

République Algérienne Démocratique et Populaire  
Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique  
Université A. MIRA-BEJAIA  
Faculté de Technologie  
Département: Génie des Procédés  
Laboratoire ou unité de recherche de rattachement : Laboratoire de Gestion  
et de Valorisation des Ressources Naturelles et Assurances Qualité  
Université Akli Mohand Oulhadj-Bouira

# THÈSE

Présentée par

**CHEDRI MAMMAR Abdelmadjid**

Pour l'obtention du grade de

**DOCTEUR EN SCIENCES**

Filière : Génie des Procédés

Option : Génie chimique

Thème

Couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif  
et de la photocatalyse  $TiO_2/UV$  pour l'élimination des  
composés polyphénoliques présents dans les margines

Soutenue le : 02 Décembre 2021

Devant le Jury composé de :

Nom & Prénom	Grade		
Mr. BEY Saïd	MCA	Université de A.M. Bejaia	Président
Mr. MOUNI LOTFI	Professeur	Université de Bouira	Rapporteur
Mr. LOUNICI Hakim	Professeur	Université de Bouira	Examineur
Mr. MADANI Khodir	Professeur	Université de A.M. Bejaia	Examineur
Mr. BOUDRAHEM Farouk	Professeur	Université de A.M. Bejaia	Examineur
Mr. AHMED ZAID Toudert	Professeur	ENP Alger	Examineur

Année Universitaire : 2020/2021

# **Remerciements**

*Je remercie toutes celles et ceux qui ont participé de près ou de loin à ce travail qui a été réalisé à l'université de A. Mira de Bejaia et au laboratoire de Gestion et de Valorisation des Ressources Naturelles et Assurances Qualité de l'Université Akli Mohand Oulhadj de Bouira (LGVRNAQ), dirigé par le Professeur MOUNI Lotfi.*

*Mon profond remerciement va à Monsieur MOUNI Lotfi, Professeur de l'Université de Bouira pour m'avoir soutenu pendant toute la période de thèse, pour l'intérêt constant qu'il a porté à ce travail ainsi que pour ses bons conseils et orientations.*

*Je remercie très sincèrement Monsieur Jean-Claude Bollinger, Professeur à l'Université de Limoges, France, pour sa disponibilité, ses orientations et ses remarques fructueuses.*

*Mes vifs remerciements s'adressent à tous les membres du jury, qui ont accepté d'examiner et de juger ce travail ainsi qu'à Monsieur le Professeur BEY Saïd, de l'Université de A.M. de Bejaia pour l'intérêt qu'il a accordé à ce travail en acceptant d'en présider le jury.*

*Je n'oublie pas, non plus, dans mes remerciements, tous les membres du Laboratoire de GVRNAQ et le personnel de la faculté SNVST de l'université de Bouira (Enseignants, Chercheurs, Techniciens ,ingénieurs, Secrétaires et travailleurs), qui ont contribué à la réussite de ce travail.*

*A mes proches, qui m'ont sans cesse soutenu, encouragé et motivé dans la réalisation et l'élaboration de mon projet, mille mercis.*

## SOMMAIRE

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

### CHAPITRE I

#### La margine et les polyphénols extraits de la margine

Intoduction.....	4
I.1. Secteur oléicole en Algérie.....	4
I.2. Procédés d'extraction de l'huile d'olive.....	4
I.2.1. Lavage et triage.....	5
I.2.2. Broyage et malaxage.....	5
I.2.3. Pressage et décantation.....	5
I.3. Sous produits de l'oléiculture.....	6
I.3.1. Grignons d'olive.....	6
I.3.2. Les margines issues des huileries.....	6
I.4. Caractérisation physicochimique de la margine .....	7
I.5. Impact des margines sur l'environnement .....	7
1.5.1. Impact sur l'air.....	8
1.5.2. Impact sur les eaux.....	8
1.5.3. Pollution des sols.....	8
I.6. Procédés de traitement des effluents d'huileries d'olive.....	8
I.6.1. Bassins de stabilisation .....	9
I.6.2. Évaporation forcée.....	9
I.6.3. Distillation.....	9
I.6.4. Procédés physico-chimiques.....	10
I.6.4.1.Coagulation-floculation.....	10
I.6.4.2.Adsorption.....	10
I.6.4.3. Filtration.....	10
I.6.5.Procédés biologiques .....	10
I.6.5.1.Traitements anaérobies.....	11
I.6.5.2.Traitements aérobies.....	11
I.6.5.3. Facteurs affectant la valorisation nutritionnelle des margines.....	11
I.6.6. Valorisation des Margines.....	12
I.7. Polyphénols.....	12
I.7.1. Classification des polyphénols .....	12
I.7.1.1. Polyphénols simples.....	12
I.7.1.2. Alcools phénoliques.....	13
I.7.1.3. Polyphénols complexes (tanins).....	13
I.8. Extraction des polyphénols.....	13

I.9. Dosage des polyphénols totaux .....	14
I.10. Identification et quantification des polyphénols.....	14
Conclusion.....	14
Références bibliographiques.....	16

## **CHAPITRE II**

### **Généralités sur l'adsorption**

II. Généralités sur l'adsorption.....	19
II.1. Définition de l'adsorption.....	19
II.2. Types d'adsorption.....	19
II.3. Facteurs influençant l'adsorption.....	20
II.3.1. Facteurs attachés à l'absorbant.....	20
II.3.2. Facteurs attachés à l'absorbât.....	20
II.4. Cinétique d'adsorption.....	21
II.4.1. Modèles cinétiques d'adsorption.....	22
II.4.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre.....	22
II.4.1.2. Modèle cinétique du pseudo second ordre.....	22
II.5. Isothermes d'adsorption.. ..	23
II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption.....	23
II.5.2. Equilibre d'adsorption.....	24
II.5.3. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	24
II.5.2.1. Modèle de Langmuir.....	24
II.5.2.2. Modèle de Freundlich.....	26
II.6. Les paramètres thermodynamiques.....	29
Conclusion .....	29
Références bibliographiques .....	30

## **CHAPITRE III**

### **Généralités sur le charbon actif et la photocatalyse**

III.1. Charbon actif.....	33
III.1.2. Matières premières.....	33
III.1.3. Principales voies de fabrication.....	33
III.1.3.1. Carbonisation.....	33
III.1.3.2. Activation des charbons actifs.....	34
III.1.4. Propriétés des charbons actifs.....	36
III.1.4.1. Charbon actif en poudre (CAP).....	37
III.1.4.2. Charbon actif en grain (CAG).....	37
III.1.4.3. Structure.....	37
III.1.4.4. Texture poreuse.....	37
III.1.5. Propriété physico-chimiques et caractérisation de charbon actif.....	39

III.1.5.1. Méthodes de caractérisation physiques.....	39
III.1.5.2. Méthodes de caractérisation chimiques.....	39
III.1.6. Régénération du charbon actif.....	41
III.1.6.1. La régénération à la vapeur.....	41
III.1.6.2. Régénération thermique.....	41
III.1.6.3. Régénération chimique.....	42
III.2. Photocatalyse.....	42
III.2.1. Principes de la photocatalyse hétérogène.....	42
III.2.2. Activité photocatalytique.....	43
III.2.2.1. Choix de TiO <sub>2</sub> .....	43
III.2.2.2. Propriétés de TiO <sub>2</sub> .....	44
III.2.3. Mode d'action photocatalytique de TiO <sub>2</sub> [13].....	45
III.2.4. Comparaison de l'efficacité photocatalytique.....	45
III.2.5. TiO <sub>2</sub> en suspension ou supporté.....	46
III.2.5. Cinétique de dégradation photocatalytique.....	48
Conclusion .....	50
Références bibliographiques .....	51

## **Partie expérimentale**

### **CHAPITRE IV**

#### **Préparation et caractérisation des charbons actifs**

Introduction.....	56
IV.1. Noyaux des dattes.....	56
IV.1.1. Caractérisation des noyaux des dattes broyés.....	56
IV.1.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	57
IV.1.1.2. Analyse dispersive en énergie (EDS).....	57
IV.1.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR).....	58
IV.1.1.4. Diffraction des rayons X (DRX).....	59
IV.1.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG).....	60
IV.2. Préparation des charbons actifs.....	61
IV.2.2. Caractérisation des charbons actifs.....	62
IV.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif (MEB).....	63
IV.2.2.2. Analyse dispersive en énergie (EDS).....	65
IV.2.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge (ATR).....	67
IV.2.2.3. Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des charbons actifs préparés.....	69
IV.3. Étude de l'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs préparés.....	69

IV.3.1. Cinétique d'adsorption.....	69
IV.4. Mise en place de modèles de processus et analyse statistique.....	70
IV.4.1. Paramètres d'études.....	71
IV.4.2. Construction de la matrice d'expériences.....	72
IV.4.3. Analyse statistique des résultats.....	73
IV.4.4. Analyse de la variance.....	74
IV.4.5. Manque d'ajustement.....	75
IV.4.6. Modèle.....	76
IV.4.7. Optimisation.....	77
V. Conclusion .....	78
Références bibliographiques .....	79

## CHAPITRE V

### Étude de l'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine sur le charbon actif préparé

Introduction .....	81
V.1. Charbon actif .....	81
V.1.1. Caractérisation du charbon actif préparé.....	82
V.1.1.1. Analyses chimiques.....	82
A. Méthode de Boehm.....	82
B. Capacité d'échange de cation .....	83
C. Détermination du pH charge point zéro (pHpzc) .....	84
D. Études de la désorption .....	85
V.1.1.2. Analyses structurales.....	86
A. Analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB), couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS).....	86
B. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformation de fourrier (IRTF).....	87
C. Analyse par la méthode BET.....	88
V.2. Acide gallique et les polyphénols extrait de la margine.....	89
V.2.1. Dosage des polyphénols par le réactif de Folin-Ciocalteu .....	90
V.2.2. Mise en place de modèles de processus et analyse statistique .....	91
V.2.2.1. Analyse statistique des résultats .....	91
V.2.2.2 Analyse de la variance (ANOVA) .....	92
V.2.2.3. Équation du model .....	95
V.2.2.4. Discussion .....	95
V.2.3. Essais d'adsorption de l'acide gallique et les polyphénols extrait de la margine	95
V.2.3.1. Effet de la masse de l'absorbant.....	96
V.2.3.2. Effet du pH.....	97

V.2.3.3. Traitement des données .....	98
V.2.3.4. Cinétique d'adsorption.....	98
V.2.4. Étude cinétique.....	100
V.2.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (Lagergren).....	100
V.2.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre (Ho et Mckay).....	101
V.2.5. Isothermes d'adsorption.....	103
V.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption.....	104
V.2.6.1. Modèle d'isotherme de Langmuir.....	104
V.2.6.2. Modèle d'isotherme de Freundlich.....	105
V.7. Effet de la température et étude thermodynamique sur monopolyphénol le cas de l'acide gallique.....	107
Conclusion.....	109
Références bibliographiques.....	111

## CHAPITRE VI

### **Étude de la dégradation photocatalytique de l'acide gallique par TiO<sub>2</sub>/UV et TiO<sub>2</sub>/UV/charbon actif.**

Introduction .....	115
VI.1. Protocole expérimental de la dégradation photocatalytique.....	115
VI.2. Catalyseur TiO <sub>2</sub> .....	116
VI.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage MEB de la surface de TiO <sub>2</sub> ..	116
VI.2.2. Analyse dispersive en énergie (EDS) de TiO <sub>2</sub> .....	117
VI.2.3. Diffraction des rayons X de TiO <sub>2</sub> .....	117
VI.3. Dosage des polyphénols par le réactif de Folin-Ciocalte .....	118
VI.4. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique.....	118
VI.4.1. Effet de la concentration initiale de l'AG sur la dégradation photocatalytique...	119
VI.4.2. Effet de la dose du catalyseur sur la dégradation photocatalytique.....	120
VI.4.3. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique.....	121
VI.5. Modélisation de la cinétique par la loi de Langmuir-Hinshelwood.....	122
VI.6. Cinétique de la dégradation photocatalytique de l'acide gallique par TiO <sub>2</sub> .....	123
VI.7. Couplage Photocatalyse/Adsorption .....	126
VI.7.1. (Étude de la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique TiO <sub>2</sub> /UV, suivie de l'adsorption sur charbon actif).....	126
VI.7.2. Étude de la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique par TiO <sub>2</sub> /UV (avant l'adsorption) .....	126
VI.7.3. Adsorption de l'acide gallique après la dégradation photocatalytique .....	126
VI.7.4. Cinétique d'adsorption .....	127
VI.7.5. Cinétique de pseudo-second ordre .....	128
VI.7.6. Isothermes d'adsorption .....	130

VI.7.6.1. Modèle de Langmuir .....	130
VI.8. Conclusion.....	132
Références bibliographiques.....	133
Conclusion generale.....	135
Annexe 01.....	138



## LISTE DES FIGURES PAR CHAPITRE

### Chapitre II

<b>Figure II.1.</b> Mécanisme d'adsorption[9].....	21
<b>Figure II.2.</b> Classe des isothermes d'après Giles et al.....	24

### Chapitre III

<b>Figure III.1:</b> Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné.....	34
<b>Figure III.2:</b> (A et B) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution avec correcteur d'aberration d'un charbon actif commercial. (C) Image simulée de la structure[21].....	37
<b>Figure III.3.</b> Schéma du processus de photocatalyse sur une particule de $TiO_2$ [40].....	43

### Chapitre IV

<b>Figure IV.1.</b> Cliché MEB de la structure des noyaux de dattes broyés.....	57
<b>Figure IV.2.</b> Spectre EDS des noyaux de dattes broyés.....	58
<b>Figure IV.3.</b> Spectre ATR des noyaux de dattes broyés.....	58
<b>Figure IV.4.</b> Diagramme de diffraction des rayons X des noyaux de dattes broyés.....	59
<b>Figure IV.5.</b> Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des noyaux de dattes broyés .....	61
<b>Figure IV.6.</b> Cliché MEB de la structure des charbons actifs préparés.....	64
<b>Figure IV.7.</b> Spectre EDS des charbons actifs préparés.....	66
<b>Figure IV.8.</b> Spectre infrarouge ATR des charbons actifs préparés.....	68
<b>Figure IV.9.</b> Diagramme de diffraction des rayons X des charbons actifs préparés.....	69
<b>Figure IV.10.</b> Cinétique d'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs préparés.....	70
<b>Figure IV.11.</b> Diagramme de la variance des résultats expérimentaux du plan factoriel complet.....	74
<b>Figure IV.12.</b> profileur de prévision.....	77

### Chapitre V

<b>Figure V.1.</b> Point charge zéro (pHPZC) du charbon actif.....	84
<b>Figure V.2.</b> Effet des cycles de désorption de charbon actif par NaOH .....	85
<b>Figure V.3.(a et b)</b> Cliché MEB de la structure du charbon actif préparé....	85
<b>Figure V.4.</b> Spectre EDS du charbon actif.....	86
<b>Figure V.5.</b> Spectre infrarouge FT-IR du charbon actif.....	86
<b>Figure V.6.</b> Diagramme de spéciation et structure de l'acide gallique (valeurs pK de Huguenin et al., 2015).....	88
<b>Figure V.7.</b> Corrélation des valeurs réelles et prévues de la réponse pour le rendement d'élimination de AG .....	93
<b>Figure V.8.</b> la corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites d'élimination du rendement de GA.....	94
<b>Figure V.9.</b> Effet de masse de charbon actif sur l'adsorption d'acide	

gallique en solution aqueuse.....	96
<b>Figure V.10.</b> Effet du pH sur l'adsorption d'acide gallique par le charbon actif. ....	97
<b>Figure V.11.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption d'acide gallique (1) et les polyphénols extraits de la margine (2) en solution aqueuse par le charbon actif. ....	99
<b>Figure V.12.</b> Modèle cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption d'acide gallique par le charbon actif.....	100
<b>Figure V.13.</b> Modèle cinétique du pseudo-seconde ordre pour l'adsorption d'acide gallique et les polyphénols extraits de la margine par le charbon actif.....	102
<b>Figure V.14.</b> Isotherme d'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif.....	104
<b>Figure V.15.</b> Model d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine par le charbon actif.....	105
<b>Figure V.16.</b> Diagramme de Van'tHoff pour l'adsorption de GA sur DSAC.....	108

## Chapitre VI

<b>Figure VI.1.</b> Réacteur batch pour la dégradation photocatalytique.....	116
<b>Figure VI.2.</b> Cliché MEB de la structure de TiO <sub>2</sub> .....	116
<b>Figure VI.3.</b> Spectre EDS de TiO <sub>2</sub> .....	117
<b>Figure VI.4.</b> Diagramme de diffraction des rayons X de TiO <sub>2</sub> .....	117
<b>Figure VI.5.</b> Effet de la concentration initiale de l'AG sur la dégradation photocatalytique.....	118
<b>Figure VI.6.</b> Influence de la dose du photocatalyseur TiO <sub>2</sub> sur l'efficacité de la photodégradation de AG par TiO <sub>2</sub> .....	120
<b>Figure VI.7.</b> Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation de l'acide gallique sur le TiO <sub>2</sub> .....	122
<b>Figure VI.8.</b> Tracé de ln (C <sub>t</sub> /C <sub>0</sub> ) en fonction du temps d'irradiation de l'acide gallique par TiO <sub>2</sub> .....	124
<b>Figure VI.9.</b> Variation de 1/K <sub>app</sub> en fonction de la concentration.....	125
<b>Figure VI.10.</b> La dégradation catalytique par TiO <sub>2</sub> /UV suivie par l'adsorption sur charbon actif de différentes concentrations de l'AG .....	127
<b>Figure VI.11.</b> Effet du temps de contact sur l'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif. Masse d'adsorbant=50 mg, volume de solution=200 ml, ph=4.5, Température=298 °k, temps=0 à 180 min.....	128
<b>Figure VI.12.</b> Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption d'acide gallique par le charbon actif après la minéralisation.....	129
<b>Figure VI.13.</b> Isotherme d'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif.....	130
<b>Figure VI.14.</b> Model d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'acide gallique sur charbon actif.....	131

## LISTE DES TABLEAUX PAR CHAPITRE

### Chapitre II

<b>Tableau II.1.</b> Principaux modèles isothermes de Formes linéaire et non linéaire.....	28
--	----

### Chapitre IV

<b>Tableau IV.1.</b> Paramètres calorimétriques sont illustrés dans le tableau suivant .....	60
<b>Tableau. IV.2.</b> Le nombre de charbons actifs à préparer.....	62
<b>Tableau. IV.3.</b> Domaines expérimentaux des facteurs intervenant dans l'élaboration des charbons actifs préparés.....	71
<b>Tableau IV.4.</b> Matrice expérimentale du plan factoriel complet caractérisé par deux réponses pour chaque essai.....	72
<b>Tableau IV.5.</b> Effets des facteurs contributifs et leurs interactions sur l'adsorption.....	73
<b>Tableau IV.6.</b> Analyse de la variance du modèle étudié.....	75
<b>Tableau IV.7.</b> Coefficients de manque d'ajustement du modèle étudié.....	76

### Chapitre V

<b>Tableau V.1.</b> Propriété chimique de charbon actif préparé.....	83
<b>Tableau V.2.</b> Caractérisation de charbon actif par l'adsorption à l'azote gazeux.	87
<b>Tableau V.3:</b> Domaines expérimentaux des facteurs étudiés.....	89
<b>Tableau V.4.</b> Les conditions des expériences CCD et la réponse valeur pour la condition correspondante .....	103
<b>Tableau V.5.</b> Analyse de variance pour les résultats expérimentaux du modèle quadratique dans RSM .....	104
<b>Tableau V.6.</b> Paramètres cinétiques de l'adsorption d'acide gallique sur le charbon actif.....	106
<b>Tableau V.7.</b> Paramètre de Langmuir et Freundlich de l'adsorption d'acide gallique sur charbon actif préparé.....	106
<b>Tableau V.8.</b> Paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'acide gallique sur charbon actif préparé.....	108

### Chapitre VI

<b>Tableau VI.1.</b> Constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood et temps de demi-vie $t_{1/2}$ de l'acide gallique par $TiO_2$ .....	124
<b>Tableau VI.3.</b> Paramètres cinétiques de pseudo-seconde ordre de l'adsorption d'acide gallique sur le charbon actif.....	129
<b>Tableau VI.4.</b> Paramètre de Langmuir de l'adsorption d'AG sur CA.....	131

### Annexe 01

<b>Tableau annexe 01:</b> Valeurs ajustées et les diagnostics pour ajuster le modèle de régression.....	138
---	-----

# **Introduction générale**

### Introduction générale

L'extraction de l'huile d'olive vierge se fait à froid, par moyens purement mécaniques (pression ou centrifugation). Dégage principalement de l'huile d'olive vierge et également deux sous-produits qui sont: les margines (déchets liquides) et les grignons (déchets solide), deux rejets qui ne sont pas facilement dégradables et nuisibles à la qualité de l'eau, du sol et même de l'air à cause des mauvaises odeurs qu'ils dégagent.

La margine est le déchet principal généré lors de l'extraction de l'huile d'olive. C'est un rejet fortement pollué, sous forme liquide, dont la composition est variable. Cette variabilité dépend de la nature des olives, de leur degré de maturation, des pratiques culturelles et du procédé utilisé pour son extraction. Les eaux résiduares de l'industrie oléicole (margines) sont des eaux acides connues pour leurs effets antibactérien et phytotoxique, ces effluents sont généralement évacués dans la nature sans aucun traitement ou collectés dans de grands bassins d'évaporation qui représentent localement une source de pollution potentielle des eaux souterraines. Cependant, l'acidité des margines est liée à la durée de leur stockage dans les bassins. Ceci peut être expliqué également par des réactions d'auto-oxydation et de polymérisation qui transforment les alcools phénoliques en acides phénoliques. Ces réactions se manifestent par un changement de la coloration initiale des margines qui évolue vers une couleur noire.

Les tentatives de traitements biologiques de ces effluents restent limitées à cause de la présence de composés phénoliques, qui sont des molécules bactéricides toxiques difficilement biodégradables et inhibiteurs de l'activité biologique. La méthode de séparation la plus fréquemment utilisée dans le traitement des effluents est l'adsorption. L'adsorption est une technique physique qui implique l'adhérence de molécules particulières sur les surfaces de l'absorbant. Les techniques d'adsorption utilisant un absorbant solide ont été largement utilisées pour éliminer certaines catégories de polluants chimiques des eaux usées,

L'objectif de ce travail est d'obtenir, dans un premier temps, un charbon actif préparé à partir de noyaux de datte, ayant subi une activation chimique par  $H_3PO_4$  à 85 %, suivie par une carbonisation. Pour cela, nous allons tester deux procédés : Le premier repose sur la rétention de ces polluants en présence d'un charbon activé. Le second procédé consiste à minéraliser ces polluants en utilisant la photocatalyse hétérogène sur un système  $TiO_2/UV$  et  $TiO_2/UV$  en présence du charbon actif.

Ce travail est organisé en deux parties et six (6) chapitres.

Le premier chapitre présente la méthode d'extraction de l'huile d'olive, les sous-produits de l'oléiculture, la composition physico-chimiques de la margine et les polyphénols extraits de la margine.

Dans le deuxième chapitre, nous avons décrit le processus d'adsorption, les différents types d'adsorptions, leurs mécanismes et sa cinétique, les isothermes et leurs modèle, ainsi que les paramètres thermodynamiques qui les gouvernent.

Le troisième chapitre met en exergue les principales voies de fabrication du charbon actif, les techniques de caractérisation, le principe général de la photocatalyse hétérogène et le mode d'action photocatalytique de  $TiO_2/UV$ .

Les chapitres restant portent sur le travail expérimental. Ainsi, dans le quatrième chapitre, sont abordées la préparation et la caractérisation d'un charbon actif (CA) à partir de noyaux de dattes par voie chimique suivies par une carbonisation physique, ayant pour objectif d'élucider de la concentration en acide phosphorique sur l'imprégnation et l'effet de la température sur la Carbonisation.

Le cinquième chapitre est consacré à l'étude de l'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine sur les charbons actifs préparés dans les meilleures conditions déterminées dans le chapitre précédant.

Le sixième chapitre, présente l'étude du mécanisme de la photocatalyse de l'acide gallique par le  $TiO_2/UV$  et par le  $TiO_2/UV$ /charbon actif.

Enfin, une conclusion générale récapitulant les principaux résultats obtenus au cours de ce travail ainsi que les recommandations proposées pour mettre en œuvre un procédé de traitement.

# **CHAPITRE I**

## **La margine et les polyphénols extraits de la margine**



## Introduction

L'huile d'olive est un produit méditerranéen essentiel. Largement utilisé dans la consommation alimentaire, il est obtenu par extraction des olives. L'importance alimentaire et commerciale de ce produit a poussé les agriculteurs à planter des oliviers pour augmenter la quantité produite et les chercheurs à développer les procédés d'extractions pour améliorer la qualité de l'huile d'olive.

L'extraction de l'huile d'olive engendre deux déchets essentiels : l'un solide appelé grignons d'olives et l'autre liquide appelé margine [1]. Les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre, qui se transforme en margine de couleur noire, nauséabonde, d'aspect trouble avec une odeur spécifique d'huile d'olive [2].

### I.1. Secteur oléicole en Algérie

L'Algérie compte parmi les pays méditerranéens producteurs d'huile d'olive. Selon les prévisions pour la saison 2019/2020, l'Algérie dispose de plus de 1,600 huileries, dont près de 800 huileries industrielles modernes [3] et a produit environ 160,000 tonnes d'huile d'olive durant l'année 2019. Les exploitations nationales totalisent une production de l'ordre de 868 754 tonnes d'olives sur une superficie oléicole de 431 634 hectares [4].

### I.2. Procédés d'extraction de l'huile d'olive

L'extraction de l'huile d'olive vierge se fait à froid, par moyens purement mécaniques (pression ou centrifugation). Les processus de systèmes traditionnels étaient réalisés de manière discontinue. Aujourd'hui, le processus de trituration le plus utilisé et le plus moderne, permet l'extraction de l'huile en continue, à travers des phases successives, et la séparation par centrifugation de l'huile des eaux de végétation [5]. Les principales étapes d'extraction des huiles sont:

- Récolte et cueillette ;

- Lavage et triage;
- Broyage et malaxage ;
- Pressage et décantation.

### **I.2.1. Lavage et triage**

Cette opération est préliminaire. Les olives sont pesées puis passent généralement dans un système de laveuse-effeuilleuse qui va les nettoyer et permettre d'en retirer les impuretés (terre, cailloux, feuilles, ...). Ces impuretés peuvent, d'une part, altérer les propriétés organoleptiques de l'huile (couleur, odeur, goût) et, d'autre part, user les broyeurs métalliques.

### **I.2.2. Broyage et malaxage**

Le broyage (ou trituration) des olives a pour but de détruire les cellules des olives afin que celles-ci puissent ensuite libérer leur contenu. A ce stade du procédé, les olives sont réduites en une pâte plus ou moins homogène qui devra être malaxée.

Le malaxage a pour rôle l'homogénéisation de la pâte, il permet la coalescence des gouttes d'huile : les microgouttelettes d'huile qui viennent d'être libérées de leurs lipovacuoles cellulaires vont se regrouper afin de former des gouttes de plus grande taille qui seront plus faciles à extraire de la pâte.

### **I.2.3. Pressage et décantation**

Cette opération est réalisée par la séparation des phases ci-après :

**A. Séparation des phases liquides-solides:** La pâte malaxée va ensuite être pressée ou centrifugée horizontalement afin de séparer les phases solides et liquides. La phase solide contient les restes des noyaux ainsi que la peau et la pulpe des olives dépourvue de son huile. Cette phase solide s'appelle "grignons" et constitue l'un des deux principaux coproduits de la fabrication de l'huile d'olive.

**B. Séparation des phases liquides-liquides:** La phase liquide est un mélange d'eau et d'huile qu'il faut séparer. Cela se fait soit par simple décantation gravitationnelle, soit par centrifugation. Dans les deux cas, la phase aqueuse est appelée margine et est séparée de l'huile et constitue le second coproduit de la fabrication de l'huile d'olive. La phase grasse est l'huile d'olive pure

### **I.3. Sous-produits de l'oléicole**

La production de l'oléicole dégage principalement de l'huile d'olive vierge et également deux sous-produits qui sont: les margines (déchets liquides) et les grignons (déchets solide), deux rejets qui ne sont pas facilement dégradables. Un kilogramme d'olives peut générer entre 1 et 1,5 litre de margines [6], cela dépend du système d'extraction utilisé. Ces margines sont des eaux très polluantes. Elles sont très nuisibles à la qualité de l'eau, du sol et même de l'air à cause des mauvaises odeurs qu'elles dégagent [7,8].

#### **I.3.1. Grignons d'olive**

Étant l'un des sous-produits de l'oléicole et composés de peaux, de résidus de pulpe et de fragments de noyaux, les grignons d'olive sont des matériaux lignocellulosiques constitués de cellulose, d'hémicellulose et de lignine. Ils contiennent également des résidus d'huile d'olive, des protéines et divers autres composés [9]. Les grignons d'olive sont riches en carbone [10], pouvant être valorisé en charbon actifs [11], et générer des gaz combustibles par gazéification[10].

#### **I.3.2. Margines issues des huileries**

Les margines issues des huileries sont obtenues lors de l'extraction de l'huile d'olive à partir de l'eau contenue dans le fruit, et celle ajoutée au cours du broyage et des étapes de trituration.

La qualité et la quantité des margines dépendent du procédé d'extraction d'huile d'olive[12]. Elles sont également influencées par la variété d'olives, la saison de cueillette, le

taux de maturation des fruits et les conditions climatiques [13]. A l'origine, les margines se présentent comme un liquide résiduel aqueux, de couleur brune rougeâtre, qui se transforme en margine de couleur noire, nauséabonde, d'aspect trouble avec une odeur spécifique d'huile d'olive.

#### **I.4. Caractérisation physicochimique de la margine**

Les margines se composent de matières organiques insolubles, constituées essentiellement de pulpes d'olives qui représentent la matière en suspension et colloïdale [12], et de matières organiques solubles dans la phase aqueuse qui contiennent les sucres, les lipides, les composés azotés, les vitamines, les acides organiques et les composés phénoliques [14].

Le pH des margines acides se situe entre 4.7-5.2 en raison de la présence des acides organiques (Acides phénoliques et acides gras) [15,16], la matière grasse peut atteindre 10,78 . Les margines contiennent des quantités significatives de sels minéraux [17], dont 80% sont solubles (phosphates, sulfates et chlorures) et 20% insolubles (carbonates et silicates). Les éléments les plus représentatifs sont le potassium, les carbonates , les phosphates et le sodium [18,19], les composés phénoliques sont une vaste classe de substances organiques cycliques très variées. Dans les margines, ces composés ont une structure variable. En général, La teneur en composés phénoliques varie entre 2 et 6 g/l [2] mais peut dépasser 9 g/l.

#### **I.5. Impact des margines sur l'environnement**

Le rejet des margines, des industries productrices d'huile d'olive, est un problème majeur surtout pour les pays du bassin méditerranéen, Ces effluents sont acides et extrêmement chargés en matières organiques qui contiennent essentiellement des composés phénoliques provenant de la pulpe d'olive. Les margines provoquent plusieurs types de pollution.

### **1.5.1. Impact sur l'air**

Les mauvaises odeurs posent des problèmes de pollution de l'air par le taux élevé d'ammoniacque et d'autres gaz, produits lors du traitement de ces effluents.

### **1.5.2. Impact sur les eaux**

Les rejets de margines sont fortement polluants. Sous forme de liquide résiduel, la charge polluante est principalement organique, caractérisée par la présence de composés phénoliques, d'acides gras et de chaînes aliphatiques et de composés polaires, sous forme d'acide carboxylique, d'alcools, de cétone et d'éther d'alkyle. Plusieurs études ont été menées sur la margine, sous sa forme brute ou dans le milieu récepteur et diverses méthodes analytiques ont été adoptées pour identifier et quantifier leurs substances [20,21].

Jusqu'à présent, le traitement des margines a constitué un problème complexe, au vu de la qualité et de la quantité des substances chimiques qu'elles contiennent.

### **1.5.3. Pollution sur les sols**

Le rejet des margines dans le sol impacte sa qualité car les composés phénoliques, les acides organiques et la haute salinité (conductivité élevée) peuvent causer des effets phytotoxiques sur les plantes. Ils provoquent une diminution de la matière sèche en réduisant la disponibilité de l'azote, en plus de leur toxicité pour certains micro-organismes. Les acides, les éléments minéraux et les substances organiques engendrent une destruction de la capacité d'échange cationique du sol (CEC), et donc, une réduction de la fertilité du sol.

## **I.6. Procédés de traitement des effluents d'huileries d'olive**

Plusieurs travaux ont été réalisés pour exploiter les margines, afin d'étudier et de proposer les meilleures technologies en matière de minimisation des impacts environnementaux, de valorisation ou d'élimination. Compte tenu de leur composition et de leur pourcentage en matières organiques, les margines ne peuvent constituer un produit à valeur ajoutée intéressante. Enrichis, mélangés à d'autres résidus, concentrés, séchés et/ou

purifiés, elles peuvent être valorisées et employées pour la production de certains composants plus utiles. Dans les travaux scientifiques, on trouve des procédés ou technologies applicables au traitement des effluents d'huileries d'olive, il s'agit dans la plupart des cas, d'opérations élémentaires ou combinées, testées en laboratoire ou dans une installation pilote, sans projection industrielle réelle. Il existe plusieurs procédés de traitement, parmi lesquels on trouve généralement:

### **I.6.1. Bassins de stabilisation**

Il est composé de trois bassins de stabilisation, disposés en séries et de forme rectangulaire, avec un bassin facultatif primaire, caractérisé par une zone superficielle aérobie et une zone profonde anaérobie et suivi de deux bassins de maturation. Ces procédés ont permis de réduire significativement la charge polluante et la phytotoxicité. Ils ont permis également un bon abattement des coliformes fécaux, produisant ainsi un effluent d'une bonne qualité hygiénique [22].

### **I.6.2. Évaporation forcée**

Le traitement des margines par l'évaporation naturelle (lagunage) est lent. Pour accélérer cette évaporation, des panneaux évaporateurs dans les bassins de stockage des margines sont introduits. Ainsi, elles sont pompées puis projetées par des asperseurs sur les panneaux juxtaposés. Ce système est généralement applicable lorsque la température de l'air est supérieure à 10 C°.

### **I.6.3. Distillation**

La technique de distillation des margines est réalisée à l'aide d'un distillateur. Le procédé comporte trois étages avec une circulation naturelle pour les deux premiers étages et une circulation forcée pour le troisième. Le taux d'abattement de la demande chimique en oxygène (DCO) pour les trois étages est de 90%. Cependant, le distillat a une DCO de 10 g d'oxygène par litre et le condensât contient des concentrations appréciables en composés

volatiles [23]. Le résidu peut être utilisé comme combustible pour chauffer le distillateur ou comme fertilisant dans l'agriculture.

#### **I.6.4. Procédés physico-chimiques**

Les procédés de traitement physico-chimiques éliminent le maximum des polluants contenus dans les margines ou permettent de stocker ces derniers de manière sécurisée.

##### **I.6.4.1. Coagulation-floculation**

Les traitements par coagulation-floculation permettent de débarrasser les margines brutes de leurs matières en suspension et de diminuer leur charge organique en DCO et en polyphénols. Il reste donc un traitement partiel qui pourrait être complété par un traitement secondaire permettant de réduire la charge polluante au maximum [24].

##### **I.6.4.2. Adsorption**

L'absorbant le plus communément utilisé pour éliminer les polluants organiques des eaux résiduaires est le charbon actif. Cependant, ce dernier est non seulement une matière relativement onéreuse, mais également, après saturation, son coût de régénération pour sa réutilisation est élevé. L'adsorption est un traitement tertiaire, utilisé généralement pour l'élimination des polyphénols [25].

##### **I.6.4.3. Filtration**

La filtration est un procédé de séparation physique utilisant une membrane ou sur un support imperméable [23]. Elle s'applique pour la séparation des particules de 0.005 à 0.1 µm. Cependant, pour les particules les plus petites, on utilise la nanofiltration.

#### **I.6.5. Procédés biologiques [39]**

Les traitements biologiques ont pour objectif la dégradation de la matière organique par les micro-organismes, selon les deux modes de traitements aérobie et anaérobie suivants :

### **I.6.5.1. Traitements anaérobies**

Les traitements anaérobies sont adaptés à plusieurs types de résidus : biomasse humide, sous-produits agricoles et déchets des eaux résiduaires. Ce sont les plus utilisés pour le traitement et l'exploitation des effluents d'huileries d'olive à cause de leur charge élevée en matière organique. La digestion anaérobie permet une réduction de DCO de l'ordre de 70 à 85%. Son rendement est proportionnel à la concentration en microorganismes et varie largement selon la nature du support. Cependant, cette digestion peut être inhibée par les acides gras à chaînes longues, notamment l'acide oléique. De même, à partir d'une concentration de 10 mg/L d'acides phénoliques dans les effluents d'huileries d'olive, les bactéries méthanogènes sont inhibées.

### **I.6.5.2. Traitements aérobie**

Les effluents doivent être dilués plusieurs fois (70 à 100 fois) avant de procéder à un traitement biologique aérobie et ne peuvent être traités efficacement que pour des concentrations en DCO de l'ordre de 1g/L. Ce mode de traitement est utilisé comme une étape de prétraitement pour améliorer la digestion anaérobie des margines, dont le but est de réduire la teneur en polyphénols et leur toxicité associée. Il existe des microorganismes aérobie (bactéries et champignons) qui peuvent dégrader en totalité les composés polyromatiques complexes et de hauts poids moléculaires, comme les lignines, les tanins et les polyphénols. L'inconvénient est que l'utilisation des dispositifs aérobie se heurte au coût élevé de la construction et de l'exploitation des installations, avec des temps requis élevés.

### **I.6.5.3. Facteurs affectant la valorisation nutritionnelle des margines**

Plusieurs facteurs limitent l'usage des margines dans la nutrition du cheptel des ruminants, parmi lesquels on peut citer :

- a. La présence des composés phénoliques ;
- b. La présence des acides gras à longues chaînes.



