

REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE

MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA

RECHERCHE SCIENTIFIQUE

UNIVERSITE DE CONSTANTINE 3

N° D'ordre :

Série :

FACULTE DE GENIE DES PROCEDES PHARMACEUTIQUES

THESE en vue de l'obtention

DU DOCTORAT EN SCIENCES

EN GENIE DES PROCEDES

Par : LAROUS Soumaya Epouse BOURAOUI

**Etude Expérimentale de la Capacité
de Rétention de Polluants Organiques et
Métalliques par la Sciure de Bois**

Jury

Mr .M.BENCHEIKH LEHOCINE	Professeur , Université de Constantine 3	Président
Mr. A.H. MENIAI	Professeur, Université de Constantine 3	Rapporteur
Mr. S. NACEF	Professeur, Université de Sétif	Examineur
Mr. A. HASSEINE	Professeur, Université de Biskra	Examineur
Mr. M. CHIKHI	Maitre de Conférences, Université de Constantine 3	Examineur
Mr. A. ZERMANE	Maitre de Conférences, Université de Oum El Bouaghi	Examineur

...../...../2014

Remerciements

Avant tout, je dois remercier Dieu le tout puissant de m'avoir donné le courage et la volonté pour mener à terme ce travail.

Je tiens à exprimer mes sincères et respectueuses reconnaissances et remerciements à Monsieur le Professeur A.H. Meniai de l'université de Constantine 3, mon directeur de thèse. Ce fut un grand plaisir de travailler avec lui, durant la préparation du Magister puis du Doctorat. Je tiens à lui remercier pour son soutien, ses précieux conseils et assistance afin de mener à bien cette thèse. Je lui serai reconnaissante de la confiance qu'il m'a témoigné.

J'exprime toute ma reconnaissance à Monsieur le Professeur M. BENCHEIKH LEHOCINE de l'université de Constantine 3 qui m'a honoré en acceptant de présider le jury. Je le remercie aussi pour son aide et son intarissable flot d'idées.

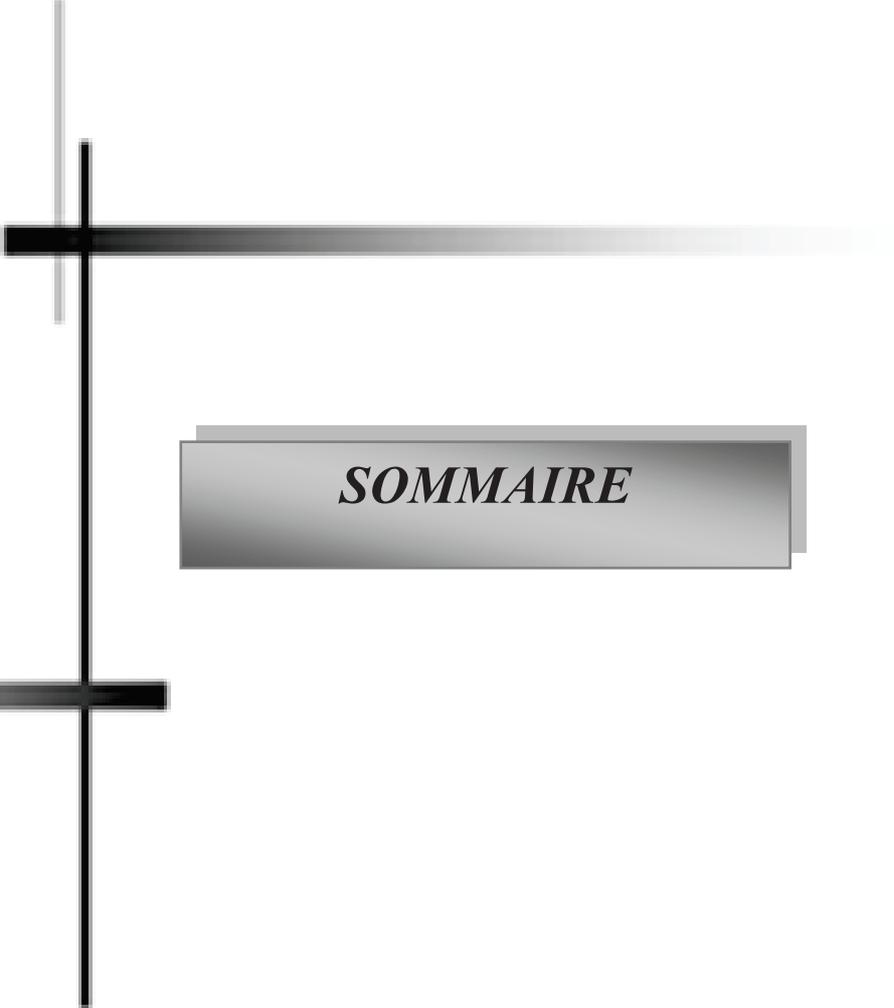
Je remercie également les Messieurs NACEF professeur à l'université de Sétif , ZERMANE maître de conférences à l'université d'Oum El Bouaghi et HASSEIN maître de conférences à l'université de Biskra d'avoir accepté examiner mon travail.

Je tiens à remercier également M. CHIKHI maître de conférences à l'université de Constantine 3, mon enseignant durant les années d'étude pour l'honneur qu'il m'a fait en acceptant d'examiner ce travail.

Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à ma famille et à mon mari dont le soutien a été essentiel au cours de ce travail, sans oublier bien sûr mon cousin Salim et mon oncle Larbi pour leurs précieuses aides.

Malgré les apparences, cette page est la plus difficile à rédiger. Comment dire en si peu de mots toute ma reconnaissance aux personnes qui m'ont toujours encouragé dans la réalisation de ce travail.

Les remerciements sont un exercice difficile, on en oublie la sincérité du merci. Du simple lecteur aux personnes qui ont consacré de leur temps et de leur énergie, pour m'aider dans ce travail, à tous je voudrais adresser mes remerciements.



SOMMAIRE

Sommaire

Introduction générale	1
CHAPITRE I : La pollution des eaux usées	
1.1 Introduction	4
1.2 Pollution des eaux usées	4
1.2.1 Origine des eaux usées	5
1.2.1.a Les eaux usées domestiques	5
1.2.1.b Les eaux usées pluviales	5
1.2.1.c Les eaux usées de ruissellement agricole	5
1.2.1.d Les eaux usées industrielles	6
1.3 Composition des eaux usées	6
1.3.1 Les microorganismes	6
1.3.2 Les matières en suspension	6
1.3.3 Les micropolluants organiques et non organiques	6
1.3.3.1 Les micropolluants minéraux	7
1.3.3.2 Les micropolluants organiques	7
1.3.4 Les substances nutritifs	7
1.4 Pollution de l'eau par les métaux lourds	8
1.4.1 Sources d'émission	8
1.4.1.a Les sources naturelles	8
1.4.1.b Les sources anthropiques	9
1.4.2 Toxicité des métaux lourds	9
1.4.2.1 Le Cuivre	10
1.4.2.1.a Chimie du cuivre	10
1.4.2.1.b Effets sur la santé	11
1.5 Pollution par les phénols	11
1.5.1 Le phénol	12
1.5.1.1 Propriétés du phénol	13
1.5.1.1.a Propriétés chimiques	13
1.5.1.1.b Propriétés physico-chimiques	14
1.5.1.2 Dangers et toxicologie	14
1.5.2 Les nitrophenols	14
1.5.2.1 Le p-Nitrophenol	15
1.5.2.1.a Propriétés physico chimiques	16
1.5.2.1.b Effet sur la santé	17
1.5.3 Les Chlorophénols	17
1.5.3.1 L'o- chlorophénol et le p- chlorophénol	18
1.5.3.1.a Propriétés physico-chimiques	18
1.5.3.1.b Effet sur la santé	19
1.6 Introduction aux techniques de traitement d'eau	20
1.7 Conclusion	20
CHAPITRE II : Etude de l'adsorption. Application à la sciure de bois comme biosorbant	
2.1 Introduction	22
2.2 Description du phénomène d'adsorption	22
2.3 Aspects théoriques	24
2.3.1 Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide	24
2.4 Les caractéristiques physiques d'un adsorbant	25

2.4.1 Structure poreuse	25
2.4.2 Surface spécifique des adsorbants	26
2.5 Cinétique de l'adsorption	26
2.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)	27
2.5.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre	28
2.5.3 Modèle d'ELKOVICH	29
2.5.4 Modèle de Freundlich modifié	29
2.6 Détermination des étapes limitantes	29
2.6.1 Transport externe (processus de diffusion externe)	29
2.6.2 Transport interne (processus de diffusion intra particulaire)	30
2.7 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption	30
2.7.1 Surface spécifique	30
2.7.2 Porosité	30
2.7.3 Nature de l'adsorbat (solubilité)	30
2.7.4 Polarité	31
2.7.5 pH	31
2.7.6 Température	31
2.8 Isotherme d'adsorption	31
2.8.1 Isotherme de Langmuir	33
2.8.2 Isotherme de Freundlich	34
2.8.3 Isotherme de Temkin	34
2.8.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	35
2.8.5 Isotherme d'Elovich	35
2.8.6 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)	36
2.9 Utilisation de la sciure de bois comme biosorbant	37
2.9.1 Introduction	37
2.9.2 Classification des biosorbants	37
2.9.2.1 Biosorbants d'origine aquatique	37
2.9.2.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle	37
2.9.3 Généralités sur le bois	38
2.9.3.1 Ultrastructure du bois	38
2.9.3.2 Composition chimique	39
2.10.3.3 L'eau dans le bois	42
2.9.4 Modification des biosorbants	42
2.10 Conclusion	43
CHAPITRE III : Revue bibliographique	
3.1 Introduction	44
3.2 Elimination du cuivre	44
3.3 Elimination des phénols	48
3.4 Nature des interactions mises en jeu lors de l'adsorption des phénols substitués	54
3.4.1 Solubilité	55
3.4.2 Hydrophobicité des substituants	55
3.4.3 Effets donneur-accepteur d'électrons des substituants	55
3.4.4 Le pH de la solution	56
3.5 Conclusion	57

CHAPITRE IV : Moyens expérimentaux mis en œuvre

4.1 Systèmes étudiés	58
4.1.1 Polluants	58
4.1.1.a Le cuivre	58
4.1.1.b Les phénols	58
4.1.2 Le support	59
4.2 Protocole expérimental	60
4.3 Méthodes d'analyses	60
4.3.1 Spectrométrie atomique	60
4.3.1.1 Principe	61
4.3.2 Spectroscopie UV-Visible	62
4.3.2.1 Principe	62
4.4 Méthodes de caractérisation de La sciure de bois	63
4.4.1 Propriétés chimiques de la sciure de bois	63
4.4.1.a Détermination des fonctions de surface : méthode de Boehm	63
4.4.1.b Le pH à charge nulle (pH_{PZC})	64
4.4.1.c Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)	66
4.4.2 Propriétés texturales	70
4.4.2.a Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)	70
4.4.2.b Mesure de la surface spécifique	72
4.5 Conclusion	74

CHAPITRE V Résultats et discussion

5.1 Introduction	76
5.2 Elimination du cuivre	76
5.2.1 Effet du temps de contact	77
5.2.2 Etude de la cinétique	78
5.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)	78
5.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre	78
5.2.2.3 Modèle d'Elovich	79
5.2.2.4 Modèle de Freundlich modifié	80
5.2.3 Détermination des étapes limitantes	80
5.2.3.1 Modèle de transport externe (processus de diffusion externe)	81
5.2.3.2 Modèle de transport interne (processus de diffusion intra particulaire)	81
5.2.4 Effet du rapport solide liquide	83
5.2.5 Effet du pH	84
5.2.6 Effet de la concentration initiale	87
5.2.7 Isothermes d'adsorption	88
5. 2.7.1 Isotherme de Langmuir	88
5. 2.7.2 Isotherme de Freundlich	89
5. 2.7.3 Isotherme de Temkin	89
5.2.7.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	90
5.2.7.5 Isotherme d'Elovich	90
5.2.7.6 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)	91
5.3 Elimination des phénols	93
5.3.1 Effet des paramètres physico-chimiques sur la rétention des phénols	93
5.3.1.1 Effet du temps de contact	93
5.3.1.2 Etude de la cinétique	94

SOMMAIRE

5.3.1.2.a	Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagrangien)	95
5.3.1.2.b	Modèle de la cinétique du pseudo second ordre	96
5.3.1.2.c	Modèle d'Elovich	97
5.3.1.2.d	Modèle de Freundlich modifié	98
5.3.1.3	Détermination des étapes limitantes	98
5.3.1.3.a	Processus de diffusion externe	99
5.3.1.3. b	Processus de diffusion intraparticulaire	100
5.3.1.4	Effet du rapport solide liquide	103
5.3.1.5	Effet du pH	104
5.3.1.5.1	Variation du pH final en fonction du pH initial pour les chlorophénols	108
5.3.1.6	Effet de la concentration initiale	109
5.3.1.7	Isothermes d'adsorption	110
5.3.1.7.a	Isotherme de Langmuir	111
5.3.1.7.b	Isotherme de Freundlich	112
5.3.1.7.c	Isotherme de Temkin	113
5.3.1.7.d	Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	114
5.3.1.7. e	Isotherme d'Elovich	115
5.3.1.7. f	Isotherme de BET	116
5.3.1.8	Effet de la température	118
5.3.1.8. a	Effet de la température sur l'adsorption de phénol	118
5.3.1.8. b	Effet de la température sur l'adsorption de p-chlorophénol	119
5.3.1.9	Etude thermodynamique de l'adsorption de p-chlorophénol	120
5.4	Compétition entre le phénol et le cuivre	122
5.4.1	Le poids moléculaire	123
5.4.2	La solubilité	123
5.5	Compétition entre le p-nitrophénol, l'o-chlorophénol et le phénol	123
5.5.1	Solubilité	124
5.5.2	Hydrophobicité	125
5.5.3	Effets donneur - accepteur d'électrons des substituants	125
5.6	Comparaison avec d'autres supports	125
5.7	Conclusion	126
	Conclusion générale	128
	Annexes	
	Travaux publiés	



LISTE DES FIGURES

Liste des figures

<i>Figure</i>	<i>Page</i>
Figure 1.1 Structure chimique du phénol	13
Figure 1.2 : Structure chimique du p- nitrophénol	15
Figure 1.3. a. Structure chimique de (2-CP) b. Structure chimique de (4-CP).	18
Figure 2.1 : phénomène d'adsorption	23
Figure 2.2 Couche double : évolution du potentiel en fonction de l'éloignement de la paroi (modèle de STERN)	25
Figure 2.3 Les étapes de l'adsorption	27
Figure 2.4 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide	32
Figure 2.5 Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire	39
Figure 2.6 : Structure de la cellulose	40
Figure 2.7 Les régions cristallines et amorphes dans les micros fibrilles de cellulose	40
Figure 2.8 : Structure des hémicelluloses	41
Figure 2.9 : Unités formant la lignine	41
Figure 4.1 (a) La sciure de bois à l'état brut, (b) après activation par l'acide sulfurique	59
Figure 4.2 Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux	61
Figure 4.3 Courbes de détermination du pH_{pzc}	65
Figure 4.4 : Domaine de L'IR dans le spectre électromagnétique	67
Figure 4.5 Spectres IR de la sciure de bois (a). à l'état brut, (b). activée chimiquement	69
Figure 4.6 Clichés de la microscopie électronique la sciure de bois brute à différents agrandissements.	70
Figure 4.7 Clichés de la microscopie électronique la sciure de bois activée chimiquement à différents agrandissements.	71
Figure 4.8 Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide	73
Figure 5.1 Effet du temps de contact sur la rétention du cuivre	77
Figure 5.2 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre	78
Figure 5.3 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo deuxième ordre	79
Figure 5.4 Représentation graphique du modèle cinétique d'Elovich	79
Figure 5.5 Représentation graphique du modèle cinétique de Freundlich modifié	80
Figure 5.6 Représentation graphique de modèle de la diffusion externe	81

<i>Figure</i>	<i>Page</i>
Figure 5.7 : a. Représentation graphique d'une cinétique de la diffusion intra particule, b. représentation graphique de la tranche linéaire	82
Figure 5.8 Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du cuivre	84
Figure 5.9 Effet du pH sur la rétention du cuivre	85
Figure 5.10 Diagramme de répartition de l'espèce du cuivre	86
Figure 5.11 Effet de la concentration initiale sur la rétention du cuivre	87
Figure 5.12 Isotherme de Langmuir du cuivre	88
Figure 5.13 Isotherme de Freundlich du cuivre	89
Figure 5.14 Isotherme de Temkin du cuivre	89
Figure 5.15 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)	90
Figure 5.16 Isotherme de d'Elovich	90
Figure 5.17 Isotherme de BET	91
Figure 5.18 Facteur de séparation de l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement.	92
Figure 5.19 Effet du temps de contact sur la rétention des phénols	94
Figure 5.20 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre : (a). phénol, (b).p-nitrophénol, (c).p-chlorophénol, (d). o-chlorophénol	95
Figure 5.21 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo second ordre : (a). phénol, (b). p-nitrophénol, (c).p-chlorophénol, (d). o-chlorophénol	96
Figure 5.22 Représentation graphique d'une cinétique d'Elovich pour les quatre phénols	97
Figure 5.23 Représentation graphique d'une cinétique de Freundlich modifié pour les quatre phénols	98
Figure 5.24 : Représentation graphique de modèle de la diffusion externe	99
Figure 5.25 : a. Représentation graphique d'une cinétique de la diffusion intraparticulaire de phénol, b. représentation graphique de la tranche linéaire	100
Figure 5.26: a. Représentation graphique d'une cinétique de la diffusion intraparticulaire de p-nitrophénol, b. représentation graphique de la tranche linéaire	100
Figure 5. 27 : a. Représentation graphique d'une cinétique de la diffusion intraparticulaire de p-chlorophénol, b. représentation graphique de la tranche	101

Figure 5.28: a. Représentation graphique d'une cinétique de la diffusion intraparticulaire de o-chlorophénol, b. représentation graphique de la tranche	101
Figure 5.29.a Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de phénol et de p- nitrophénol	103
Figure 5.29.b Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de p- chlorophénol et de l'o-chlorophénol	104
Figure 5.30.a Effet du pH sur la rétention de phénol	105
Figure 5.30.b Effet du pH sur la rétention de p-nitrophénol	105
Figure 5.30.c Effet du pH sur la rétention de p-chlorophénol	106
Figure 5.30.d Effet du pH sur la rétention de l' o-chlorophénol	106
Figure 5.31 Variation du pH final en fonction du pH initial : a. p-chlorophénol, b. o- chlorophénol	108
Figure 5.32.a Effet de la concentration initiale sur la rétention de Ph et de p-Np	109
Figure 5.32.b Effet de la concentration initiale sur la rétention de p-Cp et de o-Cp	110
Figure 5.33 Linéarisation de l'isotherme de Temkin des phénols	111
Figure 5.34 Linéarisation de l'isotherme de Freundlich des phénols	112
Figure 5.35 Linéarisation de l'isotherme de Temkin des phénols	113
Figure 5.36 Linéarisation de l'isotherme de D-R des phénols	114
Figure 5.37 Linéarisation de l'isotherme d'Elovich des phénols	115
Figure 5.38 Linéarisation de l'isotherme de BET des phénols	116
Figure 5.39 Effet de la température sur la rétention du phénol	118
Figure 5.40 Effet de la température sur la rétention de p-Cp	120
Figure 5.41 Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température	121
Figure 5.42 Etude de la compétition entre le phénol et le cuivre	122
Figure 5.43 Etude de la compétition entre le p-nitrophénol, chlorophénol et le phénol	124
Figure 5.44 Comparaison d'adsorption du p-nitrophénol avec d'autres supports	126



LISTE DES TABLEAUX

Liste des tableaux

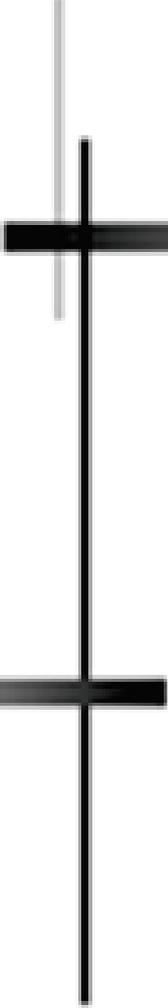
<i>Tableau</i>	<i>Page</i>
Tableau 1.1 : Normes des métaux lourds	10
Tableau 1.2 : Les propriétés chimiques du cuivre	10
Tableau 1.3 : Propriétés physico-chimiques du phénol	14
Tableau 1.4 : Les concentrations limites sélectionnées par US EPA de quelques polluants	16
Tableau 1.5 : les constantes physico-chimiques du p-nitrophénol	16
Tableau 1.6 : Propriétés physico-chimiques des chlorophénols étudiés	19
Tableau 2.1 : Différence entre adsorption chimique et adsorption physique	24
Tableau 2.2 : Composition relative des différents constituants chimiques du bois	39
Tableau 3.1 : Propriétés des phénols substitués	57
Tableau 4.1: Fonctions de surfaces de la sciure de bois activée chimiquement	64
Tableau 4.2 Les valeurs de pH_{pzc} de différent type de la sciure de bois	66
Tableau 4.3 Caractéristiques des spectres IR de la sciure de bois brute et après traitement	68
Tableau 4.4 Résultats pour la mesure de l'aire spécifique	73
Tableau 4.5 Surfaces spécifiques de différents biosorbants	74
Tableau 5.1 Les constantes cinétiques de l'adsorption du cuivre	83
Tableau 5.2 Constantes des isothermes d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois	91
Tableau 5.3 Les constantes cinétiques des phénols étudiés	102
Tableau 5.4 Les constantes d'isothermes des phénols étudiés	117
Tableau 5.5 : Les constantes thermodynamiques d'adsorption	121

Nomenclature

<i>Symboles</i>	<i>Désignation</i>	<i>Unité</i>
A	Absorbance	
a	Aire de l'interface solide-liquide	(m ²)
A _m	Surface occupée par la molécule de N ₂	(m ²)
A _t	Constante de Temkin	(L.mg ⁻¹)
b _t	Variation d'énergie d'adsorption	(J.mol ⁻¹)
C _e	Concentration du soluté à l'équilibre	(mg.L ⁻¹)
C _t	Concentration en soluté à chaque temps t	(mg.L ⁻¹)
C ₀	Concentration initiale en soluté	(mg.L ⁻¹)
C	Concentration massique de l'élément à doser	(mol. L ⁻¹)
d	Diamètre des grains de support solide	(mm)
D	Coefficient de diffusion	(m ² .s ⁻¹)
ETM	Eléments traces métalliques	
ΔG	Energie d'adsorption de Gibbs	(kJ/mol)
ΔH	Enthalpie d'adsorption	(kJ/mol)
I	Intensité de la radiation transmise	(A)
I ₀	Intensité de la radiation incidente	(A)
k	Coefficient d'extinction molaire de l'espèce absorbante en solution	(l.mol ⁻¹ .cm ⁻¹)
K _d	Coefficient de distribution	(L.g ⁻¹)
k', K _{ext}	Constante de diffusion externe	
K _E	Constante d'Elovich	(L.mg ⁻¹)
k _f	Constante de vitesse de Freundlich	(min ⁻¹)
K _f	Constante de Freundlich	(mg/g)(l/mg) ⁿ
K _L	Constante d'équilibre de Langmuir	(L.mg ⁻¹)
K _{int} , K _{id}	Constante de diffusion intra-particulaire	(mg.g ⁻¹ .min ^{-0,5})
K ₁	Constante de vitesse de pseudo premier ordre	(min ⁻¹)

K_2	Constante de vitesse de pseudo deuxième ordre	$(\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1})$
K_T	Constante de Temkin	$(\text{L} \cdot \text{mg}^{-1})$
K	Constante de B.E.T	
K_{ow}	Coefficient de partage octanol-eau	
l	Trajet optique	(cm)
m	Masse de solide	(g, mg)
n	Constante de Freundlich	
N_A	Nombre d'Avogadro	
$o\text{-Cp}, o\text{-CP}$	ortho-Chlorophénol, o-Chlorophénol	
$o\text{-NP}$	ortho-Nitrophénol	
P_o	Pression de vapeur	(bar, atm)
P	Pression totale	(bar, atm)
$p\text{-Cp}, p\text{-CP}$	para-Chlorophénol, p-Chlorophénol	
$p\text{-NP}, p\text{-Np}$	para-Nitrophénol, p-Nitrophénol	
Ph	Phénol	
pH_s	Potentiel d'hydrogène de la solution	
pH_{pzc}	pH point zéro charge nulle	
q_e	Capacité d'adsorption à l'équilibre	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
q_m	Capacité d'adsorption monomoléculaire	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
q_t	Capacité d'adsorption a chaque temps	$(\text{mg} \cdot \text{g}^{-1})$
R_L	Facteur de séparation	
R	Constante molaire des gaz	$(\text{J}/\text{mol} \cdot \text{K})$
ΔS	Entropie d'adsorption	$(\text{kJ}/\text{mol} \cdot \text{K})$
S_{BET}	Surface spécifique	(m^2/g)
T	Température absolue	(K)
t	Temps de contact	(min)
V	Volume de solution	(L)
V	Vitesse d'agitatio	(tr/min)

V_M	Volume molaire de N_2 à température et pression normale	$(\text{cm}^3/\text{mole})$
β	Constante reliée à l'énergie d'adsorption	$(\text{mol}^2/\text{j}^2)$
ζ	Potentiel de Polanyi	
ν	Nombre d'onde	(cm^{-1})
λ	Longueur d'onde	(μm)



INTRODUCTION GENERALE

Introduction générale

Les ressources en eau, menacées par les activités humaines, industrielles et agricoles ainsi que l'évolution climatique, sont devenues un enjeu majeur à l'échelle mondiale. L'eau potable est bien sûr le souci principal des autorités publiques qui ne cessent de durcir les mesures de protection contre la pollution qui pourrait en résulter de tout rejet de polluants, en particulier ceux peu biodégradables ou toxiques qui peuvent être une menace réelle pouvant entamer la production de cette ressource vitale.

Par conséquent il convient donc de réduire au maximum les émissions d'espèces polluantes au niveau des effluents en veillant régulièrement au respect des normes de rejets selon des contraintes de plus en plus sévères.

Cependant de nombreux composants inorganiques et organiques sont non biodégradables et se trouvent à faibles concentrations ou même à l'état de traces dans les cours d'eau et les nappes sous-terraines. Ces micropolluants peuvent être d'origine industrielle, agricole (pesticides par exemple) ou urbaine et ne subissent aucune dégradation au niveau des stations d'épuration pouvant même résister à l'auto-épuration. Certains peuvent être toxiques pour l'homme et pour la flore bactérienne des stations ou donner à l'eau un goût et une odeur désagréables.

Dans l'optique de s'attaquer à cette pollution, un certain nombre de substances considérées comme particulièrement dangereuses pour le milieu et pour l'homme ont été définies comme prioritaires par des organismes internationaux notamment européens, citant à titre d'exemple les métaux lourds (Zn, Cd, Pb, Cr, Cu, Ni, Fe,...), les phénols...etc.

La prévention de la pollution par ce type de polluants repose sur les 3 aspects suivants:

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes ;
- L'aspect sanitaire qui comporte en particulier le contrôle technique des installations ;
- L'aspect scientifique et technologique qui correspond à l'amélioration des procédés de dépollution.

C'est dans ce dernier aspect que s'inscrit le présent travail et plus particulièrement en ce qui concerne les effluents industriels. Ces rejets font partie des eaux usées les moins bien traitées et sont caractérisés par de fortes variations de pH, de fortes demandes chimiques en

Oxygène (DCO), une faible biodégradabilité, etc. En effet, si le traitement biologique reste de loin le moyen principal de traitement d'eau, certains produits organiques sont non biodégradables voire même toxiques pour la flore microbienne et donc très nuisibles au bon fonctionnement des stations d'épurations. Ils doivent donc être traités séparément.

De nombreux procédés et technologies de dépollution telles que l'adsorption, l'oxydation chimique, la coagulation-floculation, la flottation, l'ultrafiltration, l'osmose inverse, etc. ont été développés pour maîtriser la pollution des eaux usées.

L'adsorption qui est l'objet de ce travail est une technique qui a montré une grande efficacité dans le traitement des effluents aqueux. Cependant le coût de l'absorbant peut être un facteur limitatif dans certains cas. L'exemple du charbon actif peut être cité où effectivement ce matériau est généralement assez utilisé en dépit de son efficacité mais est relativement coûteux et nécessite en plus une régénération. Par conséquent un grand nombre de travaux de recherche ont pour objectif de développer de nouveaux adsorbants particulièrement à partir de matériaux naturels, moins onéreux, moins coûteux et largement disponibles.

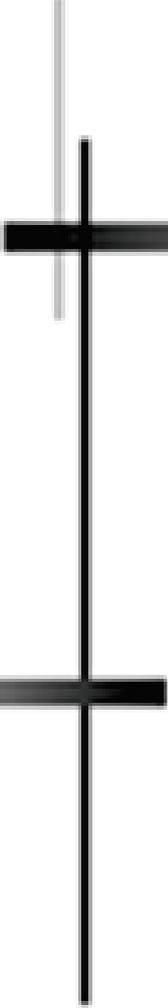
Le présent travail a pour objet l'étude de la sciure de bois point de vue capacité de rétention par adsorption de différents polluants tels que le cuivre et des composés phénoliques, à savoir le phénol, le nitrophénol et le chlorophénol, o-chlorophénol et p-chlorophénol. Le choix de cette technique a été principalement guidé par sa simplicité et son aspect économique une fois l'adsorbant bien choisi.

En effet la recherche dans ce domaine vise toujours à trouver des matériaux naturels n'ayant pas une utilité évidente afin éventuellement de les valoriser en les utilisant, soit à l'état brut ou après certaines opérations de prétraitement ne nécessitant pas de grands investissements en apport d'énergie ou de matière, afin d'améliorer leur efficacité.

Par conséquent le manuscrit décrivant ce travail après cette introduction générale qui donne une idée sur la nature du problème à étudier ainsi que sur les objectifs visés est arrangé comme suit:

- Le premier chapitre est une recherche bibliographique sur la pollution des eaux usées en décrivant les différentes et principales sources de pollution;
- Le deuxième chapitre concerne la théorie de l'adsorption et l'application de la sciure de bois comme biosorbant ;

- Le troisième chapitre est une synthèse bibliographique sur les différents travaux réalisés dans le cadre de l'élimination des métaux lourds et des phénols par la sciure de bois;
- Le quatrième chapitre présente la procédure expérimentale ainsi que le matériel utilisé. La caractérisation du support utilisé dans cette étude expérimentale a été également présentée dans ce chapitre;
- Le cinquième chapitre présente les différents résultats obtenus ainsi que leurs discussions.
- Une conclusion générale récapitule les principaux résultats obtenus suivi de la présentation de certaines suggestions et recommandations pour une éventuelle amélioration et continuation du travail.



CHAPITRE I

La pollution des eaux usées

CHAPITRE I

La pollution des eaux usées

1.1 Introduction

L'eau élément vital pour la vie quotidienne est une composante de notre environnement naturel tout comme l'air que nous respirons et le sol sur lequel nous vivons. Un manque ou un excès de cette précieuse ressource est équivalent à une catastrophe naturelle [1].

Depuis des milliards d'années, la quantité d'eau sur la terre n'a pas varié. Cependant, les échanges sont permanents entre les quatre grands réservoirs d'eau de notre planète que sont : les océans, les eaux continentales, l'atmosphère et la biosphère. L'eau se renouvelle donc dans un cycle sans fin qui fonctionne grâce à l'énergie du soleil. Mais les réserves d'eau douce restent limitées d'où la nécessité de les protéger et préserver, minimisant tout gaspillage. L'eau n'est pas inépuisable et beaucoup de régions surtout sur le continent africain en manquent grandement.

- **Réserves d'eau**

Le volume d'eau disponible sur Terre est de 1.385 milliards de km³ dont 97.2% d'eau salée (soit 1.35 milliards de km³) et 2.8% d'eau douce (soit 35 millions de km³). L'eau douce provient à 2.15% des glaciers et des calottes polaires, à 0.63% des eaux souterraines, à 0.001% des marécages et de l'humidité du sol et à 0.02% des lacs et des rivières [2].

1.2 Pollution des eaux usées

Avec le développement de l'urbanisation et de l'industrialisation, ainsi que l'évolution des modes de consommation, les rejets d'eaux dites "usées" ont considérablement évolué en quantité et en qualité. Les rejets domestiques simples se sont enrichis de produits plus complexes (lessives) et les réseaux d'assainissement recueillent des rejets industriels, commerciaux ou artisanaux aux caractéristiques très diverses. Les eaux des pluies, lessivant

des surfaces croissantes des bitumes et des toitures, se chargent en produits minéraux et organiques et augmentent d'autant le flux polluant à traiter. Lorsque les eaux usées ne sont pas traitées, les cours d'eau sont dépassés dans leur capacité naturelle d'épuration et se retrouvent pollués.

Le traitement ou l'épuration des eaux usées a donc pour objectif de réduire la charge polluante qu'elle véhicule afin de rendre au milieu aquatique une eau de qualité, respectueuse des équilibres naturels et de ses usages futurs (pêche, loisir, alimentation, utilisation agricole ou industrielle, etc.).

1.2.1 Origine des eaux usées

Les eaux usées résultent de la pollution tant physico-chimique que bactériologique des eaux de consommation de bonne qualité, du fait des activités humaines, qu'elles soient domestiques, industrielles ou agricoles. Ces eaux proviennent de quatre sources principales [3].

1.2.1.a Les eaux usées domestiques

Elles proviennent de différents usages domestiques de l'eau. Elles sont essentiellement porteuses de pollutions organiques. Elles se répartissent en eau ménagère qui a pour origine les salles de bain et les cuisines, elles sont généralement chargées de détergents, de graisses, de solvants, et de débris organiques. Il s'agit aussi de rejets des toilettes, chargés de diverses matières organiques azotées et de germes fécaux [4].

1.2.1.b Les eaux usées pluviales

Normalement les eaux pluviales ne sont pas forcément polluées et ne sont considérées comme des eaux usées que si elles sont mélangées avec des effluents urbains au niveau des égouts de type unitaire. Elles sont de même nature que les rejets domestiques et peuvent contenir en plus des éléments toxiques. Les eaux de pluie qui ruissellent sur les surfaces imperméabilisées, en général en zone urbaine, sont collectées par un réseau qui peut-être le même que celui qui collecte les eaux usées, ou non [5].

1.2.1.c Les eaux usées de ruissellement agricole

Il s'agit de rejets liquides agricoles issus du ruissellement d'eau d'irrigation qui entraîne des engrais, des pesticides, des herbicides ou des rejets organiques dus à un élevage important [6].

1.2.1.d Les eaux usées industrielles

Elles sont très différentes des eaux usées domestiques. Leurs caractéristiques varient d'une industrie à l'autre [7]. En plus des matières organiques azotées ou phosphorées, elles contiennent également des produits toxiques, des solvants, des métaux lourds, des micropolluants organiques, des hydrocarbures [4].

Les substances dangereuses (métaux, solvants chlorés, benzène et pesticides, phénols...etc.) sont persistantes, bioaccumulables et peuvent provoquer une intoxication des organismes en perturbant certaines fonctions vitales pouvant aller jusqu'à la mort, leurs effets s'exprimant à des très faibles concentrations (de l'ordre du microgramme par litre).

1.3 Composition des eaux usées

Elles peuvent contenir de nombreuses substances, sous forme solide ou dissoute, ainsi que de nombreux micro-organismes. En fonction de leurs caractéristiques physiques, chimiques, biologiques et du danger sanitaire qu'elles représentent, ces substances peuvent être classées en quatre groupes : les micro-organismes, les matières en suspension, les éléments traces minéraux ou organiques, et les substances nutritives.

1.3.1 Les microorganismes

Les micro-organismes comprennent, par ordre croissant de taille : les virus, les bactéries, les protozoaires et les helminthes. Ils proviennent en grande majorité des matières fécales. Ils ont des effets divers sur la santé causant des infections bénignes (gastro-entérite par exemple) ou même des maladies mortelles (choléra) [5].

1.3.2 Les matières en suspension

Les matières en suspension (MES) exprimés en mg/l sont les matières non dissoutes contenues dans l'eau, comportant à la fois des éléments minéraux et organiques. La plus grande part des microorganismes pathogènes contenus dans les eaux usées est associée aux MES [8]. Elles donnent également à l'eau une apparence trouble et souvent un mauvais goût et une mauvaise odeur [5].

1.3.3 Les micropolluants organiques et non organiques

Les micropolluants présents dans l'eau comprennent une multitude de composés minéraux et organiques dont les effets sur les organismes vivants peuvent être toxiques à des

très faibles concentrations (de l'ordre généralement du microgramme par litre). La contamination des eaux de surface est due essentiellement à des rejets directs (par exemple égouts non raccordés à un système d'épuration), au ruissellement de l'eau sur des surfaces contaminées ou encore à l'érosion de particules de sol. Les eaux souterraines sont, quant à elles, contaminées suite à l'infiltration des micropolluants dans le sol et le sous-sol [9].

1.3.3.1 Les micropolluants minéraux

Les micropolluants minéraux sont représentés essentiellement par les éléments traces métalliques (ETM). Les principaux ETM rencontrés dans les eaux sont le cadmium (Cd), le plomb (Pb), le chrome (Cr), le mercure (Hg), l'arsenic (As), le cuivre (Cu), le zinc (Zn) et le nickel (Ni) [9]. Leur origine est multiple, provenant des produits consommés au sens large par la population, de la corrosion des matériaux des réseaux de distribution d'eau et d'assainissement, des eaux pluviales dans le cas de réseau unitaire, des activités de service (santé, automobile) et éventuellement des rejets industriels » [5].

1.3.3.2 Les micropolluants organiques

Les micropolluants d'origine organique sont extrêmement nombreux et variés, ce qui rend difficile l'appréciation de leur danger. Ils proviennent de l'utilisation domestique de détergents, pesticides, solvants, et également des eaux pluviales : eaux de ruissellement sur les terres agricoles, sur le réseau routier, etc. Ils peuvent aussi provenir des rejets industriels quand ceux-ci sont déversés dans les égouts [10].

Ce groupe de micropolluants peut être scindé en deux grandes familles : les pesticides et les autres micropolluants organiques. Ces derniers comprennent notamment : les hydrocarbures, les dérivés de phénol, les détergents et diverses substances médicamenteuses.

1.3.4 Les substances nutritifs

Les éléments minéraux nutritifs (nitrates et phosphates), provenant pour l'essentiel de l'agriculture et des effluents domestiques [11], mobilisent également l'attention concernant la gestion de l'eau. Ils posent en effet des problèmes, tant au niveau de la dégradation de l'environnement résultant d'un envahissement par les végétaux (eutrophisation...), que par des complications qu'ils engendrent lors de la production de l'eau potable.

