



Visa du chef de département des
Sciences et Technologies .
Signature:.....
Date :.....

Mémoire De Fin D'étude Pour L'obtention Du Diplôme De Master
En Génie De Raffinage

Adsorption De Polluant Organique « Diuron » Sur Charbon Actif Obtenu A Partir Des Déchets Agro-alimentaires « Peau De Banane »

Encadreur : **Mme M. K. BOUKANOUN**
Signature:
Date:

Réalisé par:

Gharou Aziza Signature:

Nail Mohamed Signature:

Membres du jury:

Mr. CHAKER Yassine	MCB (Président)	Centre universitaire de Tissemsilt
Mr. BOUCHETA Abbas	MCA (Examineur)	Centre universitaire de Tissemsilt
Mme BOUKANOUN. M . K.	MAA (Encadreur)	Centre universitaire de Tissemsilt

Année : 2018/2019

Résumé :

La pollution de l'eau par certains produits chimiques est une source de dégradation de l'environnement, en particulier la contamination de l'eau avec des résidus de polluants organiques tel que le diuron un pesticide très employé pour contrer l'infestation de mauvaises herbes. De nombreuses études ont été développées pour contrer ce grand problème, on note particulièrement l'adsorption sur des matériaux poreux comme l'argile et le charbon actif.

Dans le travail ci-présent nous essayons de trouver une alternative très efficace afin de remédier à ce problème. Nous allons dans un premier temps élaborer un matériau charbon actif à partir de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certains fruits comme les peaux de bananes. Le second objectif visera l'étude du procédé d'adsorption du diuron, un herbicide reconnu comme perturbateur endocrinien, sur le charbon actif préparé. Ensuite nous essayons d'évaluer la capacité d'élimination du diuron par adsorption à partir d'une solution aqueuse. À la fin, une conclusion générale sera présentée résumant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Abstract :

Water pollution by some chemicals is a source of environmental degradation, especially contamination of water with residues of organic pollutants such as diuron a pesticide highly used to counteract weed infestation . Many studies have been developed to counter this major problem, particularly adsorption on porous materials such as clay and activated carbon. In the present work we try to find a very effective alternative to remedy this problem. We will initially develop an active carbon material from agro-food waste, especially the barks of certain fruits such as banana peels. The second objective will be the study of the adsorption process of diuron, a herbicide known as endocrine disruptor, on prepared activated carbon. Then we try to evaluate the ability of the diuron to be removed by adsorption from an aqueous solution. At the end, a general conclusion will be presented summarizing the main results obtained during this study

المخلص :

يعد تلوث المياه من قبل بعض المواد الكيميائية مصدرًا للتدهور البيئي ، وخاصة تلوث المياه بمخلفات العضوية مثل الديورون (مبيد حشري يستخدم بشكل كبير للتصدي لانتشار الأعشاب الضارة) . وقد تم تطوير العديد من الدراسات لمواجهة هذه المشكلة الرئيسية ، وخاصة الامتزاز على المواد التي يسهل اختراقها مثل الطين والكربون المنشط. في العمل الحالي ، نحاول إيجاد بديل فعال لعلاج هذه المشكلة. سنقوم في البداية بتطوير مادة كربونية نشطة من نفايات الأغذية الزراعية ، وخاصة قشور بعض الفواكه مثل الموز.

الهدف الثاني هو دراسة عملية امتزاز الديورون ، على الكربون المنشط المجهز. ثم نحاول تقييم قدرة الديورون على إزالته عن طريق الامتزاز من محلول مائي. في النهاية ، سيتم تقديم استنتاج عام يلخص النتائج الرئيسية التي تم الحصول عليها خلال هذه الدراسة.

REMERCIEMENTS

Nous tenons à remercier **DIEU** le tout puissant, pour le courage et la patience qu'il nous a offert, afin de réaliser ce travail.

Nous tenons à remercier **Mme M. K. BOUKANOUN**, pour l'honneur qu'elle nous a accordé en acceptant de nous encadrer, ainsi pour sa disponibilité à toute épreuve et pour ces conseils judicieux qui nous ont dirigés et qui ont été à la hauteur de sa noble tâche.

Nous tenons aussi à exprimer nos profonds remerciements aux membres de jury qui ont accepté de juger ce modeste travail.

Nous tenons aussi à remercier nos enseignants pour la formation que nous avons reçue

Nous remercions tous les amis surtout saddar yaakoub, nariman, azzedine, kouidri khaled, et camarades de classe pour les 5 ans que nous avons passés ensemble.

La liste serait encore longue et devant l'évidence d'un oubli, je remercie tous ceux qui ont contribué techniquement ou moralement à l'avancement de ce travail.

Merci.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail aux êtres les plus chers de ma vie
; **mon Père**, que Dieu le Tout Puissant accorde sa sainte

miséricorde et l'accueille dans son vaste paradis

Ma Mère qui n'a pas cessé de m'encourager pour donner
le meilleur de moi-même.

A mes frères **Mourad, Youcef, Ahmed**, ma petite soeur
Chaimaa.

A toute ma grande famille **Gharou et Raoui.**

A tous **les enseignantes et enseignants** qui ont
contribué à ma formation, du seuil du primaire jusqu'à
l'université.

Aziza.

Dédicace

J'ai le grand honneur de dédier ce modeste travail :

A **mon père** et **ma mère**,

À **ma femme** et **mes enfants**.

A **ma grand-mère** et **mon grand-père**,

A **mes frères** et **mes sœurs**,

A tous les membres de **ma famille**,

A tous **mes amis**,

A tous **mes enseignants**,

Et **aziza** .

Nail med

Liste des tableaux :

Tableaus	titres	page
Tableau I-1	Les différences entre l'Adsorption physique et chimique	6
Tableau II-1	Principales caractéristiques du charbon activé	18
Tableau III-1	Caractéristique du diuron	34
Tableau IV-1	Indication de la longueur d'onde maximum (λ max) pour ce polluant	42
Tableau IV-2	Les résultats d'analyses d'humidités, la teneur en cendre et d'indice d'iode de charbon actif	47
Tableau IV-3	Les résultats des paramètres de différentes équations des isothermes	53
Tableau IV-4	Les résultats des grandeurs thermodynamique de l'adsorption du diuron par charbon actif .	55

Liste des figures :

Figures	titres	page
Figure I-1	Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant.	4
Figure I-2	Schéma de l'adsorption physique.	5
Figure I-3	Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain.	7
Figure I-4	Classes des isothermes d'après Gilles et al.	9
Figure II-1	Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique	19
Figure II-2	Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif.	19
Figure II-3	Charbon actif en poudre.	20
Figure II-4	Charbon actif en grain.	20
Figure II-5	Charbon actif en extrudé.	21
Figure II-6	Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux.	22
Figure II-7	Les différentes étapes pour la préparation du charbon actif	25
Figure II-8	Représentation schématique de la microstructure du charbon activé.	26
Figure II-9	Fruit de banane	31
Figure II-10	Production mondiale de la banane en 2000	31
Figure III-1	Formule semi développée de la molécule du diuron.	34
Figure IV-1	Le séchage des écorces de banane.	37
Figure IV-2	les écorces de banane broyées.	38
Figure IV-3	La calcination de peau de banane	39
Figure IV-4	Le montage de l'activation chimique	39
Figure IV-5	le PH de charbon actif préparé.	40
Figure IV-6	L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.	40
Figure IV-7	La solution de diuron	42
Figure IV-8	Courbe d'étalonnage du Diuron	42
Figure IV-9	Pourcentage d'adsorption de diuron sur charbon actif.	43
Figure IV-10	L'appareille de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.	44
Figure IV-11	Spectre IRTF de la peau de banane brut (PBB).	44
Figure IV-12	Spectre IRTF de CA	45
Figure IV-13	Les testes d'indice d'iode.	46
Figure IV-14	Le pH de point de charge nulle de charbon actif préparé.	48
Figure IV-15	la cinétique d'adsorption de diuron sur charbon actif.	49
Figure IV-16	Cinétique d'adsorption du Diuron sur charbon actif.	49
Figure IV-17	Isotherme d'adsorption du diuron sur charbon actif.	50
Figure IV-18	Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de diuron sur CA	51
Figure IV-19	Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de diuron sur CA.	52
Figure IV-20	Isotherme d'Elovich pour l'adsorption de diuron sur CA.	52
Figure IV-21	Le montage de la réaction des grandeurs thermodynamique.	54
Figure IV-22	Effets de la Température sur l'adsorption du diuron sur CA.	54
Figure IV-23	Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption diuron par le CA	55

Liste d'abréviations

Symboles	Désignations
CA	Charbon Actif.
q_e	La Quantité De Soluté Adsorbée.
V	Volume De Solution .
C₀	Concentration Massique De Soluté.
C_e	Concentration Massique De Soluté A L'équilibre D'adsorption.
M	Masse D'adsorbant.
C	Partition Constante.
L	Langmuir.
H	Haute Affinité.
S	Sigmoïdale.
q_m	Quantité Nécessaire Pour Couvrir La Surface D'un Gramme D'adsorbant D'une Couche Monomoléculaire De Soluté.
X	Quantité De Soluté Adsorbé.
K	Coefficient Expérimental.
Θ	Taux De Recouvrement De La Surface De L'adsorbant.
K₀	Constante D'équilibre.
ΔQ	La Chaleur D'adsorption.
DR	Dubin-Radushkevich.
R	Constante Des Gaz Parfaits.
T	La Température Absolue.
B	L'énergie Libre Moyenne.
E	Le Potentiel De Polanyi.
FG	Fowler-Guggenheim.
W	Energie D'interaction.
PPO	Modèle Cinétique De Pseudo-Premier-Ordre.
K₁	Constante De Vitesse Du Premier Ordre.
PSO	Modèle Cinétique De Pseudo-Second-Ordre.
DIP	Modèle De La Diffusion Intra Particulaire .
ΔH	Variation D'enthalpie.
ΔG	L'énergie Libre De Gibbs.
ΔS	Variation D'entropie.
CAP	Charbon Actif En Poudre.
CAG	Charbon Actif En Grain.
CAE	Charbon Actif En Extrudé.
BET	Brunauer, Emmett Et Teller.
V	Le Volume Adsorbé.
V_m	Le Volume A La Monocouche.
N	Le Nombre d'Avogadro.
Σ	La Surface Occupée Par Une Molécule D'adsorbant.
CTC	Tétrachlorure De Carbone CTC Ou CCl ₄
CCL₄	Tétrachlorure De Carbon
ZnCl₂	Chlorure De Zinc
DCA	3,4-Dichloroaniline.
DCPMU	N-(3,4 Dichlorophényl)-N-(Méthyl)-Urée.
DCPU	N-(3,4 Dichlorophényl)-Urée.
FAO	Organisation Des Nations Unies Pour L'alimentation Et L'agriculture
H₂SO₄	Acide Sulfurique
NaHCO₃	Bicarbonate De Sodium
M1	Le Poids L'original Du CA Utilisée En (G).
M2	Le Poids Du Creuset Avant Carbonisation En (G).
M3	Le Poids Du Creuset Rempli Après Carbonisation En (G).
M4	Le Poids De L'échantillon Original Utilisé En (G).
M5	Le Poids Du Creuset Contenant L'échantillon Séché En (G).
M6	Le Poids Du Creuset Contenant L'échantillon Original En (G).

Titre	SOMMAIRE	page
Résumé		
Abstract		
ملخص		
Liste Des Tableaux		
Liste Des Figures		
Liste D'abréviations		
Sommaire		
Introduction général		1

Chapitre I : Théorie d'adsorption

Titre	page
I-1- -Historique	3
I-2- Définition de l'adsorption	3
I-2-1- Les types d'adsorption	4
I-2-1-1- Adsorption physique	4
I-2-1-2- Adsorption chimique	5
I-3-Description du mécanisme d'adsorption	6
I-4-Facteurs influençant l'adsorption	7
I-4-1-Surface spécifique	7
I-4-2-Porosité	7
I-4-3-Nature de l'adsorbant	7
I-4-4-Nature de l'adsorbat	8
I-4-5-Température	8
I-4-6- Polarité	8
I-4-7-PH	8
I-5-Isothermes d'adsorption	8
I-5-1- Classifications des isothermes d'adsorption	9
I-5-1-1-Classe C	9
I-5-1-2-Classe L	9
I-5-1-3-Classe H	10
I-5-1-4-Classe S	10
I-5-2-Modèles d'isothermes	10
I-5-2-1-Modèle de Langmuir	10
I-5-2-2-Modèle de Freundlich	11
I-5-2-3-Modèle de Temkin	11
I-5-2-4-Modèle d'Elovich	12
I-5-2-5-Modèle de Dubinin-Radushkevich (DR)	12
I-5-2-6-Modèle de Kiselev	13
I-5-2-7-Modèle de Fowler-Guggenheim (FG)	13
I-5-2-8-Modèle de Hill et De Boer	14
I-6-La cinétique d'adsorption	14
I-6-1-Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO)	14
I-6-2-Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO)	14
I-6-3-Modèle de la diffusion intra particulaire	15
I-7-Étude thermodynamique	15
I-8-Application	16
I-9-Conclusion	16

Chapitre II : Le Charbon Actif

II-1-Introduction	17
II-2-Historique et origine du charbon actif	17
II-3-Définition	18
II-3-1-Texture du charbon actif	18
II-3-2-Les différentes formes du charbon actif	20
II -3-2-1- Charbon actif en poudre (CAP)	20
II -3-2-2-Charbon actif en grain (CAG)	20
II -3-2-3-Charbon actif en extrudé (CAE)	20
II-3-3-Propriétés	21
II -3-3-1-Le volume poreux et la taille des pores	21
II -3-3-2-La surface spécifique	21
II -3-3-3-La surface externe	22
II-3-3-4-Fonctions de surface	22
II-3-3-5-Le degré d'activation	22
II-3-3-6-Humidité et teneur en cendres	22
II -3-3-7-Granulométrie	23
II-3-4-Caractéristiques du charbon activé	23
II-3-4-1-Caractéristiques physiques	23
II-3-4-2-Les caractéristiques chimiques	23
II-3-5-Qualité et performances	23
II-3-5-1-L'indice d'iode	23
II-3-5-2-L'indice de phénol	23
II-3-5-3-L'indice de bleu de méthylène	24
II-3-5-4-L'indice de CTC ou CCl ₄	24
II-4-Les matières premières de préparation des charbons actifs	24
II -4-1- Matières premières	24
II-4-1-1-Origine végétale	24
II-4-1-2-Origine animale	24
II-4-1-3-Origine minérale	24
II-5-Procèdes de fabrication du charbon actif	24
II -5-1-Carbonisation	25
II -5-1-1-Les principaux paramètres de la pyrolyse	26
II -5-2-L'activation	27
II -5-2-1-L'activation physique	27
II -5-2-2-L'activation chimique	27
II -5-2-2-1-Les principaux paramètres de l'activation chimique	28
II -5-2-2-2-Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique	28
II -6-La régénération du charbon actif	29
II -6-1-Régénération à la vapeur	29
II -6-2 Régénération thermique	29
II -6-3-Régénération biologique	29
II -6-4-Régénération chimique	29
II -7-Utilisation du charbon actif	30
II -7-1-Filtration	30
II -7-2-Chimie	30
II -7-3-Industrie	30
II-7-4-Médecine	30
II -8- Généralité sur le matériau : la peau de banane	30
II -9-Conclusion	32

Chapitre III: Diuron

III.1.Généralités sur les herbicides	33
III.1.1. Nature des herbicides	33
III.1.2.Caractéristiques principales du diuron	33
III.2.Utilisation	34
III.3.Toxicologie et éco toxicologie	35
III.4.Impact sur la santé	35
III.5.Devenir Dans L'environnement	36

Partie expérimentale

IV-1- Préparation du charbon actif	37
IV-1-1-Introduction	37
IV-1-2- Préparation du matériau	37
IV-1-3- Activation du matériau	38
IV-1-3-1- Traitement thermique (Calcination)	38
IV-1-3-2- Traitement chimique	39
IV-2-Étude de l'adsorption du diuron	40
IV-2-1-Préparation des solutions	41
IV-2-2- Les testes d'adsorption de diuron	43
IV-2-3-Characterisation de l'adsorbant	44
IV-2-3-1- Analyse structurale par spectroscopie IR T F	44
IV-2-3-2-Indice d'iode	45
IV-2-3-3-Teneur en cendre	46
IV-2-3-4-Teneur en humidité	47
IV-2-3-5-Le pH de point de charge nulle (pHpzc)	48
IV-2-4-Etude cinétique	48
IV-2-5-Etude de l'isotherme d'adsorption	50
IV-2-6-Détermination des grandeurs thermodynamiques	53
IV-2-6-1-Calcul des paramètres thermodynamique	54
Conclusion général	56

Introduction

général

L'environnement influence notre santé. Il constitue une source d'exposition de l'homme à des facteurs de risques chimiques et biologiques parmi lesquels les polluants environnementaux.

Ces polluants peuvent être présents dans l'eau, l'air, le sol et l'alimentation sous forme libre ou conjuguée. De nombreuses enquêtes épidémiologiques ont étudié la présence des polluants et leur impact sur la santé de l'homme. Ces études ont démontré que certains polluants provoquent l'apparition ou l'aggravation de nombreuses pathologies, notamment chroniques comme celles du diabète du le cancer ou de l'obésité. Les polluants agissent en modifiant le profil protéique de la cellule, perturbant le métabolisme glucidique et lipidique. [1]

Chaque année des milliards de tonnes de pesticides sont épandues dans les champs. Quel que soit leur mode d'utilisation, la plupart des molécules employées atteignent le sol durant ou après le traitement ; ces derniers vont venir ensuite s'infiltrer et venir contaminer les eaux souterraines et de surfaces telle que les rivières les lacs les puits. Cette contamination se répercutera sur la qualité des eaux et entraînera des traitements supplémentaires. [2]

De ce fait, il est important de mettre l'accent sur la nécessiter d'élaborer des traitements adéquats pour éliminer ce type de polluant. La dépollution d'eaux usées urbaines, industrielles et agricoles peut être réalisée par différents procédés qui sont actuellement bien maîtrisés à l'échelle du laboratoire et appliqués à grande échelle dans l'industrie incluant les traitements physico-chimiques et biologiques.

Parmi les méthodes le plus utilisées, on compte l'adsorption sur charbon actif qui représente plusieurs avantages

- La création de nouvelles technologies performante pour l'activation du charbon tel que l'activation par micro-ondes

L'abaissement du cout de traitement des eaux par réutilisation du charbon par régénération. [3]

Ce travail s'inscrit dans la continuité des travaux développés dans notre laboratoire. Elle poursuit un double objectif:

Le premier s'attachera à élaborer un charbon actif à partir de déchets agro-alimentaires, particulièrement les écorces de certain fruit comme les bananes pour valoriser encore plus les déchets domestiques.

Introduction général

Le second objectif visera l'étude du procédé d'adsorption du diuron, un herbicide reconnu comme perturbateur endocrinien, sur le charbon actif préparé. Ensuite évaluer la capacité d'élimination du diuron par adsorption sur ce matériau dans une solution aqueuse.

Le travail est organisé en deux grandes parties :

1-La première partie est une synthèse bibliographique qui vise premièrement, à décrire le phénomène d'adsorption et les différents types d'adsorption ainsi que les isothermes utilisées. En deuxième lieu à définir le charbon actif, un adsorbant de choix, son origine, ses propriétés physiques et chimiques et son utilisation étendue dans différents domaines. Finalement une brève présentation des herbicides et le polluant étudié « diuron ».

2- La deuxième partie est une étude expérimentale du sujet, ou on a pu réaliser la préparation et l'activation du charbon issu de peaux bananes par plusieurs méthodes, En suite la caractérisation du l'adsorbant et l'évaluation de procédé d'adsorption du diuron sur le charbon actif préparé .Cette partie présentera aussi les différents résultats expérimentaux obtenus ainsi que leur discussion.

A la fin, une conclusion générale sera présentée résumant les principaux résultats obtenus au cours de cette étude.

Bibliographie

- [1] Khalfaoui, A., 2012. Thèse De Doctorat : Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux Peaux D'orange Et De Banane, Université Mentouri De Constantine, 1 p;
- [2] Drissa, B., 2007. Thèse De Doctorat, Université De Cocody – Abidjan;
- [3] Edelahi, M. Ch., 2004. Thèse De Doctorat, Université De Marne-La-Vallée;

Chapitre I :

Théorie

d'adsorption

I-1- -Historique :

Le terme adsorption a été proposé pour la première fois par KYSER [1], en 1881, pour différencier entre une condensation de gaz à la surface, et une adsorption de gaz, processus dans lequel les molécules de gaz pénètrent dans la masse. Enfin le terme de sorption a été proposé en 1909 par M.C. BAIN[2], il désigne aussi bien le phénomène d'adsorption que celui d'absorption.