### **I.6.6. Valorisation des margines**

Les effluents d'huileries d'olive sont riches en matière organique et en sels minéraux, notamment en potassium, en magnésium et en phosphore. De nombreux travaux ont été réalisés pour la valorisation et l'utilisation de ces effluents, parmi ces applications, on peut citer :

- L'épandage des effluents d'huileries d'olive ou fertirrigation;
- La valorisation des margines par récupération de quelques composants ;
- L'obtention des protéines unicellulaires.

## **I.7. Polyphénols**

Les polyphénols, dénommés aussi composés phénoliques, sont des molécules spécifiques du règne végétal, qui appartiennent à leur métabolisme secondaire [26].L'élément structural fondamental qui les caractérise est la présence d'au moins un noyau phénolique à 6 carbones, auquel est directement lié au moins un groupe hydroxyle (OH) libre ou engagé dans une autre fonction : éther, ester ou hétéroside [27].

### **I.7.1. Classification des polyphénols**

La classification des polyphénols est basée essentiellement sur la structure, le nombre de noyaux aromatiques et les éléments structuraux qui lient ces noyaux. On peut distinguer deux catégories : les composés phénoliques simples et les composés phénoliques complexes :

#### **I.7.1.1. Polyphénols simples**

##### **- Acides phénoliques**

Se sont des composés organiques possédant au moins une fonction carboxylique et un hydroxyle phénolique. Ils sont représentés par deux sous-classes : les dérivés de l'acide hydroxybenzoïque ( $C_6-C_1$ ) et ceux de l'acide hydroxycinnamique ( $C_6-C_3$ ) [28].

## - Flavonoïdes

Les flavonoïdes sont des composés possédant un squelette de base à quinze atomes de carbone, constitués de deux noyaux aromatiques et d'un hétérocycle central de type pyrane, formant une structure C6-C3-C6. Ce sont les composés les plus abondants parmi tous les composés phénoliques et sont responsables de la coloration des fleurs et des fruits. Ils donnent souvent une coloration jaune.

Il existe plusieurs classes de flavonoïdes, dont les principales sont les flavones, les flavonols, les flavan-3-ols, les isoflavones, les flavanones et les anthocyanidines [29].

### I.7.1.2. Alcools phénoliques

Un alcool phénolique est un composé organique possédant au moins un alcool aliphatique et un hydroxyle phénolique. Le tyrosol (4-hydroxyphenylethanol) et hydroxytyrosol (3,4-dihydroxyphenylethanol) sont les principales molécules de cette classe. Ces composés sont très abondants dans l'olive (fruit et feuille), libres ou associés à l'acide élénolique [30].

### I.7.1.3. Polyphénols complexes(tanins)

Les tanins représentent une classe très importante de polyphénols localisés dans les vacuoles. Historiquement, le terme « tanin » regroupe des composés polyphénoliques caractérisés par leurs propriétés de combinaison aux protéines, d'où leur capacité à "tanner le cuir". Sur le plan structural, les tanins sont divisés en deux groupes, tanins hydrolysables et tanins condensés [31].

## I.8. Extraction des polyphénols

La plupart des polyphénols sont présents sous forme d'ester, de glycosides ou des polymères. L'extraction des polyphénols s'effectue généralement au moyen de solvants appropriés tels que le méthanol, l'éthanol, l'acétone le N,N-diméthylformamide [32], l'éther diéthylique, l'acétate d'éthyle, soit à partir d'un solide (végétale) dans l'objectif de libérer les

polyphénols présents les structures vacuolaires par rupture de tissu végétale et par diffusion, ou à partir d'un liquide tel que le plasma, les runes, les eaux usées, les margines. Ces dernières subissent une délipidation préalable, pour éliminer la totalité des lipides et faciliter l'extraction.

### **I.9. Dosage des polyphénols totaux**

L'analyse des polyphénols se fait généralement par la méthode de Folin-Ciocalteu à l'aide de réactif de Folin-Ciocalteu[33], la réaction est basée sur la réduction de l'acide phosphomolybdique du réactif Folin-Ciocalteu, par les polyphénols en milieu alcalin. Elle se traduit par le développement d'une coloration bleue foncée. La lecture de la densité optique à 765 nm permet de déterminer la concentration des polyphénols en se référant à une courbe étalon, dressée à partir de concentrations connues d'acide gallique.

### **I.10. Identification et quantification des polyphénols**

Il est difficile de proposer une méthode générale de séparation des produits phénoliques contenus dans la margine à cause de la diversité des propriétés physico-chimiques, comme la teneur en eau, l'acidité, la composition et la viscosité, qui varient non seulement avec le temps, mais aussi avec la température, le lieu et la période de culture [34].

## **Conclusion**

Les margines des huileries d'olive, sont des mélanges complexes de couleur brune noirâtre, constitués d'eau, sucre, substances azotés, acides organiques, polyphénols, polyalcools, pectines, mucilages, tanins et substances inorganiques.

Le rejet des margines non traitées et extrêmement chargées en matières organiques pose un problème écologique majeur pour les pays producteurs d'huile d'olive. En raison de la charge organique fortement toxique, de l'acidité du pH et de la forte demande chimique et biologique en oxygène (DBO, DCO), les margines exercent une activité polluante très élevée.

Il est à noter que l'absence de méthodes efficaces de traitement et de valorisation ainsi que de contrôle rigoureux (pollueur-payeur) poussent les propriétaires des huileries à rejeter leurs margines directement dans les cours d'eau sans aucun traitement préalable.

## Références bibliographiques

- [1] M. Achak, N. Ouazzani, A. Yaacoubi, L. Mandi, Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21 (2008) 53-67.
- [2] R. Casa, A. D'Annibale, F. Pieruccetti, S.R. Stazi, G.G. Sermanni, B.L. Cascio, Reduction of the phenolic components in olive-mill wastewater by an enzymatic treatment and its impact on durum wheat (*Triticum durum* Desf.) germinability, *Chemosphere*, 50 (2003) 959-966.
- [3] <https://www.algerie-eco.com/2020/03/02/huile-olive-ferhat-ait-ali-creation-consortium-exportation>.
- [4] FAO 2019 Food and Agriculture Organization of the United Nations. <http://www.fao.org/faostat/fr/#data/QC>.
- [5] A. Ben Dhiab, M. Ben Mimoun, J. Oteros, H. Garcia-Mozo, E. Domínguez-Vilches, C. Galán, M. Abichou, M. Msallem, Modeling olive-crop forecasting in Tunisia, *Theoretical and applied climatology*, 128 (2017) 541-549.
- [6] A. Nefzaoui, Valorisation des sous-produits de l'olivier, CIHEAM, *Options Méditerranéennes*, 16 (1991) 101-108.
- [7] T. Assaf, M. Turk, K. Hameed, Impact of olive pomace wastes and fungicide treatment on indigenous arbuscular mycorrhizal fungi associated with chickpea (*Cicer arietinum* L.) under field conditions, *Australian Journal of Crop Science*, ISSN: 1835-2707, 3(1):6-12 (2009).
- [8] J. Carre, Pollution olfactive, sources d'odeurs, cadre réglementaire, techniques de mesure et procédés de traitement, 03-0808/0809//1A, RECOED, 2006.
- [9] G. Kiebert, D. Curran, N. Aaronson, M. Bolla, J. Menten, E. Rutten, E. Nordman, M. Silvestre, M. Pierart, A. Karim, Quality of life after radiation therapy of cerebral low-grade gliomas of the adult: results of a randomised phase III trial on dose response (EORTC trial 22844), *European Journal of Cancer*, 34 (1998) 1902-1909.
- [10] G. Ducom, M. Gautier, M. Pietraccini, J.-P. Tagutchou, D. Lebouil, N. Dumont, R. Gourdon, Caractérisation de grignons d'olives en vue d'une valorisation thermochimique par gazéification, *Déchets, sciences et techniques*, (2019).
- [11] F. Banat, S. Al-Asheh, R. Al-Ahmad, F. Bni-Khalid, Bench-scale and packed bed sorption of methylene blue using treated olive pomace and charcoal, *Bioresource technology*, 98 (2007) 3017-3025.
- [12] D. Bouknana, B. Hammouti, R. Salghi, S. Jodeh, A. Zarrouk, I. Warad, A. Aouniti, M. Sbaa, Physicochemical characterization of olive oil mill wastewaters in the eastern region of Morocco, *Journal of Materials and Environmental Science* ISSN : 2028-2508, 5 (2014) 1039-1058.

- [13] M. Arabi, A. Elias, Z. Kamel, B. Mansouri, I. Toumert, Characterization of olive mill wastewater and gamma irradiation effects on some parameters of its composition, *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 317 (2018) 1095-1106.
- [14] J. Lozano-Sánchez, E. Giambanelli, R. Quirantes-Piné, L. Cerretani, A. Bendini, A. Segura-Carretero, A. Fernández-Gutiérrez, Wastes generated during the storage of extra virgin olive oil as a natural source of phenolic compounds, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 59 (2011) 11491-11500.
- [15] B. Zghari, F. Benyoucef, A. Boukir, Impact environnemental des margines sur les eaux d'oued oussefrou: caractérisation physico-chimique et évaluation par chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse (CPG-SM, *American Journal of Innovative Research and Applied Sciences*, 2429 (2018) 5396.
- [16] A. Jail, F. Boukhoubza, A. Nejmeddine, S. Sayadi, L. Hassani, Co-treatment of olive-mill and urban wastewaters by experimental stabilization ponds, *Journal of hazardous materials*, 176 (2010) 893-900.
- [17] M. Achak, N. Ouazzani, A. Yaacoubi, L. Mandi, Caractérisation des margines issues d'une huilerie moderne et essais de leur traitement par coagulation-floculation par la chaux et le sulfate d'aluminium, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 21 (2008) 53-67.
- [18] J.F.R. De Ursinos, R.B. Padilla, Use and treatment of olive mill wastewater: current situation and prospects in Spain, *Grasas y aceites*, 43 (1992) 101-106.
- [19] M. Aggoun, R. Arhab, A. Cornu, J. Portelli, M. Barkat, B. Graulet, Olive mill wastewater microconstituents composition according to olive variety and extraction process, *Food chemistry*, 209 (2016) 72-80.
- [20] L. Liberatore, G. Procida, N. d'Alessandro, A. Cichelli, Solid-phase extraction and gas chromatographic analysis of phenolic compounds in virgin olive oil, *Food chemistry*, 73 (2001) 119-124.
- [21] S. Georgé, P. Brat, P. Alter, M.J. Amiot, Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 1370-1373.
- [22] A. Jail, F. Boukhoubza, A. Nejmeddine, J. Duarte, S. Sayadi, L. Hassani, Traitement des effluents d'huileries par un procédé combinant un traitement intensif (Jet-Loop Reactor) suivi d'un traitement extensif (bassins de stabilisation, *Environmental Technology*, 31 (2010) 533-543.
- [23] E. Ouabou, A. Anouar, S. Hilali, Traitement de la margine brute d'huile d'olive par distillation suivi de neutralisation par la chaux, *Journal of Applied Biosciences*, 79 (2014) 6867-6872.
- [24] K. Pelendridou, M.K. Michailides, D.P. Zagklis, A.G. Tekerlekopoulou, C.A. Paraskeva, D.V. Vayenas, Treatment of olive mill wastewater using a coagulation-flocculation process either as a single step or as post-treatment after aerobic

- biological treatment, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 89 (2014) 1866-1874.
- [25] M. Ouedrhiri, k. Jaaouan, F. El Mohtadi, C. Benismail, A.A. Begdouri, Charbons actifs à partir des coques d'olives (picholine marocaine): préparation, caractérisation et évaluation de leur capacité de dépollution des margines, *revue marocaine des sciences agronomiques et vétérinaires*, 6 (2018) 362-373.
- [26] K. Kadi, R. Mrah, S. Hamli, S. Lekmine, D. Dib, D. Addad, S. Boukeria, Z. Gueboudji, I. Hafsaoui, Evaluation of the anticoagulant activity of margins from olives extraction in the Khenchela region, *Journal of Fundamental and Applied Sciences*, 12 (2020) 634-649.
- [27] N. Balasundram, K. Sundram, S. Samman, Phenolic compounds in plants and agri-industrial by-products: Antioxidant activity, occurrence, and potential uses, *Food chemistry*, 99 (2006) 191-203.
- [28] J. Bruneton, *Pharmacognosie, Phytochimie, Plantes Médicinales*, 4 e éd, Tec & Doc/Lavoisier, Paris, (2009) 279-281.
- [29] K. Ghedira, Les flavonoïdes: Structure, propriétés biologiques, rôle prophylactique et emplois en thérapeutique, *Phytothérapie*, 3 (2005) 162-169.
- [30] D. Ollivier, E. Boubault, C. Pinatel, S. Souillol, M. Guérère, J. Artaud, Analyse de la fraction phénoliques des huiles d'olive vierges, in: *Annales des falsifications, de l'expertise chimique et toxicologique*, 2004, pp. 169-196.
- [31] K. Khanbabaee, T. van Ree, Tannins: classification and definition, *Natural product reports*, 18 (2001) 641-649.
- [32] N. Turkmen, Y.S. Velioglu, F. Sari, G. Polat, Effect of extraction conditions on measured total polyphenol contents and antioxidant and antibacterial activities of black tea, *Molecules*, 12 (2007) 484-496.
- [33]. Georgé, P. Brat, P. Alter, M.J. Amiot, Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 1370-1373.
- [34] N. Elboughdiri, B. Jamoussi, A. Hannachi, M. Romdhane, A. Abderraba, Séparation des composés phénoliques de la margine, *Déchets, sciences & techniques*, (2007) 17-23.

# **CHAPITRE II**

## **Généralités sur l'Adsorption**



## II. Généralités sur l'adsorption

L'adsorption est un phénomène important qui reste utilisable dans plusieurs domaines à ce jour, malgré le développement technologique existant. Il reste toujours fiable dans le domaine de l'environnement pour éliminer la substance toxique dans le milieu liquide et dans l'air. Plusieurs travaux de recherches sont effectués sur le développement des adsorbants, par différentes méthodes physiques et chimiques, pour augmenter l'efficacité d'adsorption.

### II.1. Définition de l'adsorption

Le principe de l'adsorption repose sur la propriété qu'ont les solides (adsorbant) de fixer sur leur surface certains fluides, gaz ou liquides (adsorbât). Les interactions entre adsorbant et adsorbât sont le plus souvent de nature électrostatique, donc faibles et réversibles. On parle alors de physisorption, par opposition à la chimisorption, phénomène généralement irréversible qui fixe par liaison covalente l'adsorbât à l'adsorbant. Le transfert des polluants est régi par trois phénomènes physico-chimiques : l'équilibre thermodynamique entre les deux phases qui exprime la limite du procédé, la cinétique de l'adsorption et la compétition entre les différents adsorbât. Plusieurs facteurs vont donc influencer sur ce phénomène [1,2].

### II.2. Types d'adsorption

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

Lorsque la variation d'énergie est faible, l'adsorption est appelée physisorption ou adsorption de Van der WAALS et la chaleur dégagée est du même ordre de grandeur que celle de liquéfaction des gaz [3]. Si la variation d'énergie est très importante, l'enthalpie d'adsorption peut atteindre l'ordre de grandeur de certaines réactions chimiques [3], il s'agit alors de chimisorption ou adsorption activée, qui intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes. La chimisorption implique un transfert d'électrons entre l'adsorbant

et l'absorbât. Une autre façon de répertorier ces différents types d'adsorption consiste à faire appel à leur cinétique [4,5].

Ainsi la physisorption peut être caractérisée dans certains cas par:

- La rapidité de l'établissement de l'équilibre entre la phase absorbée et la phase fluide ;
- La réduction de la capacité d'adsorption avec l'élévation de la température ;
- La réversibilité est relativement facile.

### **II.3. Facteurs influençant l'adsorption**

Le processus d'adsorption peut être influencé par plusieurs facteurs notamment la capacité de l'adsorbant et la cinétique de rétention d'une substance ou les conditions opératoires [6,7].

#### **II.3.1. Facteurs attachés à l'absorbant**

- La nature des groupements fonctionnels ;
- La surface spécifique;
- La distribution des diamètres des pores;
- La masse de l'absorbant.

#### **II.3.2. Facteurs attachés à l'absorbât**

- La solubilité de l'absorbât ;
- La polarité;
- La masse molaire;
- La taille des particules.

#### **II.3.3. Facteurs attachés aux conditions opératoires**

- Le pH;
- La température du milieu ;
- La vitesse d'agitation du milieu réactionnel;
- Le temps de contact entre l'absorbât et l'absorbant;
- Masse de l'adsorbant;
- La force ionique.

## II.4. Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption explique l'évolution du processus d'adsorption en fonction du temps de contact entre l'absorbant et l'absorbât. Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre le plus souvent rapidement[8] mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les absorbants microporeux. Le transfert d'une phase liquide contenant l'absorbât vers une phase solide avec rétention de soluté à la surface de l'absorbant se fait en 4 étapes [9] (figure II.1):

**1- Diffusion de l'absorbât:** se fait de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'absorbant.

**2- Diffusion externe:** elle correspond au transfert du soluté (molécules de la phase liquide) du sein de la solution à la surface externe des particules.

**3- Diffusion interne:** elle a lieu dans le fluide remplissant les pores. Les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores. Cette étape est lente.

**4- Réaction d'adsorption:** une fois absorbées, les molécules sont considérées comme immobiles.

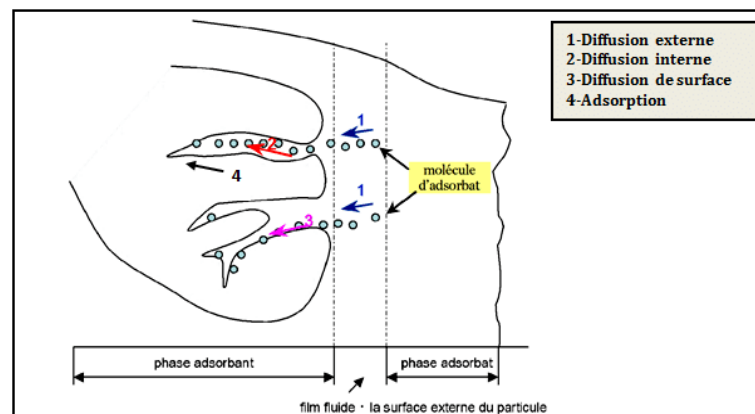


Figure II.1. Le mécanisme d'adsorption[9].

### II.4.1. Modèles cinétique d'adsorption

Pour modéliser la cinétique d'adsorption, plusieurs modèles ont été développés pour décrire le transfert des solutés vers la surface et les pores de l'absorbant, tels que le modèle du pseudo premier ordre, le modèle du pseudo second ordre et le modèle de la diffusion intraparticulaire, ci-après :

#### II.4.1.1. Modèle cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

Le modèle d'adsorption de pseudo-premier ordre a été employé couramment pour prévoir la variation temporelle de la quantité absorbée. Ce modèle cinétique a été proposé par Lagergren (1898) [10] :

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1(q_e - q_t) \dots \dots \dots (II.1)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  sont respectivement les quantités du soluté absorbées en mg/g à l'équilibre et à l'instant  $t$ .  $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

Cette équation permet de déterminer la constante de vitesse d'adsorption des solutés. La forme linéaire de cette équation est obtenue en intégrant l'équation entre l'instant ( $t=0$ ) et l'instant quelconque, correspondant, respectivement, aux quantités absorbées ( $q_{t=0}$ ) et ( $q_t$ ) :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - \frac{k_1}{2.303} t \dots \dots \dots (II.2)$$

La quantité absorbée à l'instant  $t$  est déduite de la relation.

Avec:

$q_t$  : Quantité absorbée à l'instant  $t$  en mg/g,

$q_e$  : Quantité absorbée à l'équilibre en mg/g,

$k_1$ : Constante de la vitesse de premier ordre (l/min).

#### II.4.1.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre

La vitesse de réaction de pseudo-second ordre dépend la quantité absorbée sur la surface de l'absorbant et la quantité absorbée à l'équilibre. l'équation de la cinétique de pseudo-second ordre de (Ho et McKay, 1999) [11].

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (II.3)$$

$K_2$  : est la constante de vitesse de pseudo-second ordre (g/mg.min).

L'intégration de cette équation entre (0 et t) et (0 et  $q_t$ ) pour le temps de contact adsorbât-adsorbant et la quantité absorbée respectivement, donne l'équation :

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \dots \dots \dots (II.4)$$

Avec  $K_2$ : La constante de la vitesse du pseudo-second ordre (g/mg min).

## II.5. Isothermes d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est généralement représenté par une courbe dite «Isotherme d'adsorption». Cette dernière n'est autre que la variation, à une température constante, de la quantité "q" absorbée ou fixée par un solide en fonction de la pression "P" du composé à absorber à l'équilibre d'adsorption. La connaissance des isothermes d'adsorption des corps purs permet de déterminer la quantité de produit absorbée tout comme la sélectivité d'un solide vis-à-vis des composés du mélange [15].

Giles et al [16] ont proposé des modèles d'adsorption en phase liquide. Quatre principales classes sont à distinguer et sont nommées: S (Sigmoide), L (Langmuir), H (Haute affinité) et C (partition Constante). La figure II.2 résume la forme de chaque type d'isothermes.

### II.5.1. Classification des isothermes d'adsorption

La classification des isothermes est basée sur un certain nombre d'hypothèses [16-17]:

- \* Le solvant s'absorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté;
- \* Le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la surface du solide diminue quand la quantité absorbée augmente;
- \* L'orientation des molécules à la surface est prise en considération, le cas, par exemple, où les molécules sont absorbées verticalement ou horizontalement sur la surface;

\* Enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules absorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

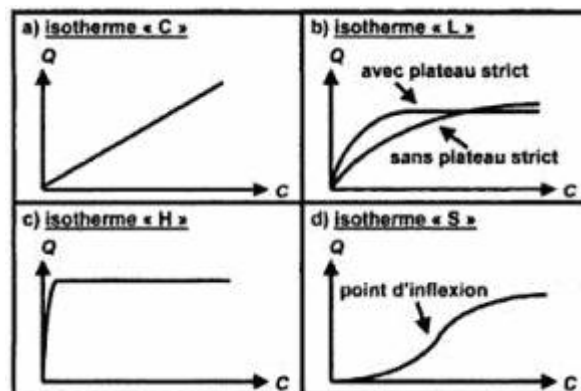
On distingue 4 classifications (figure II.2) :

**Classe L:** Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption.

**Classe S:** Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut.

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

**Classe C:** Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier.



*Figure II.2. Classification des isothermes d'après Giles et al [12].*

## II.5.2. Modélisation des isothermes d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles, fondamentaux ou empiriques, pour tenter d'expliquer le phénomène d'adsorption [17].

Parmi les modèles les plus répandus, on distingue:

### II.5.2.1. Théorie de Langmuir

La première théorie fondamentale de l'adsorption des gaz sur des solides fut proposée par Langmuir en 1918[18], basée sur l'approche cinétique. Cette approche suppose que lorsque le système est à l'équilibre, le taux d'adsorption est égal au taux de désorption. Par la suite, d'autres hypothèses de validité se sont greffées pour simplifier l'équation décrivant ce modèle :

- L'adsorption est localisée et ne donne lieu qu'à la formation d'une monocouche ;
- Tous les sites sont identiques et la surface est uniforme ;
- Il n'y a pas d'interaction entre les molécules absorbées et les sites voisins.

La mise en place de l'équation suit le raisonnement suivant : l'adsorption d'une molécule "P" sur une surface "S" est un équilibre d'adsorption et de désorption. Il s'agit dans ce cas d'une simple application de la loi d'action de masse conduisant à la constante thermodynamique à l'équilibre  $K_0$ :

$$K_0 = \frac{(a_{\text{Complexe}})_{eq}}{(a_{\text{Siteslibres}})_{eq} * (a_{\text{Soluté}})_{eq}} \dots\dots\dots \text{II.5}$$

en remplaçant les activités par des concentrations et  $q_0$  par  $q_L$

$$K_L = \frac{q_e}{C_e(q_m - q_e)} \dots\dots\dots \text{II.6}$$

$$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)} \dots\dots\dots \text{II.7}$$

$K_L$ : constante d'équilibre de Langmuir ;

$\theta$  : Taux de recouvrement ;

$q_e$  : Quantité de soluté absorbé par unité de masse d'absorbant à l'équilibre (mg/g);

$q_m$ : quantité maximale de soluté nécessaire pour obtenir une monocouche (mg/g).

Les développements de l'équation (II.7) conduisent à des formes linéaires de l'isotherme de Langmuir. Pour déterminer les paramètres de Langmuir ( $q_e$  et  $K_L$ ), cinq formes linéaires ont été proposées dans la littérature Tableau II.1. Deux d'entre-elles sont très couramment utilisées:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m} \dots \dots \dots \text{II.8}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m} \dots \dots \dots \text{II.9}$$

Les caractéristiques essentielles d'un isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre, avec  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation  $R_L$  est défini par l'équation suivante [19,20] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \dots \dots \dots \text{(II.10)}$$

$C_0$  est la concentration initiale (mg/L) et  $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg).

L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ ,

Elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ ,

Elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

**II.5.2.2. Modèle de Freundlich**

L'isotherme de Freundlich s'applique généralement lorsque les quantités absorbées sont très faibles. Ce modèle, qui est un modèle empirique, considère de possibles interactions entre les molécules absorbées, tout en prenant en compte l'hétérogénéité de surface ( $n$ ) et s'exprime par la relation suivante : [21,22]:

$$q_e = K_F * (C_e)^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots \text{(II.11)}$$



$$\ln(q_e) = \ln k_F + \frac{1}{n} * \ln(C_e) \dots \dots \dots (II. 12)$$

où  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

$n, K_F$  : Constantes de Freundlich ;

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface ;

$K_F$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , l'ordonnée à l'origine représente  $\ln(K_F)$  et la pente ( $1/n$ ).

Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

\*  $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C ;

\*  $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S ;

\*  $1/n < 1$  l'isotherme est concave de type L (ou de type H pour des valeurs plus faibles,

H est un cas extrême du type L).

Tableau II.1. Principaux modèles isothermes de formes linéaires et non linéaires

Isothermes	Équations Non linéaires	Expression des équations linéaires	Tracés
Langmuir-1	$\frac{q_e}{q_m} = \theta = \frac{K_L C_e}{(1 + K_L C_e)}$	$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{K_L C_e q_m}$	$\frac{1}{q_e} \text{ vs } \frac{1}{C_e}$
Langmuir-2		$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{K_L q_m} + \frac{C_e}{q_m}$	$\frac{C_e}{q_e} \text{ vs } C_e$
Langmuir-3		$q_e = -\frac{q_e}{K_L C_e} + q_m$	$q_e \text{ vs } \frac{q_e}{C_e}$
Langmuir-4		$\frac{q_e}{C_e} = -K_L q_e + K_L q_m$	$\frac{q_e}{C_e} \text{ vs } q_e$
Langmuir-5		$\frac{1}{C_e} = K_L q_m \frac{1}{q_e} - K_L$	$\frac{1}{C_e} \text{ vs } \frac{1}{q_e}$
Freundlich	$q_e = K_F C_e^n$	$\ln(q_e) = \ln(K_F) + \frac{1}{n} \ln(C_e)$	$\ln(q_e) \text{ vs } \ln(C_e)$

## II.6. Paramètres thermodynamiques

L'adsorption est un phénomène qui peut être endothermique ou exothermique selon le matériau absorbant et la nature des molécules absorbées.

L'étude thermodynamique reflète la faisabilité et la nature spontanée du processus d'adsorption. Les paramètres, tels que l'énergie libre ( $\Delta G^\circ$ ), la variation d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et la variation d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) peuvent être estimées à partir des constantes d'équilibres à différentes températures. La variation d'énergie libre de la réaction d'adsorption est donnée par [24-26]:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L^\circ \dots \dots \dots \text{II. 13}$$

$$\ln K_L^\circ = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \dots \dots \dots \text{II. 14}$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots \dots \dots \text{II. 15}$$

Avec R ; Constante des gaz parfaits (8,314 J/mol K) ;

T : Température ;

$K_L^\circ$ : (sans dimension) déterminé à partir de la constante isotherme de Langmuir  $K_L$  et la masse en mole à l'état standard  $C^\circ = 1 \text{ mol/L}$  [27-29]:

$$K_L^\circ = K_L \left( \frac{\text{L}}{\text{mg}} \right) \times 1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \times M_{\text{molaire}} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times C^\circ \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \dots \dots \dots \text{II. 20}$$

Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  confirme la faisabilité du processus et que la réaction de l'adsorption est spontanée avec une bonne affinité. la réaction est endothermique si la valeur de  $\Delta H^\circ < 0$  et exothermique si la valeur de  $\Delta H^\circ > 0$  [30].

## Conclusion

L'adsorption est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou liquides se fixent sur les surfaces solides des absorbants. Ce phénomène peut être physique ou chimique, et monocouche ou multicouches. L'étude des isothermes nous permettra de déterminer les courbes caractéristiques de l'adsorption.

## Références bibliographiques

- [1] J.-M. Cases, F. Villieras, L. Michot, Les phénomènes d'adsorption, d'échange ou de rétention à l'interface solide-solution aqueuse. 1. Connaissance des propriétés structurales, texturales et superficielles des solides, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences-Series IIA-Earth and Planetary Science, 331 (2000) 763-773.
- [2] J. Avom, J.K. Mbadcam, M. Matip, P. Germain, Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale, African Journal of Science and Technology, 2 (2001).
- [3] B.A. De Moor, M.-F. Reyniers, G.B. Marin, Physisorption and chemisorption of alkanes and alkenes in H-FAU: a combined ab initio-statistical thermodynamics study, Physical Chemistry Chemical Physics, 11 (2009) 2939-2958.
- [4] IY. Adamson, And DH Bowden,. The type 2 cell as progenitor of alveolar epithelial cell regeneration: A cytodynamic study in mice after exposure to oxygen. Laboratory Investigation. 30(1974)., 35-42.
- [5] S.G. Pouloupoulos, V.J. Inglezakis, Adsorption, ion exchange and catalysis: design of operations and environmental applications, Elsevier, 2006.
- [6] M. Abbas, S. Kaddour, M. Trari, Kinetic and equilibrium studies of cobalt adsorption on apricot stone activated carbon, Journal of Industrial and Engineering Chemistry, 20 (2014) 745-751.
- [7] J. Pouradier, A. Rondeau, Etude de quelques facteurs influençant l'adsorption de la gélatine à la surface des cristaux d'halogénure d'argent (II), Journal de Chimie Physique, 68 (1971) 1108-1112.
- [8] L. Liu, M. Ji, F. Wang, Adsorption of nitrate onto ZnCl<sub>2</sub>-modified coconut granular activated carbon: kinetics, characteristics, and adsorption dynamics, Advances in Materials Science and Engineering, 2018 (2018).
- [9] C. Manole Creanga, Procédé AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables: par adsorption puis oxydation catalytique, in, Toulouse, INPT, 2007
- [8] C. Brasquet, P. Le Cloirec, Effects of activated carbon cloth surface on organic adsorption in aqueous solutions. Use of statistical methods to describe mechanisms, Langmuir, 15 (1999) 5906-5912.
- [10] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Absorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects, 272 (2006) 89-104.
- [11] Y.-S. Ho, Review of second-order models for adsorption systems, Journal of hazardous materials, 136 (2006) 681-689.
- [12] S. W.J. Weber, J.C. Morris, Kinetics of adsorption on carbon from solution, Journal of the Sanitary Engineering Division, 89 (1963) 31-60.

- [13] O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet, Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 8 (1995) 183-200.
- [14] M. Suzuki, « Adsorption Engineering », *Albright's chemical engineering handbook*, Tokyo, 1989.
- [15] C. Brasquet, P. Le Cloirec, Effects of activated carbon cloth surface on organic adsorption in aqueous solutions. Use of statistical methods to describe mechanisms, *Langmuir*, 15 (1999) 5906-5912.
- [16] C.H. Giles, D. Smith, A. Huitson, A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *Journal of Colloid and Interface Science*, 47 (1974) 755-765.
- [17] O. Ferrandon, H. Bouabane, M. Mazet, Contribution à l'étude de la validité de différents modèles, utilisés lors de l'adsorption de solutés sur charbon actif, *Revue des sciences de l'eau/Journal of Water Science*, 8 (1995) 183-200
- [18] I. Langmuir, The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 40 (1918) 1361-1403.
- [19] D. Tchuifon, S. Anagho, E. Njanja, J. Ghogomu, N. Ndifor-Angwafor, T. Kamgaing, Equilibrium and kinetic modelling of methyl orange adsorption from aqueous solution using rice husk and egussi peeling, *International Journal of Chemical Sciences*, 12 (2014) 741-761.
- [20] T.V. Weber, R.K. Chakravorti, Pore and diffusion models for fixed-bed adsorption, *American Institute of Chemical Engineers Journal*, 20 (1974) 228-238.
- [21] Freundlich, H. 2000 (1909), *Kapillarchemie*. Kademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany.
- [22] B. Volesky, Sorption and biosorption, BV Sorbex, Inc., St. Lambert, Quebec, 326 (2003).
- [23] O. Hamdaoui, E. Naffrechoux, particules réactives dans un réacteur fermé, parfaitement agité et thermostaté, *Lebanese Science Journal*, 6 (2005) 59.
- [24] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water research*, 120 (2017) 88-116.
- [25] X. Zhou, X. Zhou, The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation, *Chemical Engineering Communications*, 201 (2014) 1459-1467.
- [26] S. Salvestrini, V. Leone, P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68 (2014) 310-316.

- 
- [27] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water research*, 120 (2017) 88-116.
- [28] X. Zhou, X. Zhou, The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation, *Chemical Engineering Communications*, 201 (2014) 1459-1467.
- [29] S. Salvestrini, V. Leone, P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68 (2014) 310-316
- [30] G. Rytwo, E. Ruiz-Hitzky, Enthalpies of adsorption of methylene blue and crystal violet to montmorillonite, *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 71 (2003) 751-759.

**CHAPITRE III**  
**Généralités sur**  
**le charbon actif et la photocatalyse**

### III.1. Charbon actif

Le charbon actif est un matériau constitué de matière carbonisée à structure poreuse [1], il peut être préparé à partir de toute matière solide contenant une grande proportion de carbone, d'origine végétal, comme l'écorce, de noix de coco, coques, noyaux d'olives [2,3], d'origine animale, comme l'os [4] ou d'origine minérale, comme le kaolin [5].

On appelle charbon actif tout charbon ayant subi une préparation particulière par carbonisation, suivie d'une activation physique ou chimique [1,6] où un processus combinant les deux étapes peut être appliqué et qui, de ce fait, possède à un haut degré de propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact. Le charbon actif se caractérisant par sa grande surface spécifique, par sa structure poreuse, par sa thermostabilité et par sa structure amorphe, composée principalement d'atomes de carbone [7].

#### III.1.2. Matières premières

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

#### III.1.3. Principales voies de fabrication

Le principe de fabrication de charbons actifs commence généralement par une activation chimique ou physique suivi par une carbonisation.

##### III.1.3.1. Carbonisation

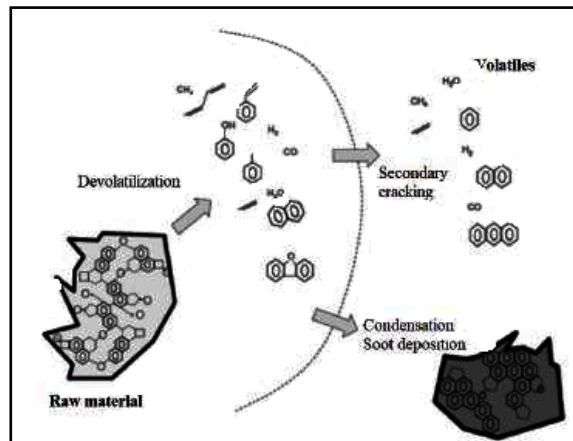
La carbonisation ou la pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils.

La figure III.1 représente un schéma de réaction typique de la formation de Biochar pendant la carbonisation, selon Menéndez-Díaz et Martín- Gullón [8].



Le processus de la carbonisation étant très compliqué, il est difficile de trouver le modèle cinétique qui donne le mécanisme de décomposition thermique car il contient un grand nombre de réactions en parallèle et en série [9]. Les réactions chimiques lors de la pyrolyse peuvent être liées à trois phénomènes différents [10]:

- (1) La décomposition de la biomasse, qui est la décomposition des solides en gaz, goudron et résidu solide (char) ;
- (2) La réaction en phase secondaire des espèces de gaz et de goudron qui ont été libérés ;
- (3) La réaction hétérogène entre gaz et solide.



*Figure III.1: Exemples de réarrangements lors des réactions de carbonisation d'un matériau carboné[8].*

### III.1.3.2. Activation des charbons actifs

L'activation permet de générer une microstructure poreuse, 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. Il existe deux procédés d'activation couramment utilisés : l'activation physique et l'activation chimique [11].

**a. Activation physique**

Consiste en une oxydation du charbon à haute température (de 800 à 1000°C) à l'aide d'un agent faiblement oxydant pendant 24 à 72 heures. Les réactifs gazeux, principalement utilisés, sont l'air, la vapeur d'eau ainsi que le dioxyde de carbone [12]. Tous ces gaz peuvent être employés seuls ou en mélange. Le contrôle de la température est un paramètre important car au-dessus de 1000°C, la réaction engendre une dégradation du matériau. En revanche, en dessous de 800°C la réaction est trop lente ou incomplète et donc économiquement inintéressante. Généralement, les charbons actifs, produits par cette activation physique, présentent une structure poreuse fine (pores étroits) [13].

**b. Activation chimique**

Contrairement à l'activation physique, l'activation chimique est classiquement réalisée simultanément avec l'étape de carbonisation, en présence de catalyseurs d'oxydation, tels que l'acide phosphorique, l'acide sulfurique, le sulfure de potassium, le chlorure de zinc, les sels de cuivre ou la potasse [14]. Le matériau brut est imprégné d'un de ces agents chimiques puis chauffé sous atmosphère inerte entre 400°C et 600°C. La réorganisation structurale permet de développer une microporosité et une mésoporosité par élargissement du diamètre des pores. Les revues portant sur cette voie d'activation montrent que 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 [15]. De plus, ces charbons actifs présentent une structure poreuse ouverte (les pores débouchent à la surface du grain), idéale pour l'adsorption de grosses molécules.

Néanmoins, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de surface (phosphore, soufre, zinc, cuivre, potassium).