1.4 Pollution de l'eau par les métaux lourds

Dans les écosystèmes aquatiques naturels, les métaux se trouvent à des faibles concentrations, généralement de l'ordre du nano gramme ou du microgramme par litre. Ces derniers temps, cependant, la présence des métaux lourds contaminants, et spécialement des métaux lourds à des concentrations supérieures aux charges naturelles, est devenue un problème de plus en plus préoccupant de par surtout la rapide croissance démographique, une urbanisation accrue, l'expansion des activités industrielles, de la prospection et de l'exploitation des ressources naturelles, l'extension de l'irrigation et la propagation d'autres pratiques agricoles modernes, ainsi que l'absence des réglementations concernant l'environnement [12].

Contrairement à d'autres polluants, comme les hydrocarbures dérivés du pétrole, et aux déchets qui envahissent l'environnement au vu de tout le monde, les métaux lourds s'accumulent, pour finir par atteindre des seuils toxiques.

On y observe néanmoins une prise de conscience croissante de la nécessité de gérer rationnellement les ressources aquatiques et notamment de maîtriser les déversements des déchets dans l'environnement.

1.4.1 Sources d'émission

Les métaux lourds qui entrent dans l'environnement aquatique proviennent des sources naturelles et des sources anthropogènes. Leur entrée peut être le résultat soit de déversements effectués directement dans les écosystèmes marins et dans les eaux douces, soit d'un cheminement indirect comme dans le cas des décharges sèches et humides et du ruissellement agricole. Compte tenu de la toxicité des métaux lourds, il importe d'en connaître la source et de connaître leur devenir dans l'environnement.

1.4.1.a Les sources naturelles

Parmi les importantes sources naturelles, peuvent être cités l'activité volcanique, l'altération des continents et les incendies des forêts. La contribution des volcans peut se présenter sous forme d'émissions volumineuses dues à une activité explosive, ou d'émissions continues de faible volume, résultant notamment de l'activité géothermique et du dégazage du magma [13].

1.4.1.b Les sources anthropiques

Les métaux provenant d'apports anthropiques sont présents sous des formes chimiques assez réactives et entraînent de ce fait des risques très supérieurs aux métaux d'origine naturelle qui sont le plus souvent immobilisés sous des formes relativement inertes [14]. Les sources anthropogènes sont les suivantes [12]:

- Effluents industriels ;
- Effluents domestiques et ruissellements orageux urbains ;
- Lessivage des métaux provenant des décharges d'ordures ménagères et des résidus solides ;
- Apports des métaux provenant des zones rurales, par exemple métaux contenus dans les pesticides ;
- Sources atmosphériques, par exemple combustion des carburants fossiles, incinération des déchets et émissions industrielles ;
- Activités pétrochimiques.

1.4.2 Toxicité des métaux lourds

Les métaux, en particulier ceux dénommés métaux lourds, exercent le plus souvent leur nocivité par inhibition des systèmes enzymatiques [15]. La toxicité d'un métal est liée directement à sa réactivité avec la matière vivante. A l'état trace, la plupart des métaux considérés comme toxiques sont en fait indispensables à la vie et de ce fait, le contrôle des émissions des métaux lourds dans l'environnement doit se référer à une échelle de toxicité. Cette toxicité est fixée par des législations nationales et internationales.

En résumé, les métaux lourds sont dangereux pour les systèmes vivants car :

- ils sont non dégradables au cours du temps ;
- ils sont toxiques à des très faibles concentrations ;
- ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques [16].

Tableau 1.1 Normes françaises pour la qualité de l'eau potable [17] :

Composé toxique	Concentration maximum	Rejets industriels
Mercure	1µg/l	-
Argent	10µg/l	-
Plomb	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Nickel	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Cuivre	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j
Zinc	5mg/l	2 mg/l si rejet > 20g/j
Chrome total	50µg/l	0.5 mg/l si rejet > 5 g/j 0.1 mg/l si rejet > 1 g/j (Cr 6)
Arsenic	50µg/l	-

Dans la section suivante, sont discutées la toxicité et la pollution par le cuivre qui est l'un des métaux considérés dans ce travail.

1.4.2.1 Le Cuivre

Le cuivre pourrait bien être le premier métal à avoir été utilisé par l'homme, c'est un métal rougeâtre, malléable et ductile, de conductivité thermique et électrique élevées, résiste à l'air et à l'eau. Il est utilisé comme conducteur dans les fils électriques, pièces de monnaie, alliages (bronze) [15]. Le cuivre est un métal largement utilisé, dans la fabrication des tissus, des peintures marines, des équipements électriques, des chaudronneries et des tuyauteries [18].

1.4.2.1.a Chimie du cuivre

Tableau 1.2 Les propriétés chimiques du cuivre [19]:

Numéro atomique	29
Masse atomique	63.546 g/mol
Electronégativité de Pauling	1.9
Masse Volumique	8.9 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	1083°C
Température d'ébullition	2595°C
Configuration électronique	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹
Energie de première ionisation	743.5 kJ/mol
Energie de deuxième ionisation	1946 kJ/mol

1.4.2.1.b Effet sur la santé

Beaucoup de sources réelles ou potentielles de la pollution par le cuivre existent. Il peut être trouvé comme contaminant dans la nourriture surtout dans le foie, les champignons, les noix, et le chocolat comme il peut être aussi dans l'eau et les boissons.

Brièvement chaque jour nous sommes en contact avec des objets qui renferment du cuivre (pièce de monnaie, ustensiles de cuisine...etc.), une personne ordinaire digère environ 2mg de cuivre par jour, à partir des sources variées [20].

La concentration en cuivre de l'air est en général assez faible. L'exposition au cuivre par la respiration est donc négligeable. Mais les personnes vivant près des fonderies et transformant des minerais de cuivre en métal, peuvent être confrontées à cette exposition.

L'exposition professionnelle au cuivre arrive souvent. Dans l'environnement du lieu de travail, une contamination au cuivre peut provoquer un état proche de la grippe que l'on appelle la fièvre du fondeur. Cet état disparaît après deux jours.

Une exposition au cuivre à long terme peut provoquer une irritation au nez, à la bouche et aux yeux et, peut provoquer des maux de tête, des maux d'estomac, des vertiges, des vomissements et des diarrhées. Les prises intentionnelles de fortes doses de cuivre peuvent provoquer des dommages aux reins et au foie et même la mort. On n'a pas encore déterminé si le cuivre était cancérigène [21].

1.5 Pollution par les phénols

D'une manière générale les composés phénoliques sont les dérivés hydroxylés du benzène et des hydrocarbures aromatiques, dans lesquels le groupe OH est lié à un atome de carbone du cycle benzénique [22].

Les phénols constituent un important sous-produit des industries des pâtes et papier, des minéraux (non métalliques), des produits chimiques, de l'acier et des métaux et du pétrole. Ils sont utilisés comme désinfectants, biocides, agents de préservation, colorants, pesticides et produits organiques médicaux et industriels.

Des phénols peuvent exister à l'état naturel dans les milieux aquatiques, étant produits par la décomposition de la végétation aquatique. Les principales sources anthropiques de ces produits sont les effluents industriels et les eaux usées domestiques [23].

Les dérivés phénoliques même décomposés suite à leur dégradation, constituent une source de pollution diffuse touchant l'environnement dans son ensemble.

➤ Le milieu aquatique

Les dérivés phénoliques sont plus lourds que l'eau et tendent à se déposer. Ils se dissolvent lentement et même dilués, ils continuent à former des solutions toxiques.

➤ L'atmosphère

Un fort échauffement entraîne la formation de mélanges explosifs qui, étant plus lourds que l'air, rampent à la surface du sol. Pour cette raison, les dérivés phénoliques ne peuvent migrer vers les couches supérieures de l'atmosphère et sont généralement lessivés par les précipitations. Ceci peut entraîner une pollution des eaux souterraines à proximité des sources importantes d'émissions. La plupart des dérivés du phénol font l'objet d'une dégradation photochimique.

➤ Les sols

Dans le sol, les dérivés phénoliques subissent une dégradation microbienne aérobie ou anaérobie, ce qui favorise davantage leur diffusion et la pollution en profondeur. Cependant, leur accumulation est possible dans certains sols, riches en minéraux argileux, car ils ont une forte affinité pour l'oxyde d'aluminium.

Les composés présents dans la section suivante représentent les phénols les plus couramment présents dans l'environnement et qui sont toxiques pour les organismes vivants, y compris l'homme.

1.5.1 Le phénol

Le phénol pur se présente à la température ordinaire comme un solide blanc cristallisé. Hygroscopique et d'odeur caractéristique à la fois âcre et douçâtre (limite olfactif 0.05ppm) [24]. En présence d'impureté, d'eau ou de lumière, le phénol se teinte en rose ou rouge. C'est un composé toxique ($VME = 19 \text{ mg.m}^{-3}$) qui provoque des brûlures graves sur la peau. Il doit être manipulé en toute sécurité.

Le ministère de l'environnement et des forêts (MOEF), gouvernement de l'Inde et l'agence américaine pour la protection de l'environnement (USEPA) ont classé le phénol et les composés phénoliques en priorité dans le catalogue des polluants.

USEPA a institué une réglementation pour abaisser la teneur en phénol dans les eaux usées à une concentration moins de 1.0mg/l [25]. En outre MOEF a établi une concentration maximale de 1.0mg/l en phénol dans les eaux usées industrielles et qui se libère en toute

sécurité dans les eaux de surfaces, tandis que l'organisation mondiale de la santé (OMS) recommande que le seuil admissible en phénol dans l'eau potable soit de 0.001mg/l [26].

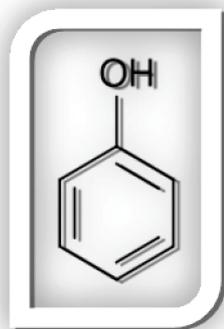


Figure 1.1 Structure chimique du phénol

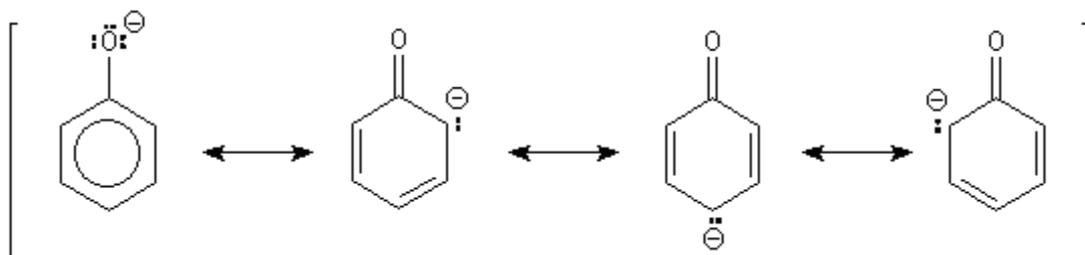
1.5.1.1 Propriétés du phénol

1.5.1.1.a Propriétés chimiques

Le phénol peut réagir vivement avec les oxydants puissants. C'est la raison pour laquelle les récipients contenant du phénol doivent être soigneusement conservés à l'abri de l'air [24].

La réaction entre le phénol et de nombreuses substances (formaldéhyde, chlorure d'aluminium, nitrobenzène...) peut être violente. A chaud le phénol liquide attaque certains métaux (plomb, zinc, aluminium...) et certains plastiques notamment le polyéthylène [27].

Concernant l'acidité et la basicité du phénol, d'une façon générale les phénols sont beaucoup plus acides que les alcools. La charge négative dispersée dans le cycle, est mieux supportée par la structure et la stabilisation qui en résulte et est à l'origine de la diminution de la basicité. Il peut être rendu compte de cette propriété en écrivant les formes mésomères suivantes:



1.5.1.1.b Propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques du phénol sont données dans le tableau suivant [24, 28]:

Tableau 1.3 Propriétés physico-chimiques du phénol :

Aspect	Solide cristallin incolore
Formule brute	C ₆ H ₆ O
Masse atomique relative	94,11 g/mol
Masse Volumique	1,07 g/cm ³ à 20°C
Température de fusion	40,8°C
Seuil olfactif	0,18 mg/m ³ = 0,0018 ppm
Solubilité: Dans l'eau	82 g/l ; facilement soluble dans l'alcool, l'éther, le chloroforme, les graisses et les huiles essentielles.
pKa	9.9
Log K_{ow}	1.47

1.5.1.2 Dangers et toxicologie

Le phénol est absorbé rapidement et abondamment, suite à l'inhalation et à l'exposition orale et dermique. Suite à l'absorption, le phénol est réparti rapidement dans tous les tissus où il est métabolisé, puis excrété dans l'urine sous forme de phénol libre et de composés de phénol, et ceci, en près de 24 h. Les empoisonnements aigus au phénol chez les humains peuvent entraîner la mort, peu importe la voie d'exposition [29]. Suite à l'exposition aiguë chez les humains, des effets tels les collapsus, l'œdème respiratoire, les arrêts respiratoires, et les dommages aux reins, au foie, au pancréas et à la rate peuvent être rapportés [28].

Les symptômes de l'exposition chronique et sub-chronique au phénol incluent les lésions buccales, la perte de poids, le vertige, la salivation, la diarrhée et l'urine foncée [30].

1.5.2 Les nitrophénols

Les nitrophénols sont des composés nitroaromatiques nocifs et sont parmi les polluants organiques les plus communs des eaux résiduelles provenant de l'industrie et de l'agriculture. Ils sont impliqués dans la synthèse d'un grand nombre de composés chimiques, surtout des pesticides. Certains de leurs dérivés sont utilisés comme insecticides, herbicides et colorants. Ils se trouvent dans les effluents industriels des fabriques d'explosifs, colorants et produits pour le traitement des cuirs et aussi dans les effluents provenant des irrigations [31].

La Directive de l'Union Européenne classe les dérivés nitrophénoliques comme étant toxiques et dangereux pour l'environnement [32]. Pour cette raison il est important de déterminer la concentration de ces produits dans l'environnement et de développer des méthodes efficaces pour leur élimination des eaux usées. Dans le présent travail le choix est porté sur le para-nitrophénol comme un modèle de nitrophénols, car il est représentatif de polluants organiques aqueux et peut être trouvé à des concentrations importantes dans l'environnement.

1.5.2.1 Le p-Nitrophénol

Le para-nitrophénol (p-NP) appelé également 4-nitrophénol est un composé qui comporte un groupe nitro à l'opposé du groupe hydroxyle sur l'anneau de benzène, le p-nitrophénol est modérément acide son $pK_a=7.1$ [33]. C'est un solide très stable d'odeur caractéristique. Il apparaît sous forme de cristaux jaunes pâles.

Il est produit soit par hydrolyse catalytique de 4-nitrochlorobenzène ou par la réaction de HNO_3 dilué sur le phénol. Suite à une distillation à la vapeur les deux isomères o-NP et le p-NP sont séparés [34]. Il est aussi produit par transformation de pesticides organophosphorés (parathion, ethyl-parathion et methyl-parathion) dans le sol [35]. C'est un important intermédiaire dans la chimie fine, qui sert en tant que précurseur pour les pesticides et les produits pharmaceutiques, Il rentre dans la fabrication des teintures, des textiles la synthèse de peptides.

Il a été sélectionné par l'EPA (2000) comme l'une des substances persistantes, bioaccumulables et toxiques [36]. Pour cette raison il est important de déterminer la concentration de ce produit dans l'environnement.

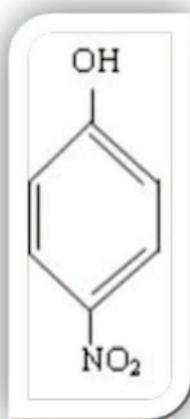


Figure 1.2 : Structure chimique du p- nitrophénol

Dans le tableau ci dessous se trouve les restrictions légales ainsi que les concentrations limites qui ont été mises en place pour prévenir la contamination de l'eau.

Tableau 1.4 Les concentrations limites sélectionnées par US EPA de quelques polluants [34]

Composé	Concentrations limites dans l'eau	Potentiel dommage causé
Bromate	0µg/l	Augmentation du risque de cancer
4-Nitrophénol	9µg/l	Suspect d'être mutagène
Benzène	0µg/l	Augmentation du risque de cancer
Chlorobenzène	1à0µg/l	Problèmes de reins et du foie
Dichlorobenzène	600µg/l	Problèmes de reins et du foie
Pentachlorophénol	0µg/l	Augmentation du risque de cancer

1.5.2.1.a Propriétés physico chimiques

Dans le tableau 1.5 sont précisées certaines propriétés physico chimiques de p-nitrophénol.

Tableau 1.5 : Les constantes physico-chimiques du p-nitrophénol [37]:

Aspect	Solide cristallin incolore ou d'une couleur jaune pale
Formule brute	C ₆ H ₅ NO ₃
Masse molaire	139.11g/mol
Température d'ébullition	113-114°C
Température de fusion	279°C
Densité	1.27
Solubilité dans l'eau	16.0g/100ml
pKa	7.08-7.18
Log K _{ow}	1.91

1.5.2.1.b Effet sur la santé

Le p-nitrophénol irrite les yeux, la peau et le système respiratoire, et y causer des inflammations. Il a une interaction retardée avec le sang et forme la méthémoglobine, à mesure que ce problème évolue, le manque d'oxygène augmente (une cyanose se produit), ce qui cause des maux de tête, une faiblesse, une irritabilité, une somnolence, un essoufflement et une perte de conscience. L'apparition de la méthémoglobinémie peut être retardée de six à douze heures au maximum après exposition.

Une fois le p-nitrophénol ingérée, il cause des douleurs abdominales et le vomissement. Le contact prolongé avec la peau peut causer la réponse allergique [33].

1.5.3 Les Chlorophénols

Comme leur nom l'indique, il s'agit de phénols chlorés avec un nombre variable d'atomes de chlore. Tous les chlorophénols sont solides à la température ambiante (point de fusion allant de 33 à 191 °C), sauf le 2-chlorophénol, un liquide dont le point de fusion se trouve à 9 °C. La plupart des chlorophénols et tous leurs sels de sodium sont solubles dans l'eau [38].

Les chlorophénols peuvent se retrouver dans le compartiment aquatique soit au cours de leur fabrication et de leur utilisation ou également à la suite de la décomposition d'autres produits chimiques (par exemple les acides phénoxyalcanoïques). Certains chlorophénols peuvent être formés par la chloration de matières humiques et d'acides carboxyliques naturels au cours de la chloration de l'eau potable des réseaux publics de distribution.

Donc à cause de leurs origines multiples, les chlorophénols peuvent se trouver dans les eaux souterraines, les eaux usées et les sols et souvent dans la chaîne trophique avec des degrés de pollution bas [39].

En raison de leurs propriétés anti-microbiennes à large spectre, les chlorophénols ont été utilisés comme agents de préservation pour le bois, les peintures, les fibres végétales et le cuir, de même que comme désinfectants [40]. Ils sont en outre utilisés dans la fabrication de pesticides, détergents, colorants, et de médicaments. Plusieurs chlorophénols sont des biocides relativement persistants [41].

Dans notre étude nous avons choisi le para-chlorophénol (p-CP) et l'ortho-chlorophénol (o-CP) comme deux modèles de chlorophénols. Ces deux chlorophénols se forment au cours de la chloration directe du phénol fondu avec du chlore gazeux [42], les deux isomères sont séparés ensuite par distillation sous vide.

1.5.3.1 Le o- chlorophénol et le p- chlorophénol

L'o-chlorophénol (o-CP) appelé également le 2-chlorophénol est un liquide incolore ou légèrement brun à température ambiante. Il sert à la fabrication des colorants et à l'extraction des composés soufrés ou azotés présents dans la houille [43], il est aussi un solvant spécifique des polyesters. Il est utilisé également comme biocide [44].

Le p-chlorophénol (p-CP) ou le 4-chlorophénol c'est un solide cristallin avec une odeur phénolique. Il est disponible en cristaux, blanc cassé ou de couleur ocre clair selon la pureté du composé, ou en poudre. C'est un composé faiblement acide de forte odeur.

Il a un intérêt spécial en raison de sa toxicité élevée et sa faible biodégradabilité. Il est principalement utilisé comme intermédiaire pharmaceutique, et utilisé dans la production de colorants, de pesticides et fongicides, il peut souvent se trouver en grande quantité dans les eaux usées provenant de divers secteurs industriels [45].

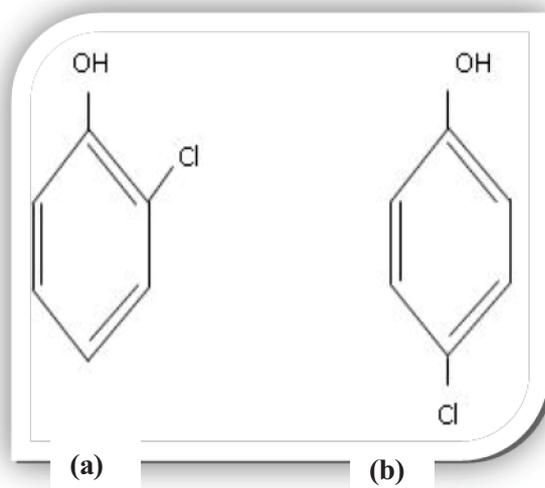


Figure 1.3.a. Structure chimique de (o-CP) **.b.** Structure chimique de (p-CP).

1.5.3.1.a Propriétés physico-chimiques

Dans le tableau 1.6 sont précisées certaines propriétés physico chimiques de deux chlorophénols étudiés.

Tableau 1.6 Propriétés physico-chimiques des chlorophénols étudiés [46] :

	o-Chlorophénol	p-Chlorophénol
Aspect	Liquide	Cristal blanc
Formule brute	C ₆ H ₅ ClO	C ₆ H ₅ ClO
Masse molaire	128.56g/mol	128.56g/mol
Point de fusion	175°C	217°C
Point d'ébullition	9.3°C	43°C
Densité	1.26	1.26
pKa	8.48	9.38
Solubilité dans l'eau	28g.L ⁻¹	27 g.L ⁻¹
Log K_{ow}	2.15	2.39

I.5.3.1.b Effet sur la santé

La toxicité des chlorophénols dépend du pH, du nombre d'atomes de chlore et de leur position dans la molécule. Ceux possédant des atomes de chlore en position 2 par rapport au groupe OH du phénol sont relativement peu toxiques (certainement à cause de l'encombrement stérique que cause l'atome de chlore au groupe hydroxyle) et très peu stables par rapport aux isomères substitués en position 3 et 4 [47].

En milieu acide, les chlorophénols sont sous forme moléculaire plus toxiques et entraînent ainsi la destruction des membranes biologiques. En milieu neutre ou basique, ils sont peu toxiques à cause de la prédominance de la forme ionique [40].

Les chlorophénols sont rapidement absorbés par ingestion, par inhalation ou par contact avec la peau [38]. Ils s'accumulent surtout dans le foie et les reins, ils sont éliminés à l'état libre et sous forme de composés principalement dans l'urine, et une proportion beaucoup plus faible est éliminée dans les matières fécales.

L'exposition aiguë de l'homme aux phénols peu chlorés tel que le 2-chlorophénol et le 4-chlorophénol cause des tremblements, des phénomènes de faiblesse, des convulsions et des évanouissements. Le p-CP est non biodégradable [45], il provoque des douleurs brûlantes dans la bouche et la gorge par conséquent de lésions nécrotiques blanches dans la bouche, une cyanose et pâleur et une chute importante dans la température du corps.

Il peut provoquer aussi une insuffisance rénale modérément sévère, une hypotension et une respiration profonde suivie d'une insuffisance cardiaque [48].

L'o-CP provoque des changements de conformation dans l'hormone de croissance humaine.

A des concentrations en dessous de 0.1 µg/l les chlorophénols pourraient produire un goût et une odeur désagréable à l'eau potable et des effets néfastes sur l'environnement [49]. La concentration limite admissible dans l'eau potable à ne pas dépasser est de 10 µg/l [50].

1.6 Introduction aux techniques de traitement d'eau

Le terme traitement d'eau englobe à la fois l'épuration des eaux de rejets et la purification de l'eau pour la rendre propre à la consommation humaine. C'est un domaine d'importance croissante depuis de nombreuses années puisque l'eau potable est une ressource vitale et fragile. Un procédé de traitement est choisi en fonction de la nature et de l'origine de la pollution visée, autrement dit des propriétés physico-chimiques des polluants contenus dans l'effluent traité et de leurs concentrations. En effet, un procédé efficace contre une pollution donnée peut s'avérer inadapté contre une autre pollution. Par exemple, la non-biodégradabilité voire la toxicité de certains polluants peut proscrire l'utilisation d'un traitement par boues activées.

Les traitements physiques utilisent des techniques séparatives pour séparer les polluants de l'eau à traiter. Ils sont efficaces pour éliminer les solides en suspension, les liquides non miscibles et les polluants organiques dissous. Nous pouvons citer comme exemple la décantation, la sédimentation, la floculation, la filtration (sur sable ou sur membranes), la flottation, l'extraction, et l'adsorption [51].

Les traitements thermiques utilisent de hautes températures pour décomposer les molécules organiques en dioxyde de carbone, eau et halogènes. Le procédé thermique le plus employé industriellement est l'incinération.

Les traitements biologiques réalisent la dégradation de contaminants par des microorganismes et comprennent notamment les procédés anaérobies et aérobies (boue activée, lagunage, lit bactérien).

L'oxydation chimique est une voie de traitement utilisée lorsque les concentrations de polluants sont assez faibles et que la quantité d'oxydant requise n'est donc pas très importante.

1.7 Conclusion

L'eau est une ressource vitale qui subit les effets des activités agricoles et industrielles, grandes consommatrices d'eau qui sont souvent pointées du doigt du fait de la toxicité des

substances utilisées, de leur concentration élevée et de la complexité des mélanges à traiter qui en résulte.

Mais certains polluants présents dans les rejets domestiques se révèlent aussi inquiétants. Pour protéger cette ressource en eau, les normes de rejets adoptées ne doivent pas concerner seulement des facteurs globaux (pH, matières en suspension, Demande Chimique en Oxygène, etc.), mais doivent viser certains polluants ou groupes de polluants particuliers.

Comme mentionné précédemment le choix d'un traitement dépend principalement de la nature et de l'origine de la pollution visée. Au-delà du traitement de l'eau à proprement parler, il faut aussi s'intéresser, dans le choix d'un procédé, au devenir des concentrés de pollution que constituent par exemple les boues et les adsorbants utilisés. Plusieurs études s'intéressent à des solutions alternatives telles que le procédé ou la technique d'adsorption. Parmi les matériaux utilisés récemment dans le cadre du traitement des eaux, ce sont les supports biologiques en raison de leur faible cout de production et de leur capacité d'adsorption élevée pour de nombreux composés chimiques.

Références bibliographiques

- [1] : Gérald Gros Claude. L'eau milieu naturel et maîtrise tome 1 ; INRA édition (1999).
- [2] Cosandey.C, Bigot.S, Dacharry.M, Gille.E, Laganier.R, Salvador. P. Les eaux courantes; édition BELIN (2003).
- [3] Eckenfelder W.W. Gestion des eaux usées urbaines et industrielles ; Ed. Lavoisier, Paris 503p (1982).
- [4]: CIEAU : « Centre d'information sur l'eau». Guide des bonnes pratiques, juin (2009).
- [5] : Baumont S, Camard J-P, Lefranc A, Franconi A. Réutilisation des eaux usées: risques sanitaires et faisabilité en Île-de-France ; Rapport ORS, 220p, (2004).
- [6] Roques. H. Fondements théoriques du traitement biologique des eaux ; volumel, 2^{ème} édition, Technique et Documentation, Lavoisier Paris (1980).
- [7] Gérard Gros Claude. L'eau usage et polluants ; Coord tome II , INRA (1999).
- [8] FAO : « Food and Agriculture Organisation ».L'irrigation avec des eaux usées traitées ; Manuel d'utilisation, FAO Irrigation and Drainage paper (2003).
- [9] Chalon. C, Leroy. D, Thome. J-P & GOFFART. A. Les micropolluants dans les eaux de surface en Région wallonne ; Dossier scientifique, 137 p, Liège (2006).
- [10] Xanthoulis .D. Valorisation agronomique des eaux usées des industries agro-alimentaires ; Tribune de l'eau n° :563/3. Ed. Cebedoc (1993).
- [11] Mayet. J. La pratique de l'eau ; Paris 2^{ème} édition (1994).
- [12] C. Biney, A.T. Amuzu, D. Calamari, N. Kaba, I.L. Mbome, H. Naeve O. Ochumba, O. Osibanjo, V. Radeconde et M.A.H. Saad. Revue de la pollution dans l'environnement aquatique africain ; Organisation des Nations Unies pour l'alimentation et l'agriculture, Rome, © FAO (1994).
- [13] Darmendrail, D, Baize, D, Barbier, J, Freyssinet, P, Mouvet, C, Salpéteur, I, Wavrer, P. Fonds géochimique naturel : État des connaissances à l'échelle nationale ; BRGM/RP-50518-FR, 93 p. (2000).

Références bibliographiques

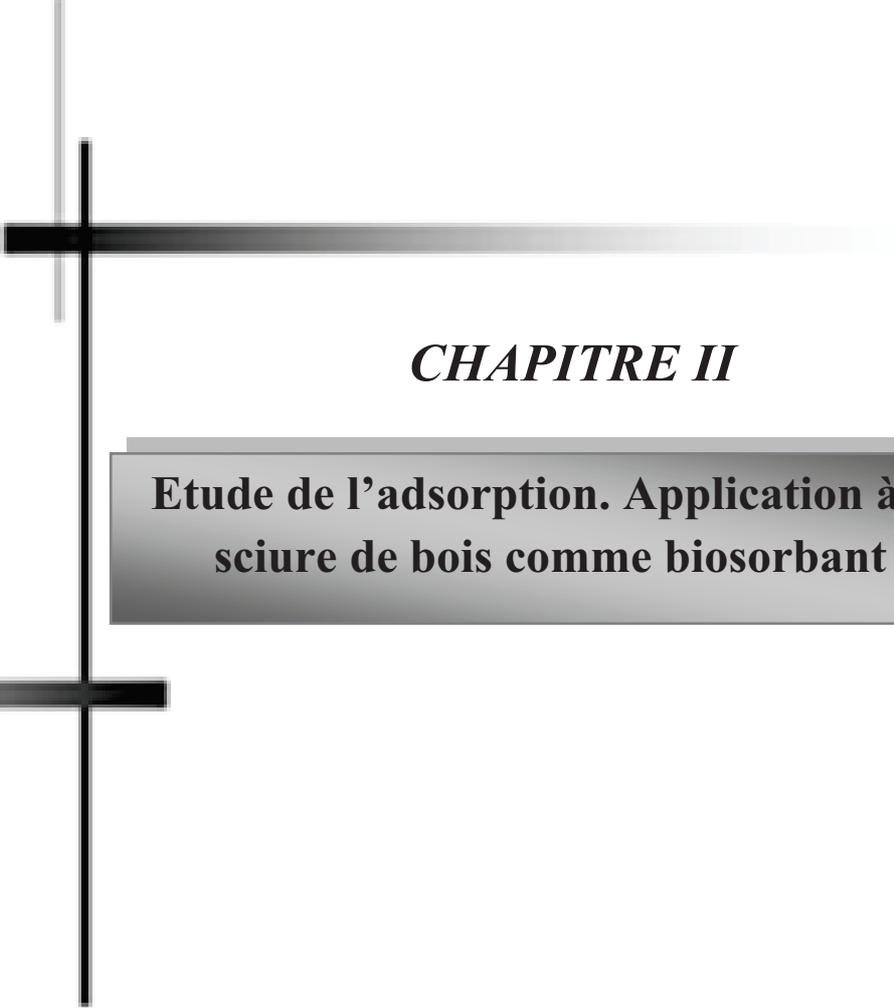
- [14] Mckenzie. A B. Isotope evidence of the relative retention and mobility of lead, and radiocesium in swtish ombrophic peats; *The science of the total environment*, vol.203,2, p. 115-127 (1997).
- [15] Alain Viala. *Elément de toxicologie* ; Edit Lavoisier (1998).
- [16] Patrick Duverneuil, Bernad Fenouille et Christiane Chaffot. *Récupération des métaux lourds dans les dechets et boues issues des traitements des effluents* ; Edit Lavoisier (1997).
- [17] WHO. *Guidelines for drinking-water quality; third edition, Chemical fact Sheets*, (2004).
- [18] F. Edeline. *Traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds* ; Tribune de l'eau N^o1, édition Cededoc, Liège, (1993).
- [19] John Emsley. *Les éléments chimiques* ; 2^{ème} édition, Polytech (1993).
- [20] Ministère de l'environnement d'Ontario, *Recommandations Canadiennes pour la qualité des sols . Le cuivre dans l'environnement* ; septembre 2001.
- [21] Hosovski. E, Viakovic. A, Sunderic.D.J. *Kidney injuries due to inhalation of copper dust and fumes*; Abstracts 23 rd, International Congress on Occupational Health-Montréal, (1990).
- [22] A.William.Johnson. *Invitation à la chimie organique* ; Eboech 1^{ère} édition (2003).
- [23] Conseil canadien des ministres de l'environnement ; *phénols — phénols monohydriques et dihydriques*, Extrait de la publication no 1300; ISBN 1-896997-36-8 (1999).
- [24] N.Bonnard, M.T.Brondeau, D.Jargot,D.Lfon, S.Miraval, O.Schneider. *Phenol* ; Fiche toxicologique, INRS, édition (2008).
- [25] Banat, F.A., Al-Bashir, B., Al-Asheh, S. and Hayajneh, O. *Adsorption of phenol by bentonite*; *Environmental Pollution*, Vol. 107, 391-398 (2000).
- [26] Samson Oluwaseyi Bada, *Adsorption of Phenols onto Fly Ash*. Masters de sciences de l'Ingénieur, Johannesburg, (2007).
- [27] International Program on Chemical Safety. *Phenol*; Fiche IPCS, ICSC n°0077 (1999).
- [28] Conseil canadien des ministres de l'environnement. *Recommandations canadiennes pour la qualité des sols : Environnement et santé humaine. Phénol* (1997).

Références bibliographiques

- [29] Bruce, R.M., J. Santodonato et M.W. Neal. Summary review of the health effects associated with phenol; *Toxicol. Ind. Health* 3:535–568 (1987).
- [30] Merliss, R.R. Phenol marasmus; *J. Occup. Med.* 14:55–56 (1972).
- [31] A. Albinet, C. Minero, D. Vione. UVA irradiation induces direct phototransformation of 2,4-dinitrophenol in surface water samples; *Chemosphere* 80 ,759-763 (2010).
- [32] Barrows, S.E., Cramer, C.J., Truhlar, D.G., Elovitz, M.S., Weber, E.J. Factors controlling regioselectivity in the reduction of polynitroaromatics in aqueous solution, *Environmental Science and Technology*, 30 (10), 3028-3038 (1996).
- [33] Elis Frank. Paracetamol: a curriculum resource, Cambridge: Royal Society of Chemistry. (2002).
- [34] Hazardous Substances Data Bank. National Library of Medicine. National Toxicology Information Program, Bethesda, MD. September (1989).
- [35] Louise Isabelle Pease. Toxicogenomics: a transcriptomics approach to assess the toxicity of 4-nitrophenol to *Saccharomyces cerevisiae*, Newcastle, July (2010).
- [36] Mihaela Tertis, Maria Jitaru, Mariana Toma. Traitement Electrochimique Des Eaux Residuelles Contenant Nitrophénols ; *Scientific Study & Research*, Vol. IX (3), ISSN 1582-540X (2008).
- [37] Agency for Toxic Substances and Disease Registry U.S. Public Health Service. Toxicological profile for nitrophenols: 2-Nitrophenol, 4-Nitrophenol, July (1992).
- [38] .Organisation mondiale de la santé. Environmental health criteria for chlorophenols other than pentachlorophenol. Supplément. Version préliminaire, 31 juillet (1986).
- [39] Paasivirta J., Sarkka J., Leskijarvi T., Roos A. Transportation and enrichment of chlorinated phenolic compounds in different aquatic food chains; *Chemosphere* (9), 441–456 (1980).
- [40] Pera-Titus M., García-Molina V., Bañ os M.A., Giménez J., Esplugas S. Degradation of chlorophenols by means of advanced oxidation processes: a general review. *Applied Catalysis B: Environmental*. (47) 219-256 (2003).

Références bibliographiques

- [41] Danielle LEVET. Guide pratique des Substances Toxiques dans les Eaux Douces et Littorales du Bassin Seine-Normandie ; éditions AESN, Mai (2008).
- [42] François Muller, Liliane Caillard. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Chlorophenols; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, (2002).
- [43] World Health Organization, Chlorophenols in Drinking-water (2003).
- [44] J. Michałowicz, W. Duda. Phenols – Sources and Toxicity; Polish J. of Environ. Stud. Vol. 16, No. 3,347-362 (2007).
- [45] Aniela POP, Florica MANEA, Ciprian RADOVAN, Ioana CORB, Georgeta BURTICA, Plamen MALCHEV, Stephen PICKEN and Joop SCHOONMAN. Determination of 4-chlorophenol using two types of graphite-based composite electrodes, Revue Roumaine de Chimie, 53(8), 623–628 (2008).
- [46] Euro Chlor Risk Assessment for the Marine Environment. Monochlorophenols, North Sea ,February (2002).
- [47] Grimwood M., Mascarenhas R. Proposed environmental quality standards for 2-, 3- and 4-chlorophenol and 2,4-dichlorophenol in water; Environment Agency ,Technical Report No. EA4215 (1997).
- [48] Gosselin, R.E., R.P. Smith, H.C. Hodge. Clinical Toxicology of Commercial Products; 5th ed. Baltimore, Williams and Wilkins, p. II-192 (1984).
- [49] U.S. Environmental Protection Agency. Ambient water quality criteria for 2-chlorophenol; NTIS Publ. No. PB81-117459, Office of Water Regulations and Standards (1980).
- [50] A.S.Ghatbandhe, H. G.Jahagirdar 1and M.K.N.Yenkie. Adsorption Equilibrium and Kinetics of 4-Chlorophenol: A Comparative Study. J. Chem. Bio. Phy. Sci. Sec. A, Vol.2, No.3, 1241-1248 (2012).
- [51] Tchobanoglous PG, Burton FL, Stensel HD. Wastewater Engineering. Metcalf & Eddy (Ed) (2003).



CHAPITRE II

**Etude de l'adsorption. Application à la
sciure de bois comme biosorbant**

Chapitre II

Etude de l'adsorption. Application à la sciure de bois comme biosorbant

2.1 Introduction

L'adsorption est reconnue comme l'une des meilleures techniques de traitement des eaux. Elle permet en effet, d'éliminer les goûts, les odeurs, les pesticides, les phénols, les crésols, ainsi que plusieurs substances toxiques non biodégradables, tels que les métaux [1]. Elle s'est avérée mieux que d'autres techniques pour sa simplicité de conception, sa facilité de mise en œuvre et son efficacité.

En dépit de leur efficacité, les charbons actifs commerciaux (CAC), matériaux généralement utilisés, sont relativement coûteux. De plus en plus de travaux sont donc orientés vers la recherche de nouveaux matériaux, moins chers et possédant un bon potentiel adsorbant. Les biosorbants, matériaux constitués en majorité de sous produits agricoles, ont ainsi fait l'objet d'étude, en tant que substituant ou compléments aux CAC. Parmi les matériaux étudiés figurent pour la plupart, des déchets d'origine aquatique et agroindustrielle : les algues marines [2], les biomasses microbiennes [3], l'écorce de pin [4], la pulpe de betterave [5], les sciures de pin [6], la noix de coco [7], les cosses de riz [8], etc.