L'adsorption fait partie des opérations physique de séparation des mélanges, Elle définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, des molécules organiques, ect.) d'une manière plus ou moins réversible. Il y a transfert de la phase aqueuse vers la surface solide. [3]

Le phénomène est général pour toutes les surfaces. D'après WEBER ; tout solide est un adsorbant potentiel. Cependant, on cherche à exploiter en le magnifiant par l'emploi de solides à porosité élevée. [4]

I-2- Définition de l'adsorption :

L'adsorption est un phénomène d'interface (phénomène physique de fixation de molécules sur la surface d'un solide) pouvant se manifester entre un solide et un gaz, ou entre un solide et un liquide. Le phénomène est général pour toutes les surfaces. [5]

Aux interfaces, les attractions intermoléculaires ne sont pas compensées dans toutes les directions, et il subsiste par des forces résiduelles dirigées vers l'extérieur. Ces forces représentent une énergie superficielle par unité de surface, comparable à la tension superficielle des liquides. Ces forces sont neutralisées lorsque des particules mobiles (un gaz ou un soluté) se fixent en surface, on dit qu'elles s'adsorbent. Cette adsorption se produit spontanément et s'accompagne d'une diminution de l'énergie libre du système, c'est un Phénomène toujours exothermique. [5]

L'étude des équilibres d'adsorption permet de connaître le degré maximal de séparation Susceptible d'être obtenu dans des conditions thermodynamiques données. La vitesse avec laquelle on s'approche de l'état d'équilibre relève de l'étude cinétique d'adsorption, celle-ci dépend de la vitesse avec laquelle les constituants du mélange à séparer diffusent dans l'adsorbant et dans le fluide. [3]

L'équilibre d'adsorption, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrits ci-après : Surface spécifique; Porosité; Nature de l'adsorbat; Polarité; pH; Température. [6]

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption. [7]

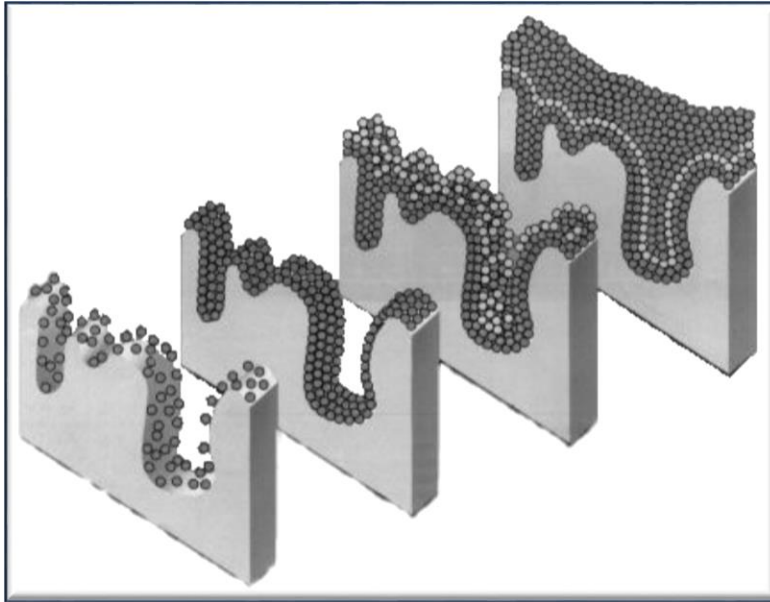


Fig. I-1- : Représentation de l'adsorption de l'adsorbât à la surface d'un adsorbant [8]

I-2-1- Les types d'adsorption :

On distingue deux types différents d'adsorption : adsorption physique (physisorption) et adsorption chimique (chimisorption).

I-2-1-1- Adsorption physique :

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de fluide.

Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés. Des interactions électrostatiques peuvent aussi se combiner aux forces de Van Der Waals.[9]

La physisorption présente un intérêt particulier car elle permet de mesurer la surface spécifique du solide adsorbant et la taille moyenne des pores grâce à des critères : [10]

- La chaleur d'adsorption dégagée est de l'ordre de 20 kJ / mole.
- La vitesse du processus d'adsorption est très rapide.
- La quantité adsorbée décroît avec l'élévation de la température

- L'adsorption Physique est complètement réversible. Le temps de résidence est de 1 ns à température 293°K
- L'adsorption se fait en plusieurs couches possibles

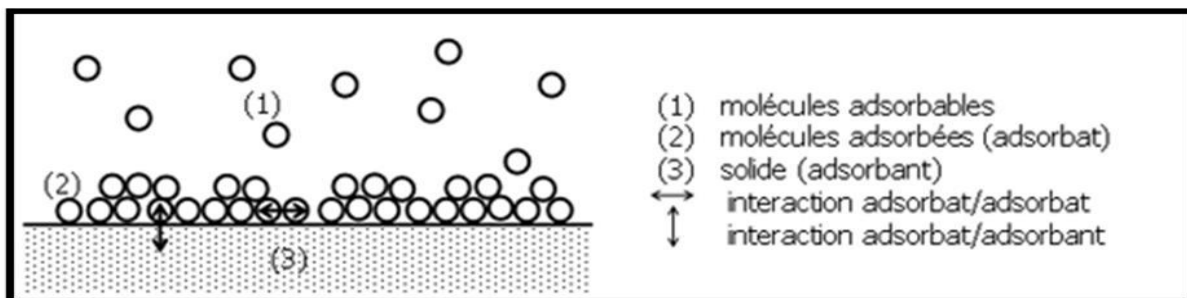


Fig. I-2: Schéma de l'adsorption physique [11]

a-Adsorption physique non spécifique

Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant sont essentiellement de types électrostatiques. La substance adsorbée est présente soit sous forme de complexes de sphère externe «outer-sphere», soit dans une couche diffuse autour des particules solides mais pas en contact avec le solide. La tendance de la surface à former des complexes de sphère externe avec un cation fait intervenir deux facteurs [12]

b-Adsorption physique spécifique

Les ions peuvent être adsorbés par le biais de forces différentes du potentiel électrique ce qui confère une charge à la surface adsorbante. Les liaisons entre la substance adsorbée et l'adsorbant peuvent être de types électrostatiques, et les complexes formés sont de type "inner-sphere". Ce type d'adsorption est parfois appelé adsorption spécifique de faible affinité (quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) pour la distinguer de l'adsorption spécifique de haute affinité (adsorption chimique)[12]

I-2-1-2- Adsorption chimique :

L'adsorption de type chimique appelée aussi adsorption activée ou chimisorption se distingue nettement de l'adsorption physique. Elle met en jeu la formation des liaisons chimiques de forte énergie (25 à 400 kcal/mole) entre des composés ionisables et les groupements fonctionnels présents en bordure des adsorbants. A ce type de liaison correspond une chaleur d'adsorption environ dix fois plus élevée que dans le cas de la physisorption [3]

La chimisorption est généralement irréversible, et la distance entre la surface et la molécule adsorbée est plus courte que celle de la physisorption.[13]

Les caractéristiques qui permettent de distinguer l'adsorption physique de la chimisorption sont récapitulées dans le **Tableau I-1**:

Tableau I-1- Les différences entre l'Adsorption physique et chimique [14]:

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Type de liaison adsorbant – adsorbat	Van der Waals ou pont d'hydrogène	Covalente ou ionique
Nombres de couches Adsorbées	Une ou plusieurs couches superposées	Souvent une monocouche
Domaine de température	Relativement faible	Plus élevée
Spécificité	Processus non spécifique	Dépend de la nature de l'adsorbant et l'adsorbat
Cinétique d'adsorption	Rapide	Très lente, en particulier en dessous de la température d'activation

I-3-Description du mécanisme d'adsorption

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes). Mais, peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide.

Le transfert d'une phase liquide contenant l'adsorbant vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'adsorbant se fait en plusieurs étapes [15].

1-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.

2-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.

3- 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

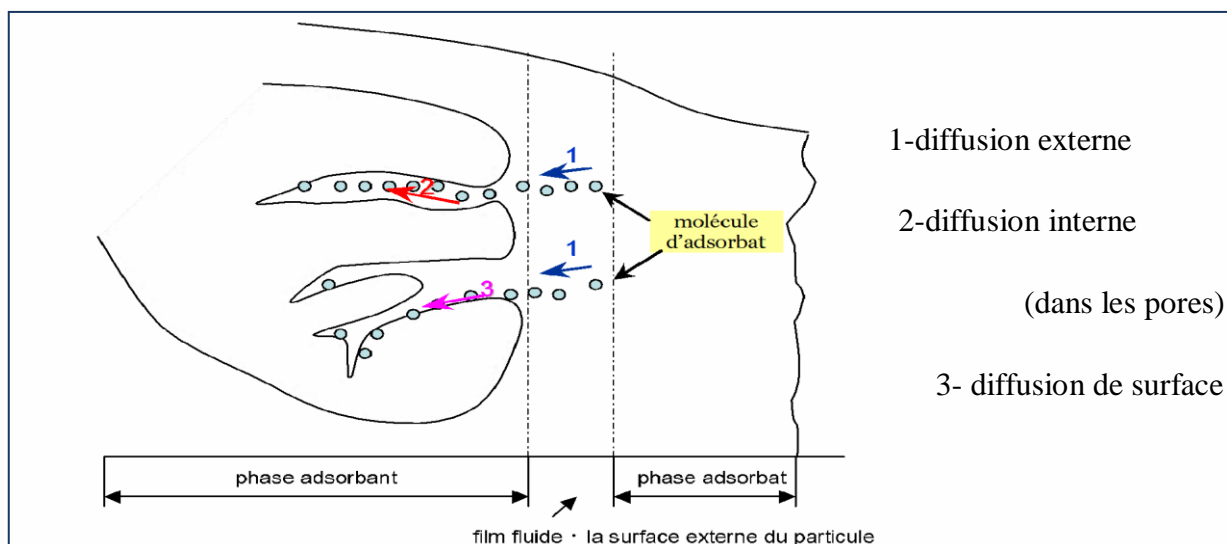


Fig. I-3-Schéma de mécanisme de transport de l'adsorbat au sein d'un grain[15].

I-4-Facteurs influençant l'adsorption :

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support. Il s'agit des paramètres suivants :

I-4-1-Surface spécifique :

Elle est définie comme étant sa surface par unité de masse (exprimée en m^2 /g), La quantité de substance adsorbée augmente avec l'accroissement de la surface adsorbant, pour atteindre un effet d'adsorption important, il est nécessaire que la surface de l'adsorbant soit la plus grande possible. [16]

I-4-2-Porosité :

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux. Toutefois, pour les composés pour lesquels les interactions soluté charbon sont principalement de nature physique, le volume poreux, la surface spécifique et la taille des pores ont plus d'effet sur l'adsorption du soluté que la nature chimique de la surface du charbon. [17]

I-4-3-Nature de l'adsorbant :

L'adsorption d'une substance donnée croît avec la diminution de la taille des particules de l'adsorbant, ce qui permet aux composés de la solution de pénétrer dans les capillaires de la substance, donc la subdivision de la particule du solide influe directement sur les pores de ce dernier ainsi que sur sa surface spécifique qui va être développée. Cependant, si les

dimensions des pores sont inférieures, aux diamètres des molécules de l'un des composants de la solution, l'adsorption de ce composé ne se fait pas, même si la surface de l'adsorbant a une grande affinité pour ce composé. [18-19]

I-4-4-Nature de l'adsorbat :

D'après la règle de **LUNDELUIS** : « moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée ». [20]

I-4-5-Température :

L'adsorption physique est généralement exothermique, d'où les résultats sont meilleurs à froid. La chimisorption par contre est endothermique..[21]

I-4-6- Polarité :

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour un solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire. L'adsorption préférentielle des composés organiques à solubilité limitée en solutions aqueuses (hydrocarbures, dérivés chlorés, phénol et autres dérivés benzéniques) est importante avec les adsorbants hydrophobes (charbons actifs, polymères poreux). [22]

I-4-7-PH :

Le pH de la solution a un effet à la fois sur l'adsorbat et sur l'adsorbant (groupements fonctionnels). Pour les solutés qui ne se trouvent pas sous formes ionisées aux pH étudiés, l'effet du pH sera négligeable. Le pH a parfois un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption, pour les composés dont le PKa est voisin des pH étudiés, ce paramètre aura un effet sur la capacité d'adsorption de ces solutés. Dans la plupart des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides. L'adsorption de composés organiques n'est pas modifiée par la présence de tampon dans le milieu. [23]

I-5-Isothermes d'adsorption

On appelle isotherme d'adsorption la loi de variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration en phase fluide à température constante. On mesure la concentration résiduelle d'impuretés adsorbées à l'aide de l'équation suivante [24] :

$$q_e = \left[\frac{C_0 - C_e}{m} \right] V \quad (1)$$

Où

q_e : La quantité de soluté adsorbée (mg/g)

V : Volume de solution (l)

C_0 : Concentration massique de soluté (mg/l)

C_e : Concentration massique de soluté à l'équilibre d'adsorption (mg/l)

m : masse d'adsorbant utilisé (g).

I-5-1-Classifications des isothermes d'adsorption :

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante) La figure (I.4) présente cette classification [25].

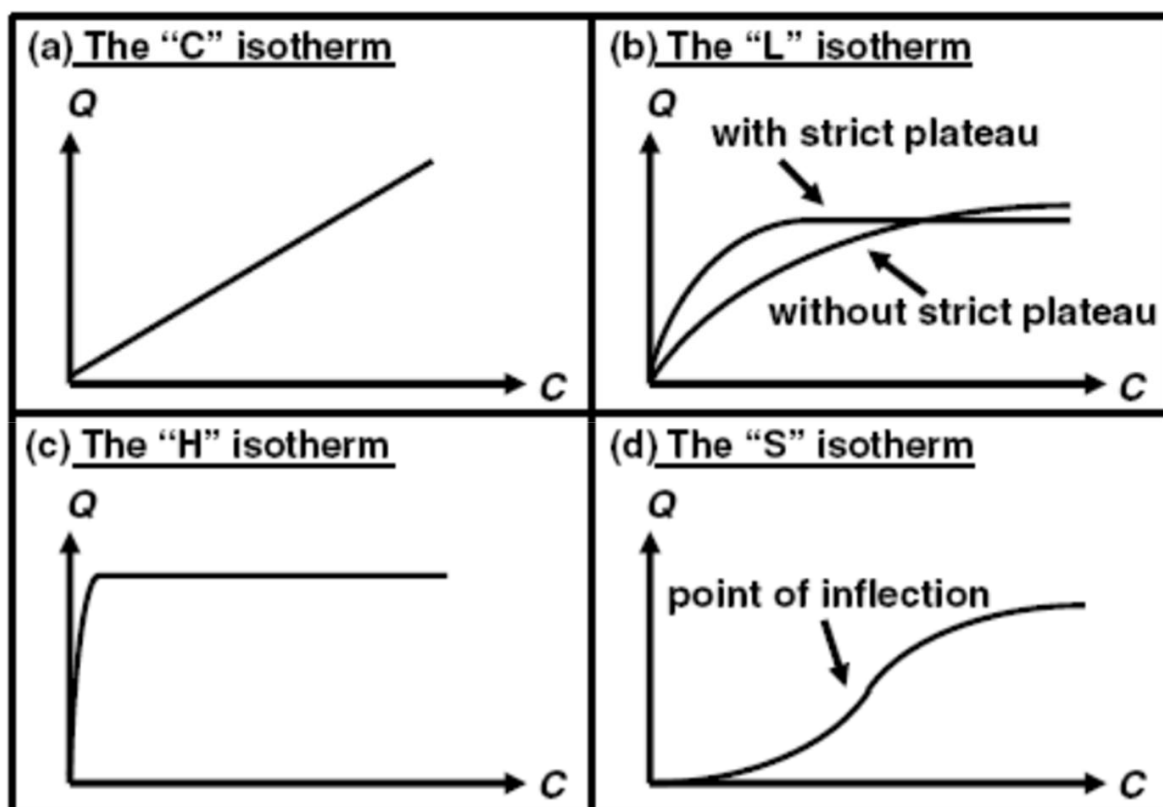


Fig. I-4 : Classes des isothermes d'après Gilles et al [26-27]

I-5-1-1-Classe C :

La forme « C », dite de « partition constante », est une droite passant par zéro ce qui signifie que le rapport Q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) est constant. Le type C, montre une partition constante entre l'adsorbât et l'adsorbant. L'adsorption est proportionnelle à la concentration. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles. [27]

I-5-1-2-Classe L :

La forme « L », dite de « Langmuir », correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. Le rapport entre la concentration dans la solution aqueuse et adsorbée diminue lorsque la concentration du soluté augmente [27]. L'isotherme est de forme

convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide. Quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante. Le type L, montre l'affinité relativement élevée entre l'adsorbat et l'adsorbant. Il est la plus commune et est identifiée par la formation d'une monocouche d'adsorbat sur la surface de l'adsorbant

I-5-1-3-Classe H :

La forme « H », dite de « haute affinité », est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est presque verticale et très élevée. C'est le cas quand le soluté montre une forte affinité pour le solide. Ce type d'adsorption est caractéristique de l'adsorption chimique. Les formes « L » et « H » sont les plus observées, notamment dans le cas de l'adsorption de composés organiques en solution aqueuse sur des charbons actifs. [28].

I-5-1-4-Classe S:

La forme « S », dite « sigmoïdale », présente un point d'inflexion révélateur d'au moins deux mécanismes d'adsorption. C'est le cas, par exemple, quand une première couche de soluté est d'abord adsorbée puis quand l'adsorption d'une ou plusieurs couches supplémentaires devient favorisée ; les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative) [28]. Le type S, indique une croissance de l'adsorption lorsque la concentration de l'adsorbat augmente. Il est traduit souvent des interactions entre molécules adsorbées sur une surface.

I-5-2-Modèles d'isothermes :

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre q_{eq} et C_{eq} [29] dont les largement utilisées sont les modèles de Langmuir et de Freundlich.

I-5-2-1-Modèle de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé pour commenter les résultats trouvés au cours de l'adsorption des composés organiques en solution aqueuse. L'isotherme de Langmuir est appliqué pour l'adsorption sur des surfaces complètement homogènes [29]. Elle repose sur les hypothèses suivantes [30] :

- 1 -La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption)
- 2-l'adsorption se produit en monocouche
- 3-le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité
- 4-Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface .

$$q_e = \frac{x}{m} = (q_m K_L C_e) / (1 + K_L C_e) \quad (2)$$

q_e : quantité de soluté adsorbé par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

q_m : quantité nécessaire pour couvrir la surface d'un gramme d'adsorbant d'une couche monomoléculaire de soluté (mg/g)

C_e : Concentration en soluté de la solution à l'équilibre (mg/L)

x : quantité de soluté adsorbé (mg)

m : masse de l'adsorbant (g).

Dans le cas d'une faible adsorption, le terme $K_L C_e$ est très inférieur à 1 et peut être donc négligé. Dans ce cas, la relation de Langmuir s'écrit :

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e \quad (3)$$

Dans le cas d'une forte adsorption de soluté, $K_L C_e$ devient largement supérieur à 1, la surface du solide est complètement saturée et l'équation est réduite à : [33]

$$q_e = q_m \quad (4)$$

I-5-2-2-Modèle de Freundlich :

Le modèle d'adsorption de Freundlich est utilisé dans le cas de formation possible de plus d'une monocouche d'adsorption sur la surface et les sites sont hétérogènes avec des énergies de fixation différentes. Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur l'adsorbant. Généralement l'isotherme de Freundlich est donnée par les équations suivantes [31-32] :

$$q_e = K_F C_e^n \quad (5)$$

Où :

q_e : la quantité adsorbée et C_e la concentration à l'équilibre;

K_F et n sont deux coefficients expérimentaux.

I-5-2-3-Modèle de Temkin :

Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption avec l'augmentation du taux de recouvrement n'est pas logarithmique comme dans le cas des systèmes conduisant à l'équation de Freundlich, mais linéaire notamment à moyen et faible taux de recouvrement ; Cette linéarité [36] peut être due à :

- La répulsion entre espèces adsorbées sur la surface uniforme
- L'hétérogénéité de la surface

L'isotherme de Temkin est représentée par l'équation suivante : [33]

$$\theta = \frac{Q_e}{Q_m} = \frac{RT}{\Delta Q \cdot \ln K_0 \cdot C_e} \quad (6)$$

Avec :

θ : Taux de recouvrement de la surface de l'adsorbant

C_e : Concentration à l'équilibre, exprimé en (mg/l).

Q_e : quantité du produit adsorbé par unité de masse d'adsorbant exprimé en (mg/g).