**c. Traitements supplémentaires.**

La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon via des réactions acido-basiques [16]. Il s'agit le plus souvent

de créer des sites acides ou basiques supplémentaires pour favoriser des interactions électrostatiques ou des liaisons hydrogène avec l'absorbât. Néanmoins, la fonctionnalisation de surface peut aussi être réalisée avant le processus de carbonisation par modification chimique de la matière première. En effet, Burg et coll. ont déjà montré que des traitements à l'urée[17] ou des processus de déminéralisation puis d'ammonoxidation [15](oxydation par l'air en présence d'ammoniac) de lignites entraînaient un enrichissement du charbon actif final en fonctions basiques azotées. Ces auteurs ont montré que ces modifications de surface induisaient des changements de propriétés d'adsorption des charbons actifs. Ce comportement a été attribué, par exemple, à une augmentation de la basicité de surface qui a induit une meilleure affinité pour les composés faiblement acides comme le dichlorométhane.

Finalement, dans certains cas les charbons actifs bénéficient d'une dernière étape de préparation appelée la mise en forme. Celle-ci consiste à agglomérer les charbons actifs pour obtenir des grains de dimensions contrôlées (par exemple de l'ordre du millimètre) et de résistance mécanique suffisante. Ces grains peuvent être cylindriques (obtenus par extrusion) ou sphériques (obtenus par granulation).

#### **III.1.4. Propriété des charbons actifs**

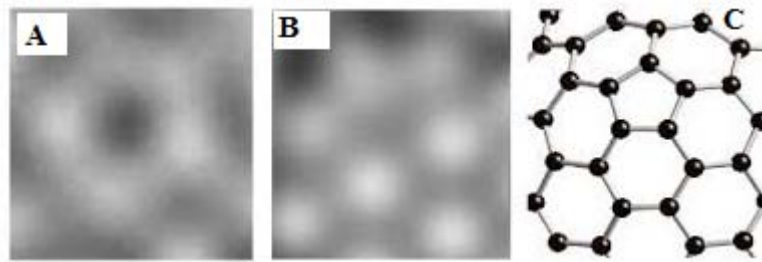
De par ses origines variées et ses procédés de fabrication, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées, dont la présentation suivante fait une revue non exhaustive :

**III.1.4.1. Charbon actif en poudre (CAP) :** Le charbon actif est pulvérisé en fines particules de taille comprise entre 1 et 100  $\mu\text{m}$ . Il est généralement issu du procédé de fabrication chimique et utilisé pour le traitement d'effluents liquides [18].

**III.1.4.2. Charbon actif en grain (CAG) :** Le charbon actif en grain ou en granulé (CAG) est formé de particules de 0,5 à 10 mm. Les caractéristiques physiques des granulés de

charbons actifs varient considérablement selon les produits. Les granulés utilisés pour le traitement des gaz proviennent essentiellement d'une activation physique [19].

**III.1.4.3. Structure:** Les charbons actifs ont une configuration turbostratique constituée de couches carbonées, elles-mêmes formées de structures identiques à celles de la couche élémentaire du graphite et empilées avec désorientations naturelles, résultant de rotations variables dans leur plan [20]. En effet, des analyses par microscopie électronique à haute résolution ont permis, pour la première fois, d'obtenir des images de la structure atomique d'un charbon actif commercial. Ces analyses ont montrées, sans équivoque, l'organisation des cycles carbonés [21] (Figure III.2).



*Figure III.2: (A et B) Image obtenue par microscopie électronique à haute résolution avec correcteur d'aberration d'un charbon actif commercial. (C) Image simulée de la structure[21].*

#### III.1.4.4. Texture poreuse

La texture poreuse d'un charbon actif dépend de la nature du produit carbone de départ et de son mode de préparation (oxydation, carbonisation, activation). On distingue généralement trois catégories de pores: les macropores (de diamètres supérieurs à 1000 Å), les pores de transition (de diamètres compris entre 20 et 1000 Å) et les micropores (de diamètres inférieurs à 20 Å) [22]. Les dimensions des pores de transition et des macropores peuvent être déterminées respectivement par des mesures d'adsorption gazeuse et de porosité au mercure [23]. Par contre, les micropores, qui représentent la majeure partie de la surface interne des charbons, posent un problème du fait des deux particularités suivantes:

- Les micropores ont des formes irrégulières et possèdent des étranglements qui conditionnent la pénétration des molécules de l'absorbât, les dimensions des étranglements sont fréquemment comparables à celles des molécules des gaz absorbât ;
- Des phénomènes de condensation apparaissent dans ce cas dès les plus faibles pressions relatives [23].

### **III.1.5. Propriété physico-chimiques et caractérisation de charbon actif**

Les charbons actifs sont essentiellement caractérisés par une teneur élevée de carbone et une structure poreuse très développée. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées pour déterminer les caractéristiques physiques et chimiques du charbon actif.

#### **III.1.5.1. Les méthodes de caractérisation physiques**

De nombreuses techniques de caractérisation permettant la connaissance de la morphologie des propriétés de surface et du cœur des solides absorbants ont été développées. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses, telles que : l'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif (MEB), couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS), la spectroscopie infrarouge transformée de fourrier (IRTF), la mesure de la surface spécifique des absorbants par la méthode BET et la diffraction des rayons X (DRX).

#### **III.1.5.2. Méthodes de caractérisation chimiques**

##### **a. Dosage des groupements chimiques (méthode de BOEHM)**

Les mesures sont effectuées selon la méthode de Boehm (1966). Les groupements basiques sont dosés dans leur globalité, les groupements acides sont dosés séparément en utilisant des bases de forces croissantes [24].

Les bases utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ou d'éthoxyde de sodium ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présentes sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective: l'utilisation de bases de différentes forces, pour neutraliser les fonctions acides en surface, permet de proposer une distribution de constantes d'acidité. Le  $\text{NaHCO}_3$  titre seulement les fonctions carboxyliques, le  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  les fonctions carboxyliques et les lactones, le  $\text{NaOH}$  titre les fonctions carboxyliques, lactones et phénoliques, et le  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  titre les fonctions carboxyliques, lactones, phénoliques et carbonyles[25]. La quantité de chaque fonction peut être alors estimée à partir des différences appropriées. L'acide chlorhydrique est utilisé pour déterminer la quantité des groupements avec caractère basique.

### **b. Détermination du pH charge point zéro ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ )**

Le pH au point de charge nulle ( $\text{pH}_{\text{PZC}}$ ) est défini comme étant le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Si à la fois le charbon et la molécule sont chargés, des interactions de type électrostatique peuvent exister et expliquer une adsorption préférentielle ou au contraire être défavorisée [26].

### **c. Indice d'iode**

L'indice d'iode peut être déterminé en utilisant le protocole expérimental qui se présente comme suit [27,28]:

-1g de charbon actif est mis en contact avec 10,0 mL d'une solution d'acide chlorhydrique à 5% dans un flacon erlenmeyer propre et sec de 250 ml. On agite puis on porte à ébullition pendant 30 s environ.

-On introduit dans le mélange 100,0 mL d'une solution titrée d'iode de concentration  $N_1$  égale à 0,10 N. On boucher immédiatement et on agite pendant environ 30s. On filtrer rapidement le mélange sur une feuille de papier filtre.

-Un volume de 50ml du filtrat est titré par une solution de thiosulfate de sodium (Fulka) de concentration  $N_2$  égale à 0,10 N. L'empois d'amidon a été utilisé comme indicateur de fin de dosage. On note le volume  $V$  (ml) de la solution de thiosulfate de sodium utilisé.

-On détermine la quantité ( $X$ ) d'iode absorbée par la relation :

$$X_{\text{meg}} = 100 N_1 - \frac{110 N_2 V}{50} \dots\dots\dots (III.1)$$

Avec  $N_1$  la normalité de la solution d'iode ;

$N_2$  la normalité de la solution de thiosulfate de sodium ;

$V$  le volume de la solution de thiosulfate de sodium utilisé pour le dosage.

**d. L'indice d'iode du charbon actif est alors calculé en employant l'équation suivante :**

$I$  Indice d'iode

$$\text{Indiced'iode} = \frac{X}{m} A \dots\dots\dots (III.2)$$

Avec:

$A$  : Facteur de correction obtenu après le calcul de la normalité du filtrat résiduel,

$m$  : Masse (g) de charbon actif,

$X$  ; Quantité en mg d'iode absorbée.  $X$  est donné par :

$$X_{mg} = 126,92 X_{mg} \dots\dots\dots (III.3)$$

**III.1.6. Régénération du charbon actif**

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

donc penser à régénérer le matériau absorbant saturé pour le rendre de nouveau actif pour une nouvelle application.

La régénération, appelée aussi réactivation, consiste à désorber et/ou à détruire les molécules captées par le charbon actif. Elle peut se faire par plusieurs méthodes [29].

#### **III.1.6.1. Régénération à la vapeur**

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement absorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbons et désinfecter le charbon [30].

#### **III.1.6.2. Régénération thermique**

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques absorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés aux alentours de 800 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. 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, perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électrique réduit ces pertes [31].

#### **III.1.6.3. Régénération chimique**

Procédé utilisant un solvant à une température de 100 °C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbons (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération [32].

### **III.2. La photocatalyse**

La photocatalyse est une technologie d'oxydation avancée, qui repose sur l'activation d'un semi-conducteur par la lumière. Les matériaux susceptibles de provoquer ces réactions sont souvent à base de dioxyde de titane. La photocatalyse a très vite été étudiée pour la dégradation des polluants organiques (les acides carboxyliques [33], les composés



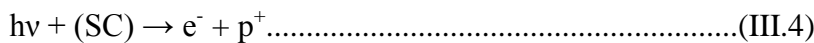
aromatiques [34], les composés chlorés et soufrés [35], les pesticides et les colorants [34]) et inorganiques (les métaux, les nitrites et les cyanures). La photocatalyse hétérogène est une technique utilisée dans de multiples applications, telles que le traitement de l'air, de l'eau [36], la stérilisation, la désactivation de cellules cancéreuses [37], la production d'hydrogène [38].

**III.2.1.Principes de la photocatalyse hétérogène**

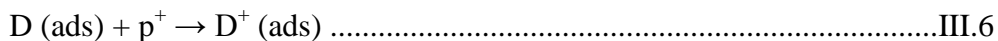
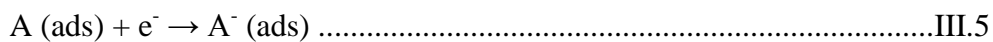
La photocatalyse est basée sur l'absorption de la lumière par un semi-conducteur, permettant ainsi, l'excitation d'un électron de valence et son passage de la bande de valence à la bande de conduction. Cette transition crée une lacune électronique appelée trou (*hole*) ( $h^+$ ) au niveau de la bande de valence et une paire électronique ( $e^-/h^+$ ) au niveau de la bande de conduction[39]. De façon générale, la photocatalyse hétérogène en milieu liquide ou gazeux peut être décomposée en 5 grandes étapes [40] suivantes :

- a. le transfert des molécules réactives dispersées dans le fluide vers la surface du catalyseur ;
- b. l'adsorption des molécules réactives sur la surface du catalyseur ;
- c. la réaction sur la surface de la phase absorbée ;
- d. la désorption des produits ;
- e. l'éloignement des produits de l'interface fluide/catalyseur.

Lorsqu'un photon d'énergie  $h\nu$  suffisante est absorbé par le semi-conducteur (SC), une paire électron-trou ( $e^-/h^+$ ) est créée:



Simultanément, en présence d'une phase fluide (gaz ou liquide), une adsorption spontanée se produit et selon le potentiel redox (ou le niveau d'énergie) de chaque absorbât, un transfert d'électron a lieu vers les molécules de caractère accepteur (A), tandis que les photo-trous positifs sont transférés vers les molécules de caractère donneur (D) :



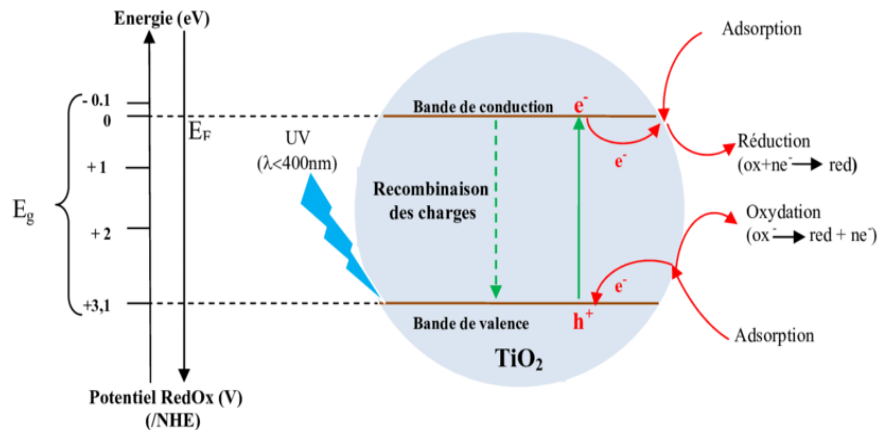


Figure III.3. Schéma du processus de photocatalyse sur une particule de  $TiO_2$  [40].

## III.2.2. Activité photocatalytique

### III.2.2.1. Choix de $TiO_2$

Il existe plusieurs matériaux connus pour leur activité photocatalytique, dont la plupart sont des oxydes métalliques. Depuis la découverte de son effet photocatalytique [41], le dioxyde de titane est devenu le semi-conducteur le plus utilisé et étudié grâce aux avantages considérables, suivants, que présente ce composé [42] :

- il est stable, peu onéreux, non toxique ;
- c'est le photocatalyseur le plus efficace ;
- il favorise la photodégradation d'une large gamme de polluants d'intérieur à température ambiante ;
- l'utilisation d'additifs n'est pas nécessaire.

### III.2.2.2. Propriétés de $TiO_2$

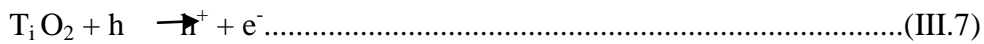
$TiO_2$  (dioxyde de titane) existe sous différentes formes cristallines : le rutile, l'anatase, la brookite, plus rarement la variété bronze ( $TiO_2$ -B) et des phases obtenues sous haute-pression. De plus,  $TiO_2$  existe sur un domaine de composition non stœchiométrique de formule générale  $TiO_{2-x}$ . Seuls le rutile et l'anatase jouent un rôle dans les applications de  $TiO_2$  [43]. Dans le rutile, les ions  $O^{2-}$  forment un empilement hexagonal compact déformé alors que dans l'anatase, ils forment un empilement cubique compact déformé. Dans les deux structures, les cations  $Ti^{4+}$  occupent la moitié des sites octaédriques. Les octaèdres  $TiO_6$  s'enchaînent en partageant des arêtes et des sommets. La longueur moyenne des liaisons Ti-O

est de 1,969 Å dans le rutile et 1,93Å dans l'anatase. La brookite a un réseau orthorhombique, avec une structure plus complexe que les précédentes. La comparaison des volumes d'espace occupés par une unité formulaire  $T_i O_2$  dans les trois structures montre que la compacité diminue suivant la séquence rutile >brookite> anatase. L'anatase est la moins compacte des trois.

**III.2.3. Mode d'action photocatalytique de  $T_i O_2$**

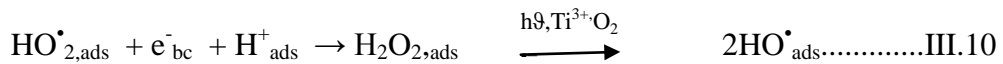
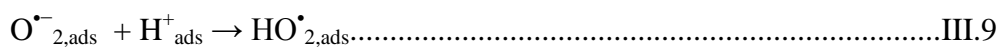
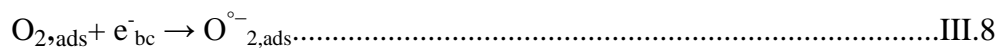
Le processus photocatalytique est basé sur l'excitation de  $T_i O_2$  par un rayonnement lumineux d'énergie supérieure ou égale à la largeur de la bande interdite (3,2 eV) [44,45].

Un électron de la bande de valence est promu dans la bande de conduction avec formation dans la bande de valence d'un trou positif ( $h^+$ ):

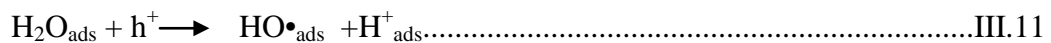


Ce processus dépend de l'intensité de la lumière incidente et des propriétés optiques et physiques du photocatalyseur.

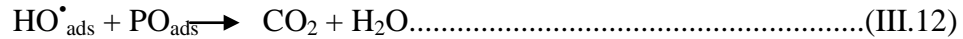
Les photoélectrons réagissent avec des substances susceptibles d'accepter des électrons, à savoir l'oxygène absorbé ( $O_2$ ) selon la réaction (III.8) et par la suite la série de réactions (III.9) et aboutissant à la fin à la formation de radicaux libres ( $HO^\bullet$ ).



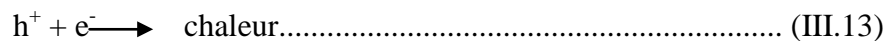
De leurs côtés, les trous réagissent avec des substances susceptibles de donner des électrons, à savoir l'eau et les polluants organiques absorbés sur la surface de  $TiO_2$ , suivant la réaction III.11:



Les radicaux hydroxyles formés dans les réactions (III.10) et (III.11) sont dotés d'un pouvoir oxydant et participent donc également à la dégradation des polluants selon la réaction (III.12):



considérer également la réaction de recombinaison électron-trou (III.13), donnée ci-dessous, dans le volume de la particule ou sur la surface qui, lorsqu'elle survient, elle empêche l'acte photocatalytique de se produire :



La vitesse de diffusion des paires électrons ( $\text{e}^-$ ) et trou ( $\text{h}^+$ ) et leur taux de recombinaison dépendent de plusieurs facteurs, essentiellement structuraux : la composition allotropique [46], la cristallinité [47], la taille des cristallites [48] et le taux de dopage ionique [49]. Ces facteurs ont par conséquent une influence sur l'activité photocatalytique également. D'autre part, l'activité photocatalytique dépend de la nature chimique du polluant, de sa diffusivité vers la surface des cristallites et de la complexité chimique de sa molécule.

### III.2.4. Comparaison de l'efficacité photocatalytique

D'un point de vue performances photocatalytiques, et malgré l'énergie de gap faible de la phase rutile (3 eV), la phase anatase présente habituellement le meilleur comportement. Cela est dû, d'un côté, au fait que la durée de vie des porteurs de charges, électrons et trous positifs, est plus élevée pour l'anatase et, de l'autre côté, au fait que la mobilité des porteurs de charges dans la phase rutile est 89 fois plus faible que celle dans la phase anatase, qui est reportée de l'ordre de  $80 \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{S}^{-1}$  [50,51]. Par ailleurs, le mélange de nanocristaux d'anatase et de rutile, dans des proportions bien définies, possède une meilleure activité photocatalytique que l'anatase pure [52]. Un exemple bien connu est le matériau commercialement connu sous le nom de Degussa P25, qui est une poudre fine de  $\text{TiO}_2$  avec

un rapport de phase anatase/rutile d'environ 80%. Ce phénomène a été largement étudié, et bien qu'il soit encore sujet à discussion, il a été attribué à l'effet du couplage ou de la formation d'hétérojonctions entre les deux types de particules semi-conductrices de l'anatase et du rutile [53,54]. D'une manière similaire à la phase rutile, il a été rapporté que l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$ , dans l'oxydation des composés organiques, n'est pas aussi élevée que l'anatase mais des mélanges bicristallins, avec un rapport de phase anatase/ $\text{TiO}_2$  (B) aux alentours de 74%, ont manifesté une importante efficacité photocatalytique [54].

### III.2.5. $\text{TiO}_2$ en suspension ou supporté

La photocatalyse hétérogène peut utiliser sous forme de particules en suspension ou supporté (déposé sur des supports comme verre, tissus, plaques). Lorsqu'il est utilisé sous forme de poudre, il est difficile de séparer la solution colloïdale et de l'éliminer après traitement, ce qui s'avère délicat et très coûteux. C'est pour cette raison que la synthèse de couches photocatalytiques supportées à base de dioxyde de titane fait apparaître une solution intéressante pour éviter l'étape délicate et onéreuse de la filtration. Cependant l'activité photocatalytique de  $\text{TiO}_2$  en suspension est généralement plus grande que celle de couches minces du fait d'une plus grande surface spécifique [55].

Sources d'émission des radiations UV et UV-V, il existe deux façons principales pour produire des rayons UV:

- 1- Par excitation d'un gaz ou d'une vapeur;
- 2- Par chauffage d'un matériau jusqu'à son incandescence.

Le spectre du rayonnement dépend d'abord du gaz utilisé dans la lampe et de sa pression. À basse pression, il présente une série de raies caractéristiques du gaz utilisé. Ces raies s'élargissent et deviennent des bandes au fur et à mesure que la pression augmente. Le spectre devient continu à des pressions très élevées. On exploite les caractéristiques de

transmission de l'enveloppe de la lampe afin de modifier au besoin la composition spectrale du rayonnement [56]. Les radiations UV sont divisées en trois catégories par les physiciens, selon leur longueur d'onde [57]:

- Proches (300-400 nm), ces radiations sont moins absorbées par les cellules. Leur action biologique s'en trouve largement ralentie ;

- Lointaines (200-300 nm), ces radiations sont absorbées sélectivement par les tissus biologiques et produisent les effets les mieux connus des radiations UV sur l'organisme. L'ozone situé entre 30 et 50 km d'altitude absorbe les UV de longueurs d'onde inférieures à 290 nm. Une petite quantité de radiation solaire entre 290 et 320 nm (UVB) atteint la surface de la terre durant une journée sans nuage, quand le soleil est loin au-dessus de l'horizon. Ces radiations augmentent avec l'altitude (1 % par 1 000 mètres) et atteignent de fortes intensités en montagne.

- Extrêmement loin (4 nm-200 nm), les longueurs d'ondes plus petites que 180 nm sont aussi appelées UV vacuum car elles ne peuvent se propager que dans le vide. Ces rayons sont absorbés par la plupart des substances et par l'air.

**Les UV sont divisés en quatre catégories par les chimistes et biologistes :**

- **Lumière noire (UVA, 315 nm-400 nm)**, ces radiations sont utilisées pour la fluorescence de produits chimiques ;

- **Érythème (UVB, 280 nm à 315 nm)**, ces radiations causent un rougissement et un bronzage de la peau, la longueur d'onde 296,7 nm étant la plus efficace pour causer un érythème ;

- **Germicide (une partie des UVC, 220 nm à 280 nm)**, ces radiations tuent les bactéries, microorganismes et champignons, la longueur d'onde 253,7 nm étant la plus efficace ;

- **Ozone (une partie des UVC, 180 nm à 220 nm)**, ces radiations transforment l'oxygène en ozone dans l'air. Officiellement, les UV sont divisés par la Commission d'Éclairage Internationale (CEI) en trois groupes :

- UVA : de 315 nm à 380-400 nm ;
- UVB : de 280 nm à 315 nm ;
- UVC: de 100nmà280nm.

### III.2.6. Cinétiques de dégradation photocatalytique

La cinétique de dégradation photocatalytique a été modélisée par l'équation de Langmuir-Hinshelwood qui reste, parmi d'autres modèles d'adsorption, le plus utilisée pour décrire l'oxydation photocatalytique du polluant sur le semi-conducteur [58]. Les hypothèses sur lesquelles est fondé ce modèle sont les suivantes :

- Le nombre de sites d'adsorption est fixe à l'équilibre ;
- une seule molécule de substrat est absorbée par site d'adsorption ;
- L'énergie d'adsorption est identique pour tous les sites d'adsorption et indépendante du taux de recouvrement de la surface ;
- La vitesse d'adsorption est supérieure aux vitesses des autres réactions secondaires du substrat en solution ;
- Les sites d'adsorption ne sont pas définitivement liés au substrat et peuvent être libérés après réaction du substrat.

Si ces hypothèses sont vérifiées, la vitesse de dégradation photocatalytique ( $r$ ) est proportionnelle à la quantité de substrat absorbé à la surface du semi-conducteur, notée ( $q_e$ ), ou au taux de recouvrement de la surface par le substrat noté ( $\theta$ ).

$$r = -\frac{dc}{dt} = k_r \theta = k_r \frac{q_e}{q_{max}} = k_{app} c \dots \dots \dots (III.14)$$

La combinaison de l'équation de Langmuir et de l'équation précédente donne l'équation suivante:

$$r = -\frac{dc}{dt} = -\frac{k_r kc}{1+kc} \dots\dots\dots (III.15)$$

Pour de faibles concentrations ( $K_{ads}C \ll 1$ ), l'intégration de l'équation (III.15) conduit à une équation cinétique de premier ordre :

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_i}\right) = -k_r k_{ads} t = -k_{app} t \dots\dots\dots (III.16)$$

La combinaison des équations III.16 et III.17 conduit à une relation linéaire:

$$\frac{1}{k_{app}} = \frac{1}{k_r k_{ads}} + \frac{c_i}{k_i} \dots\dots\dots (III.17)$$

La constante de vitesse apparente ( $k_{app}$ ) est déterminée à partir du tracé de  $\ln(C_t/C_i)$  en fonction du temps.

Le modèle de Langmuir-Hinshelwood inclut l'effet de l'adsorption dans leur modèle cinétique. L'idée principale du LHM est que tous les réactifs sont absorbés sur les sites actifs de la surface du catalyseur avant le début de la réaction [59]. L'expression de Langmuir-Hinshelwood explique la cinétique des processus catalytiques hétérogènes, donnée ci-dessous

[60]: 
$$r = -\frac{dc}{dt} = -\frac{k_r kc}{1+kc} \dots\dots\dots (III.18)$$

où C est la concentration à l'instant t, C<sub>0</sub> la concentration initiale, K est le coefficient d'adsorption, k<sub>r</sub> est la constante de vitesse de réaction, r représente la vitesse de réaction qui change avec le temps t. Le r dans l'équation (III.18) est représenté la vitesse de réaction initialer<sub>0</sub>, en fonction de la concentration initiale C<sub>0</sub>:

$$r_0 = -\frac{dc}{dt} = -\frac{k_r kc_0}{1+kc_0} \dots\dots\dots (III.19)$$



La vitesse de photodégradation des composés organiques suit la cinétique de réaction du pseudo-premier ordre. Pour la réaction de pseudo-premier ordre, KC est très inférieur à 1.

L'équation (III.19) réduite à:

$$\frac{dc}{dt} = -K_r K C_0 \dots \dots \dots \text{III.20}$$

$k_1 = k_r K$  est la constante apparente de vitesse de réaction du premier ordre

$$\frac{dc}{dt} = -K_1 C_0 \dots \dots \dots \text{III.21}$$

$$c_t = c_0 e^{-k_1 t} \dots \dots \dots \text{III.22}$$

$$\ln\left(\frac{c_t}{c_0}\right) = -k_1 t \dots \dots \dots \text{III.23}$$

La constante de vitesse apparente ( $k_1$ ) est déterminée à partir du tracé de  $\ln(C_t/C_0)$  en fonction du temps.

### III.3. Conclusion

Le charbon actif est un matériau constitué essentiellement de matière carbone à structure poreuse, ayant subi une préparation particulière, généralement obtenue après une étape de carbonisation à haute température. La propriété de fixer et de retenir certaines molécules amenées à son contact.

## Références Bibliographiques

- [1] Z. Heidarinejad, M.H. Dehghani, M. Heidari, G. Javedan, I. Ali, M. Sillanpää, Methods for preparation and activation of activated carbon: a review, *Environmental Chemistry Letters*, (2020) 1-23.
- [2] A. Gherbia, A. Chergui, A. Yeddou, S. Selatnia Ammar, N. Boubekeur, Removal of methylene blue using activated carbon prepared from date stones activated with NaOH, *Global NEST Journal*, 21 (2019) 374-380.
- [3] S.F. Lütke, A.V. Igansi, L. Pegoraro, G.L. Dotto, L.A. Pinto, T.R. Cadaval Jr, Preparation of activated carbon from black wattle bark waste and its application for phenol adsorption, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 103396.
- [4] O. Olafadehan, K. Abhulimen, A. Adeleke, C. Njoku, K. Amoo, Production and characterization of derived composite biosorbents from animal bone, *African Journal of Pure and Applied Chemistry*, 13 (2019) 12-26.
- [5] A.A. Tunde, Adsorption of ciprofloxacin HCl from aqueous solution using activated kaolin, *World Scientific News*, 145 (2020) 62-73.
- [6] L.A. Amola, T. Kamgaing, D.R.T. Tchuifon, C.D. Atemkeng, S.G. Anagho, Activated Carbons Based on Shea Nut Shells (*Vitellaria paradoxa*): Optimization of Preparation by Chemical Means Using Response Surface Methodology and Physicochemical Characterization, *Journal of Materials Science and Chemical Engineering*, 8 (2020) 53-72.
- [7] A. Valério Filho, R. Xavaré Kulman, L. Vaz Tholozan, A.R. Felkl de Almeida, G. Silveira da Rosa, Preparation and Characterization of Activated Carbon Obtained from Water Treatment Plant Sludge for Removal of Cationic Dye from Wastewater, *Processes*, 8 (2020) 1549.
- [8] J.A. Menéndez-Díaz, I. Martín-Gullón, *Interface Science and Technology*, vol. 7, Activated Carbon Surfaces in Environmental Remediation Edited by Teresa J. Bandoz The City College of New York, USA, 2006, p. 572.
- [9] P. González-García, Activated carbon from lignocellulosics precursors: A review of the synthesis methods, characterization techniques and applications, *Renewable and sustainable energy reviews*, 82 (2018) 1393-1414.
- [10] M.A. Yahya, Z. Al-Qodah, C.Z. Ngah, Agricultural bio-waste materials as potential sustainable precursors used for activated carbon production: A review, *Renewable and sustainable energy reviews*, 46 (2015) 218-235.
- [11] A.H. Jawad, N.N. Mohd Firdaus Hum, A.S. Abdulhameed, M.A. Mohd Ishak, Mesoporous activated carbon from grass waste via H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-activation for methylene blue dye removal: modelling, optimisation, and mechanism study, *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, (2020) 1-17.

- [12] A. Ounas, N. Bergach, K. Ennaciri, A. Yaacoubi, A. Bacaoui, Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole, Agriculture durable en région méditerranéenne, Rabat, (2009) 393-397.
- [13] A. Ahmadpour, D. Do, The preparation of active carbons from coal by chemical and physical activation, Carbon, 34 (1996) 471-479.
- [14] J.M. Dias, M.C. Alvim-Ferraz, M.F. Almeida, J. Rivera-Utrilla, M. Sánchez-Polo, Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment: a review, Journal of environmental management, 85 (2007) 833-846.
- [15] O. Ioannidou, A. Zabaniotou, Agricultural residues as precursors for activated carbon production—a review, Renewable and sustainable energy reviews, 11 (2007) 1966-2005.
- [16] C.Y. Yin, M.K. Aroua, W.M.A.W. Daud, Review of modifications of activated carbon for enhancing contaminant uptakes from aqueous solutions, Separation and Purification Technology, 52 (2007) 403-415.
- [17] Y. Chen, Y. Zhu, Z. Wang, Y. Li, L. Wang, L. Ding, X. Gao, Y. Ma, Y. Guo, Application studies of activated carbon derived from rice husks produced by chemical-thermal process—A review, Advances in colloid and interface science, 163 (2011) 39-52.
- [18] F. Bonvin, L. Jost, L. Randin, E. Bonvin, T. Kohn, Super-fine powdered activated carbon (SPAC) for efficient removal of micropollutants from wastewater treatment plant effluent, Water research, 90 (2016) 90-99.
- [19] M. Balathanigaimani, W.G. Shim, C. Kim, J.W. Lee, H. Moon, Surface structural characterization of highly porous activated carbon prepared from corn grain, Surface and Interface Analysis: An International Journal devoted to the development and application of techniques for the analysis of surfaces, interfaces and thin films, 41 (2009) 484-488.
- [20] P. Loll, P. Delhaes, A. Pacault, A. Pierre, Diagramme d'existence et propriétés de composites carbone-carbone, Carbon, 15 (1977) 383-390.
- [21] P.J. Harris, Z. Liu, K. Suenaga, Imaging the structure of activated carbon using aberration corrected TEM, in: Journal of Physics: Conference Series, IOP Publishing, 2010, pp. 012050.
- [22] D. Everett, IUPAC-Division of Physical Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units-Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, Pure and Applied Chemistry, 31 (1992) 577-638.
- [23] J. Donnet, P. Couderc, L. Kobel, E. Papirer, Etude de la texture poreuse des charbons et charbons actifs minéraux, Carbon, 8 (1970) 63-75.
- [24] H. Boehm, Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons, Carbon, 32 (1994) 759-769.

- [25] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [26] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environmental Chemistry Letters*, 7 (2009) 79-84.
- [27] A. International, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon. ASTM D4607-14, in, ASTM International West Conshohocken, PA, 2014.
- [28] I. Tchakala, L.M. Bawa, G. Djaneye-Boundjou, K. Doni, P. Nambo, Optimisation du procédé de préparation des Charbons Actifs par voie chimique (H 3 PO 4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton, *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, 6 (2012) 461-478.
- [29] W. Degrémont, Treatment Handbook/Mémento Techniques de l'eau, in, Lavoisier SAS, Paris, 2005.
- [30] Z. Lüxi, W. Yan, C. Yali, C. Chun, W. Weijun, Y. Caoling, Z. Kaikai, L. Ji, Regeneration of different adsorption saturated-activated carbon with superheated steam, *Chinese Journal of Environmental Engineering*, 14 (2020) 2668-2676.
- [31] M.Z. Mohd Nasir, G. Indiran, M.A. Ahmad Zaini, Assessment of thermal regeneration of spent commercial activated carbon for methylene blue dye removal, *Particulate Science and Technology*, (2020) 1-7.
- [32] A. Larasati, G.D. Fowler, N.J. Graham, Chemical regeneration of granular activated carbon: preliminary evaluation of alternative regenerant solutions, *Environmental Science: Water Research & Technology*, 6 (2020) 2043-2056.
- [33] Y. Chen, X. Zhang, L. Wang, X. Cheng, Q. Shang, Rapid removal of phenol/antibiotics in water by Fe-(8-hydroxyquinoline-7-carboxylic)/TiO<sub>2</sub> flower composite: Adsorption combined with photocatalysis, *Chemical Engineering Journal*, 402 (2020) 126260.
- [34] Y. Ammari, K. El Atmani, L. Bay, I. Bakas, S. Qourzal, I.A. Ichou, Elimination of a mixture of two dyes by photocatalytic degradation based on TiO<sub>2</sub> P-25 Degussa, *Materials Today: Proceedings*, 22 (2020) 126-129.
- [35] J. Cassidy, Optimization of Biological Sulphate Reduction to Treat Inorganic Wastewaters: Process Control and Potential Use of Methane as Electron Donor, CRC Press, 2020.
- [36] D. Camacho-Muñoz, L. Lawton, C. Edwards, Degradation of okadaic acid in seawater by UV/TiO<sub>2</sub> photocatalysis—Proof of concept, *Science of the Total Environment*, (2020) 139346.
- [37] R. Cai, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, Increment of photocatalytic killing of cancer cells using TiO<sub>2</sub> with the aid of superoxide dismutase, *Chemistry Letters*, 21 (1992) 427-430.

- [38] M. Kitano, M. Hara, Heterogeneous photocatalytic cleavage of water, *Journal of Materials Chemistry*, 20 (2010) 627-641.
- [39] D.-A. Cazor, Traitement d'eaux huileuses par photocatalyse hétérogène: application à la dépollution des eaux de cales, in, Université Claude Bernard-Lyon I, 2011.
- [40] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.
- [41] B. Kraeutler, A.J. Bard, Heterogeneous photocatalytic decomposition of saturated carboxylic acids on titanium dioxide powder. Decarboxylative route to alkanes, *Journal of the American Chemical society*, 100 (1978) 5985-5992.
- [42] M. Xiao, Z. Wang, M. Lyu, B. Luo, S. Wang, G. Liu, H.M. Cheng, L. Wang, Hollow nanostructures for photocatalysis: advantages and challenges, *Advanced Materials*, 31 (2019) 1801369.
- [43] Meagher, G.A. Lager, Polyhedral thermal expansion in the TiO<sub>2</sub> polymorphs; refinement of the crystal structures of rutile and brookite at high temperature, *The Canadian Mineralogist*, 17 (1979) 77-85.
- [44] S. Lacombe, T. Tran-Thi, C. Guillard, J. Herrmann, V. Keller-Spitzer, N. Keller, M. Maurette, P. Pichat, T. Pigot, C. Pulgarin, La photocatalyse pour l'élimination des polluants, *Actualité chimique*, 308 (2007) 79.
- [45] A. Beltran, L. Gracia, J. Andres, Density functional theory study of the brookite surfaces and phase transitions between natural titania polymorphs, *The Journal of Physical Chemistry B*, 110 (2006) 23417-23423.
- [46] K.M. Schindler, M. Kunst, Charge-carrier dynamics in titania powders, *Journal of Physical Chemistry*, 94 (1990) 8222-8226.
- [47] M. Maeda, T. Watanabe, Effects of crystallinity and grain size on photocatalytic activity of titania films, *Surface and Coatings Technology*, 201 (2007) 9309-9312.
- [48] C.B. Almquist, P. Biswas, Role of synthesis method and particle size of nanostructured TiO<sub>2</sub> on its photoactivity, *Journal of Catalysis*, 212 (2002) 145-156.
- [49] W. Choi, A. Termin, M.R. Hoffmann, The role of metal ion dopants in quantum-sized TiO<sub>2</sub>: correlation between photoreactivity and charge carrier recombination dynamics, *The Journal of Physical Chemistry*, 98 (2002) 13669-13679.
- [50] D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Recombination pathways in the Degussa P25 formulation of TiO<sub>2</sub>: surface versus lattice mechanisms, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 977-980.
- [51] N. Kopidakis, E.A. Schiff, N.-G. Park, J. Van de Lagemaat, A. Frank, Ambipolar diffusion of photocarriers in electrolyte-filled, nanoporous TiO<sub>2</sub>, *The Journal of Physical Chemistry B*, 104 (2000) 3930-3936.