Les résultats de ces études et, bien d'autres encore, ont montré que les biosorbants pourraient constituer une alternative aux charbons actifs dans les processus de traitement des eaux à l'échelle industrielle.

Ce chapitre décrit plus en détail la technique d'adsorption ainsi que certaines caractéristiques du bois dont la sciure a été utilisée comme support solide, biosorbant, dans cette étude.

2.2 Description du phénomène d'adsorption

L'adsorption est un phénomène de surface spontané par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces des solides selon divers processus plus ou moins intenses.

Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des

pores, accessible aux molécules du fluide. L'adsorption se traduit par une augmentation de la densité du fluide à l'interface des deux phases [9]. Elle peut donc aller de quelques molécules sur la surface, une monocouche ou jusqu'à plusieurs couches formant une véritable phase liquide, surtout dans les micropores figure 2.1.

On appelle « adsorbat » la molécule qui s'adsorbe et « adsorbant » le solide sur lequel s'adsorbe la molécule. Le phénomène inverse par lequel les molécules se détachent est la désorption [10].

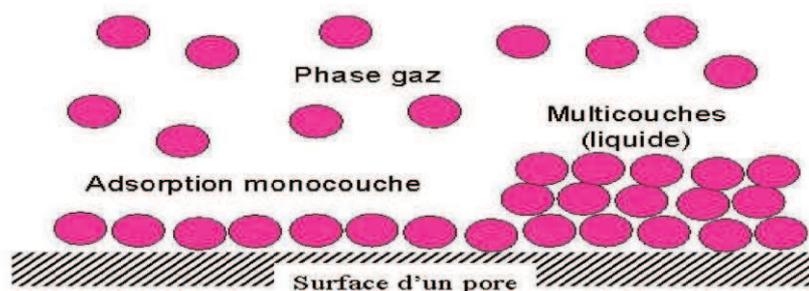


Figure 2.1 : phénomène d'adsorption [11]

Le phénomène d'adsorption provient de l'existence, à la surface du solide, de forces non compensées, qui sont de nature physique ou chimique conduisant à deux types d'adsorption :

Adsorption physique (ou physisorption) : l'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et est parfaitement réversible. Contrairement à la chimisorption, la physisorption est un phénomène non spécifique donnant lieu à la formation de multicouches : la première couche est due aux interactions adsorbat/adsorbant alors que les suivantes concernent les interactions adsorbat/adsorbat, et la chaleur d'adsorption est faible. Ce processus d'adsorption physique fait intervenir des forces non spécifiques (forces de van der Waals) [12].

Adsorption chimique (ou chimisorption) : où les énergies d'interaction sont élevées et s'accompagnent de la formation d'une liaison chimique, il y a formation d'une seule monocouche et ce type d'adsorption est généralement irréversible [13].

Les critères qui permettent de différencier ces deux modes d'adsorption sont rassemblés dans le tableau 2.1 [14].

Tableau 2.1 Différence entre adsorption chimique et physique [14]

	Adsorption chimique	Adsorption physique
Nature des interactions	Liaison fortes (grande affinité adsorbant/adsorbât)	Liaison faibles (forces de Van der Waals)
Quantité adsorbée	Déterminée par le nombre de sites de la surface (monocouche au maximum)	Possibilité de superposition de plusieurs couches d'atomes adsorbés
Caractère de la surface	Hétérogène : les sites ne sont pas équivalents de point de vue énergétique	Plus ou moins homogène
Caractéristique du phénomène	Spécifique	Non spécifique
Chaleur d'adsorption	De 100 à 1000 kJ/mol	Inférieur à 50 kJ/mol
Vitesse d'adsorption	Parfois lente à cause de la grande barrière d'énergie d'activation	Rapide sauf s'il y'a diffusion dans des micropores
Réversibilité du phénomène	Limitée	Très marquée
Mobilité des espèces adsorbées	Limitée	Très grande
Influence de l'élévation de la température	Faible et parfois favorable suite à l'activation de la surface	Diminue avec l'augmentation de la température

2.3 Aspects théoriques

2.3.1 Théorie de répartition des charges à l'interface solide-liquide

Aux bords d'une particule chargée, les charges électriques (portées par des ions) se répartissent en deux couches, et on rencontre donc, dans l'ordre [15,16]:

- La particule, souvent chargée négativement dans la nature ;
- Une couche fixe (liée) d'ions de signe contraire ;
- Une couche diffuse, de contre-ions, se raréfiant avec la distance, déformable et mobile.

Les ions adsorbés à la surface des particules solides peuvent diffuser légèrement et ainsi former une double couche ionique, composée d'abord d'une couche compacte à proximité de la surface de solide puis d'une couche diffuse au fur et à mesure de l'éloignement de cette surface. La couche compacte contient des ions de charge opposée à la surface du solide et la couche diffuse contient des contre-ions qui annulent progressivement la charge représentée par la couche compacte [17].

La distribution des charges (c'est-à-dire le potentiel électrique) diminue exponentiellement avec la distance à la surface, elle n'est plus exponentielle dans la zone proche de la surface jusqu'à une certaine distance critique limitée où règne le potentiel de Stern [17,18]. Cette couche fixe matérialise la distance minimale d'approche des ions, et est appelée couche compacte de Stern, et la couche diffuse qui se déplace indépendamment de la particule est appelée couche de Gouy.

Le plan de cisaillement est la limite entre la partie de la solution qui se déplace avec la particule et la partie de la solution qui se déplace indépendamment de la particule. Le potentiel électrostatique mesuré au plan de cisaillement est appelé potentiel zêta (E_z), il est responsable du comportement électrostatique des particules.

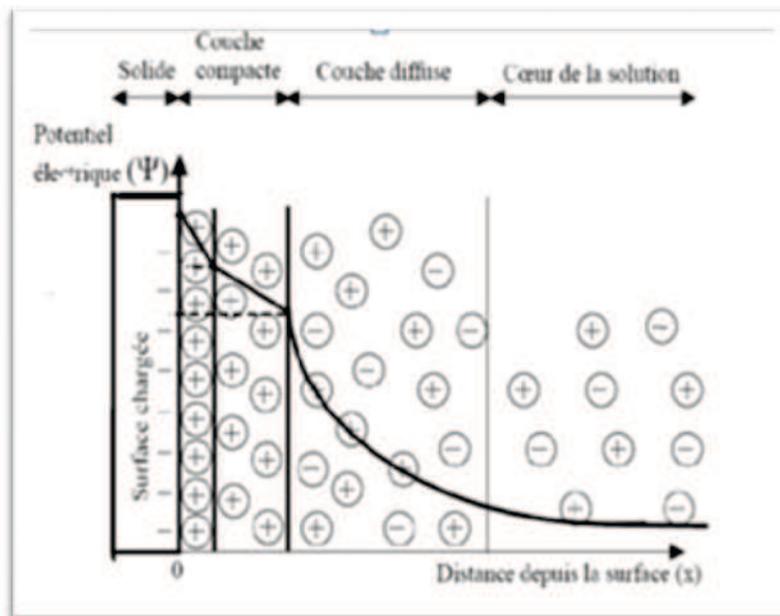


Figure 2.2 Couche double : évolution du potentiel en fonction de l'éloignement de la paroi (modèle de STERN) [17].

2.4 Les caractéristiques physiques d'un adsorbant

2.4.1 Structure poreuse

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert est un pore dont l'accès se situe à la surface du grain, il est donc accessible au fluide. Ce volume poreux, est

en $\text{cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$. Selon la classification de l'I.U.P.A.C. (International Union of Pure and Applied Chemistry), les tailles de pores sont réparties en 3 groupes [19]:

- les micropores de diamètre inférieur à 2 nm ;
- les mésopores de diamètre compris entre 2 et 50 nm ;
- les macropores de diamètre supérieur à 50 nm.

Chaque type de pores joue un rôle particulier dans le phénomène d'adsorption. Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif. Les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.

2.4.2 Surface spécifique des adsorbants

La surface spécifique ou aire massique (en $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) est la surface totale par unité de masse d'adsorbant accessible aux molécules. La surface spécifique comprend les surfaces externe et interne d'un adsorbant. La surface spécifique cumule donc la surface intérieure de tous les pores constituant le grain d'adsorbant. La surface spécifique est calculée en mesurant à l'aide d'un prosimètre à gaz, la quantité d'un gaz adsorbé à basse température (généralement l'azote à 77 K) et en supposant que la surface est recouverte par une monocouche de molécules.

Connaissant le diamètre d'une molécule et donc sa surface, la surface d'adsorption est déduite. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbable est importante [12].

2.5 Cinétique de l'adsorption

L'étude cinétique des processus d'adsorption fournit des informations relatives au mécanisme d'adsorption et sur le mode de transfert des solutés de la phase liquide à la phase solide. La cinétique d'adsorption décrit la diminution de la concentration de l'adsorbat dans la solution en fonction du temps de contact avec le matériau. L'adsorption des molécules de soluté initialement présentes en solution sur des adsorbants solides poreux en fonction du temps peut comprendre quatre étapes [20].

- La première étape correspond au transport des solutés de la solution jusqu'à la couche limite ou film superficiel qui entoure la particule de l'adsorbant ;
- La deuxième étape comprend le transport des solutés à travers la couche limite jusqu'à l'extérieur de la particule de l'adsorbant ;
- La troisième étape est la diffusion des solutés à l'intérieur des pores ;

- La quatrième étape correspond à l'arrivée des solutés sur la surface interne de l'adsorbant.

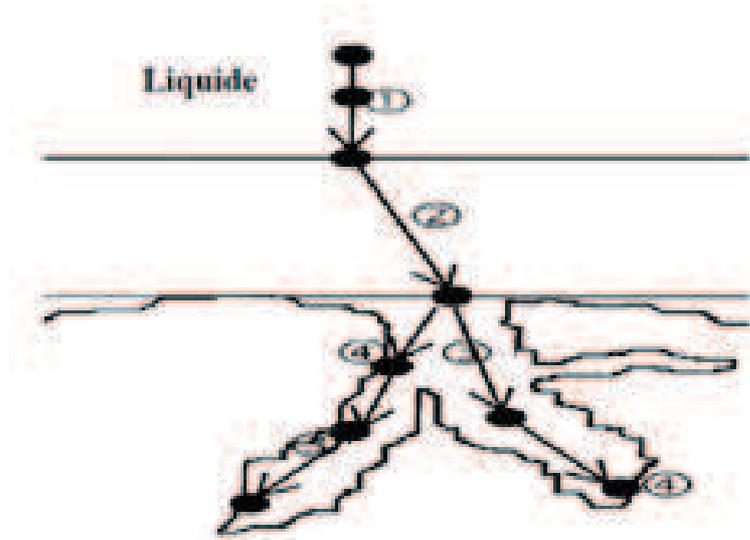


Figure 2.3 Les étapes de l'adsorption [20]

La cinétique d'adsorption est représentée par la courbe donnant la capacité d'adsorption q_t (mg/ g) en fonction du temps. La capacité d'adsorption au temps t est calculée selon l'équation suivante [21]:

$$q_t = (C_0 - C_t) V / m \quad (2.1)$$

Où :

C_0 et C_t (mg/l) : représentent les concentrations de l'adsorbant, respectivement à l'état initial et à l'instant t (min), V : est le volume de la solution (l), m : représente la masse d'adsorbant (g).

La cinétique d'adsorption d'un matériau peut être modélisée. A cet effet, la littérature rapporte un certain nombre de modèles cinétiques d'adsorption dépendants de la nature et de la complexité du matériau adsorbant. Ceux testés dans cette étude sont les suivants :

2.5.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

La relation de Lagergren basée sur la quantité adsorbée, est la première équation de vitesse établie pour décrire la cinétique de sorption dans un système liquide–solide. Ce modèle de pseudo premier ordre est représenté par la relation suivante [22]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (2.2)$$

Avec q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ; t : Temps du processus d'adsorption ; K_1 : Constante de vitesse de sorption de pseudo premier ordre (min^{-1}).

L'intégration de l'équation (2.2) donne :

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1.t \quad (2.3)$$

En appliquant l'équation (2.3) sur nos données expérimentales, nous devons obtenir une droite de pente ($-K_1$) et d'ordonnée à l'origine égale à $\ln(q_e)$.

2.5.2 Modèle de la cinétique du deuxième ordre

L'équation du pseudo second ordre est souvent utilisée avec succès pour décrire la cinétique de la réaction de fixation des polluants sur l'adsorbant [8]. Ce modèle du pseudo second ordre permet de caractériser les cinétiques d'adsorption en prenant compte à la fois le cas d'une fixation rapide des solutés sur les sites les plus réactifs et celui d'une fixation lente sur les sites énergétiquement faibles.

Le modèle du pseudo-second ordre est généralement utilisé pour décrire les phénomènes d'adsorption de type chimisorption [23] et il s'exprime selon l'équation suivante [24]:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2.(q_e - q_t)^2 \quad (2.4)$$

L'intégration de l'équation (2.4) donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (2.5)$$

Avec q_e : Quantité adsorbée à l'équilibre (mg/g) ; q_t : Quantité adsorbée au temps t (mg/g) ; t : Temps du processus d'adsorption, pour notre cas; K_2 : Constante de vitesse de sorption de pseudo second ordre ($\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$).

En portant t/q_t en fonction du temps t , nous devons obtenir une droite de pente $1/q_e$ et d'ordonnée à l'origine $1/K_2 q_e^2$.

2.5.3 Modèle d'ELKOVICH

L'équation d'ELOVICH basée sur l'équilibre d'adsorption est exprimée par [25] :

$$q_t = \frac{1}{\beta} \ln(\alpha \cdot \beta) + \frac{1}{\beta} \ln t \quad (2.6)$$

Avec q_t la capacité d'adsorption en fonction du temps [mg de polluant/g de support], t le temps [min], α : le taux d'adsorption initiale en [mg/g.min] et β la constante reliée à la surface externe et à l'énergie d'activation de la chimisorption [g/mg].

2.5.4 Modèle de Freundlich modifié

Ce modèle est représenté par l'équation suivante [26]:

$$\ln q_t = \ln(k_f \cdot C_0) + \frac{1}{m} \ln t \quad (2.7)$$

Avec q_t la capacité d'adsorption en fonction du temps [mg /g], t le temps [min], k_f [min^{-1}] constante de vitesse de Freundlich, $1/m$ est une constante .

2.6 Détermination des étapes limitantes

2.6.1 Transport externe (processus de diffusion externe)

La modélisation du transfert d'un soluté d'une phase liquide vers une phase solide, pour exprimer la diffusion externe, est souvent donnée par l'expression [27]:

$$-\frac{dC_t}{dt} = k \frac{a}{V} \cdot (C_t - C_e) \quad (2.8)$$

C_e : concentration à l'équilibre du soluté (adsorbat) en solution (mg/l);

a : aire de l'interface solide/liquide (m^2);

V : volume de solution (l).

La forme intégrée est :

$$\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right] = k \frac{a}{V} \cdot t = k' \cdot t \quad (2.9)$$

Le tracé de $\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right]$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre

d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

Cette étape est rarement déterminante, notamment quand le système expérimental est bien agité.

2.6.2 Transport interne (processus de diffusion intra particulaire)

Conformément aux travaux de SRIVASTAVA *et al* dans [28], l'expression cinétique de diffusion intraparticulaire est souvent présentée simplement par l'équation :

$$q_t = K_{id} \cdot t^{1/2} \quad (2.10)$$

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

K_{id} : constante de vitesse de diffusion intraparticulaire (mg/g.min^{1/2});

En portant la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps, la courbe doit présenter une multi linéarité indiquant l'existence de plusieurs étapes. La constante K_{id} est déduite de la pente de la partie linéaire de l'équation représentant ce modèle.

2.7 Facteurs influençant l'équilibre d'adsorption

L'équilibre d'adsorption entre un adsorbant et un adsorbat, dépend de nombreux facteurs dont les principaux sont décrit si après :

2.7.1 Surface spécifique

L'adsorption lui est proportionnelle [15]. La dépendance de la cinétique d'adsorption à la dimension de la surface externe des particules est fondamentale pour l'utilisation d'un adsorbant. Cette surface spécifique externe ne représente pourtant qu'une portion minime de la surface totale disponible à l'adsorption. Cette surface totale peut être augmentée par un broyage de la masse solide qui multiplie encore sa porosité totale [29].

2.7.2 Porosité

La porosité est liée à la répartition de la taille des pores. Elle reflète la structure interne des adsorbants microporeux [30].

2.7.3 Nature de l'adsorbat (solubilité)

D'après la règle de Lundenius [31]: ' moins une substance est soluble dans le solvant, mieux elle est adsorbée'.

2.7.4 Polarité

Un soluté polaire aura plus d'affinité pour le solvant ou pour l'adsorbant le plus polaire [32].

2.7.5 pH

Le pH est presque toujours a un effet non négligeable sur les caractéristiques de l'adsorption. Dans la majorité des cas, les meilleurs résultats sont acquis aux pH les plus faibles. Cette propriété s'applique particulièrement à l'adsorption de substances acides [29].

2.7.6 Température

L'adsorption est un phénomène endothermique ou exothermique suivant le matériau adsorbant et la nature des molécules adsorbées. De nombreuses valeurs d'enthalpie d'adsorption sont présentées dans la littérature qui attestent de la variabilité des processus thermodynamiques [33].

2.8 Isotherme d'adsorption

Au plan expérimental, il est très fréquent dans les études de réaction de sorption, de relier la masse d'adsorbant fixée à l'équilibre (q_e) et la concentration sous laquelle elle a lieu (C_e) que l'on nomme isotherme [15].

Dans tous les cas, à condition que l'expérience soit effectuée à température constante, la quantité du soluté adsorbée à l'équilibre est donnée par l'équation suivante [34] :

$$q_e = (C_0 - C_e) V / m \quad (2.11)$$

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

C_0 : la concentration initiale de l'adsorbant (mg/l) ;

C_e : la concentration à l'équilibre de l'adsorbant en phase liquide (mg/l) ;

V : volume de la solution (l) ;

m : masse de l'adsorbant (g).

Plusieurs auteurs, dont Giles *et al.* (1974) dans [35], ont proposé une classification des isothermes de sorption basée sur leur forme et sur leur pente initiale. Parmi les formes d'isothermes, ces auteurs distinguent (Figure 2.4) :

- La forme H, dite de « haute affinité » ;
- La forme L, dite de « Langmuir » ;

- La forme C, dite de « partition constante » ;
- La forme S, dite « sigmoïdale ».

La forme « H » est un cas particulier de la forme « L », où la pente initiale est très élevée, ce cas est distingué des autres cas parce que le soluté montre une affinité assez élevée pour le solide.

La forme « L » correspondrait plutôt aux faibles concentrations en soluté dans l'eau. L'isotherme est de forme convexe, ce qui suggère une saturation progressive du solide, quand C_e tend vers zéro, la pente de l'isotherme est constante.

La forme « C » est une droite avec le zéro comme origine qui signifie que le rapport q_e/C_e (appelé coefficient de distribution K_d) entre la quantité adsorbée et la concentration dans la solution aqueuse est le même à n'importe quelle concentration [34]. C'est souvent le cas de l'adsorption sur les argiles.

La forme « S » est sigmoïdale, présentant un point d'inflexion et décrivant la plupart du temps une adsorption coopérative, dans laquelle l'interaction adsorbant-adsorbant est plus forte que celle entre adsorbant et adsorbant. Cette isotherme est toujours la conséquence de la compétition entre deux mécanismes opposés. Les polluants organiques apolaires présentent ce type d'isotherme lors de leur adsorption sur les surfaces minérales chargées.

Les isothermes les plus communes sont les isothermes de type L et H. Elles sont souvent modélisées par les modèles de Langmuir et Freundlich.

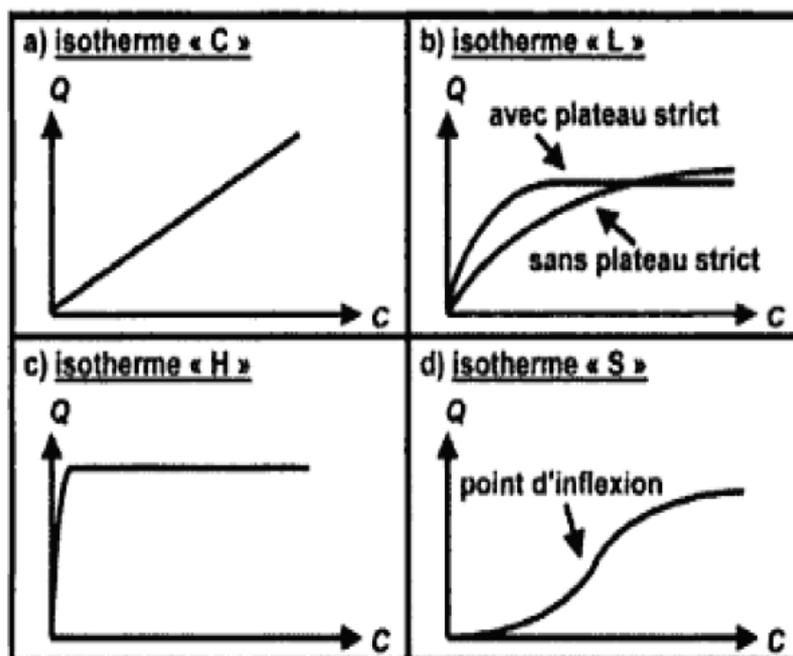


Figure 2.4 Classification des isothermes d'adsorption en phase liquide [36].

Plusieurs modèles mathématiques permettent une description satisfaisante du phénomène d'adsorption [36]. Les modèles les plus appliqués sont de Langmuir et de Freundlich, et ils diffèrent par leurs conditions de validité. Les modèles testés dans la présente étude sont les suivants :

2.8.1 Isotherme de Langmuir

C'est le modèle le plus communément utilisé, la théorie de l'isotherme de Langmuir est basée sur l'hypothèse que l'adsorption s'effectue sur une surface homogène c'est à dire, la surface consiste en des sites identiques également disponibles pour l'adsorption et avec des énergies égales, et qu'ils ne peuvent complexer qu'une seule molécule de soluté (adsorption monocouche) et qu'il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées [37].

L'équation de Langmuir est donnée comme suit :

$$q_e = \frac{q_m K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad (2.12)$$

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

q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}) ;

q_m : capacité maximale d'adsorption par unité de masse de l'adsorbant (mg.g^{-1}), pour former une monocouche complète sur la surface.

K_L : constante d'équilibre d'adsorption adsorbat-adsorbant (L.mg^{-1}), liés à l'affinité des sites de liaison et est donc liée à l'énergie d'adsorption.

L'équation de Langmuir peut être transformée en cette forme linéaire [38]:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_L q_m} \quad (2.13)$$

Les constantes de Langmuir K_L et q_m sont calculées à partir du tracé de C_e/q_e en fonction de C_e . En outre, pour les équilibres d'adsorption, isothermes, décrits par l'équation du modèle de Langmuir, il convient d'utiliser le facteur de séparation (R_L) (sans dimension) définie comme suit [39] :

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (2.14)$$

D'où C_0 est la concentration initiale de l'adsorbat en (mg.l^{-1}) et K_L est la constante de Langmuir. Ce coefficient est utilisé pour évaluer la faisabilité de l'adsorption: il suppose que

l'isotherme est irréversible lorsque ($R_L = 0$), favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire quand $R_L = 1$ ou défavorable pour $R_L > 1$ [40].

2.8.2 Isotherme de Freundlich

C'est l'équation simple et empirique largement utilisée. Elle donne un meilleur ajustement, particulièrement pour l'adsorption des liquides [41]. La relation empirique de l'isotherme de Freundlich est de la forme [42]:

$$q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (2.15)$$

Avec $1/n$ et K_f le coefficient et la constante d'adsorption, respectivement qu'il faut évaluer pour chaque solution et à chaque température. La constante de Freundlich K_f traduit le pouvoir d'une matrice, adsorbant, vis-à-vis l'adsorbat. Plus la valeur de K_f est élevée, plus l'adsorption est importante. La constante n (adimensionnelle) donne une indication sur l'intensité de l'adsorption.

Il est généralement admis que des faibles valeurs de n ($0.1 < n < 0.5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées révèlent une adsorption modérée ($0.5 < n < 1$) ou faible ($n > 1$) [43].

L'équation de Freundlich implique une distribution d'énergie justifiable par l'hétérogénéité de la surface de l'adsorbant. Selon cette relation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration du soluté [44]. En général, même si ce modèle est peu applicable pour des concentrations élevées, il représente bien l'adsorption des substances diluées dans un solvant, ce qui est le cas de phénol en milieu aqueux.

La forme linéaire de l'isotherme de Freundlich qui correspond à l'adsorption sur des surfaces hétérogènes est :

$$\ln q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \ln C_e \quad (2.16)$$

2.8.3 Isotherme de Temkin

L'équation de l'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche adsorbée, surface, diminue linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat [45].

L'expression de l'isotherme de Temkin est donnée par l'équation suivante :

$$q_e = \left(\frac{RT}{b_t} \right) \ln A_t C_e \quad (2.17)$$

La forme linéaire est représentée comme suit :

$$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e \quad (2.18)$$

Où : R : Constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J.mol}^{-1}.\text{K}^{-1}$)

T : température absolue (K) ;

b_t : Variation d'énergie d'adsorption (J.mol^{-1}) ;

A_t : Constante de Temkin (L.mg^{-1}).

Par conséquent le tracé de q_e en fonction de $\ln C_e$ permet de déterminer les constantes A_t et B [44].

2.8.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

L'équation d'isotherme de (D-R) est plus générale que l'isotherme de Langmuir car elle ne fait pas l'hypothèse d'une surface homogène ou d'un potentiel d'adsorption constant. Elle repose sur le fait que le potentiel d'adsorption est variable et que l'enthalpie libre d'adsorption est reliée au taux de recouvrement [45].

L'isotherme de Dubinin-Radushkevich est exprimée comme suit :

$$\frac{q_e}{q_m} = \exp(-\beta \xi^2) \quad (2.19)$$

La forme linéaire de l'équation de l'isotherme de D-R est :

$$\ln q_e = \ln q_m - \beta \xi^2 \quad (2.20)$$

Où : β est le coefficient d'activité relative à l'énergie d'adsorption (mol^2/J^2), ξ le potentiel de Polanyi qui est égal à $RT \ln (1 + (1/C_e))$, q_m la capacité de saturation théorique (mg/g).

En portant $\ln q_e$ en fonction de ξ^2 on obtient des droites de pente $-\beta$ est l'ordonnée à l'origine $\ln q_m$.

2.8.5 Isotherme d'Elovich

L'équation est basée sur le principe cinétique qui suppose que le nombre des sites d'adsorption augmente exponentiellement avec l'adsorption, ce qui implique une adsorption à multicouches, à l'équilibre le modèle d'Elovich s'écrit comme suit [46,47]:

$$\frac{q_e}{q_m} = K_E C_e \exp\left(\frac{q_e}{q_m}\right) \quad (2.21)$$

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

$$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m} \quad (2.22)$$

Avec C_e la concentration à l'équilibre (mg.l^{-1}), q_e : quantité adsorbée à l'équilibre (mg.g^{-1}), q_m : capacité maximale d'adsorption (mg.g^{-1}), K_E la constante d'équilibre d'adsorption adsorbant-adsorbant (L.mg^{-1}).

La constante d'équilibre et la capacité maximale d'Elovich peuvent être calculées à partir du tracé de $\ln(q_e / C_e)$ en fonction du q_e .

2.8.6 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

Cette théorie envisage l'adsorption en multicouches, la surface est modélisée comme un ensemble de sites localisés où chaque site peut recevoir une molécule qui une fois adsorbée, elle peut elle-même devenir un site qui peut accueillir une autre molécule et ainsi de suite. Le modèle rend compte aussi du phénomène de saturation et fait intervenir la solubilité du solide dans le solvant, sous la forme de concentration C_s de saturation [48,49].

L'isotherme de BET est représentée par l'équation suivante :

$$q_e = \frac{\frac{C_e}{C_0} q_m K}{\left(1 - \frac{C_e}{C_0}\right) \left(1 + (K - 1) \frac{C_e}{C_0}\right)} \quad (2.23)$$

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous sa forme linéaire suivante :

$$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m K} + \frac{K - 1}{q_m K} \left[\frac{C_e}{C_0} \right] \quad (2.24)$$

Avec q_m : la capacité de rétention monomoléculaire (mg/g), K : la constante d'adsorption.

En portant le terme $C_e / [q_e (C_0 - C_e)]$ en fonction de la saturation relative (C_e / C_0) de la phase gazeuse en soluté, l'ordonnée à l'origine [$1 / (q_m K)$] et la pente [$(K - 1) / (q_m K)$] permettent d'évaluer la capacité q_m qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche mono moléculaire de soluté.

L'isotherme B.E.T. a peu d'applications en phase aqueuse mais permet surtout à déterminer les surfaces spécifiques d'adsorption des charbons, utilisant l'azote gazeux.

2.9 Utilisation de la sciure de bois comme biosorbant

2.9.1 Introduction

Les biosorbants sont en majorité des déchets agricoles et industriels ayant des propriétés intrinsèques qui leur confèrent une capacité d'adsorption. Ils sont surtout de nature végétale tel que l'écorce de pin, l'écorce d'hêtre, la bagasse de canne à sucre, le vétiver, les pulpes de betterave, les fibres de jute, de noix de coco, de coton, les noyaux de tamarin, le Sagou, les cosses de riz; ou des déchets d'animaux, comme la biomasse bactérienne morte ou vivante, les algues, les levures, les champignons, les mousses, etc.

Du fait de la condensation d'un grand nombre de molécules constituant la structure de ces matériaux, ils sont désignés sous le vocable de polyholosides ou polysaccharides. En effet, ils ont en commun une structure en chaînes carbonées, formant des bio polymères comme la cellulose, la lignine, le tanin, la chitine et le chitosane. Leur grande disponibilité et leur faible coût lié à leur acquisition [50,51] ont encouragé leur valorisation qu'ils soient des biosorbants ou des polymères provenant de l'industrie pétrolière.

2.9.2 Classification des biosorbants

Les biosorbants peuvent être regroupés en deux catégories selon leur origine qui peut être aquatique ou liée à secteur agro-industriel.

2.9.2.1 Biosorbants d'origine aquatique

Les biosorbants d'origine aquatique désignent la biomasse, constituée à la fois d'espèces animales et végétales. Il est prouvé que la biomasse (vivante ou morte) possède de très bonnes capacités d'adsorption dues particulièrement à ses caractéristiques physico-chimiques [52]. Toutefois, il est préférable d'utiliser la biomasse inerte afin d'éliminer les problèmes de toxicité, d'alimentation et de maintenance du milieu de culture [3].

2.9.2.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont en général peu ou pas de valeur marchande. Ainsi leur utilisation en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences néfastes pouvant être causées à l'environnement et à la

santé humaine ou animale. En ce qui concerne la biosorption des cations métalliques et des polluants organiques, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et la sciure de bois [53]. Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été testés avec succès, point de vue capacité d'adsorption qui est assez proche de celle des charbons actifs commerciaux. Leur capacité d'adsorption est en général attribuée aux constituants polymériques. Par ordre d'abondance décroissant, ces polymères sont la cellulose, l'hémicellulose, les pectines, la lignine et les protéines [8].

Le choix de la sciure de bois et son utilisation en tant qu'adsorbant ou biosorbant visent à la valoriser et à tester sa capacité de rétention.

2.9.3 Généralités sur le bois

Le bois a été l'un des matériaux les plus utilisés pour les besoins de l'homme et avec les progrès de la civilisation et de l'industrie, ses usages sont devenus de plus en plus variés et importants. Il doit ses diverses utilisations à ses propriétés techniques où son mode de formation et sa structure microscopique peuvent expliquer ses propriétés remarquables.

D'importantes utilisations industrielles ou domestiques du bois dérivent de ses propriétés chimiques. Les éléments du bois sont constitués par la cellulose associée à une forte proportion de la lignine. Le bois contient en outre certains produits de sécrétions, tels que les résines chez les résineux, les tanins chez les feuillus et enfin des matières minérales constituant les cendres. La composition chimique est très importante surtout pour les industries de transformation [54].

2.9.3.1 Ultrastructure du bois

La paroi cellulaire du bois est multicouche. Elle possède essentiellement une couche intercellulaire, des parois primaire et une paroi secondaire (Figure 2.5). Chaque couche est un milieu composite constitué de filaments de cellulose (microfibrilles) scellés dans une matrice de lignine et d'hémicelluloses [55].

La partie montrée en noir continu dans la figure 2.5 représente la lamelle mitoyenne qui contient la majeure partie de la lignine. Elle assure la cohésion des fibres entre elles et ne contient pas de cellulose. La lamelle secondaire forme la substance fibreuse proprement dite qui sera le produit essentiel du traitement chimique du bois.

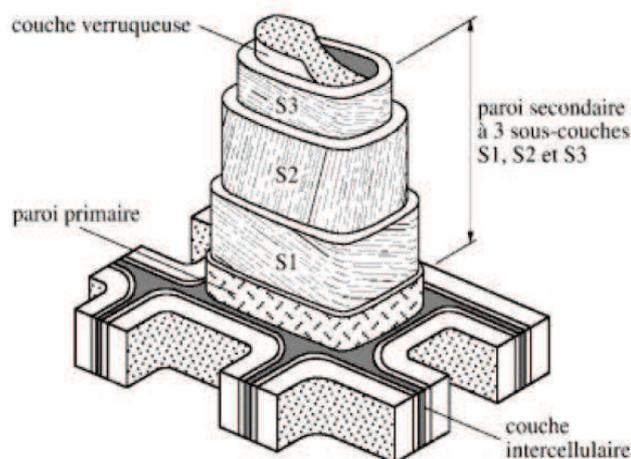


Figure 2.5 Représentation schématique des différentes couches de la paroi cellulaire [56].

La lamelle primaire est une couche très fine contenant un taux de cellulose relativement faible. Elle est constituée de plusieurs couches de microfibrilles de cellulose enchevêtrées dans lesquelles se déposent de la lignine, des substances pectiques et des hémicelluloses [56].

2.9.3.2 Composition chimique

Le bois est constitué principalement de trois bio-polymères la cellulose, l'hémicellulose et la lignine, auxquelles viennent s'ajouter des substances extractibles de nature organique, des substances minérales (cendres) et des pectines. La proportion relative de ces polymères est présentée ci-dessous :

Tableau 2.2 : Composition relative des différents constituants chimiques du bois [56]

	Résineux (%en poids)	Feuillus (%en poids)
Cellulose	42 ± 2	45 ± 2
Hémicellulose	27 ± 2	30 ± 5
Lignine	28 ± 3	20 ± 4
extractibles	3 ± 2	5 ± 3

a. La cellulose

La cellulose est un homopolymère linéaire constitué d'unités de glucose [57]. La présence de nombreux groupes hydroxyles permet la formation de liaisons hydrogènes intra et intermoléculaires et confère à la cellulose une linéarité et une rigidité considérable.

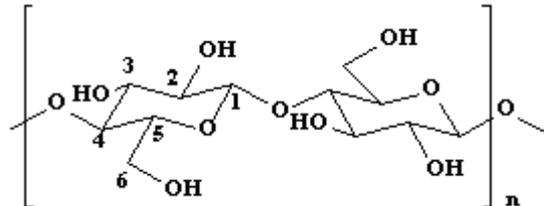


Figure 2.6 : Structure de la cellulose [58].

Dans le bois, les chaînes moléculaires de la cellulose s'associent entre elles par liaisons hydrogène intra et intermoléculaires, et forment des faisceaux appelés micro fibrilles, ces micro fibrilles présentent (Figure 2.7) des zones cristallines et des zones amorphes, ensuite elles sont, micro fibrilles, agglomérées en fibrilles puis en fibres de cellulose.

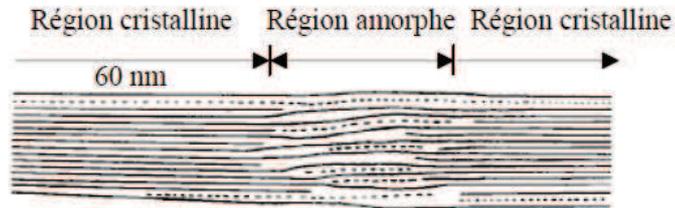


Figure 2.7 Les régions cristallines et amorphes dans les micros fibrilles de cellulose [58].

b. Les hémicelluloses

Les hémicelluloses sont définies comme étant des polysaccharides (polyosides) non cellulosiques présents dans les parois cellulaires des végétaux. Ces macromolécules polyosidiques présentent une grande diversité de structure. En effet, les chaînes ne sont plus courtes que celles de la cellulose et sont souvent ramifiées. Elles correspondent à des polymères dont l'unité monomère est un sucre [59].

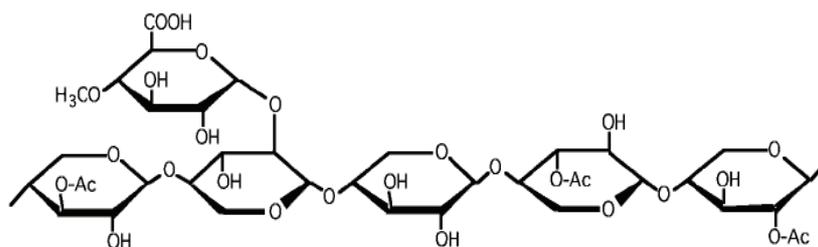


Figure 2.8 : Structure des hémicelluloses [58].

c. La lignine

La lignine est après la cellulose, la matière organique renouvelable la plus abondante à la surface de la terre. La lignine originelle ou "protolignine" est la plus importante fraction non saccharidique des fibres végétales. C'est la matière "incrustante" de la cellulose [60]. La structure de la lignine est assez complexe, comprenant de nombreuses fonctions phénoliques, hydroxyles et éthers, ce qui explique sa grande réactivité.

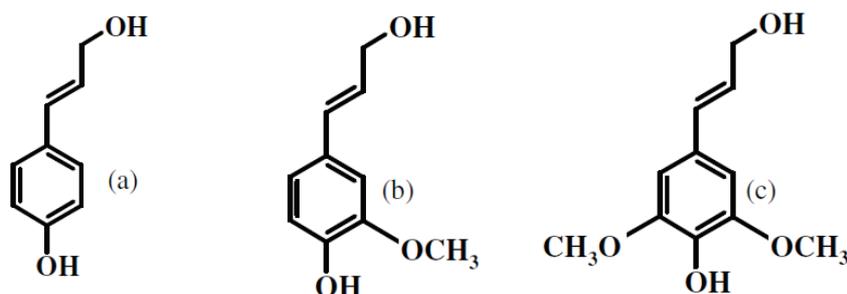


Figure 2.9 : Unités formant la lignine [61].

d. Les pectines

Les substances pectiques sont présentes dans des proportions variées dans la plupart des végétaux (environ 1% dans le bois) et jouent le rôle de ciment intercellulaire [62]. Elles contribuent à la cohésion des tissus végétaux. Sur le plan structural, les pectines sont des polysaccharides dont le squelette linéaire est principalement constitué d'un enchaînement d'acide galacturonique.