Q_m : capacité maximale théorique exprimée en (mg/g).

K_0 : Constante d'équilibre

La linéarisation de l'équation de Temkin conduit à :

$$Q_e = \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \cdot \ln C_e + \left[Q_m \left(\frac{RT}{\Delta Q} \right) \right] \ln K_0 \quad (7)$$

En traçant $Q_e=f(\ln C_e)$, on obtient une droite dont la pente et l'ordonnée à l'origine permettent de déterminer la chaleur d'adsorption ΔQ et la constante d'équilibre K_0 [38]

I-5-2-4-Modèle d'Elovich :

L'équation de ce modèle est de nature cinétique. Elle diffère de celle de Langmuir par l'évolution du recouvrement des sites d'adsorption, le nombre de sites disponibles varie exponentiellement au cours de l'adsorption ce qui implique une adsorption en plusieurs couches, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit [34-36] :

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(-\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (8)$$

C_e : concentration à l'équilibre

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre

q_m : capacité maximale d'adsorption

K_e : constante d'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant

I-5-2-5-Modèle de Dubinin-Radushkevich (DR) :

Le modèle de Dubinin-Radushkevich (D-R) repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement θ [37].

$$q_e = q_s \exp(-B\varepsilon^2) \quad (9)$$

Avec : q_s (mol g⁻¹) est la capacité monocouche théorique de saturation de l'adsorbant et ε est le potentiel de Polanyi est donnée comme suit:

$$\epsilon = RT \ln \left(1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (10)$$

R : constante des gaz parfaits ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)

T : est la température absolue (K)

B : donne l'énergie libre moyenne ($mol^2 kJ^{-2}$)

I-5-2-6-Modèle de Kiselev : [36, 38]

L'équation de Kiselev suppose la formation d'une couche monomoléculaire des adsorbats. Elle est représentée par la relation suivante :

$$K_1 C_e = \frac{\theta}{(1-\theta)(1+K_n \theta)} \quad (11)$$

Avec

K_1 : constante d'équilibre relative à l'interaction adsorbat-adsorbant.

K_n : constante d'équilibre de formation de complexes entre molécules adsorbées.

L'intérêt de ce modèle d'équilibre est d'obtenir des informations sur une éventuelle formation de complexes entre les molécules adsorbées dans le mécanisme d'adsorption .

I-5-2-7-Modèle de Fowler-Guggenheim (FG) :

Elle est basée sur la thermodynamique statique et prend en compte les interactions latérales entre molécules adsorbées [36], à partir du modèle de Langmuir. IL s'agit toujours d'une couche d'adsorbat au plus adsorbée de manière monomoléculaire. Elle est basée sur les hypothèses suivantes : [35]

1- Une molécule adsorbée est liée à un site défini avec une énergie d'interaction et cette molécule peut diffuser d'un site à un autre ;

2- Cette énergie d'interaction est constante et indépendante du recouvrement θ et par conséquent du nombre de la distribution des molécules adsorbées ;

3- Les molécules adsorbées sur les sites voisins ont une énergie d'interaction égale à $\frac{2W}{Z}$ où Z est le nombre de voisin les plus proches ; W l'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées ($Kj \cdot mol^{-1}$) de Fowler-Guggenheim

La relation de Fowler-Guggenheim s'exprime ainsi :

$$K_{FG} \cdot C_e = \theta_e / (1 - \theta_e) \exp \left[\frac{2\theta_e W}{RT} \right] \quad (12)$$

K_{FG} : constante dépendante de la température, elle est relative aux interactions adsorbat-adsorbant, exprimée en $L \cdot mmol^{-1}$

W : énergie d'interaction (KJ.mmol^{-1})

C_e : concentration à l'équilibre (mmol.L^{-1})

θ : taux de recouvrement (q_e/q_m)

R : constante des gaz parfaits ($\text{J.mol}^{-1} .\text{K}^{-1}$)

T : température (K)

I-5-2-8-Modèle de Hill et De Boer :

Ces deux auteurs ont adopté une équation d'état du type de VAN DER WAALS pour développer une équation de l'isotherme d'adsorption, qui tient compte des interactions et de la mobilité de la phase adsorbée supposée délocalisée. [36]

I-6-La cinétique d'adsorption :

Pour modéliser la cinétique d'adsorption des solutés sur une surface solide, plusieurs modèles décrivant la diffusion des solutés à la surface et dans les pores des particules ont été développés. Parmi les modèles de cinétique d'adsorption il y a trois modèles sont généralement utilisés pour approcher les données expérimentales basés sur :

- La composition des milieux où la vitesse de sorption à un instant t est déterminée par l'écart entre l'état du système à cet instant t et son état à l'équilibre (**PPO, PSO**).
- Sur la diffusion ; la vitesse d'adsorption est déterminée par la diffusion moléculaire (**DIP**).

I-6-1-Modèle cinétique de pseudo-premier-ordre(PPO) :

C'est le plus ancien des modèles cinétiques, il a été proposé par Lagergren en 1898. Son expression est de pseudo-premier ordre pour l'adsorption dans un système liquide. [39]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 (q_e - q_t) \quad (13)$$

K₁ : Constante de vitesse du premier ordre en min^{-1}

q_e : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'équilibre en mg/g

q_t : Quantité de colorant adsorbée par unité de masse d'adsorbant à l'instant t en mg/g.

I-6-2-Modèle cinétique de pseudo-second-ordre (PSO) :

La vitesse d'adsorption de pseudo second ordre, établi par Blanchard, dépend de la quantité adsorbée à l'équilibre, le modèle du second ordre suit l'équation [40]

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 (q_e - q_t)^2 \quad (14)$$

I-6-3-Modèle de la diffusion intra particulaire :

La diffusion intra-particulaire est fréquemment l'étape limitant dans beaucoup de processus d'adsorption, particulièrement dans un réacteur agité fermé. La possibilité de la diffusion intra-particulaire proposé par Weber et Morris. [41-42]

$$q_t = K_d t^{0.5} + C \quad (15)$$

I-7-Étude thermodynamique : [43]

De façon générale, une variation ou transformation d'un système s'accompagne d'une variation de l'énergie libre de Gibbs (ΔG). Cette variation dépend de l'état initial et de l'état final :

ΔG : Enthalpie libre de l'état final-enthalpie libre de l'état initial. Dans le cas d'une réaction de molécules sur une surface, l'énergie de Gibbs est composée de deux termes : un terme « enthalpique » (ΔH) qui exprime les énergies d'interaction entre les molécules et la surface absorbante, et un terme « entropique » (ΔS) qui exprime la modification et l'arrangement des molécules dans la phase liquide et sur la surface. L'importance relative des deux termes dépend du système adsorbat-adsorbant envisagé. La faisabilité d'une réaction est définie par $\Delta G(\text{KJ. mol}^{-1})$, qui correspond à la variation d'enthalpie et autrement dit, la variation d'énergie à pression constante. Un système thermodynamique évolue toujours spontanément vers un niveau énergétique plus bas. Pour qu'une réaction soit réalisable isolément, la condition est donc que ΔG soit négatif.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (16)$$

$\Delta H(\text{KJ. mol}^{-1})$: Variation d'enthalpie.

$\Delta S(\text{J. mol}^{-1}\text{K}^{-1})$: Variation d'entropie.

La relation thermodynamique $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ (16) associée à la relation ou Vant'Hoff $\Delta G = -RT \ln K$ (17) nous permet d'aboutir à l'équation d'Eyring.

$$\ln K = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (18)$$

K : constante de distribution de sorption.

R : constante des gaz parfait $8.31447 \text{ J. mol}^{-1}\text{K}^{-1}$.

T : température K .

La variation d'entropie (ΔS) est une mesure de désordre.

I-8-Application :

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation, à savoir :

- La rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes
- La rétention des composants à très faible concentration, par exemples des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent au produit couleurs, odeurs, ou saveurs désagréables, voire une toxicité

- La sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange

Parmi les applications, on cite :

- Le séchage, purification et désodorisation des gaz
- Le raffinage des produits pétroliers
- La catalyse de contact
- La déshumidification et la désodorisation de l'air
- La récupération des solvants volatils et de l'alcool dans le processus de fermentation
- La décoloration des liquides
- La chromatographie gazeuse [10]

I-9-Conclusion :

Au cours de ce chapitre, il nous a été possible de définir l'adsorption comme étant essentiellement une réaction de surface et de différencier entre la physisorption et la chimisorption. Nous avons présenté aussi les différents types d'isotherme d'adsorption et exposé les modèles les plus utilisés pour illustrer ces isothermes. Enfin, nous avons cité quelques matériaux adsorbants provenant de différentes origines, parmi ces adsorbants les plus répondus, on trouve les charbons actifs.

Bibliographie Du Chapitre I : Théorie D'adsorption

- [1] Chitour, C. E., 2004. Physico-Chimie Des Surfaces; Tome 2,2eme Edition Augmentée, Alger;
- [2] Rouquerol, F., 1999. Adsorption By Powders & Porous Solids, Copyright By Academic Press;
- [3] wuithair, p., 1972.le pétrole, raffinage et génie chimique, 2ème édition, tome1, Paris;
- [4] Cardot, C., 1999. Les Traitement De L'eau, Procèdes Physico-Chimiques Et Biologiques Cours Et Problèmes Résolus, Ellips Edition;
- [5] DAVID, D., CAPLAIN, R., 1988. Méthodes usuels de caractérisation des surfaces, Edition Eyrolles ;
- [6] Errais, E., 2011. Thèse De Doctorat : Réactivité De Surface D'argiles Naturelles, Etude De L'adsorption De Colorants Anioniques, Université De Strasbourg;
- [7] Stoeckli, F., Lavanchy, A., Hugi-Cleary , D., 1998. Fundamentals Of Adsorption. FOA-6, Paris : Elsevier, pp. 75-80;
- [8] Khairo, 2010. Memoire De Master: Elimination d'As Sur Charbon Actif, l'Université Annaba, pp.14-20;
- [9] Suzuki, M., 1990. Adsorption Engineering. Elsevier;
- [10] Slassi, M., 2002. Modélisation De L'adsorption Par Les Charbons Microporeux : Approches Théorique Et Expérimentale, Université De Neuchatel;
- [11] Koller, E., Avril 2005. Aide-mémoire Génie chimique, 2ème Edition DUNOD., pp. 364-366;
- [12] Marcos, L., 2001. Thèse De Doctorat : Etude Expérimentale Et Modélisation Du Transfert Du Zinc Et Du Plomb Dans Des Milieux Sableux Modelés, Ecole Polytechnique De L'université De Nantes;
- [13] Calvet, R., Terce, M., Arvieu, J.C, 1980. Ann. Agron 31, pp. 385-427;
- [14] Benmeziane, K., Lehlali, S., 2017. Etude De Phénomène D'adsorption De Bleu De Méthylène Sur Les Coquilles Des Amandes, Université A.Mira-Bejaia, 14 p;
- [15] Baize, D., 2000. Guide Des Analyses En Pédologie, Inra, p;
- [16] Newcornbe, R.J., Wrickett, R.M., Mwilson, J., Ardenaro, A., 1964. Manipulation De Chimie Physique, Traduction Française Par S. Courbet;
- [17] Ubago-Perez , R., Carrasco-Marin , F., Fairen-Jimenez, D., Moreno-Castilla ., 2006. Granular And Monolithic Activated Carbons From Koh Activation Of Olive Stones, Microporous And Mesoporous Materials , 92, pp. 64-70;
- [18] Talidi, A., 2006. Thèse De Doctorat: Etude De L'élimination De Chrom Et De Bleu De Méthylène En Milieu Aqueux Par Adsorption Sur La Pyrophyte Traitée Et Non Traitée , Université Mohammed V-Agdal Rabat;
- [19] Salam, I. , Bandoz, T.J., 2005. Roll Of Surface Chemistry In Adsorption Of Phenol On Activated Carbon, Journal Of Colloid And Interface Science 264, pp. 37-312;
- [20] Boukhalfa, N., 2014. Mémoire De Magister: Synthèses Et Caractérisations Des Hydroxydes Doubles Lamellaires A Différents Rapports Molaires Et De Montmorillonite Organophile: Elimination Du Diclofénac, UNIVERSITE FERHAT ABBAS- SETIF-1 UFAS(ALGERIE), 15 p;
- [21] Edeline, F., 1992. Epuration Physico-Chimique L'eau, Théorie Et Technologie, Cebedoc, 2eme Edition, Sprl;
- [22] Karanfil, T., Kilduff ,J.E., 1999. Role Of Granular Activated Carbon Surface Chemistry On The Adsorption Of Organic Compounds,1 Priority Pollutants ,Environmental Science Andtechnology,33, pp. 3217-3224;

- [23] Masschelein, W.J., 1996. *Processus Unitaires Du Traitement De L'Eau Potable*, Cebedoc Sprl, Liège, 109 p;
- [24] Leinekugel-Le-Cocq, D., 2004. *Thèse De Doctorat : Contribution A La Modélisation Dynamiquesimplifiée D'un Procédé D'adsorption Modulée En Pression (P.S.A.)*, Université Claude Bernard-Lyon;
- [25] Bouziane, N., 2007. *Mémoire De Magister: Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre*, Université Mentouri De Constantine;
- [26] Giles, C.H., Smith, D., Huitson, A., 1974. A General Treatment And Classification Of The Solute Adsorption Isotherm I Theoretical, *J. Colloid Interface Science*, 47, pp. 755–765;
- [27] Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., 2007. Sorption Isotherms: A Review On Physical Bases, Modelling And Measurement, *Applied Geochemistry*, 22, pp. 249-275;
- [28] Yaacoubi, A., Mazet, M., Dusart, O., 1991. Compétition D'adsorption De Deux Solutés Sur Charbon Actif : Cas Du Dodecyl Sulfate De Sodium, Des Alcools, Des Phénols, *Water Research*, 25, pp. 929-937;
- [29] Yu, B., Zhang, Y., Alka, S., Shyam, S., Kenneth, L., Dorris, M., 2000. The Removal Of Heavy Metals From Aqueous Solution By Sawdust Adsorption – Removal Of Copper, *J. Hazardous Material*, B80, pp. 33-42;
- [30] Weber, W. J., Mcginley R.M., Katz L.E., 1991. Sorption Phenomena In Effects On Contaminant Transport, *Water, Research*, 25, pp. 499-528;
- [31] Gherbi, N., 2008. *Mémoire De Doctorat: Etude Expérimentale Et Identification Du Processus De Rétention Des Cations Métalliques Par Des Matériaux Naturels*, Université De Constantine;
- [32] Creangă, C., 2007. *Mémoire De Doctorat: Procédé Ad-Ox D'élimination De Polluants Organiques Non Biodégradables (Par Adsorption Puis Oxydation Catalytique)*, Institut De Toulouse, 8p;
- [33] Slygin, A., Frumkin, A.A., 1935. *Acta. Phys. Chim. URSS* ; 3, 791;
- [34] Ncibi, M. C., 2008. Applicability Of Some Statistical Tools To Predict Optimum Adsorption Isotherm After Linear And Non-Linear Regression Analysis, *Journal Of Hazardous Materials* 153, pp. 207–212;
- [35] Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., 2007. Modeling Of Adsorption Isotherms Of Phenol And Chlorophénols Onto Granular Activated Carbon Part II. Models With More Than Two Parameters, *Journal Of Hazardous Materials* 147, pp. 401–411;
- [36] Ferrandon, O., Bouabane, H., Mazet, M., 1995. Contribution A L'étude De La Validité De Différents Modèles, Utilisés Lors De L'adsorption De Solutés Sur Charbon Actif, *Revue Des Sciences De L'eau*, 8, pp. 183-200;
- [37] Tan, I.A.W., Ahmad, A.L., Hameed, B.H., 2009. Adsorption Isotherms, Kinetics, Thermodynamics And Desorption Studies Of 2, 4, 6-Trichlorophenol On Oil Palm Empty Fruit Bunch-Based Activated Carbon, *Journal Of Hazardous Materials* 164, pp. 473-482;
- [38] Kiselev, A. V., 1958. Vapor Adsorption In The Formation Of Adsorbate Molecule Complexes On The Surface, *Kolloid Zhur* 20, pp. 338-348;
- [39] Vincent, R., 2008. *Thèse Doctorat, Synthèse Et Caractérisation De Billes D'alginate Magnétiques Pour L'élimination De Polluants Organique Dans Les Effluents Par Séparation Magnétique*, Université De Pierre Et Marie Curie;
- [40] Rudzinski, W., William, A., Steele, Zgrablich, G., 1997. *Equilibria And Dynamic Of Gasadsorption On Heterogeneous Solid Surfaces*, Publisher: Elsevier Science Et Technology Books;
- [41] Y.S.Ho, G., 2006. Review Of Second –Order Models For Adsorption Systems, *Journal Of Hazardous Materials B* 136, pp. 681-689;

[42] Gadd, G.M., 2009. Biosorption: Critical Review Of Scientific Rationale, Environmental Importance And Significance For Pollution Treatment, *Journal Of Chemical Technology And Biotechnology* 84, pp. 13-28;

[43] Hamouche, A., 2013. Thèse De Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes;

Chapitre II :

Le Charbon

Actif

II-1-Introduction :

Tout matériau peu coûteux, contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique, peut servir à fabriquer des charbons actifs. Ils sont généralement obtenus à partir de bois, charbon, noix de coco, lignite... . La valorisation de différents déchets, tels que ceux issus de l'industrie du pétrole et des huiles lubrifiantes, connaît actuellement un départ important. Les charbons actifs sont de loin les adsorbants les plus fabriqués et les plus utilisés industriellement.[1]. Ils sont préparés à partir de matériaux carbonés de nature minérale ou organique, carbonisés puis activés par des méthodes physique ou chimique.

II-2-Historique et origine du charbon actif :

Historiquement, le charbon actif (CA) est un matériau utilisé depuis longtemps, d'abord comme adsorbant et, ultérieurement, comme catalyseur. Les propriétés d'adsorption du charbon ont été utilisées très tôt, par les anciens papyrus Egyptiens en 1550 avant Jésus-Christ, en médecine et pour le traitement des odeurs. Un siècle plus tard, les Phéniciens furent les précurseurs de son utilisation pour rendre l'eau potable. La première utilisation industrielle du charbon n'est apparue qu'au XVIII^{ème} siècle pour la décoloration des sirops de sucre en Angleterre. [2]

Au 18^é siècle, les charbons fabriqués à partir de sang, de bois et d'os étaient utilisés pour la purification des liquides. Tous ces matériaux, qui peuvent être considérés comme précurseur du charbon actif, étaient seulement disponibles en poudre. La méthode d'utilisation typique était le travail par batch, où une quantité mesurée de charbon et de liquide à traiter étaient mélangés et après un certain temps de contact, séparés par filtration ou sédimentation.

Au début du 19^é siècle, la capacité de décoloration des os calcinés a été découverte et rapidement mise en application dans l'industrie du raffinage du sucre en Angleterre. Ce produit calciné provenant de la pyrolyse d'os était disponible sous forme de grains qui permettent son utilisation en colonne, par percolation de la solution à traiter à travers ce qu'on appelait «noir animal». Cependant, la calcination des os produit principalement du phosphate de calcium et un pourcentage de carbone; ce qui limitera son utilisation au raffinage du sucre. [3]

Au début du 20^é siècle, les premiers procédés industriels pour fabriquer des charbons actifs aux propriétés bien définies, ont été développés. Cependant, l'activation à la vapeur et les processus d'activation chimique ne pouvaient à cette époque produire que du charbon actif en poudre. Pendant la Première Guerre Mondiale, l'activation à la vapeur

des coquilles de noix de coco a été développée aux Etats-Unis pour une utilisation dans les masques à gaz. Ce type de charbon actif a la capacité de développer une microporosité importante qui convient particulièrement aux applications en phase gazeuse. Après la Seconde Guerre Mondiale, des sociétés américaines sont parvenues à développer des charbons actifs agglomérés en grain à base de houille avec une structure macroscopique et une bonne résistance mécanique. Aujourd'hui, l'adsorption sur charbon actif est une opération utilisée dans des domaines très variés comme la chimie fine, la pétrochimie, l'agroalimentaire, mais aussi dans des applications liées à l'environnement comme le traitement d'effluents. [2]

II-3-Définition :

Le charbon actif (ou activated carbon) ou encore charbon activé est un carbone microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m².g⁻¹ d'où sa grande capacité d'adsorption.