- [52] T. Berger, M. Sterrer, O. Diwald, E. Knözinger, D. Panayotov, T.L. Thompson, J.T. Yates, Light-induced charge separation in anatase TiO<sub>2</sub> particles, *The Journal of Physical Chemistry B*, 109 (2005) 6061-6068.
- [53] D.C. Hurum, K.A. Gray, T. Rajh, M.C. Thurnauer, Photoinitiated reactions of 2, 4, 6 TCP on Degussa P25 formulation TiO<sub>2</sub>: Wavelength-sensitive decomposition, *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 (2004) 16483-16487.
- [54] D. Yang, H. Liu, Z. Zheng, Y. Yuan, J.-C. Zhao, E.R. Waclawik, X. Ke, H. Zhu, An efficient photocatalyst structure: TiO<sub>2</sub> (B) nanofibers with a shell of anatase nanocrystals, *Journal of the American Chemical society*, 131 (2009) 17885-17893.
- [55] I.N. Martyanov, K.J. Klabunde, Comparative study of TiO<sub>2</sub> particles in powder form and as a thin nanostructured film on quartz, *Journal of Catalysis*, 225 (2004) 408-416.
- [56] Y. Matsumura, H.N. Ananthaswamy, Toxic effects of ultraviolet radiation on the skin, *Toxicology and applied pharmacology*, 195 (2004) 298-308.
- [57] U. Kogelschatz, Silent-discharge driven excimer UV sources and their applications, *Applied Surface Science*, 54 (1992) 410-423.
- [58] J.-M. Herrmann, Heterogeneous photocatalysis: fundamentals and applications to the removal of various types of aqueous pollutants, *Catalysis today*, 53 (1999) 115-129.
- [59] P. Delgado, M.T. Sanz, S. Beltrán, Kinetic study for esterification of lactic acid with ethanol and hydrolysis of ethyl lactate using an ion-exchange resin catalyst, *Chemical Engineering Journal*, 126 (2007) 111-118.
- [60] A. Maleki, S. Nasser, M. Hadi, M. Solaimany Aminabad, Discoloration of Aqueous Direct Blue 71 Solutions using UV/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/Nano-SiO<sub>2</sub> Process, *International Journal of Environmental Research*, 9 (2015).

# **Partie expérimentale**

**CHAPITRE IV**

**Préparation et caractérisation**

**des charbons actifs**



## Introduction

Ce chapitre aborde la préparation et la caractérisation d'un charbon actif (CA), à partir de noyaux de dattes, par voie chimique suivie par une Carbonisation physique. L'objectif de cette étude est d'élucider de l'acide phosphorique sur le taux l'imprégnation et l'effet des températures sur la carbonisation.

En faisant varier les températures (500 °C,600 °C,700°C) et les pourcentages d'acide phosphorique (25%,55%,85%), on obtient neuf charbons actifs. Les produits finaux sont caractérisés par différents techniques d'analyses physico-chimiques : MEB, EDS, ATR, analyse thermique, etc. Et, par l'adsorption de l'acide gallique, pour choisir le meilleur charbon qui va être utilisé dans le reste du travail. On utilise le plan d'expérience, et à l'aide du logiciel JMP, nous évaluons la signification des effets étudiés

### IV.1. Noyaux de dattes

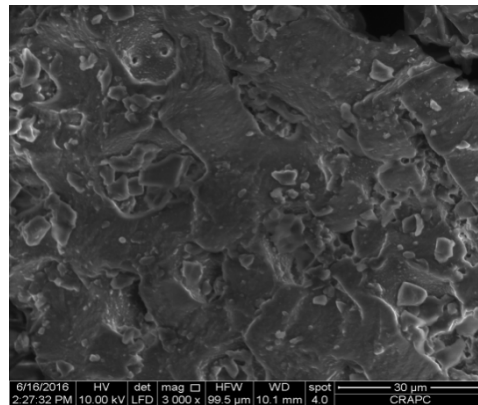
Les noyaux de dattes utilisés dans cette étude, proviennent de la variété Degla Bida [1], de la région de Biskra, récolté au cours de l'année 2016. Après la séparation des noyaux de dattes de la pulpe, ils sont lavés avec de l'eau distillée, étuvé à  $105\pm 1^{\circ}\text{C}$  pendant 24 heures puis broyés et tamisés pour réduire la taille des particules inférieures de 1mm et conservés dans un dessiccateur.

#### IV.1.1. Caractérisation des noyaux de dattes broyés

De nombreuses techniques de caractérisation, permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides absorbants, ont été utilisées. Pour caractériser cette matière, nous avons eu recours à un certain nombre de techniques physico-chimiques d'analyses, telles que : l'analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif (MEB), couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS), spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la diffraction des rayons X (DRX) et ATD ATG.

### IV.1.1.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de la matière première broyée.

Cette caractérisation concerne la matière première (Noyaux de dattes broyés), l'analyse par la MEB permet une caractérisation microscopique de la surface du charbon actif, au moyen d'un appareil "MEB Quanta 250" à filament de tungstène de la compagnie "FEI",



*Figure IV.1. Cliché MEB de la structure de noyaux de dattes broyés.*

Les images de MEB (Figure IV.1) montrent la morphologie de la matière première, une très faible porosité observée sur la surface des grains du noyau de dattes broyés mais il ya des fissures sur la surface externe qui permettent d'augmenter la porosité, par l'activation chimique ou physique des noyaux de dattes broyés pour obtenir un charbon actif.

### IV.1.1.2. Analyse dispersive en énergie (EDS)

Les résultats obtenus par EDS (Figure IV.2) montrent que notre matière première, noyaux de dattes broyés, contient deux éléments majeurs à savoir : le carbone 56,88% et l'oxygène 42,61%. Cependant, les autres éléments (Silicium, Potassium et Phosphore) sont à l'état de traces.

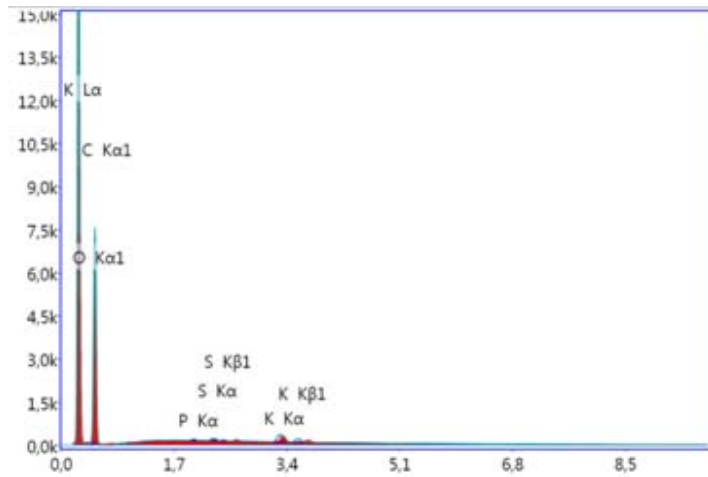


Figure IV.2. Spectre EDS noyaux de dattes broyés.

#### IV.1.1.3. Analyse par spectroscopie infrarouge ATR

L'analyse par spectroscopie infrarouge est une technique de caractérisation très utilisée pour l'étude des structures. Elle permet d'identifier les groupements fonctionnels présents dans ces composés: anions, groupements moléculaires et molécules d'eau. Les spectres d'adsorption infrarouge, étant dans la gamme  $4000-400\text{cm}^{-1}$ .

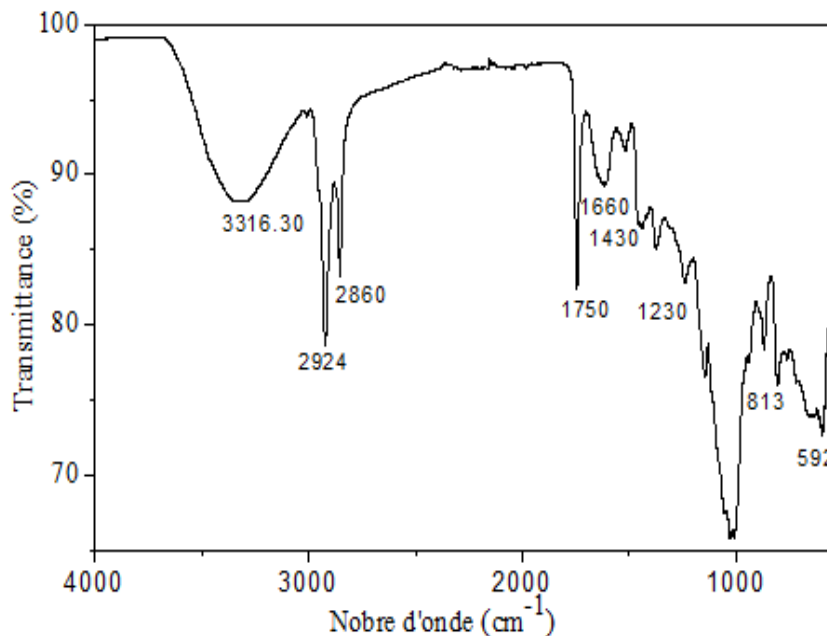


Figure IV.3. Spectre ATR de noyaux de dattes broyés.

La figure IV.3. représente le spectre infra rouge de noyaux de dattes broyés, ce spectre présente un fort pic à  $3\,316,30\text{ cm}^{-1}$ , cette bande est caractéristique de la vibration d'étirement d'hydrogène, lié au groupe hydroxyle (alcool de phénol ou de carboxyle) et d'eau absorbée par la poudre des noyaux de dattes broyés [2] ou de l'adsorption de certaines eaux atmosphériques lors des mesures [3].

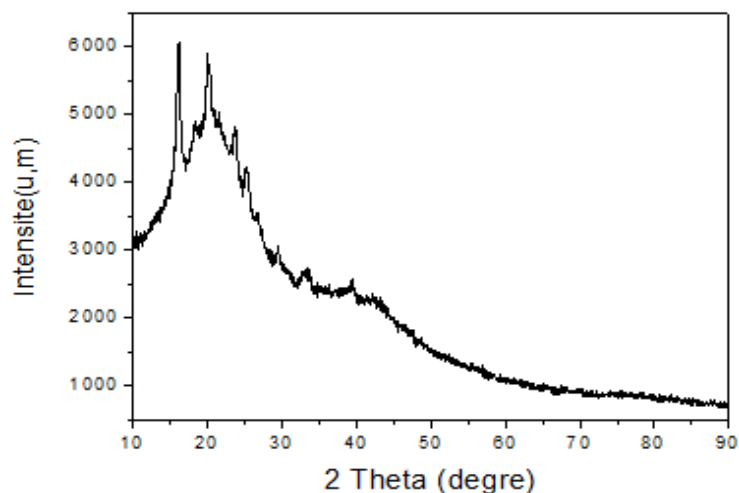
Les bandes d'adsorption, à forte intensité, situées aux environs de  $2930$  et  $2864\text{ cm}^{-1}$  sont assignées respectivement aux vibrations symétriques et asymétriques de la liaison C-H, présentes des groupes fonctionnels alkyles [4].

Les bandes FTIR, dans la région entre  $1\,430$  et  $1\,660\text{ cm}^{-1}$ , sont généralement attribuées aux vibrations squelettiques C = C dans les cycles aromatiques [5].

Le groupe autour  $1\,230\text{ cm}^{-1}$  a été attribué à C –O– C asymétrique déformation axiale des éthers ou C – C (= O) –C axiale et déformation angulaire des cétones [6].

#### IV.1.1.4. Diffraction des rayons X (DRX)

Ci-après le diagramme de diffraction des rayons X de la poudre de noyaux de dattes broyés (Figure IV.4), principalement amorphe avec un petit domaine cristallin. Les pics  $18^\circ$  et  $23^\circ$  représentent la présence de carbone et de graphites [7,8].



*Figure IV.4. Diagramme de diffraction des rayons X des noyaux de dattes broyés.*

### IV.1.1.5. Analyse thermogravimétrique (ATG)

L'analyse thermogravimétrie (ATG) est une technique d'analyse thermique qui consiste en la mesure de la variation de la masse d'un échantillon, en fonction du temps, pour une température ou un profil de température [9].

Notre échantillon est analysé par un appareil de type SDT Q600 TA la vitesse de chauffe de 10°C/min et un cycle thermique de 50°C à 1200°C, le creuset utilisé est en alumine avec le débit de gaz azote N<sub>2</sub> est fixé à 100ml/min.

La figure IV.5 montre pertes de masse associées à la déshydratation, l'oxydation et la carbonisation de la fraction biochimique des noyaux de dattes. Les deux premières pertes correspondant à l'oxydation des noyaux de dattes [10-12].

- La 1<sup>ère</sup> perte, d'environ 32,77% entre 258,15°C et 289,45°C, correspond à l'oxydation des lipides et glucides  $\Delta H = 15,44$  (j/g).

- La 2<sup>ème</sup> perte, d'environ 34,12% entre 327,03°C et 387,46°C, correspond à l'oxydation des protides et de la cellulose  $\Delta H = 205,5$  (j/g).

- La 3<sup>ème</sup> perte correspond à la carbonisation des noyaux de dattes, d'environ 20%, au-delà de 600°C avec une variation de masse lente.

#### Analyse calorimétrique différentielle à balayage (DSC) [13] :

Le thermogramme de DSC montre 2 pics exothermiques correspondant à l'oxydation et à la carbonisation.

**Tableau IV.1.** Les paramètres calorimétriques sont illustrés dans le tableau suivant :

	Température initiale (°C)	Température critique (°C)	Température finale (°C)	$\Delta H$ (j/g)
1 <sup>er</sup> pic	282	300,22	320,38	15,44
2 <sup>ème</sup> pic	885,56	963,34	1027,08	205,5

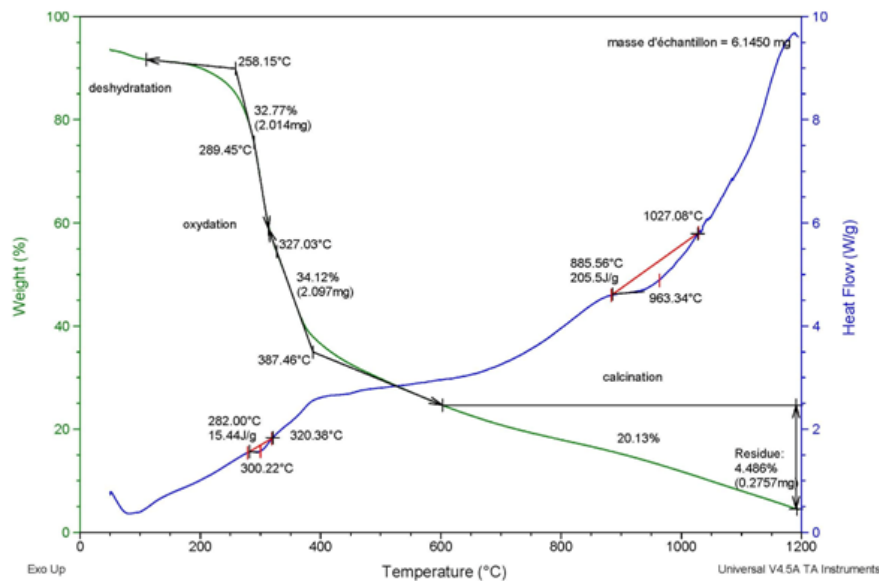


Figure IV.5. Calorimétrie différentielle à balayage (DSC) des noyaux de dattes broyés

## IV.2. Préparation des charbons actifs

### IV.2.1. Mode opératoire

Les charbons actifs sont préparés par voie chimique suivie par une carbonisation physique. Les particules retenues sont imprégnées dans une solution d'acide phosphorique de différentes concentrations (25%, 55% et 85%), à un rapport volumique égal (1 volume d'acide par 1 volume de noyaux de dattes). Le mélange ayant été porté à ébullition à 140 °C dans un montage de chauffage à reflux avec réfrigérant à air durant 2 heures. Après l'imprégnation le mélange séché dans l'étuve à 105°C pendant 14 heures. En suite, la carbonisation est réalisée dans un four à moufle, à différentes température (500°C, 600°C et 700°C), pendant 1 heures avec une montée en température de 10°C /min. Les charbons obtenus sont refroidis à température ambiante dans un dessiccateur afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, les charbons actifs sont, ensuite, lavés dans des solutions d'acide chlorhydrique 0,1 M puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH entre 6 et 7.

La combinaison de variation de la concentration de l'acide phosphorique et de la température de carbonisation nous permet de préparer 9 charbons actifs (Tableau IV.2).

**Tableau IV.2.** Le nombre de charbons actifs à préparer.

% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub>			
Température °C	25 %	55 %	85 %
500	CA A (25% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 500°C)	CA B(55% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 500°C)	CA C(85% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 500°C)
600	CA D(25% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 600°C)	CA E(55% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 600°C)	CA F(85% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 600°C)
700	CA G(25% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 700°C)	CA H(55% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 700°C)	CA I(85% H <sub>3</sub> OP <sub>4</sub> , 700°C)

## IV.2.2. Caractérisation des charbons actifs

De nombreuses techniques de caractérisation, permettant la connaissance de la morphologie, des propriétés de surface et du cœur des solides absorbants, utilisées. Pour notre travail, nous avons eu recours à un certains nombre de techniques physico-chimiques d'analyses, telles que : Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif (MEB) couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS), la spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF), la mesure de la surface spécifique des absorbants par la méthode BET et la diffraction des rayons X (DRX) .

### IV.2.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage de la surface du charbon actif (MEB)

La caractérisation des charbons actifs préparés par le MEB permet une caractérisation microscopique de la surface des charbons actifs (MEB Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI), sur des particules inférieures à 0.2 mm de dimension.

Les images MEB, des charbons actifs, obtenues sont présentées dans la figure IV.6. Chaque charbon présente une morphologie de surface spécifique mais tous présentent une porosité très développée par rapport à la matière première.

On peut remarquer, l'aspect tourmenté de surface, l'existence de macrofractures et la présence d'une multitude de fines particules fixées sur le charbon actif. Ces particules sont visibles sur tous les carbones et augmentent avec l'augmentation de la pureté de l'acide phosphorique, elles peuvent être attribuées à des impuretés acquises au moment de la préparation [14].



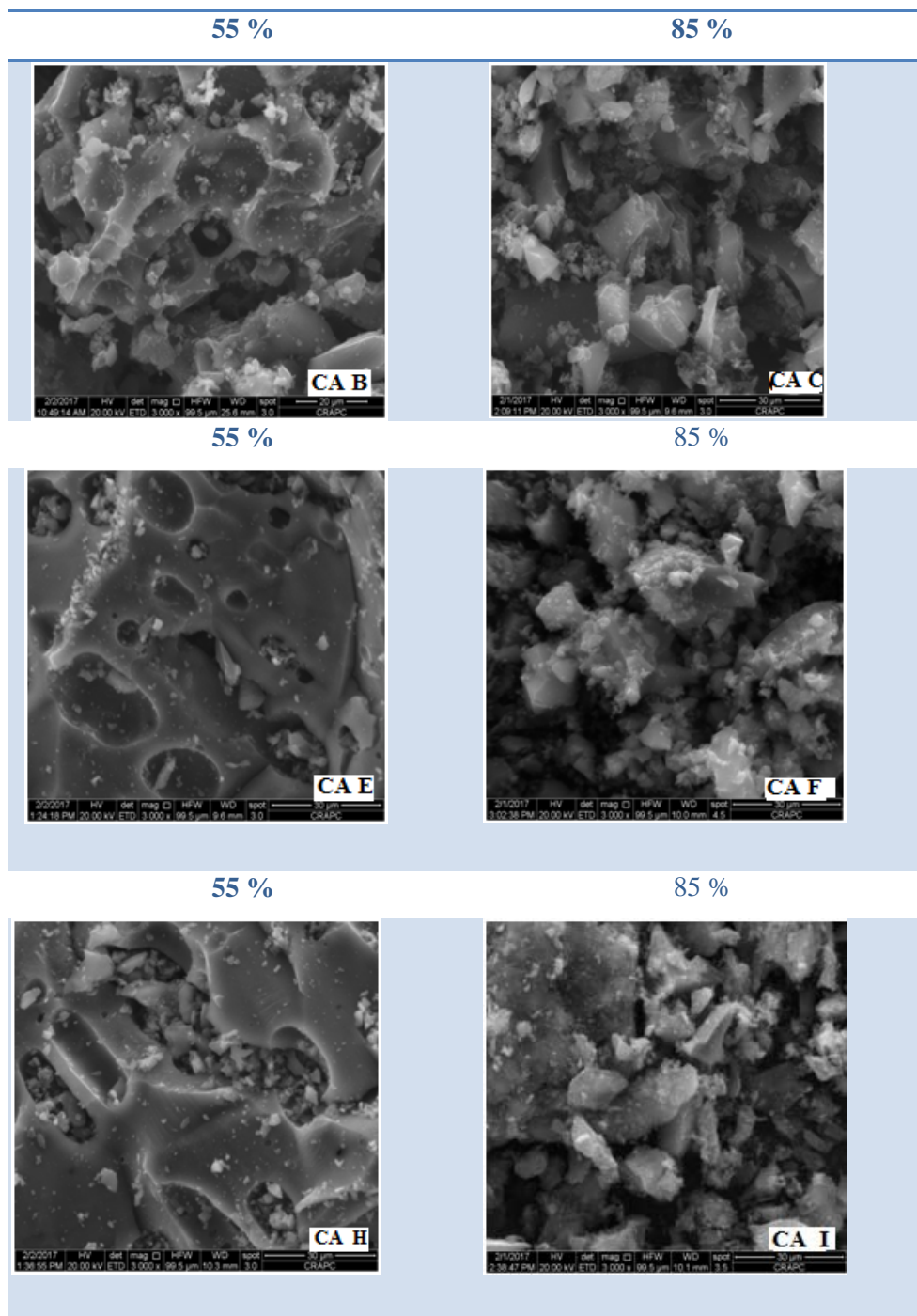


Figure IV.6. Cliché MEB de la structure des charbons actifs préparés.

**IV.2.2.2. Analyse dispersive en énergie (EDS)**

Les spectres EDS des charbons actifs sont donnés dans la figure IV.7. La composition élémentaire se présente comme suit : Le carbone, l'oxygène, l'azote et le phosphore. Dans cette composition, le carbone est un élément majoritaire suivi par l'oxygène. L'azote et le phosphore se trouvent sous forme des traces.

Les spectres EDS présentent des pics à 2,00 keV, attribué au phosphore. Ce phosphore résiduel provient uniquement de l'agent d'imprégnation ( $H_3PO_4$ ) utilisé. La composition du charbon actif se trouve dans le même ordre que celles rapportées dans la littérature et avec un pourcentage en carbone nettement plus élevé, dans la plupart des cas [15,16].

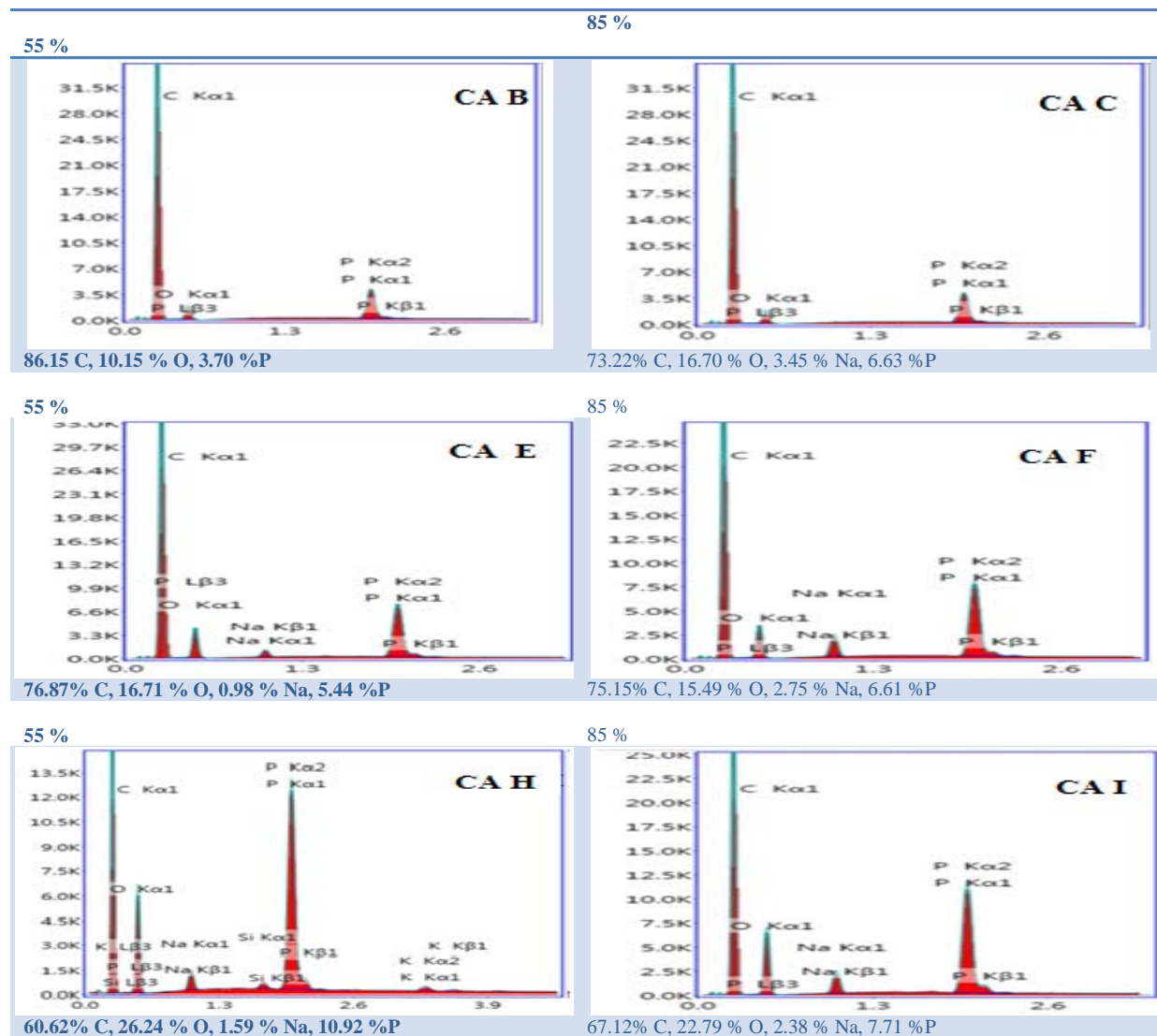


Figure IV.7. Spectre EDS des charbons actifs préparés.

### IV.2.2.3. Analyse par spectroscopie infrarouge

Les spectres ATR des charbons actifs préparés sont représentés sur la figure IV.8. Ces spectres sont assez identiques à ceux d'autres charbons actifs cités par la plupart des littératures [17-18], ce qui indique la présence des mêmes groupements fonctionnels tels que les groupes hydroxyle, le groupe carbonyle, les éthers et les composés aromatiques.

Les pics typiques, des groupes hydroxyle à ( $3304,79$  à  $3180,64$   $\text{cm}^{-1}$ ), confirment la présence des groupes hydroxyle libres d'acides carboxyliques, d'alcools et de phénols, sur la surface de l'absorbant. Cette bande correspond également aux vibrations d'étirement O-H [9].

Les bandes centrées à ( $2022,34$  à  $2318,92$   $\text{cm}^{-1}$ ) sont attribuées aux vibrations d'allongement symétriques et asymétriques C H des molécules aliphatiques et les bandes situées à ( $1977$  à  $1734,42$   $\text{cm}^{-1}$ ) correspondent aux vibrations d'étirement du fragment carbonyle non ionique CO des acides carboxyliques (COOH) et des esters (COOCH<sub>3</sub>), les pics à ( $1600$ – $1637$ ,  $1450$   $\text{cm}^{-1}$ ) sont dus à des vibrations d'étirement asymétriques et symétriques de CO dans les groupes carboxyliques ioniques [19].

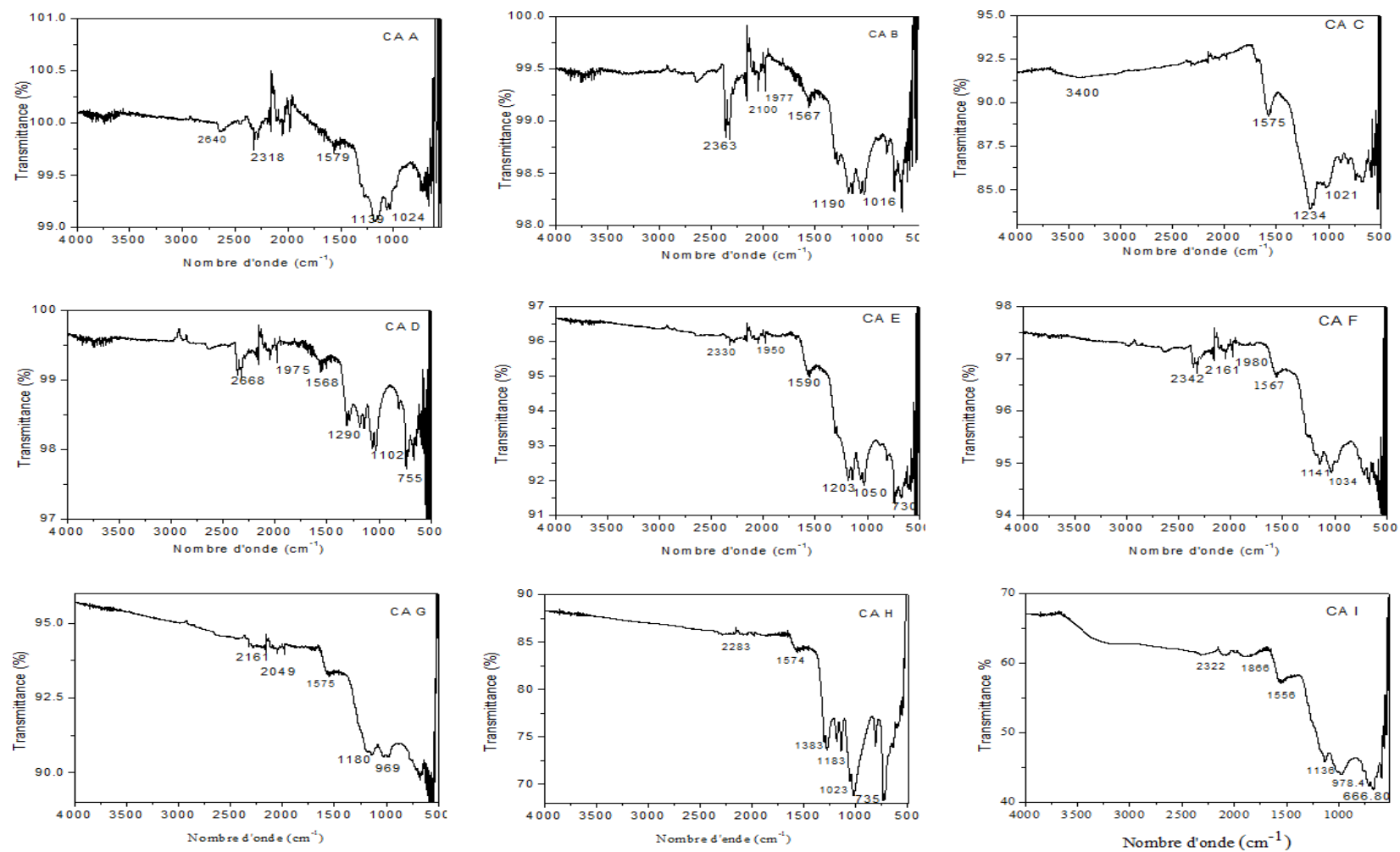


Figure IV.8. Spectre infrarouge ATR des charbons actifs préparés

### IV.2.2.3. Diagramme de diffraction des rayons X (DRX) des charbons actifs préparés

Les résultats de la diffraction des rayons X obtenus pour la matière première et les charbons actifs correspondants sont présentés dans la figure IV.9. Tous les matériaux sont principalement amorphes avec de petits domaines cristallins. Le processus d'activation n'a pas changé les principales caractéristiques des spectres de rayons X. Les pics à 24° et 25° ont été attribués à la présence de carbone et de graphite, les ondes de bruit, correspondant à la poudre du charbon actif, révélant une structure essentiellement amorphe des charbons actifs [12,8].

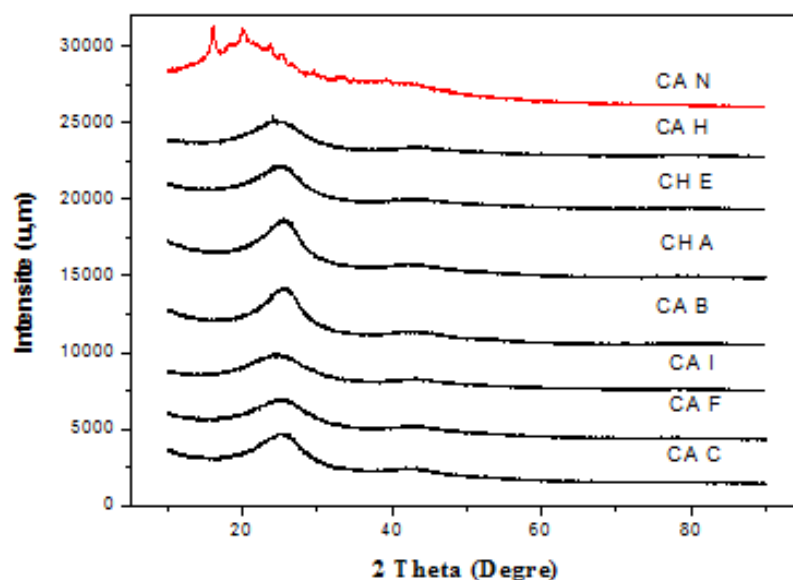


Figure IV.9. Diagramme de diffraction des rayons x des charbons actifs préparés.

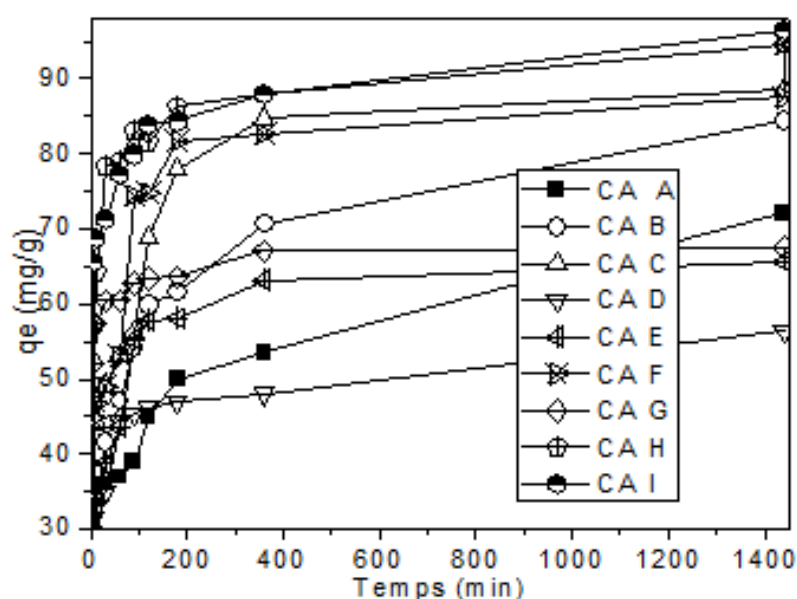
## IV.3. Étude de l'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs préparés

### IV.3.1. Cinétique d'adsorption

Les essais de la cinétique d'adsorption ont été réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de solution d'acide gallique à des concentrations de 120 mg/L, avec des masses de 100 mg de charbon actif dans des flacons en verre ambré de 250 mL à 25 °C au pH de 4,6. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 180 tr/min. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et après séparation absorbant absorbât par centrifugation à 2700 tr.min<sup>-1</sup> pendant 15

min. La concentration d'acide gallique a été déterminée après le dosage, par le réactif de Folin-Ciocalteu, à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\max} = 760$  nm). La figure IV.10 représente la cinétique d'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs préparés.

A partir de l'étude de la cinétique des charbons actifs préparés, la quantité absorbée aux temps donnés, nous permet d'évaluer l'influence des paramètres de préparations sur la qualité des charbons actifs préparés. Pour cela, on a utilisé le plan d'expérience factoriel complet.



**Figure IV.10.** Cinétique d'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs ( $C_{AG}=120\text{mg/l}$ ,  $V=100\text{ml}$ ,  $m_{CA}=100\text{mg}$ ,  $\text{pH}=4.6$ ,  $\text{temps}=360\text{min}$ ,  $T=298\text{K}$ )

#### IV.4. Mise en place de modèles de processus et analyse statistique

Les essais classiques ne permettent pas toujours d'optimiser le produit ou le processus, car les essais sont effectués de manière séquentielle, en faisant varier les facteurs d'entrée du système étudié, l'un après l'autre, sans planification. L'analyse statistique par l'application des plans d'expériences et de logiciel statistique nous permet d'obtenir des conclusions consistantes et adéquates de manière à réduire le nombre d'essais, ce qui peut faire gagner du temps et de l'argent. La méthodologie des plans d'expériences se base sur le fait qu'une

expérience convenablement organisée conduira à une analyse et à une interprétation statistique relativement simple des résultats [20].

Dans ce travail, on applique le plan d'expériences pour analyser comparativement les résultats des expériences afin de conclure sur la validité des hypothèses.

#### IV.4.1. Paramètres d'études

Les facteurs d'entrées sont les paramètres répertoriés qui influent sur la qualité du charbon actif lors de sa préparation, à savoir : la température de carbonisation et la concentration de l'acide lors de la phase d'activation (Tableau IV.3.).

Les réponses sont les quantités absorbées par chaque charbon actif préparé à un temps donné (10, 180,360 min). Ces valeurs sont prélevées pendant l'étude de la cinétique.

**Tableau. IV.3.** Domaines expérimentaux des facteurs intervenant dans l'élaboration des charbons actifs préparés

Facteurs	Niveaux d'études		
	-1	0	+1
Températures °C	500°C	600°C	700°C
H3PO4 %	25%	55%	85%

#### IV.4.2. Construction de la matrice d'expériences

Le plan d'expériences utilisé dans cette étude est le plan factoriel complet à trois niveaux où toutes les combinaisons de niveaux sont effectuées au cours de l'expérimentation. La formule générale du nombre (N) d'expériences, pour ce modèle, est  $N = 3^n$  [21].

Avec: N: nombres d'expériences;

n : nombre de facteurs.

Ce modèle nécessite, donc, 9 expériences.

L'expérimentation consistera à mettre en évidence les effets de certains facteurs sur la réponse. En fin de compte, on doit répondre à la double interrogation suivante: un facteur a-t-il un effet spécifique donné sur la réponse et quelle relation existe-t-il entre ce facteur et la réponse ?