En raison de la présence de fonctions carboxyliques, l'acide galacturonique confère de bonnes propriétés d'adsorption aux substances pectiques vis-à-vis des ions métalliques en solution aqueuse.

e. Les composés libres (ou extractibles)

Le bois contient un certain nombre de molécules solubles dans l'eau ou dans des solvants organiques (alcool, éther, benzène), nommées extractibles. Ces molécules sont de nature organique ou inorganique (sels minéraux à base de calcium, de magnésium et de potassium). Les principaux constituants organiques sont les tanins (hydrolysables), les terpènes et terpénoïdes, les composés aliphatiques (acides gras, cires, alcools gras, alcanes), et les sucres.

Ils apportent au bois des propriétés comme la couleur, l'odeur, l'hygroscopie, la durabilité, etc. Certaines substances tels que les tanins confèrent au bois une bonne protection contre l'attaque des champignons [56].

2.9.3.3 L'eau dans le bois

Au sein du bois, trois formes d'eau peuvent être répertoriées:

- *L'eau de constitution* : c'est un constituant à part entière du bois. Elle se compose de groupements hydroxyles (-OH) libres sous forme d'eau par réaction chimique, pyrolyse ou combustion.
- *L'eau liée* : elle est directement fixée aux polymères de structure par des forces intermoléculaires (mécanisme de sorption). Cette fraction d'eau est responsable des variations dimensionnelles du bois.
- *L'eau libre*: elle vient combler tous les pores du bois, en particulier le lumen. Elle est simplement retenue par capillarité et n'intervient pas dans les variations dimensionnelles du matériau.

2.9.4 Modification des biosorbants

De par la présence de certaines fonctions chimiques à leurs surfaces, les biosorbants démontrent un potentiel adsorbant naturel vis-à-vis d'un grand nombre de substances organiques et inorganiques. La performance de certains biosorbants est telle qu'ils arrivent à concurrencer les charbons actifs. Cependant, l'utilisation de certains biosorbants revêt des difficultés techniques qu'il convient de souligner. En particulier, les sous produits du bois (écorce, sciures) en plus de colorer l'eau à traiter, ont une capacité élevée de gonflement et de rétention d'eau qui diminue le pouvoir adsorbant de ces matériaux.

Par ailleurs, la présence de certains cations comme K^+ , Na^+ , Ca^{2+} et le Mg^{2+} au niveau de la surface de la biomasse constitue aussi un facteur de réduction de son potentiel d'adsorption [63]. Car, le nombre de sites disponibles est en partie occupé par ces cations.

En effet, un prétraitement des biosorbants permet la libération d'un plus grand nombre de sites d'adsorption, en éliminant les éléments indésirables au niveau de la surface utile de ces matériaux [63,64]. Plusieurs procédés de traitement ont ainsi été mis en œuvre, parmi lesquels les traitements chimiques, physiques, ou la transformation des biosorbants en charbon actifs. Chacun de ces procédés modifie différemment les propriétés du matériau.

2.10 Conclusion

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes, en particulier parmi celles qui ne sont pas basées sur un équilibre de phases vapeur-liquide. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés. En effet la littérature rapporte une multitude de recherches sur de matériaux naturels et de supports biologiques d'origine agricole, industrielle ou aquatique, utilisés comme supports adsorbants dans ce domaine.

Comme souligné auparavant, de par ses propriétés ou sa composition chimique la sciure de bois, est l'un de biosorbants agro-industriels qui possède une capacité de rétention des polluants. Cette dernière est compétitive à celle du CAC, et est en général attribuée aux polymères qui la constitue et qui sont par ordre d'abondance décroissant la cellulose, l'hémicellulose et la lignine.

Un ensemble de prétraitements des biosorbants s'avère nécessaires pour optimiser leur capacité de dépollution des eaux usées et éviter de rencontrer certaines difficultés tel que le gonflement, la coloration des effluents à traiter. Ceci sera décrit en détails dans le chapitre IV où la sciure de bois a subi une activation chimique.

Références bibliographiques

- [1] : Desjardins R. Le traitement des eaux ; 2nd édition, Ecole polytechnique de Montréal, 304 p. ISBN 2-553-002 1 1-5 (1990).
- [2] Lodeiro P., Barriada J.L., Herrero R., Sastre de Vicente M.E. The marine macroalga *Cystoseira baccata* as biosorbent for cadmium (II) and lead (II) removal: Kinetic and equilibrium studies; *Environement. poll*, XX, pp. 1-10 (2005).
- [3] Chandra Sekhar K., Subramanian S., Modak J.M., Natarajan K.A. Removal of metal ions using an industrial biomass with reference to environmental control; *Int. J. Miner. Process*, 53, pp. 107-120 (1998).
- [4] Al-Asheh S., Banat F., Al-omari R., Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data; *Chemosphere*, 41, pp 659-665 (2000).
- [5] Reddad Z., Gérente C., Andrès Y., Le Cloirec P. Valorisation d'un sous-produit de l'industrie sucrière : mise en oeuvre dans un procédé de traitement d'eaux usées industrielles ; *Déchets, Sciences & techniques*. 39, pp. 9-14 (2005).
- [6] Özacar M., Ayhan engilb I. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust; *Biores. Technolog.* 96, pp. 791-795 (2005).
- [7] Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. Hong. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications; *Sci. Dir. Carbon*, 44, pp. 2569-2577 (2006).
- [8] Kumar U., Bandyopadhyay M. Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice husk; *Biores. Technolog.*, 97, pp. 104-109 (2006).
- [9] Stoeckli F., Lavanchy A., Hugi-Cleary D. Fundamentals of Adsorption; In: Meunier F Editor , Paris : Elsevier, 75-80, (1998).
- [10] Louis Robert. Adsorption; *Technique de l'ingénieur, Opérations unitaires J 2730 a* (1989).

Références bibliographiques

- [11] Lemaire F. Adsorption sélective et diffusion de paraffines linéaires et branchés en C6 sur la zéolithe ZSM-5. Thèse de doctorat, Université de Bourgogne (2004).
- [12] N'guessan Joachim KROU. Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques, doctorat de l'université de Toulouse (2010).
- [13] Gregorio Crini et Pierre-Marie Badot. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées, procédés membranaires, bioadsorption et oxydation chimique ; Presse universitaire de Franche – Comté (2007).
- [14]: J.Fripiat, J.Chaussidon, A.Jelli. Chimie-physique de surface. 1^{ère} édition; Masson, Paris (1971).
- [15] F. Edeline. L'épuration physico-chimique des eaux. Théorie et technologie TEC et DOC (1992).
- [16] W. Stumm, J.J. Morgan. Aquatic chemistry; Chemical Equilibrium and Rates in Natural Waters, Third edition (1996).
- [17] Emna ERRAIS, Réactivité de surface d'argiles naturelles .Etude de l'adsorption de colorants anioniques; thèse de doctorat, Université de Strasbourg (2011).
- [18] G. Sposito. Surface reaction in natural aqueous colloidal systems, *Chimia*, 43, 169- 176 (1989).
- [19] Sing K. S. W, Everett D. H , Haul R. A. W, Moscou. L, Pierotti R. A , Rouquérol. J, Siemieniowska T. Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity; *Pure and Applied Chemistry* 4, Vol 57, 603-619 (1985).
- [20] Noll K. E., Gournaris V., Hou W.S. Adsorption theory in: Adsorption technology for air and water pollution control, Lewis Publishers (1992).
- [21] I. Saucedo, E. Guibal, J. Roussy, P. Le Cloirec. Traitement des eaux uranifères par biosorption sur chitosanes modifiés ;" *Récents Progrès en Génie des Procédés*, Ed. Lavoisier, 7, 25, 61-68 (1993).

Références bibliographiques

- [22] I.A.W. Tan and B.H. Hameed. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamique and desorption studies of basic dye on activated carbon derived from oil palm empty fruit bunch; *Journal of Applied Sciences* 10(21), 2565-2571 (2010).
- [23] Travis, C.C. Etnier, E.L. A survey of sorption relationships for reactive solutes; *Journal of Environmental Quality*, 10,3-17 (1981).
- [24] Mohammad I. El-Khaiarya, Gihan F. Malash, Yuh-Shan Ho. The use of linearized pseudo-second-order kinetic equations for modeling adsorption systems; *Desalination* 257 93–101 (2010).
- [25] Olugbenga Solomon Bello, Oladipo Mary Adelaide, Misbaudeen Abdul Hammed, Olalekan Abdul Muiz Popoola. KINETIC AND EQUILIBRIUM STUDIES OF METHYLENE BLUE REMOVAL FROM AQUEOUS SOLUTION BY ADSORPTION ON TREATED SAWDUST; *Macedonian Journal of Chemistry and Chemical Engineering*, Vol. 29, No. 1, pp. 77–85 (2010).
- [26] M. Chabani, A. Amrane, A.Bensmaili. Kinetics of nitrate adsorption on Amberlite IRA 400 resin, *Desalination* 206, 560-567(2007).
- [27] Kumar Djamel Belaid, Smaïl Kacha. Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption d'un colorant basique sur la sciure de bois; *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, vol. 24, n° 2, p. 131-144 (2011).
- [28] Srivastava V.C , M.M. Swamy, D. Malli, B.Prasad et I.M. Mishra. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics. *Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Asp*, 272, 89-104 (2006).
- [29] Masschelein W.J. *Processus unitaire du traitement de l'eau potable*. Ed. Cebedoc Sprl. Liège (1996).
- [30] Ubago-Perez, Carrasco-Marin, Fairen-Jimenez, Moreno-Castila. Granular C. and monolithic activated carbons from KOH- activation of olive stones; *Microporous and Mesoporous Materials*.Vol.92,pp. 64-70 (2006).
- [31] TCHOBANOGOLOUS G., BURTON F., STENSEL H.D. *Wastewater Engineering; Treatment and Reuse* Metcalf Eddy, Inc fourth edition; 1848 page (2002).

Références bibliographiques

- [32] Memento. Techniques de l'eau; Tome I, dégrèvement, édition du cinquanteaire, 9^{ème} Ed, France (1986).
- [33] RAMESH A, LEE D.J, WONG J.W. Thermodynamic parameters for adsorption equilibrium of heavy metals and dyes from wastewater with low-cost adsorbents. Journal of Colloid and Interface Science, 291, pp.588-592 (2005).
- [34] LIMOUSIN G, GAUDET JP, CHARLET L, SZENKNET S, BARTHESE V et KRIMISSA M. Sorption isotherms: a review on physical bases, modeling and measurement; Applied Geochemistry, Vol. 22, pp.275-294 (2007).
- [35] F. AL MARDINI. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles ; thèse de doctorat, école supérieure d'ingénieurs de Poitiers, (2008).
- [36] R.Calvet, M Terce, J.C.Arviu. Mise au point bibliographique : adsorption des pesticides par les sols et leurs constituants ; Ann.Agron, 31, P 413-427 (1980).
- [37] Walker, G.M. and L.R. Weatherley. Adsorption of dyes from aqueous solution—the effect of adsorbent pore size distribution and dye aggregation; Chem. Eng. J. 83, 201–206 (2001).
- [38] A.A. AHMAD, B.H. HAMEED*, A.L. AHMAD. EQUILIBRIUM AND KINETICS OF DISPERSE DYE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM RATTAN SAWDUST BY CHEMICAL ACTIVATION, International Conference on Environment (2008).
- [39] Hall K. R. and Vermeylem T. Pore and Solid Diffusion Kinetics in Fied Bed Adsorption Under Constant Pattern Conditions; J. Eng. Chem. Fundam., 4 , 212-219 (1966).
- [40] A. K. Bhattacharya, S. N. Mandal, S. K. Das. Adsorption of Zn(II) from aqueous solution by using different adsorbents; chemical Engineering Journal 123 , 43-51 (2006).
- [41]: John U. K. Oubagaranadin, Z. V. P. Murthy and P. S. Rao. Applicability of Three-parameter Isotherm Models for the Adsorption of Mercury on Fuller's Earth and Activated Carbon' ; Indian Chemical Engineer , 49,196-204 (2007).
- [42] W. J. WEBER, P. M. Mc GINLEY, L. E. KTZ. Sorption in subsurface systems concept,

Références bibliographiques

models and effects on contaminant fate and transport; Water Research, Vol. 25, p.499-528, (1991).

[43] Hamdaoui O., Naffrerechoux E. Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters; Hazardous Materials, 147, 381-394 (2007).

[44] Wan Azlina Wan Ab Karim Ghani, Aya Mohd, Dalia Khalid Mahmoud, Nur Zalikha Rebitanim, Lamin Sanyang, Ruziah Binti Zainudin, ADSORPTION OF METHYLENE BLUE ON SAWDUST-DERIVED BIOCHAR AND ITS ADSORPTION ISOTHERMS; Journal of Purity, Utility Reaction and Environment Vol.2 No.2, 34-50 (2013) .

[45] Sekar, M. Sakthi, V. Rengaraj, S. Kinetics and equilibrium adsorption study of lead (II) onto activated carbon prepared from coconut shell; Journal of Colloid and Interface Science. 279: 307-313 (2004).

[46] O.Karnitz Jr. , L. Vinicius Alves Gurgel , Ju' lio Ce'sar Perin de Melo, V. R. Botaro , T. M. Sacramento Melo , R. Pereira de Freitas Gil , L. F. Gil. Adsorption of heavy metal ion from aqueous single metal solution by chemically modified sugarcane bagasse Bioresource Technology ,98, 1291–1297 (2007).

[47] 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, 8, 183-200 (1995).

[48] Brunauer. The adsorption of gases and vapors; Oxford University Press. (1944).

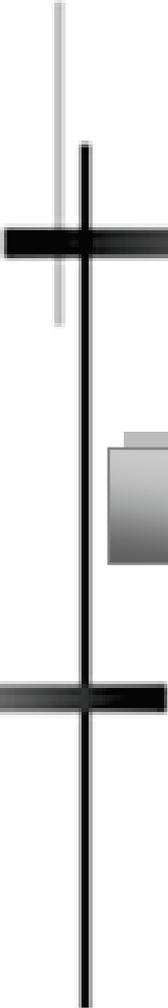
[49] S.E. CHITOUR. Chimie des surfaces, Introduction à la catalyse ; Edition OPU, Alger (1981).

[50] N. Ahalya, T.V. Ramachandra, R.D. Kanamadi. Biosorption of heavy metals; Res. J. Chem. Environ. 7, 71–79 (2003).

[51] A. Hashem, R.A. Akasha, A. Ghith, D.A. Hussein. Adsorbent based on agricultural wastes for heavy metal and dye removal: a review, Energy Edu. Sci. Technol. 19, 69–86 (2007).

Références bibliographiques

- [52] Crini G. Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review; *Biores. Technol*, 97, pp. 1061-1085 (2006).
- [53] Osnick JOSEPH. Etude du potentiel d'utilisation de résidus agricoles haïtiens pour le traitement par biosorption d'effluents pollués ; Thèse de doctorat, Lyon (2009).
- [54] Comité national pour le développement du bois. *Aubier et bois parfait* (2005).
- [55] Natterer, J., Sandoz, J.-L., Ray, M. *Construction en bois: matériau, technologie et dimensionnement* ; Vol. 13, 2^{ème} édition revue et augmentée, Ed. Lausanne : Presses polytechniques et universitaires romandes (2005).
- [56] Alexandre Govin. *Aspects physico-chimiques de l'interaction bois-ciment modification de l'hydratation du ciment par le bois* ; Thèse de doctorat, Saint Etienne (février 2004).
- [57] Barnoud.F. *Les polymères végétaux* ; Edition Monties, Bordas, Paris 66-86 (1980).
- [58] Navi, P. & Heger, F. *Comportement thermo-hydrromécanique du bois* ; Presses polytechniques et universitaires romandes (2005).
- [59] JOSELEAU J.P. *Les hémicelluloses , Les Polymères Végétaux, Polymères Pariétaux et Alimentaires Non Azotés* ; Ed. Monties B., Bordas, Paris, 87 – 121(1980).
- [60] Vallete. P, De Choudens. C, *Le bois, la pâte, le papier*, Ed. CTP Grenoble (1989).
- [61] Sederoff R. et Chang H. M. 1991. *Lignin Biosynthesis*. Dans: *Wood structure and composition*; Eds. M. Lewin, I. S. Golstein, New York, Marcell Dekker Inc (1991).
- [62] Anwar ELABED. *Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier. Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique de l'acide phosphorique* ; Université Mohammed V-Agdal, Rabat (2007).
- [63] Hawari A. H., Mullgan C. N. *Biosorption of lead (II), cadmium (II), copper (II) and nickel (II) by anaerobic granular biomass*; *Biores. Technol*, 97, pp. 692-700 (2006).
- [64] Yan G., Viraraghavan T. *Effect of pretreatment on the bioadsorption of heavy metals on Muccor rouxii*; *Water SA*, 26, pp. 119-123 (2000).



CHAPITRE III

Revue Bibliographique

Chapitre III

Revue bibliographique

3.1 Introduction

La littérature concernant l'élimination des métaux lourds et des phénols de l'eau est très variée. La majorité des travaux ont pour objectif d'exploiter et/ou d'explorer des matériaux naturels peu coûteux et les utiliser comme adsorbants afin d'éliminer ce type de polluants de l'eau. On trouve peu d'études concernant l'élimination de cuivre, mais généralement la majorité des travaux trouvés lors d'une recherche bibliographique, concerne surtout l'élimination de cet ion métallique accompagné d'autres métaux. Concernant l'élimination de phénol et ses dérivés, les recherches établies dans ce domaine sont diverses. Cependant les travaux rapportant les résultats les plus importants et ayant trait avec la présente étude, ont été considérés que se soit dans le domaine d'élimination des métaux lourds tels que le cuivre ou des phénols.

3.2 Elimination des métaux lourds

De la sciure issue de trois bois différents: le chêne (*Quercus robur*), le peuplier blanc (*Populus alba*) et le saule (*Salix alba*) a été testée pour l'élimination du cuivre à partir d'une solution 0.01M dans l'étude menée par Lucaci et Duta [1]. Ils ont montré la nécessité d'un prétraitement utilisant une solution de NaOH 3N, afin d'optimiser l'adsorption du substrat à une température de 22°C et ce pour des temps de contact de 60, 30 et 30 min pour la sciure de chêne, de peuplier blanc et de saule, respectivement. L'effet de certains paramètres opératoires tels que le temps de contact, la quantité de la sciure de bois, la concentration initiale du cuivre et le nombre de cycles d'opération, sur le processus d'adsorption a aussi été montré. Comparativement la sciure issue du bois de chênes a montré un taux d'élimination de cuivre de 89% nettement supérieur à ceux obtenus avec les sciures des bois du peuplier blanc et du saule qui ont été de 67 et 60%, respectivement. Les résultats ont montré que l'élimination maximale du cuivre a eu lieu après 30 min de temps de contact. Ceci a été adopté pour toutes les autres expériences.

Le taux d'élimination par de la sciure de saule a été ramené de 59.29%, pour une masse d'adsorbant de 6g et un temps de contact de 30 min à un taux de 87.56%. Ce dernier

est comparable à celui obtenu avec de la sciure du bois de chêne (89%) et meilleur que celui donné par la sciure de bois de peuplier blanc (67%), et ce pour une masse d'adsorbant de 10g et toujours un temps de contact de 30 min. Ceci démontre l'importance de ce paramètre opératoire qu'est la quantité d'adsorbant.

Toujours pour la sciure de saule, le processus de rétention a été décrit par l'isotherme de Langmuir insinuant l'existence de fortes interactions chimiques, similairement au cas de la sciure issue du bois de peuplier blanc.

Dans cette étude [1], il a aussi été montré que pour obtenir un rendement particulièrement élevé d'élimination du cuivre par la sciure de saule, il est nécessaire d'utiliser un nombre de cycles d'adsorption. Ce nombre dépend de la concentration du cuivre existante dans les eaux usées et il peut atteindre 4 pour atteindre une valeur en dessous de 1ppm.

Donc d'après cette étude, les rendements élevés obtenus, même à de très faibles concentrations, confirment l'aptitude particulière de la sciure de bois pour le traitement avancé des eaux usées.

Bulut et Tez [2] ont étudié l'adsorption du plomb, cadmium et de nickel de solutions aqueuses par la sciure de noix. L'effet du temps de contact, de la concentration initiale en métal et de la température sur l'élimination des ions métalliques a été étudié. Le temps d'équilibre a été trouvé de l'ordre de 60 min. Les modèles cinétiques du pseudo premier et deuxième ordres et de la diffusion intraparticulaire ont été testés, calculant les constantes cinétiques. Le modèle cinétique de deuxième ordre a montré le meilleur calage avec un coefficient de corrélation égal à 0.99, indiquant qu'il représente le mieux le processus d'adsorption des ions métalliques étudiés. Aussi les résultats de cette étude cinétique ont montré que l'étape de diffusion ou du transport intra particulaire n'est pas la seule étape limitante.

Les données d'adsorption des ions métalliques à des températures de 25, 45 et 60°C sont décrites par les modèles d'isotherme de Freundlich et de Langmuir.

Les paramètres thermodynamiques comme l'énergie, l'entropie et l'enthalpie pour l'adsorption des ions métalliques ont été également calculés et discutés, indiquant que le processus d'adsorption est endothermique et spontané.

L'échange d'ions est probablement l'un des majeurs mécanismes d'adsorption sur la sciure de noix. L'ordre de sélectivité de l'adsorbant pour les ions métalliques est $Pb(II) \approx Cd(II) > Ni(II)$.

La différence du degré d'adsorption du Pb(II) et du Cd(II) par rapport au Ni(II) peut être expliquée par la différence d'affinité de ces ions métalliques pour les atomes donneurs présents dans la structure de la sciure de bois.

A partir de ces résultats il a été conclu que la sciure de noix pourrait être un bon adsorbant pour les ions métalliques de solutions aqueuses.

Argun et al [3] ont décrit l'adsorption des ions des métaux lourds à partir des solutions aqueuses par la sciure de chêne modifiée par un traitement acide HCl. Il ont examiné l'élimination de trois métaux Cu, Ni, et Cr, ainsi que la détermination de l'optimum de chaque paramètre tel que la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant, le temps de contact, et le pH. Les isothermes d'adsorption ont été obtenues en utilisant un intervalle de concentrations des ions métalliques s'étendant de 0.1 à 100 mg/l.

Le travail avec la sciure de chêne non modifiée a créé probablement une DCO élevée dans l'eau usée alors que le traitement acide par HCl a diminué ce problème. La sciure contient principalement la lignine et la cellulose. Les analyses structurales de ce matériau ont été réalisées par la méthode de Van Soest [4] où il a été trouvé que le pourcentage de la lignine a augmenté pendant le procédé de modification, alors que les pourcentages des matériaux cellulosiques, hemicellulosiques, et extractifs ont diminué.

Les efficacités maximales d'élimination ont été de 93% pour le Cu (II) à pH 4, 82% pour Ni (II) à pH 8, et 84% pour le Cr (IV) à pH 3. En fait l'effet du pH a été bien expliqué. Il a été assumé que les métaux bivalents Cu (II) et Ni(II) sont liés aux sites actifs superficiels par le biais des ions O_2^- et les ions H^+ sont libérés dans la solution. De ce fait le pH de la solution à la fin du procédé de l'adsorption doit diminuer.

Les paramètres thermodynamiques d'adsorption (l'énergie libre de Gibbs, l'entropie, et l'enthalpie) sont aussi discutés et les résultats démontrent que le processus d'adsorption est spontané et endothermique dans les conditions normales.

La cinétique du processus d'adsorption est de pseudo deuxième ordre, et l'isotherme d'adsorption la plus adéquate est celle de Langmuir et D-R. En se basant sur les résultats de cette étude, le taux d'adsorption est contrôlé par le transfert de masse externe.

Il est également possible de récupérer les métaux adsorbés en brûlant la sciure dans une unité de génération d'énergie équipée des épurateurs appropriés pour récupérer les métaux, et ceci peut devenir une source importante des métaux réutilisés.

La capacité d'adsorption élevée rend ce matériau une alternative prometteuse et économique.

Chouchane *et al* [5] ont présenté les résultats obtenus lors de l'utilisation de la sciure de bois pour l'élimination du plomb contenu dans les eaux usées. Les propriétés de sorption ont été déterminées en régime discontinu. Les résultats des essais ont montré qu'un gramme de la sciure de bois activée peut fixer 40.04 mg/g de plomb. L'équilibre est atteint après 10 min. Les conditions opératoires pour lesquelles la sorption du plomb est maximale, sont représentées comme suit: un pH de 4.4, une température du milieu égale à 20 °C, une granulométrie comprise entre 80 - 100 µm et une surface activée par l'acide chlorhydrique de concentration 0.4 M.

La sorption du plomb par la sciure de bois se réalise sur monocouches du fait qu'elle obéit au modèle de Langmuir. Le phénomène de sorption suit une cinétique du pseudo premier ordre.

Les mesures réalisées ont révélé aussi que le processus global de la sorption est contrôlé par la diffusion externe. La diffusion dans les pores ne présente pas l'unique mécanisme réactionnel limitant cette cinétique, considérant aussi l'échange cationique où les ions de bases jouent un rôle très important.

L'étude thermodynamique a montré que ce procédé est spontané ($\Delta G < 0$) jusqu'à une température inférieure à 40 °C, exothermique ($\Delta H < 0$) et que la fixation du plomb sur la sciure de bois n'a pas d'effet sur la structure de la sciure de bois ($\Delta S < 0$).

Woo Shin *et al* [6] ont préparé deux adsorbants à partir du bois (JW) et de l'écorce (JB) du genévrier. Les compositions chimiques des deux supports ont été déterminées et les résultats ont montré que le pourcentage en lignine est presque le même pour les deux matériaux mais celui des carbohydrates est moins important pour le bois de l'écorce, 39.9 et 51.1%, respectivement par rapport au poids total.

Les spectres IR obtenus par transformation de Fourier (IFTR) ont montré que la concentration des groupements carboxyliques de la surface du JB était plus importante comparativement à celle du JW. Le potentiel Zêta des adsorbants a été mesuré et les résultats ont montré que le JB et le JW possèdent des surfaces chargées négativement. Par conséquent, les caractéristiques de la surface de JB et JW favorisent l'élimination des ions métalliques dans les conditions acides.

Les résultats de la cinétique et des isothermes d'adsorption ont montré que la capacité d'adsorption du Cd par le JB est 3 à 4 fois plus importante (76.3–91.6 µ mol/g) que le JW (24.8–28.3 µ mol/g). De plus le JB possède une plus grande capacité d'adsorption (45.3 contre 9.11 mmol/g) et une cinétique de premier ordre.

Pour les deux adsorbants, l'adsorption du Cd augmente avec le pH de la solution dans l'intervalle de 2–6 suggérant qu'elle est contrôlée par les groupements carboxyliques (RCOOH) de la surface. Le rapport de la concentration du calcium Ca libéré à la concentration du cadmium adsorbé a été de 1.04 et 0.78 pour JB et JW, respectivement, ce qui indique que l'échange ionique Ca–Cd a été le mécanisme fondamental impliqué.

Ahsan Habib et al [7] ont utilisé les écorces d'orange, la sciure de bois et la bagasse comme adsorbants pour l'élimination de Cu(II) de solutions aqueuses. L'effet du temps de contact, du pH, de la concentration initiale, de la dose d'adsorbant et de la force ionique pour l'élimination de Cu (II) a été étudié. En outre la sciure de bois traitée a été utilisée en considérant ces mêmes paramètres.

La capacité d'adsorption à l'équilibre de différents adsorbants pour Cu(II) a été obtenue par l'isotherme de Langmuir, avec des valeurs de q_{\max} de 3.19, 3.12 et 2.89 mg/g pour les écorces d'orange, la sciure de bois et la bagasse, respectivement. L'effet de la force ionique sur l'élimination du cuivre a indiqué que le mécanisme responsable de la rétention du cuivre est un échange d'ions.

Cette étude montre que les adsorbants tels que les écorces d'orange, la sciure de bois et la bagasse sont des excellents adsorbants pour l'élimination de Cu (II) de solutions aqueuses.

La faible variation de la capacité d'adsorption pour ces adsorbants est due à la présence de constituants, à la surface avec un certain pourcentage, qui contribuent à la formation de liaisons avec le métal divalent Cu (II). En outre la sciure de bois traitée a montré un pourcentage d'élimination de Cu(II) inférieur à celui de la sciure de bois à l'état brut. Ceci est dû à la disparition de matières cellulosiques au cours du traitement à l'acide.

3.3 Elimination des phénols

Jadhav *et al* [8] ont étudié l'adsorption du phénol sur la sciure de bois (SD), la sciure polymérisée (PSD) et la sciure sous forme de charbon (SDC) pour évaluer la possibilité d'utiliser ces adsorbants pour le traitement des eaux usées chargées en phénol. L'influence de différents paramètres tels que la concentration initiale, la vitesse d'agitation, la masse d'adsorbant la température et le pH sur la capacité d'adsorption a été étudiée.

L'élimination du phénol augmente avec l'augmentation de la concentration initiale en phénol alors que le pourcentage d'élimination diminue, ceci est en accord avec la conclusion que le taux d'adsorption ne varie pas proportionnellement avec l'augmentation de la

concentration de soluté. L'augmentation de la température entraîne une diminution du taux d'adsorption de 25.48 à 20.24%, de 34.84 à 18.7%, et de 35 à 25.85% pour SD, PSD et SDC, respectivement, indiquant que la réaction est de nature exothermique. La quantité du phénol adsorbée diminue jusqu'au 20% avec l'augmentation de la masse d'adsorbant, c'est peut être dû à l'aggrégation de l'adsorbant à une concentration élevée qui entraîne à son tour une diminution de la surface spécifique. Le maximum d'élimination du phénol se produit à pH autour de 6.

Les données d'isothermes d'adsorption pourraient être interprétées par l'équation de Langmuir et de Freundlich. Les données cinétiques ont été étudiées en utilisant l'équation du pseudo deuxième ordre, pour comprendre le mécanisme de réaction, avec un coefficient de corrélation supérieur à 0.98. Il a été également trouvé que la diffusion intraparticulaire est l'une des étapes qui contrôle le mécanisme d'adsorption. Les paramètres thermodynamiques du processus d'adsorption tel que ΔG et ΔS ont été calculés, il a été trouvé que l'énergie libre de Gibbs a augmenté avec la température indiquant une tendance vers la non-spontanéité de processus. Les valeurs négatives de l'enthalpie et de l'entropie ont changé, indiquant que le processus est exothermique. La quantité du phénol adsorbée sur PSD et SDC est supérieure à celle sur SD.

Hameed *et al* [9] ont étudié l'adsorption de phénol des solutions aqueuses sur charbon actif provenant de la sciure de rotin en batch. Les études d'équilibre ont été menées dans une gamme de concentration initiale en phénol de 25 à 200mg/l, de pH de la solution de 3-10 et à une température de 30°C. Les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich, Temkin et Dubinin-Radushkevich ont été testés sur les données expérimentales, indiquant qu'elles sont mieux représentées par le modèle de Langmuir avec une capacité d'adsorption maximale de 149.25mg/g, le facteur de séparation adimensionnel R_L révèle la nature favorable de l'isotherme du système phénol- charbon actif.

Les modèles cinétiques du pseudo premier et deuxième ordre ont été testés et les résultats ont montré que le modèle du pseudo deuxième ordre décrit le mieux le processus d'adsorption avec un coefficient de corrélation de 0.999.

Les résultats expérimentaux ont montré que le charbon actif préparé est un adsorbant efficace pour l'élimination de phénol de solutions aqueuses.

Shamroza Mubarik *et al* [10] ont évalué le potentiel de la sciure de bois de palissandre, carbonisée à 673K (SSD₆₇₃) pour l'élimination de phénol de solutions aqueuses comme

contaminant unique (mono soluté), et compétitif avec d'autres contaminants contenus dans les eaux (bi soluté, tri soluté).

Les données expérimentales pour l'élimination de phénol à partir de solutions mono soluté (phénol seul) sont bien adaptées avec le modèle de Langmuir montrant que $q_{\max} = 344.83$ mg de phénol/g SSD₆₇₃ à une température de 45°C. L'équilibre d'adsorption est atteint au bout de 90 min de temps de contact adsorbat-adsorbant, et les données obéissent au modèle cinétique du pseudo deuxième ordre. La spectroscopie FT-IR montre la présence de groupements carbonyle, aldéhyde, carboxyle et cellulosiques qui sont responsables de l'adsorption de phénol sur le SSD₆₇₃.

L'adsorption de phénol de système bi soluté, contaminé binaire, en présence de bleu de méthylène et Hg^{2+} a été plus importante et efficace que dans le cas de solution contaminée uniquement par le phénol, indiquant une meilleure affinité de SSD pour le phénol. L'ordre d'affinité de système tri soluté est : phénol > bleu de méthylène > Hg^{2+} .

Cette étude a prouvé que le SSD dispose d'une capacité d'adsorption élevée et une cinétique rapide et il constitue un potentiel à faible coût et écologique pour l'utilisation dans le traitement des eaux contenant plusieurs contaminants.

Ahmaruzzaman et Laxmi Gayatri [11] ont étudié le déchet de thé activé (ATW) comme support adsorbant pour l'élimination du p-nitrophénol (p-NP) des systèmes aqueux. L'étude a été effectuée en batch avec une solution de (p-NP) synthétisée ayant une concentration de 1000mg/l. L'effet du pH, du temps de contact, et la présence des anions a été étudié. Une augmentation du pH au dessus de $pH = 7$ a entraîné une diminution de la capacité d'adsorption du p-NP. L'équilibre de processus d'adsorption a été atteint à moins de 5h du temps de contact. Les modèles d'adsorption de Freundlich, Langmuir, Temkin, D Radushkivich et Redlich Peterson ont été utilisés pour la description mathématique de l'équilibre d'adsorption et il a été constaté que les données expérimentales sont mieux décrites par l'isotherme de Langmuir.

Une étude cinétique a été également effectuée en testant trois modèles : pseudo premier-ordre, pseudo-deuxième-ordre et le modèle de diffusion intra particule. Le déchet de thé activé (ATW) suit une cinétique du pseudo-deuxième-ordre plutôt qu'un mécanisme de pseudo-premier-ordre. L'ATW possède une grande capacité d'adsorption (142.85mg/g), indiquant l'efficacité de ce déchet comme support adsorbant, peu coûteux, pour l'élimination de p-NP des eaux usées.

Ofomaja et Unuabonah [12] ont trouvé que la cinétique de biosorption de 4-nitrophénol de solutions aqueuses en utilisant la sciure de bois de mansonia, matériau cellulosique à différentes doses est probablement un mécanisme en deux étapes impliquant l'adsorption d'un atome d'ion d'hydrogène sur la surface de biosorbant suivie par l'attraction électrostatique entre la surface positive et l'adsorbat anionique. L'expression de Wu pour la biosorption initiale montre que les limites de la diffusion intraparticulaire sont plus élevées pour une dose d'adsorbant plus élevée.

Le tracé de la courbe de modèle de diffusion intraparticulaire indique la présence de trois sections distinctes représentant la sorption par : diffusion externe, diffusion intraparticulaire et enfin la biosorption par diffusion dans les sites des particules. Il a été constaté que le taux de diffusion dans le film est plus lent que le taux de diffusion dans les pores.

Les courbes qui donnent la variation de q_0/q_t en fonction la racine carrée du temps indiquent la présence de trois sections sous forme des lignes droites dont la pente de chaque droite peut représenter les taux de sorption de polluant dans les macros -, les méso- et les micropores.

Les études d'optimisation du processus en multi étages suggèrent que 193.8g de la sciure de bois de mansonia, trois contre courant étages en batch et 12 min 48 s sont nécessaires pour l'élimination de 99.5% de 120mg/dm^3 de 4-nitrophénol de solutions aqueuses. Le temps de contact minimum d'élimination de 4-nitrophénol de chaque étage est indépendant de taux d'élimination des autres étages.

Kumar *et al* [13] ont considéré l'adsorption du phénol et du 4-nitrophénol d'un milieu salé basique sur un charbon actif en batch à un $\text{pH} \approx 7.1$ et à une température $\approx 30^\circ\text{C}$. Une revue dans la littérature a été faite pour pouvoir faire la comparaison entre les différents modèles d'adsorption du phénol et du 4-nitrophénol sur le charbon actif.

En tout six modèles : Freundlich, Langmuir, Redlich–Peterson, Radke–Prausnitz, Toth and Fritz–Schlunder comme rapporté dans la littérature ont été testés, pour le système phénol/charbon et 4-nitrophénol/charbon en utilisant la régression non linéaire de chaque modèle. En se basant sur les déviations maximales et les coefficients de corrélation, le modèle de Langmuir a donné le plus mauvais ajustement pour les deux composés ; Redlich–Peterson, Radke–Prausnitz, et le model de Fritz–Schlunder à quatre paramètres ont représenté les données avec la même exactitude, c.-à-d. avec une valeur de R^2 de 0.98 et une déviation maximale de 12%. Cependant, pour le phénol, le modèle de Freundlich à deux paramètres peut être recommandé en raison de la facilité de leur évaluation avec exactitude.

Le 4-nitrophénol est mieux adsorbé que le phénol ce qui est confirmé par la littérature. La cinétique d'adsorption est contrôlée par une diffusion intra particulaire avec un coefficient de diffusion 10^{-13} m²/s. Il a été observé trois phases distinctes dans l'étude cinétique : rapide, moyenne et lente.

Hameed *et al* [14] ont étudié l'adsorption de 4-chlorophénol sur un charbon actif dérivé de la sciure de rotin dans un intervalle de concentration initiale en 4-chlorophénol de 25-200 mg / l et à une température de 28°C. L'étude de l'effet de différents paramètres opératoires tels que le pH, le temps de contact et la concentration initiale sur l'adsorption de 4-chlorophénol a été aussi menée. Le taux maximal d'élimination de 4-chlorophénol a été trouvé entre pH=1 et 7. Moins de 24 h sont nécessaires pour l'équilibre d'adsorption pour toutes les concentrations initiales de 4-chlorophénol. L'adsorption est rapide au départ, montrant que plus de 80% de 4-chlorophénol est éliminé à ces différentes concentrations initiales.

Les modèles de Langmuir, Freundlich, Redlich–Peterson, Temkin et Dubinin–Radushkevich ont été testés pour représenter les isothermes expérimentales et ainsi calculer leurs constantes. Les données expérimentales montrent que l'adsorption de 4-chlorophénol a été mieux décrite par le model d'isotherme de Langmuir, et la cinétique d'adsorption sur la sciure de rotin a été aussi mieux décrite par le modèle cinétique de pseudo deuxième ordre avec un facteur de corrélation proche de l'unité.

Les résultats du modèle de diffusion intra particulaire montrent que la diffusion dans les pores n'est pas la seule étape limitante.