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres, il est disponible sous deux formes différentes : en poudre ou en granulé. [4]

Tableau II-1-Principales caractéristiques du charbon activé [5]

Caractéristique	Description
Diamètre	Poudre : 8-9 ; granules : 0,55 -1,05. Augmentation du taux d'adso -
Effectif	rption et des pertes de charge lorsque la grosseur des grains diminue.
Surface	De 850 à 1500 m ² /g. Plus cette surface est grande plus le charbon
d'adsorption	activé est efficace.
Nombre de	Il est associé à la capacité du charbon activé d'absorber
mélasse	les impuretés de masses moléculaires élevées
Densité brute	Evolution du volume de charbon activé utilisé

II-3-1-Texture du charbon actif :

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores. Il s'agit des :

Macropores : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre

jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques (0,5 à 2 m²/g) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.

Mésopores : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques (25 à 75 m².g⁻¹) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbats vers les micropores.

Micropores : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95 %). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

Concernant le pouvoir adsorbant du charbon actif, il a été clairement établi que la porosité peut limiter les capacités de ce matériau vis-à-vis des molécules complexes, principalement celles à haut poids moléculaire. Ce qui va contrôler la vitesse de diffusion des substrats à l'intérieur des particules du charbon actif. [6-8]

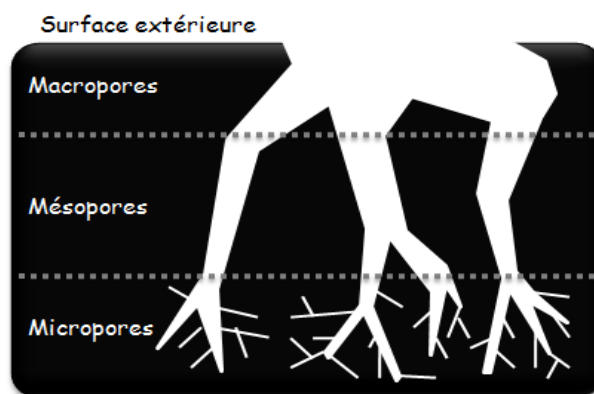


Fig. II-1 : Représentation schématique de la structure des pores d'un charbon actif obtenu par activation chimique. . [9]

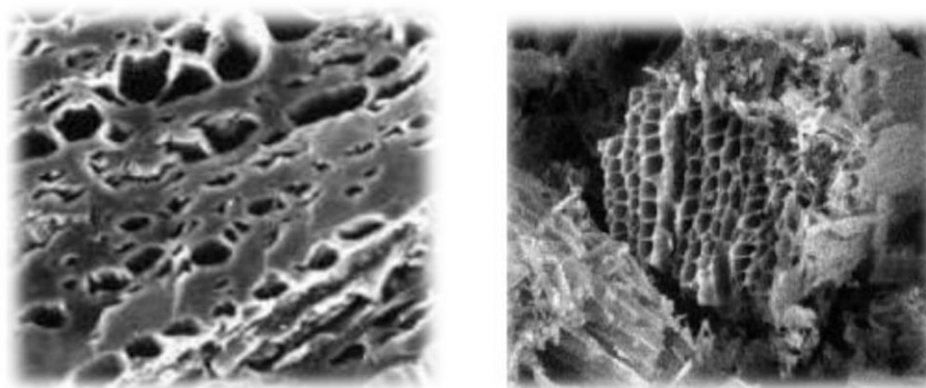


Fig.II-2:Clichés de microscopie électronique à balayage de la structure d'un charbon actif [10].

II-3-2-Les différentes formes du charbon actif :

II-3-2-1- Charbon actif en poudre (CAP):

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50 μm et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau.[11]



Fig. II-3 : charbon actif en poudre.[11]

II-3-2-2-Charbon actif en grain (CAG) :

La forme granulaire du charbon actif (CAG) est caractérisée par une taille de particule supérieure à 1 mm, un faible diamètre de pores, une grande surface interne et une surface externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans les processus d'adsorption. Ces charbons sont préférentiellement utilisés en lit fixe pour l'adsorption des gaz et des vapeurs. Ils sont couramment utilisés pour le traitement de l'eau. [12]

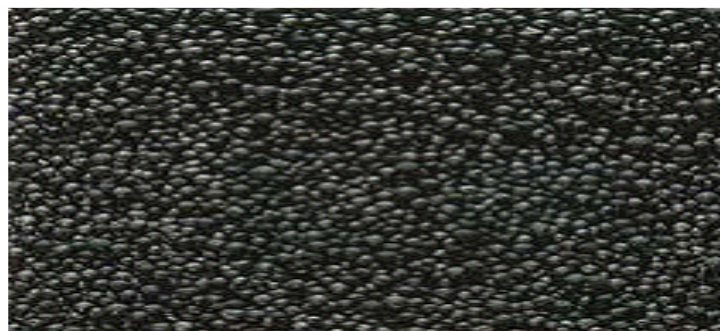


Fig. II-4 : charbon actif en grain.[11]

II-3-2-3-Charbon actif en extrudé (CAE):

Le charbon extrudé est de forme cylindrique avec diamètres allant de 0.8 mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières. [9]



Fig. II-5: charbon actif en extrudé [11]

II-3-3-Propriétés :

II-3-3-1-Le volume poreux et la taille des pores :

Un solide poreux peut être défini à partir d'un volume de substance adsorbée, nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'une gamme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc uniquement caractéristique de la porosité ouverte. Il est habituellement exprimé en cm³/g d'adsorbant. [13]

II-3-3-2-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. Cette relation entre les différents paramètres est la suivante :

$$\frac{p}{(p - p_0)V} = \frac{c - 1}{V_m c} \cdot p / p_0 + \frac{1}{V_m c} \quad (19)$$

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 à 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 calculée selon la formule suivante :

$$S_{BET} = \frac{V_m \cdot N \cdot \sigma}{V_M \cdot m} \quad (20)$$

Où : V_m est le volume à la monocouche (cm^3), N : le nombre d'Avogadro, σ la surface occupée par une molécule d'adsorbat (m^2), V_M : le volume molaire du gaz adsorbé ($22400 \text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$), m : la masse de l'échantillon analysée (g). [14]

II-3-3-3-La surface externe :

La surface externe est non microporeuse et comprend les mésopores, les macropores et la surface des feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique B.E.T à celle de l'aire externe. En effet une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux. En général, la surface externe varie de 10 à 200 m^2/g pour un charbon actif. [15]

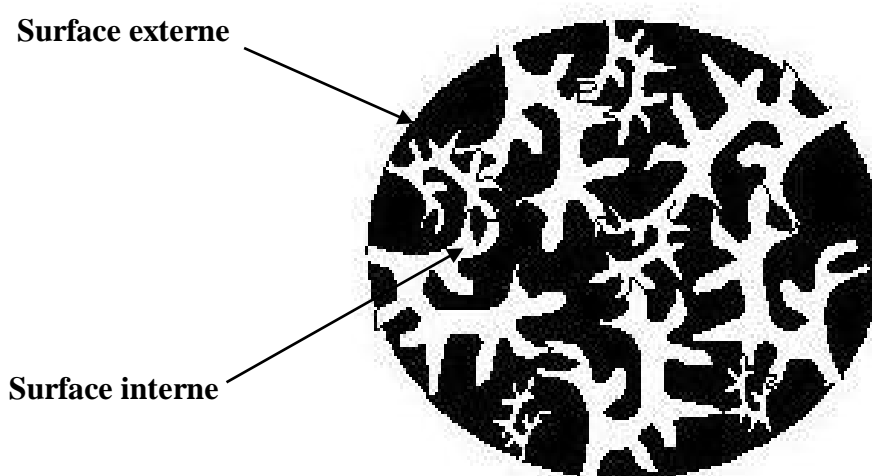


Fig. II-6: Représentation de la surface externe et interne d'un matériau poreux [16]

II-3-3-4-Fonctions de surface :

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais elles dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres. [8, 17]

II-3-3-5-Le degré d'activation :

Le degré d'activation (ou taux d'activation) est un facteur important. Il est souvent appelé « burn-off » et caractérise la qualité de la porosité. En effet, la réaction d'activation produit un matériau poreux de masse inférieure à sa masse initiale. [18] Le degré d'activation ou le burn-off augmente avec la durée de l'activation.

$$\text{BURN-OFF}\% = ((\text{masse initial} - \text{masse finale}) * 100) / \text{masse initial} \quad (20)$$

II-3-3-6-Humidité et teneur en cendres :

Ces deux paramètres sont également importants lorsqu'il s'agit de sélectionner un

charbon actif. À la livraison, l'humidité doit être inférieure à 5% tandis que la teneur en cendres ne doit pas dépasser 10% sinon le pH risque d'atteindre des valeurs élevées et de causer la précipitation des carbonates de l'eau sur le charbon. Ceci entraîne évidemment une baisse de la capacité d'adsorption. [19]

II-3-3-7-Granulométrie :

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit, plus le transfert vers le centre est rapide [20]

II-3-4-Caractéristiques du charbon activé :

II-3-4-1-Caractéristiques physiques :

La structure d'un solide est définie par deux principaux paramètres : la porosité et la surface spécifique qui dépend directement du volume poreux [21]

II-3-4-2-Les caractéristiques chimiques :

Les propriétés chimiques superficielles d'un charbon actif dépendent fortement de la présence et de la nature des complexes oxygénés. Ceux-ci sont responsables en grande partie de ses propriétés acido-basiques superficielles lesquelles jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption

Les charbons sont classés en deux types, selon leur caractère acido-basique :

Les charbons de type L : qui présentent un caractère acide, et qui possèdent des caractéristiques de nature hydrophile.

Les charbons de type H : au caractère basique possédant une surface de nature hydrophobe.[22]

I-3-5-Qualité et performances :

I-3-5-1-L'indice d'iode :

La détermination de l'indice d'iode est un test simple et rapide, donnant une indication sur la microporosité des charbons actifs [23] et leur capacité d'adsorption. Les adsorbants ont été caractérisés par la mesure de leur indice d'iode (mg/g) en utilisant une solution standard d'iode. L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à concentration résiduelle de 0,02 N [24] a été déterminé par iodométrie.

II-3-5-2-L'indice de phénol :

Permet d'établir si l'adsorbant est approprié aux molécules aromatiques, causant des odeurs et du goût. [25]

II-3-5-3-L'indice de bleu de méthylène :

(En mg.g^{-1}) peut aussi être mesuré pour chiffrer les mésopores et les macropores. Il est synonyme d'une capacité d'adsorption forte pour de grosses molécules. [25]

II-3-5-4-L'indice de CTC ou CCl_4 :

Représente la quantité de tétrachlorure de carbone gazeux que peut adsorber le matériau. Il est généralement exprimé en pourcentage massique. [25]

II-4-Les matières premières de préparation des charbons actifs :

II-4-1- Matières premières

La fabrication du charbon actif passe nécessairement par l'identification et le choix de la matière première. Les matières premières peuvent être obtenues à partir d'un grand nombre de matériaux contenant le carbone d'origine végétale, animale ou minérale.

II-4-1-1-Origine végétale

Il existe une multitude de produits d'origine végétale qui peuvent intervenir dans la synthèse des charbons actifs et sous différentes formes variées : Déchets agricoles non utilisables exemple :

- Bagasse de canne à sucre - Coque de noix de coco - Pulpe de pomme [26].
- Noyaux des dattes [27] -Noyaux d'olives [28]. -Le café [29].
- Noyaux d'abricot [30]. -Les résidus de thé [31].

II-4-1-2-Origine animale

Les charbons activés sont essentiellement obtenus à partir d'ossements d'animaux, mais aussi A partir de leur sang voire de leur chair. [32]

II-4-1-3-Origine minérale

Les charbons actifs sont obtenus en grande majorité à partir de matériaux combustibles comme le charbon minéral (houille, coke) ou la tourbe. [32]

II-5-Procèdes de fabrication du charbon actif :

Comme on a dit précédemment le charbon actif peut être produit à partir de toute matière organique végétale riche en carbone. La fabrication de ce produit se décompose en deux étapes : la carbonisation (ou Pyrolyse) et l'activation.

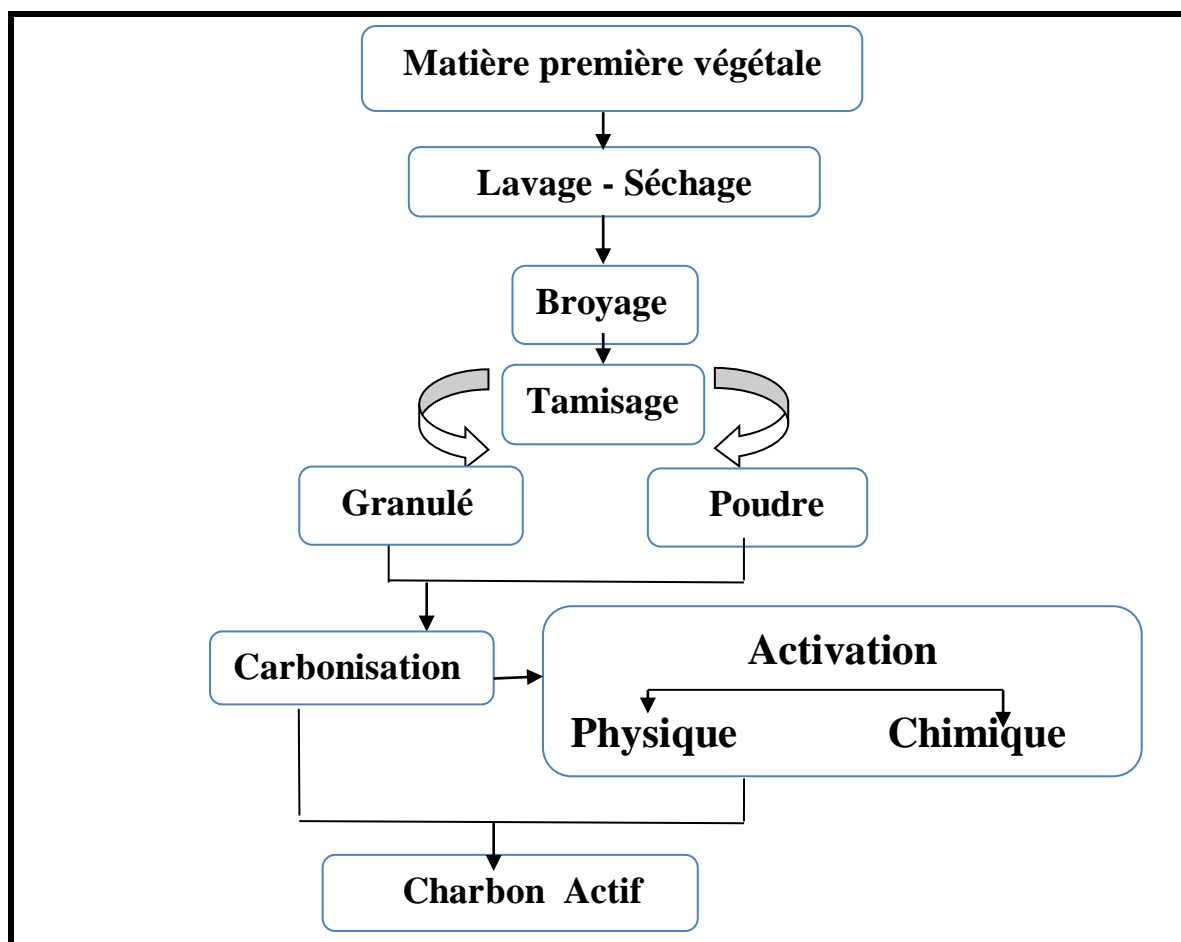


Fig.II-7 : Les différentes étapes pour la préparation du charbon actif

II-5-1-Carbonisation :

Les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de «carbonisation». La carbonisation est la décomposition thermique des matières organique carbonées sous vide ou sous atmosphère inerte dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées[33] allant de la température ambiante à 1000°C [34]. pour obtenir un solide amorphe riche en carbone. La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils [33]. Pour des températures supérieures à 1300°C, le produit obtenu est quasiment pur en carbone. Au cours de cette étape, plusieurs réactions sont observées au niveau du précurseur :

a-Une réaction de déshydratation intramoléculaire pour des températures inférieures à 260°C; avec formation de fonctions carbonyles et de liaisons insaturées.

b-Une réaction de dépolymérisation du précurseur pour des températures comprises entre 240°C et 300°C. Il se produit alors des réactions de coupures de chaîne polymérique

avec formation de composés volatils tels que le monoxyde de carbone et le dioxyde de carbone.

c- Une réaction d'aromatisation de type Diels-Alder pour des températures supérieures à 400°C. Cette étape permet d'aboutir aux couches de type graphitique avec formation de la structure poreuse qui se développe lors de l'activation.

Au cours du processus de carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent de façon aléatoire pour former des cycles aromatiques. Cet arrangement entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores. [34].

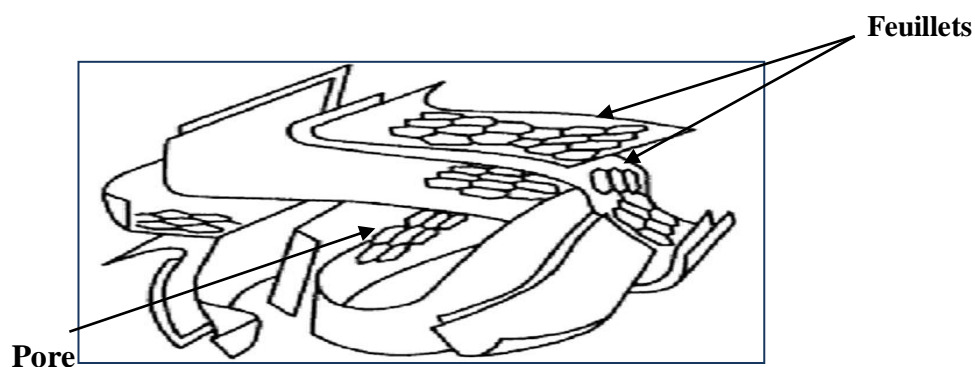


Fig. II-8 : Représentation schématique de la microstructure du charbon activé[34]

D'après les études d'Elena Fernandez. Selon la littérature nous distinguons généralement deux types de pyrolyse :

- ✓ La pyrolyse conventionnelle (ou lente), généralement réalisée à des vitesses températures comprises entre 550 et 950 K avec des vitesses de chauffages comprises entre 0,1 et 1k/s.
- ✓ La pyrolyse rapide (ou flash), généralement réalisée à des températures comprises entre 1050 et 1250 K avec des vitesses de chauffages supérieures à 1000K/s. [35]

Le but de la pyrolyse est d'obtenir un produit fortement carboné « carbonisât », avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, de cette façon le carbonisât devient un « charbon activé ».

II-5-1-1-Les principaux paramètres de la pyrolyse : [36]

- 1-La vitesse du chauffage du four.
- 2-La température finale de pyrolyse.
- 3-Le temps de résidence dans le four (le temps de séjour).
- 4-La nature du matériau du départ.
- 5-La taille des particules.
- 6-La décomposition thermique des composants chimiques.
- 7-Le traitement préalable réalisé dans les matériaux original.

II-5-2-L'activation :

Permet de générer une microstructure poreuse et d'augmenter l'accessibilité à la structure interne, ainsi que de créer de nouveaux pores et d'élargir le diamètre de ceux déjà créés lors de la carbonisation [37-38]. Pour cela, deux méthodes d'activation sont couramment employées :

- L'activation physique
- L'activation chimique

II-5-2-1-L'activation physique :

Elle consiste en une activation poussée avec un agent oxydant gazeux tel que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone ou un mélange des deux à haute température (750-1000°C). En fonction du gaz oxydant utilisé, la structure poreuse du charbon obtenu peut changer, par exemple, l'utilisation du dioxyde de carbone comme agent oxydant favorise le développement de la microporosité alors que la vapeur d'eau favorise une porosité aux dimensions plus larges.

A basse température, la cinétique d'oxydation est lente et l'activation conduit à une distribution homogène des tailles des pores dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité. En conclusion, cette étape conduit à l'ouverture des pores et à une très grande surface spécifique. [39-42]

II-5-2-2-L'activation chimique :

La procédure expérimentale pour la fabrication du charbon actif par activation chimique commence par une étape de prétraitement des matières premières choisies. Ce prétraitement a pour but de mieux préparer la phase de pyrolyse. Il s'agit d'abord, après la phase de collecte de mener un séchage au soleil ou avec une étuve de manière à permettre un broyage efficace des précurseurs. Le but de ce broyage est d'optimiser la surface de contact du charbon ultérieurement produit avec les polluants. Il s'en suit une opération granulométrique (tamisage) pour retenir les particules de taille souhaitée. Les particules sélectionnées sont ensuite séchées de sorte à réduire l'humidité des échantillons et ce, jusqu'à l'obtention d'une masse constante pour chaque échantillon.

Ces opérations préliminaires sont suivies de la phase d'activation qui repose principalement sur une imprégnation et une carbonisation de l'échantillon considéré. [43] Ce mode d'activation consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agent très oxydant et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc, sulfure de potassium ...) favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale.

Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400 °C et 800 °C (des températures plus faibles que dans le procédé ci-dessus) à l'abri de l'air, puis éliminé par lavage et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. La taille des pores dans le charbon actif final est déterminée par le degré d'imprégnation : plus celui-ci est élevé, plus le diamètre des pores est grand [44]. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation.

Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur. La surface spécifique est la surface des pores. Le volume poreux étant important, la surface développée est énorme : de 500 à 1500 m²/g. Notons que ce sont essentiellement les micros et mésopores qui créent de la surface.

La surface spécifique est calculée en mesurant la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules. Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, on déduit la surface d'adsorption. [45]

II-5-2-2-1-Les principaux paramètres de l'activation chimique :

- 1-la nature du précurseur utilisé
- 2-la nature chimique de l'agent actif
- 3-temps et température d'imprégnation
- 4-temps et température d'activation
- 5-nature et flux du gaz inerte [46-47]

II-5-2-2-2-Les avantages et les inconvénients de l'activation chimique :

a-Les avantages :

- 1-opérer à des températures faibles.
- 2-temps de séjours (activation) courts
- 3-le rendement en charbon actif est plus élevé que celui obtenu par activation physique.

b-Les inconvénients :

L'inconvénient de ce processus d'activation réside dans l'étape de lavage. L'utilisation par exemple de l'agent activant ZnCl₂ peut émettre au cours de cette étape le zinc. Cet élément chimique pose de sérieux problèmes pour l'environnement. [46-47]

II-6-La régénération du charbon actif :

Le charbon actif est un produit relativement coûteux. Une fois tous les sites d'adsorptions

saturés, le charbon actif est dit saturé ou sursaturé, c'est pourquoi il est très souvent régénéré.

La régénération appelée aussi réactivation consiste à désorber les molécules captées par le charbon actif. Le charbon actif saturé est considéré comme un déchet dangereux et doit être traité par des services spécialisés en interne ou en faisant appel à des entreprises compétentes. [48]

II-6-1-Régénération à la vapeur :

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatiles. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon. Le chauffage du charbon actif est très rapide. Les molécules d'eau s'adsorbent et chassent les molécules présentes. Un refroidissement à température ambiante du flux sortant provoque la condensation de la vapeur et des composés désorbés. [48]

II-6-2- Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Le charbon actif est chauffé à environ 800°C sous atmosphère contrôlée.

Cette opération se fait dans des fours verticaux à plateaux où le temps de séjour est de 90 minutes. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant, elle a quelques désavantages : très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7 - 10%. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes. [49]

II-6-3-Régénération biologique :

Elle consiste à utiliser des bactéries. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.[49]

II-6-4-Régénération chimique :

L'efficacité de ce traitement, basé sur l'emploi d'un solvant spécifique de la substance polluante adsorbée, est liée au choix du réactif d'extraction. Les solvants organiques utilisés sont l'acétone, l'éthanol, le méthanol, l'acide formique et le dichlorométhane.

On peut aussi citer des oxydants tels que le chlore, le permanganate de potassium et l'eau oxygénée.[49-50]

II-7-Utilisation du charbon actif :[51]

Le charbon actif est utilisé dans de nombreux domaines :

II-7-1-Filtration

- ✓ systèmes de filtration de l'air contaminé notamment dans les abris antiatomiques .
- ✓ filtres utilisés dans les installations de ventilation en circuit fermé (par exemple, hotte de cuisine).
- ✓ décontamination de l'eau potable : le charbon actif retient un grand nombre de composés organiques, tels les pesticides. Cet usage représente 20 % du marché mondial.
- ✓ masques à gaz.

II-7-2-Chimie :

- ✓ déchloration des eaux : eau potable et autres liquides alimentaires (bière, boissons gazeuses, etc.). Le chlore des oxydants chlorés (chlore : Cl_2 ; acide hypochloreux : HClO ; hypochlorite : ClO^-) est réduit en chlorures (Cl^-) par une action catalytique.
- ✓ traitement des effluents liquides.
- ✓ Le charbon actif est employé dans l'équipement d'air conditionné ainsi que pour l'élimination des odeurs d'égouts et d'émanations chimiques.
- ✓ stockage de l'hydrogène (nanofibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- ✓ support pour métaux catalytiques ultra divisés (par exemple : platine ou nickel sur charbon actif).

II-7-3-Industrie :

- ✓ extraction de l'or des minerais (fixation sur le charbon actif).
- ✓ stockage de l'hydrogène (nano fibres de charbon actif ou de dérivés du charbon).
- ✓ balais (frotteurs) dans les générateurs et moteurs (utilisation de plus en plus rare).

II-7-4-Médecine : [52]

- ✓ Anti-diarrhéique dans les cas des diarrhées.
- ✓ Aigreurs d'estomac, aérophagies, flatulences.
- ✓ Epuration digestive et abaissement du taux de cholestérol.
- ✓ Traitement de l'intoxication alimentaire.
- ✓ Antidote en cas d'intoxication par médicaments, produits chimiques, métaux lourds,
- ✓ détergents, solvants organiques.

II-8 - Généralité sur le matériau : la peau de banane

La banane est le fruit ou la baie du bananier. Selon la classification classique de Linné (1753) et la classification phylogénétique (1960), le bananier est considéré comme une plante herbacée monocotylédone qui appartient à la classe des Angiospermes et la famille des *Musaceae*, l'espèce la plus répandue dans le monde appartient au genre *Musa* : *Musa paradisiaca*.

La banane est le fruit le plus répandu et consommé dans le monde, elle représente l'élément de base des pays tropicaux. Selon la FAO, la banane était, en 2011, le fruit le plus consommé au monde avec une production mondiale de plus de 100 millions de tonnes. Elle représente ainsi la 4ème classe de la production mondiale après les céréales (riz, blé et maïs). Les principaux pays producteurs sont : L'Inde, L'Equateur, La Chine, La Colombie, Le Brésil, Le Côte d'ivoire et la Tanzanie [53].



Fig. II-9: Fruit de banane.

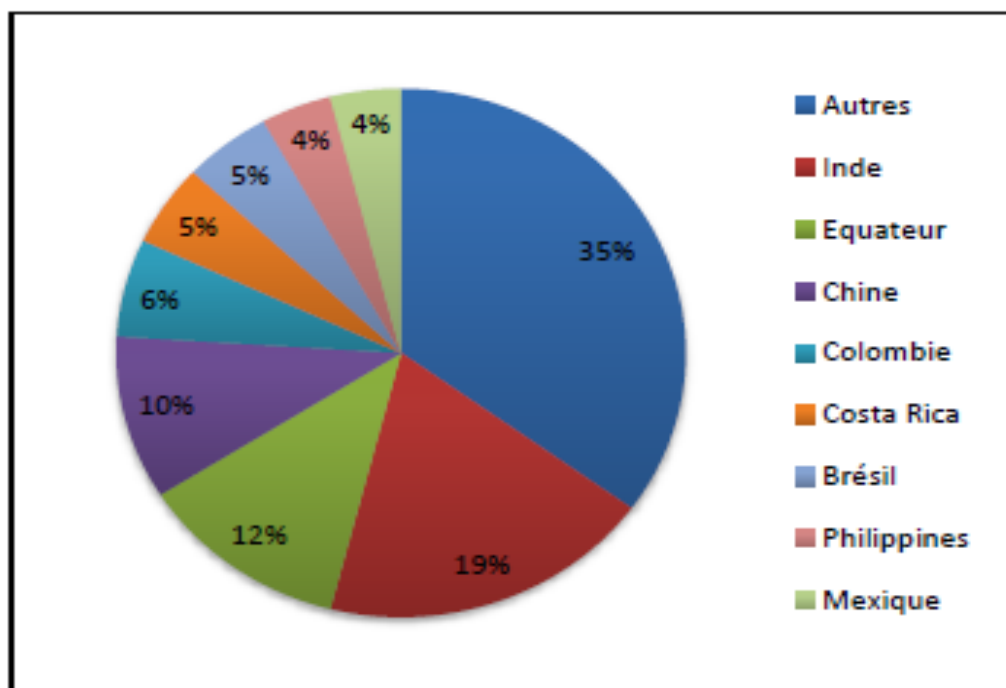


Fig.II-10 : Production mondiale de la banane en 2000 [53].

La peau de banane représente environ 30 à 40% du poids total du fruit c'est-à-dire dans 100g de banane, la peau occupe 30 à 40g. Elle est riche en fibres diététiques totales (40-

50%), en protéines (8-11%), en acides aminés (Leucine, Valine, Phénylalanine, Thréonine et Lysine), en acides gras polyinsaturés (ac. Linoléique et ac. alpha-linoléique), en potassium, en amidon et en sucres solubles. Les fibres contenues dans la peau de banane sont essentiellement : la cellulose (7-12%), la lignine (6-10%) et l'hémicellulose (6-8%) [53].

La peau de banane a été utilisée pour la fabrication des fibres des cordes, pour lutter contre les maladies infectieuses du bananier, pour la fabrication du compost, l'alimentation des animaux de fermes, la production du vinaigre et d'autres usages cosmétiques. Ainsi que durant ces dernières années la peau de banane séchée est aussi utilisée pour le traitement des eaux usées : l'élimination du bleu de méthylène [54], l'élimination de l'acide citrique [55], ainsi que l'élimination du phénol et du méthyle orange [56].

II-9-Conclusion :

Le charbon actif est un adsorbant très utilisé Il est obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone d'origine végétale, animale ou minérale carbonisé, puis activé soit sous forme de poudre (pulvérulente), soit sous forme de grain (granulaire)

La grande surface spécifique et La structure microporeuse des charbons actifs confèrent un grand pouvoir d'adsorption

.

Bibliographie Du Chapitre II : Le Charbon Actif

- [1] Leinekugel-Le-Cocq, D., 2002. Thèse De Doctorat: Contribution A La Modélisation Dynamique Simplifiée D'un Procédé D'adsorption Modulée En Pression, Université Claude Bernard Lyon 1, France;
- [2] Ladjal, N., 2013. Mémoire De Magister: Thème Elaboration, Caractérisation De Charbons Actifs Fonctionnalisés Et Etude De Leurs Propriétés En Adsorption De Composés Organiques, Université De M'sila, 9 p;
- [3] Henning, K.D., Degel, J., 20et 21 Mars 1990.Purification Of Air, Water And Off Gas- Solvent Recovery.Activated Carbon For Solvent Recovery; Meeting Of The European Rotogravure Association Engineers Group A Mulhouse (France);
- [4] Arias, M., Barral, M.T., Mejuto, J.C., 2002. Enhancement Of Copper And Cadmium Adsorption On Kaolin By The Presence Of Humic Acids, *Chemosphere*, 48, pp. 1081–1088;
- [5] Benefield, L. D., Judkins, J.F., Weand, B.L., 1982. Prendice Hall Inc, Englewood Cliff, 510 p;
- [6] Dubinin, M. M., 1955. *Uspekhi Khim.*, 24, 3;
- [7] Atkins, P.W., 1978. Adsorption At Surfaces, In *Physical Chemistry* Edited By Oxford University Press, Oxford;
- [8] De Laat, J., 1988. Thèse De Doctorat: Mémoire De Magister: Contribution A L'étude Du Mode De L'élimination De Molécules Organiques Modèles Sur Le Charbon Actif En Grain. Interaction Entre Les Processus D'adsorption Et De Biodégradation, Université De Poitiers;
- [9] Dubinin, M.M., 1966. *Chem. Phys. Carbon*, 2, 51;
- [10] www.cder.dz/download/ICRES07_28.pdf
- [11] Yahiaoui, N., 2012. Mémoire De Magister: Etude De L'adsorption Des Composés Phénoliques Des Margines D'olive Sur Carbonate De Calcium, Hydroxyapatite Et Charbon Actif;
- [12] Dabrowski, A., Podkoscielny, P., Hubicki, Z., Barczak, M., 2005. Adsorption Of Phenolic Compounds By Activated Carbon – A Critical Review, *Chemosphere*, 58, pp. 1049-1070;
- [13] Tamar, K., Cours Water Et Waste Water Treatment, Adsorption, Solide, pp. 16-23;
- [14] Brunauer, S., Emmett, P. H., Teller, E., 1938. Adsorption Of Gases In Multimolecular Layers, *Journal Of The American Chemical Society* 60:3, pp. 09-19 ;
- [15] Stoeckli, H., 1990. Microporous Carbons And Their Characterization: The Present State Of The Art, *Carbon* (28), pp. 1-6;
- [16] Lamond, T.G., Marsh, H., 1964. The Surface Properties Of Carbon II, III. *Carbon* (1), pp. 281-307;
- [17] Cookson, J.T., 1978. Adsorption Mechanismes: The Chemistry Of Organic Adsorption On Activated Carbon, In *-Carbon Adsorption Haudbook-*. Edited By Chrimisinoff P. N. And Ellerbush F ; Ann Arbor Science, USA;
- [18] Wigmans, T., Bean, C. P., 1989. Industrial Aspects Of Production And Use Of Activated Carbons , *Carbon*, Vol. 27, No.1, pp. 13-22;
- [19] Degremont, G., 2005. *Mémento Technique De L'eau*. Tome 1, 10eme Edition ;
- [20] Omlin, J. L., 2010. Chesaux Evaluation De Charbons Actifs En Poudre (CAP) Pour L'élimination Des Micropolluants Dans Les Eaux Résiduaires Urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale De Lausanne;
- [21] Rodriguez-Reinoso, F., 1998. The Role Of Carbon Materials In Heterogeneous Catalysis, *Carbon* 36(3), pp. 159-175;
- [22] Bouziane, N., 2007. Mémoire De Magister: Elimination Du 2-Mercaptobenzothiazole Par Voie Photochimique Et Par Adsorption Sur La Bentonite Et Le Charbon Actif En Poudre, Université Mentouri De Constantine;

- [23] Villacañas, F., Pereira, M.F.R., Órfão, J.J.M., Figueiredo, J.L., 2006. Adsorption Of Simple Aromatic Compounds On Activated Carbons, *J. Colloid, Int, Sci*, 293, pp. 128-136;
- [24] McKay, G., 1996. Use Of Adsorbent For The Removal Of Pollutions From Wastewaters, Second Edition, CRC Press, Inc, London, pp. 48-50;
- [25] Sedira, N., 2013. Mémoire De Magister: Etude De L'adsorption Des Métaux Lourds Sur Un Charbon Actif Issu De Noyaux De Dattes, Université. Mohamed-Chérif Messaidia, 119 p;
- [26] Elena, M., Ibanez, F., 2002. Etude De La Carbonisation Et L'activation De Précurseurs Végétaux Durs Et Mous, Université De Neuchâtel Des Sciences, pp. 9-12;
- [27] Merzougui, Z., Addoun, F., 2008. Effect Of Oxidant Treatment Of Date Pit Activated Carbon Application To The Treatment Of Waters, *Desalination*, 222, pp. 394-403;
- [28] Meljac, L., 2004. Thèse De Doctorat: Etude D'un Procédé D'imprégnation De Fibre De Carbone Activées- Modélisation Des Interactions Entre Ces Fibres Et Le Sulfure D'hydrogène, Université De Jean Monnet, St-Etienne;
- [29] Demiral, H., Demiral, I., Lu, B. K., Tûmsek, F., 2011. Production Of Activated Carbon From Olive Bagasse By Physical Activation, *Chemical Engineering Research And Design*. 89, pp. 206-213;
- [30] Soleimani, M., Kaghazchi, T., 2008. Adsorption Of Gold Ions From Industrial Wastewater Using Activated Carbon Derived From Hard Shell Of Apricot Stones- An Agricultural Waste, *Bioresource Technology*. 99, pp. 5374-5383;
- [31] Gurses, A., Dogar, C., Karaca, S., Ikyildiz, M. Ac., Bayrak, R., 2006. Production Of Granular Activated Carbon From Waste Rosa Canina Sp. Seeds An Its Adsorption Characteristics For Dye, *Journal Of Hazardous Materials B*. 131, pp. 254-259;
- [32] Zeggai, S., Kherchouche, L., 2018, Mémoire Du Master : Etude De L'adsorption D'un Colorant Textile En Solutions Aqueuses Sur Un Charbon Actif, Université Djilali Bounaama Khemis Miliana, 21p;
- [33] Byrne, C., Nagle, D.C., 1997. Carbonized Wood Monoliths-Characterization, *Carbon*, 35, pp. 267-273;
- [34] Laurette, S., 2004. Thèse De Doctorat: Utilisation Des Fibres De Carbone Activées Comme Catalyseurs De O-Et -N - Glycosylation : Application A La Synthèse D'analyse De Saponines Et Nucléosides, Université De Limoges, K;
- [35] Demirbas, A., 2004. Effect Of Initial Moisture Content On The Yields Of Oily Products From Pyrolysis Of Biomass, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, 71, pp. 803-815;
- [36] Sekirifa M. L., 2013. Étude Des Propriétés Adsorbantes Des Charbons Activés Issus Des Noyaux De Dattes, Application Au Traitement D'effluent Aqueux, Université Badji Mokhtar Annaba, 7p;
- [37] Carrott, P.J.M., Freeman, J.J., 1991. *Carbon* 29, 449p;
- [38] Alcaniz-Monge, Jde La Casa-Lillo, M.A., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., 1997. *Carbon* 35, 294p;
- [39] Subramani, 2002 Mémoire De Master: Adsorption Of Organic Pollutant Onto Natural Adsorbent , University Of Mississippi State;
- [40] Suzuki, M., 1990. *Adsorption Engineering*, University Of Tokyo;
- [41] Horak, 1981. Conception Des Réacteurs Chimiques Industriels Sur La Base De Données De Laboratoire , Ed. J. Psek;
- [42] Grant, T.M., King, C.J., 1990. *Industrial Engineering Chemical Research*, 29, 264 p;
- [43] Ba, M. L., 2008. Adsorption De Métaux Lourds Dans Des Eaux Usées Par Des Charbons Actifs Préparés A Partir De Biomasses Locales, pp. 20-21;
- [44] Wigmans, T., 1989. Industrial Aspects Of Production And Use Of Activated Carbons, *Carbon* 27, pp. 13-22 ;

- [45] Newcombe, G., Hayes, R., Drikas, M., 1983. Granular Activated Carbon, Importance Of Surface Properties In The Adsorption Of Natural Occurring Organics, Colloids And Surfaces, Physicochemical And Engineering Aspects, pp. 65-78;
- [46] Lillo Rodéas, M.A., Juan-Juan, J., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano ,A., 2004.About Réaction Occurring During Chemical Activation With Hydroxides, Carbon (42), pp. 1371-1375;
- [47] Hayashi, J., Watkinson, A.P., Teo, KC., Takemoto, S., Muroyama, K., 1995.Production Of Activated Carbon From Canadian Coal By Chemical Activation, Coal Sci,(1), pp. 1121-1124;
- [48] Versini, F., 1991.Le Charbon De Bois Activé, Rouge Et Vert Edition;
- [49] Nîmes, 27 Novembre 1992. Epuration Digestive Lors Des Intoxications Digestives, Le;
- [50] Dégrémont , S., 2009. Water Treatment Handbook;
- [51] Dégrémont , S., 1989.Mémento Technique De L'eau, Edition Du Cinquantenaire. 2;
- [52] 27 Novembre 1992.Epuration Digestive Lors Des Intoxications Digestives, Nimes;
- [53] Ibriz, S., 2016. Mémoire D'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure Agronomique;
- [54] Pereir, C., 2015. Journal, vol. 54, Alexandria Engineering, pp. 777-786;
- [55] Pathak, P.D., Mandavgan, S.A., 2015.Journal Of Environmental Chemical Engineering. Vol.3, pp. 2435-2447 ;
- [56] Khalfaoui, A., 2012. Thèse De Doctorat : Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux Peaux D'orange Et De Banane, Université Mentouri De Constantine, 64p;

Chapitre III:

Diuron

III.1. Généralités sur les herbicides :

Depuis la révolution industrielle, l'exploitation des terres agricoles s'intensifie au rythme de la croissance exponentielle de la population mondiale. La mécanisation et la modernisation des techniques de travail ont favorisé l'augmentation de la production répondant ainsi à une demande de plus en plus forte. En plus de ces progrès technologiques, l'agriculture se dote aujourd'hui de produits chimiques plus performants afin de contrer l'infestation de mauvaises herbes. Dans le but d'augmenter la qualité et la production des récoltes, les agriculteurs épandent différents herbicides qui élimineront entièrement ou partiellement les parasites végétaux. Cette intervention est indispensable, puisque les mauvaises herbes provoquent une compétition active avec les plantes cultivées. En effet, celles-ci leur rivalisent des ressources nutritives disponibles comme l'eau, les aliments, la lumière et l'air[1].

