/300°C)

temps	Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* V	qe	qt	qe-qt	Ln (qe-qt)
0	10,05	0	0	0	0	0	0
60	4,05	6	1,5	3	4,775	1,775	0,573800423
120	3,59	6,46	1,615	3,23	4,775	1,545	0,43502391
180	3,15	6,9	1,725	3,45	4,775	1,325	0,281412459
240	2,69	7,36	1,84	3,68	4,775	1,095	0,090754363
300	1,9	8,15	2,0375	4,075	4,775	0,7	-0,356674944
360	1,5	8,55	2,1375	4,275	4,775	0,5	-0,693147181

Tableau 27 : Pseudo deuxième ordre $q_e = 4,775$; $m = 0.1 \text{ mg}$; $V = 0,05 \text{ L}$

temps	Ce	C0-Ce	(C0-Ce)* V	qt	t/qt
0	10,05	0	0	0	0
60	4,05	6	1,5	3	20
120	3,59	6,46	1,615	3,23	37,15170279
180	3,15	6,9	1,725	3,45	52,17391304
240	2,69	7,36	1,84	3,68	65,2173913
300	1,9	8,15	2,0375	4,075	73,6196319
360	1,5	8,55	2,1375	4,275	84,21052632

Tableau 28: calcul des paramètres de Langmuir du 2,4-D adsorbé sur CADP-Co20%/300°C

Ce	Kl	qm	qmax*kl*ce	1+Kl.Ce	langumir	log(ce)	log(qe)
0	-	-	-	-	0	0	0
0,5	0,22416303	32,46753247	3,639010227	1,112081515	3,27225134	-0,693147181	1,563393974
7,5	0,22416303	32,46753247	54,58515341	2,681222725	20,35830627	2,014903021	2,721624321
13,15	0,22416303	32,46753247	95,70596898	3,947743845	24,24320644	2,576421759	3,014185952
23,25	0,22416303	32,46753247	169,2139756	6,211790448	27,24077333	3,146305132	3,295836866
50,25	0,22416303	32,46753247	365,7205278	12,26419226	29,82018874	3,917010547	3,429946795
93,25	0,22416303	32,46753247	678,6754074	21,90320255	30,98521351	4,535284059	3,433987204

Tableau 29 : Calcul des paramètres de Freundlich du 2,4-D adsorbé sur CADP Co20%/300°C

		$1/n * \ln Ce$	$X = \ln [K_F + 1/n * \ln Ce]$	$q_e = \exp X$
p=1/n	0,3803	0	0	0
n=1/p	2,6295	-0,2636	1,66389	5,2798
$\ln K_F =$ O	1,9275	0,76626	2,69376	14,787
$K_F =$ $\exp O$	6,8723	0,9798	2,90731	18,307
R2	0,961	1,1965	3,12403	22,738
R	0,9803	1,4896	3,41713	30,482
		1,7247	3,65226	38,562