Koumanova *et al* [15] ont considéré l'effet des différents paramètres, à savoir la concentration initiale, la masse d'adsorbant, la vitesse d'agitation et la taille de particules sur la cinétique d'adsorption de 4-chlorophénol sur le charbon actif produit à partir des noyaux d'abricot. L'expérience a été réalisée en utilisant une concentration de 4-chlorophénol (4-CP) similaire à celle trouvée dans les eaux usées réelles.

L'augmentation de la concentration initiale entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption. L'équilibre est atteint après 390 min, le taux d'adsorption initial a été trouvé rapide pour les grandes concentrations.

La capacité d'adsorption augmente de 20.06 à 23.04 mg/g en augmentant la vitesse d'agitation de 300 à 600 tr/min et elle diminue de 49.30 à 24.33 mg/g en augmentant la masse d'adsorbant de 0.6 à 2.0 g. Une augmentation de la taille des particules de 1-1.6 à 2-2.5 mm cause la diminution de la capacité d'adsorption à l'équilibre de 24.57 à 21.68 mg/g

L'application des deux modèles cinétiques, le pseudo premier et deuxième ordre de Lagergren pour la description des données expérimentales a été examinée.

La comparaison des deux coefficients de corrélation pour les deux modèles indique que le processus d'adsorption peut être décrit par les deux modèles.

Ekpete *et al* [16] ont étudié l'adsorption d'un charbon actif commercial en poudre (CAC) afin d'évaluer son utilisation comme adsorbant pour l'élimination de phénol et 2-chlorophénol de systèmes aqueux. L'influence de divers facteurs tel la concentration initiale, le temps de contact, la masse de charbon, le pH et la température sur l'adsorption on été étudiée.

Le taux d'adsorption de phénol et de 2-chlorophénol est assez élevé et l'équilibre est atteint en 60 min. Le pourcentage d'élimination augmente avec l'augmentation de la concentration en phénol et en 2-chlorophénol et ceci pourrait être dû à la probabilité de collision entre les molécules phénoliques et la surface d'adsorbant [17]. Les quantités adsorbées de phénol et 2-chlorophénol diminuent respectivement de 24.52 à 14.05mg/g et de 24.84 à 15.08mg/g quand la température augmente de 30 à 90°C. Ceci est dû à l'affaiblissement et la diminution des forces d'attraction entre adsorbat-adsorbant. L'élimination rapide de phénol et de 2-chlorophénol indique que les deux processus de physi et chimisorption sont impliqués dans l'adsorption de ce deux adsorbats. L'adsorption maximale a lieu à pH= 6 et à une masse d'adsorbant de 0.2g.

Les données expérimentales sont mieux décrites par l'isotherme de Langmuir que par celle de Freundlich avec un facteur de corrélation de 0.982 et 0.986 pour le phénol et le 2-chlorophénol respectivement. Le 2-chlorophénol s'adsorbe mieux que le phénol avec une capacité d'adsorption maximale de 34.48mg/g.

Hamdaoui [18] a étudié les isothermes d'équilibre d'adsorption de cinq composés phénoliques à partir de solutions aqueuses sur charbon actif en grain CAG. Ces composés sont: Phénol (Ph), 2-chlorophénol (2-CP), 4-chlorophénol (4-CP), 2,4-dichlorophénol (DCP) et 2,4,6-trichlorophénol (TCP).

Pour déterminer ces isothermes d'adsorption ainsi que les paramètres caractéristiques de conception du processus, les modèles d'isothermes de Langmuir (cinq formes linéaires), Freundlich, Elovich, Fowler-Guggenheim, Kiselev and Hill-de Boer ont été testés sur les données expérimentales. Les résultats montrent que la régression linéaire de ces modèles suit l'ordre : Fowler-Guggenheim > Hill-de Boer > Temkin > Kiselev > isothermes de Langmuir.

Les modèles d'isotherme d'adsorption montrent que l'interaction des composés phénoliques avec la surface de charbon actif est localisée en monocouche d'adsorption, et que les molécules sont adsorbées dans des sites définis et localisés. Chaque site peut accueillir une seule molécule. Il n'y a pas d'interaction entre les molécules et l'adsorption est effectuée sur des sites énergiquement différents selon un processus exothermique.

L'adsorption des phénols augmente dans l'ordre : PH < 2-CP < 4-CP < DCP < TCP qui est bien en accord avec l'augmentation du poids moléculaire, l'hydrophobicité et la diminution des solubilités. En outre pour les quatre chlorophénols, il semble que leur capacité d'adsorption est directement proportionnelle à leur degré de chloration.

Varghese et al [19] ont utilisé une matière végétale aquatique, de la jacinthe de l'eau pour la préparation du charbon actif afin d'éliminer le phénol le p-nitrophénol et le p-chlorophénol d'une même eau usée.

L'effet du pH, le temps de contact, la concentration initiale de l'adsorbat et la température ont été étudiés. L'élimination ou la rétention des phénols a atteint son maximum à pH 6.0. L'application du modèle cinétique de diffusion intraparticulaire (diffusion interne) pour chaque polluant, le phénol, le p-chlorophénol et le p-nitrophénol a été effectuée séparément à différentes concentrations et températures. Les paramètres cinétiques ont été évalués en fonction de la température pour prédire la nature de l'adsorption. Le processus d'adsorption est avéré être exothermique et l'adsorption des phénols suit l'ordre : p-nitrophénol > p-chlorophénol > phénol. Les données d'équilibre ont été corrélées avec les modèles d'isotherme de Langmuir, Freundlich et Redlich-Peterson. Le modèle d'isotherme de Freundlich représente mieux les résultats expérimentaux des trois adsorbats.

La capacité maximum d'adsorption s'est avérée de 1.2, 1.28, 1.35 mmol/g pour le phénol, le p-chlorophénol, et le p-nitrophénol respectivement. Les phénols adsorbés sur le charbon actif ont été récupérés (91.5-96.3%) en utilisant l'hydroxyde de sodium 0.05 M. L'échantillon d'eau usée d'industrie de raffinerie de pétrole a été traité par le même charbon actif pour démontrer son efficacité en éliminant des phénols des eaux usées.

3.4 Nature des interactions mises en jeu lors de l'adsorption des phénols substitués

La présence de substituants supplémentaires sur le cycle du phénol a une influence sur les capacités d'adsorption. La plupart des auteurs mettent en évidence l'influence de quatre paramètres qui peuvent présenter des effets antagonistes : la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses) mesurée par le coefficient de partage

octanol/eau, l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique et le pH de la solution.

3.4.1 Solubilité

Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités : la capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble et la plus faible est obtenue avec l'espèce la plus soluble. Singh et Yenkie [20] ont observé que plus l'adsorbat est soluble dans l'eau, comme le phénol (95 g.L^{-1}) ou l'o-crésol (27 g.L^{-1}), moins il est adsorbé. Par contre, les composés à faible solubilité, comme l'acide salicylique ($2,5 \text{ g.L}^{-1}$) ou le p-nitrophénol (18 g.L^{-1}) sont adsorbés en plus grande quantité.

Nouri *et al* [21] ont montré que Le nitrobenzène (solubilité = $2,1 \text{ g.L}^{-1}$ à 25°C) est plus adsorbé que le p-crésol (19 g.L^{-1}) et l'acide salicylique. Singh et Yenkie [20] ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange p-nitrophénol/phénol. Le p-nitrophénol moins soluble est adsorbé en plus grande quantité que le phénol.

3.4.2 Hydrophobicité des substituants

En solution aqueuse, l'hydrophobicité des substituants présents sur le noyau aromatique augmente les capacités d'adsorption. Singh et al montrent qu'un substituant hydrophobe situé près du substituant $-\text{OH}$ d'une molécule phénolique empêche la formation de liaison hydrogène avec l'eau et augmente donc la capacité d'adsorption. L'hydrophobicité des molécules est d'autant plus importante que le coefficient de partage octanol/eau Log Kow est élevé.

D'après Dabrowski *et al* [22] la meilleure adsorption du p-nitrophénol, du m-chlorophénol et du p-crésol par rapport au phénol serait due au caractère hydrophobe des substituants. Cependant, après avoir comparé l'influence de la solubilité et de l'hydrophobicité (LogKow) pour trois espèces : le phénol (solubilité = 95 g.L^{-1} à 25°C ; $\text{Log Kow} = 1,5$), l'acide benzoïque (Solubilité = $2,9 \text{ g.L}^{-1}$; $\text{Log Kow} = 1,87$) et le p-chlorophénol (Solubilité = 28 g.L^{-1} ; $\text{Log Kow} = 2,39$). Monneyron et al [23] ont conclu que les capacités d'adsorption ne dépendent pas exclusivement de la solubilité et de l'hydrophobicité.

3.4.3 Effets donneur - accepteur d'électrons des substituants

Lu et Sorial [24] ont montré que l'effet donneur ou attracteur d'électrons du substituant a une influence sur la capacité d'adsorption. Selon la nature des groupements fonctionnels liés au cycle aromatique, la densité électronique peut être modifiée. Par exemple, les groupements carboxyle (-COOH) ou nitro (-NO₂) situés sur le noyau aromatique ont des effets inductif et mésomère attracteurs d'électrons : la densité électronique diminue, ce qui favorise l'interaction de type donneur (charbon) - accepteur (molécule aromatique). Par contre, un groupement qui a des effets mésomères et inductifs donneurs, comme les groupements alkyles (par exemple -CH₃), augmente la densité électronique du noyau et limite alors ce type d'interaction. Pour certains substituants, ces deux effets peuvent être opposés : un substituant halogéné a un effet inductif attracteur et un effet mésomère donneur ; Un groupement hydroxyle (-OH) a aussi un effet inductif attracteur d'électrons et un effet mésomère donneur et on considère généralement que l'effet mésomère l'emporte (prioritaire) [25]. Les substituants ne semblent donc pas être impliqués directement dans l'interaction avec la surface, ce ne sont que leurs caractéristiques donneur - accepteur d'électrons qui vont intervenir en jouant sur la délocalisation des électrons π du noyau aromatique [22].

Deng et al [26] ont comparé les capacités d'adsorption du phénol, du 4-chlorophénol et du 4-nitrophénol . Les auteurs ont montré que la présence des groupements attracteurs d'électrons -chloro et -nitro augmente la capacité d'adsorption sur charbon actif. Dans le cas étudié par Nouri et al , le caractère fortement attracteur du groupement -NO₂ du nitrobenzène explique sa meilleure adsorption comparée à l'acide salicylique pourtant moins soluble.

3.4.4 Le pH de la solution

Enfin le pH de la solution peut favoriser l'adsorption d'une molécule par rapport à une autre et a une influence sur la nature des interactions mises en jeu [27]. Lorsque le pH est inférieur au pKa, les interactions sont de nature dispersive (interactions $\pi-\pi$). Lorsque le pH est supérieur au pKa, les espèces à caractère acide prennent alors leur forme anionique et les interactions électrostatiques deviennent prépondérantes. Dans le cas de charbons actifs acides les effets de répulsion ont tendance à diminuer la capacité d'adsorption.

Le tableau 3.1 résume les propriétés des phénols substitués qui peuvent jouer un rôle dans la biosorption sur la sciure de bois.

Tableau 3.1 Propriétés des phénols substitués [28]

Adsorbats	Solubilité dans l'eau g/l _{H2O}	pKa	Caractère donneur Accepteur d'électrons du substituant	Coefficient de partage octanol/eau log K _{oe} (à 25°C)
Phénol	93.0	9.9		1.46
2-Chlorophénol (-Cl)	28.0	8.3 à 9.3	Attracteur	2.15
4-Chlorophénol (-Cl)	27.0	9.1 à 9.6	Attracteur	2.39
4-Nitrophénol (-NO ₂)	17.0	7.1	Attracteur	1.91

3.5 Conclusion

La revue de la littérature concernant l'élimination des métaux lourds et des phénols a montré que le sujet est très important et reste encore à explorer sur le volet expérimental de par la grande variété de matériaux naturels pouvant être utilisés en tant qu'adsorbants. Aussi cette revue a montré les variations des effets des paramètres physico chimiques tels que le temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant, la dose d'adsorbant, la concentration initial en polluant (adsorbat), le pH de la solution et la température, et ce d'une sciure à l'autre et d'un polluant à l'autre.

Références bibliographiques

- [1] D. LUCACI, A. DUTA, « COMPARATIVE ADSORPTION OF COPPER ON OAK, POPLAR AND WILLOW SAWDUST », Bulletin of the *Transilvania* University of Brasov Vol. 2 (51), Series I (2009).
- [2] BULUT Yasemin, TEZ Zeki, « Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption », Journal of Environmental Sciences 19, 160–166 (2007).
- [3]: Mehmet Emin Argun , Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas, «Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics», Journal of Hazardous Materials, 141,77–85 (2007).
- [4] P.J.Van Soest. Use of detergents in the analysis of fibrous feeds, Preparation of fiber residues of low nitrogen content. J. O. A. C. 46 (1963) 825–829.
- [5] T. Chouchane, S. Chouchane, A. Boukari, A. Balaska et M.H Samar; « Elimination du plomb en solution par la sciure de bois », Revue des Energies Renouvelables Vol. 14 N°4 , 613 – 626 (2011).
- [6] E. W. Shin, K.G. Karthikeyan , M. A. Tshabalala ; «Adsorption mechanism of cadmium on juniper bark and wood», Bioresource Technology 98,588–594 (2007).
- [7] Ahsan Habib, Nazrul Islam, Anarul Islam and A. M. Shafiqul Alam; « Removal of Copper from Aqueous Solution Using Orange Peel, Sawdust and Bagasse », Pak. J. Anal. Environ. Chem. Vol. 8, No. 1 & 2, 21-25 (2007).
- [8] D.N jadhav et A.K Vanjara, « Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon», Indian Journal of Chemical Technologie, Vol.11, pp. 35-41 (2004).
- [9] B.H. Hameed, A.A. Rahman, « Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material», Journal of Hazardous Materials 160, 576–581 (2008).

Références bibliographiques

- [10] Shamroza Mubarik, Asma Saeed, Zaid Mehmood, Muhammad Iqbal, « Phenol adsorption by charred sawdust of sheesham (Indian rosewood; *Dalbergia sisso*) from single, binary and ternary contaminated solutions», *Journal of Taiwan Institute of Chemical Engineers*, Volume 43, Issue 6, pages 926-933 (2012).
- [11] M. Ahmaruzzama and S. Laxmi Gayatri, « Activated Tea Waste as a Potential Low-Cost Adsorbent for the Removal of *p*-Nitrophenol from Wastewater », *J. Chem. Eng. Data*, 55 (11), pp 4614–4623 (2010).
- [12] Augustine E. Ofomaja, Emmanuel I. Unuabonah, «Adsorption kinetics of 4-nitrophenol onto a cellulosic material, mansonia wood sawdust and multistage batch adsorption process optimization», *Carbohydrate Polymers* 83, 1192–1200 (2011).
- [13] Arinjay Kumar, Shashi Kumar, Surendra Kumar and Dharam V. Gupta, « Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics », *Journal of Hazardous Materials* , Volume 147, Issues 1-2, , Pages 155-166 (2007).
- [14] B.H. Hameed , L.H. Chin, S. Rengaraj, «Adsorption of 4-chlorophenol onto activated carbon prepared from rattan sawdust», *Desalination* 225, 185–19 (2008).
- [15] B. Koumanova, P. Peeva-Antova, Z. Yaneva , «ADSORPTION OF 4-CHLOROPHENOL FROM AQUEOUS SOLUTIONS ON ACTIVATED CARBON - KINETIC STUDY ». *Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy*, 40, 3, 213-218 (2005).
- [16] O.A. Ekpete, A.I. Spiff, M. Horsfall Jnr and P. Adowei, « Adsorption of Phenol and Chlorophenol in Aqueous Solution on a Commercial Activated Carbon in Batch Sorption Systems », *Innovations in Science and Engineering* 2, 72-78 (2012).
- [17] Noeline, B.F., Monahor, D. M. and Anirudhan, T.S, « Kinetic and equilibrium of fly ash ». *Indian J. Environ, Health* 19 (3): 224-237 (2005).
- [18] Oualid Hamdaouia, Emmanuel Naffrechoux, « Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon ». Part I. Two-parameter models and

equations allowing determination of thermodynamic parameters », *Journal of Hazardous Materials* 147, 381–394 (2007).

[19] Sumol Varghese, VP Vinod & TS Anirudhan, « kinetic and characterization of phenols adsorption onto novel activated carbon in water treatment », *Indian Journal of chemical technologie*.vol.11, pp.825-833 (2004).

[20] Singh, S., Yenkie, M.K.N, «Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon », *J. Chinese Chem. Soc.*, 53, 325-334 (2006).

[21] Nouri, S., Haghseresht, F,« Research on the BET Surface Area and packing of Molecules on the Activated Carbon», *Adsorption*, 10, 69-77 (2004).

[22] Dabrowski, A., Podkosielnny, P., Hubicki, Z., Barczak, M, «Adsorption of phenolic compounds by activated carbon – a critical review», *Chemosphere*, 58, 1049-1070, (2005).

[23] Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec P, «Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data », *Langmuir*, 18 (13), 5163-5169 (2002).

[24] Lu, Q., Sorial, G.A. «Adsorption of phenolics on activated carbon—impact of pore size and molecular oxygen», *Chemosphere*, 55, 671-679 (2004).

[25] Arnaud.P. Chimie organique - cours, 16^{ème} édition, Dunod (1996).

[26] Deng, X.H., Yue, Y.H., Gao, Z, « Preparation and characterization of active carbon adsorbents for wastewater treatment from elutrilithe », *J. Colloid Interf. Sci.*, 192, 475–480, (1997).

[27] Moreno-Castilla, C, « Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials », *Carbon*, 42, 83-94 (2004).

[28] Catherine AYRAL, « Elimination de polluants aromatiques par oxydation catalytique sur charbon actif », Thèse de doctorat, Université de Toulouse (2009).



CHAPITRE IV

Moyens Expérimentaux

Mise en œuvre

CHAPITRE IV

Moyens expérimentaux mis en œuvre

Les différents systèmes considérés en vue de l'étude de la capacité d'adsorption de la sciure de bois sont présentés dans ce chapitre ainsi qu'une description des techniques d'analyse des solutions aqueuses et de caractérisations de support solide utilisées.

4.1 Systèmes étudiés

4.1.1 Polluants

Les études ont été faites considérant des polluants organiques et métalliques tels que les phénols et le cuivre en solution. Le choix des molécules phénoliques résulte de leur fréquence dans les eaux résiduaires issues d'industries diverses (pétrochimique, pharmaceutique, papetière, plastique, agroalimentaire etc.). De plus, les recherches faites sur la destruction des polluants organiques en phase aqueuse s'intéressent le plus souvent aux composés réfractaires au traitement biologique que sont les composés aromatiques.

4.1.1a Le cuivre

Les solutions mères de cuivre sont préparées par dissolution de son sel, $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, sulfate du cuivre hydraté dans l'eau distillée. Toutes les autres solutions de différentes concentrations sont préparées par dilution de la solution mère de concentration 1g/l ;

4.1.1b Les phénols

En plus du phénol, l'intérêt s'est porté aussi sur le p-chlorophénol (p-CP), le p-nitrophénol (p-NP) et l'o-chlorophénol (o-CP). Leurs caractéristiques ont été présentées dans le chapitre I.

Les solutions des phénols ont été préparées à partir des phénols solide (forme cristalline blanchâtre), p-nitrophénol (forme de poudre jaunâtre) , l'o-chlorophénol (forme de liquide jaunâtre) fournies par PRS chiminova et biochem chemopharma . Et en fin

le p- chlorophénol (forme cristalline blanchâtre) fourni par Sigma –Aldrich Gm bh SA (USA).

Les pH des solutions métalliques et phénoliques, dont les concentrations initiales sont connues, ont été ajustés aux valeurs désirées par la soude NaOH 0.1M (1M) ou l'acide nitrique HNO₃ 0.1M (1M) en utilisant un pH-mètre de type *pH M210, Standard pHmeter, MeterLab*.

4.1.2 Le support

L'adsorbant est de la sciure issue de bois rouge et est utilisée après activation chimique afin d'augmenter sa capacité de rétention vis à vis de l'élimination du cuivre et des phénols. La procédure expérimentale utilisée dans le processus d'activation [1], est comme suit :

- Lavage préalable de la sciure de bois avec de l'eau distillée ;
- Séchage à une température de 80°C dans l'étuve (**WTC Binder 109 DCI**) jusqu'à un poids constant ;
- Activation par l'acide sulfurique H₂SO₄, par la mise de 6g de la sciure de bois avec une solution d'acide sulfurique (H₂SO₄), 1N, avec un rapport massique 1/10 (poids de la sciure/poids d'acide), pendant 24 h et à une température de 150°C ;
- Lavage avec de l'eau distillée à plusieurs reprises, et stockage dans une solution de bicarbonate de sodium (CHNaO₃) 1% (volume) durant toute la nuit ;
- Séchage à une température de 105°C, pendant 24 heures ;
- Enfin tamisage dans un tamiseur (**ANALYSENSIEB- RETSH-5657 HAANW**) pour obtenir des particules de diamètre inférieur ou égale 0.315mm qui sont conservées dans un dessiccateur.



(a)



(b)

Figure 4.1 (a) La sciure de bois à l'état brut, (b) après activation par l'acide sulfurique

4.2 Protocole expérimental

L'étude de l'élimination du cuivre et des phénols sur la sciure de bois activée chimiquement a été réalisée en batch. Avec la mise en contact d'une masse d'adsorbant et d'un volume de la solution de cuivre ou de composés phénoliques dans un rapport égale à 1g/l pour le cuivre, et 10g/l pour le phénol, o-chlorophénol et le p-nitrophénol, et r=4g/l pour le p-chlorophénol et ce pendant un temps nécessaire pour atteindre l'équilibre,. L'agitation de la suspension résultante du mélange (support et solution) avec une vitesse d'agitation moyenne et à température ambiante.

Des prélèvements à différents intervalles de temps sont effectués, et la séparation solide- liquide est réalisée par filtration par le biais d'un filtre millipore 0.2 μm . Les concentrations résiduelles en cuivre ont été déterminées par absorption atomique, tandis que pour celles des phénols c'est par le biais d'un spectrophotomètre UV-visible.

Les absorbances, pics, correspondantes aux échantillons des phénols ont été mesurées par spectrophotométrie UV-visible et sont insérées en annexe ainsi que leurs courbes d'étallonnages.

4.3 Méthodes d'analyses

Deux techniques ont été utilisées lors de ce travail pour les caractérisations des solutions (l'UV) d'une part et pour les mesures d'adsorption des polluants choisis d'autre part. Pour le cuivre l'analyse est réalisée par absorption atomique en utilisant AA spectrophotometer RAYLEIGH. Pour les phénols l'analyse quantitative est réalisée par la spectroscopie en ultra violet UV, en utilisant un spectrophotomètre à double faisceau de type SHIMADZU UV-160A (cuves en quartz) qui couvre le domaine de la longueur d'onde de 200 à 800 nm.

4.3.1 Spectrométrie atomique

C'est une technique d'analyse permettant de doser qualitativement et quantitativement presque tous les éléments de la classification de la table périodique dans diverses matrices. Cependant elle permet de doser chaque élément seulement dans sa totalité et il est impossible de déterminer sous quelle forme il se présente dans l'échantillon.

Cette technique d'analyse repose sur le principe de l'émission atomique où un atome possède un certain nombre de niveaux d'énergie. Quand il est excité, un ou plusieurs électrons quittent leur orbitale d'état fondamental pour migrer sur une orbitale plus éloignée du noyau

et ayant un niveau d'énergie plus important. Cependant, l'atome est moins stable dans son état excité, il tend donc à revenir à un état d'équilibre plus stable en libérant de l'énergie sous forme de rayonnements électromagnétiques: les photons [2].

Généralement seuls les électrons externes de l'atome sont concernés. Ce sera le cas si les énergies mises en jeu sont modérées. Les principales techniques mettant en jeu la spectroscopie atomique utilisée en analyse chimique sont :

- l'émission d'arc ou d'étincelle (analyse qualitative préalable) ;
- l'émission de flamme et l'absorption atomique (analyse quantitative des éléments à faibles teneurs) [3].

4.3.1.1 Principe

Le principe est assez simple: un faisceau de lumière monochromatique de fréquence tel qu'il soit absorbable par l'élément à doser est envoyé dans une vapeur atomique de cet élément. La mesure de l'intensité avant et après le passage dans la vapeur atomique permet de déterminer le pourcentage d'absorption (absorbance). Celui ci est fonction non seulement de la concentration en atomes (nombre d'atome) de la vapeur atomique qui n'est pas d'un grand intérêt, mais surtout de la concentration de la solution ou du produit initial qu'on cherche à déterminer et exprimer par la loi de Beer-Lambert selon laquelle l'absorbance est proportionnelle au coefficient d'absorption spécifique k , au trajet optique L et à la concentration molaire de l'élément à doser C comme suit [4]:

$$\log A = k.L.C \tag{4.1}$$

où $A = \log(I_0/I)$, I l'intensité après absorption par les atomes (radiation transmise) et I_0 l'intensité initiale (incidente) de la source lumineuse.

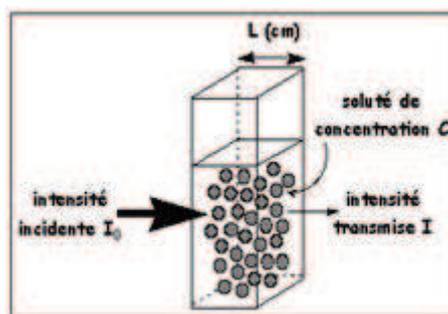


Figure 4.2 Diminution de l'intensité d'un faisceau lumineux [5].

Cependant en pratique, cette relation n'est pas toujours vérifiée. On n'obtient pas toujours une droite d'étalonnage. C'est le cas si la concentration devient trop élevée. La gamme de dosage est le domaine dans lequel la droite d'étalonnage est pratiquement une droite.

4.3.2 Spectroscopie UV-Visible

La spectroscopie ultraviolet-visible ou spectrométrie ultraviolet-visible est une technique spectrale mettant en jeu les photons dont les longueurs d'onde sont dans le domaine des ultraviolet (200 nm – 400 nm), du visible, et jusqu'au proche infrarouge (750 nm - 1 400 nm). Soumises à un rayonnement dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules subissent une transition électronique [7].

L'absorption moléculaire dans le spectre ultraviolet et visible dépend de la structure électronique de la molécule. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de tout spectre enregistré dans le visible [8].

La spectroscopie d'absorption dans l'ultraviolet et le visible est relativement rapide, plus performante et simple de construction et n'implique pas beaucoup de moyens complémentaires dans son utilisation. Elle est très efficace en analyse qualitative et quantitative [9].

4.3.2.1 Principe

Un spectrophotomètre mesure l'absorbance d'une solution à une longueur d'onde donnée. Un dispositif monochromateur permet de générer, à partir d'une source de lumière visible ou ultraviolette, une lumière monochromatique, dont la longueur d'onde est choisie par l'utilisateur. La lumière monochromatique incidente d'intensité I_0 traverse alors une cuve contenant la solution étudiée, et l'appareil mesure l'intensité I de la lumière transmise. La valeur affichée par le spectrophotomètre est l'absorbance à la longueur d'onde étudiée [7].

Le principe est basé sur l'absorption des radiations lumineuses par la matière. L'origine de cette absorption lumineuse est due à l'interaction des photons incidents avec les espèces de l'échantillon. L'absorption a alors pour effet de faire passer de l'état fondamental à un état excité des électrons σ ou π assurant les liaisons à l'intérieur de la molécule de l'échantillon.

Lorsque la molécule reçoit un rayonnement ultraviolet (ou visible), et qu'elle peut l'absorber, son énergie interne augmente en tant qu'énergie électronique. Cette dernière étant en effet généralement très supérieure aux énergies de vibration ou de rotation qui relèvent du domaine infrarouge [8,9].

4.4 Méthodes de caractérisation de la sciure de bois

Il est nécessaire de connaître les propriétés chimiques et texturales de la sciure de bois activée chimiquement, ainsi que sa performance en tant qu'adsorbant. Dans une première partie, les résultats des propriétés chimiques (méthode de Boehm, mesure du pH_{PZC} et les spectres IRTF) sont discutés, et dans une seconde partie les propriétés texturales (la surface spécifique, le MEB) sont présentées.

4.4.1 Propriétés chimiques de la sciure de bois

4.4.4.1.a Détermination des fonctions de surface : méthode de Boehm

Un support solide peut présenter à sa surface différents groupements fonctionnels qui peuvent lui conférer un caractère acide, basique ou neutre. La chimie de surface peut jouer un rôle fondamental dans la sélectivité du support dans un processus d'adsorption [10]. Selon la nature des groupements et le pH de la solution, la surface du charbon actif (CA) peut développer soit des charges positives soit des charges négatives, qui sont responsables de la présence des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion entre le CA et le soluté. Ces propriétés de surface influent donc sur la sélectivité du CA vis-à-vis des espèces en solution et en fonction des conditions opératoires.

Pour réaliser l'identification et la quantification des fonctions de surface d'un support solide, la méthode de Boehm est couramment utilisée. Les groupements oxygénés acides se différencient par leur force d'acidité [11]. Leur détermination s'effectue par neutralisation avec des solutions d'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$), carbonate de disodium (Na_2CO_3), hydroxyde de sodium ($NaOH$) et l'éthanolate de sodium ($NaOC_2H_5$).

L'hydroxyde de sodium ($NaOH$) neutralise les groupements acides (carboxyliques, lactoniques et phénoliques), le carbonate de disodium (Na_2CO_3) neutralise les groupements carboxyliques et lactoniques, l'hydrogénocarbonate de sodium ($NaHCO_3$) neutralise uniquement les groupements carboxyliques et l'éthanolate de sodium ($NaOC_2H_5$) neutralise les groupements carbonyles. Le dosage des fonctions basiques s'effectue par neutralisation avec une solution de HCl .

✓ **Principe**

une masse de 0.5 g est mise en contact avec 50 ml de solutions de concentration 0.1 M de HCl, NaOH, NaHCO₃ et Na₂CO₃ contenues dans des flacons et maintenues en agitation constante pendant 48h , comme recommandé dans [12,13].

Pour la détermination des fonctions acides, les solutions de NaHCO₃, Na₂CO₃, NaOC₂H₅ et NaOH (0,1mol l⁻¹) en excès sont titrées, par une solution HCl (0,1 mol l⁻¹) en présence de d'hélianthine pour NaHCO₃, et Na₂CO₃, et de phénophtaléine pour NaOC₂H₅ et NaOH.

Pour le dosage des fonctions basiques, la solution d'HCl en excès est titrée par une solution de NaOH (0,1 mol l⁻¹) en présence de phénophtaléine. Les concentrations en chacun des groupes sont alors calculées selon :

[NaHCO₃] : correspond à la concentration des groupements d'acides carboxyliques ;

[Na₂CO₃] - [NaHCO₃] : correspond à la concentration de la fonction lactone ;

[NaOH] - [Na₂CO₃] : correspond à la concentration de la fonction phénol ;

[NaOH] - [NaOC₂H₅] : correspond à la concentration de la fonction quinone.

Les résultats de dosage des fonctions de surface de la sciure de bois activée chimiquement sont résumés dans le tableau suivant :

Tableau 4.1: Fonctions de surfaces de la sciure de bois activée chimiquement

Fonctions	carboxylique	lactone	phénol	quinone	total acide	totale basique
Concentration en mmol/g	2,8	0	3,65	1	7,45	3,82

Le résultat de ce dosage montre que les fonctions prédominantes à la surface de la sciure de bois activée chimiquement sont de type acide.

4.4.1.b Le pH à charge nulle (pH_{PZC})

Le pH_{pzc} correspond à la valeur de *pH* pour lequel la charge nette de la surface du matériau est nulle. Ce paramètre est très important dans les phénomènes d'adsorption, notamment lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes (ce qui est souvent le cas avec les CA en adsorption en phase liquide).

Le pH_{pzc} permet de déterminer le caractère acide ou basique d'un charbon et de connaître, selon le *pH* de la solution, la charge de surface nette du matériau. Ainsi, lorsque le

$pH_{pzc} > pH$, la surface du CA est chargée positivement, et lorsque $pH_{pzc} < pH$ la surface du CA est chargée négativement [14,15].

➤ **Principe**

La méthode de détermination du pH_{pzc} , décrite précédemment, a été effectuée selon le protocole opératoire suivant [14,15] :

Un volume de 50 ml de solution de NaCl 0,01 M (la solution de NaCl a été préparé avec une eau distillée et préalablement bouillie pour éliminer le CO_2 [12]), est introduit dans des flacons contenant 0,15 g de la sciure de bois activée à analyser. Le pH de chaque réacteur ou flacon est ajusté (variation des valeurs comprises entre 2 et 10) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. L'agitation est maintenue pendant 48 heures, à une température ambiante. Le contenu de ces réacteurs est ensuite filtré à l'aide de membranes filtrantes de diamètre de pores $0,45\mu m$. Le pH final de chaque mélange est alors mesuré. Le pH_{pzc} est déterminé par le point d'intersection de la courbe pH (final) = pH (initial) et de la première bissectrice.

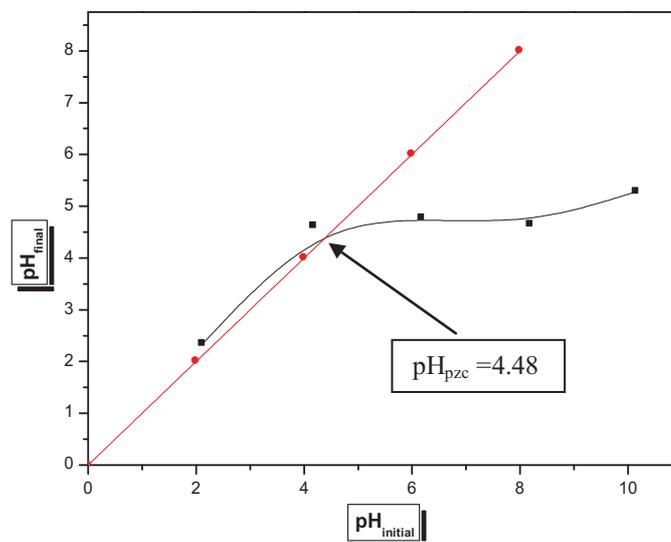


Figure 4.3 Courbe de détermination du pH_{pzc}

D'après la figure 4.3, on remarque que les valeurs du pH final augmentent avec l'augmentation des valeurs du pH initial, puis elles varient très peu dans les intervalles des pH initiaux allant de 4 à 10. Un plateau est formé dans cette intervalle du pH final qui peut être attribué au changement de la charge de surface de la sciure de bois du positive vers la

négative. Ce plateau commence à partir d'un pH égal à 4.48 et qui correspond au pH de point de charge nulle de la sciure de bois.

Le pH_{pzc} obtenu est cohérent avec la quantification des groupements fonctionnels de surface obtenue par la méthode de Boehm. Sa valeur est de 4.48 et permet de déterminer le caractère acide de la sciure de bois activée chimiquement.

Dans le tableau ci-dessous se trouvent quelques valeurs de pH_{pzc} issues de la littérature.

Tableau 4.2 Les valeurs de pH_{pzc} de différents types de sciure de bois [16]

Type de la sciure	pH_{pzc}
Sciure greffée de polyacrylamide	5.9
Sciure de colorants traitée	5.9
Sciure sous forme charbon actif	6.4
Sciure traitée par le polysulfide	4.3
Caoutchouc carbone sciure de bois	5.8

Afin de confirmer les résultats obtenus avec la méthode de Boehm et la mesure du pH_{pzc} , l'analyse IRTF (Infra Rouge à Transformée de Fourier) a été utilisée.

4.4.1.c Spectroscopie Infra Rouge à Transformée de Fourier (IRTF)

La spectroscopie infrarouge est une technique fréquemment utilisée pour l'analyse de la matière organique. Elle est appliquée aussi aux solides possédant des structures très complexes comme les schistes, charbons et autres sédiments. Cette technique permet de caractériser les groupements fonctionnels présents (liaisons OH, COOH, C=O, C-H, C=C,...) et le suivi des éventuelles modifications que peuvent subir [17]. Chaque liaison d'une molécule vibre en permanence à une fréquence.

Le domaine infrarouge s'étend de 0.8 μm à 100 μm . Il est arbitrairement divisé en 3 catégories, le proche infrarouge (0.8 à 2.5 μm soit 12500-4000 cm^{-1}), le moyen infrarouge (2.5 à 25 μm soit 4000-400 cm^{-1}) et le lointain infrarouge (25 à 100 μm soit 400-10 cm^{-1}) [9]. Les radiations infrarouges de fréquence (nombre d'ondes) comprises entre 4000 et 400 cm^{-1} sont absorbées par une molécule en tant qu'énergie de vibration moléculaire.

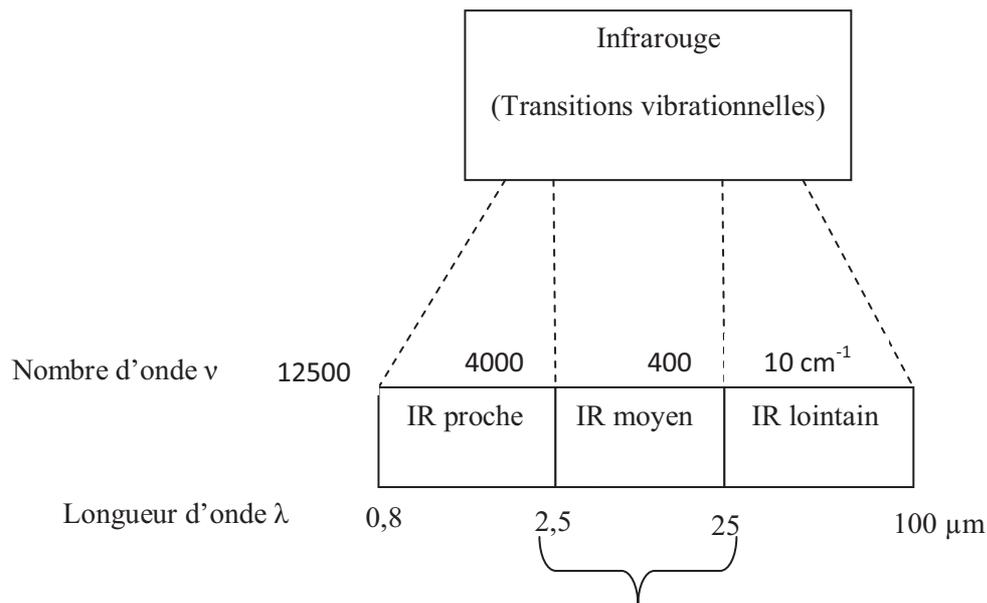


Figure 4.4 : Domaine de L'IR dans le spectre électromagnétique

Le spectre infrarouge d'un échantillon est établi en faisant passer un faisceau de lumière infrarouge au travers de cet échantillon. Lorsque la longueur d'onde du faisceau émis est proche de l'énergie de vibration de la molécule, cette dernière absorbe le rayonnement et on enregistre une diminution de l'intensité réfléchié ou transmise. De ce fait, l'énergie du rayonnement IR se retrouve diminuée après l'interaction, conduisant à l'apparition d'une bande d'absorption à cette fréquence [9]. Les analyses Infrarouge ont été réalisées sur un Spectromètre Infrarouge à transformée de fourrier **Shimadzu-820 PC**. Les spectres obtenus sont présentés dans la figure 5.4.