III.1.1. Nature des herbicides :

Les herbicides exploités aujourd'hui appartiennent soit à la chimie inorganique soit à la chimie organique. Dans le premier type, nous retrouvons des composés tels que le chlorate de soude, le sulfate de fer, sulfate d'ammonium et les sels de cuivre. Mais l'épandage moderne fait principalement appelle aux composés organiques de synthèses. Parmi les différents herbicides, certaines substances procurent un désherbage total en éliminant toute végétation qui se voit exposées et affectées par le produit chimique tandis que d'autres assurent un désherbage sélectif impliquant un seul type de mauvaises herbes sans que la culture saine en soit grandement affectée. Chaque herbicide possède des caractéristiques propres selon sa composition, son mode d'absorption, son effet sur la mauvaise herbe et son élimination progressive[1].

III.1.2. Caractéristiques principales du diuron :

Le diuron, N – (3,4 – dichlorophényl) – N',N' – diméthyl – urée est un herbicide appartenant à la famille des urées et précisément au sous – groupe des phénylurées. Cette urée substituée se présente sous la forme d'un solide incolore, inodore et peu soluble dans l'eau. C'est un produit non ionique, dont la solubilité moyenne dans l'eau est de 22 à 42 mg/L à 20°C. Son taux d'hydrolyse est négligeable à pH neutre mais augmente dès que les conditions deviennent fortement acides ou basiques [2]. Ses caractéristiques principales sont données dans le **tableau III-1**.

Tableau III-1 : Caractéristique du diuron

Nom	Nom générique	N° CAS	Formule brute
Diuron	N-(3,4-dichlorophényl)-N',N'-diméthyl-urée	330-54-1	C ₉ H ₁₀ Cl ₂ N ₂ O

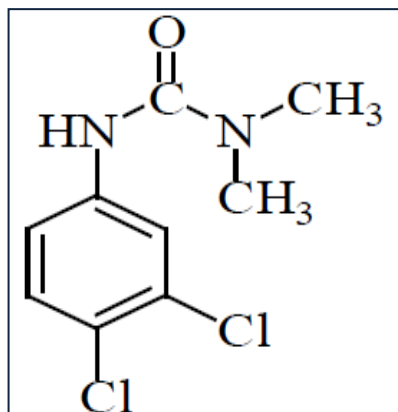


Fig. III-1: Formule semi développée de la molécule du diuron[2].

C'est un composé persistant et très mobile dans les sols. Des concentrations de plusieurs $\mu\text{g.L}^{-1}$ de ce polluant ont ainsi été fréquemment relevées à travers le monde. Par exemple, Portal *et al* ont observé au printemps 1992 la présence de diuron dans plusieurs rivières bretonnes. Dans l'environnement aquatique japonais, 86% des échantillons analysés par Okamura ont montré une concentration de $3,05\mu\text{g.L}^{-1}$ de diuron. Au Pays-Bas, cette concentration a été estimée à 430ng.L^{-1} . De nombreuses études ont également indiqué la contamination de l'eau par le diuron. En 2003, sur les 98 herbicides homologués par le ministère de l'agriculture ivoirienne, 11 contiennent le diuron comme substance active [2].

III.2.Utilisation :

Le diuron a été utilisé pour [3]:

- Contrôler les mauvaises herbes dans l'agriculture - la canne à sucre, le coton, les grandes cultures (avoine, blé et orge) et certaines cultures horticoles, y compris les pommes, les poires, les agrumes, les ananas et les bananes.
- Contrôler les mauvaises herbes dans les canaux d'irrigation, les fossés de drainage, autour des bâtiments, les lignes de chemin de fer, les hangars et les allées.
- Protéger les bateaux contre la croissance des algues marines (comme composant des peintures antisalissure).
- Empêcher la croissance des algues dans les aquariums et les étangs à la maison.

III.3.Toxicologie et éco toxicologie :

Absorbé par inhalation ou contact, il peut induire des dermites irritatives, de légères brûlures et des irritations oculaires, ainsi qu'une sensibilisation cutanée en cas de contacts répétés. L'ingestion induit des brûlures digestives, des vomissements et diarrhées au-delà de 50g ingérés par un adulte. Un risque d'« acné chlorique » du visage pourrait être expliqué par les impuretés chlorobenzéniques (Tétrachloroazobenzène) qui l'accompagnent, ce qui peut aussi laisser supposer une cancérogénicité [3].

Ce produit qui semble assez répandu dans l'environnement peut s'évaporer dans l'air, être transporté et retomber à distance dans les pluies. Il semble pouvoir affecter les écosystèmes, les habitats et les espèces de plusieurs manières [4]. La décomposition du diuron par le feu conduit à des gaz, fumées et cendres hautement toxiques. Dans le sol, il peut être solubilisé dans l'eau ou interagir avec la matière organique, dont celle apportée par les amendements agricoles [5].

La formulation commerciale d'un pesticide intègre l'adjonction d'adjuvants notamment des tensioactifs. Ces produits transportés par les eaux constituent une source de pollution pour les sols, les nappes et les eaux de surface. Mais les tensioactifs provenant de l'utilisation de détergents et d'agents de surface représentent la principale source de pollution par ces produits [6].

III.4.Impact sur la santé :

Des effets délétères ont été détectés sur le spermatozoïde humain, et plus encore suite à l'exposition à l'un de ses sous-produits de dégradation, la 3,4-dichloroaniline (3,4-DCA) qui le tue après 30 minutes ou 24 heures respectivement pour des doses de 5 mM et 1 mM de 3,4-DCA pour 250 µl . D'autres produits de dégradation pourraient avoir des impacts toxiques et écotoxiques à savoir, N-(3,4 dichlorophényl)-N-(méthyl)-urée (DCPMU) et N-(3,4 dichlorophényl)-urée (DCPU).

Le diuron est absorbé à partir des appareils digestif et respiratoire. Chez les humains, il est métabolisé, en quelques heures, par hydroxylation et N-déalkylation, puis excrété dans les urines. Les enfants et les animaux dont le régime alimentaire est carencé en protéines sont plus sensibles aux effets toxiques du diuron que les adultes, à en juger par les DL50 (Indicateur quantitatif de la toxicité d'une substance) trouvées

Chez les animaux, les principaux effets toxiques de l'ingestion chronique de diuron sont la perte de poids et des anomalies du sang, du foie et de la rate [7].

III.5. Devenir Dans L'environnement :

Résidus de diuron dans le sol sont toxiques pour les plantes. Les concentrations de résidus sont plus faibles dans les sols à faible contenu organique. Les demi-vies de résidus sont d'un mois à un an pour le parent, cinq mois pour le dérivé de méthylurée et un mois pour le dérivé d'urée (DCPU). Certains champs d'ananas contenaient des résidus de trois ans après la dernière application.

La mobilité dans le sol est liée à la matière organique et le type de résidu. Les métabolites sont moins mobiles que le parent.

Les niveaux de diuron dans l'eau d'irrigation étaient les plus élevés après la chasse d'eau initiale, mais a diminué rapidement en raison de la dilution. Il est relativement stable dans l'eau neutre. En Californie, le diuron a été trouvé dans les eaux souterraines dans la gamme de 2 à 3 ppb. Il a également été trouvé en Ontario et a été liée à des applications terrestres. Les microbes sont le principal facteur de la dégradation du diuron dans les milieux aquatiques. Le diuron ne devrait pas se concentrer dans les organismes aquatiques.

Le diuron est facilement absorbé par le système racinaire des plantes et moins facilement à travers les feuilles et les tiges. Dans les feuilles de coton, DCPU était le principal métabolite et le soja laisse DCPMU était dominante [8].

Bibliographie Du Chapitre III: Diuron

- [1] Edelahi, M.C., 2004.Thèse De Doctorat,Université De Marne-La-Vallée, p;
- [2] Drissa, B., 2009.Article, Ecole Normale Supérieure D'abidjan 08 Bp 10 Abidjan 08 (Côte D'ivoire), p;
- [3]Awatef, B., 2011, Etude Sur Les Pesticides, Univ. Tebessa, p;
- [4] Fernandes, D. M., 2010. Etude Des Effets Du Diuron Sur L'environnement, p;
- [5] Thevenot, M., Dousset, S., Hertkorn, N., Schmitt-Kopplin, P. Et Andreux, F., 2009. Interactions Of Diuron With Dissolved Organic Matter From Organic Amendments. In : Science Of The Total Environment. Vol. 407, N° 14, pp. 4297–4302;
- [6] Yaacoubi, A.C., Ayele, J., 1999. Article, Sorption De L'atrazine Et Du Diuron Sur Charbon Actif En Poudre En Présence De Tensioactifs, Ions Calcium Et Bichromate. In: Revue Scientifique Eau, p;
- [7] Hayes, W. J., 1982.Article,Pesticides Studied In Man. S.L.,Williams & Wilkins Baltimore, p;
- [8]Mesquita, D., 2010.Article Chimie Environnementale Etude Des Effets Du Diuron Sur L'environnement, p;

Partie expérimentale

IV-1- Préparation du charbon actif

IV-1-1-Introduction :

Ce chapitre est consacré à la présentation de l'étude expérimentale d'un procédé d'adsorption de Diuron sur un matériau issu de déchet agro alimentaire : La peau de banane, nous avons d'abord préparé le charbon, puis l'activé, puis nous avons fait des plusieurs technique d'analyse de ses caractéristique

Nous avons utilisé les techniques suivantes : la Spectroscopie Infrarouge à Transformée de Fourier (IRTF) et le taux d'humidité, le taux de cendre, l'indice d'iode et le point de charge nulle sont ainsi présentées dans ce chapitre.

IV-1-2- Préparation du matériau :

Pour la préparation de l'adsorbant, les écorces de banane comporte 4 étapes physiques qui sont: le séchage, le broyage, le lavage et finalement le tamisage.

Etape 01 : Le Sechage

La peau de banane a été débarrassée de sa peau blanche interne puis coupée en petits morceaux et lavée avec l'eau du robinet. Le séchage a été réalisé au moyen de l'énergie solaire pendant 48 heures environ. [1].



Fig.IV-1 : Le séchage des écorces de banane.

Etape 02 :Le Broyage

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2mm [2].

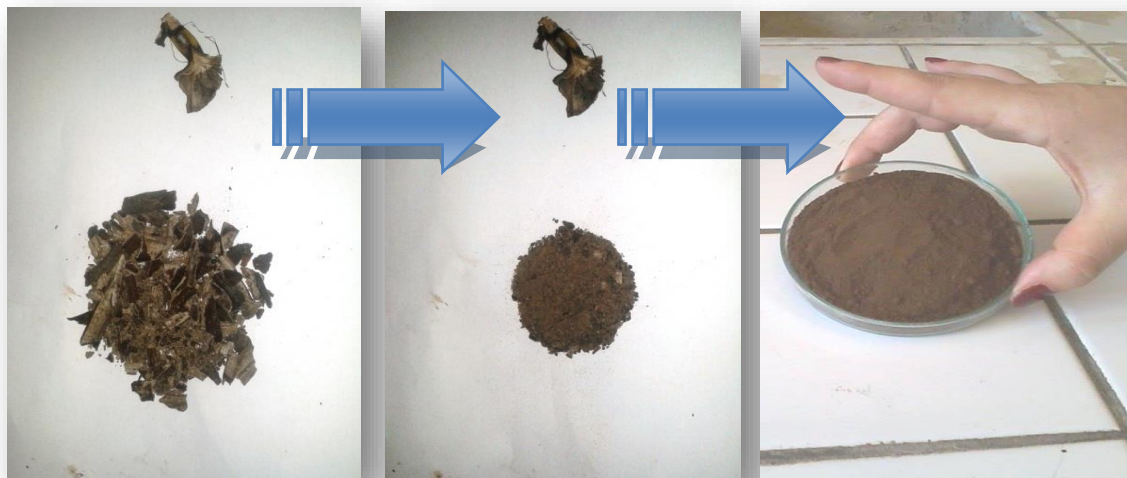


Fig.IV-2 : les écorces de banane broyées.

Etape 03 : Le Lavage

Les écorces de banane séchées et broyées ont été lavées plusieurs fois avec de l'eau distillée pour éliminer toutes impuretés. Les écorces ont été à nouveau séchées dans une étuve à 105°C, jusqu'à l'obtention d'une masse constante.

Etape 04 :Le Tamisage

Le Matériau est tamisé à un diamètre inférieur à 400 μm puis conservé pour les essais d'adsorption.

IV-1-3- Activation du matériau :

Après lavage et séchage, une partie du support (matériau) est soumise à des traitements et des activations thermiques et chimiques.

IV-1-3-1- Traitement thermique (Calcination) :

Ce traitement repose sur l'activation thermique de matériau préparé au laboratoire à partir de la calcination de sous produit qui est les écorces de banane, ce déchet a été calciné à différentes températures (400, 500,600 et700°C), avec exclusion d'air dans un four électrique pendant 1 heure. Ensuite le charbon obtenu subi une activation chimique.

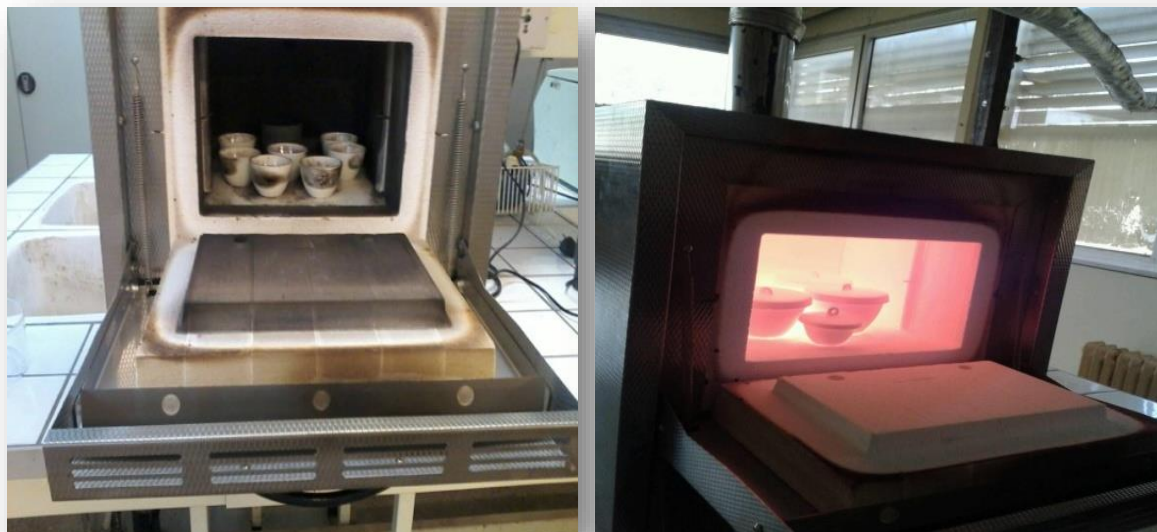


Fig.IV-3: la calcination de peau de banane.

IV-1-3-2- Traitement chimique :

Le but du processus est d'augmenter le volume et la surface spécifique, Pour ce traitement, 25 grammes de support considéré sont mélangés avec 250 ml de l'acide sulfurique (H_2SO_4) de concentration 1N, pour subir un traitement thermochimique à une température de $150^\circ C$ pendant 2 heures.



Fig.IV-4: le montage de l'activation chimique.

Après ce traitement thermique, le mélange a été lavé par l'eau distillée pour enlever l'excès d'acide sulfurique, afin d'augmenter le pH jusqu'à 6. Finalement le produit obtenu est séché pendant 24h dans une étuve à $100^\circ C$.



Fig.IV-5: le PH de charbon actif préparé.

IV-2-Étude de l'adsorption du diuron :

Les différentes analyses d'adsorption du diuron sur charbon actif a été réalisée par spectroscopie U.V- visible pour déterminer la longueur d'onde maximal (λ_{max}).A cette longueur d'onde nous avons mesuré l'absorbance de différentes concentrations de diuron à température 20°Cet contrôler la validité de la loi de Beer- Lambert .

➤ **La spectroscopie UV- visible :**

Le principe de la spectroscopie UV-visible repose sur des transitions électroniques,*i.e.* le passage d'un électron d'une orbitale stable vers une orbitale instable, engendrées par l'absorption de radiations électromagnétiques dans les régions UV (200 - 400 nm) et visible(400 - 800 nm)[3].Dans notre recherche on a utilisé un spectrophotomètre UV/visible de **type « UV : visible perkinelmeruvis spectromètre Lambda 45 »**.



Fig.IV-6 :L'appareille de spectrophotomètre UV-Visible.

L'énergie interne d'une molécule est composée de la somme de l'énergie électronique responsable des liaisons entre atomes et des énergies de vibration et rotation due aux mouvements internes de la molécule. Les mouvements de translation des molécules n'intéressent pas directement la spectroscopie, car leur énergie n'est pas quantifiée.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible) et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge.

L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule. [2]

➤ **La loi de Beer-Lambert :**

Soit une lumière monochromatique de longueur d'onde fixe traversant une solution de concentration C contenu dans une cuve d'épaisseur 1 cm, l'absorbance vérifie la loi de Beer-Lambert soit [3] :

$$A = \varepsilon \cdot I \cdot C \quad (21)$$

A : Absorbance.

ε : Coefficient de d'extinction spécifique du soluté en L/g.cm.

I : Épaisseur de la cellule optique en cm.

C : La concentration de soluté g/l.

IV-2-1.Préparation des solutions :

On fait diluer une solution mère du diuron de 50mg/L à des concentrations de 5 à 45 mg/L, et puis on mesure leurs absorbances A pour réaliser la courbe d'étalonnage de notre produit. La **figure IV-7** montre la solution de diuron :



Fig.IV-7 : la solution de diuron

tableau IV.1 : indique la longueur d'onde maximum (λ_{max}) pour ce polluant :

Adsorbats	Diuron
λ_{max} (nm)	248

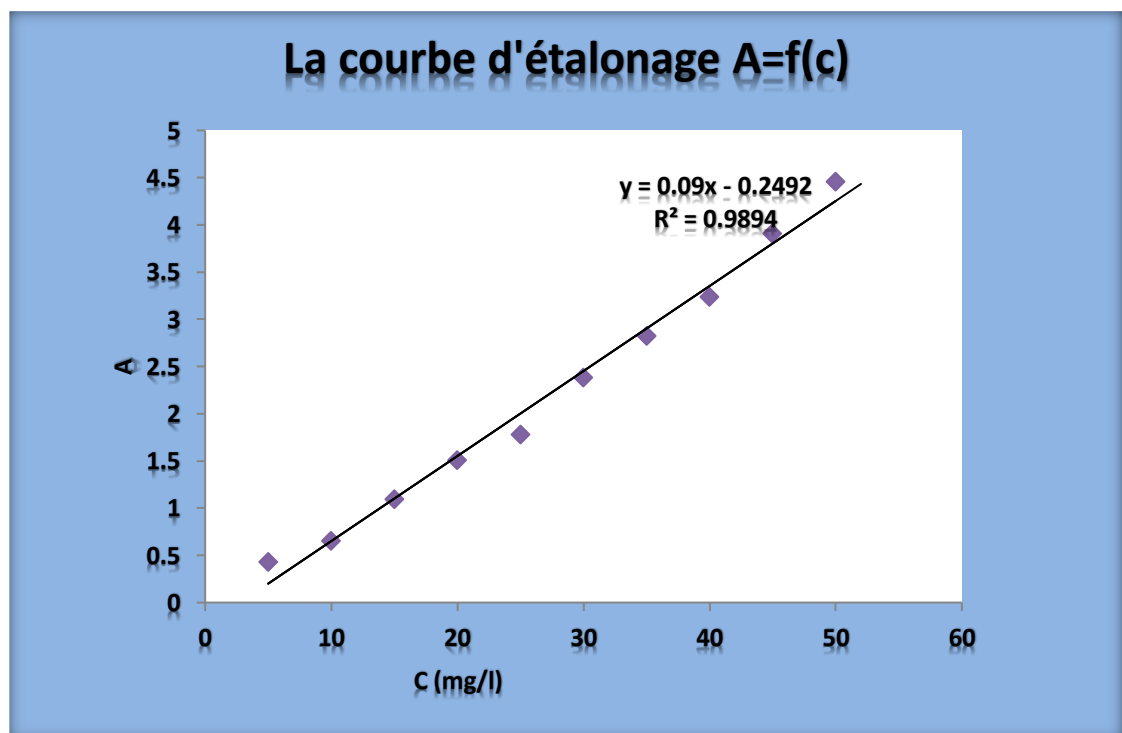


Fig. IV-8 : Courbe d'étalonnage du Diuron.

La courbe d'étalonnage montre une bonne linéarité et la possibilité d'analyser ce polluant par cette méthode. La loi de Beer- Lambert, est respectée ainsi.