Les réponses sont les quantité adsorbées à 10, 180 et 360 minutes.

Pour construire la matrice d'expériences, nous avons utilisé le logiciel JMP Pro 13 et élaboré un modèle mathématique pour la réponse, en fonction des résultats obtenus dans le tableau IV.4.

**Tableau IV.4.** La matrice expérimentale de plan factoriel complet, caractérisé par deux réponses pour chaque essai.

niveaux	Facteurs		Valeurs expérimentales		
	Températures	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	q <sub>e</sub> 10 min	q <sub>e</sub> 180 min	q <sub>e</sub> 360 min
11	500	25	26	44,2	50,1
12	500	55	30	61,6	64,7
13	500	85	35	70,9	75,7
21	600	25	34	50,82	53,6
22	600	55	40,8	63,3	69,2
23	600	85	45,8	73,7	79,5
31	700	25	49,3	60,6	64,9
32	700	55	58,1	73,3	80,9
33	700	85	63,7	84,3	88,9
00	600	55	38,5	60,45	70,2
00	600	55	42,6	65	69,7
00	600	55	41,9	65,8	69

#### IV.4.3. Analyse statistique des résultats

L'analyse statistique des résultats obtenus a été effectuée par le logiciel JMP 13, la signification ou non de l'effet des facteurs étudiés et leurs interactions est déduite à partir de l'analyse statistique des réponses mesurées, correspondant à l'adsorption de l'acide gallique par les charbons actifs préparés (Tableau IV.5.).

**Tableau IV.5.** Effets des facteurs contributifs et leurs interactions sur l'adsorption

	Facteurs	Coefficient d'estimation	Erreur type	<i>t-value</i>	<i>p-value</i>
q <sub>e</sub> 10min	Constante	-48,71	5,87	-8,30	0,0001
	Température °C	0,1335	0,0093	14,35	0,0001
	Acide H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	0,1955	0,031	6,31	0,0002
	Température Acide	0,00045	0,00038	1,19	0,2626
q <sub>e</sub> 180min	Constante	60,63	6,66	0,09	0,929
	Température °C	0,0691	0,010	6,56	0,002
	Acide H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	0,4071	0,0356	11,58	0,0001
	Température Acide	-0,00025	0,000431	-0,58	0,57
q <sub>e</sub> 360min	Constante	2,43	5,9220	0,41	0,69
	Température °C	0,073	0,0093	7,85	0,001
	Acide H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> %	0,419	0,0312	13,42	0,001
	Température Acide	-0,00013	0,00038	-0,35	0,736

La signification (significatif ou non-significatif) de l'effet des facteurs étudiés et leurs interactions est déduite à partir de l'analyse statistique (ANOVA) des réponses mesurées, correspondant à l'adsorption de l'acide gallique par les charbons actifs préparés pour chaque expérience (Tableau IV.4).

Les facteurs présentant des *p-values* <0,05 sont considérés comme ayant des effets significatifs sur la quantité de l'acide gallique absorbé. L'analyse des résultats du tableau IV.5 montre que les deux facteurs (température et pourcentage de l'acide d'imprégnation) sont significatifs.

Sur la réponse q<sub>e</sub>10 min, les facteurs significativement positifs (Coefficient d'estimation: 0,1335, 0,1955) sont la température et le pourcentage de l'acide d'imprégnation

avec  $p$ -values 0,0001 et 0,0002, respectivement. Le coefficient d'interaction entre les deux facteurs est non-significatif avec  $p$ -values  $> 0,05$  et coefficient d'estimation positif (0,00045).

Sur la réponse  $q_e$  180 min, les facteurs significatifs positifs (Coefficient d'estimation: 0.0691, 0.4071) sont la température et le pourcentage de l'acide d'imprégnation avec  $p$ -values 0.002 et 0.0001 respectivement pour la température et la concentration en AG. Le facteur d'interaction entre les deux facteurs est non-significatif avec  $p$ -values  $> 0,05$  et coefficient d'estimation négatif (- 0,00025).

Sur la réponse  $q_e$  360 min, les facteurs significatifs positifs (Coefficient d'estimation: 0,073, 0,419) sont la température et le pourcentage de l'acide d'imprégnation avec  $p$ -values 0,001 et 0,001 successivement. L'interaction entre les deux facteurs non-significatif avec  $p$ -values  $> 0,05$  et coefficient d'estimation négatif (0,00013).

#### IV.4.4. Analyse de la variance

Les valeurs de  $R^2$ , du model Factoriel complet de l'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs préparés, sont supérieures à 95%. Et, le  $R^2$  ajustés est proche de  $R^2$  calculé qui permet de déduire la faible différence entre les résultats expérimentaux de ceux prédits.

La figure IV.11 donne les diagrammes réponses expérimentales vs réponses prédites, pour model factoriel complet (Figure IV.11), où la droite rouge représente la ligne bissectrice et les points noirs indiquent les résultats expérimentaux.

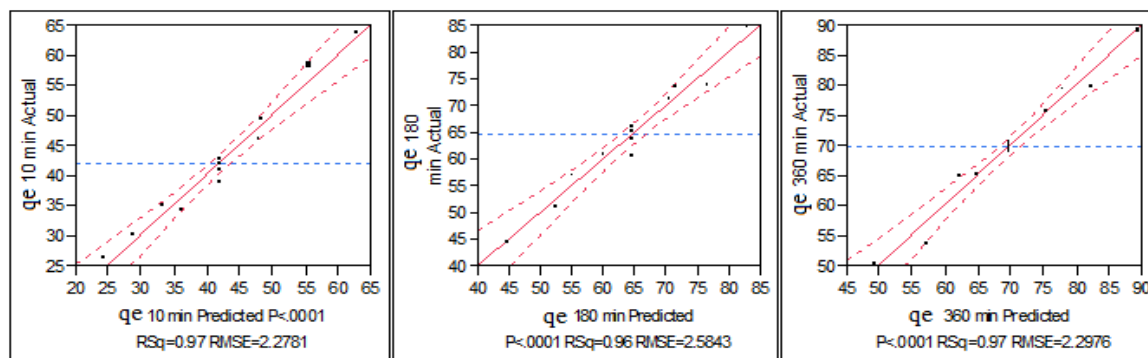


Figure IV.11. Diagramme de la variance des résultats expérimentaux.

Les résultats de l'analyse de la variance (Tableau IV.6) montrent des valeurs de p-values inférieures à 0.0001 et un rapport F très élevé, supérieur à 59. Par conséquent, la régression est hautement significative et le modèle pour chaque réponse est jugé conforme.

**Tableau IV.6.** Analyse de la variance du modèle étudié

		Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport F	P-value	
q <sub>e</sub> 10 min	Modèle	3	1283,13	427,711	82,41	<0,0001	$R^2=0,9686$
	erreur	8	41,51	5,190			Réajusté= 0,9659
	C total	11	1324,64				RMSE=2,2781
q <sub>e</sub> 180 min	Modèle	3	1184,284	394,76	59,10	<0,0001	$R^2=0,9568$
	erreur	8	53,43	6,68			Réajusté= 0,9406
	C total	11	1237,71				RMSE=2,58
q <sub>e</sub> 360 min	Modèle	3	1276,28	425,42	80,58	<0,0001	$R^2=0,9679$
	erreur	8	42,23	5,279			Réajusté= 0,9559
	C total	11	13,18				RMSE=2,297

#### IV.4.5. Manque d'ajustement

Les résultats obtenus, dans le tableau IV.7, montrent que l'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs dans les temps 10 min et 180 min ont des valeurs p-values inférieure à 0,05.

Par contre le p-value de q<sub>e</sub> 360 min, inférieur de 0,005, signifie un manque d'ajustement de modèle

Tableau IV.7. Coefficients de manque d'ajustement du modèle étudié

Paramètres		Degrés de liberté	Somme des carrés	Carré moyen	Rapport T	P-value>F
q <sub>e</sub> 10 min	Manque d'ajustement	5	31,86	6,37	1,98	0,3043
	Pure erreur	3	9,65	3,21		
	Erreur totale	8	41,51	/		
q <sub>e</sub> 180 min	Manque d'ajustement	5	36,62	7,32	1,30	0,44
	Pure erreur	3	16,80	5,60		
	Erreur totale	8	53,43	/		
q <sub>e</sub> 360 min	Manque d'ajustement	5	41,36	8,27	7,85	0,0089*
	Pure erreur	3	0,86	0,29		
	Erreur totale	8	42,33	/		

#### IV.4.6. Modèle

Après la détermination des facteurs influents sur les trois réponses des modèles, les valeurs de p-values inférieures à 0.05 indiquent que les coefficients d'estimations sont significatifs.

Les coefficients des facteurs et de leur interaction ainsi que l'évaluation de leur aspect significatif (significatifs et non-significatif), nous a permis de prédire les modèles polynomiaux qui sont présentés par les équations correspondantes à la quantité d'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs (q<sub>e</sub> 10min, q<sub>e</sub> 180 min et q<sub>e</sub> 360 min), comme suit :

$$\circ \quad q_e \text{ 10 min} = -48,71 + 0,133X_1 + 0,195X_2 + 0,0004X_1X_2$$

$$\circ \quad q_e \text{ 180 min} = 60,636 + 0,069X_1 + 0,407X_2 - 0,00025X_1X_2$$

$$\circ \quad q_e \text{ 360 min} = 2,43 + 0,073X_1 + 0,419X_2 - 0,000133X_1X_2$$

### IV.4.7. Optimisation

La recherche des conditions opératoires optimales, conduisant à l'optimisation de la quantité d'adsorption de l'acide gallique sur les charbons actifs préparés, à partir de modèles précédemment établis, s'est faite à l'aide du profileur de réponse (Figure IV.12), dont la valeur de désirabilité proche de 1 correspond aux valeurs maximales des quantités absorbées.

Les conditions optimales des réponses sont à  $T = 700\text{ °C}$  et 85% de la concentration de l'acide phosphorique avec une désirabilité maximale 0,94.

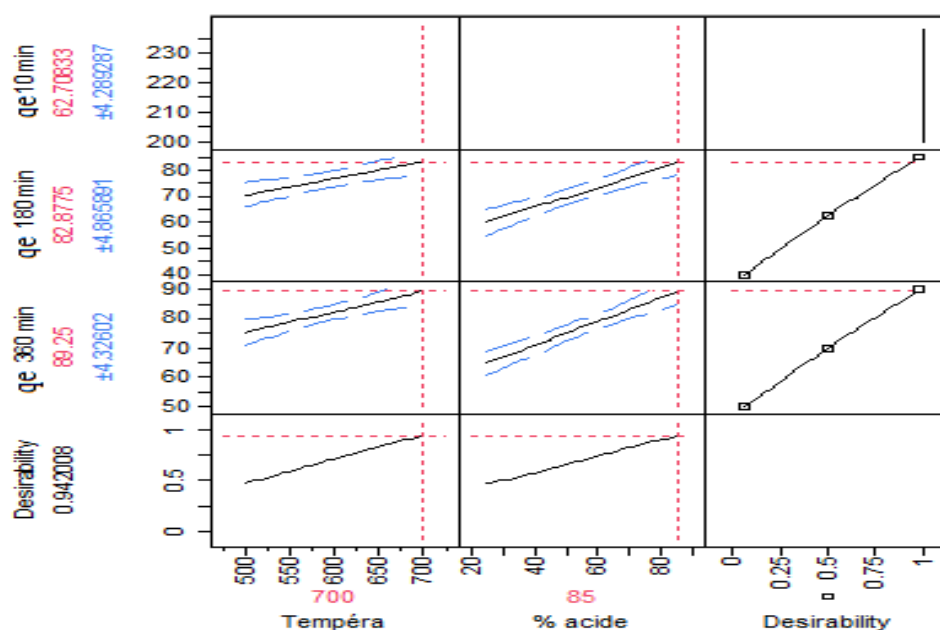


Figure IV.12. profileur de prévision.

Cette technique d'optimisation, par la méthode du plan d'expériences, nous a permis d'expliquer l'effet de quelques paramètres sur la qualité des charbons actifs préparés et l'interaction entre ces paramètres. Les paramètres optimaux sont là où la désirabilité est maximale, donc les conditions opératoires optimales pour préparer le meilleur charbon actif sont:

- La température ( $700\text{ °C}$ ) ;
- La concentration de l'acide phosphorique (85%).

## V. Conclusion

La caractérisation des noyaux de dattes broyés par le DRX montre une forme graphite et l'EDS donne la composition chimique où le pourcentage de carbone majoritaire. Le MEB explique la morphologie externe où on observe des fissures à la surface développable par voie chimiques ou physiques.

La variation de température de carbonisation et le pourcentage d'imprégnation par l'acide phosphorique à 3 niveaux pour chaque facteur, nous permet de préparer 9 charbons actifs. La caractérisation montre que tous les charbons ont des caractéristiques développés.

L'étude de l'adsorption de l'acide gallique par ces charbons actifs montre que le charbon préparé dans les conditions maximales (température et pourcentage d'acide phosphorique) de grande capacité d'adsorption.

L'analyse statistique par logiciels JMP 13 montre que la température et le pourcentage de l'acide d'imprégnation influents sur la préparation de charbons actifs sans interaction entre ces deux facteurs.

La désirabilité est maximale à une température de 700°C et la concentration de l'acide phosphorique 85%. Ces conditions optimales ont permis de préparer le meilleur charbon actif.

---

## Références bibliographiques

- [1] A. Djerouni, A. Chala, A. SIMOZRAG, A. Benmehaia, M. Baka, Evaluation of Male Palms Used in Pollination and the Extent of Its Relationship with Cultivars of Date-palms (*Phoenix Dactylifera L.*) Grown in Region of OuedRigh, Algeria. *Pakistan Journal of Botany*. 2015, 47, 2295–2300.
- [2] O. Olorundare, R. Krause, J. Okonkwo, B. Mamba, Potential application of activated carbon from maize tassel for the removal of heavy metals in water, *Physics and Chemistry of the Earth, Parts A/B/C*, 50 (2012) 104-110.
- [3] B.S. Gupta, B.P. Jelle, T. Gao, Wood facade materials ageing analysis by FTIR spectroscopy, *Proceedings of the Institution of Civil Engineers-Construction Materials*, 168 (2015) 219-231.
- [4] M.M. Dubinin, E. Zaverina, L. Radushkevich, Sorption and structure of active carbons. I. Adsorption of organic vapors, *Zhurnal Fizicheskoi Khimii*, 21 (1947) 151-162.
- [5] A.-N.A. El-Hendawy, An insight into the KOH activation mechanism through the production of microporous activated carbon for the removal of Pb<sup>2+</sup> cations, *Applied Surface Science*, 255 (2009) 3723-3730.
- [6] B. Estevinho, N. Ratola, A. Alves, L. Santos, Pentachlorophenol removal from aqueous matrices by sorption with almond shell residues, *Journal of hazardous materials*, 137 (2006) 1175-1181.
- [7] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.-P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82 (2008) 70-77.
- [8] A. Reffas, V. Bernardet, B. David, L. Reinert, M.B. Lehocine, M. Dubois, N. Batisse, L. Duclaux, Carbons prepared from coffee grounds by H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> activation: Characterization and adsorption of methylene blue and Nylosan Red N-2RBL, *Journal of hazardous materials*, 175 (2010) 779-788.



- 
- [ 9] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chemical Engineering Journal*, 189 (2012) 203-212.
- [10] A. Kumar, L. Wang, Y.A. Dzenis, D.D. Jones, M.A. Hanna, Thermogravimetric characterization of corn stover as gasification and pyrolysis feedstock, *biomass and bioenergy*, 32 (2008) 460-467.
- [11] M.B. López, C. Blanco, A. Martínez-Alonso, J. Tascón, Composition of gases released during olive stones pyrolysis, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 65 (2002) 313-322.
- [12] J.J. Orfão, F.J. Antunes, J.L. Figueiredo, Pyrolysis kinetics of lignocellulosic materials—three independent reactions model, *Fuel*, 78 (1999) 349-358.
- [13] M. Rahman, S. Kasapis, N. Al-Kharusi, I. Al-Marhubi, A. Khan, Composition characterisation and thermal transition of date pits powders, *Journal of Food Engineering*, 80 (2007) 1-10.
- [14] S. Hazourli, M. Ziati, A. Hazourli, Characterization of activated carbon prepared from lignocellulosic natural residue:-Example of date stones, *Physics Procedia*, 2 (2009) 1039-1043.
- [15] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40 (2002) 2085-2100.
- [16] S. Balci, T. Doğu, H. Yücel, Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental AND Clean Technology*, 60 (1994) 419-426.
- [17] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, A. Montiel, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of hazardous materials*. 162 (2009) 1522–1529.

- [18] K. Foo, B. Hameed, Preparation and characterization of activated carbon from pistachio nut shells via microwave-induced chemical activation, biomass and bioenergy, 35 (2011) 3257-3261.
- [19] J.M. Valente Nabais, P. Nunes, P.J.M. Carrott, M. Manuela, L. Ribeiro Carrott, A. Macias Garcia, M.A. Diaz-Diez, Production of activated carbons from coffee endocarp by CO<sub>2</sub> and steam activation, Fuel Process. Technol. 89 (2008) 262–268.
- [20] J. Goupy, L. Creighton, Introduction aux plans d'expériences-3ème édition, Hachette, 2006.
- [21] R. Linder, Les plans d'expériences: un outil indispensable à l'expérimentateur, Presses des Ponts, 2005.

**CHAPITRE V**

**Étude de l'adsorption de  
l'acide gallique et des polyphénols  
extrait de la margine sur le  
charbon actif préparé**

## **Introduction**

La méthode de séparation la plus fréquemment utilisée dans le traitement des effluents est l'adsorption [1]. C'est une technique physique qui implique l'adhérence de molécules particulières sur les surfaces de l'absorbant [2]. Les techniques d'adsorption utilisant un absorbant solide ont été largement utilisées pour éliminer certaines catégories de polluants chimiques des eaux usées, comme les composés phénoliques [3].

Dans ce chapitre, on étudie l'adsorption des composés phénoliques tels que l'acide gallique et les polyphénols extraits de la margine sur un charbon actif préparé à partir de noyaux des dattes.

### **V.1. Charbon actif**

Le charbon actif utilisé dans cette étude (CA I 85%  $H_3OP_4$ , 700°), est préparé à partir de noyaux de dattes, qui sont lavés à l'eau distillée, étuvés à  $105\pm 1^\circ C$ , pendant 24 h puis broyés et tamisés pour réduire la taille des particules. Les particules retenues sont imprégnées dans une solution d'acide phosphorique concentrée à 85% avec un rapport volumique (1 volume d'acide par 1 volume de noyaux de dattes broyés). Le mélange a été porté à ébullition à  $140^\circ C$  dans un montage de chauffage à reflux avec réfrigérant à air durant 2h. Après l'imprégnation, le mélange est séché à  $105^\circ C$  pendant 14h, ensuite une carbonisation est réalisée dans un four à moufle à  $700^\circ C$  pendant 1h, avec une montée de température de  $10^\circ C/min$ . Le charbon obtenu est refroidi à température ambiante dans un dessiccateur.

Afin d'éliminer les résidus éventuels de carbonisation, les charbons actifs sont lavés dans des solutions d'acide chlorhydrique 0,1 M puis rincés plusieurs fois à l'eau distillée jusqu'à atteindre un pH 6. Le charbon ainsi lavé et rincé par l'eau distillée est séché à  $105^\circ C$  pendant 24 h dans une étuve, puis refroidi dans un dessiccateur. Il est ensuite écrasé, tamisé pour retenir les particules inférieures à  $200\mu m$  et conservé à l'abri de l'air dans des flacons fermés hermétiquement.

## **V.1.1. Caractérisation du charbon actif préparé**

### **V.1.1.1. Analyses chimiques**

#### **A. Méthode de Boehm**

La méthode de neutralisation sélective, appelée titrage de Boehm [4.5], consiste à neutraliser les fonctions de surface oxygénées selon leur caractère acide avec des bases, en utilisant une gamme élargie de valeurs de pKa de l'acide conjugué. Une base ayant une valeur donnée de pKa pour l'acide conjugué neutralisera seulement les fonctions de surface qui ont des valeurs de pKa inférieures à celle-là. Les bases normalement utilisées sont des solutions de bicarbonate de sodium ( $\text{NaHCO}_3$ ), de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ), d'hydroxyde de sodium ( $\text{NaOH}$ ) ou d'éthoxyde de sodium ( $\text{NaOC}_2\text{H}_5$ ). La méthode se base sur l'hypothèse que les fonctions présente, et sur la surface du charbon se comporteront de façon semblable aux composés organiques en solution. Chaque base utilisée se comportera alors de façon sélective: l'utilisation de bases de différentes forces, pour neutraliser les fonctions acides en surface, permet de proposer une distribution de constantes d'acidité.

Le charbon actif préparé a été séché à  $100^\circ\text{C}$  pendant 2 h. Ensuite, des échantillons de 0,5 g ont été introduits dans des flacons en plastique contenant 30 ml à 0,1 M des solutions suivantes:  $\text{NaOH}$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{NaHCO}_3$  et  $\text{HCl}$ . Les mélanges ont été agités pendant 48 heures, filtrés et titrés par l'acide chlorhydrique 0,1 M. L'indicateur utilisé est la phénolphtaléine. Le nombre de sites acides a été calculé en supposant que  $\text{NaOH}$  neutralise les groupes carboxyliques, phénoliques et lactoniques,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  neutralise les groupes carboxyliques et lactoniques,  $\text{NaHCO}_3$  neutralise les groupes carboxyliques. Le nombre de sites basiques de surface a été déterminé à partir du titrage en retour de l'aliquote de  $\text{HCl}$  par  $\text{NaOH}$  [6].

Pour déterminer la concentration on applique la loi suivante :

$$N_1 * V_1 = N_2 * V_2 \dots \dots \dots (V.1)$$

Les résultats sont portés sur le tableau V.1.

### **B. La capacité d'échange de cations (CEC)**

La capacité totale d'échange ou la capacité d'échange de cations est la quantité maximale de cations qu'un absorbant peut fixer (pour 100g de matière sèche).

Autrement dit, cette mesure représente le total des charges négatives des cations, appelés bases échangeables,  $C_a^{++}$ ,  $M_g^{++}$ ,  $N_a^+$  et  $K^+$ .

Pour déterminer la CEC de notre charbon actif, on introduit 0,2 g dans 30 ml de NaOH à 0,1 M. Après 72h d'agitation, on récupère 20 ml de filtrat qu'on va titrer par HCl 0,1 M. La quantité de NaOH consommée est convertie en CEC en utilisant la relation suivante[7].

$$CEC = \frac{(N_1 - N_2)}{m} * V \dots \dots \dots (V.2)$$

Où  $N_1$  et  $N_2$  sont la normalité de la solution de NaOH respectivement avant et après l'équilibre,  $V$  est le volume de NaOH prélevé dans le flacon et  $m$  la masse de charbon actif utilisée. Les résultats sont portés dans le tableau V.1.

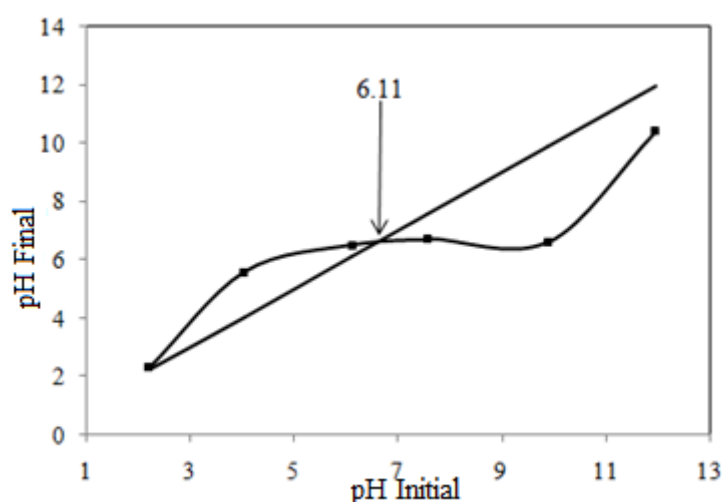
**Tableau V.1.** Propriétés chimiques du charbon actif préparé

<b>Paramètres</b>	<b>Valeurs</b>
CEC ( $10^{-2}$ mol/kg)	4,87
Groupements fonctionnels des acides	3,72
Carboxylique	1,42
Lactonique	1,38
Phénolique	0,90
Groupements fonctionnels basiques de surface (mmol/g)	0

### **C. Détermination du pH charge point zéro (pH<sub>PZC</sub>)**

Le pH<sub>PZC</sub>, ou pH du point de charge zéro ou nulle, correspond à la valeur de pH pour laquelle la charge nette de la surface du charbon est nulle.

Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes. Ainsi, pour déterminer le pH<sub>PZC</sub>, des essais de pH ont été réalisés par une méthode simple et rapide [8]. La méthode consiste à placer 50 cm<sup>3</sup> de solution de NaCl à 0,01 M dans des flacons en verre ambré et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl à 0,1 M. Dans chaque flacon, nous ajoutons 150 mg d'absorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH<sub>PZC</sub> est le point où la courbe «pH final. pH initial » intercepte la ligne « pH final = pH initial ». La figure V.1 montre que le pH<sub>PZC</sub> du charbon actif est égal à 6.11. La charge globale de la surface est positive pour les solutions de pH inférieur à cette valeur et elle est négative lorsque les pHs sont supérieurs au pH<sub>PZC</sub> [9].



**Figure V.1.** Point charge zéro (pH<sub>PZC</sub>) du charbon actif.  
( $m_{CA} = 0.1$  g,  $V = 150$  mL,  $pH=4.5$ , temps= 360min,  $v = 180$  Tr/min)

## **D. Études de la désorption**

Pour rendre le processus d'absorption plus économique, il est nécessaire de régénérer le charbon actif pour un usage multiple [10,11]. La première étape des expériences consiste à saturer le charbon actif avec la solution AG. A cet effet, 100 mg de charbon actif ont été ajoutés à 150 ml de solution de l'AG, à la concentration de 100 mg/L (pH 4,5) et le mélange a été soumis à l'agitation constante (180 rpm), à température ambiante, pendant 3 h pour atteindre l'état d'équilibre. Ensuite, l'absorbant a été filtré, séché à 40°C et utilisé dans les expériences de désorption. Pour cela, 100 mg d'adsorbant saturé ont été ajoutés à 15 ml de différents types de réactifs :

*eau, éthanol, acétonitrile et NaOH à 0,1 mol/L*

Ensuite, le charbon régénéré a été séparé, par filtration, et lavé avec de l'eau distillée quatre fois, pour éliminer l'AG adsorbé. L'absorption et les expériences de régénération ont été menées pendant quatre cycles.

### **- Résultats de l'étude de la désorption**

Les expériences de la désorption par de l'eau, de l'éthanol ou de l'acétonitrile n'étaient pas efficaces (*données non présentées*). Avec 0,1 mol/L de NaOH, le pourcentage d'adsorption diminue de 17,6 % et 8,3 % dans le premier et le deuxième cycle de régénération d'adsorption, respectivement (*Figure n°8*), mais ne change pas de façon évidente dans les deux cycles suivants, indiquant que le charbon actif régénéré possède une capacité d'adsorption relativement élevée et peut être recyclé pour l'élimination de l'AG dans les solutions aqueuses. Ce résultat montre que 0,1 mol/l de NaOH peut régénérer efficacement le charbon actif saturé.



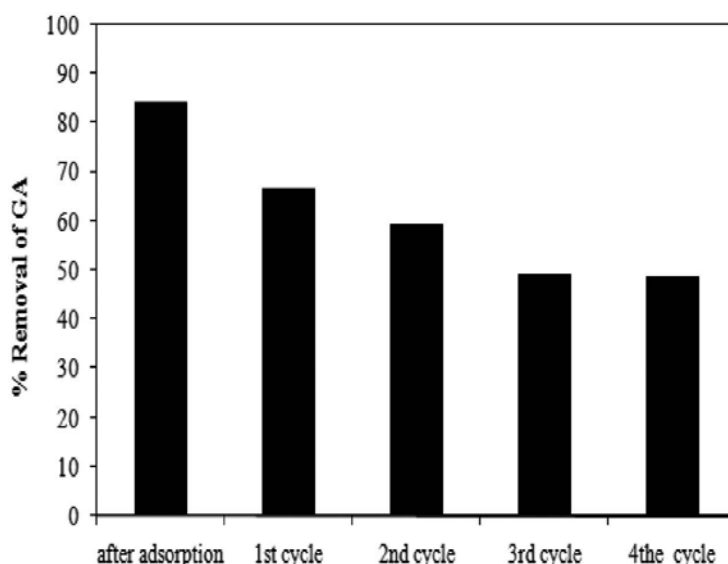


Figure V.2. Effet des cycles de désorption de charbon actif par NaOH

### V.1.1.2. Analyses structurales

#### A. l'analyse par Microscopie Électronique à Balayage (MEB) couplé à une sonde d'analyse dispersive en énergie (EDS)

La morphologie de notre absorbant pourrait fournir des informations importantes sur le degré d'interaction entre les particules du charbon actif et les molécules absorbées [12]. C'est dans ce sens que la caractérisation par MEB/EDS a été menée et que les images ont été prises.

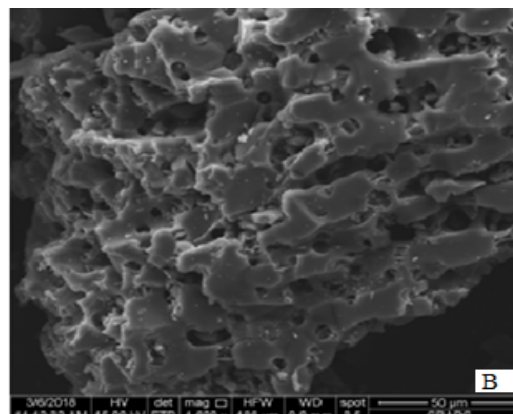
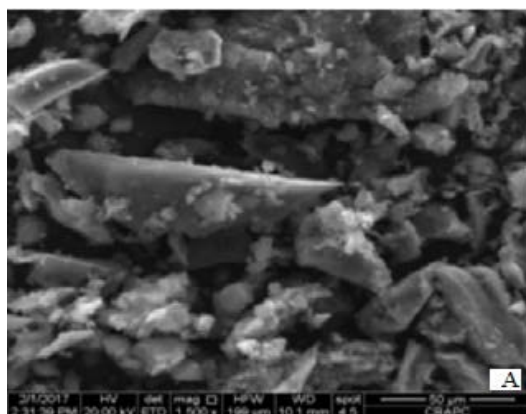


Figure V.3.(a et b) Clichés MEB de la structure du charbon actif préparé.

Dans la figure V.3(a), la forme externe et la porosité du charbon actif préparé ne sont pas vraiment développées mais il ya une formation de couches sous forme de coton. La figure V.3(b), représentant une porosité très développée, est observée sur toute la surface avec une certaine hétérogénéité.

Le spectre EDS du charbon actif est donné dans la Figure.V.4.

La composition élémentaire se présente de la manière suivante : 75,88% C, 19,34% O, 1,41 %Na et 3,37% P. Le spectre EDS présente un pic à 2,00 keV, qui a été attribué au phosphore. Ce phosphore résiduel provient uniquement de l'agent d'imprégnation ( $H_3PO_4$ ) utilisé. La composition du charbon actif se trouve dans le même ordre que celles rapportées dans la littérature et avec un pourcentage en carbone nettement plus élevé, dans la plupart des cas[13-15].

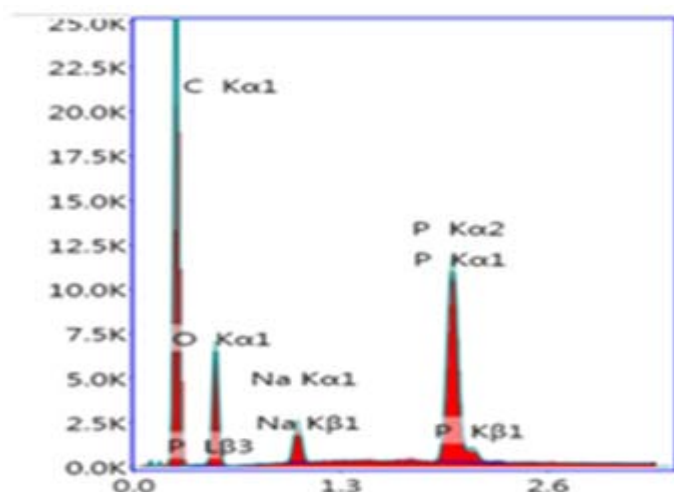
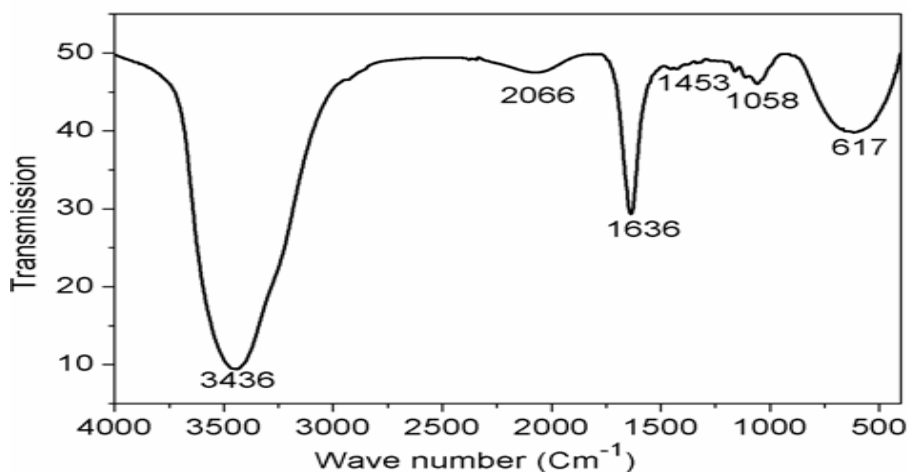


Figure V.4. Spectre EDS du charbon actif.

### B. Analyse par spectroscopie infrarouge à transformée de fourrier (IRTF)

L'évaluation complète des fonctions chimiques de surface a été faite par FT-IR, l'échantillon est sous forme de pastille mélangé avec KBr, avec une résolution de  $4\text{ cm}^{-1}$  dans la plage  $4000 - 400\text{ cm}^{-1}$ . Le spectre obtenu est présenté dans la Figure V.5.



*Figure V.5. Spectre infrarouge FT-IR du charbon actif.*

Les résultats obtenus ont montré que des bandes d'adsorption sont apparues aux alentours de  $3436\text{ cm}^{-1}$  avec une intensité plus élevée pour l'échantillon préparé. Ces bandes représentent la vibration d'élongation de l'hydrogène lié à l'hydroxyle (alcool, phénol ou carboxyle) et à l'eau absorbé par le charbon actif [9]. De plus, l'existence d'autres bandes d'adsorption a été enregistrée dans les régions de  $1636\text{ cm}^{-1}$ , qui peuvent être rapportées aux allongements C=C des oléfines (alcènes) et des aromatiques. Les petites bandes observées entre  $1300\text{-}1500\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux déformations des liaisons  $\text{CH}_3$  et cisaillement des  $\text{CH}_2$ , déformations dans le plan des groupements O-H des alcools et acides. Les bandes FTIR dans la région entre  $1600$  sont attribuées aux vibrations squelettiques C=C dans les cycles aromatiques [16]. Celles aux environs de  $1050\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux élongations C-O des alcools, éthers, acides et esters. La bande large vers  $650\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  est attribuée aux déformations hors du plan du groupement hydroxyle des alcools et phénols.

### **C. Analyse par la méthode BET**

D'après les résultats illustrés dans le Tableau V.2, nous remarquons que pour l'échantillon examiné, la valeur de la surface spécifique est importante, ainsi que les volumes

poreux, le diamètre des pores est 39.36 Å ( $2 < d < 50 \text{nm}$ ). Selon l'IUPAC, le charbon actif est mésoporeux. On constate que l'agent activant influe sur la porosité du matériau [17].

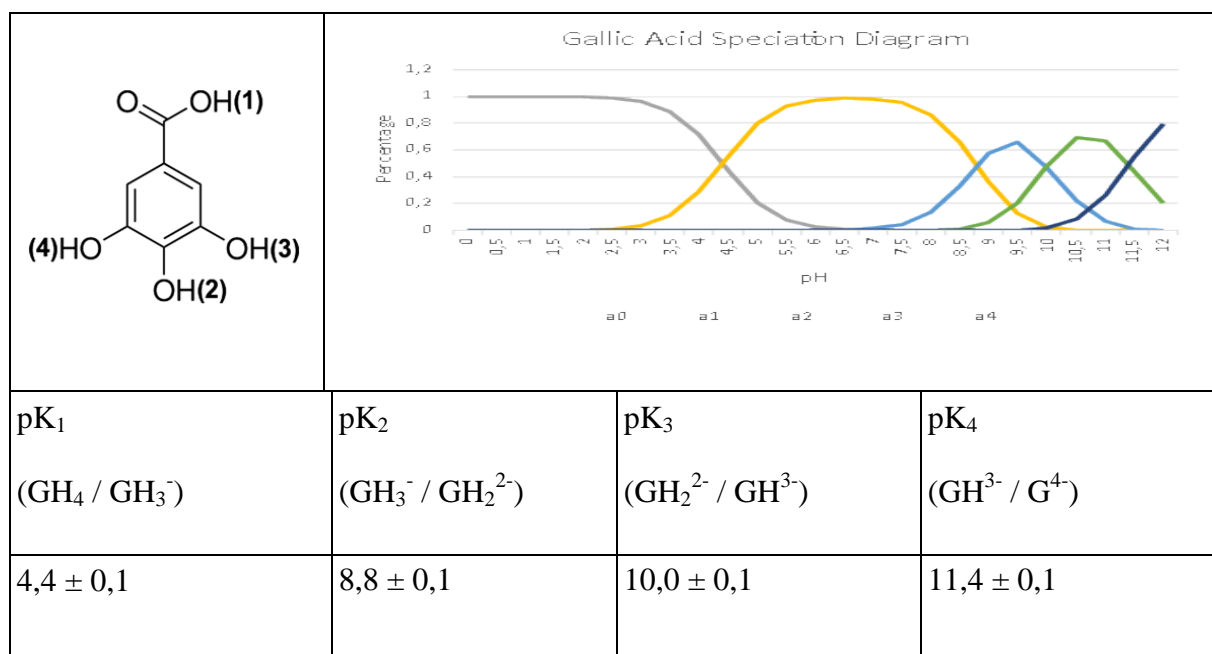
**Tableau V.2.** Caractérisation du charbon actif par l'adsorption de l'azote gazeux

Charbonactif	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{tot}}$ ( $\text{Cm}^3/\text{g}$ )	Pore diameter (Å)
CA	792,17	0,699898	39,36

## V.2. Acide gallique et les polyphénols extrait de la margine

### A. Acide gallique

L'acide gallique est un acide benzoïque trihydroxylé ( $M = 170,12 \text{ g / mol}$ ), sa solubilité dans l'eau est de 11,9 g/l à 25 ° C, il contient une faible lipophilicité ( $\log\text{Pow} = 0,70$ ). A partir des valeurs de quatre constantes d'acidité déterminées par Huguenin et al, [18], la Figure V.6. montre le diagramme de spéciation mettant en évidence l'effet du pH sur la présence simultanée des différentes espèces, (poly) anioniques et non chargées.