Les spectres IR montrent l'existence d'un nombre de pics d'absorption affichés indiquant la nature complexe de la surface de la sciure de bois. Les longueurs d'absorption Infrarouge de chaque pic et les groupes fonctionnels correspondants sont présentés dans le tableau (4.3).

Ces spectres montrent une bande d'absorption à 3429.2 cm^{-1} pour la sciure de bois brute et activée chimiquement respectivement qui est due à l'élongation de OH des groupements hydroxyles libres et des groupes OH, liés par des liaisons d'hydrogènes, des alcools, des phénols et des acides carboxyliques, qui se trouvent dans les pectines, la cellulose et la lignine [18]. Ce pic correspond aussi à l'élongation de -NH des groupements amines [19,20]. Le pic à 2927.7 correspond à la vibration des groupes CH symétriques et asymétriques de méthyle et méthylène [21].

Tableau 4.3 Caractéristiques des spectres IR de la sciure de bois brute et après traitement

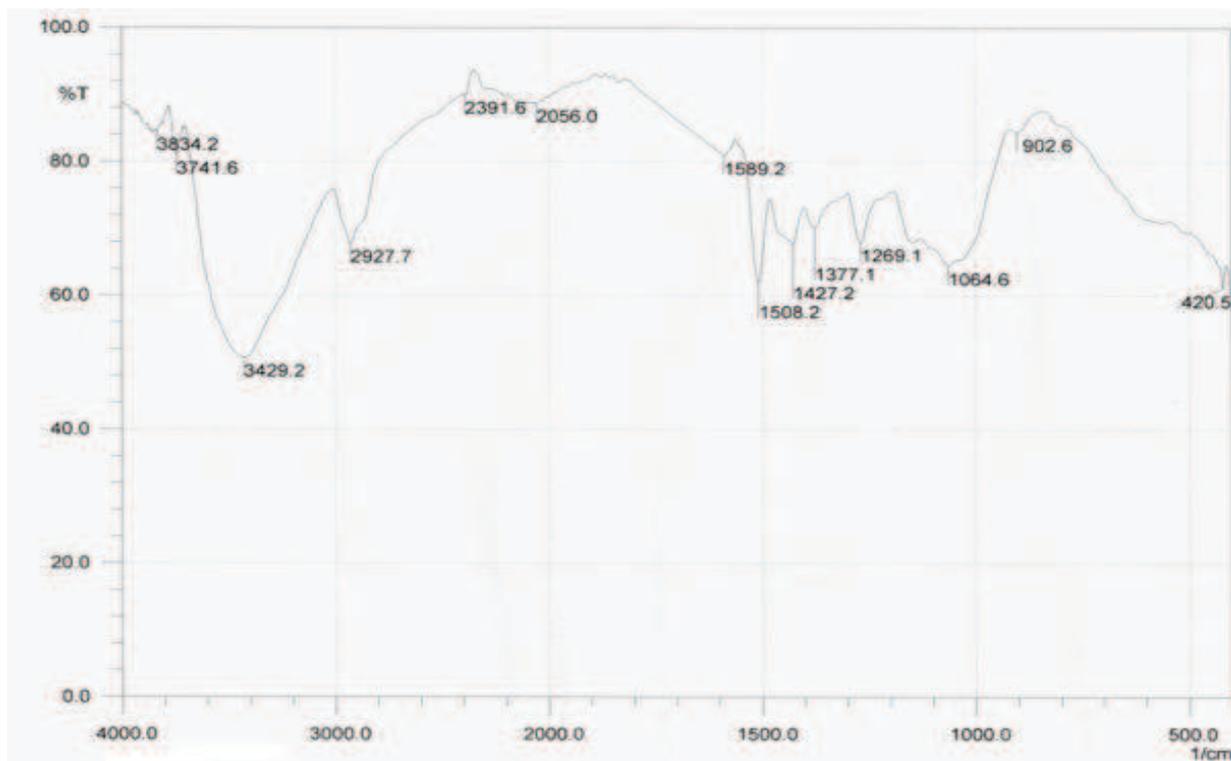
Nombre d'ondes [18]	Sciure de bois		Assignement [18]
	Avant traitement	Après traitement	
3500–3200	3429.2	3429.2	Groupes hydroxyles liés (OH)
3000–2850	2927.7	2927.7	C–H groupes méthyle et méthylène
1750–1680	Absence	1749.7	C= O de groupe carbonyles
1670–1640	Absence	1643.2	Groupes carboxyliques
1640–1500	1589.2, 1508.2	1508.2	Groupes carboxyliques
1450–1375	1427.2, 1377.1	1427.2, 1377.1	Flexion (bending) symétrique de CH ₃
1300–1000	1269.1	1269.1	Etirage –SO ₃ (stretching)
1300–1000	1064.6	1064.6	Etirage C–O (stretching) de COOH
990–690	902.6	902.6	C–H flexion

L'apparition de pic à 1749.7 de faible intensité dans le cas de la sciure de bois activée chimiquement, indiquant la vibration de liaisons C=O carbonyles des groupes carboxyliques non ioniques (–COOH, –COOCH₃) ou des groupes esters [18,19,22]. Une flexion symétrique de CH est observée à 1427.2 et 1377.1 cm⁻¹ [19].

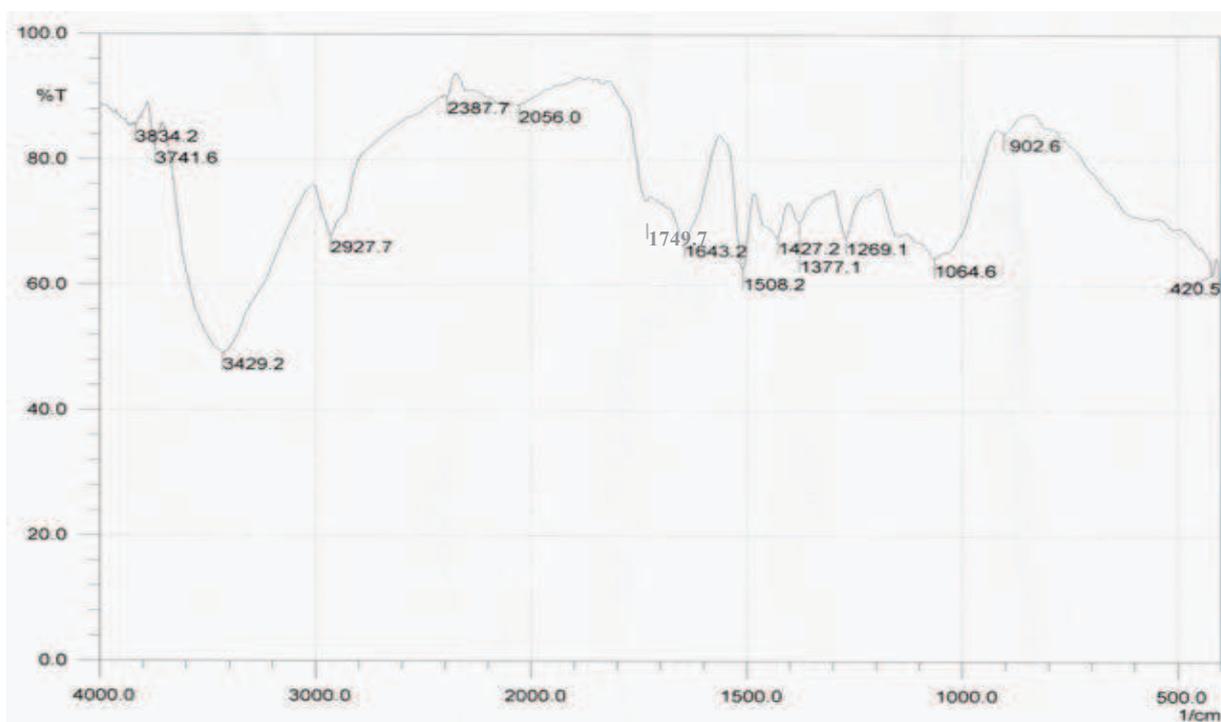
Le pic observé à 1064.6 cm⁻¹, reflète la vibration de l'élongation des groupes carboxyliques (–COOH) symétriques ou asymétriques des pectines, qui peut être expliqué par la présence de l'acide uronique des pectines, ce dernier est caractérisé par les fonctions carboxyles, et confère au matériau la propriété d'échange d'ions [23]. Ce pic est assigné aussi à l'élongation de C-O groupes des lignines, celluloses et des hémicelluloses ou C-O-C groupes des celluloses et hémicelluloses [21].

Le pic observé à 1269.1 cm⁻¹ indiquant la vibration de l'élongation de -SO₃ des hémicelluloses, et enfin le dernier pic à 902.6 cm⁻¹ est dû à la vibration de l'élongation C-H [18].

Les spectres FTIR de la sciure de bois, indiquent que ce matériau est dominé par des groupes fonctionnels présents dans les hydrocarbures oxygénés, ce qui reflète la structure carbohydate de la cellulose et des hémicelluloses [24]. L'analyse des spectres IRTF montrant aussi la correspondance entre les bandes d'absorption et les fonctions chimiques à la surface du matériau (titrage de Boehm).



(a)



(b)

Figure 4.5 Spectres IR de la sciure de bois (a). à l'état brut, (b). activée chimiquement

4.4.2 Propriétés texturales

4.4.2.a Analyse par le microscope électronique à balayage (MEB)

La microscopie électronique à balayage MEB (ou « Scanning Electron Microscopy » SEM) est une technique puissante d’observation de la topographie des surface de tous les solides [25]. Elle est fondée principalement sur la détection des électrons secondaires émergents la surface sous l’impact d’un très fin pinceau d’électrons primaires qui balaye la surface observée et permet d’obtenir des images en trois dimensions de la surface.

Les images montrant la morphologie de la sciure de bois brute et activée chimiquement ont été réalisées au moyen d’un appareil **MEB VEGA TS 5130 MM** et sont les suivantes :

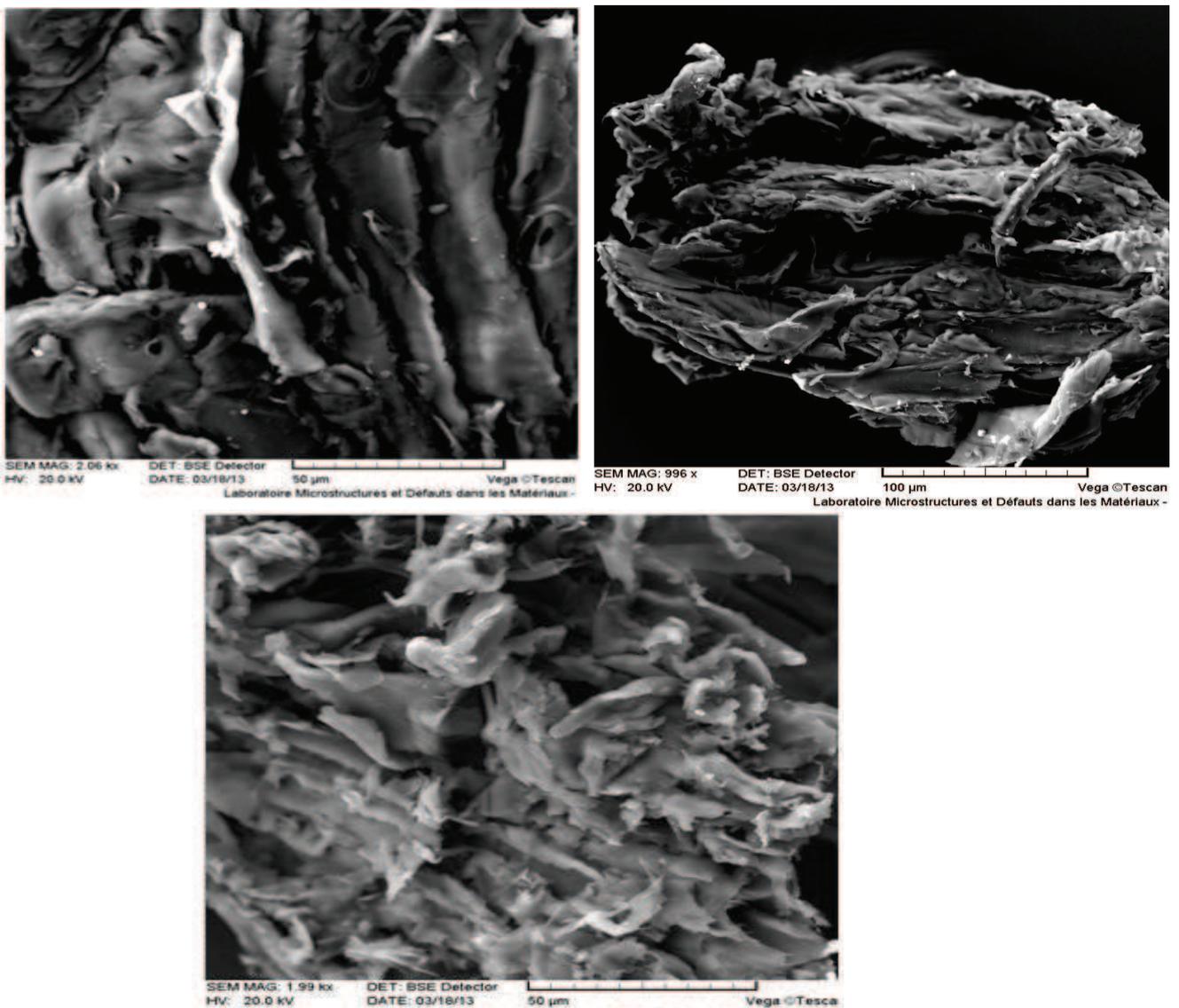


Figure 4.6 Clichés de la microscopie électronique de la sciure de bois brute à différents agrandissements.

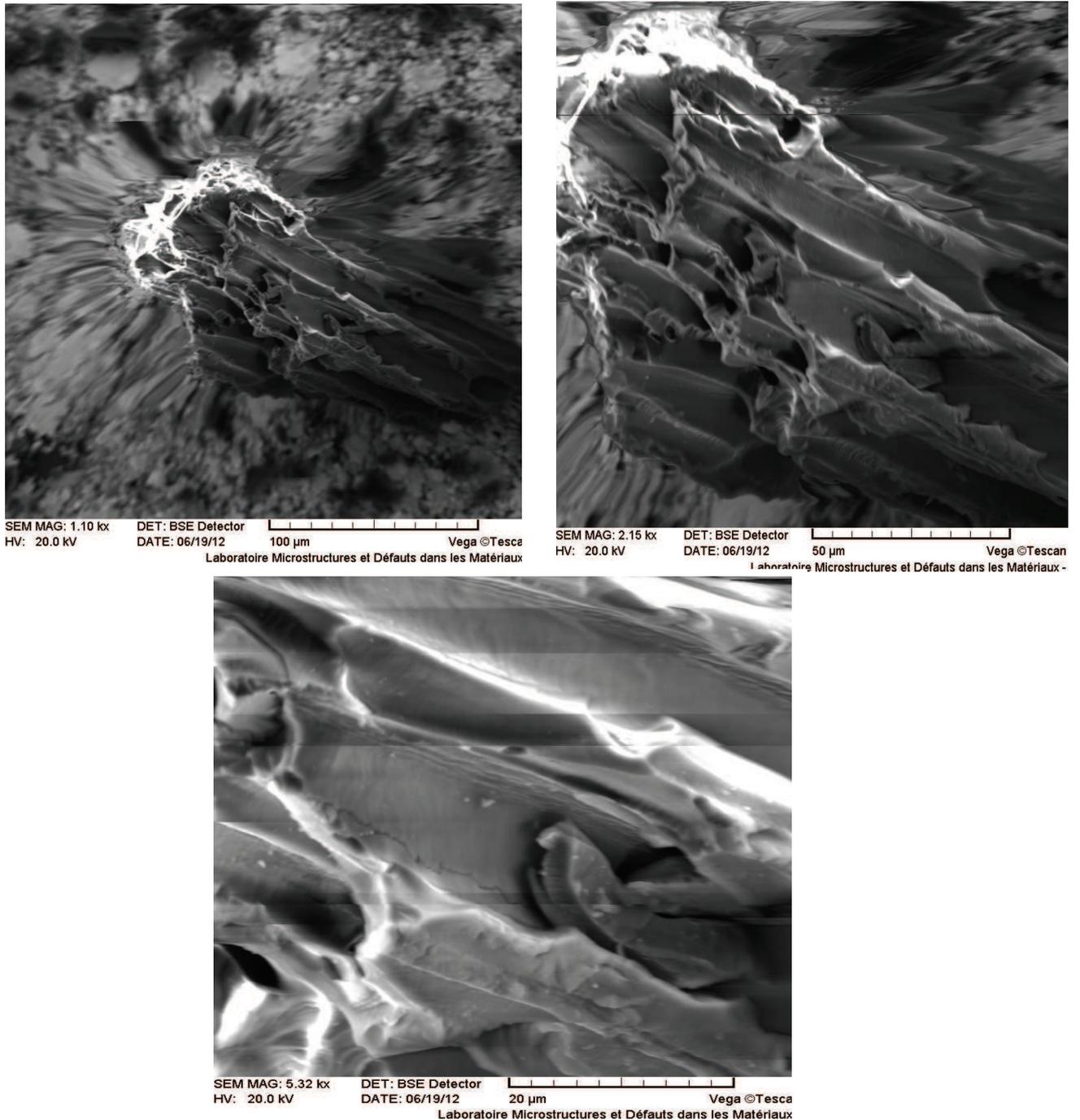


Figure 4.7 Clichés de la microscopie électronique de la sciure de bois activée chimiquement à différents agrandissements.

L'observation au microscopique électronique à balayage montre que la sciure de bois activée par l'acide sulfurique a une structure poreuse avec des pores bien développés, des petits trous et des ouvertures moyennes. La sciure de bois brute est caractérisée par une structure hautement orientée sous forme de filaments remplis de matériau poreux conférant un caractère anisotrope à cette sciure. Cette anisotropie a été éliminée par traitement avec

l'acide sulfurique. Ce dernier nettoie les filaments et par conséquent élimine l'anisotropie de la sciure et laisse les canaux vides. Il réagit alors avec les composants de la sciure de bois, générant par conséquent une structure en nid d'abeilles alignés comme des groupes des pores [26, 27]. Ces derniers sont réticulés et classés comme matières ligneuses dures [24].

4.4.2.b Mesure de la surface spécifique

Dans de nombreux domaines des sciences chimiques (catalyse hétérogène, frittage, interactions gaz-solide), la connaissance des caractéristiques d'une poudre ou d'un solide s'avère particulièrement importante.

La réactivité d'une poudre ou d'un solide est une propriété qui est caractérisée par la surface spécifique ou aire massique, elle représente aire de la surface externe d'un solide et de la surface interne de ses macropores et micropores accessibles par unité de masse de ce solide.

On estime qu'une réactivité élevée est obtenue pour des particules de dimensions microniques et de surfaces spécifiques d'environ 5 à 15 m².g⁻¹ [28].

La méthode de mesure de surface spécifique est basée sur le phénomène d'adsorption physique. Celle-ci se produit toujours quand une surface solide est exposée à une vapeur susceptible de se condenser (gaz en dessous de sa température critique).

La quantité de vapeur adsorbée dépend de trois facteurs : la température T, la pression P du gaz et le potentiel d'interaction E entre l'adsorbat (vapeur) et l'adsorbant (surface) [29].

La surface spécifique peut être mesurée à partir de l'isotherme d'adsorption (d'azote, généralement). La méthode consiste à déterminer le volume d'azote, les mesures sont estimées à 77°K, nécessaire pour former une mono couche de molécule de ce gaz à la surface de l'échantillon.

L'équation BET sous sa forme linéaire est donnée par [30]:

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (4.1)$$

Où

V (cm³/g) est le volume de gaz adsorbé,

V_m (cm³/g) est la capacité de la monocouche, c'est-à-dire le volume d'une simple couche de molécules adsorbées sur la surface, C est une constante de BET, P/P₀ est la pression relative.

A partir de V_m et en considérant une aire d'occupation (A_m) pour la molécule d'azote (généralement $0.1627 \text{ nm}^2/\text{molécule d'azote à } 77\text{K}$), une surface spécifique, S_{BET} ($\text{m}^2.\text{g}^{-1}$), peut être calculée suivant la relation :

$$S_{BET} = \frac{V_m N_A A_m}{m V_M} \tag{4.2}$$

S_{BET} : La surface spécifique (m^2/g) ;

N_A : Le nombre d'Avogadro ;

A_m : La surface occupée par la molécule de N_2 ;

m : La masse de l'échantillon (g) ;

V_M : Le volume molaire de N_2 à température et pression normale ($22414 \text{ cm}^3/\text{mole}$).

En pratique, le domaine de validité de l'équation (4.1) est : $0,05 < P/P_0 < 0,3$ [31]. La plupart des instruments mesurent l'adsorption en cinq points dans la zone de 0,05 à 0,3 (P/P_0) de l'isotherme et utilisent ces points pour calculer la "capacité" de la monocouche [29].

Les mesures de la surface spécifique BET ont été réalisées au Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes, elles sont effectuées à 77°K , température à laquelle l'azote est liquide. Les échantillons sont dégazés afin de désorber les molécules, en particulier retirer l'eau adsorbée ou le CO_2 , à la surface du support.

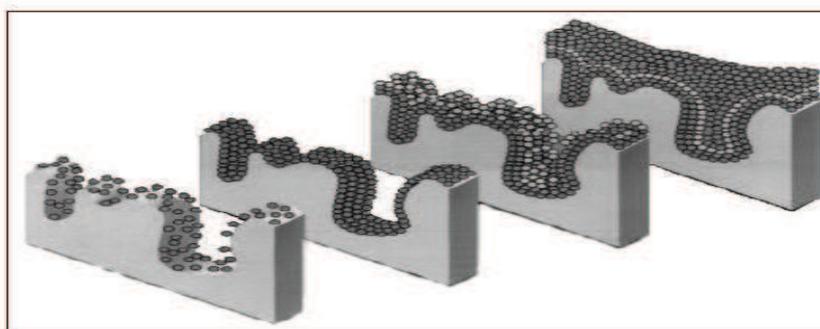


Figure 4.8 Schéma d'adsorption de gaz sur la surface du solide [32]

Les résultats obtenus concernant la mesure de la surface spécifique BET sont représentés ci-dessous :

Tableau 4.4 Résultats pour la mesure de l'aire spécifique

Support	Sciure de bois brute	Sciure de bois activée
S (m^2/g)	3.846	4.132

D'après ces résultats on peut conclure que l'acide sulfurique a augmenté sensiblement la surface spécifique de la sciure de bois. Cette dernière est de $4.132 \text{ m}^2/\text{g}$, elle est considérée

élevée par rapport à d'autres biosorbants et d'autres types de la sciure, comme montré dans le tableau suivant :

Tableau 4.5 Surfaces spécifiques de différents biosorbants

Support	Surface spécifique (m ² /g)
Sciure de bois de :	
Eucalyptus	1.43 [18]
Noyer	1.256 [33]
Peuplier	1.05 [33]
Hêtre	0.911 [33]
Pin	1.084 [33]
Écorces de palétuviers (mangrove)	3.453 [34]
poudre de feuilles de caoutchouc (rubber leaf powder)	0.478 [35]

La capacité d'adsorption élevée de la sciure de bois dans cette étude, malgré sa faible surface spécifique pourrait être attribuée à la fois à la présence des groupements fonctionnels et d'échangeurs d'ions qui peuvent être plus importants que la surface spécifique pour la biosorption par la sciure de bois [18].

4.5 Conclusion

L'objectif de ce chapitre est de déterminer les caractéristiques chimiques et texturales de la sciure de bois en tant que biosorbant.

Dans un premier temps, la détermination des propriétés de ce support a été réalisée par différentes techniques d'analyse (méthode de Boehm, analyse IRTF, MEB, isothermes à l'azote). Des différences significatives ont été mises en évidence, tant au niveau textural qu'au niveau de la chimie de surface. Ceci permettra par la suite de bien comprendre l'importance de ces propriétés sur l'efficacité de la sciure de bois.

Les résultats de titrage de Boehm et de détermination de pH_{pzc} sont cohérents indiquant le caractère acide de la sciure de bois activée chimiquement.

L'analyse IR a montré le renforcement, l'augmentation, des fonctions acides carboxyliques pour la sciure de bois activée par l'acide sulfurique et l'apparition ou la création des groupes carbonyles. L'analyse des spectres IRTF a montré également la correspondance entre les bandes d'absorption et les fonctions chimiques à la surface de la

sciure de bois (titrage de Boehm) indiquant l'existence des fonctions superficielles comprenant l'oxygène et le caractère acide de ce support.

Les photographies réalisées par le MEB ont montré que l'acide sulfurique a eu comme effet l'élimination de l'anisotropie de la sciure de bois et augmentation de sa porosité , ainsi que l'alignement de ces pores sous forme de nids d'abeilles.

Les résultats de la BET ont montré que la surface spécifique de la sciure de bois a été sensiblement affectée par l'activation utilisant l'acide sulfurique.9

Références bibliographiques

- [1] Filiz Nuran Acar, Zeynep Eren, Necla Brlik. Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions ; volume 137, issue de 27th, page 909-914, Journal of hazardous materials (2006).
- [2]: Camille E .La spectrométrie d'émission atomique par plasma à couplage inductif ; (2008).
- [3] : Floréal Daniel. La spectrométrie d'absorption atomique ; centre de recherche sur la conservation des documents graphiques (CRCDG (1991).
- [4] M. Hamon, F.Pellerin, M. Guernel. Chimie analytique , méthodes spectrales et analyse organique ; Masson 2^{ème} édition, Paris Milan Barcelone (1990).
- [5] Jaspard , TP . Méthodologie Spectrophotométrie ; Texte TD/htm, Page 2 (2006).
- [6] PINTA Maurice .Spectrométrie d'absorption atomique ; Technique de l'ingénieur, 10-p 2825 (1985).
- [7] Skoog. Principles of Instrumental Analysis; Thomson Brooks/cole, 6th edition, 169-173 (2007).
- [8] Norman. L. Alligner. Chimie organique ; Ediscience International (1900).
- [9] F.ROUSSAC et A.ROUSSAC. Analyses chimique, méthodes et technique instrumentales modernes ; 4^{ème} Ed, Dunod, Paris (1998).
- [10] Cagnon B., Chedeville O., Cherrier J.F., Caqueret V., Porte C. Evolution of adsorption kinetics and isotherms of gallic acid on an activated carbon oxidized by ozone: comparasion to the raw material, Journal of the Taiwan Institute if Chemical Engineers, Article in press (2011).
- [11] Boehm H. P. Surface oxides on carbon and their analysis: a critical assessment; Carbon 40, 145-149 (2002).

Références bibliographiques

- [12] A. KHELIFI, L. TEMDRARA, A. ADDOUN. EFFET DE LA TEXTURE POREUSE ET DE LA STRUCTURE CHIMIQUE SUR L'ADSORPTION DU BLEU DE METHYLENE PAR DES CHARBONS ACTIFS OXYDES; J.Soc.Alger.Chim, 19(1), 13-25 (2009).
- [13] K. Ogino. Adsorption Characteristics of Organic Substances on Surface-modified Charbon Adsorbents: Effects of Surface chemical Structure of Carbon Adsorbents on Adsorption; International Adsorption Society (1993).
- [14] Faria P. C. C., Pereira M. F. R., Orfão J. J. M. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries; Water Research 38, 2043-2052, (2004).
- [15] Pereira M. F. R., Orfão J. J. M, Figuirodo J. L. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées ; Coordonné par Crini G. et Badot P., chapitre 7, 268-271 (2007).
- [16] Alka Shukla, Yu-Hui Zhang, P. Dubey , J.L. Margrav, Shyam S. Shukla. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water; Journal of Hazardous Materials B95 137–152 (2002).
- [17] Hicham EL BAKOURI. Développement de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction de leur impact sur les eaux par utilisation des Substances Organiques Naturelles (S.O.N) ; Thèse de doctorat en sciences et techniques, Université Abdelmalek Esaadi Tanger (2006).
- [18] Mohamed Ali Wahab, Salah Jellali, Naceur Jedidi. Ammonium biosorption onto sawdust: FTIR analysis, kinetics and adsorption isotherms modeling; Bioresource Technology 101, 5070–5075 (2010).
- [19] V. Vinodhini and Nilanjana Das. Mechanism of Cr (VI) Biosorption by Neem Sawdust; American-Eurasian Journal of Scientific Research 4, 324-329 (2009).
- [20] K.M. TAJUN MEERA BEGUMA and N.M.I. ALHAJI, Adsorption Efficiency of Sawdust in Activated and Surface-Modified Forms - A Comparative Study, Chem Sci Trans., Chemical Science Transactions **2(4)**, 1364-1369 (2013).
- [21] Gabriela Martucci Couto, Anelise Lima de Abreu Dessimoni, Maria Lúcia Bianchi, Deise Morone Perígolo, Paulo Fernando Trugilho. USE OF SAWDUST *Eucalyptus* sp. IN THE PREPARATION OF ACTIVATED CARBONS; Ciênc. agrotec., Lavras, v. 36, n. 1, p. 69-77 (2012).

Références bibliographiques

- [22] Kini Srinivas M, Saidutta M.B, Murty V.R.C and Kadoli Sandip V. Adsorption of basic Dye from Aqueous Solution using HCl Treated Sawdust (*Lagerstroemia microcarpa*): Kinetic, Modeling of Equilibrium, Thermodynamic, INDIA; *Int. Res. J. Environment Sci*, Vol. 2(8), 6-16 (2013).
- [23] Farinella, N.V., Matos, G.D., Arruda, M.A.Z. Grape bagasse as a potential biosorbent of metals in effluent treatments. *Bioresour. Technol.* 98, 1940–1946 (2007).
- [24] Wan Azlina Ab Karim Ghani et Gabriel de Silva. Sawdust-derived Biochar : Characterization and CO₂ Adsorption/desorption study; *Journal of Applied Science*, ISSN 1812-5654/ DOI: 10.3923 (2013).
- [25] J. Faerber, *Microscopie électronique à balayage Microanalyse X par sonde électronique*; Strasbourg (2004).
- [26] Jiwan Singh, N.S.Mishra, Uma, Sushmita Banerjee, and Yogesh C.Sharma. Comparative studied of physical characteristics of raw and modified sawdust for their use as adsorbent for removal of acid dye; *BioResources* 6(3),2732-2743 (2011).
- [27] Alvarez.P, Blanco.C, Santamaria.R, and Granda.M. Improvement of the thermal-stability of lignocellulosic materials by treatment with sulphuric acid and potassium hydroxid. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 72, 131-139 (2004).
- [28] J. M. Haussone, C. Carry, P. Bowen and J. Barton. *Traité des matériaux 16, Céramiques et Verres, Principes et techniques d'élaboration* ; Presses Polytechniques et Universitaires Romandes, (2005).
- [29] Christophe CHLIQUE. Préparation et caractérisation de poudres et céramiques (oxy)sulfures pour applications en optique passive et active, THÈSE doctorat, université de RENNES 1(2011).
- [30] Chems Eddine CHITOUR. *Physico-chimie des surfaces, les interfaces gaz-solide et liquide-solide* ; volume 2. Office des Publications Universitaires, Algérie (1992).

Références bibliographiques

- [31] J.Lynch. Analyse physico-chimique des catalyseurs industriels; Manuel pratique de caractérisation, 2^{ème} édition 124-300 (2001).
- [32] Emna ERRAIS. Réactivité de surface d'argiles naturelles. Etude de l'adsorption de colorants anioniques; thèse de doctorat, Université Strasbourg (2011).
- [33] H. HASHEMINEJAD, A. KARIMI-JASHNI, N. TALEBBEYDOKHTI, AND P. MONAJEMI. REMEDIATION OF PETROLEUM CONTAMINATED GROUNDWATER USING SAWDUST AS AN ADSORBENT; Transactions of Civil Engineering, Vol. 37, No. C1, pp 127-141 (2013).
- [34] Rozaini C. A., Jain K., Oo C. W. Tan K. W., Tan L. S, Azraa A. and Tong K. S. Optimization of Nickel and Copper Ions Removal by Modified Mangrove Barks, International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 1, No. 1, pp 84-89 (2010).
- [35] C. Longa, A. Li, H. Wub, Q. Zhanga. Adsorption of naphthalene onto macroporous and hypercrosslinked polymeric adsorbent: Effect of pore structure of adsorbents on thermodynamic and kinetic propertie; Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects 333, 150–155 (2009).



CHAPITRE V

Résultats et discussion

Chapitre V Résultats et discussion

5.1 Introduction

Au cours d'études précédentes, la sciure de bois ainsi que des déchets de céréales ont été utilisés à l'état brut pour l'élimination de polluants métalliques comme le cuivre, le cadmium et le zinc et un polluant organique tel que le phénol [1, 2].

Dans le présent travail la capacité d'adsorption de la sciure de bois subissant une activation chimique a été examinée vis-à-vis de l'élimination de deux types de polluants métalliques et organiques, plus précisément le cuivre comme polluant métallique et quatre types de phénols comme polluants organiques à savoir le phénol, le p- nitrophénol, le o-chlorophénol et le p- chlorophénol.

Le travail expérimental a été organisé selon les quatre parties suivantes:

- ✓ La première partie concerne l'élimination du cuivre par adsorption sur la sciure de bois activée chimiquement, et est surtout une étude paramétrique considérant l'influence de quelques paramètres physicochimiques tels que le temps de contact, le rapport solide liquide, la concentration initiale et le pH, tout en déterminant les isothermes et les cinétiques d'adsorption.
- ✓ La deuxième partie est analogue à la première mais concerne plutôt l'élimination des quatre types de phénols mentionnés ci-dessus ;
- ✓ La troisième partie concerne l'étude de la compétition entre le cuivre et le phénol comme polluants métallique et organique, respectivement et entre le phénol, le p-nitrophénol, et le o-chlorophénol.
- ✓ En fin la quatrième partie vise la comparaison de l'adsorption de p- nitrophénol utilisant différents supports.

5.2 Elimination du cuivre

Pour étudier la rétention du cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement, le travail ou le programme expérimental a été organisé en trois parties :

- ✓ La première partie vise l'étude de l'influence des paramètres physico-chimiques sur la rétention du cuivre, faisant varier un seul paramètre tout en maintenant tous les autres constants;

- ✓ La deuxième partie est consacrée à la détermination de la cinétique de rétention ;
- ✓ La troisième partie a pour but la détermination des isothermes d'adsorption à partir des résultats expérimentaux.

5.2.1 Effet du temps de contact

Le temps de contact est un paramètre fondamental dans tout phénomène de transfert, d'où la nécessité d'étudier son effet sur la capacité de rétention de cuivre par la sciure de bois activée chimiquement. L'étude a été effectuée en batch, avec la mise en contact du support solide et de la solution de cuivre, tout en suivant l'évolution de la concentration de cette dernière. Les résultats concernant l'effet de ce paramètre sont montrés dans la figure 5.1 suivante:

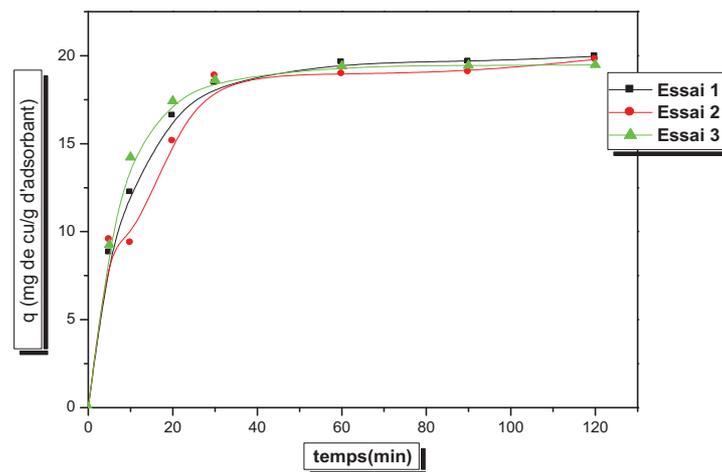


Figure 5.1 Effet du temps de contact sur la rétention du cuivre

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $r=1\text{g/l}$, $\text{pH}=4.17$

Cette figure montre clairement que les trois courbes ont la forme typique de celles des courbes de saturation et il peut être constaté que l'équilibre est atteint au bout de 30 min, après une phase assez rapide au début qui devient lente progressivement. Ceci dépend de la grande disponibilité initiale des sites actifs libres du support, et qui diminue avec le temps. La vitesse d'adsorption est donc contrôlée donc par celle avec laquelle l'adsorbat est transporté de l'extérieur vers les sites de l'intérieur des particules adsorbantes [3].

Le taux de rétention a augmenté de 46.22 % (9.245 mg. g^{-1}) à 97.01% (19.475 mg. g^{-1}) quand le temps de contact augmente de 5 à 60 min. Ceci peut être expliqué par l'affinité du

support vis-à-vis le cuivre. La rétention à 120 min est de 97.37% une valeur proche de celle à 60 min, alors un temps de contact de 120 min est adopté pour le reste des expériences en batch.

5.2.2 Etude de la cinétique

L'étude cinétique des données expérimentales a été effectuée pour comprendre la dynamique du processus d'adsorption en termes de l'ordre de la constante de vitesse, et aussi pour décrire le phénomène de transport de l'adsorbat dans les pores de l'adsorbant [4].

Quatre modèles ont été testés : cinétique du pseudo premier ordre, cinétique du pseudo deuxième ordre, modèle de Freundlich modifié et le modèle d'Elovich.

5.2.2.1 Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

L'équation de Lagergren (2.5) est d'abord testée en traçant $\ln(q_e - qt)$ en fonction de t .

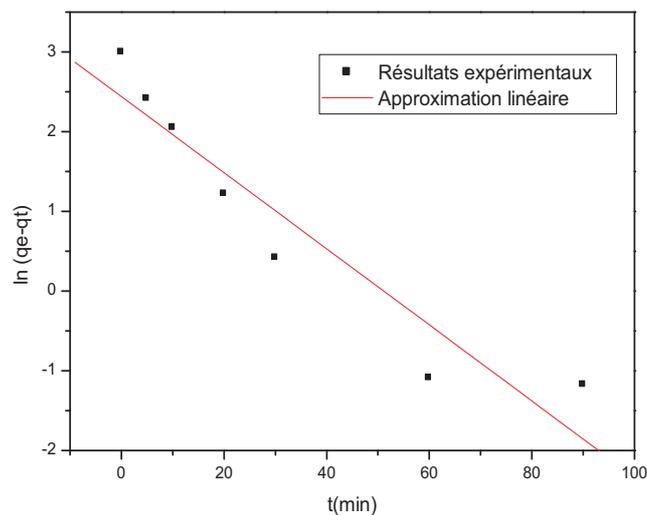


Figure 5.2 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre

$$C_0=20\text{mg/l}, V=500\text{tr/min}, T=22\text{ }^\circ\text{C}, d=0.315\text{mm}, r=1\text{g/l}, \text{pH}= 4.17$$

D'après la figure 5.2, il est clair que l'équation de Lagergren n'est pas applicable dans le cas de la rétention de cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement.