IV-2-2- Les testes d'adsorption de diuron :

Les pourcentages des quantités de CA, sont déduits par calcul de l'expression suivante[4]

$$\% \text{ Adsorption} = \frac{(C_i - C_e)}{C_i} \cdot 100 \quad (22)$$

C_e : est la concentration de polluant à l'équilibre d'adsorption (mg.l^{-1}).

C_i : est la concentration initiale de polluant diuron (mg.l^{-1}).

➤ Choix de meilleur adsorbant :

Le choix du meilleur adsorbant dépend de son pouvoir de rétention. Les charbons actifs préparés de différentes températures ont été testés afin de sélectionner le matériau le plus adaptés de l'adsorption de diuron.

➤ Test d'adsorption de diuron :

Une masse fixé à 0.3g de chaque CA préparé est mélangé avec 50ml de solution du diuron de concentration 20mg/l. Les essais préliminaires exécutés pendant près de 4 heures sous vive agitation, Après cette période de contact, les solutions sont filtrés et la concentration résiduelle en adsorbat est déterminée par spectroscopie UV .Les résultats sont présentés sur la **Figure IV-9**.

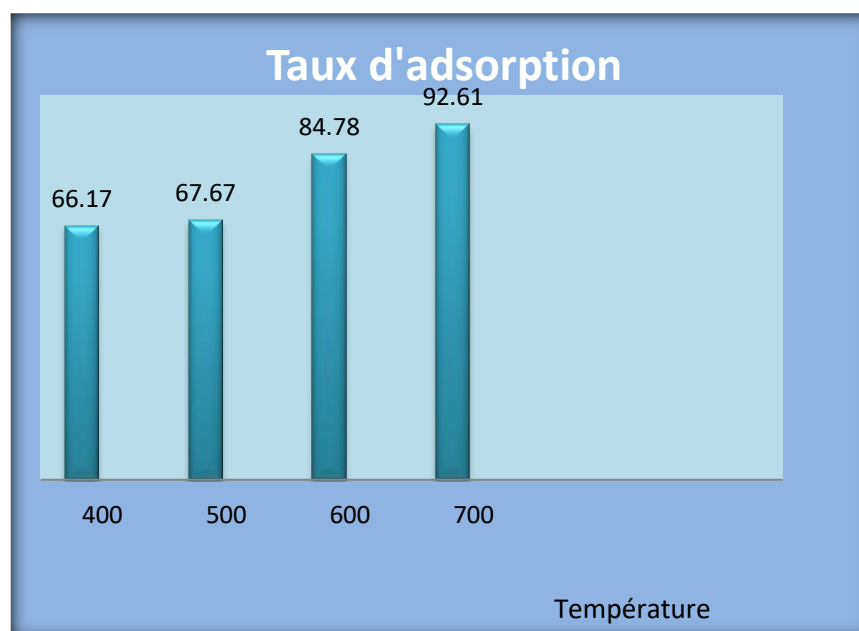


Fig. IV-9: pourcentage d'adsorption de diuron sur charbon actif.

D'après les résultats nous avons sélectionné le charbon actif qui possède le taux

d'adsorption le plus élevé (92%) pour l'étude d'adsorption de diuron.

IV-2-3- Caractérisation de l'adsorbant :

IV-2-3-1-Analyse structurale par spectroscopie IR T F :

La spectroscopie IR est l'une des méthodes spectrales. Elle permet l'identification des groupements fonctionnels [3]. L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge IR a été réalisée au laboratoire de matériaux et catalyse de l'université de Sidi Bel Abbes à l'aide d'un spectromètre à transformée de fourrier de type « **Perkin Elmer Universal ATR Sampling Accessory** ». Les spectres IR sont obtenus à travers un balayage de nombre d'ondes de 400 à 4000 cm^{-1} de PBB et PBA.



Fig.IV-10: L'appareille de spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.

Interprétation des spectres IR :

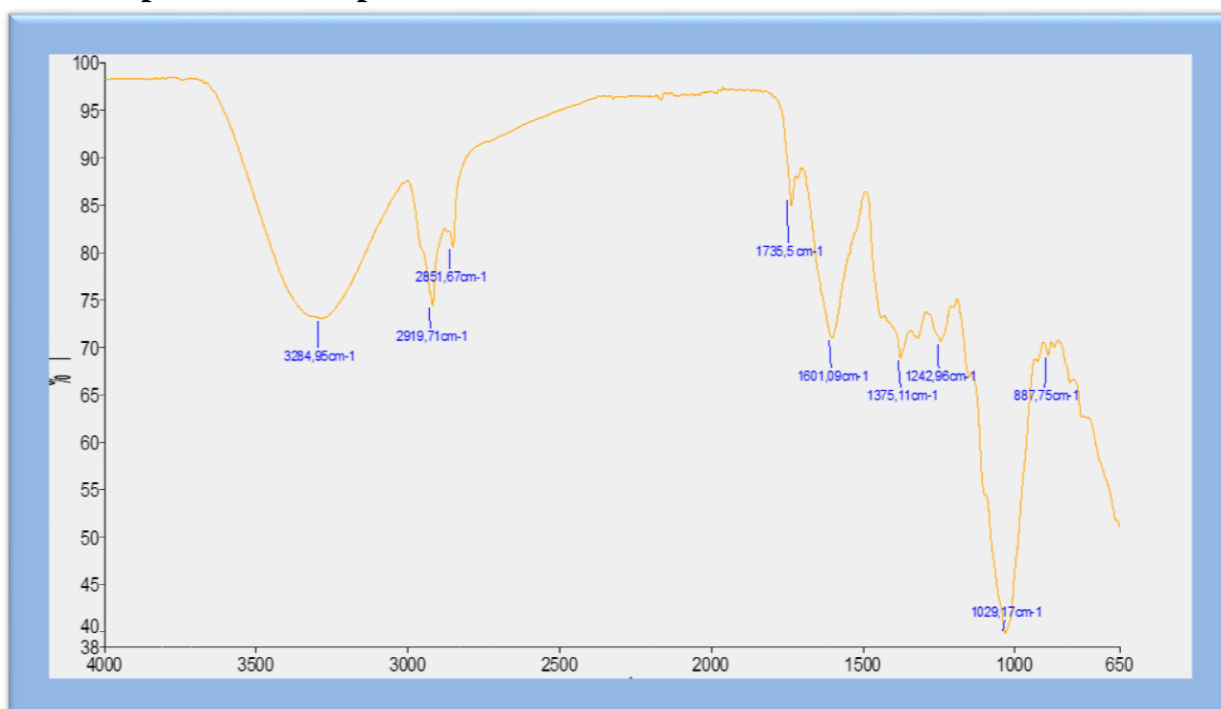


Fig. IV-11: Spectre IRTF de la peau de banane brut (PBB).

- ✓ Une large bande dans la région de $3650 - 3050\text{cm}^{-1}$ est observée dans le spectre PBB et qui caractérise généralement la vibration d'élongation des groupements hydroxyles O-H (Acide carboxylique, alcool ou phénol) avec un maximum vers 3450cm^{-1} qui confirme la présence des groupements fonctionnels hydroxyles [2].
- ✓ Deux bandes à 2919 et 2851cm^{-1} caractérisent généralement les vibrations d'élongations C-H aliphatiques [2].
- ✓ Dans ce spectre, est observée deux bandes d'élongation à 1601 et 800cm^{-1} caractérisant respectivement la présence des groupements carbonyles (C=O) et bromoalcanes (C-Br) [3].
- ✓ Une autre bande de vibration est observée dans le spectre à 1375cm^{-1} correspondant aux groupements C-O de l'acide carboxylique ou d'alcool [5].
- ✓ Une bande de vibration dans la région de 1029cm^{-1} est observée dans le spectre de PBB caractérisant la présence des groupements fluor alcanes (C-F) [1].

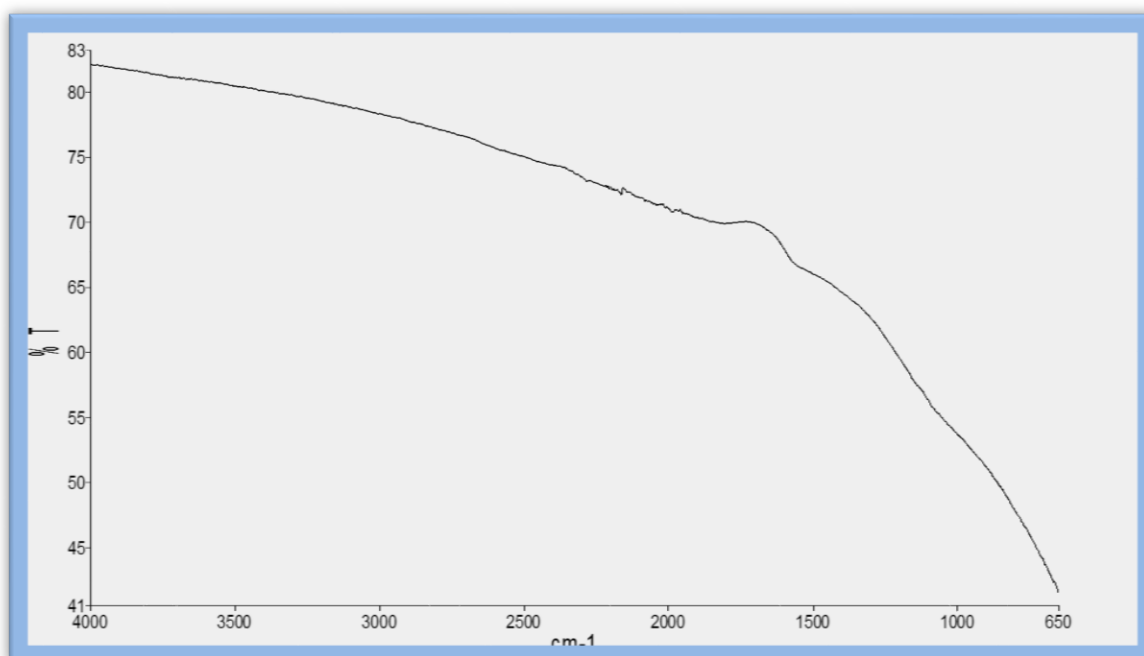


Fig.IV-12: Spectre IRTF de CA.

IV-2-3-2-Indice d'iode :

L'adsorption de l'iode aqueux est pour l'évolution de la capacité d'adsorption de l'adsorbant. L'indice d'iode (iodine number) permet de mesurer le contenu des micropores d'un charbon actif selon cette méthode :

a-Teste à blanc :

On a titré 10 ml de solution d'iode 0.1N dans un erlenmeyer de 250 ml avec une solution de thiosulfate 0.1n en présence de 2 gouttes de la solution d'empois d'amidon à 5% comme indicateur jusqu'à ce que la solution devienne incolore.

b-Teste avec le charbon actif :

On a ajouté 0.05g de charbon actif dans un erlenmeyer de 250 ml contenant 15ml d'une solution d'iode 0.1N et on a agité pendant 4 min puis filtré. 10ml de filtrat ont été titrés avec une solution de thiosulfate de sodium standard en utilisant 2 gouttes de solution d'amidon comme indicateur [6]



Fig.IV-13: les tests d'indice d'iode.

Le nombre d'iode a ensuite été calculé en utilisant l'équation suivante :

$$Id = \frac{(V_b - V_s) \cdot N \cdot (126.9) \cdot (15/10)}{M} \quad (23)$$

Id : indice d'iode (mg/g).

V_b et **V_s** : les volumes de thiosulfate de sodium 0.1N en solution à blanc et pour l'échantillon à titrer (ml).

N : normalité de la solution de thiosulfate de sodium en (mol/l).

126.9 : la masse atomique d'iode.

M : la masse de l'adsorbant en (g).

IV-2-3-3-Teneur en cendre :

Il s'agit de la partie inorganique, inerte, amorphe et inutilisable, présente dans le charbon actif, teneur en cendre à été déterminé par des méthodes standard 0.5g de charbon actif à été séché à 80°C pendant 24h et placé dans un creuset en céramique pesé. L'échantillon à été chauffé dans un four électrique à 650°C pendant 3h. Alors le creuset à été refroidi à température ambiante et pesé.

Le pourcentage de cendre à été calculé comme suit [6]:

$$\% C = \frac{(M_3 - M_2)}{M_1} \cdot 100 \quad (24)$$

M1: le poids l'original du CA utilisée en (g).

M2: le poids du creuset avant carbonisation en (g).

M3: le poids du creuset rempli après carbonisation en (g).

IV-2-3-4-Teneur en humidité :

C'est le rapport, exprimé en pourcentage du poids de l'eau contenue dans le charbon, au poids du même matériau sec.

La teneur en humidité à été déterminée par séchage au four, 0.5g de charbon actif dans un creuset pesé, l'échantillon à été séché à 110 °C jusqu'à poids constante. Ensuite l'échantillon à été refroidi à température ambiante et pesé on calculé [6].

$$\% H = \frac{(M_6 - M_5)}{M_4} \cdot 100 \quad (25)$$

M4: le poids de l'échantillon original utilisé en (g).

M5: le poids du creuset contenant l'échantillon séché en (g).

M6: le poids du creuset contenant l'échantillon original en (g).

Les résultats d'analyses d'humidités, la teneur en cendre et d'indice d'iode de charbon actif étudié est indiqué dans le **Tableau IV-2 :**

Tableau IV-2 : Les résultats d'analyses d'humidités, la teneur en cendre et d'indice d'iode de charbon actif étudié .

Charbon actif	Les résultats
La teneur en Humidité %	3
La teneur en cendre %	2
L'indice diode mg/g	880,57

A partir de ces résultat nous avons dire que le matériau préparé a une faible teneur en cendre et également une faible teneur en humidité qui montre un bon adsorbant.

Pour l'indice d'iode est élevé ; le charbon possède une méso porosité importante ; ce qui renseigne sur la capacité d'adsorption.

IV-2-3-5-Le pH de point de charge nulle (pHpzc) :

Le pH_{pzc} ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle, la charge nette de la surface des adsorbants est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout quand des forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. . Une façon simple et rapide pour déterminer le pH_{pzc} est de placer 50 ml de l'eau distillée en flacons fermés et ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl (0.1M). On ajoute ensuite à chaque flacon 50mg d'échantillon de matériau à caractériser. Les suspensions doivent être maintenues en agitation, à température ambiante, pendant 24 h, et le pH final est alors déterminé. On porte sur un graphe $pH = f(pH_i)$ où $pH = (pH_f - pH_i)$, l'intersection de la courbe avec l'axe qui passe par le zéro donne le point isoélectrique [7].

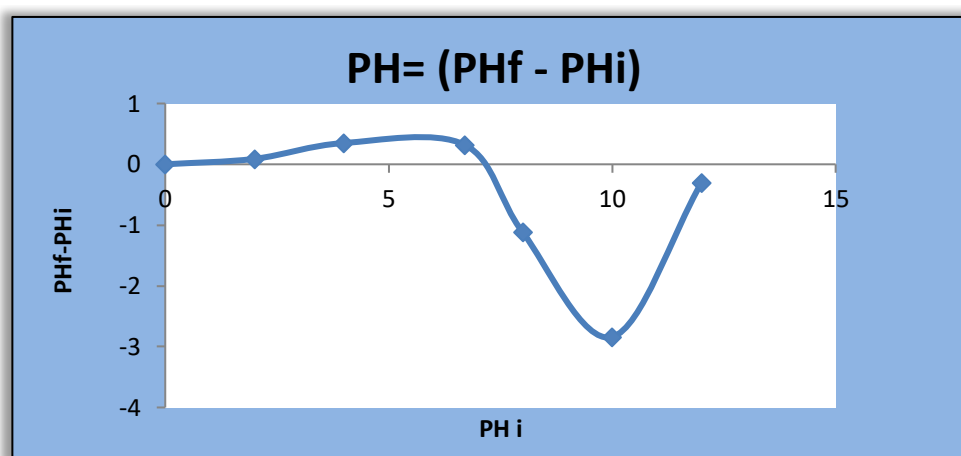


Fig. IV-14 :Le pH de point de charge nulle de charbon actif préparé.

Le charbon actif présente un caractère neutre 6.7 ceci peut être expliqué qu'il se comporte comme acide ou comme base.

Les résultats de PH de point de charge nulle confirment qualitativement ceux obtenus par l'infrarouge.

IV-2-4-Etude cinétique :

Dans cette partie, nous sommes intéressés à la possibilité de traiter de l'eau polluée par du diuron. L'objectif principal est d'étudier l'effet du temps de contact sur la capacité du charbon actif préparé à partir de peau de banane à adsorber le diuron présent dans une solution aqueuse.

Le protocole expérimental employé pour ce faire est décrit comme suit : Dans un volume de 50mL d'une solution aqueuse de diuron de concentration 20mg.l^{-1} , est ajoutée une masse de 0.3g de CA préparé. Le mélange est maintenu sous agitation pendant

toute la durée de l'expérience à l'abri de la lumière comme est montré dans la L'instant de contact du charbon avec la solution est pris comme instant initial t_0 . les échantillons sont prélevés au cours de l'expérience, filtrés et analysés par spectroscopie UV. La quantité de polluant est calculée comme suit [8]:

$$q_{ads} = \frac{(C_0 - C_t)}{M} \cdot V \quad (26)$$

q_{ads} : la quantité adsorbée à l'instant t en (mg/g).

V : le volume de la solution en (ml).

C_0 et C_t : sont respectivement, la concentration initiale et la concentration à l'instant t du Diuron en (mg/l).

M : la masse de l'adsorbant en (g).



Fig. IV-15 : la cinétique d'adsorption de diuron sur charbon actif.

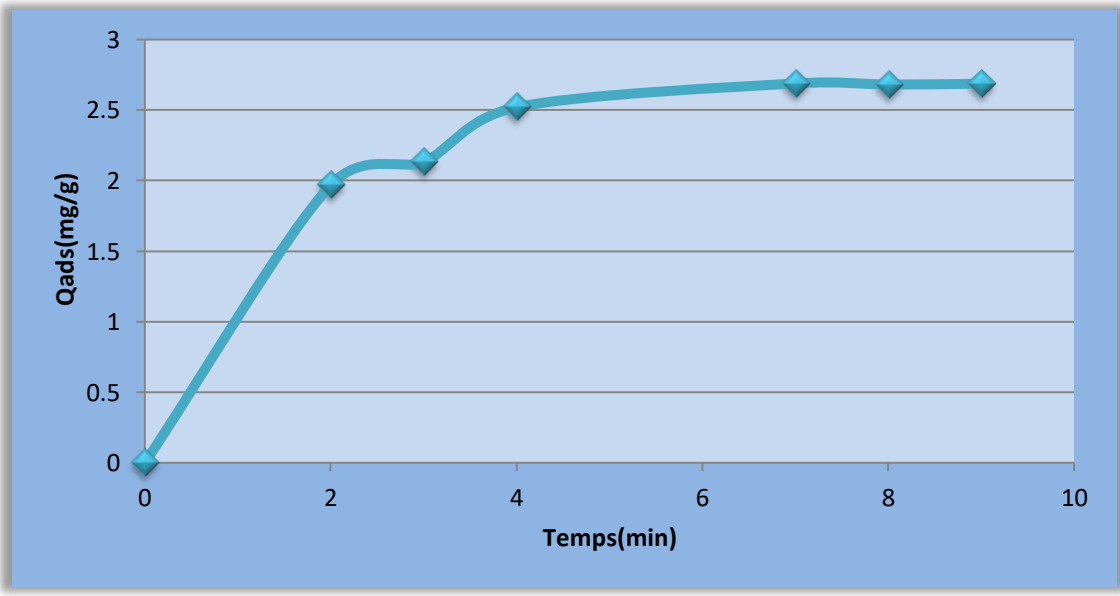


Fig. IV-16: Cinétique d'adsorption du Diuron sur charbon actif.

- ✓ L'étude cinétique montre que la quantité adsorbée augmente avec le temps d'agitation pour atteindre un palier au bout de 7 heures.
- ✓ Ce temps indique une saturation d'adsorption du Diuron et que l'équilibre d'adsorption est atteint.
- ✓ Nous pouvons noter que plus de 80 % de la capacité d'adsorption limite est atteinte après 7 heures d'agitation.

IV-2-5-Etude de l'isotherme d'adsorption :

De nombreux modèles théoriques mathématiques ont été développés pour décrire l'allure de l'isothermes d'adsorption et mis en place pour quantifier la relation entre la quantité adsorbée q_{eq} et la concentration initiale en soluté C_{eq}

Nous avons étudié l'influence de la concentration initiale en adsorbât en prenant en considération une gamme de concentrations initiales du diuron à savoir : 5mg/l, 10mg/l, 20mg/l, 30mg/l. Les essais sont effectués dans les conditions suivantes : température de 20°C, la masse d'adsorbant est fixé à 0.3g, le temps d'agitation est fixé à 7 heures, le PH est aussi fixé à 6.8.