**Figure V.6.** Diagramme de spéciation et structure de l'acide gallique (valeurs pK de Huguenin et al., 2015) [18].

## **B. les polyphénols extraits de la margine**

Les margines ont été prélevées à partir d'une unité de trituration moderne dans la région de Bouira pendant l'année 2016 et conservées dans un réfrigérateur à 4°C.

Pour extraire les polyphénols, 50 ml de margines ont été filtrées par un papier filtre standard (porosité de 10 à 20µm) et , à partir desquels, 10ml ont été dilués dans 50 ml d'hexane dans une ampoule à décanter à trois reprises. L'extraction des polyphénols a été réalisée en ajoutant 60 mL du méthanol : eau (60% :40%). L'ensemble a été décanté dans un ballon à col rodé de 250 mL et mis en évaporation à l'aide d'un rotavapor à 60°C. Les polyphénols ont ensuite été concentrés et repris par 10ml du méthanol à 1%. Le rendement des margines en polyphénols est de (2,12 ±1,10) g de polyphénols /10 ml de margines [19].

### **V.2.1. Dosage des polyphénols par le réactif de Folin-Ciocalteu :**

Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué par le mélange de phosphotungstique ( $H_3PW_{12}O_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $H_3PMo_{12}O_{40}$ ). Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène ( $W_8O_{23}$ ) et de molybdène( $Mo_8O_{23}$ )[20], dont l'adsorption 760 nm est proportionnelle à la quantité de polyphénols.

Pour réaliser le dosage, 2,5 ml de réactif de Folin-ciocalteu (Biochem, dilué 10 fois dans de l'eau ultra pure) sont ajoutés à 0,5 mL d'acide gallique. Ensuite, on ajoute 2 mL de carbonate de sodium ( $Na_2CO_3$ ). Le blanc de la réaction ne contenant pas d'acide gallique est considéré comme le point 0 mg/L. Les mélanges réactionnels sont agités et incubés durant 15 min à 50°C. Après le refroidissement, la lecture est effectuée à 760 nm par un spectrophotomètre uv-visible [21].

## **V.2.2. Mise en place de modèles de processus et analyse statistique**

Les plans d'expériences permettent d'organiser au mieux les essais qui accompagnent une recherche scientifique et donnent une efficacité maximale, en utilisant le plus petit nombre d'essais [22]. Notre conception expérimentale a été construite par le logiciel "Minitab V17". La signification statistique et l'adéquation du modèle développé ont été testées à l'aide d'une analyse de variance (ANOVA). Le plan d'expérience, appliqué dans cette étude d'adsorption, est le plan de composite centré, avec cinq niveaux (- $\alpha$ , -1, 0, +1, + $\alpha$ ) et ( $\alpha = 1.68$ ) [23]. Les paramètres variables sont: (A : temps de réaction, B : pH et C : concentration initiale de l'acide gallique)(Tableau V.3). Le nombre d'expériences est de vingt, comprenant quatre répétitions au point central. a été obtenu à partir de l'équation suivante ( $N = 2^k + 2k + 6$ ) où k indique la somme des variables.

**Tableau V.3. Domaines expérimentaux des facteurs étudiés**

Facteurs		Niveaux d'étude		
		-1	0	+1
A	Temps (min)	2	201	400
B	pH	2	4,5	7
C	Concentration initial (mg)	10	80	150

### **V.2.2.1. Analyse statistique des résultats**

L'analyse des résultats obtenus a été effectuée par le logiciel "Minitab V17", la signification ou non-signification de l'effet des facteurs étudiés et leurs interactions est déduite à partir de l'analyse statistique des réponses .

**Tableau V.4.** Les conditions des expériences CCD et la réponse valeur pour la condition correspondante.

	Facteurs			Réponse	
	A	B	C	observé	prédite
1	79,136	2,969	37,134	86	78,816
2	322,861	2,969	37,134	88	91,648
3	79,138	6,04	37,134	81	73,876
4	322,861	6,04	37,134	83	83,989
5	79,138	2,969	122,866	54	51,757
6	322,861	2,969	122,866	66	71,870
7	79,138	6,04	122,866	51	46,818
8	322,861	6,04	122,866	59	64,930
9	201	4,5	80	90	86,799
10	201	4,5	80	89	86,799
11	201	4,5	80	87	86,799
12	201	4,5	80	85	86,799
13	2	4,5	80	42	53,861
14	400	4,5	80	89	78,593
15	201	2	80	73	72,549
16	201	7	80	61	62,850
17	201	4,5	80	84	86,799
18	201	4,5	80	87,8	86,799
19	201	4,5	10	96	101,527
20	201	4,5	150	64	63,872

### V.2.2.2. Analyse de la variance (ANOVA)

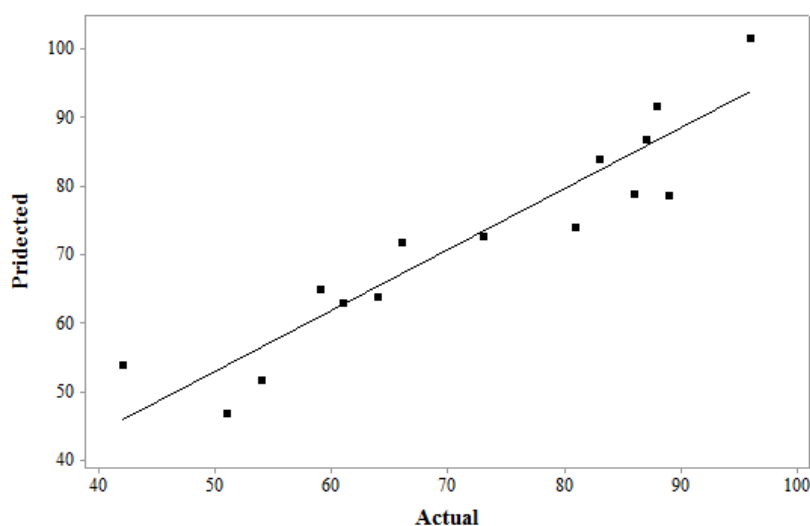
La faible valeur  $P = 0,002$  (*c'est-à-dire*  $< 0,05$ ) avec la valeur  $F = 8,00$ , pour l'élimination de l'AG impliquait que le modèle était précis. En règle générale, un modèle de régression hautement significatif est justifié par une valeur de « statistiques F », de Fischer, plus élevée avec une valeur  $P$  aussi faible que possible. Selon le tableau V.5, les termes significatifs du modèle pour le rendement d'élimination sont  $T$ ,  $C_0$ ,  $T^2$  et  $pH^2$ . Le terme linéaire de concentration initiale ( $C_0$ ) présente l'effet le plus élevé sur le rendement d'élimination avec une valeur  $F$  de 36,93, suivi du terme linéaire du temps d'adsorption, du terme quadratique de la température et du terme quadratique du pH, avec des valeurs  $F$  de

14,60, 14,46 et 12,39, respectivement. Le paramètre d'inadéquation de la valeur F confirme que ce modèle quadratique est valable pour la présente étude.

**Tableau V.5.** Analyse de variance pour les résultats expérimentaux du modèle quadratique dans RSM.

Facteurs	Sum of squares	F-value	p-Value	
Model	417,46	8	0,02	Significatif
A (temps)	761,30	14,6	0,004	Significatif
B (ph)	117,59	2,25	0,167	Significatif
C(Concentration initiale)	1926,14	36,93	<0,005	Significatif
A <sup>2</sup>	754,33	14,46	0,004	Significatif
B <sup>2</sup>	646,23	12,39	0,007	Non Significatif
C <sup>2</sup>	59,37	1,14	0,314	Non Significatif
AB	2	0,04	0,849	Non Significatif
AC	32	0,61	0,454	Non Significatif
BC	0,00	0,00	1,00	Non Significatif
Lack-of-fit	469,39	93,88	-	
Pur Erreur	4	00	00	

La figure V.7. montre la corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites d'élimination du rendement de l'AG.



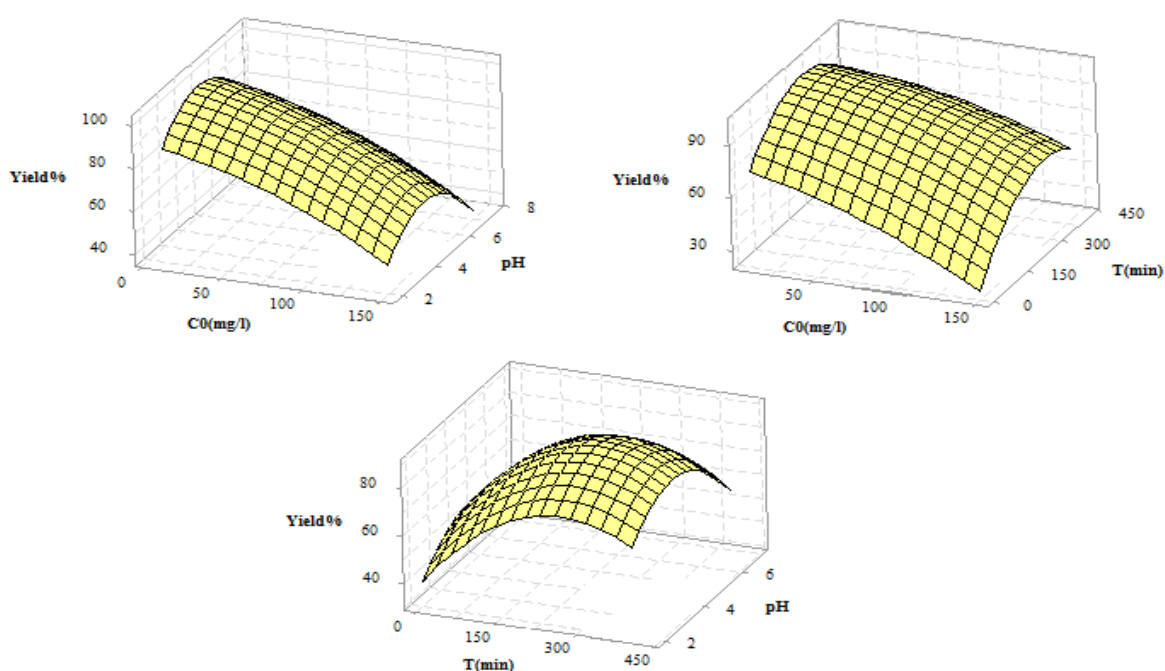
**Figure V.7:** Corrélation des valeurs réelles et prévues de la réponse pour le rendement d'élimination de l'AG.

On pouvait voir que la diffusion entre les points de données et la ligne diagonale montrait un accord adéquat entre les données réelles et prévues obtenues par le modèle.



La figure V.8 (a,b) représente l'influence de la concentration initiale et son interaction avec d'autres variables. En augmentant la concentration initiale de l'AG, son pourcentage d'élimination a été diminué. Un pourcentage d'élimination plus élevé a été observé à faible concentration initiale. À des concentrations plus faibles de l'AG, le rapport des sites adsorbants et de la concentration de l'AG est plus élevé, ce qui entraîne une augmentation de l'élimination des AG. Le faible pourcentage d'élimination à forte concentration de l'AG est dû à la saturation des sites adsorbants.

La figure V.8 (a,c) montre l'interaction du pH avec le temps de contact et la concentration initiale en AG. Les résultats montrent que l'élimination de l'AG augmente fortement avec l'augmentation du pH de 2 à 4,5, puis diminue lorsque le pH augmente de 4,5 à 7.



*Figure V.8: La corrélation entre les valeurs expérimentales et les valeurs prédites d'élimination du rendement de l'AG.*

### **V.2.2.3. Équation du modèle**

Ajustement de modèles de processus et analyse statistique :

L'analyse de l'ajustement de nos données expérimentales a permis d'obtenir la relation suivante :

$$\%d'él\imination(AG) = 20,8 + 0,2480A + 25,46B - 0,173C - 0,000509 A^2 - 2,985 B^2 - 0,00115 C^2 - 0,0027AB + 0,000383AC$$

où A, B et C sont, respectivement, le temps d'élimination, le pH de la solution et la concentration initiale de l'AG.

La qualité acceptable de l'ajustement du modèle polynomial est exprimée avec la valeur du coefficient de détermination ( $R^2 = 0,90$ ). Les résultats du pourcentage d'élimination expérimentale (%) par rapport à la valeur calculée (*tableau V.4*) confirment un bon ajustement. Un signe positif dans l'équation représente un effet synergique des variables, tandis qu'un signe négatif indique un effet antagoniste des variables.

### **V.2.2.4. Discussion**

À partir de cette analyse, les valeurs optimisées des paramètres étudiés étaient : le temps (410 min), la dose d'adsorbant (0,1 g dans 150 ml), la concentration en AG (10 mg/L) et le pH de la solution 4,5.

### **V.2.3. Essais d'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine**

Pour les études de la cinétique et des isothermes d'adsorption,  $q_t$  (mg/g) les quantités adsorbées à l'instant  $t$  sont calculées par la relation suivante:

$$q_t = \frac{C_0 - C_t}{m} * V \dots \dots \dots (V.3)$$

Où:  $C_0$ ,  $C_t$  (mg/L) représentent respectivement la concentration de l'acide gallique dans la solution initiale et à l'instant  $t$  (min),  $m$  la masse de charbon actif (g) et  $V$  est le volume de la solution (L).

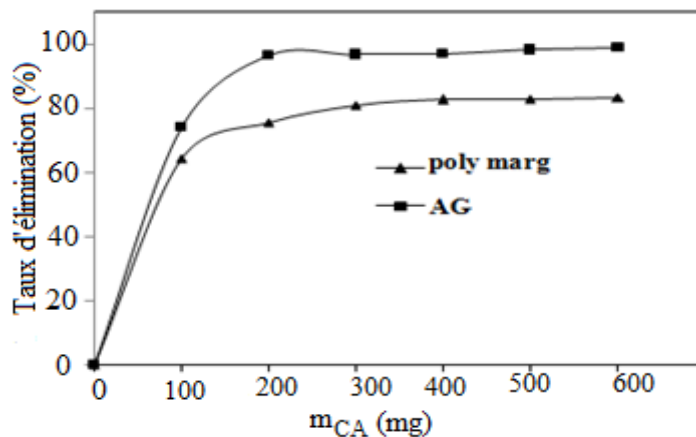
Par analogie, la capacité d'adsorption à l'équilibre  $q_e$ (mg/L) est calculée à partir de la relation suivante:

$$q_e = \frac{C_0 - C_e}{m} * V \dots \dots \dots (V.4)$$

Avec : V: Volume de solution (mL), m: Masse de charbon actif (g). C<sub>0</sub>: Concentration initiale de l'AG (mg/L). C<sub>e</sub> : Concentration résiduelle à l'équilibre (mg/L)

### V.2.3.1. Effet de la masse de l'absorbant

Les essais ont été réalisés par agitation de 150 ml de solutions concentrées à 100 mg/l pour l'acide gallique et les polyphénols extraits de la margine, avec différentes masses de charbon actif (100 à 600 mg), dans des flacons en verre ambré de 250 ml, sous une agitation constante de 180 tr/min, pendant 360 min, à 25 °C, au pH initial de 4,6 pour l'acide gallique et 5.16 pour les polyphénols extraits de la margine. Des volumes de 2 ml de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés à 2700 tr/min pendant 15 min. La concentration résiduelle a été déterminée après le dosage par le réactif de Folin-Ciocalteu à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{max} = 760 \text{ nm}$ ).



**Figure V.9.** Effet de masse de charbon actif sur l'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse. (C<sub>AG</sub>= 100 mg/mL, V = 150 mL, T<sub>epms</sub>= 360 min, pH = 4,5, T= 298 °K, V= 180 Tr/Min)

La courbe de la figure V.9 montre qu'une masse de 200 mg de charbon actif est capable de fixer un maximum d'acide gallique de l'ordre de 96,5% et 300 mg de charbon actif est capable de fixer un maximum de polyphénols extraits de la margine de l'ordre de 81,5%.

Les quantités de l'absorbât fixées doivent être en accord avec les doses d'absorbant en solution pour assurer un nombre équivalent de sites d'adsorption. Au-delà d'une certaine masse, le taux d'élimination diminue légèrement, indiquant probablement la présence d'un autre type d'interaction entre l'absorbât et le charbon actif. Il est donc utile de travailler avec des doses d'absorbant  $\leq 200$  mg pour l'acide gallique et  $\leq 300$  mg pour les polyphénols extraits de la margine pour éviter la saturation du charbon actif.

### V.2.3.2. Effet du pH

Des échantillons de charbon actif de masses toutes égales à 100 mg ont été mélangés avec des volumes de 150 ml de solutions d'acide gallique à 100 mg/L et de polyphénols extraits de la margine à 80 mg/L, dans des flacons fermés en verre ombré de 250 ml. Le pH des solutions a été ajusté dans l'intervalle de pH=2 à pH=7, en ajoutant soit quelques gouttes de solutions de HCl ou de NaOH à 0,1 M. Les mélanges ont été ensuite agités pendant 360min à 180 tr/min, à 25 °C. Des volumes de 2 ml de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés à 2700Tr.min<sup>-1</sup> pendant 15 min. Les concentrations résiduelles d'acide gallique ont été déterminées après le dosage par le réactif de Folin-Ciocalteu à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\max} = 760$  nm).

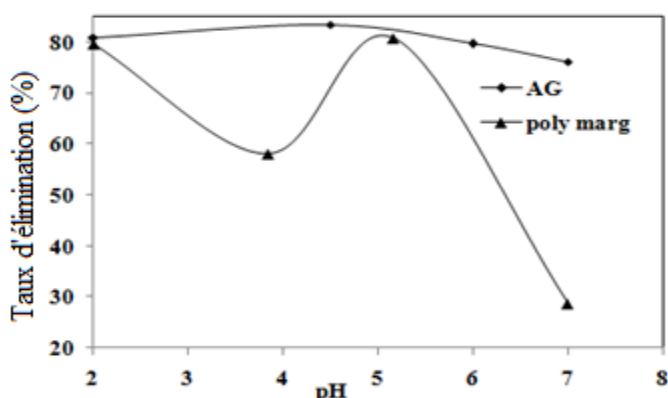


Figure V.10. Effet du pH sur l'adsorption d'acide gallique par le charbon actif.

( $C_{CA} = 100$  mg/mL,  $V = 150$  mL,  $T_{epms} = 360$  min,  $T = 298$  °K,  $V = 180$  Tr/Min)

Les taux d'élimination de l'acide gallique étaient appréciables entre les valeurs de pH comprises entre 3 et 5, où le taux d'élimination optimal était noté à un pH de 4.5 (83%), ensuite ce taux a diminué avec l'augmentation du pH et qui atteignant une valeur de 78% à un pH =7.

Pour les polyphénols extraits de la margine, on constate que le taux d'élimination était de 79% à des pH très acides (pH=2) et puis à diminué avec l'augmentation légère de pH, (58% à pH=3.84), ensuite il a augmenté atteignant 81% à pH de 5.1 où l'élimination était optimale.

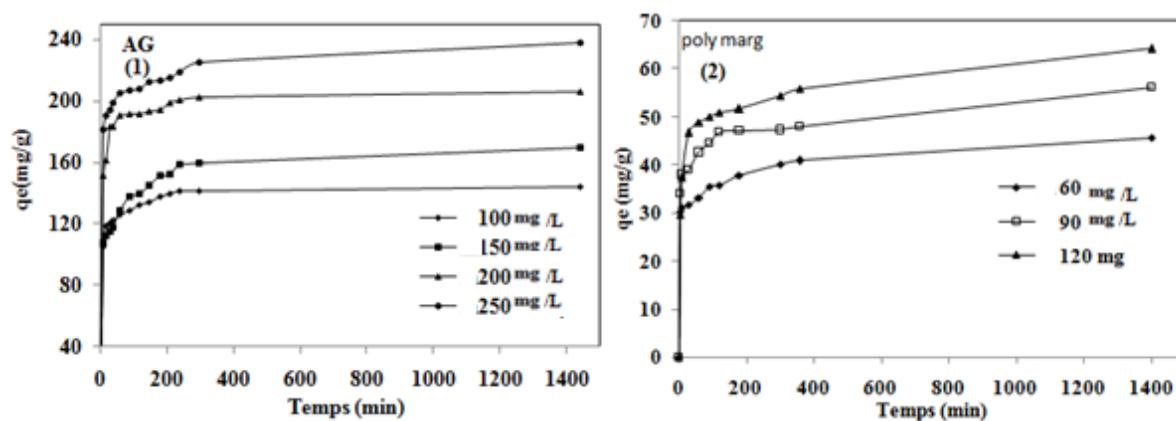
### **V.2.3.3. Traitement des données**

Les expériences et analyses ont été dupliquées et parfois triplés, les constantes inconnues dans le modèle des équations, pour les études cinétiques et isothermes, ont été obtenues à l'aide de la méthode des moindres carrés non-linéaires (*NLLS*). Les traitements des données ont été effectués par le Logiciel "Origine 8,0" avec un intervalle de confiance de 95 %.

### **V.2.3.4. Cinétique d'adsorption**

Les essais de la cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 150 ml de solutions d'acide gallique (pH=4.5) à des concentrations en acide gallique allant de 100 à 250 mg/L, et des solutions des polyphénols extraits de la margine (pH=5,1) à des concentrations allant de 60 à 120 mg/L, avec des masses de 100 mg de charbon actif dans des flacons en verre ombré de 250 ml à 25 °C.

L'homogénéisation des mélanges était assurée par un agitateur magnétique avec une agitation constante de 180 tr/min. Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps et après séparation absorbant absorbât par centrifugation à 2700 tours /min pendant 15 min, la concentration d'acide gallique a été déterminée après le dosage par le réactif de Folin-Ciocalteu à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\max} = 760$  nm).



**Figure V.11.** Effet du temps de contact sur l'adsorption d'acide gallique (1) et les polyphénols extraits de la margine (2) en solution aqueuse par le charbon actif. ( $m_{CA} = 0,1g$ ,  $V = 150 ml$ , temps = 0 à 1440 min,  $T = 298 ^\circ k$ ,  $v = 180 tr/min$ )

La figure V.11. (1) montre l'évolution de la capacité d'adsorption de l'acide gallique par le charbon actif préparé en fonction du temps à  $25 ^\circ C$ .

Pendant les 20 premières minutes, l'adsorption de l'acide gallique est rapide en raison du nombre élevé de sites de surface vacants disponibles (pourcentage d'élimination = 73,1%, 47,9%, 54,1% et 50,9% respectivement, pour les concentrations de AG 100, 150, 200 et 250 mg/L). Après cette période, l'adsorption a été plus lent et un plateau a été atteint à partir d'environ 300 min (pourcentage d'élimination de 87,1%, 68,5%, 68,2% et 60,2% respectivement) car les sites d'adsorption sont devenus moins disponibles : en raison de forces répulsives entre les molécules de soluté et la phase solide absorbante, les sites de surface libre restants sont à peine occupés.

La figure V.11. (2) montre l'évolution de la capacité d'adsorption des polyphénols extraits de la margine, par le charbon actif préparé, en fonction du temps à  $25 ^\circ C$ .

Pendant les 20 premières minutes, l'adsorption des polyphénols extraits de la margine est rapide en raison du nombre élevé de sites de surface vacants disponibles (pourcentage d'élimination de 46,43 %, 38,78 % et 38,90% respectivement, pour les concentrations des polyphénols extraits de la margine 60, 90 et 120 mg/L). Après cette période, le taux d'adsorption a été plus lent et un plateau a été atteint à partir d'environ 300 min (pourcentage d'élimination de 60,21%, 48,62% et 45,35% respectivement).

**V.2.4. Étude cinétique**

L'évaluation de la cinétique d'adsorption est réalisée à l'aide de modèles de pseudo-premier ordre et pseudo-second ordre.

**V.2.4.1. Modèle cinétique du pseudo-premier ordre (modèle de Lagergren)**

Le modèle du pseudo-premier ordre de Lagergren [24] est exprimé par :

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1(q_e - q_t) \dots\dots\dots (V.5)$$

Avec:  $q_e$ : quantité de soluté adsorbé à l'équilibre (mg/g)

$q_t$ : quantité de soluté adsorbé à l'instant t (mg/g)

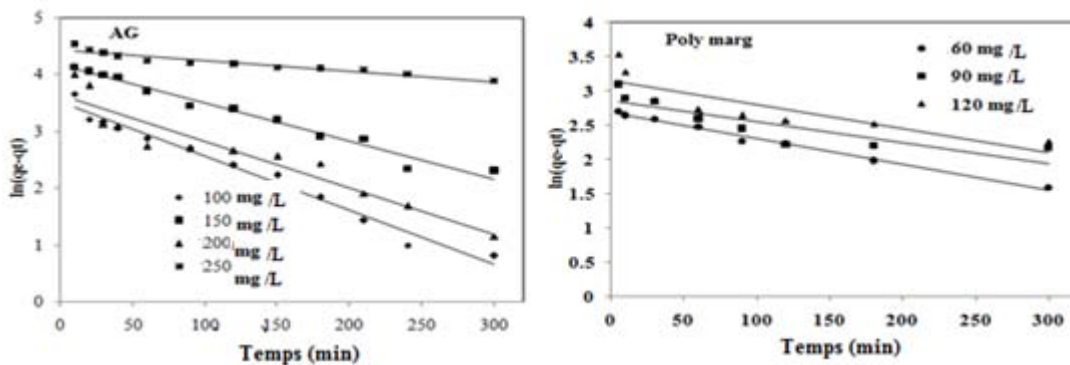
$k_1$ : constante de vitesse du pseudo premier ordre (1/min)

Après l'intégration entre t = 0 et t, d'une part, et  $q_t = 0$ , l'équation devient :

$$q_t = q_e (1 - e^{-k_1 t}) \dots\dots\dots (V.5)$$

Où  $q_e$  et  $q_t$  (mg/g) sont les quantités d'AG absorbées par unité de masse de composite à l'équilibre et au temps t, respectivement, et  $K_1$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de vitesse de l'adsorption pseudo-premier ordre.

Les valeurs de  $K_1$  et  $q_e$  à différentes concentrations peuvent être déterminées à partir de la pente et de l'interception avec l'axe des (y).



**Figure V.12.** Modèle cinétique de pseudo-premier ordre de l'adsorption d'acide gallique par le charbon actif.

Les valeurs des quantités absorbées  $q_e$ , les constantes des pseudo-premiers ordres  $k_1$  et les coefficients de régression  $R^2$  pour les concentrations utilisées sont données sur le tableau

V.6. Les valeurs de  $R^2$  ont été trouvées faibles (comprises entre 0,90 et 0,97 pour l'acide gallique et entre 0,70 et 0,98 pour les polyphénols extraits de la margine).

Les valeurs de  $q_e$  pour les concentrations montrent que les quantités d'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine absorbées sont plutôt faibles par rapport aux quantités expérimentales. Ces observations nous mènent à dire que l'adsorption d'acide gallique n'exprime pas un processus de diffusion contrôlée puisqu'il ne suit pas l'équation du pseudo-premier ordre, donnée par Lagergren.

**V.2.4.2. Modèle cinétique du pseudo-second ordre**

le model du pseudo-seconde ordre est exprimé par l'équation suivante:

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (V. 6)$$

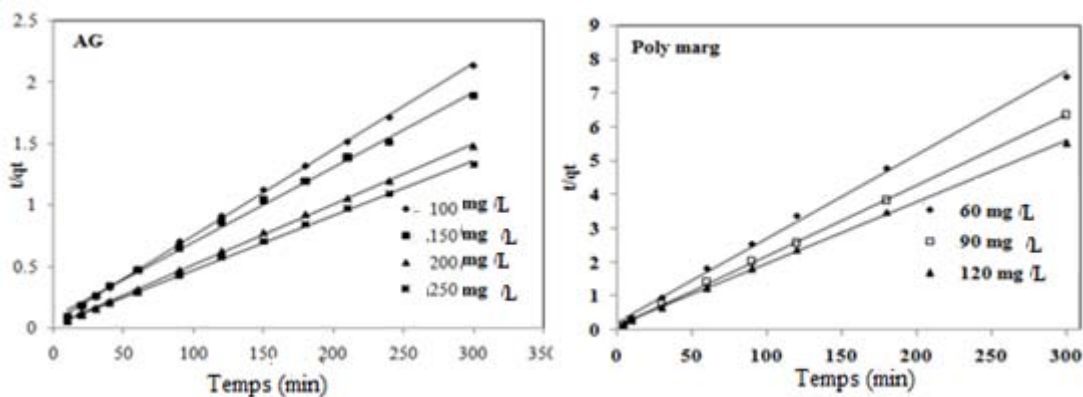
Après l'intégration entre  $t=0$  et  $t$ , d'une part, et  $q_t = 0$  et  $q_t$ , on obtient la formule

linéaire  $q_t = \frac{k_2 q_e^2 t}{1 + k_2 q_e t} \dots \dots \dots (V. 7)$

Les constantes peuvent être déterminées en traçant la droite  $\frac{t}{q_t}$  vs.  $t$

Avec:  $q_t$  et  $q_e$ : les quantités absorbées aux temps  $t$  et à l'équilibre.

et  $k_1, k_2$ : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-premier ordre et pseudo-seconde ordre



*Figure V.13. modèle cinétique du pseudo-seconde ordre pour l'adsorption d'acide gallique et les polyphénols extraits de la margine par le charbon actif.*

La figure V.13 montre l'application du modèle de la cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus pour l'adsorption d'acide gallique et des polyphénols extraits de la



marginale. Les valeurs des quantités absorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-seconde ordre  $k_2$  et les coefficients de régression  $R^2$  pour les concentrations utilisées sont reprises sur le tableau V.6.

Pour l'adsorption de l'acide gallique, au vu des résultats, il apparaît que la quantité absorbée à l'équilibre  $q_e$  augmente avec l'augmentation de la concentration initiale et la constante  $k_2$  diminue. Par ailleurs, les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes supérieures à 0.99 et dépassent celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  sont de l'ordre de 138,47, 152,47, 200,02 et 215,9 mg/g respectivement pour les concentrations de 100, 150, 200 et 250 mg/L et sont très proches des valeurs retrouvées expérimentalement de l'ordre de 141, 159,47, 203 et 225. mg/g. Ces deux dernières constatations nous amènent à penser que le processus d'adsorption suit le modèle de pseudo-second ordre.

Les tracés des droites  $\frac{t}{q_t}$  vs.  $t$ , pour les quatre concentrations initiales d'acide gallique, permettent de déterminer, par extrapolation, les constantes du pseudo-second ordre, à différents temps de contact :

Ainsi, la quantité absorbée à l'équilibre ne dépendra que de la concentration initiale en acide gallique et le temps appliqué, comme cela a été rapporté par certains auteurs [25].

Pour l'adsorption de polyphénols extraits de la margine, la quantité absorbée à l'équilibre  $q_e$  augmente légèrement avec l'augmentation de la concentration initiale et la constante  $k_2$  diminue. Par ailleurs, les valeurs de  $R^2$  sont très élevées et sont toutes supérieures à 0.99 et dépassent celles obtenues avec le modèle du pseudo-premier ordre. Les quantités fixées à l'équilibre  $q_e$  sont de l'ordre de 40,72, 41,43 et 58 mg/g respectivement pour les concentrations 60, 90 et 120 mg/L.

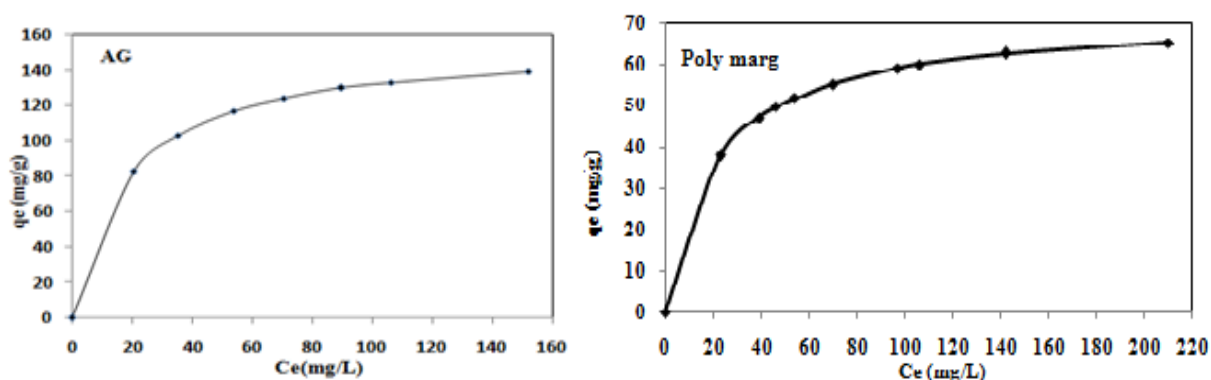
**Tableau V.6.** Paramètres cinétiques de l'adsorption d'acide gallique sur le charbon actif.

absorbât	C <sub>0</sub> mg/L	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	Pseudo-premier ordre			Pseudo-seconde ordre		
			K <sub>1</sub> (1/min)	q <sub>e</sub> calc (mg/g)	R <sup>2</sup>	K <sub>2</sub> (g/mg /min)	q <sub>-1</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
AG	100	141	0,02	33	0,98	1,34 10 <sup>-5</sup>	138,47	0,999
	150	159	0,018	38	0,90	6,34 10 <sup>-6</sup>	152,47	0,997
	200	203	0,013	64	0,97	6,86 10 <sup>-6</sup>	200,02	0,999
	250	225	0,002	84	0,92	8,92 10 <sup>-6</sup>	215,90	0,998
Poly marg	60	46	0,0061	13,23	0,988	0,00022	40,72	0,996
	90	56	0,0041	15,21	0,736	0,00033	41,43	0,999
	120	64	0,0068	21,55	0,703	0,00018	58,00	0,999

### V.2.5. Isothermes d'adsorption

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'acide gallique et les polyphénols extraits de la margine en contact avec une dose 100 mg de charbon actif, pendant un temps d'équilibre déjà déterminé.

La figure V.14 présente l'isotherme de l'adsorption d'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine en solution aqueuse par le charbon actif. Les modèles qui ont été les plus utilisés par les chercheurs dans l'expression des isothermes d'adsorption sur les biomasses sont celui de Langmuir et celui de Freundlich.



**Figure V.14.** Isotherme d'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif.  
(C<sub>CA</sub>= 100 mg/mL, V = 150 mL, Temps= 360 min, T= 298 °K, V = 180 Tr/Min)

## **V.2.6. Modélisation des isothermes d'adsorption**

### **V.2.6.1. Modèle d'isotherme de Langmuir**

$$q_e = \frac{q_m k_L c_e}{1 + k_L c_e} \dots \dots \dots (V. 8)$$

$$\frac{c_e}{q_e} = \frac{1}{q_m} c_e + \frac{1}{k_L q_m} \dots \dots \dots (V. 9)$$

où  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

$q_m$  : Capacité d'adsorption de saturation (mg/g);

$K_L$  : Constante de Langmuir.

Le tracé de  $\frac{c_e}{q_e}$  vs.  $c_e$  permet de déterminer  $q_m$  et  $K_L$ .

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (sans dimension) de séparation ou paramètre d'équilibre,  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation,  $R_L$  est défini par l'équation suivante :

$$R_L = 1/(1 + k_L C_0)$$

$C_0$  est la concentration initiale maximale en corps dissous (mg/L) et  $K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption de Langmuir (L/mg).

L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ ,

Elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ ,

Elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

Dans les deux cas  $R_L$  est de 0,06 et 0,6 donc l'isotherme est favorable.

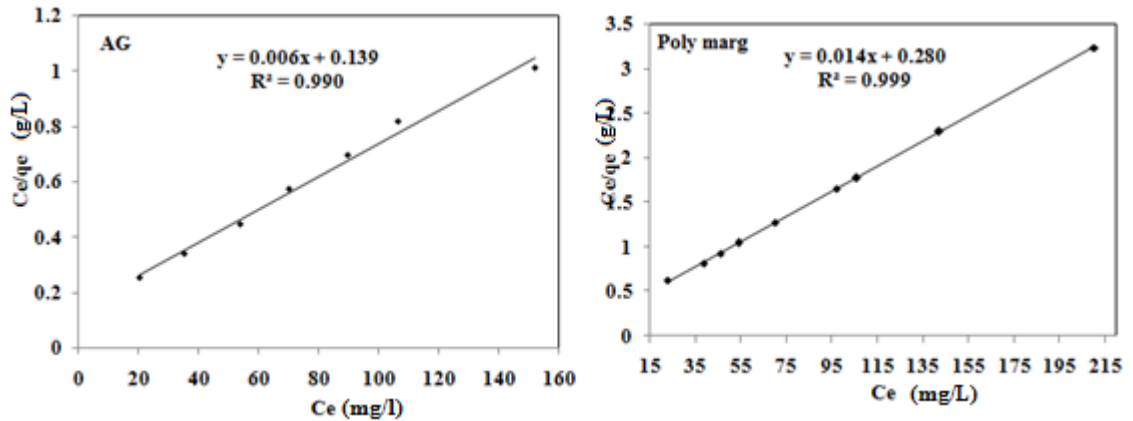


Figure V.15. Model d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine par le charbon actif.

### V.2.6.2. Modèle d'isotherme de Freundlich

L'isotherme de Freundlich est donnée par l'équation[27] :

$$q_e = K_F * (C_e)^{\frac{1}{n}} \dots \dots \dots (V. 10)$$

$$\ln(q_e) = \ln k_F + \frac{1}{n} * \ln(C_e) \dots \dots \dots (V. 11)$$

où  $q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g);

$n, K_F$  : Constantes de Freundlich.