5.2.2.2 Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

A partir de l'équation représentative de la cinétique de pseudo deuxième ordre (Eq.2.4) et sa forme linéaire (Eq.2.5), la constante de vitesse K_2 peut être calculée graphiquement en traçant q_t/t en fonction de t .

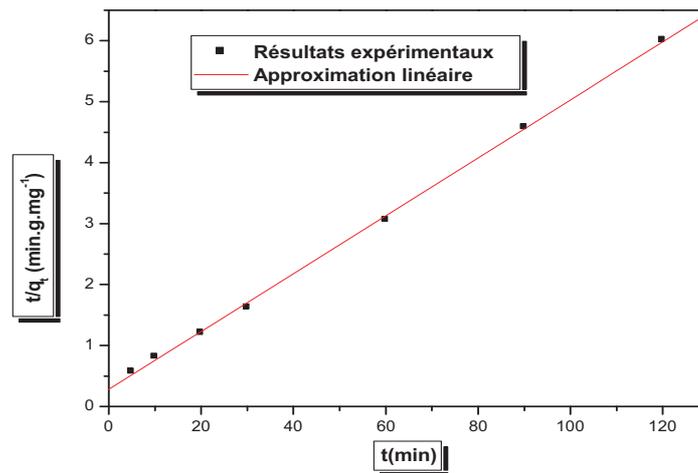


Figure 5.3 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo deuxième ordre

$$C_0=20\text{mg/l}, V=500\text{tr/min}, T=22\text{ }^\circ\text{C}, d=0.315\text{mm}, r=1\text{g/l}, \text{pH}=4.17$$

La figure 5.3 montre que les points expérimentaux obtenus s'ajustent parfaitement avec le modèle théorique, indiquant donc que la cinétique d'adsorption du cuivre sur notre support peut être représentée par une cinétique du pseudo deuxième ordre.

5.2.2.3 Modèle d'Elovich

Ce modèle est représenté par l'équation (2.6). D'après la figure (5.4) on remarque que les données théoriques du modèle s'éloignent des données expérimentales. Le facteur de corrélation et les paramètres de ce modèle sont regroupés dans le tableau (5.1).

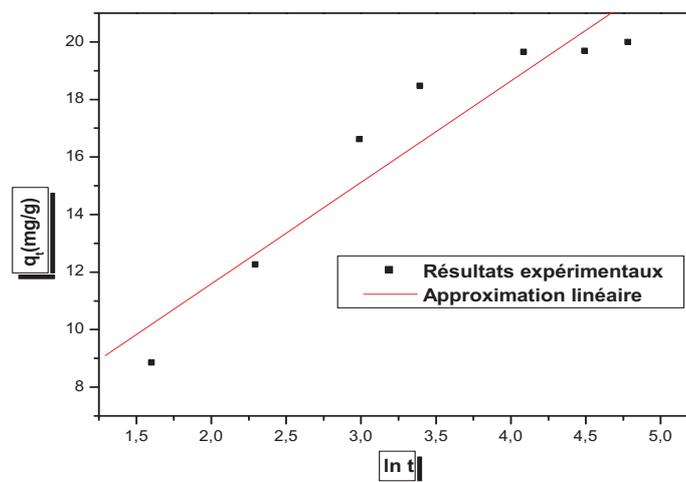


Figure 5.4 Représentation graphique du modèle cinétique d'Elovich

$$C_0=20\text{mg/l}, V=500\text{tr/min}, T=22\text{ }^\circ\text{C}, d=0.315\text{mm}, r=1\text{g/l}, \text{pH}=4.17$$

5.2.2.4 Modèle de Freundlich modifié

L'équation de Freundlich (2.7) est testée sur l'adsorption du cuivre en traçant $\ln q_e$ en fonction de $\ln t$.

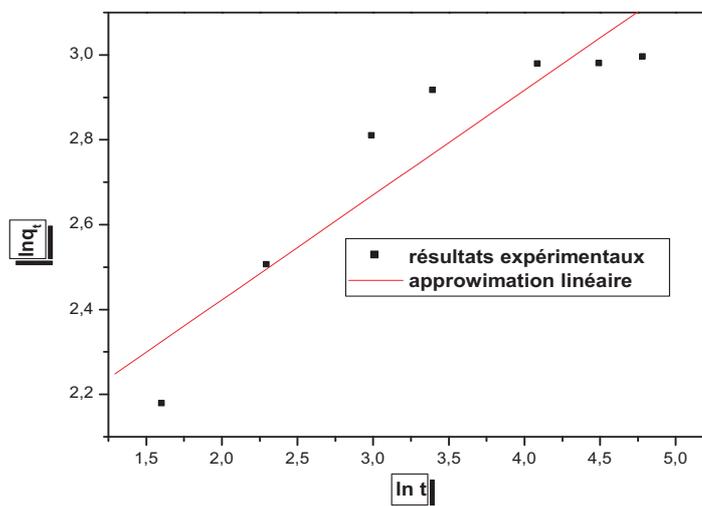


Figure 5.5 Représentation graphique du modèle cinétique de Freundlich modifié

$$C_0=20\text{mg/l}, V=500\text{tr/min}, T=22\text{ }^\circ\text{C}, d=0.315\text{mm}, r=1\text{g/l}, \text{pH}=4.17$$

Les résultats de la régression linéaire présentés sur la figure (5.5) montrent que le modèle de Freundlich modifié n'est pas acceptable pour la modélisation de la cinétique d'adsorption du cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement.

5.2.3 Détermination des étapes limitantes

Le transfert d'un soluté d'une phase aqueuse (le cuivre dans ce cas) sur une phase solide suit généralement quatre étapes, qui peuvent être indépendantes les unes des autres, ou simultanées. La première représente la migration du soluté à partir de la phase aqueuse vers la surface du solide. La deuxième représente la diffusion à travers les espaces inter particulaires (diffusion externe). La troisième concerne la diffusion intraparticulaire, et enfin, la réaction chimique de surface entre les fonctions de surface de l'adsorbant et l'adsorbat. Il est à noter que la première étape peut être maîtrisée à partir d'une bonne agitation, alors que l'avant dernière est plutôt lente, ce qui laisse supposer que les processus de diffusion intraparticulaire sont les plus susceptibles d'être des étapes limitatives qui contrôlent l'adsorption.

5.2.3.1 Modèle de transport externe (processus de diffusion externe)

Le tracé de $\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right]$ en fonction du temps de réaction t devrait donc permettre

d'évaluer si l'étape de diffusion externe est déterminante pour l'ensemble de la réaction.

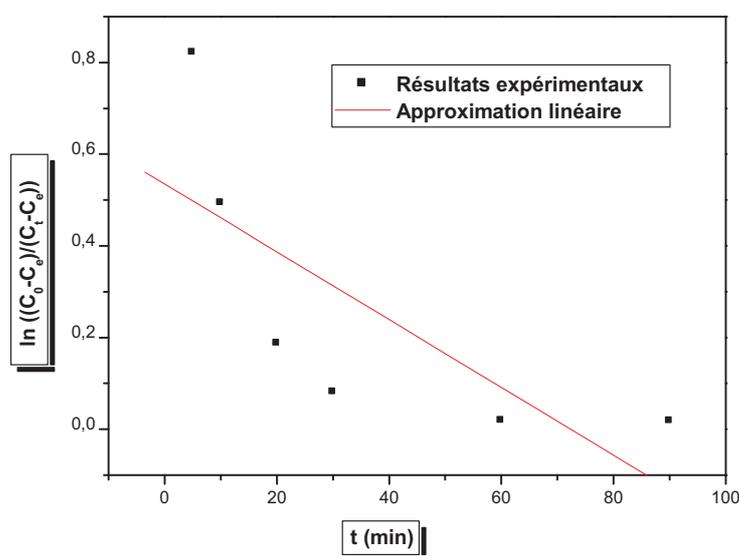


Figure 5.6 Représentation graphique de modèle de la diffusion externe

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $r=1\text{g/l}$, $\text{pH}=4.17$

La figure (5.6) présente le tracé de ce modèle pour la concentration utilisée en cuivre (20mg/l). Les valeurs de la constante de diffusion externe K_{ext} , ainsi que celles de R^2 , ne reflètent pas une bonne corrélation (Tableau 5.1).

5.2.3.2 Modèle de transport interne (processus de diffusion intra particulaire)

L'application de l'équation (2.10), aux données expérimentales, en portant la quantité adsorbée en fonction de la racine carrée du temps suggère l'applicabilité du modèle de diffusion intra particulaire, gouvernant la cinétique d'adsorption.

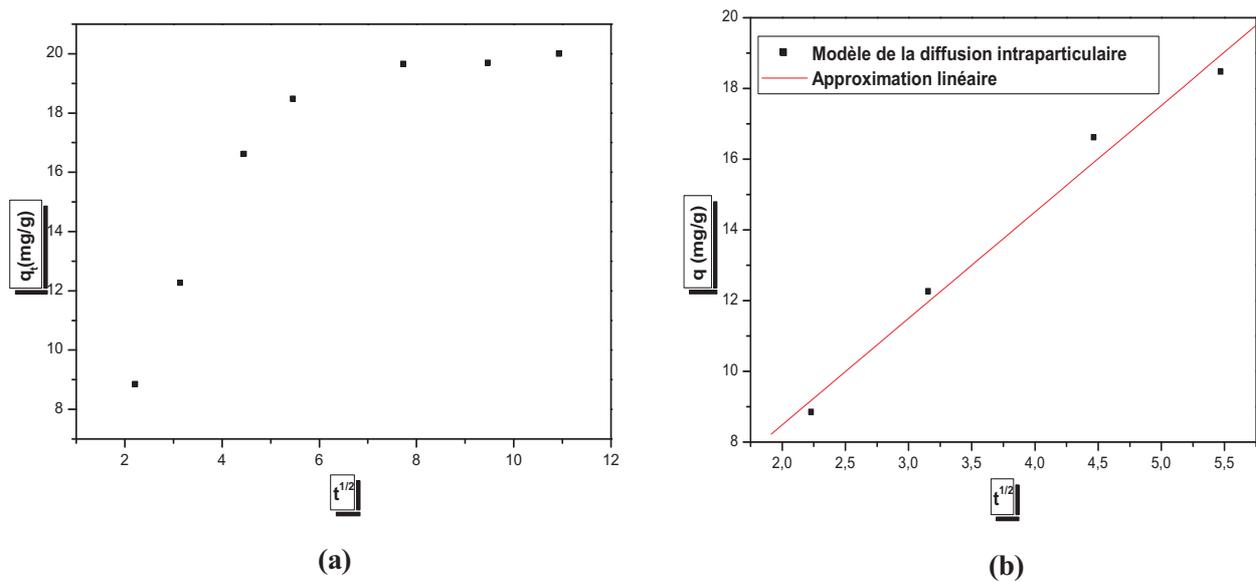


Figure 5.7 : a. Représentation graphique d'une cinétique de la diffusion intra particule, b. représentation graphique de la tranche linéaire

$$C_0=20\text{mg/l, } V=500\text{tr/min, } T=22\text{ }^\circ\text{C, } d=0.315\text{mm, } r=1\text{g/l, } \text{pH}=4.17$$

D'après la figure précédente, on remarque l'apparition de deux tranches. La première linéaire et la deuxième un plateau. La partie linéaire est attribuée à une diffusion intraparticule. Cette étape commence à prendre place à partir de 5min jusqu'à 30 min. Et finalement le plateau indique un équilibre. La constante K_{int} est obtenue de la pente de la droite de la partie linéaire de la courbe, qui est représentative du phénomène de diffusion intraparticule.

Les valeurs de la constante de diffusion interne K_{int} , ainsi que celles de R^2 sur la tranche linéaire sont données sur le tableau 5.1, indiquant la représentation de la cinétique par le modèle de diffusion intraparticulaire. A partir toujours de la figure (5.7), il est aisé de voir que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus d'adsorption du cuivre, en particulier au cours de 30 premières minutes. Ce temps peut être expliqué par le déplacement des molécules du cuivre dans les canaux des fibres cellulosiques de l'adsorbant, avant d'atteindre la surface où elles seront arrangées en couches le long des fibres [5].

Donc il peut être considéré que la diffusion intraparticulaire est une étape limitative qui contrôle le taux de transfert du cuivre à chaque instant t . Le coefficient de diffusion des pores D à la température ambiante ($t_{1/2}=0.03 r_0^2/D$) a aussi été calculé et la valeur obtenue est $8,26875 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2/\text{s}$, indiquant que le processus est gouverné par la diffusion des pores [6].

Donc à partir du tableau ci-dessous, il peut être conclu que la rétention du cuivre par la sciure de bois activée chimiquement est beaucoup mieux représentée par une cinétique du deuxième ordre, avec R^2 proche de l'unité, indiquant une réaction chimique, pouvant être contrôlée par une diffusion intraparticulaire.

Tableau 5.1 Les constantes cinétiques de l'adsorption du cuivre

Modèle du pseudo premier ordre	R^2 0,89820	K_1 (min^{-1}) 0,04774	q_e (mg/g) 1,36305
Modèle du pseudo deuxième ordre	R^2 0,99924	K_2 ($\text{g} \cdot \text{mg}^{-1} \cdot \text{min}^{-1}$) 0,00808	q_e (mg/g) 3,20831
Modèle d'Elovich	R^2 0,90161	α (mg/g.min) 12,82807	β (lg/mg) 0,28393
Modèle de Freundlich modifié	R^2 0,85868	K_F 0,34425	m 4,0518
Modèle de diffusion externe	R^2 0,56705		K_{ext} -0,0074
Modèle de diffusion intraparticulaire	R^2 0,98418		K_{int} ($\text{mg/g} \cdot \text{min}^{-0.5}$) 3,01267

5.2.4 Effet du rapport solide liquide

Afin d'examiner l'influence du rapport solide/liquide sur la capacité de rétention du cuivre, trois valeurs ont été prises, faisant varier la quantité initiale du support tout en gardant le volume de la solution constant. Les résultats de l'étude de ce paramètre sont représentés dans la figure (5.8).

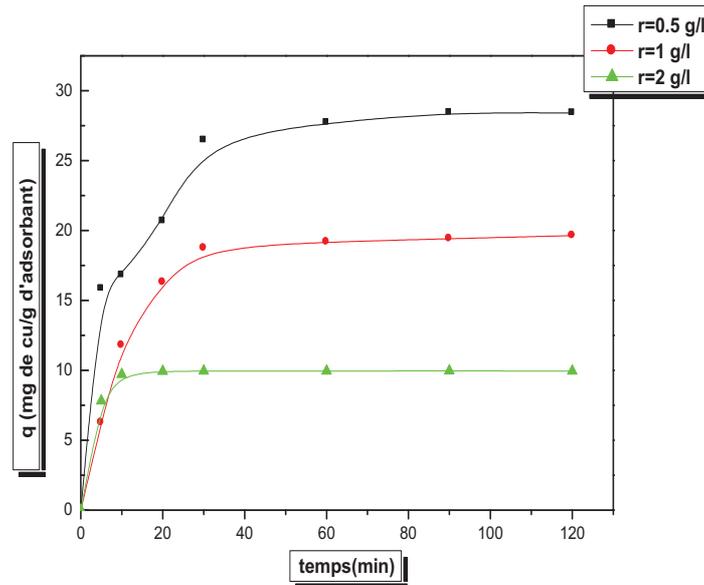


Figure 5.8 Effet du rapport solide/liquide sur la rétention du cuivre

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $\text{pH}=4.17$

Cette figure montre clairement qu'une augmentation de la dose, rapport solide/liquide, du support de 0.5 à 2g/l entraîne une diminution de la capacité d'adsorption de 28.418 à 9.95414mg/g ainsi qu'une diminution du temps d'équilibre de 30 à 10 min. Ceci peut être dû à la non saturation des sites au cours du processus d'adsorption et qui a été expliqué par la diminution de la densité des sites actifs par gramme de solide [7,8].

Les quantités du cuivre fixées doivent être en accord avec les doses d'adsorbant en solution pour assurer un nombre équivalent des sites d'adsorption. La diminution du taux d'adsorption indique aussi la présence probable d'un autre type d'interaction entre le cuivre et la sciure de bois. Il s'agirait peut être d'une compétition entre les fibres retenant des fractions du cuivre et les fibres libres de l'adsorbant qui attirent celui-ci, le faisant revenir en solution [5]. Il est donc utile de travailler avec des doses d'adsorbant $\leq 2\text{ g/l}$ et d'éviter un surdosage inefficace. Dans la suite du travail et pour déterminer les capacités d'adsorption, un rapport solide-liquide de 1 g/l a été adopté.

5.2.5 Effet du pH

Le pH de la solution est un paramètre fondamental dans le processus d'adsorption, comme le montre la figure 5.9 pour l'élimination du cuivre à différentes valeurs du pH. D'après cette figure la capacité d'adsorption augmente avec le pH de 8.461mg/g à pH 2

jusqu'à 20 mg/g à pH 6, diminuant après lentement à pH 7 au fur et à mesure qu'on avance dans le temps pour atteindre une valeur de 19.738mg/g.

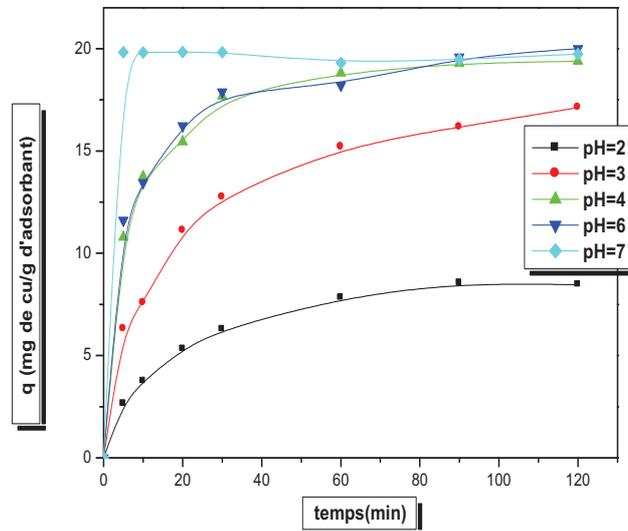


Figure 5.9 Effet du pH sur la rétention du cuivre

$$C_0=20\text{mg/l}, V=500\text{tr/min}, T=22\text{ }^\circ\text{C}, d=0.315\text{mm}, r=1\text{g/l}$$

Pour élucider le rôle de la charge nette portée par la surface de l'adsorbant dans la fixation du cuivre, il a été procédé à la détermination du point de charge zéro ou pH_{PZC} , comme mentionné dans le chapitre précédent. Celui-ci correspond à la valeur de pH du milieu pour laquelle la résultante des charges positives et négatives (charge nette) de la surface est nulle.

Le pH_{PZC} est très important dans les phénomènes d'adsorption, surtout lorsque les forces électrostatiques sont impliquées dans les mécanismes de rétention, ce qui est le cas avec les biosorbants. 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_{PZC} qui est 4.48 dans le présent cas.

La sciure de bois contient des groupements polaires tels que les hydroxyles et les carboxyles. Aussi, la charge électrique du biosorbant dépend du pH du milieu, du fait de l'ionisation de ces groupements fonctionnels de surface. Les ions H^+ affectent la complexation du métal et ont une grande affinité pour les sites échangeurs d'ions [9].

La capacité d'adsorption est faible à des petites valeurs du pH de l'ordre de 2 du fait qu'à des faibles valeurs du pH initial inférieures à pH_{PZC} , la surface de biosorbant est

chargée positivement ce qui ne favorise pas l'adsorption du cuivre et il y'a aussi une certaine compétition des ions de Cu^{2+} et H^+ qui sont présents en excès dans la solution et vue leur grande mobilité, ils sont préférentiellement adsorbés plus que les ions métalliques [10].

En augmentant le pH, la surface globale de l'adsorbant devient plus négative, $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$ d'où l'augmentation des forces électrostatiques entre la sciure de bois et le cuivre qui entraîne à son tour une augmentation de la capacité d'adsorption par le biais des groupes carbonyles ($\text{C}=\text{O}$) ou hydroxyles (OH) des polyphénols de la surface de biosorbant, dont l'atome d'oxygène est considéré comme base forte de Lewis à cause de leur doublets d'électrons libres [11]. Ceci peut aussi être dû à une déprotonation des groupes carboxyliques où la présence des charges négatives par le biais des ligands carboxylate ($-\text{COO}^-$) attirent l'ion métallique de cuivre chargé positivement [12].

Dans un intervalle de pH allant de 4.0 à 6.0, le taux de rétention du cuivre est remarquable, atteignant sa valeur maximale à pH 6 comme montré dans la figure précédente. Ceci est le résultat non seulement du phénomène d'adsorption mais aussi des processus de précipitation et complexation, comme montré par le diagramme de répartition des espèces du cuivre en fonction du pH rapporté dans la littérature [13].

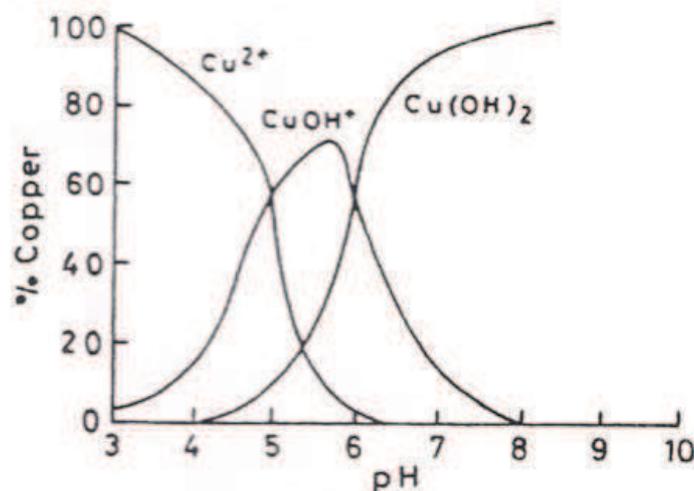


Figure 5.10 Diagramme de répartition de l'espèce du cuivre [13]

La figure (5.10) montre qu'à à pH 6.0, il y a trois espèces: Cu^{2+} (avec une faible quantité), CuOH^+ et $\text{Cu}(\text{OH})_2$ (en quantités presque égales).

A pH élevé, $\text{pH} = 7$, la diminution de la capacité d'adsorption est due à la formation des complexes d'hydroxyle du cuivre qui sont solubles, puis les hydroxydes de cuivre se précipitent [14].

Le spectre FTIR dans le chapitre précédent a montré que les groupes acides, carboxyles et hydroxyles sont les principaux groupes responsables de la biosorption de cuivre et ceci est en accord avec les résultats de l'analyse du pH.

5.2.6 Effet de la concentration initiale

La concentration initiale du polluant peut aussi avoir une influence assez importante sur la capacité de rétention des supports solides utilisés comme adsorbants. Des valeurs de concentration de 10, 20, 30, 40,50 et 60mg/l ont été considérées et les résultats sont montrés dans la figure suivante :

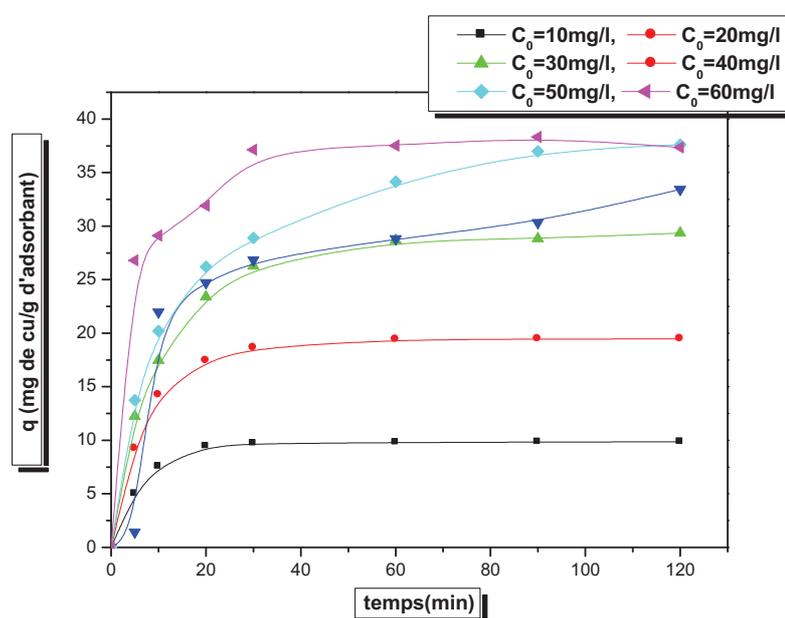


Figure 5.11 Effet de la concentration initiale sur la rétention du cuivre

$V=500$ tr/min, $T=22$ °C, $d=0.315$ mm, $r=1$ g/l, $pH=4.17$

Cette figure montre que l'augmentation de la concentration initiale en métal de 10 à 60mg/l, entraîne une augmentation appréciable de la quantité du cuivre adsorbée de 9.8652 à 37.3344 mg/g. Ceci peut être expliqué par le fait que plus la concentration de cuivre dans la solution est élevée plus il y'aura d'ions de Cu^{2+} qui vont diffuser vers la surface des sites du support, augmentant la rétention.

Les courbes d'adsorption obtenues présentent une étape assez rapide de la variation capacité de rétention (en mg/g) dans la région de faibles concentrations, suivie d'une variation assez lente dans la région de fortes concentrations, pour finalement atteindre l'équilibre après

un temps plus ou moins important. Ceci peut être attribué à l'accessibilité aux sites actifs vacants qui devient avec le temps assez difficile pour les molécules d'adsorbat.

Aussi la forme continue (absence d'inflexion sous forme de paliers), suggère la formation d'une monocouche de cations métalliques, couvrant la surface solide.

Les résultats de l'effet de la concentration initiale du cuivre seront utilisés pour la détermination des isothermes d'adsorption.

5.2.7 Isothermes d'adsorption

De par l'importance des isothermes concernant la capacité d'adsorption maximale d'un adsorbant et aussi la conception de nouveaux adsorbants, leur détermination est donc nécessaire afin d'adapter un modèle adéquat pour le système considéré, pouvant reproduire avec précision les résultats expérimentaux obtenus. Différents modèles tels que celui de Langmuir, Freundlich, Temkin, Dubinin-Radushkevich (D-R), Elovich et BET ont été testés en calant les valeurs expérimentales pour obtenir les valeurs des différents coefficients respectifs. Les résultats sont montrés par les figures suivantes ainsi que dans le tableau (5.2).

5. 2.7.1 Isotherme de Langmuir

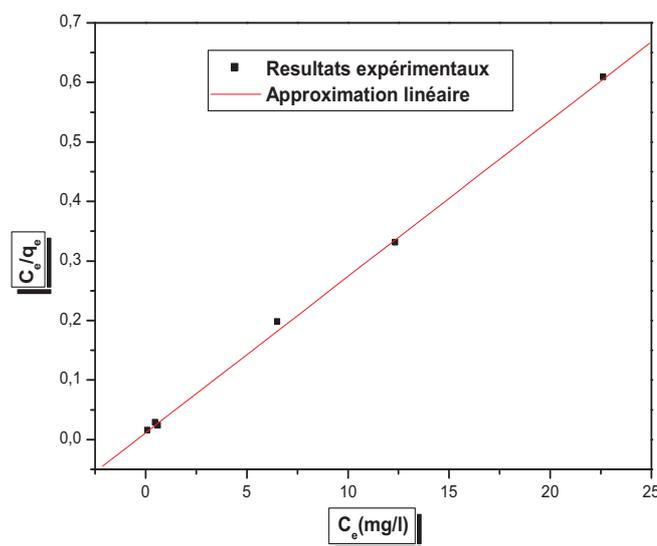


Figure 5.12 Linéarisation de l'isotherme de Langmuir du cuivre

$V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $r=1\text{g/l}$, $\text{pH}=4.17$

5. 2.7.2 Isotherme de Freundlich

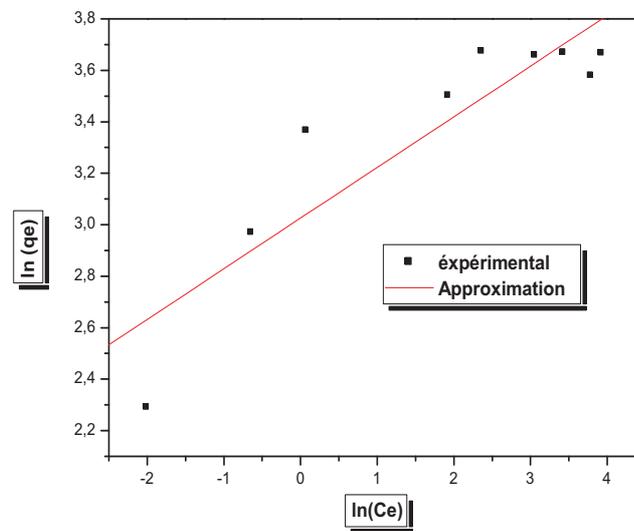


Figure 5.13 Linéarisation de l'isotherme de Freundlich du cuivre

$V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ °C}$, $d=0.315\text{mm}$, $r=1\text{g/l}$, $\text{pH}=4.17$

5. 2.7.3 Isotherme de Temkin

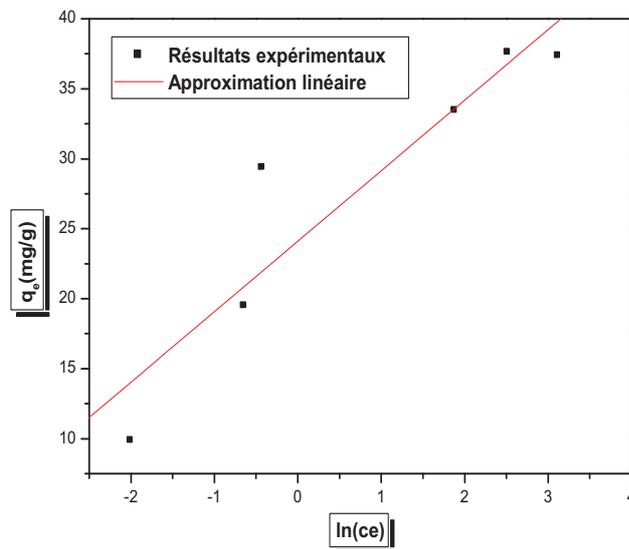


Figure 5.14 Linéarisation de l'isotherme de Temkin du cuivre

$V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ °C}$, $d=0.315\text{mm}$, $r=1\text{g/l}$, $\text{pH}=4.17$

5.2.7.4 Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

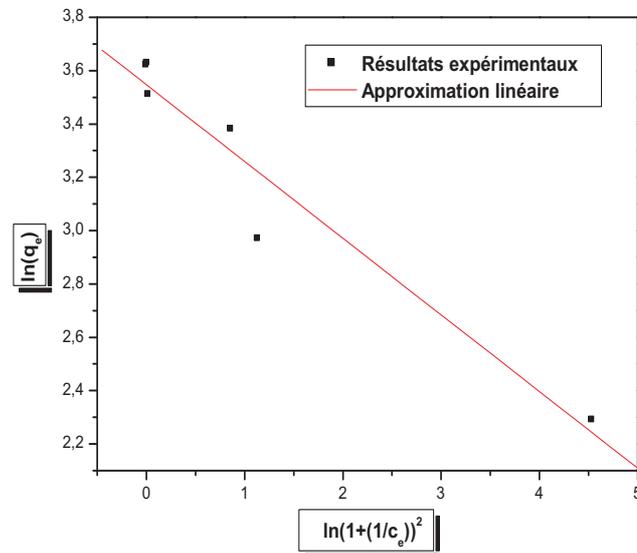


Figure 5.15 Linéarisation de l'isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

V=500tr/min, T=22 °C, d=0.315mm, r=1g/l, pH=4.17

5.2.7.5 Isotherme d'Elovich

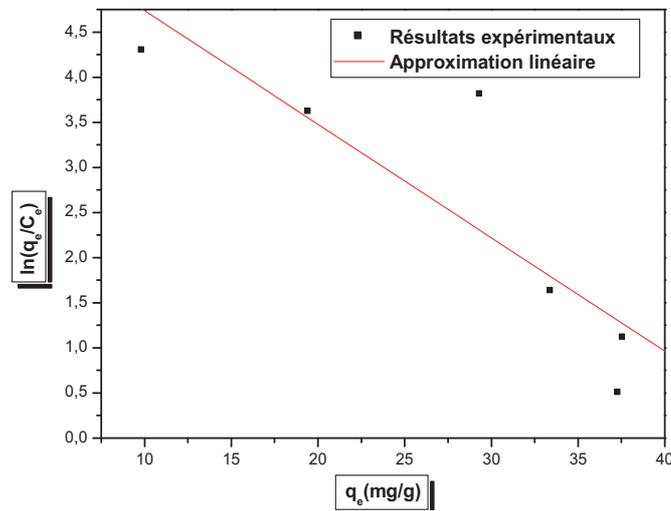


Figure 5.16 Linéarisation de l'isotherme de d'Elovich

V=500tr/min, T=22 °C, d=0.315mm, r=1g/l, pH=4.17

5.2.7.6 Isotherme BET (Brunauer, Emmett, Teller)

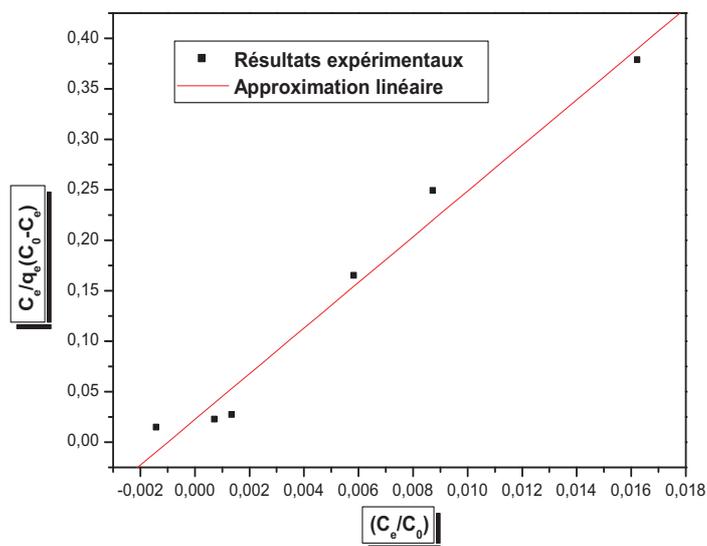


Figure 5.17 Linéarisation de l’isotherme de BET

V=500tr/min, T=22 °C, d=0.315mm, r=1g/l, pH=4.17

Tableau 5.2 Constantes des isothermes d’adsorption du cuivre sur la sciure de bois

Modèles	Equations linéarisées	Paramètres		
Langmuir	$\frac{C_e}{q_e} = \frac{C_e}{q_m} + \frac{1}{K_l q_m}$	q_m (mg/g) 38.08073	K_l (l/mg) 2.30553	R^2 0.99908
Freundlich	$\ln q_e = \ln K_F + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e$	K_F [(mg/g)/(l/mg) ⁿ] 20.61172	1/n 0.19683	R^2 0.8072
Temkin	$q_e = B \ln A_t + B \ln C_e$	A_t (L/g) 119.7508	B (j/mol) 35.03838	R^2 0.86831
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$\ln q_e = \ln q_m - \beta \xi^2$	q_m (mg/g) 34.71632	β (mol ² /joul ²) 0.28771	R^2 0.93787
Elovich	$\ln \frac{q_e}{C_e} = \ln K_E q_m - \frac{q_e}{q_m}$	q_m (mg/g) 7.94659	K_E (L.mg ⁻¹) 2.1264	R^2 0.75392
BET	$\frac{C_e}{q_e(C_0 - C_e)} = \frac{1}{q_m \cdot K} + \frac{K-1}{q_m \cdot K} \left[\frac{C_e}{C_0} \right]$	q_m (mg/g) 0.04415	K 1006.61422	R^2 0.97717

La valeur de facteur de corrélation, R^2 , pour le modèle de Langmuir est la plus proche de l'unité, indiquant une bonne représentation des résultats expérimentaux par ce modèle, décrivant ainsi une adsorption en monocouche sur des surfaces homogènes.

La faisabilité d'une adsorption peut être examinée par le biais d'un facteur connu comme étant le facteur de séparation R_L est défini comme suit [15]:

$$R_L = \frac{1}{1 + K_L C_0} \quad (5.1)$$

L'isotherme est irréversible lorsque $R_L = 0$, favorable lorsque $0 < R_L < 1$, linéaire quand $R_L = 1$ ou défavorable pour $R_L > 1$.

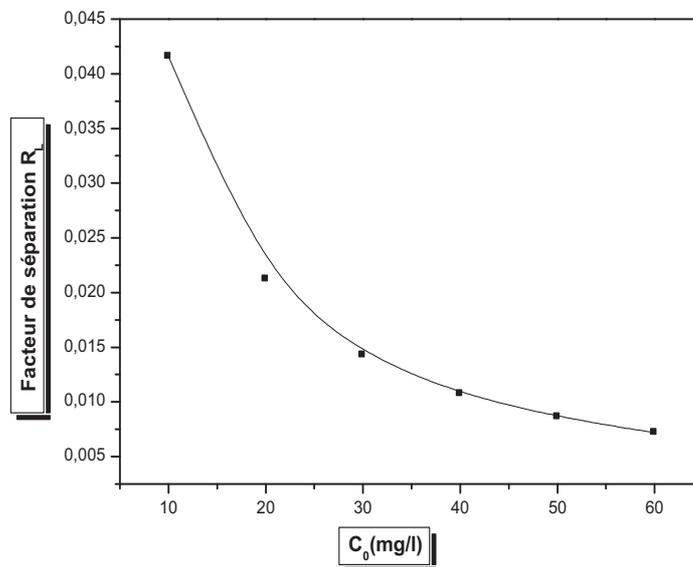


Figure 5.18 Facteur de séparation de l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement.

Les valeurs de R_L obtenues sont comprises entre 0,00718 et 0,04157 indiquant ainsi que l'adsorption du cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement est favorable. En augmentant la concentration en cuivre le facteur de séparation tend vers zéro indiquant ainsi que l'adsorption devient plus favorable aux concentrations initiales élevées.

5.3 Elimination des phénols

Des essais d'élimination des polluants organiques ont été réalisés individuellement en mode batch, considérant les phénols suivants : le phénol, le p-nitrophénol, le p-chlorophénol et le o-chlorophénol.

Afin d'examiner et comprendre les mécanismes qui gouvernent le phénomène de rétention de ces phénols, l'influence de quelques paramètres physico chimiques sur leur adsorption, y compris la détermination des isothermes et les modèles cinétiques d'adsorption ont été étudiées. L'étude thermodynamique sur le p- chlorophénol a été également considérée.