Les résultats sont représentés sur la **Figure IV-17**

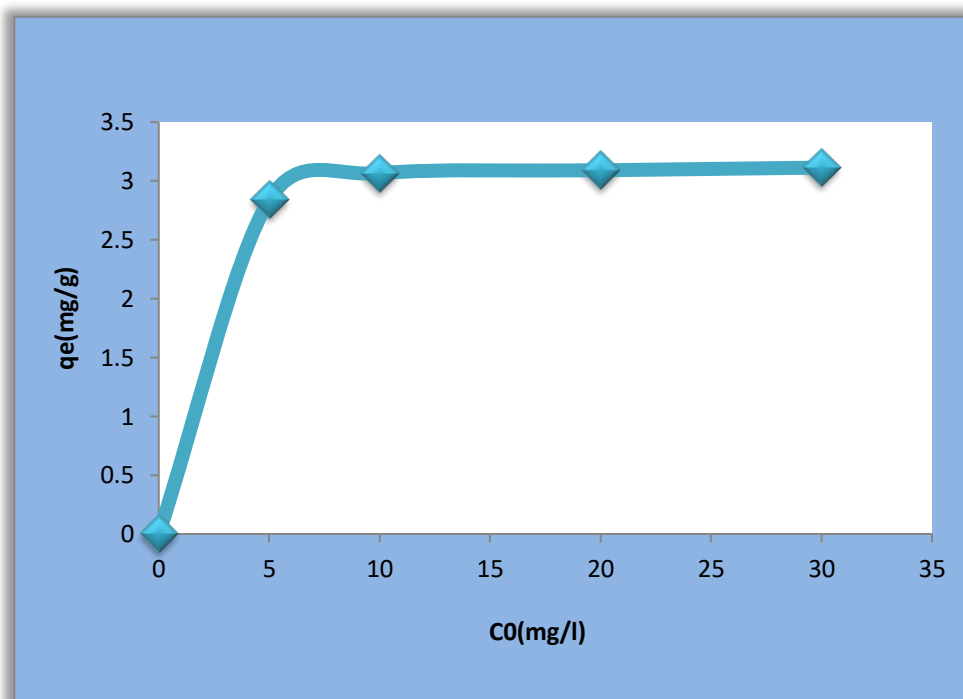


Fig.IV-17: Isotherme d'adsorption du diuron sur charbon actif.

- Nous remarquons un palier et la capacité d'adsorption du diuron augmente avec l'augmentation de la concentration initiale du diuron donc les résultats obtenus montrent

que il y aura plus diuron qui vont diffuser vers les surfaces des sites des particules de matériau, et la rétention deviens plus importantes.

Plusieurs modèles ont été testés pour modéliser les isothermes d'adsorption du Diuron sur charbon actif, on peut citer les modèles de Freundlich, Langmuir, Elovich.

Les constantes des modèles d'adsorption sont regroupées dans le **Tableau IV-3**

➤ **Isotherme de Freundlich :**

L'isotherme de Freundlich est représentée sous sa forme linéaire :

$$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (27)$$

En traçant $\ln(q_e) = f(\ln C_e)$ on obtient une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\ln K_F$. **La figure IV-18** illustre l'applicabilité du modèle de Freundlich pour le diuron sur le charbon actif.

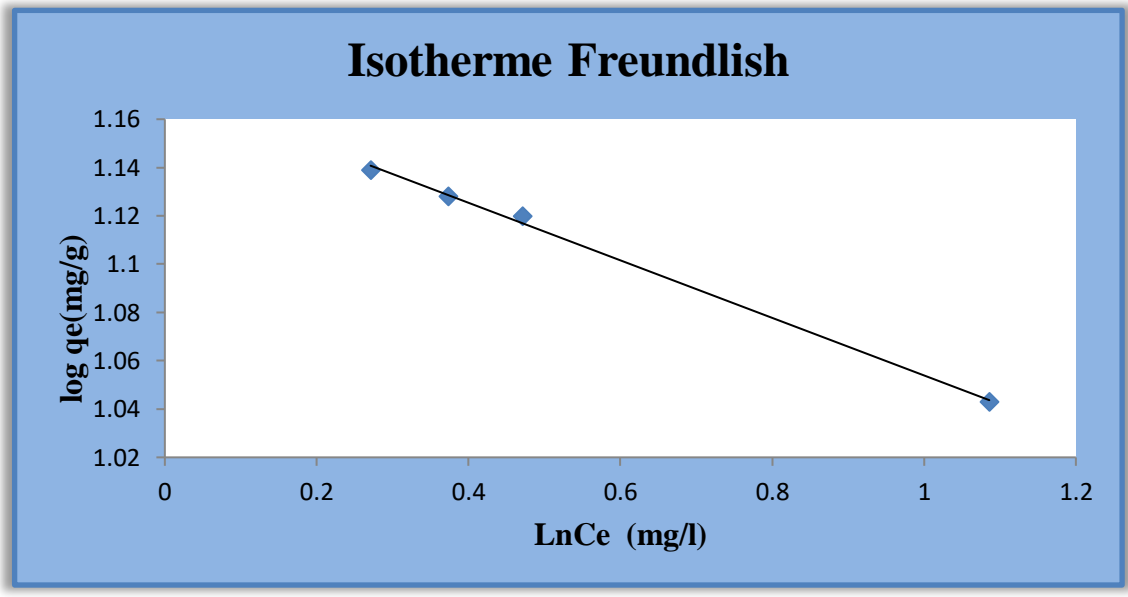


Fig.IV-18: Isotherme de Freundlich pour l'adsorption de diuron sur CA.

➤ **Isotherme de langmuir :**

La figure montre la linéarisation de l'isotherme d'adsorption en traçant $\frac{1}{q_e} = f(\frac{1}{C_e})$ du diuron sur le charbon actif selon la forme linéaire :

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{C_e} \frac{1}{q_m K_L} + \frac{1}{q_m} \quad (28)$$

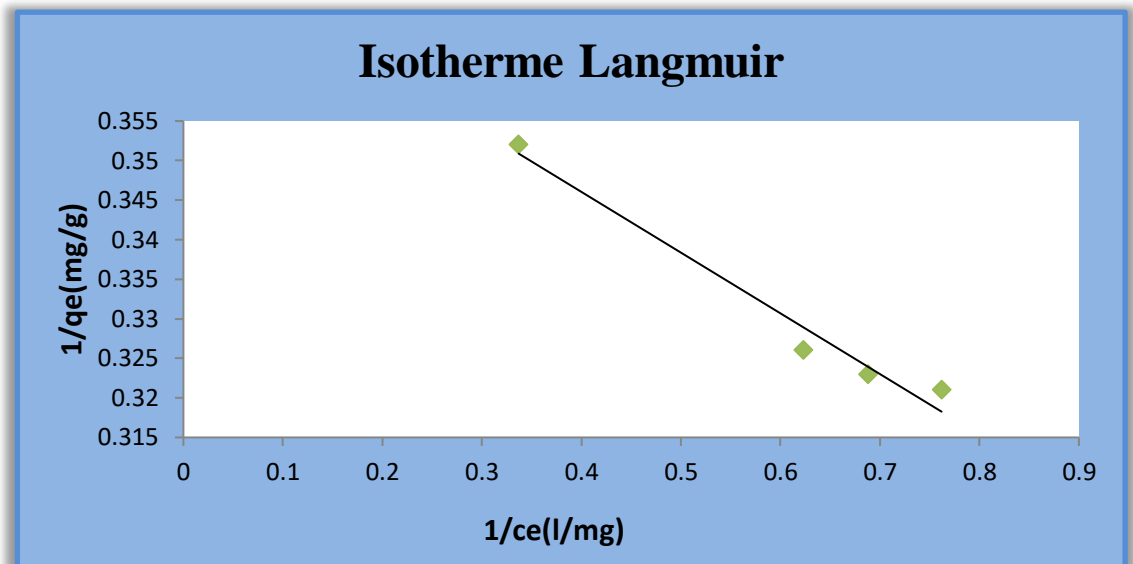


Fig. IV-19: Isotherme de Langmuir pour l'adsorption de diuron sur CA.

➤ **Isotherme d'Elovich :**

La forme linéaire du modèle d'Elovich est donnée sous la forme suivante:

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln (K_E q_m) - \frac{q_e}{q_m} \quad (29)$$

En traçant $\ln \frac{q_e}{C_e} = f(q_e)$ Les résultats expérimentaux représentés par le modèle d'Elovich avec sa forme linéaire sont présentés sur la **La figure IV-20**

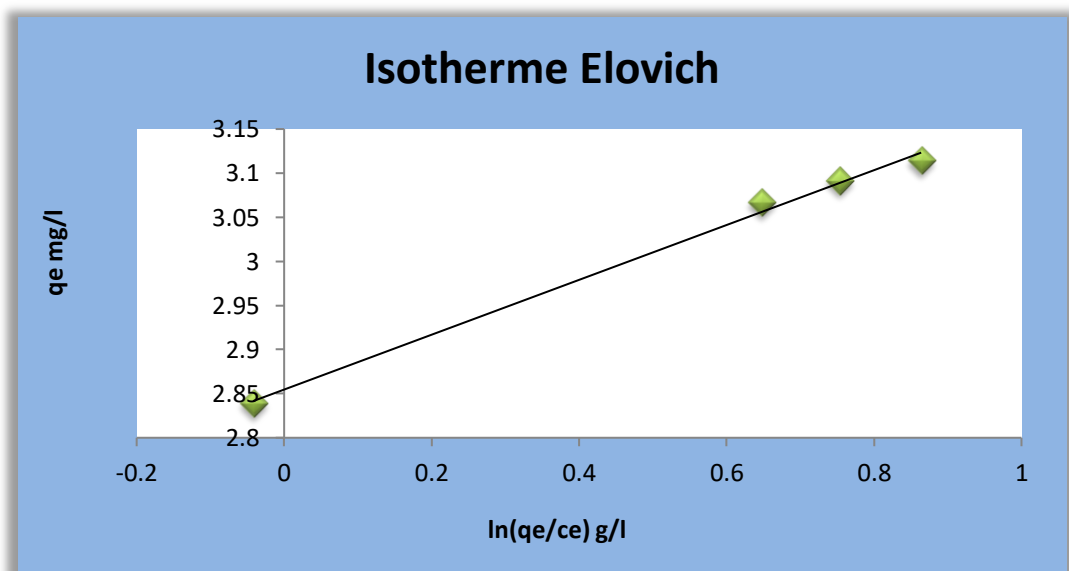


Fig.IV-20 : Isotherme d'Elovich pour l'adsorption de diuron sur CA.

Tableau IV-3: Les résultats des paramètres de différentes équations des isothermes.

Isothermes	Constantes	Constantes
Freundlich	R^2	0.997
	$K_F(L/g)$	3.231
	$1/n$	0.119
Langmuir	R^2	0.971
	$K_L(L/mg)$	-4.950
	$q_m(mg/m)$	2.659
Elovich	R^2	0.996
	$K_E(L/mg)$	11.461
	$q_m(mg/g)$	3.225

- ❖ Vu les valeurs des coefficients de corrélation R^2 nous pouvons dire que le modèle de Freundlich est le plus adéquat que celui de Langmuir pour une bonne concordance de cette isotherme d'adsorption du diuron sur charbon actif dans tous les domaines de concentrations étudiées.
- ❖ Les paramètres de Freundlich K_F et n indiquent si la nature de l'adsorption est favorable, la valeur de n obtenu pour le diuron indique l'intensité d'adsorption est favorable et la formation une relation relativement plus forte entre l'adsorbant.
- ❖ L'isotherme du diuron sur charbon actif est bien représentée par le modèle Elovich vue que le coefficient de corrélation est égal 0.996.
- ❖ Vu les valeurs des coefficients de corrélation R^2 des modèles Freundlich et Elovich ils se confirment que l'adsorption du diuron se fait en multicouche sur le charbon actif avec possible interaction entre les molécules adsorbées.

IV-2-6-Détermination des grandeurs thermodynamiques

Pour étudier l'effet de la température sur la fixation du diuron sur charbon actif, une série d'expériences à été menés à différentes température 20, 30,40 et 60°C. Les essais sont effectués dans les conditions suivantes : la masse d'adsorbant est fixé à 0.3g, le temps d'agitation est fixé à 7 heures, le PH est aussi fixé à 6.8. et la concentration initiale est fixé à 20mg/l

La Figure IV-21 montre le montage de la réaction.



Fig. IV-21 : le montage de la réaction des grandeurs thermodynamique.

La **Figure IV-22** montre l'effet de la température sur les quantités adsorbées du diuron par le charbon actif préparé à partir de la peau de banane.

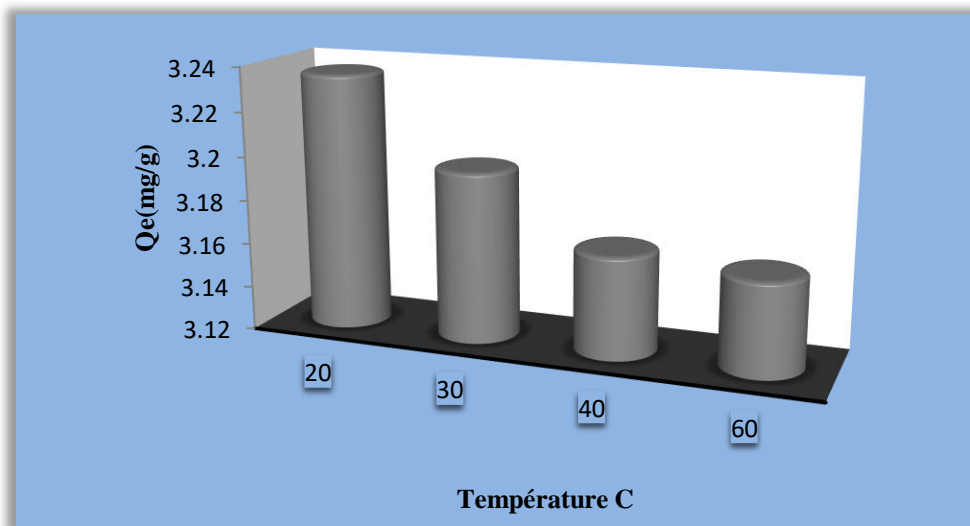


Fig. IV-22: Effets de la Température sur l'adsorption du diuron sur charbon actif.

IV-2-6-1-Calcul des paramètres thermodynamique

Les paramètres thermodynamiques de l'énergie libre de Gibbs ΔG° , de l'entropie ΔS° et de l'enthalpie ΔH° de l'adsorption de diuron sur le charbon actif a été déterminée en utilisant les équations suivantes :

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ \quad (30)$$

$$\ln\left(\frac{q_e}{C_e}\right) = \frac{\Delta S^\circ}{2.303R} - \frac{\Delta H^\circ}{2.303RT} \quad (31)$$

Le tracé graphique de $\ln(q_e/C_e)=f(1/T)$, donne une droite de pente $-\Delta H^\circ/2.303R$ et d'ordonnée à l'origine $\Delta S^\circ/2.303R$.

La **Figure IV-23** montre une droite avec le coefficient de corrélation égale 0.99.

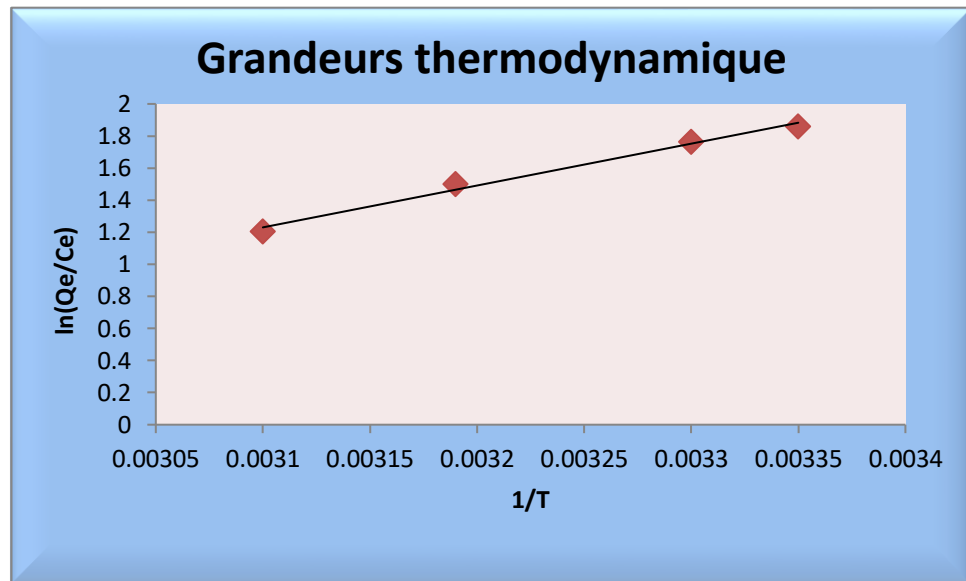


Figure IV-23: Détermination des enthalpies et des entropies de l'adsorption diuron par le charbon actif.

Tableau IV-4 : Résultats des grandeurs thermodynamique de l'adsorption du diuron par charbon actif

Paramètres	Valeurs			
$\Delta H(\text{KJ/mol})$	-49.97			
$\Delta S(\text{J/K.mol})$	-131.36			
T(K)	293	303	313	333
$\Delta G(\text{KJ/mol})$	-11.59	-10.28	-8.96	-6.35

- Les valeurs négatives de ΔH° et ΔS° montrent que la réaction d'adsorption du diuron sur le charbon actif est exothermique et que durant l'adsorption le degré de liberté de l'espèce adsorbée diminue à l'interface Solide/ Solution.
- Les énergies libres, ΔG° , sont négatives ce qui montre que le processus d'adsorption du diuron sur le charbon actif étudié est spontané ce qui supposerait une adsorption physique.

Bibliographie Du Partie expérimentale

- [1] Ibriz, S., 2016. Mémoire D'ingénieur, Ecole Nationale Supérieure Agronomique;
- [2] Khalfaoui, A., 2012. Thèse De Doctorat : Etude Expérimentale De L'élimination De Polluants Organiques Et Inorganiques Par Adsorption Sur Des Matériaux Naturels: Application Aux Peaux D'orange Et De Banane, Université Mentouri De Constantine, 64p;
- [3] [http:// www.lachimie.fr./](http://www.lachimie.fr/) Date de la dernière consultation du site 01/01/2016.
- [4]: Mimanne, G., 2012. Thèse De Doctorat, Université De Sidi Bel Abbas;
- [5] Pathak, P.D., Mandavgan, S.A., 2015. Journal Of Environmental Chemical Engineering. Vol. 3, pp. 2435-2447 ;
- [6] Cueye, M., Blin, J., Brunschwig, C., 2011. Article, Université Ouagadougou;
- [7]: Benamraoui, F., 2014. Mémoire De Magister, Université Ferhati Abbas Setif-1;
- [8] Hamouche, A., 2013. Thèse De Doctorat, Université M'hamed Bougara-Boumerdes;

Conclusion général

Conclusion général :

- Dans nos recherches nous avons étudié la possibilité d'élimination du diuron en solution aqueuse par la méthode d'adsorption sur le charbon actif préparé à partir de déchets agro-alimentaire comme la peau de banane.
- Nous avons préparé et caractérisé le charbon actif à partir des déchets de peau de banane. Deux traitements ont été utilisés :
 - Le traitement physique à été effectué à température de 700°C
 - traitement chimique à été réalisé par l'acide sulfurique H₂SO₄.
- De même les méthodes approchées de caractérisation de ce charbon et le brute à travers la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (FTIR) pour confirmé ses compositions et ses groupements fonctionnels et le test d'iode montre une valeur importante égale 880.57mg/g. aussi les tests ont été effectué la teneur en cendre et la teneur en humidité.
- Les résultats des isothermes d'adsorption indiquent que le diuron est mieux fixée par l'adsorbant utilisé. En se basant sur les coefficients de corrélation (R^2) relatifs à la linéarité des droites des isothermes d'adsorption des modèles utilisés montrent que le modèle de Freundlich et le modèle d'Elovich sont les plus probables pour caractérisés l'adsorption de diuron. ils se confirment que l'adsorption du diuron se fait en multicouche sur le charbon actif avec possible interaction entre les molécules adsorbées.
- Les paramètres thermodynamiques obtenus montré que la réaction d'adsorption du diuron sur le charbon actif spontané et exothermique.
- Le but de cette étude est d'attirer l'attention des chercheurs sur l'exploitation des déchets agro alimentaires car ils sont économiques et très rentables.