$1/n$  : indique l'intensité de la réaction ou l'hétérogénéité de la surface.

$K_F$  (mg/g) : peut être prise comme capacité relative d'adsorption.

Le tracé de  $\log q_e$  vs.  $\ln C_e$  permet de déterminer  $n$  et  $K_F$ .

La détermination des paramètres de ce modèle se fait en traçant  $\ln(q_e)$  en fonction de  $\ln(C_e)$ , l'ordonnée, à l'origine, représente  $\ln(K_F)$  et la pente ( $1/n$ ).

Selon la valeur de  $1/n$ , on distingue les différents cas suivants :

- $1/n=1$  l'isotherme est linéaire de type C ;
- $1/n > 1$  l'isotherme est convexe de type S.

$(1/n) < 1$  l'isotherme est concave de type L. (ou de type H pour des valeurs plus faibles, H est un cas extrême du type L).

**Tableau V.7.** Paramètre de Langmuir et Freundlich de l'adsorption d'AG sur CA.

	Isotherme de Langmuir			Isotherme de Freundlich		
	$q_{\max}$ (mg/g)	$k_L$	$R^2$	$K_F$	$n$	$R^2$
<b>AG</b>	156,13	18,08	0,998	36,34	0,284	0,943
<b>Poly marg,</b>	71,21	0,0497	0,996	21,26	0,217	0,934

Le tableau V.7 présente les valeurs des constantes de Langmuir et de Freundlich, extrapolées à partir des équations de ces deux modèles. En ajustant les points expérimentaux sur les deux modèles et en se basant sur les valeurs du coefficient  $R^2$ , il apparaît que celui de Langmuir (Figure V.15) exprime mieux le type d'adsorption ( $R^2 = 0,99$ ). Ainsi, les molécules d'acide gallique pourraient être absorbées en monocouches, sans qu'il y ait d'interaction acide gallique- acide gallique. Cette hypothèse est renforcée par les résultats de thermodynamique qui indiquent que l'ordre augmente pendant l'adsorption pour donner, en fin de compte, une distribution bien organisée des molécules d'acide gallique au niveau des sites d'adsorption.

Une comparaison entre les capacités d'adsorption de charbon actif préparé et de plusieurs autres adsorbants (principalement des charbons actifs) de l'AG dans des conditions similaires (modèle de Langmuir, 25°C). est présentée dans le tableau V.8. La valeur de  $q_{\max}$  dans la présente étude est similaire à celle trouvée dans d'autres travaux. On peut donc conclure que les noyaux des dattes pourraient être utilisés, après carbonisation et activation par  $H_3PO_4$ , comme un matériau de référence, et comme un adsorbant efficace pour éliminer GA dans des solutions aqueuses. Les différences observées entre certains des charbons activés sélectionnés peuvent être attribuées à leurs origines et traitements thermiques.

**Tableau V.8.** Comparaison de la capacité d'adsorption de charbon actif préparé avec d'autres adsorbants (valeurs de model de Langmuir, 25°C)

Adsorbant	pH	q <sub>max</sub> (mg/g)	Référence
Charbon actif préparé	4,5	156,1	Présente étude
Olive pomace AC in alginate beads: granular powdered	4,35	62,5	28
Bituminous coal-based AC	3,4-3,7	175 (20°C)	29
Powdered AC	/	57,5	30
Multiwalled C-nanotubes	/	17,6 to 23,5	
Anionic resin	/	263,2	31
TiO <sub>2</sub> -coated AC	3	4,9	32
Montmorillonite	5	20,2	33
Chitosan-HAP composite	6	23,3 (30°C)	34
Chitosan-diatomite	6	22,9(30°C)	35

**V.7. Effet de la température et étude thermodynamique : le cas de l'acide gallique.**

L'effet de la température sur le phénomène d'adsorption a été étudié en variant la température de 291 à 312 Kelvin à l'aide d'un bain thermostat. Les essais ont été réalisés en agitant 100 mg de charbon actif dans 150 ml de la solution d'acide gallique à 100 mg/L. Ces mélanges sont maintenus à des agitations constantes de 180 tr/min, pendant une durée de 360min. La concentration résiduelle de l'acide gallique a été déterminée après le dosage par le réactif de Folin-Ciocalteu à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{max} = 760 \text{ nm}$ ).

L'étude des paramètres thermodynamiques tels que l'énergie libre standard de Gibbs ( $\Delta G^\circ$ ), l'entropie standard ( $\Delta S^\circ$ ) et l'enthalpie standard ( $\Delta H^\circ$ ), nous aidera à comprendre la nature de l'adsorption de GA sur l'absorbant DSAC.

Ceux-ci peuvent être déterminés à l'aide des équations suivantes:

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_L^\circ \dots \dots \dots (12)$$

$$\ln K_L^\circ = \left( \frac{\Delta S^\circ}{R} \right) - \left( \frac{\Delta H^\circ}{RT} \right) \dots \dots \dots (13)$$

$$\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ \dots \dots \dots (14)$$

Où:  $\Delta G^\circ$  est la variation d'énergie libre ( $\text{kJ.mol}^{-1}$ ) ;

**CHAPITRE V Étude de l'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols sur le charbon actif**

R est la constante universelle des gaz (8,314 J/mol /K) ;

T est la température absolue (K).

$K_L^\circ$  (sans dimension) : Constante de Langmuir «thermodynamique» pour le processus d'adsorption[36-37], déterminée à partir de  $K_L$  de Langmuir à température standard  $C^\circ=1\text{mol/l}$ .

$$K_L^\circ = K_L \left( \frac{\text{L}}{\text{mg}} \right) \times 1000 \left( \frac{\text{mg}}{\text{g}} \right) \times M_{GA} \left( \frac{\text{g}}{\text{mol}} \right) \times C^\circ \left( \frac{\text{mol}}{\text{l}} \right) \dots \dots \dots (15)$$

Où :  $m_{GA} = 170,12 \text{ g/mol}$  est la masse molaire GA, le facteur 1000 permet de convertir les g en mg. Les paramètres d'enthalpie ( $\Delta H^\circ$ ) et d'entropie ( $\Delta S^\circ$ ) ont été estimés par les équations classiques à partir de la pente de la droite  $\ln K_d$  en fonction  $\frac{1}{T}$  (figure V.16). Les valeurs de  $\Delta G^\circ$  (kJ / mol) calculées à partir de  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$  (tableau V.9).

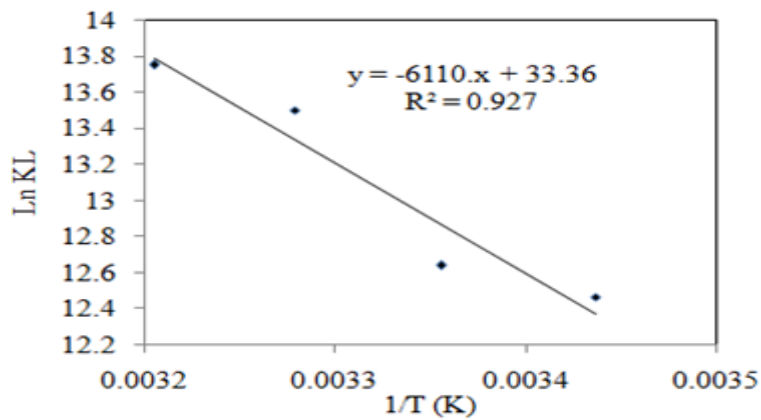


Figure V.16. Diagramme de Van'tHoff pour l'adsorption de GA sur le charbon actif.

Tableau V.9. Paramètres thermodynamiques de l'adsorption d'acide gallique sur charbon actif préparé.

T (K)	$K_L$ (L/mg)	$K_L^\circ$ (sans dimension)	$\ln K_L^\circ$	$\Delta G^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta H^\circ$ (kJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (J/mol)
291	15,2	258704	12,463	- 30,153	50,798	277,355
298	18,08	307721,6	12,636	- 31,308		
305	42,68	726413,6	13,495	- 34,222		
312	54,99	935929,8	13,749	- 35,665		

Les valeurs négatives  $\Delta G^\circ$  ont confirmé la faisabilité du processus et la nature spontanée de l'adsorption avec une bonne affinité de l'acide gallique par le charbon actif préparé. La valeur positive  $\Delta H^\circ$  indique la nature de réaction du processus endothermique, et la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère que certains changements structuraux, qui sont produits sur l'absorbant et le caractère aléatoire à l'interface solide/liquide ont augmenté pendant le processus d'adsorption. La forte chaleur d'adsorption obtenue indique que la chimisorption, plutôt que l'adsorption physique, est prédominante dans ce cas. En effet, il a été rapporté [38] qu'une valeur de  $\Delta H^\circ$  autour de 50,79 kJ/mol signifie une chimisorption plutôt qu'une adsorption physique.

### **Conclusion**

Cette étude a été réalisée en deux étapes, la première fut la préparation d'un charbon actif à partir d'un déchet naturel lignocellulosique, autrement dit de noyaux de dattes et de caractériser les charbons obtenus. La préparation de l'échantillon, par traitement chimique à l'acide phosphorique concentré à 85 % et la carbonisation à 700 °C, ont permis d'obtenir un charbon avec de bonnes propriétés physico-chimiques et structurales. Les résultats de mesures de surfaces spécifiques et de fonctions de surface peuvent être corrélés. Enfin des possibilités d'application comme, des essais d'adsorption ou de traitement des eaux sont alors envisageables.

La seconde étape de l'étude de l'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine sur le charbon actif préparé a été réalisée afin de comprendre le mécanisme d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour d'écrire la cinétique d'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols extraits de la margine, impliquant ainsi un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble d'être une étape non négligeable dans le processus d'adsorption, les valeurs négatives des trois



## **CHAPITRE V Étude de l'adsorption de l'acide gallique et des polyphénols sur le charbon actif**

paramètres thermodynamiques indiquent que la réaction est une chimisorption spontanée, endothermique. Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption, les molécules d'acide gallique et les polyphénols extraits de la margine sont alors absorbées en monocouches, sans qu'il y'ait d'interactions entre l'adsorbât, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface d l'adsorbant.

## **Références bibliographiques**

- [1] C. Djilani, R. Zaghdoudi, A. Modarressi, M. Rogalski, F. Djazi, A. Lallam, Elimination of organic micropollutants by adsorption on activated carbon prepared from agricultural waste, *Chemical Engineering Journal*, 189 (2012) 203-212.
- [2] M.N. Rashed, Adsorption technique for the removal of organic pollutants from water and wastewater, *Organic pollutants-monitoring, risk and treatment*, (2013) 167-194.
- [3] D. Rajkumar, K. Palanivelu, N. Balasubramanian, Combined electrochemical degradation and activated carbon adsorption treatments for wastewater containing mixed phenolic compounds, *Journal of Environmental Engineering and Science*, 4 (2005) 1-9.
- [4] H.P. Boehm, Chemical Identification of Surface Groups, *Advances in Catalysis*. Eley, DD, Pines, H., Weisz, PB, eds. Academic Press, New York, 16 (1966) 179-274.
- [5] H.P. Boehm, Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment, *Carbon*, 40 (2002) 145-149.
- [6] N. Bouchelkia, L. Mouni, L. Belkhiri, A. Bouzaza, J.-C. Bollinger, K. Madani, F. Dahmoune, Removal of lead (II) from water using activated carbon developed from jujube stones, a low-cost sorbent, *Separation Science and Technology*, 51 (2016) 1645-1653.
- [7] R. Baccar, J. Bouzid, M. Feki, A. Montiel, Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions, *Journal of hazardous materials*, 162 (2009) 1522-1529.
- [8] G. Crini, P.-M. Badot, *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*, PUFC, Besançon, 353 (2007).
- [9] N. Fiol, I. Villaescusa, Determination of sorbent point zero charge: usefulness in sorption studies, *Environmental Chemistry Letters*, 7 (2009) 79-84.
- [10] A. Azou, G. Martin, P. Le Cloirec, M. Baudu, Analyse thermique pour la desorption de charbon actif saturé de solvants, *Environmental Technology*, 13 (1992) 595-601.
- [11] O. Zanella, I.C. Tessaro, L.A. Féris, Desorption-and decomposition-based techniques for the regeneration of activated carbon, *Chemical Engineering & Technology*, 37 (2014) 1447-1459.
- [12] C. Bouchelta, M.S. Medjram, O. Bertrand, J.-P. Bellat, Preparation and characterization of activated carbon from date stones by physical activation with steam, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 82 (2008) 70-77.

- [13] S. Balci, T. Doğu, H. Yücel, Characterization of activated carbon produced from almond shell and hazelnut shell, *Journal of Chemical Technology & Biotechnology: International Research in Process, Environmental and Clean Technology*, 60 (1994) 419-426.
- [14] L. Li, P.A. Quinlivan, D.R. Knappe, Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution, *Carbon*, 40 (2002) 2085-2100.
- [15] S.A. Hosseini, O. Gholipour, Removal of arsenic from aqueous solutions using MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nano spinel and GO/MgFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanocomposite: an application of response surface methodology, desalination and water treatment, 89 (2017) 162-170.
- [16] A. El-Hendawy, 47 An insight into KOH activation mechanism via production of microporous activated carbon for heavy metal removal, *Egyptian Journal of Chemistry*, 51 (2008) 681.
- [17] D. Everett, IUPAC-Division of Physical Chemistry, Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units-Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry, *Pure ApplChem*, 31 (1992) 577-638.
- [18] Huguenin, J.; OuldSaadHamady, S.; Bourson, P. Monitoring Deprotonation of Gallic Acid by Raman Spectroscopy. *J. Raman Spectrosc.* 2015, 46, 1062–1066.
- [19] N. Elboughdiri, B. Jamoussi, A. Hannachi, M. Romdhane, A. Abderraba, Séparation des composés phénoliques de la margine, *Déchets sciences & techniques*, (2007) 17-23.
- [20] P. Ribéreau-Gayon, *Les Composés phénoliques des végétaux: par Pascal Ribéreau-Gayon*, Dunod, 1968.
- [21] S. Georgé, P. Brat, P. Alter, M.J. Amiot, Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 1370-1373.
- [22] J. Goupy, L. Creighton, *Introduction aux plans d'expériences-3ème édition*, Hachette, 2006.
- [23] F. Bendebane, F. Ismail, L. Bouziane, Extraction of naphthalene from an organic phase with the mixture DMSO-methanol-phenol in batch mode. Application of a composite centered design (CCD), *Energy Procedia*, 50 (2014) 642-651
- [24] V.C. Srivastava, M.M. Swamy, I.D. Mall, B. Prasad, I.M. Mishra, Absorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and surfaces a: physicochemical and engineering aspects*, 272 (2006) 89-104.

- [25] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [26] A. Mittal, A. Malviya, D. Kaur, J. Mittal, L. Kurup, Studies on the adsorption kinetics and isotherms for the removal and recovery of Methyl Orange from wastewaters using waste materials, *Journal of hazardous materials*, 148 (2007) 229-240.
- [27] H. Freundlich, *Colloid and Capillary Chemistry*, EP Dutton and Co. New York, (1928) 901-910.
- [28] H. Annab, N. Fiol, I. Villaescusa, A. Essamri, A proposal for the sustainable treatment and valorisation of olive mill wastes, *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7 (2019) 102803.
- [29] J. Garcia-Araya, F. Beltran, P. Alvarez, F. Masa, Activated carbon adsorption of some phenolic compounds present in agroindustrial wastewater, *Adsorption*, 9 (2003) 107-115.
- [30] F.-f. Liu, S.-g. Wang, J.-l. Fan, G.-h. Ma, Adsorption of natural organic matter surrogates from aqueous solution by multiwalled carbon nanotubes, *The Journal of Physical Chemistry C*, 116 (2012) 25783-25789
- [31] M.D. Víctor-Ortega, D. Airado-Rodríguez, Revalorization of agro-industrial effluents based on gallic acid recovery through a novel anionic resin, *Process Safety and Environmental Protection*, 115 (2018) 17-26.
- [32] N.J. Vickers, Animal communication: when i'm calling you, will you answer too?, *Current biology*, 27 (2017) R713-R715.
- [33] A.M. Ahmat, T. Thiebault, R. Guégan, Phenolic acids interactions with clay minerals: A spotlight on the adsorption mechanisms of Gallic Acid onto montmorillonite, *Applied Clay Science*, 180 (2019) 105188.
- [34] S. Fan, Z. Huang, Y. Zhang, H. Hu, X. Liang, S. Gong, J. Zhou, R. Tu, Magnetic chitosan-hydroxyapatite composite microspheres: Preparation, characterization, and application for the adsorption of phenolic substances, *Bioresource technology*, 274 (2019) 48-55

- [35] X. Song, Z. Chai, Y. Zhu, C. Li, X. Liang, Preparation and characterization of magnetic chitosan-modified diatomite for the removal of gallic acid and caffeic acid from sugar solution, *Carbohydrate polymers*, 219 (2019) 316-327.
- [37] X. Zhou, X. Zhou, The unit problem in the thermodynamic calculation of adsorption using the Langmuir equation, *Chemical Engineering Communications*, 201 (2014) 1459-1467.
- [38] S. Salvestrini, V. Leone, P. Iovino, S. Canzano, S. Capasso, Considerations about the correct evaluation of sorption thermodynamic parameters from equilibrium isotherms, *The Journal of Chemical Thermodynamics*, 68 (2014) 310-316.
- [39] G. Mckay, *Use of Absorbents for the Removal of Pollutants from Wastewater*, CRC press, 1995.

**CHAPITRE VI**

**Étude de la dégradation**

**photocatalytique de l'acide gallique**

**par TiO<sub>2</sub>/UV et TiO<sub>2</sub>/UV/charbon actif.**

## Introduction

La photocatalyse homogène ou hétérogène est une méthode de dégradation (ou minéralisation) de nombreux déchets engendrés par l'activité humaine. Son principe repose sur l'activation d'un semi-conducteur (catalyseur) par la lumière. Les semi-conducteurs utilisés ayant une large bande interdite (bande gap), souvent ce sont des oxydes ou des sulfures [1].

Dans ce chapitre, on étudie la dégradation photocatalytique hétérogène de l'acide gallique, en utilisant le semi-conducteur  $\text{TiO}_2$  commercial en suspension et le  $\text{TiO}_2$  en mélange avec le charbon actif préparé, en présence d'une lumière UV de puissance 9w.

Nous avons étudié, en premier lieu, l'influence de quelques paramètres expérimentaux tels que la concentration initiale en AG, la masse de  $\text{TiO}_2$  et le pH de la solution. En suite, nous avons discuté les résultats concernant la cinétique de la dégradation photocatalytique par le  $\text{TiO}_2$  en suspension et par le  $\text{TiO}_2$  mélangé avec le charbon actif en suspension.

### VI.1. Protocole expérimental de la dégradation photocatalytique

Toutes les expériences ont été effectuées dans un réacteur BATCH (Figure VI.1). Le réacteur est un cylindre de pyrex équipé d'une lampe plongeante centrale, il comporte une double enveloppe qui permet de thermostatier l'enceinte du réacteur par circulation d'un fluide caloporteur. Il est agité par un barreau magnétique. L'irradiation de la solution est assurée par une lampe UV-A (315-400 nm), 9 W, placée dans une double enveloppe pyrex refroidie par une circulation d'eau. Ce réacteur permet un bon contrôle du milieu réactionnel et a un volume suffisant pour réaliser des prélèvements.

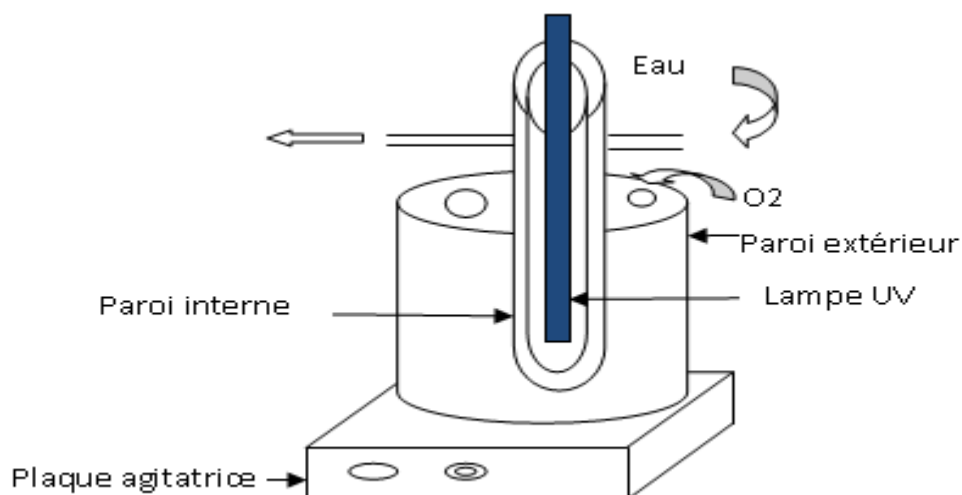


Figure VI.1. Réacteur Batch pour la dégradation photocatalytique.

## VI.2. Catalyseur $\text{TiO}_2$

Le dioxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) utilisé est P-25 commercial de marque Sigma-Aldrich, sous forme des particules en suspension non poreuse, avec une surface spécifique faible de taille moyenne de 25 nm.

### VI.2.1. Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB) de la surface de $\text{TiO}_2$ .

Cette caractérisation microscopique de  $\text{TiO}_2$  commercial à la surface, par le MEB de marque Quanta 250 à filament de tungstène de la compagnie FEI, sur des particules inférieures à 0.2 mm de dimension, permet d'identifier la morphologie externe.

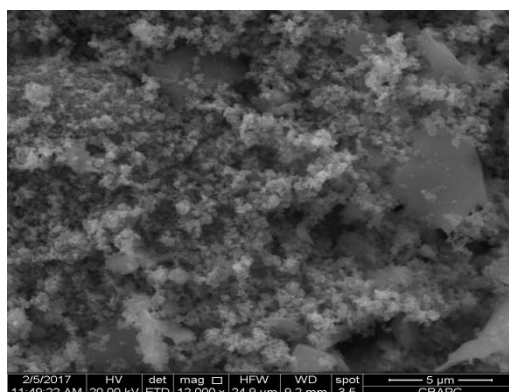


Figure VI.2. Cliché MEB de la structure de  $\text{TiO}_2$ .



Les images de MEB obtenues par diffusion des électrons secondaires à une échelle de 5 et 3  $\mu\text{m}$  de la surface de  $\text{TiO}_2$  commercial, présentent une morphologie sans aucune forme définie, il se présente sous forme d'agglomérat avec différentes tailles de grains et plus au moins semblables.

### VI.2.2. Analyse dispersive en énergie (EDS) de $\text{TiO}_2$ .

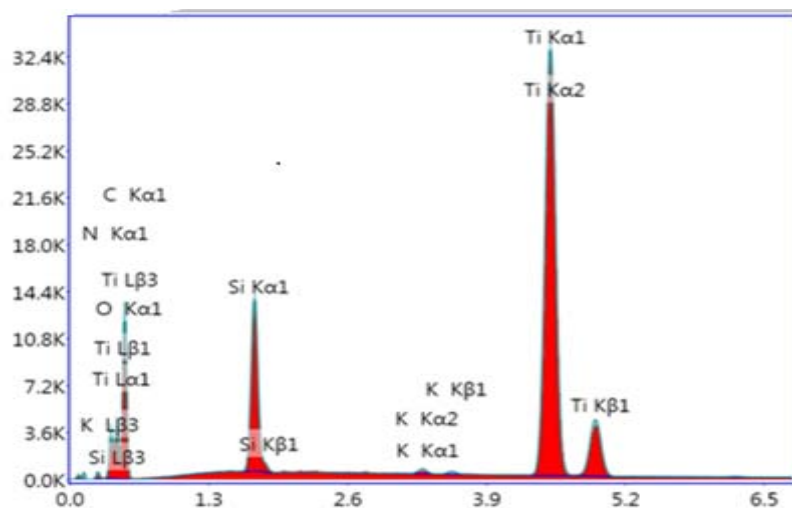


Figure VI.3. Spectre EDS de  $\text{TiO}_2$ .

Le spectre EDS de  $\text{TiO}_2$  est donné dans la Figure VI.3. La composition élémentaire se présente de la manière suivante : 1,3% C, 42,35% O, 7,3 %Si et 48,69 % Ti. La composition du  $\text{TiO}_2$  est similaire à celles rapportées dans la littérature[2].

### VI.2.3. Diffraction des rayons X de $\text{TiO}_2$

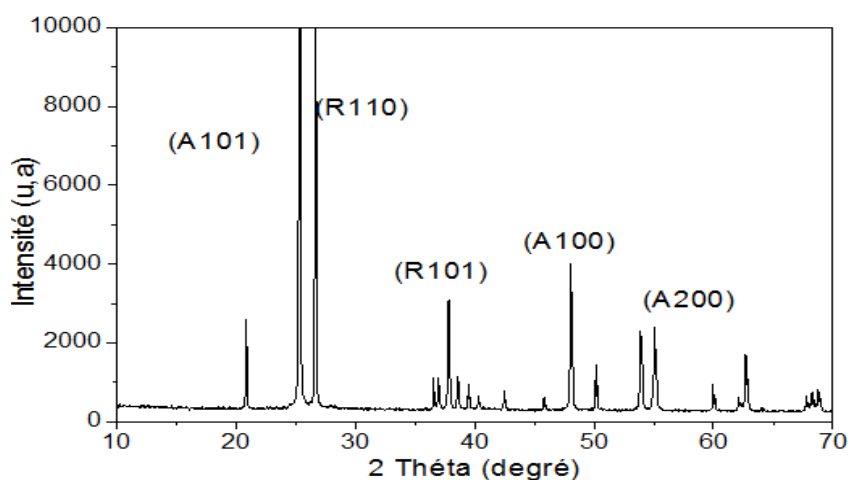


Figure VI.4. Diagramme de diffraction des rayons X de  $\text{TiO}_2$ .

Les diffractogrammes des rayons X de  $\text{TiO}_2$  montrent la présence de deux phases cristallines anatase et rutile, les pics aux angles de diffraction de 20,80, 25,34, 37,69, 48,08, 50,92, 55,10 et 59,966° correspondent aux réflexions du (101), (004), (200) et (105) (211) et (204) aux plans de cristal de ( $\text{TiO}_2$ ) d'anatase. Les raies aux angles de diffraction de 26.681 et 36.999° correspondent aux réflexions du (110), aux plans de cristal de ( $\text{TiO}_2$ ) rutile[3].

### **VI.3. Dosage des polyphénols par le réactif de Folin-Ciocalteu**

Le réactif de Folin-Ciocalteu est constitué par le Mélange de phosphotungstique ( $\text{H}_3\text{PW}_{12}\text{O}_{40}$ ) et phosphomolybdique ( $\text{H}_3\text{PMo}_{12}\text{O}_{40}$ ). Il est réduit, lors de l'oxydation des phénols, en un mélange d'oxydes bleus de tungstène ( $\text{W}_8\text{O}_{23}$ ) et de molybdène ( $\text{Mo}_8\text{O}_{23}$ ) [4], dont l'adsorption à 760 nm est proportionnelle à la quantité de polyphénols.

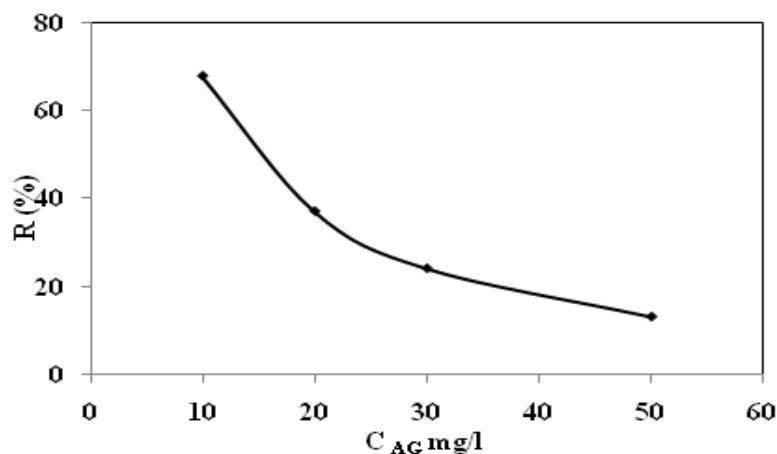
Pour réaliser le dosage, 2,5 de réactif de Folin-ciocalteu (Biochem, dilué 10 fois dans de l'eau ultra pure) sont ajoutés à 0,5 ml des polyphénols. Ensuite, on ajoute 2 ml de carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ). Le blanc de la réaction ne contenant pas des polyphénols est considéré comme le point 0 mg/ml. Les mélanges réactionnels sont agités et incubés durant 15 min à 50°C. Après le refroidissement, la lecture est effectuée à 760 nm à l'aide d'un spectrophotomètre uv-visible [5].

### **VI.4. Effets des différents paramètres sur la dégradation photocatalytique.**

Les essais ont été réalisés par agitation d'un litre de solution d'acide gallique avec différentes masses de  $\text{TiO}_2$ , dans un réacteur Batch, sous une agitation constante de 200 tr/min. Des volumes de 2 ml de chaque échantillon ont été soutirés, centrifugés à 2700 Tr/min pendant 15 min. La concentration résiduelle de l'acide gallique a été déterminée après le dosage par le réactif de Folin-Ciocalteu à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\text{max}} = 760 \text{ nm}$ ).

### VI.4.1. Effet de la concentration initiale de l'AG sur la dégradation photocatalytique

L'influence de la concentration de l'acide gallique a été étudiée dans l'intervalle (10 – 50 mg/L), avec 100 mg de  $\text{TiO}_2$  dans le réacteur Batch, pendant 300 min à 25°C, au pH initiale de la solution pH= 4,6.

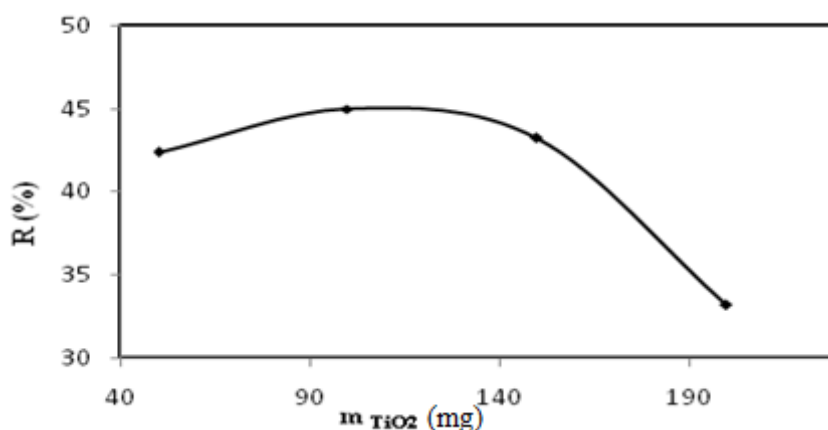


*Figure VI.5. Effet de la concentration initiale de l'AG sur la dégradation photocatalytique (m  $\text{TiO}_2$ =100mg, V=1L, Temps=300min, pH=4,6, T=298K)*

Les résultats obtenus montrent que la dégradation de l'acide gallique est inversement proportionnelle à la concentration initiale. En effet, plus la concentration initiale de l'acide gallique est importante, plus l'efficacité de la photodégradation diminue. Pour les fortes concentrations, la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$  à la surface du photocatalyseur est réduite, puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de l'acide gallique et comme déjà mentionné, l'efficacité de la photocatalyse est liée directement au nombre de radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. À une forte concentration en AG, une quantité importante de rayons UV peut être absorbée par les molécules de l'AG plutôt que par les particules de photocatalyseur, ce qui réduit l'efficacité de la dégradation photocatalytique car les concentrations des espèces  $\bullet\text{OH}$  diminuent [6,7].

### VI.4.2. Effet de la dose du catalyseur sur la dégradation photocatalytique

Pour évaluer l'effet de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la dégradation photocatalytique de l'acide gallique, nous avons fait varier la concentration en photocatalyseur de 50 à 200 mg et fixé les autres paramètres opératoires à ( $C_0 = 10 \text{ mg/L}$ ,  $V=1\text{L}$ ,  $\text{pH} = 4,5$ ,  $T=25 \text{ }^\circ\text{C}$ , temps 300min).



**Figure VI.6.** Influence de la dose de  $\text{TiO}_2$  sur l'efficacité de la photodégradation de AG par  $\text{TiO}_2$ . ( $C_{AG}=10\text{mg}$ ,  $V=1\text{L}$ , Temps=300min,  $\text{pH}=4,6$ ,  $T=298\text{K}$ )

L'influence de la dose du photocatalyseur sur l'efficacité de la photodégradation de l'AG par  $\text{TiO}_2$  est illustrée dans la figure VI.6.

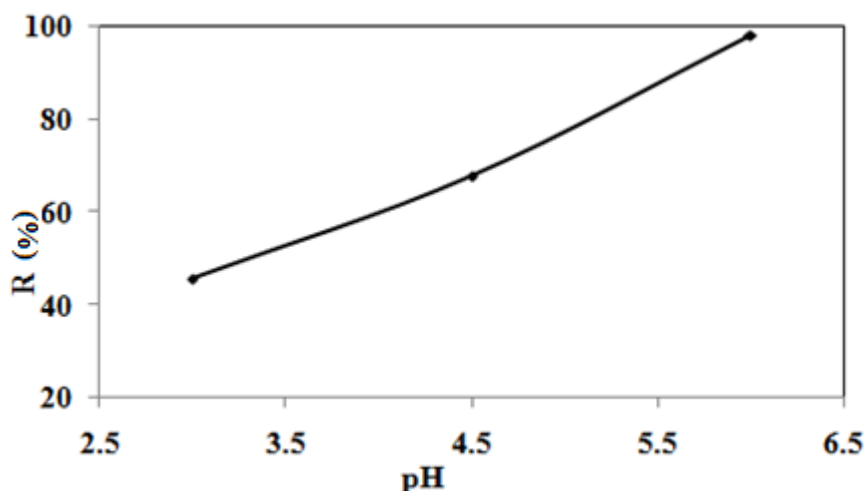
L'efficacité de la dégradation croît en fonction de la concentration du photocatalyseur jusqu'à la concentration 120 mg/L, alors qu'elle diminue lorsque la concentration en photocatalyseur  $\text{TiO}_2$  dépasse cette valeur. L'augmentation de la concentration du photocatalyseur de 50 mg/L à 120 mg/L conduit à une augmentation du nombre de sites actifs ce qui conduit à l'amélioration de l'efficacité de la dégradation photocatalytique. Cependant, au-delà de la concentration 120 g/l, on constate une diminution de l'efficacité de la dégradation photocatalytique et ceci suite à la saturation des sites actifs due à l'adsorption de la totalité des molécules de l'acide gallique sur la surface des particules de photocatalyseur  $\text{TiO}_2$ . L'excès en particules de photocatalyseur augmente aussi l'opacité de la suspension, représentant ainsi un obstacle inhibiteur de l'émission du champ lumineux. Les résultats

obtenus montrent que la dégradation de l'acide gallique dépend inversement de la concentration initiale. En effet plus la concentration initiale en AG est importante, plus l'efficacité de la photodégradation diminue. Pour les fortes concentrations, la génération de radicaux  $\bullet\text{OH}$  à la surface du photocatalyseur est réduite, puisque les sites actifs sont couverts par les molécules de l'acide gallique et, comme déjà mentionné, l'efficacité de la photocatalyse est liée directement au nombre de radicaux hydroxyles  $\bullet\text{OH}$  sur la surface du catalyseur et à leur probabilité de réagir avec les molécules du polluant. À une forte concentration en AG, une quantité importante de rayons UV peut être absorbée par les molécules de l'AG plutôt que par les particules du photocatalyseur, ce qui réduit l'efficacité de la dégradation photocatalytique car les concentrations des espèces  $\bullet\text{OH}$  diminuent [8-10].

#### **VI.4.3. Influence du pH de la solution sur la dégradation photocatalytique.**

Le pH est l'un des principaux facteurs influençant l'efficacité de la dégradation photocatalytique hétérogène des polluants.

L'effet du pH sur la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique a été étudié sur une gamme de pH variant entre 3 et 7. Le pH a été ajusté par addition de NaOH pour les milieux basiques et HCl pour les milieux acides. Les expériences ont été réalisées sur des solutions de concentration initiale de l'Acide Gallique de 10 mg/L, en présence de 100 mg/L de  $\text{TiO}_2$  en suspension.



**Figure VI.7.** Influence du pH sur l'efficacité de la photodégradation de l'acide gallique sur le TiO<sub>2</sub>, ( $m_{TiO_2} = 100mg$ ,  $C_{AG} = 10mg$ ,  $V = 1L$ ,  $Temps = 300min$ ,  $pH = 4,6$ ,  $T = 298K$ )

Les résultats obtenus dans la figure VI.7 montre le pourcentage de photodégradation qui augmente avec l'augmentation de PH, expliqué par la force d'attraction entre l'acide gallique et la charge de surface du photocatalyseur augmentant la probabilité de rencontre avec le photocatalyseur, A pH=3, on observe une chute de l'activité photocatalytique, ceci est dû à des interactions répulsives entre l'acide gallique et la charge de surface du photocatalyseur.

## VI.5. Modélisation de la cinétique par la loi de Langmuir-Hinshelwood

Modélisation sur l'ensemble de la courbe concentration = f (temps)

Le volume  $V$  du réacteur fermé parfaitement agité étant constant, l'évolution de la concentration en l'acide gallique en fonction du temps s'exprime:[11]

$$r = -\frac{dc_A}{dt} \dots \dots \dots (VI.A)$$

La vitesse de dégradation avec un modèle de Langmuir-Hinshelwood (LH) appliquée à une réaction monomoléculaire avec une chimisorption moléculaire, en négligeant l'adsorption, s'exprime selon :

$$r = \frac{k K C_A}{1 + K C_A} \dots \dots \dots (VI.2)$$

Avec  $k$  : la constante de vitesse

$K$  : la constante d'adsorption

L'égalisation des expressions (VI.1) et (VI.2), suivi d'une intégration entre l'état initial et l'instant  $t$  conduit à l'expression suivante :

$$\frac{t}{c_A^0 - c_A} = \frac{1}{kK} \frac{\ln\left(\frac{c_A^0}{c_A}\right)}{c_A^0 - c_A} + \frac{1}{k} \dots \dots \dots (VI.3)$$

Ave  $c_A^0$ : la concentration initiale

Il s'agit de l'équation d'une droite dans l'espace si le modèle LH représente de manière satisfaisante les points expérimentaux, une régression linéaire permet alors de déterminer les paramètres  $k$  et  $K$ .

### VI.6. Cinétique de la dégradation photocatalytique de l'acide gallique par $\text{TiO}_2$ .

Pour les faibles concentrations, le terme  $K_C$  est négligeable devant 1, la réaction suit une cinétique de pseudo premier ordre donc l'équation (VI.2) devient comme suit:

$$\ln\left(\frac{c_0}{c}\right) + k(c_0 - c) = k_r K t \dots \dots \dots (VI.4)$$

La vitesse de réaction dépend de la concentration initial  $C_0$  et le processus est décrit par la réaction suivante:

$$-\frac{dC}{dt} = k_{app} C \dots \dots \dots (VI.5)$$

$K_{app}$  ( $\text{min}^{-1}$ ) est la constante de la vitesse apparente

Afin de déterminer l'ordre de la réaction de dégradation photocatalytique de l'acide gallique par le  $\text{TiO}_2$ , nous avons tracé la courbe de  $\ln(C/C_0)$  en fonction du temps pour différentes concentrations initiales  $C_0$ . L'obtention d'une droite (Figure VI.8) indique une cinétique de photo dégradation de première ordre [12,13]. La constante de la vitesse apparente ( $k_{app}$ ) est déterminée à partir de la pente de la régression linéaire.

l'intégration de l'équation précédente (VI.5) donne:

$$\ln \frac{C_0}{C_t} = K_{app} t \dots \dots \dots (VI.6)$$

Le temps de demi-vie de la réaction correspond à la disparition de la moitié de la quantité initiale du substrat:

$$t_{1/2} = \frac{0.5 C_0}{k_r} + \frac{\ln 2}{k_r K} \dots \dots \dots (VI.7)$$

D'autre part, pour la réaction de constante apparente de réaction, les temps de demi-vie sont calculés selon l'équation :

$$t'_{1/2} = \frac{\ln 2}{k_{app}} \dots \dots \dots (VI.8)$$

$t'_{1/2}$  étant le temps de demi-vie calculé à partir de  $K_{app}$ .

Ainsi, si l'on trace  $\ln (C_0/C)$  en fonction du temps et si la dégradation suit un mécanisme de L-H, une droite est obtenue. La pente de cette droite permet alors de déterminer la constante de vitesse apparente  $K'$ . Pour connaître  $K_r$  et  $K$ , il est nécessaire de dégrader le substrat à différentes concentrations  $C_0$ .

La cinétique de la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique sur TiO<sub>2</sub> a été déterminée pour différentes concentrations initiales (10, 20, et 30 mg/L), en fixant les autres paramètres opératoires ( $V= 1l$ ,  $mTiO_2 = 100$  mg,  $pH = 4.5$  et  $T=25$  °C).

La figure VI.8. illustre le tracé de  $\ln (C_t/C_0)$  en fonction du temps d'irradiation de la photodégradation de l'Acide Gallique à différentes concentrations initiales par le TiO<sub>2</sub> en suspension.

Les constantes cinétiques du modèle de Langmuir-Hinshelwood,  $K_{app}$ , les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) ainsi que le temps de demi-vie  $t^{1/2}$  sont donnés dans le tableau V.01.

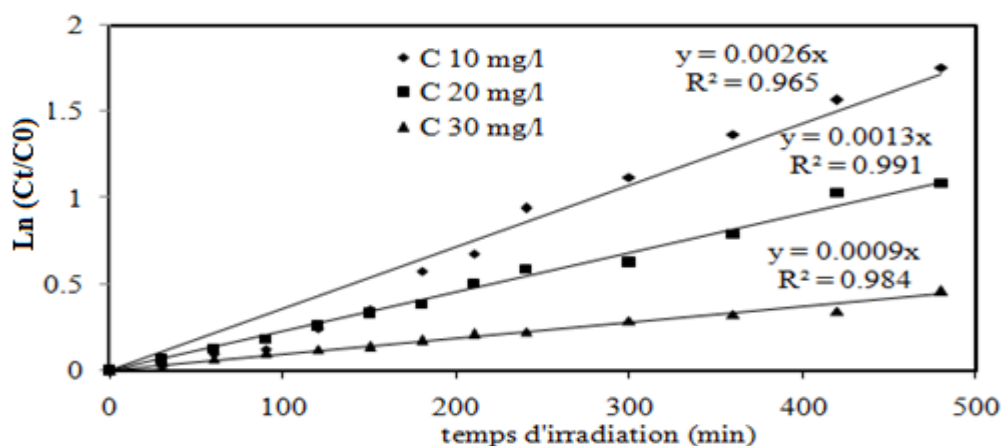


Figure VI.8. Tracé de  $\ln (C_t/C_0)$ , en fonction du temps d'irradiation de l'Acide Gallique par TiO<sub>2</sub>

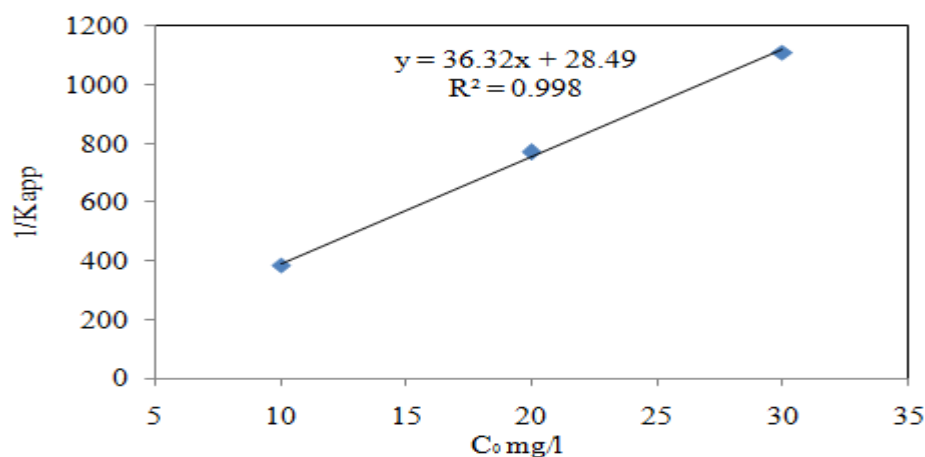


**Tableau V.01.** Constantes cinétiques de model pseudo premier ordre et le temps de demi-vie  $t_{1/2}$  de l'Acide Gallique par TiO<sub>2</sub>.

$C_0$	$k_{app}$ ( $10^{-3}$ ) $\text{min}^{-1}$	$t_{1/2}$ min	$R^2$
10	3	0,23	0,965
20	2	0,34	0,991
30	0,1	6,93	0,984

La cinétique de dégradation photocatalytique de l'acide gallique par TiO<sub>2</sub> montre un accord assez satisfaisant avec des coefficients de corrélation  $R^2 > 0,96$ .

Les résultats obtenus montrent que la constante de vitesse de la dégradation ( $k_{app}$ ) diminue à mesure que la concentration en AG augmente. Ce fait s'explique par la très forte occupation des sites réactifs du TiO<sub>2</sub> aux concentrations très élevées en AG et l'opacité de la solution de l'AG aux rayonnements utilisés et donc par une faible activation du matériau photocatalyseur (c'est-à-dire une faible production de radicaux OH•), à des concentrations initiales de l'AG élevées, les photons UV peuvent être absorbés par les molécules AG plutôt que par les particules semi-conductrices TiO<sub>2</sub>. Ces observations sont en accord avec d'autres travaux [14,15].



**Figure VI.9.** la variation de  $1/K_{app}$  en fonction de la concentration

à partir de la Figure VI.9. La pente de l'intersection de la droite linéaire de  $1/K_{app}$  en fonction de  $C_0$  donne les constantes  $K_r$  (28.49 mg/L  $\text{min}^{-1}$ ) et  $K_s$  (36.32 mg/L).

## **VI.7. Couplage Photocatalyse/Adsorption**

### **VI.7.1. Étude de la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique par $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , suivie de l'adsorption sur charbon actif**

Dans un premier temps, il est nécessaire d'étudier l'adsorption de l'acide gallique sur le  $\text{TiO}_2$  avant d'allumer la lampe UV. Après une heure d'agitation, le taux d'élimination de l'acide gallique par l'adsorption sur le  $\text{TiO}_2$  est nul. On en conclut que le  $\text{TiO}_2$  n'est pas un adsorbant pour l'acide gallique.

Malgré que l'adsorption est nulle, il est important de la lancer une heure avant la photocatalyse.

La photocatalyse se réalise pendant deux heures dans un réacteur batch *Figure VI.1*. Après la filtration par papier filtre, on réalise l'adsorption de la solution de l'acide gallique filtrée sur le charbon actif dans des flacons ambrés pendant trois heures.

### **VI.7.2. Étude de la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique par $\text{TiO}_2/\text{UV}$ (avant l'adsorption)**

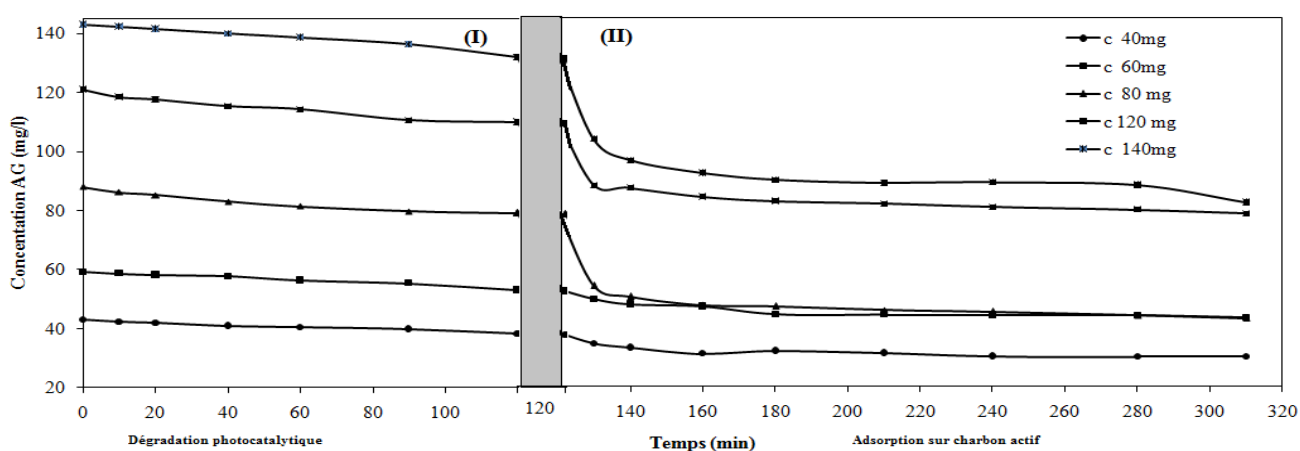
La cinétique de la dégradation photocatalytique de l'Acide Gallique par  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  a été déterminée pour différentes concentrations initiales (40, 60, 80, 120 et 140 mg/L), en fixant les autres paramètres opératoires tels que : ( $V = 1\text{ l}$ ,  $m_{\text{TiO}_2} = 100\text{ mg}$ ,  $\text{pH} = 4.5$ ,  $\text{temps} = 2\text{ h}$  et  $T = 25\text{ }^\circ\text{C}$ ).

La partie (I), dans la figure VI.10, représente la dégradation photocatalytique de l'acide gallique par  $\text{TiO}_2/\text{UV}$ , où l'on constate une faible minéralisation. Le taux de minéralisation diminue avec l'augmentation de la concentration de l'acide gallique (*Tableau V.01*).

### VI.7.3. Adsorption de l'acide gallique après la dégradation photocatalytique

L'adsorption a été réalisée par l'agitation magnétique de 200 ml de la solution minéralisée et filtrée par centrifugation dans des flacons ambrés, avec une masse 50 mg de charbon actif préparé, pendant 240 min.

La partie (II), dans la figure VI.10., représente l'élimination de l'acide gallique par l'adsorption sur charbon actif. Le taux de minéralisation augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'acide gallique (Tableau VI.2.).



**Figure VI.10.** La dégradation catalytique par  $TiO_2/UV$  suivie par l'adsorption sur charbon actif de différentes concentrations de l'AG ( $m_{CA}=50mg$ ,  $V=200mL$ ,  $temps=240min$ ,  $T=298K$ )

**Tableau VI.2.** Le pourcentage d'élimination de l'acide gallique par la photocatalyse  $TiO_2/UV$ , suivie de l'adsorption sur charbon actif préparé.

Temps	t de 0 à 120 min Photocatalyse	t de 120 à 310 Adsorption	Total
Concentration (mg/l)	(%) d'élimination	(%) d'élimination	(%) d'élimination
40	11.36 %	18.59 %	29.96 %
60	10.3 %	16.50 %	26.81 %
80	10.08 %	40.97 %	51.05 %
120	9.16 %	25.86 %	35.03 %
140	7.76 %	34.61 %	42.38 %

### VI.7.4. Cinétique d'adsorption

Les essais de la cinétique ont été réalisés en mélangeant des volumes de 200 ml de solutions minéralisées de l'acide gallique, concentrées de 40 à 140 mg/l, avec des masses de 50 mg de charbon actif préparé, dans des flacons en verre ambré de 250 ml à 25 °C. La

concentration d'acide gallique a été déterminée après le dosage par le réactif de Folin-Ciocalteu à l'aide d'un spectrophotomètre à la longueur d'onde appropriée ( $\lambda_{\max} = 760 \text{ nm}$ ).

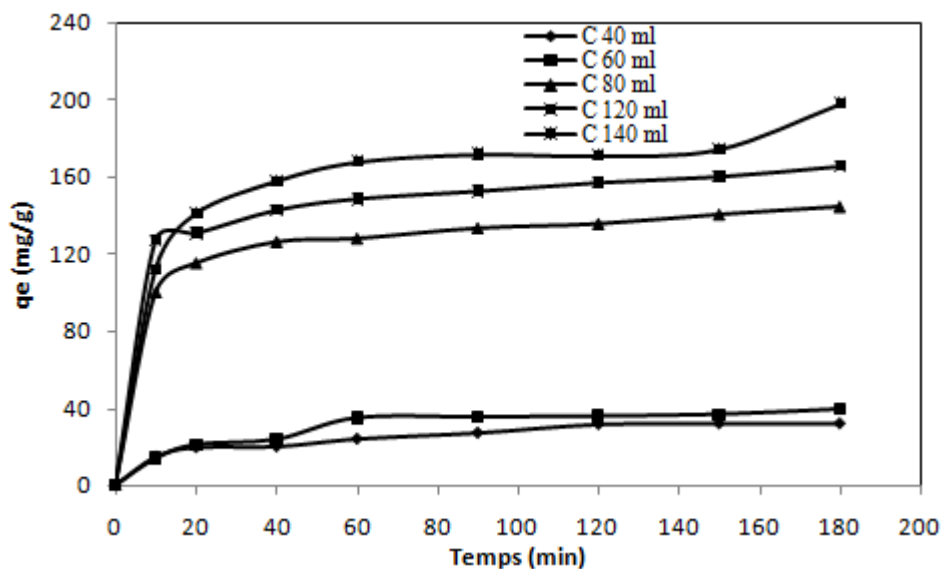


Figure VI.11. Effet du temps de contact sur l'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif. ( $m_{CA}=50 \text{ mg}$ ,  $V=200 \text{ ml}$ ,  $pH=4,5$ ,  $T=298 \text{ K}$ , temps=0 à 180 min)

L'adsorption de l'acide gallique est rapide pendant les 20 premières minutes en raison du nombre élevé des sites disponibles. Après cette période, le taux d'adsorption a été plus lent jusqu'à 60 minutes. Au-delà, un plateau a été atteint.

La quantité éliminée est faible pour les deux premières concentrations (40 et 60 mg/l) et importante pour les autres concentrations (80,120 et 140 mg/l).

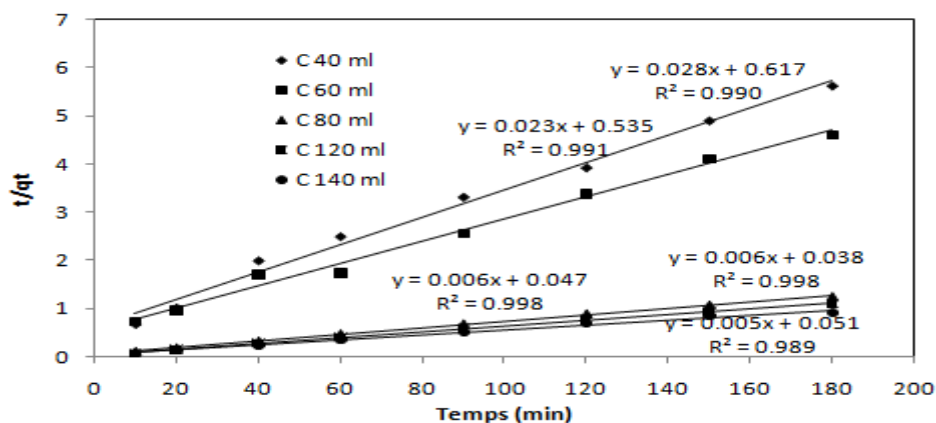
On remarque que la quantité éliminée augmente avec l'augmentation de la concentration de l'acide gallique.

### VI.7.5. Cinétique de pseudo-second ordre

Le model du pseudo-seconde ordre est exprimé par l'équation suivante:[16,17]

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2(q_e - q_t)^2 \dots \dots \dots (V. 9)$$

et  $k_2$ : constantes de vitesse du processus d'adsorption de pseudo-seconde ordre.



**Figure VI.12.** Modèle de pseudo-second ordre pour l'adsorption d'acide gallique par le charbon actif après la minéralisation.

La figure VI.12. montre l'application du modèle de la cinétique de pseudo-second ordre aux résultats obtenus de l'adsorption d'acide gallique. Les valeurs des quantités absorbées  $q_e$ , les constantes de pseudo-seconde ordre  $k_2$  et les coefficients de régression  $R^2$ , pour les concentrations utilisées, sont repris au tableau VI.3.

**Tableau VI.3.** Paramètres cinétiques de pseudo-seconde ordre de l'adsorption d'acide gallique sur le charbon actif.

C <sub>0</sub> (AG)	q <sub>e</sub> (exp) (mg/g)	Pseudo-second ordre		
		K <sub>2</sub> (g/mg /min)	q <sub>e</sub> (mg/g)	R <sup>2</sup>
40 mg/L	31.96	0.028	1.62	0.99
60 mg/l	39.072	0.023	1.86	0.991
80 mg/l	144.3	0.007	142.85	0.998
120 mg/l	165.2	0.006	166.66	0.998
140 mg/l	198.02	0.005	200	0.989

Les valeurs de la quantité éliminée, déterminées par la cinétique de pseudo-premier ordre, sont très faibles et très loin des valeurs expérimentales.

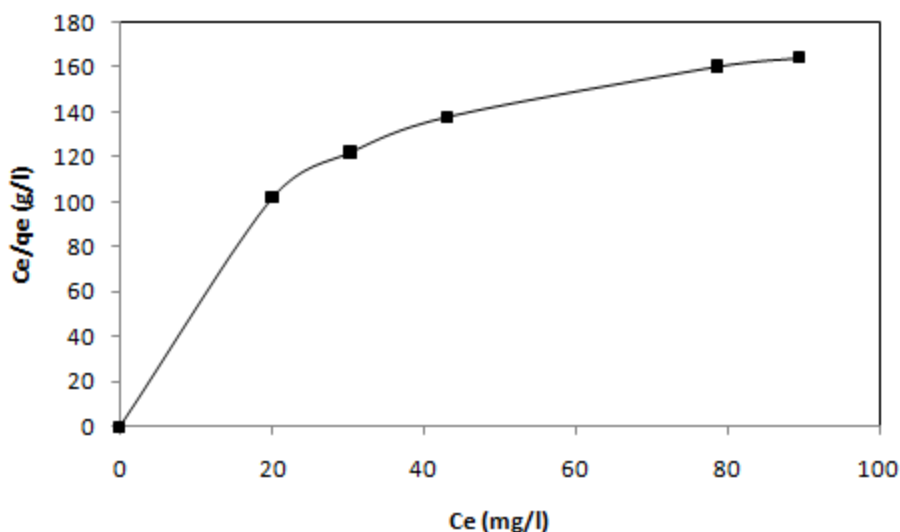
Par contre, les valeurs de la quantité éliminée, déterminées par la cinétique de pseudo-second ordre, sont très petites par rapport aux valeurs expérimentales, pour les concentrations de l'AG 40 et 60 mg/l et très proches des valeurs expérimentales, pour les concentrations de l'AG 80,120 et 140 mg/l.

On conclut, donc, que l'élimination de l'AG par le couplage d'adsorption sur charbon actif à la photocatalyse  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est importante et applicable pour les moyennes concentrations (dans notre cas de 80 à 140 mg/l).

### VI.7.6. Isothermes d'adsorption [18]

Les expériences d'isothermes d'adsorption ont été réalisées en faisant varier la concentration initiale de l'acide gallique dans le volume 2 L, en contact avec une dose de 50 mg de charbon actif, pendant un temps d'équilibre de trois heures.

La figure VI.13 présente l'isotherme de l'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif. Le modèle qui a été le plus adapté dans l'expression des isothermes d'adsorption dans notre étude est celui de Langmuir.



**Figure VI.13.** Isotherme d'adsorption d'acide gallique en solution aqueuse par le charbon actif. ( $m_{CA}=50$  mg,  $V=200$  ml,  $\text{pH}=4,5$ ,  $T=298$  K, temps=240min)

#### VI.7.6.1. Modèle de Langmuir

Les caractéristiques essentielles de l'isotherme de Langmuir peuvent être exprimées en termes de facteur constant (*sans dimension*) de séparation ou de paramètre d'équilibre  $R_L$ , qui est utilisé pour prédire si un système d'adsorption est "favorable" ou "défavorable". Le facteur de séparation  $R_L$  est défini par l'équation suivante : [18]

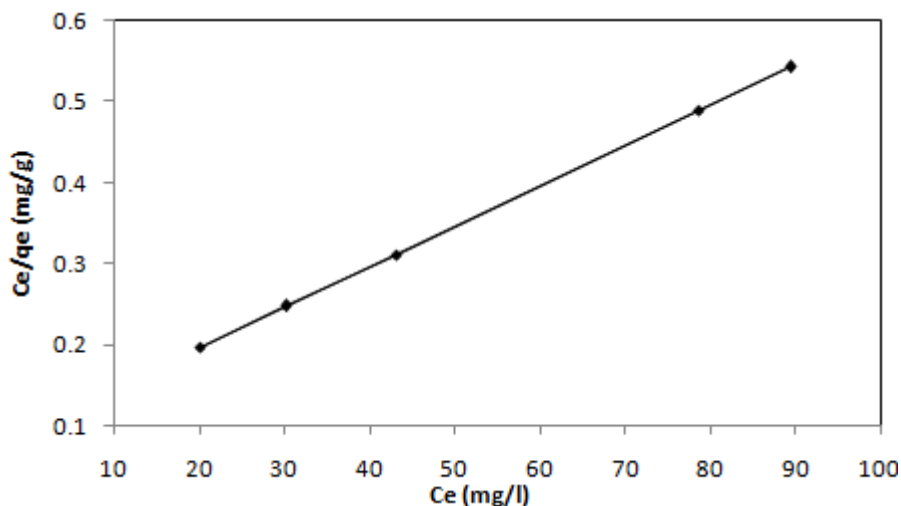
$$R_L = 1/(1 + k_L C_0)$$

L'isotherme est défavorable lorsque  $R_L > 1$ ,

Elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ ,

Elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et est irréversible lorsque  $R_L = 0$ .

Dans cette étude, la valeur de  $R_L$  est  $0 < R_L < 1$  donc l'isotherme est favorable.



**Figure VI.14.** Model d'isotherme de Langmuir pour l'adsorption d'acide gallique sur charbon actif.

Le tableau VI.4. présente les valeurs des constantes de Langmuir à partir de l'équation de ce modèle. En ajustant les points expérimentaux sur le modèle et en se basant sur les valeurs du coefficient  $R^2$ , il apparaît que le model de Langmuir (Figure VI.14.) exprime mieux le type d'adsorption ( $R^2 = 0,99$ ). Ainsi, les molécules d'acide gallique pourraient être absorbées en monocouches..

**Tableau VI.4.** Paramètre de Langmuir de l'adsorption d'AG sur CA.

Isotherme de Langmuir				
$q_{\max}$ (mg/g) expérimentale	$q_{\max}$ (mg/g)	$k_L$	$R^2$	$R_L$
<b>198.02</b>	202.45	20.59	0.999	

## VI.8. Conclusion

L'étude de la dégradation de l'Acide Gallique par la photocatalyse en suspension sur TiO<sub>2</sub>/UV a été examinée par le modèle de Langmuir-Hinshelwood, de coefficients de corrélation  $R^2 > 0,96$ , pour différentes concentrations initiales. L'approche cinétique a démontré que ce modèle est bien adapté à la description de nos résultats expérimentaux. Le taux de dégradation photocatalytique par TiO<sub>2</sub>/UV est de 60% d'Acide gallique/1/100mg de TiO<sub>2</sub>, pour les faibles concentrations (*concentrations d'AG de 10 à 30 mg/l*).

L'étude du procédé de couplage d'adsorption sur charbon actif à la photocatalyse par TiO<sub>2</sub>/UV montre que la dégradation de l'acide gallique par la photocatalyse diminue avec l'augmentation de la concentration de l'AG. Par contre, l'adsorption de l'AG après la dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'AG.



## Références bibliographiques

- [1] M.-G. Ju, G. Sun, J. Wang, Q. Meng, W. Liang, Origin of high photocatalytic properties in the mixed-phase  $\text{TiO}_2$ : a first-principles theoretical study, *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6 (2014) 12885-12892.
- [2] K. Thamaphat, P. Limsuwan, B. Ngotawornchai, Phase characterization of  $\text{TiO}_2$  powder by XRD and TEM, *Agriculture and Natural Resources*, 42 (2008) 357-361.
- [3] Z. Huang, P. Wu, Y. Lu, X. Wang, N. Zhu, Z. Dang, Enhancement of photocatalytic degradation of dimethyl phthalate with nano- $\text{TiO}_2$  immobilized onto hydrophobic layered double hydroxides: a mechanism study, *Journal of hazardous materials*, 246 (2013) 70-78.
- [4] P. Ribéreau-Gayon, *Les Composés phénoliques des végétaux*: par Pascal Ribéreau-Gayon, Dunod, 1968.
- [5] S. Georgé, P. Brat, P. Alter, M.J. Amiot, Rapid determination of polyphenols and vitamin C in plant-derived products, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53 (2005) 1370-1373.
- [6] J. Grzechulska, A.W. Morawski, Photocatalytic decomposition of azo-dye acid black 1 in water over modified titanium dioxide, *Applied Catalysis B: Environmental*, 36 (2002) 45-51.
- [7] C. So, M.Y. Cheng, J. Yu, P. Wong, Degradation of azo dye Procion Red MX-5B by photocatalytic oxidation, *Chemosphere*, 46 (2002) 905-912.
- [8] C. Chen, J. Liu, P. Liu, B. Yu, Investigation of photocatalytic degradation of methyl orange by using nano-sized  $\text{ZnO}$  catalysts, *Advances in Chemical Engineering and Science*, 1 (2011) 9.
- [9] N. Daneshvar, D. Salari, A. Khataee, Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water: investigation of the effect of operational parameters, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 157 (2003) 111-116.
- [10] S. Senthilkumaar, K. Porkodi, R. Vidyalakshmi, Photodegradation of a textile dye catalyzed by sol-gel derived nanocrystalline  $\text{TiO}_2$  via ultrasonic irradiation, *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 170 (2005) 225-232.
- [11] K.V. Kumar, K. Porkodi, F. Rocha, Langmuir-Hinshelwood kinetics—a theoretical study, *Catalysis Communications*, 9 (2008) 82-84.
- [12] S. Kaliaguine, N. Kaliaguine, J. Vanderschuren, A powerful method for Langmuir-Hinshelwood models discrimination, *Chemical Engineering Science*, 26 (1971) 1169-1178.

- [13] N.C. Antonels, R. Meijboom, Preparation of well-defined dendrimer Encapsulated ruthenium nanoparticles and their evaluation in the reduction of 4-nitrophenol according to the Langmuir–Hinshelwood approach, *Langmuir*, 29 (2013) 13433-13442.
- [14] H. Bel Hadjtaief, A. Omri, M. Ben Zina, P. Da Costa, M.E. Galvez, Titanium dioxide supported on different porous materials as photocatalyst for the degradation of methyl green in wastewaters, *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015 (2015).
- [15] G. Collazzo, S. Jahn, E. Foletto, Removal of Direct Black 38 dye by adsorption and photocatalytic degradation on  $\text{TiO}_2$  prepared at low temperature, *Latin American applied research*, 42 (2012) 55-60.
- [16] H.N. Tran, S.-J. You, A. Hosseini-Bandegharai, H.-P. Chao, Mistakes and inconsistencies regarding adsorption of contaminants from aqueous solutions: a critical review, *Water research*, 120 (2017) 88-116
- [17] Y.-S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process biochemistry*, 34 (1999) 451-465.
- [18] G. Limousin, J.-P. Gaudet, L. Charlet, S. Szenknect, V. Barthes, M. Krimissa, Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement, *Applied Geochemistry*, 22 (2007) 249-275.

# **Conclusion générale**

---

## Conclusion générale

La présente étude avait un double objectif, la valorisation des noyaux de dattes dans la préparation de charbons actifs, d'une part, et l'élimination des polyphénols présents dans les rejets liquides des huileries d'olives par l'adsorption sur le charbon actif préparé et par la photocatalyse UV/TiO<sub>2</sub>, d'autre part.

La première partie a consisté en la préparation de plusieurs charbons actifs à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique, autrement dit, de noyaux de dattes par la méthode d'activation chimique en deux étapes : le traitement avec un agent chimique (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> à 25,50 et 85 %), puis la carbonisation à des températures de (500, 600 et 700 °C). Le meilleur charbon actif préparé a été obtenu, par imprégnation dans l'acide phosphorique, concentré à 85% et carbonisé à la température de 700°C, il possède de bonnes propriétés physico-chimiques et structurales. Les résultats de mesure de surfaces spécifiques égale à 792.17m<sup>2</sup>/g et de fonctions de surface peuvent être corrélés. L'application de ce charbon actif dans les essais d'adsorption ou de traitement des eaux sont alors envisageables.

La deuxième partie a consisté en l'étude de l'adsorption de l'Acide Gallique sur le meilleur charbon actif préparé et a été réalisée afin de comprendre le mécanisme d'adsorption. L'étude de la cinétique d'adsorption a permis de montrer que le modèle du pseudo-seconde ordre est le plus adapté pour écrire la cinétique d'adsorption, impliquant ainsi un mécanisme d'adsorption de type chimisorption. Par ailleurs, la diffusion intraparticulaire semble être une étape non négligeable dans le processus d'adsorption, Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption ( $q_{\max}=156.13$  mg/g). Les molécules d'Acide Gallique sont alors absorbées en monocouches, sans qu'il n'y ait d'interactions acide gallique acide gallique, ce qui fait augmenter l'ordre de leur distribution sur la surface de l'adsorbant. Les valeurs négatives de  $\Delta G^\circ$  ont confirmé la faisabilité du processus et la nature spontanée de l'adsorption avec une bonne affinité de l'Acide Gallique par le charbon actif préparé.

La valeur positive de  $\Delta H^\circ$  indique que la nature de la réaction du processus est endothermique et la valeur positive de  $\Delta S^\circ$  suggère certains changements structuraux produits sur l'absorbant ainsi que le caractère aléatoire à l'interface solide/liquide qui a augmenté pendant le processus d'adsorption. La forte chaleur d'adsorption obtenue indique que la chimisorption plutôt que l'adsorption physique est prédominante dans ce cas. En effet, il a été rapporté qu'une valeur de  $\Delta H^\circ$  autour de 50,79 kJ/mol ce qui indique est en faveur d'une chimisorption plutôt qu'une adsorption physique.

L'adsorption des polyphénols extraits de la margine montre que le modèle du pseudo-second ordre est le plus adapté pour décrire la cinétique d'adsorption, Le modèle de Langmuir exprime mieux le type d'adsorption avec  $q_{\max}=71.21\text{mg/g}$ .

Le travail a été achevé par l'étude de la dégradation photocatalytique hétérogène de l'Acide Gallique en solution aqueuse. L'efficacité du système  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  à été expérimenté en étudiant l'influence de la concentration initiale sur la cinétique de photolyse de ce composé. La cinétique de dégradation de la molécule a montré un accord assez satisfaisant avec le modèle de Langmuir-Hinshelwood avec un coefficients de corrélation  $R^2 > 0,96$ . Le taux de la dégradation photocatalytique par  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est 60 % d'Acide gallique/L/100 mg de  $\text{TiO}_2$ .

L'étude du procédé de couplage d'adsorption sur charbon actif à la photocatalyse par  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  montre que la dégradation de l'acide gallique par la photocatalyse diminue avec l'augmentation de la concentration de l'AG. Par contre, l'adsorption de l'AG après la dégradation photocatalytique augmente avec l'augmentation de la concentration initiale de l'AG.

La quantité de l'Acide gallique éliminée par le couplage des procédés d'adsorption sur charbon actif et de la photocatalyse  $\text{TiO}_2/\text{UV}$  est importante (200 mg/g) par rapport à la quantité éliminée par le procédé d'adsorption sur charbon actif préparé (156.13mg/g).

Comme perspectives à cette étude, nous proposons de poursuivre les travaux en abordant:

- La régénération de charbon et optimisation du cycle de vie des matériaux;
- L'investigation sur la faisabilité du traitement en mode continu;
- La réalisation d'essais sur les rejets des huileries d'huile d'olive,(effet réales);
- L'évaluation technico-économique de ce procédé.

# **Annexe**

**Tableau annexe 01(Chapitre.IV): Les valeurs ajustées et les diagnostics pour ajuster le modèle de régression.**

niveaux	Facteurs		Valeurs expérimentales			Valeurs ajustées		
	Températures	H3PO4 %	q <sub>e</sub> 60 min	q <sub>e</sub> 180 min	q <sub>e</sub> 360 min	q <sub>e</sub> 10 min	q <sub>e</sub> 180 min	q <sub>e</sub> 360 min
11	500	25	26	44,2	50,1	24,275	44,6175	49,35
12	500	55	30	61,6	64,7	28,791	57,580	62,333
13	500	85	35	70,9	75,7	33,308	70,544	75,3166
21	600	25	34	50,82	53,6	36,275	52,284	57,116
22	600	55	40,8	63,3	69,2	42,141	64,497	69,7
23	600	85	45,8	73,7	79,5	48,008	76,710	82,2833
31	700	25	49,3	60,6	64,9	48,275	59,950	64,883
32	700	55	58,1	73,3	80,9	55,491	71,414	77,066
33	700	85	63,7	84,3	88,9	62,70	82,877	89,25
00	600	55	38,5	60,45	70,2	42,141	64,497	69,7
00	600	55	42,6	65	69,7	42,141	64,497	69,7
00	600	55	41,9	65,8	69	42,141	64,497	69,7



**Résumé:** Le traitement des eaux usées par les méthodes classiques, telles que la coagulation, l'électroflocation, la filtration et l'adsorption sur charbon, ne permet pas un abattement suffisant de polluants organiques, notamment les colloïdes et les matières organiques non biodégradables. Actuellement, le couplage des procédés permet une meilleure efficacité de traitement des eaux chargées en polluants organiques et d'atteindre des abattements en polluants très satisfaisants.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux des huileries d'olive renfermant de la matière organique à savoir : les polyphénols. Nous allons tester deux procédés, dont le principe repose sur la rétention de ces polluants en présence d'un charbon activé. Cette étude vise, entre autre, à valoriser des déchets naturels qui sont en abondance, à l'image des noyaux de dattes. Le second procédé consiste à minéraliser ces polluants en utilisant la photocatalyse hétérogène sur un système  $TiO_2/UV$ .

**Mots-clés:** Adsorption, Photocatalyse  $TiO_2/UV$ , polyphénols, charbon actif, margines, traitement des effluents.

**Summary:** Wastewater treatment by conventional methods such as coagulation, electroflocculation, filtration, and adsorption on activated carbon consists are unable to achieve the reduction of organic pollutants involving colloids and non-biodegradable organic matters. Recently, coupling of processes treatment led to a higher efficiency of organic pollutants elimination and results in very satisfactory abatements.

During this present study, a wastewater treatment in term of organic matters such as polyphenolic compounds resulting from olive oil industry.

Two major treatment process were used, the first process consists on the valorization of the waste of date kernel to obtain the activated carbon that used to pollutants treatment and its elimination. The second one focuses on the mineralization of these pollutants by using heterogeneous photocatalysis method, based on the  $TiO_2/UV$  system.

**Keywords :** Adsorption, polyphenols, activated carbon, effluent treatment, waste valorization,  $TiO_2/UV$ , photocatalysis system.

**ملخص:** لا تسمح معالجة المياه الملوثة بالطرق التقليدية مثل التخثر، والتحليق الكهربائي، والترشيح والامتزاز باستخدام الكربون المنشط بتقليل الملوثات العضوية بشكل كاف وخاصة الغر وانية والمواد العضوية الغير قابلة للتحلل. حاليا عملية إقران الطرق لها مفعول جيد في تحسين معالجة المياه المحملة بالملوثات العضوية ويعطي نتائج جد مرضية.

خلال هذه الدراسة، ستهتم بمعالجة مياه معصرة الزيتون التي هي غنية بالمواد العضوية خاصة البوليفينول. وعليه نقوم باختبار طريقتين للمعالجة، يستند المبدأ الأول على امتزاز هذه الملوثات بالكربون المنشط مع استغلال نواة التمرور في صناعة الكربون المنشط. والمبدأ الثاني يتمثل في تحليل هذه الملوثات باستخدام التحفيز الضوئي غير المتجانس على نظام  $TiO_2/UV$ .

**الكلمات المفتاحية:** الامتزاز، التحفيز الضوئي  $TiO_2/UV$ ، البوليفينول، الكربون المنشط، الزيبار، معالجة السوائل.