5.3.1 Effet des paramètres physico-chimiques sur la rétention des phénols

5.3.1.1 Effet du temps de contact

L'étude de ce paramètre consiste à la mise en contact, en batch, du polluant, l'un des phénols, à étudier avec l'adsorbant considéré jusqu'à atteinte de l'équilibre. Les résultats pour les quatre polluants sont illustrés dans les figures ci dessous.

Il faut noter que la rétention q est tout simplement le rapport de la différence de concentrations aux temps t et $t+\Delta t$ sur la masse de l'adsorbant. Trois essais ont été réalisés pour chaque phénol et les résultats sont assez proches et fluctuent autour d'une moyenne. La figure (5.19) montre clairement que les trois courbes ont la forme typique de celles des courbes de saturation avec une légère différence qualitative et quantitative, mais avec des vitesses d'adsorption plus ou moins importantes au début avant de diminuer tendant vers la saturation (palier d'équilibre).

Ceci peut être expliqué par le fait qu'initialement, les sites d'adsorption sont vacants donc facilement accessibles aux phénols d'où un taux plus élevé d'adsorption, en plus du fait aussi que le gradient de concentration entre la solution et l'interface liquide-solide est assez élevé au début de la mise en contact des phases solides et liquides. Cependant, après la période initiale, l'adsorption devient moindre due à une diffusion plus lente à travers les pores de l'adsorbant [16].

D'après toujours la même figure il peut être constaté que l'équilibre est atteint au bout de 60min, pour le phénol, et l'o-chlorophénol avec des capacités d'adsorption 1.36273 et 1.66654 mg/g, respectivement. Par contre il est atteint au bout de 30min pour le p-chlorophénol et au bout de 20min pour le p- nitrophénol avec des capacités d'adsorption 1.80678 et 1.63062mg/g respectivement.

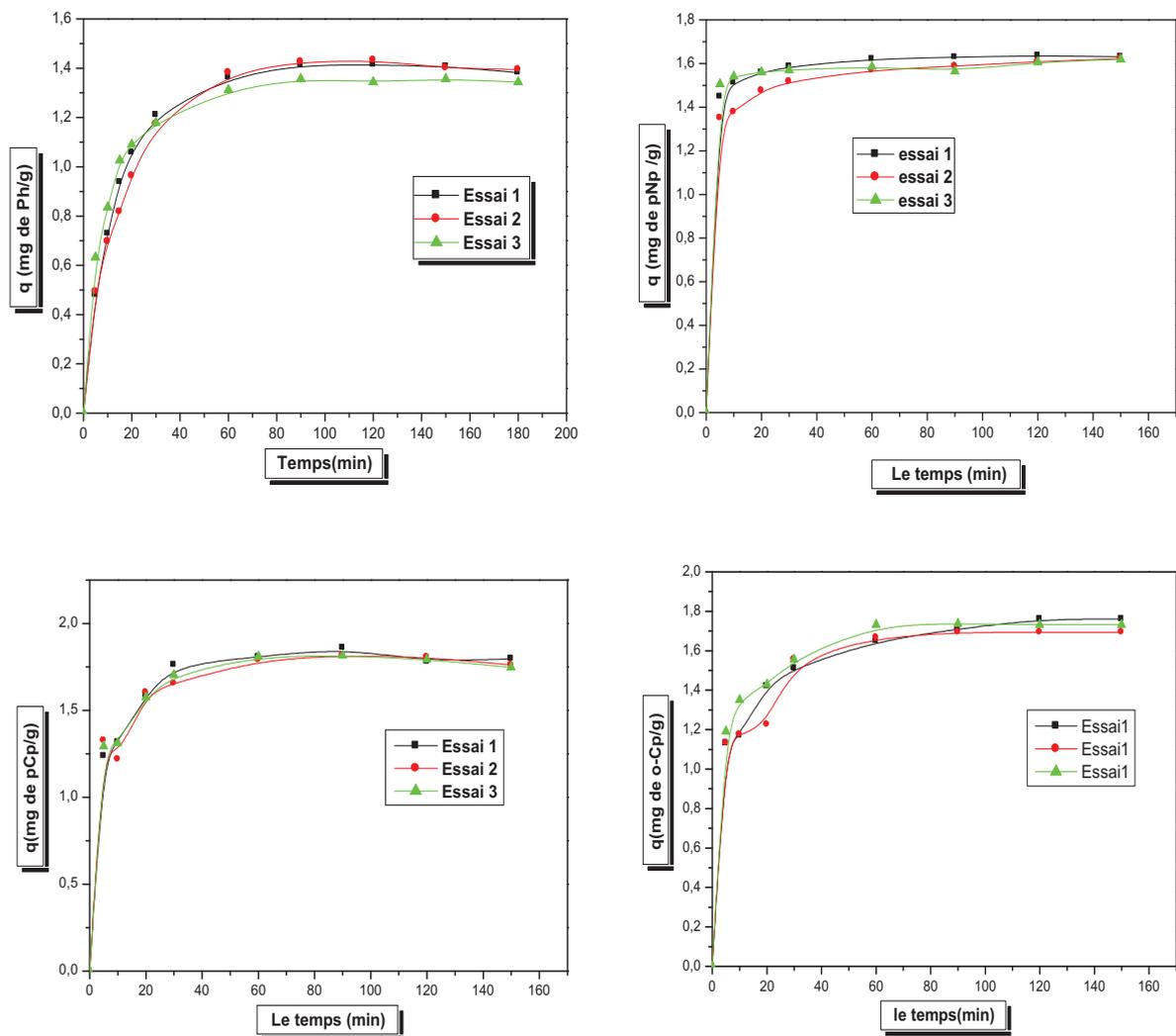


Figure 5.19 Effet du temps de contact sur la rétention des phénols

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t_{p-Np, o-Cp, p-Cp}=150\text{min}$, $t_{Ph}=180\text{min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{Ph, p-Np, o-Cp}=10\text{g/l}$, $r_{p-Cp}=4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

Donc la cinétique est assez lente pour les deux premiers phénols et rapide pour les deux derniers. La capacité d'adsorption augmente aussi avec le temps de contact et ceci peut être expliqué par l'affinité du support par rapport aux phénols.

5.3.1.2 Etude de la cinétique

Afin de déterminer la nature de la cinétique d'adsorption des phénols étudiés, les mêmes modèles cinétiques que pour le cas du cuivre ont été testés: cinétique du pseudo premier ordre, cinétique du pseudo deuxième ordre, modèle de Freundlich modifié et le

modèle d'Elovich. Les résultats expérimentaux ont été calés sur les différents modèles et les figures représentatives de chacun d'eux sont les suivantes :

5.3.1.2.a Modèle de la cinétique du pseudo premier ordre (modèle Lagergren)

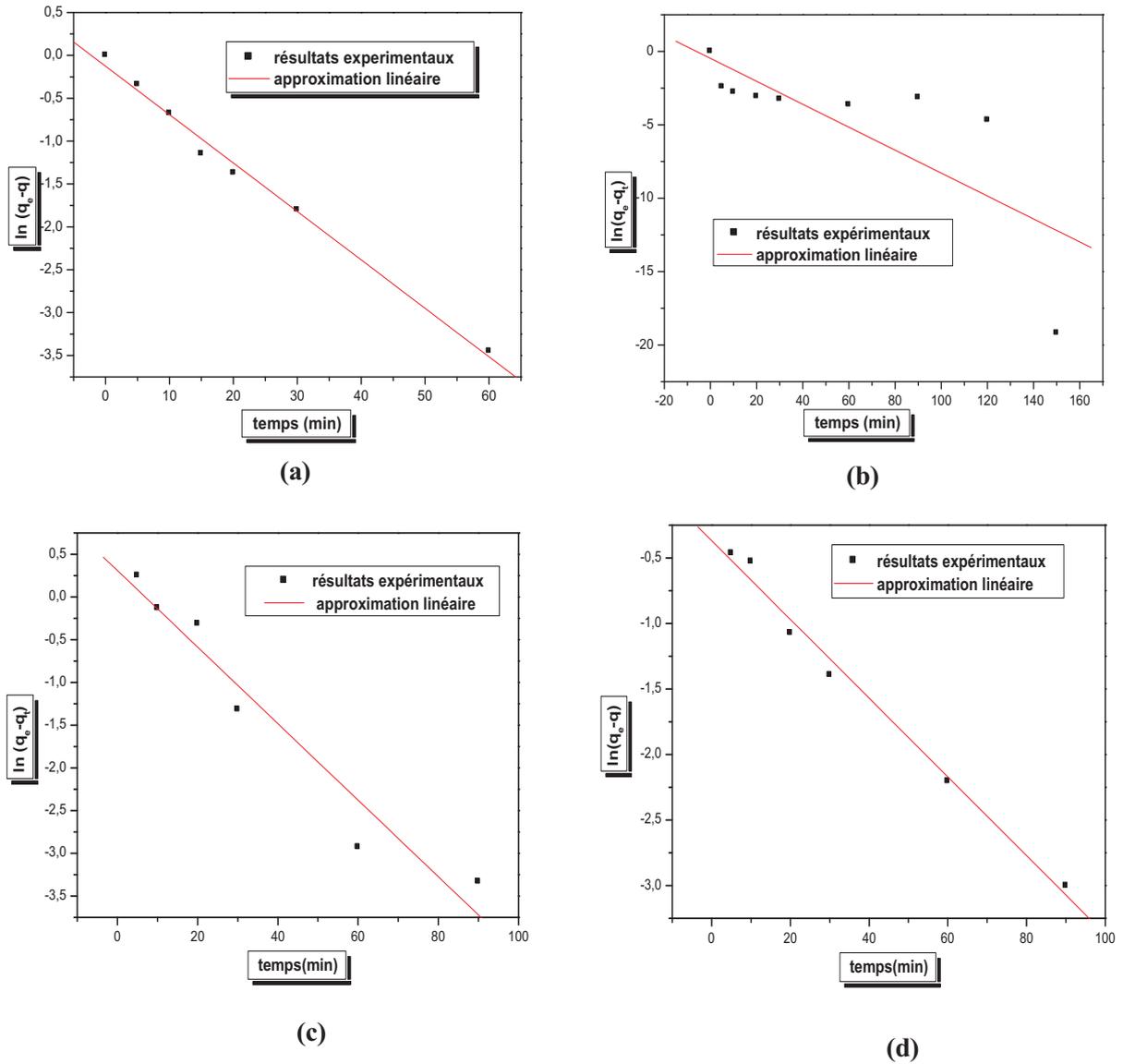


Figure 5.120 Représentation graphique d'une cinétique du pseudo premier ordre : **(a)**. phénol, **(b)**.p-nitrophénol, **(c)**.p-chlorophénol, **(d)**. o-chlorophénol : $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $T=22^\circ\text{C}$, t_{p-o-Cp} , $t_{p-p-Cp}=150\text{min}$, $t_{p-h}=180\text{min}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{Ph, p-Np, o-Cp} = 10\text{g/l}$, $r_{p-Cp} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$.

5.3.1.2.b Modèle de la cinétique du pseudo deuxième ordre

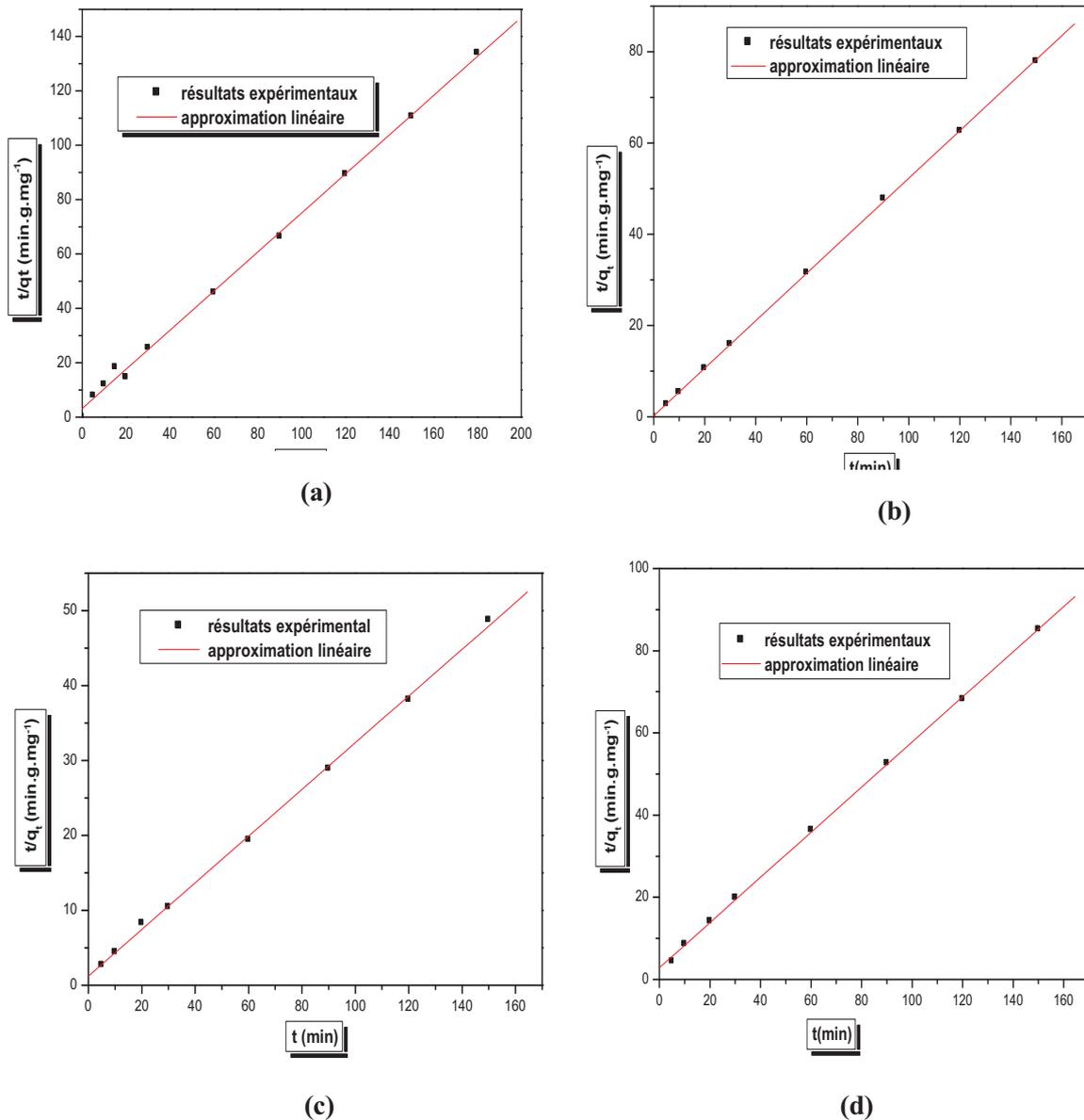


Figure 5.21 Représentation graphique d’une cinétique du pseudo deuxième ordre : (a). phénol, (b). p-nitrophénol, (c).p-chlorophénol, (d). o-chlorophénol

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, t_{p-Np} , $o-Cp$, $p-Cp$ =150min, t_{Ph} = 180min, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, r_{Ph} , $p-Np$, $o-Cp$ =10g/l, r_{p-Cp} = 4g/l, $\text{pH}=5.79$

La figure 5.21 montre que les points expérimentaux obtenus s’ajustent parfaitement avec le modèle théorique, indiquant donc que la cinétique d’adsorption des phénols sur la sciure de bois activée chimiquement peut être représentée par une cinétique du pseudo deuxième ordre.

5.3.1.2.c Modèle d'Elovich

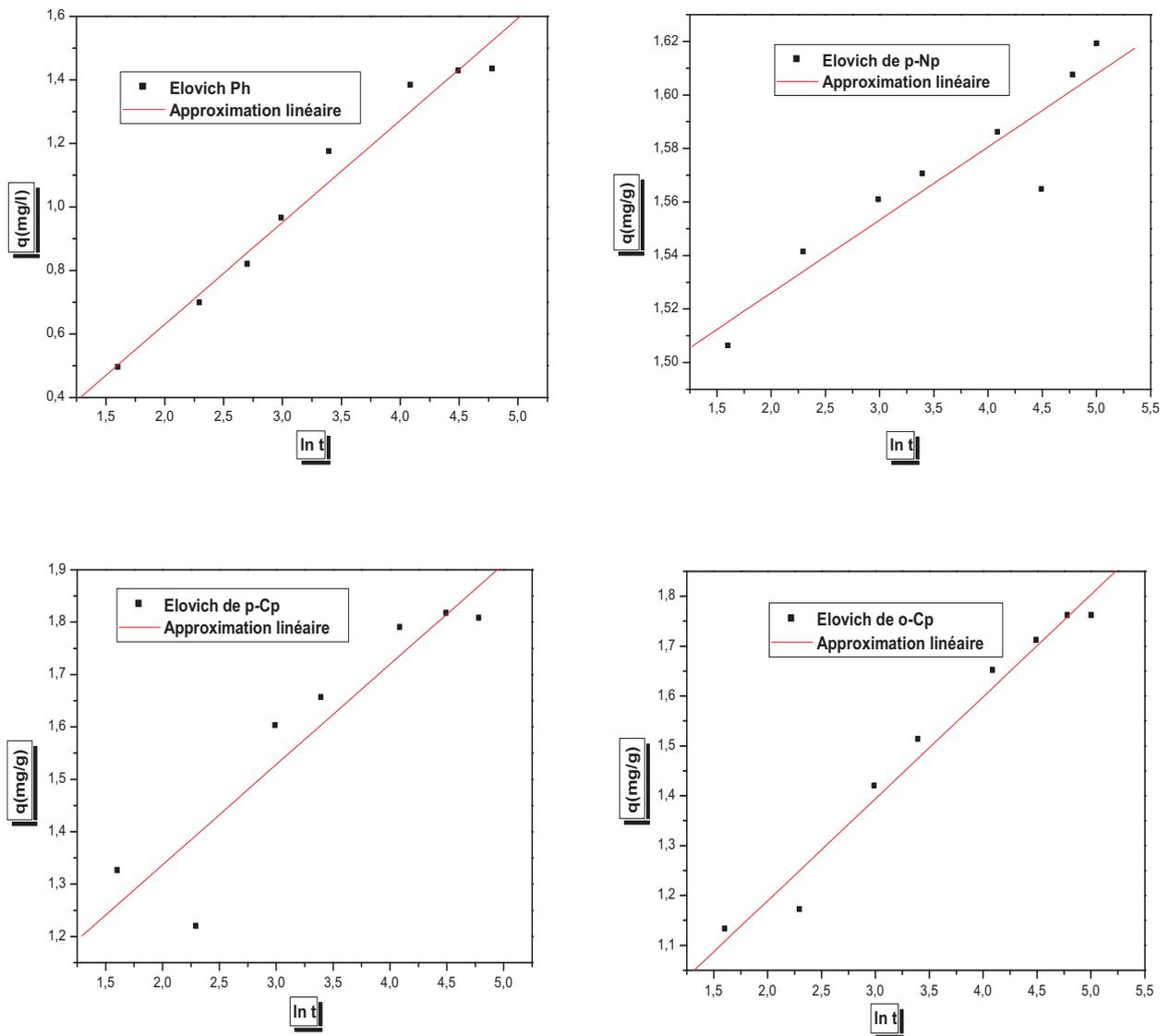


Figure 5.22 Représentation graphique d’une cinétique d’Elovich pour les quatre phénols
 $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t_{p\text{-Np}, o\text{-Cp}, p\text{-Cp}}=150\text{min}$, $t_{p\text{h}}=180\text{min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{p\text{h}, p\text{-Np}, o\text{-Cp}}=10\text{g/l}$, $r_{p\text{-Cp}}=4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.2.d Modèle de Freundlich modifié

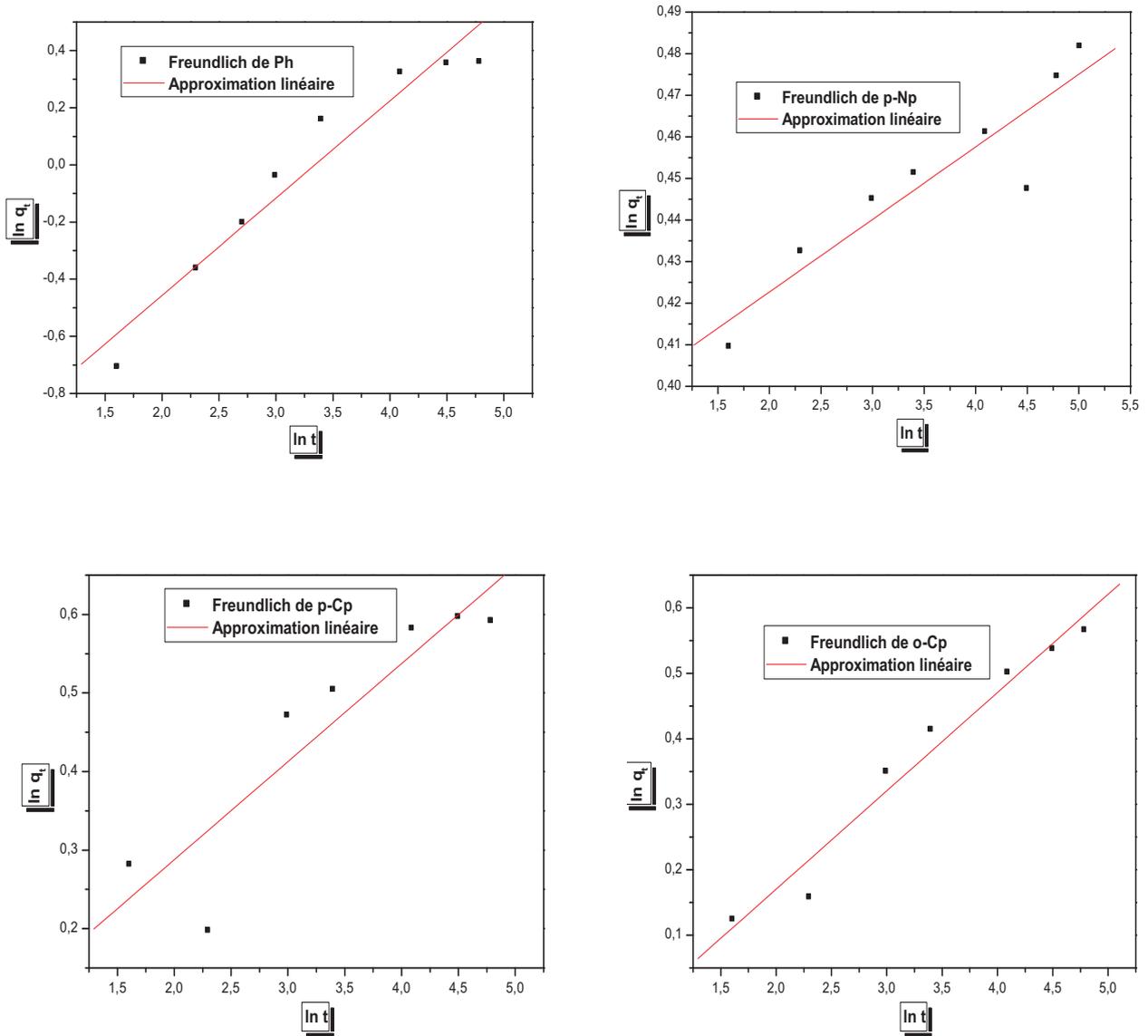


Figure 5.23 Représentation graphique d’une cinétique de Freundlich modifié pour les quatre phénols

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t_{p-Np, o-Cp, p-Cp} = 150\text{min}$, $t_{Ph} = 180\text{min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{Ph, p-Np, o-Cp} = 10\text{g/l}$, $r_{p-Cp} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.3 Détermination des étapes limitantes

Similairement au cas du cuivre et pour déterminer l’étape limitante, deux modèles ont été testés: modèles de transport externe et interne. Le premier concerne le processus de

diffusion externe où le tracé de $\ln \left[\frac{(C_0 - C_e)}{(C_t - C_e)} \right]$ en fonction du temps de réaction t , permet de

déterminer si cette étape est limitante ou pas. Par contre le deuxième concerne le processus de diffusion intraparticulaire où la quantité sorbée en fonction de la racine carrée du temps est portée sur un graphe, donnant une droite qui permet de dire si cette étape est limitante.

5.3.1.3.a Processus de diffusion externe

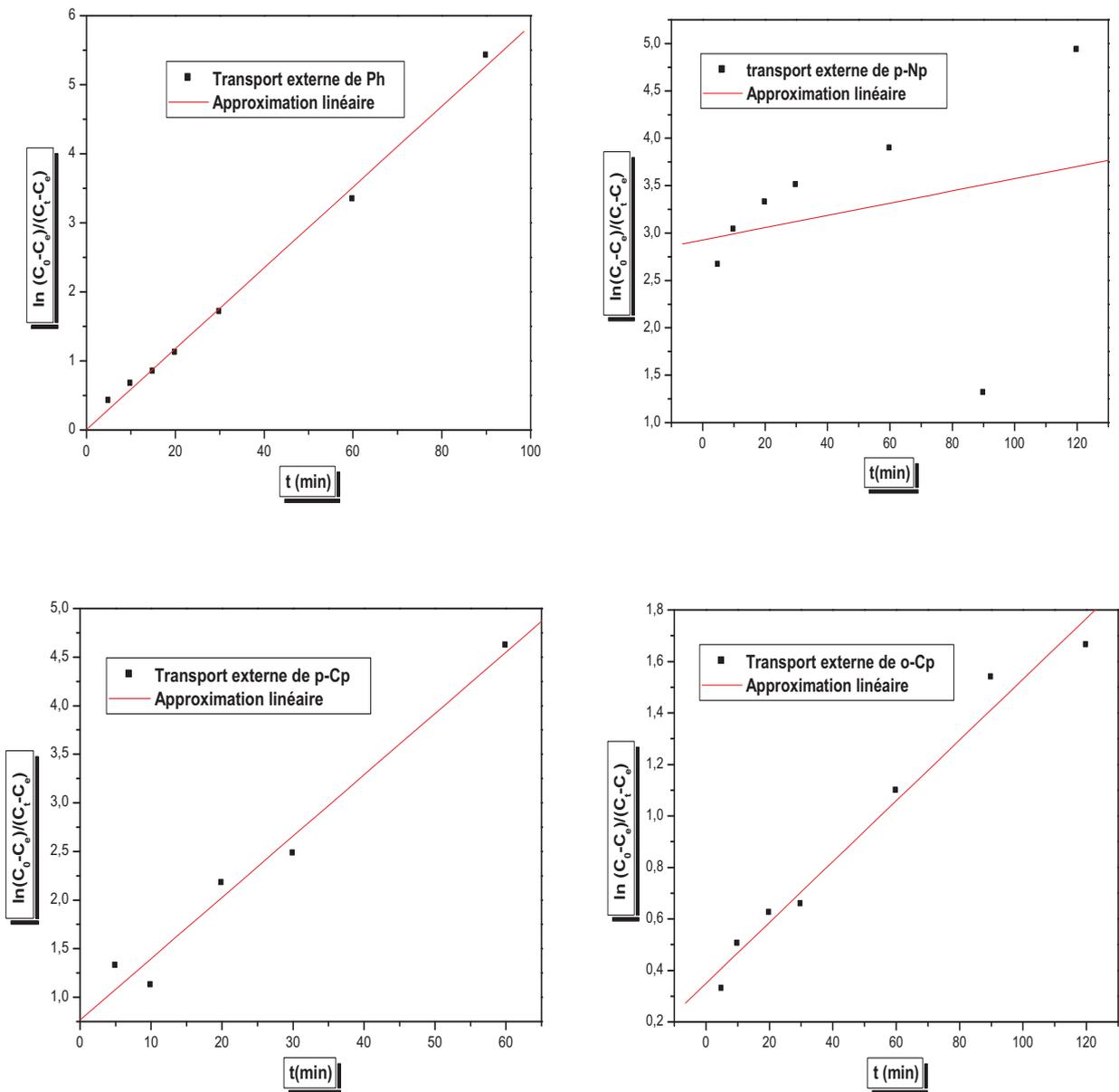


Figure 5.24 : Représentation graphique de modèle de la diffusion externe

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.3. b Processus de diffusion intraparticulaire

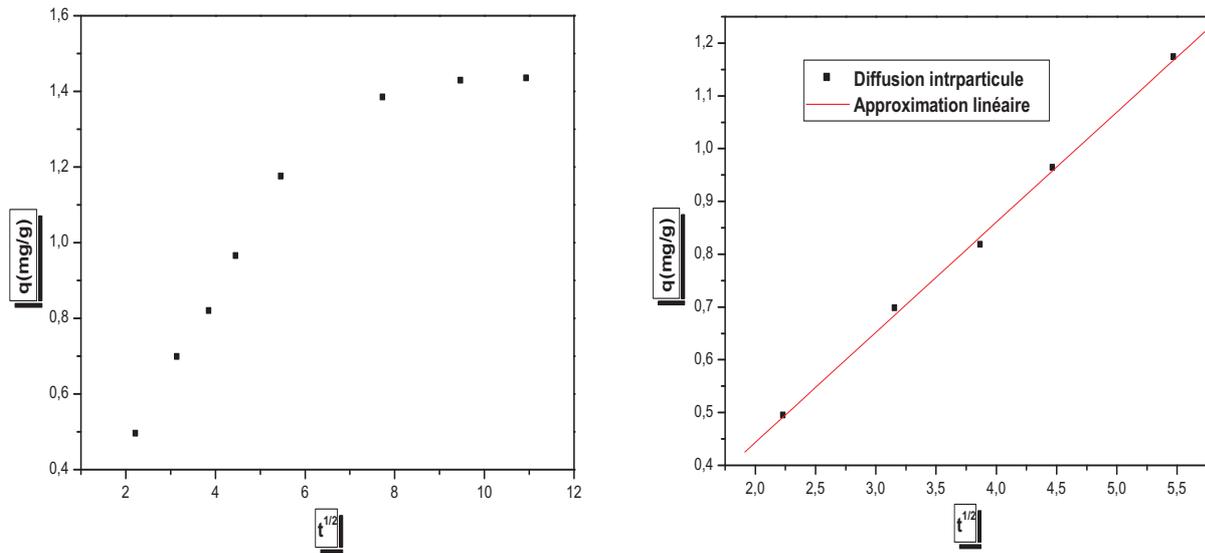


Figure 5.25 : a. Représentation graphique d’une cinétique de la diffusion intraparticulaire de phénol, b. représentation graphique de la tranche linéaire

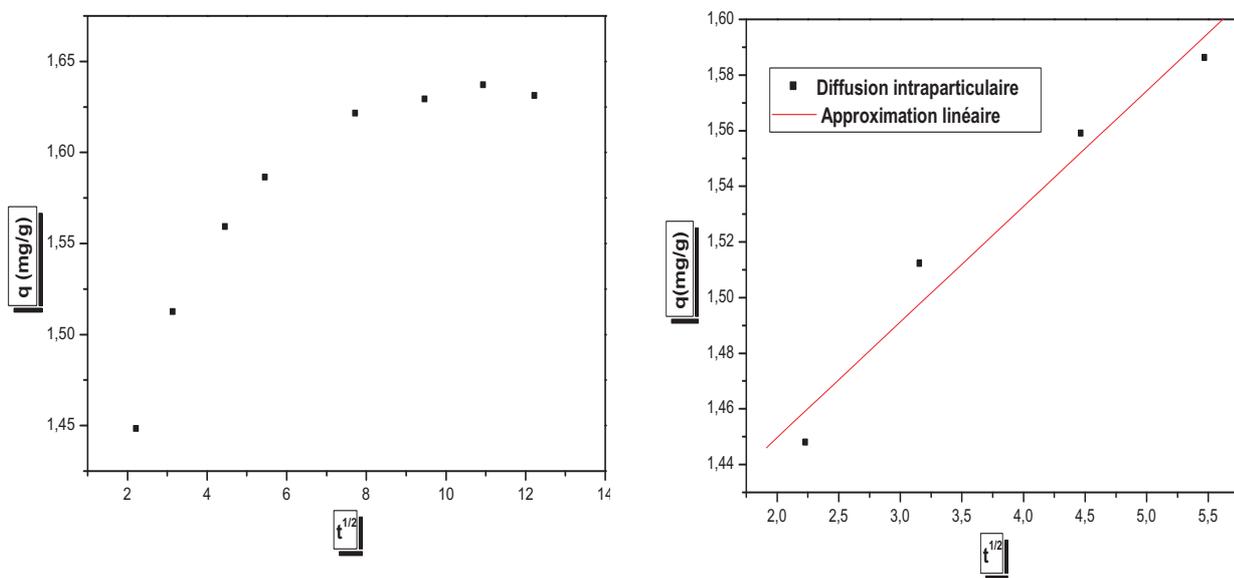


Figure 5.26: a. Représentation graphique d’une cinétique de la diffusion intraparticulaire de p-nitrophénol, b. représentation graphique de la tranche linéaire

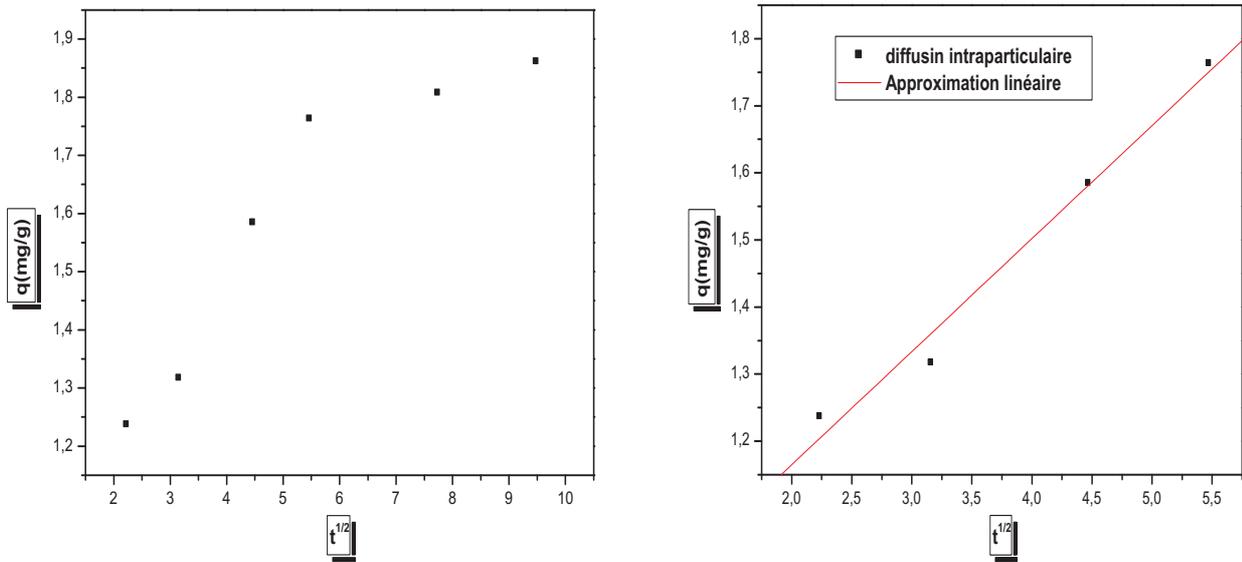


Figure 5.27 : **c.** Représentation graphique d’une cinétique de la diffusion intraparticulaire de p-chlorophénol, **b.** représentation graphique de la tranche

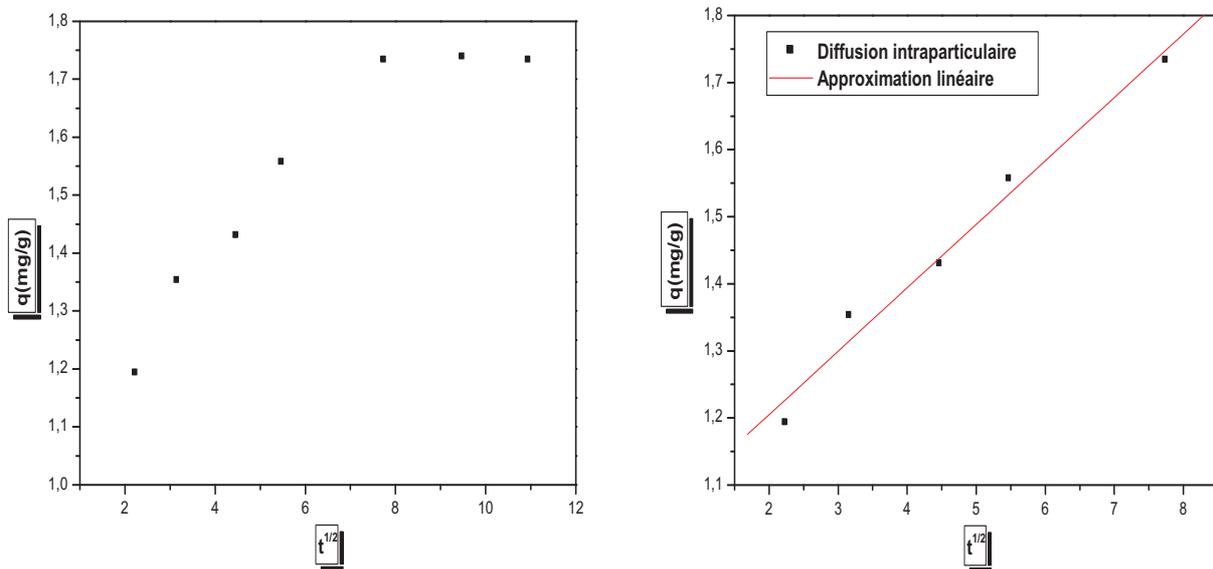


Figure 5.28: **d.** Représentation graphique d’une cinétique de la diffusion Intraparticulaire d’o-chlorophénol, **b.** représentation graphique de la tranche

A partir de la régression linéaire des tests précédents, il peut être remarqué pour le phénol et le o-chlorophénol que graphiquement les données expérimentales se rapprochent

des données empiriques du modèle cinétique du pseudo premier et deuxième ordre comparativement aux deux autres polluants qui sont du pseudo deuxième ordre.

La valeur expérimentale de la capacité de rétention à l'équilibre q_e (q_e Ph=1.38178 mg/g, q_e o-Cp= 1.76025mg/g) est proche de celle calculée du modèle du pseudo deuxième ordre (q_e Ph=1, 39006, q_e o-Cp =1.82043 mg/g). Donc il peut être conclu que la cinétique d'adsorption du phénol et de l'o chlorophénol est conforme à une cinétique du pseudo deuxième ordre et cela est confirmé par le facteur de corrélation R^2 .

Tableau 5.3 Les constantes cinétiques des phénols étudiés

Modèle	Paramètres	Phénol	p-Nitrophénol	p-Chlorophénol	o-Chlorophénol
Modèle du pseudo premier ordre	$K_1(\text{min})^{-1}$	0,05649	0,4746	0,04481	0,36801
	$q_e(\text{mg/g})$	0,88193	1,08129	1,36305	0,97039
	R^2	0,99127	0,58581	0,94480	0,98889
Modèle du pseudo deuxième ordre	$K_2(\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1})$	0,16239	1.19450	0,08019	0,10567
	$q_e(\text{mg/g})$	1,39006	1,92108	3,20831	1,82043
	R^2	0,99776	0,99976	0,99951	0,9996
Modèle d'Elovich	$\alpha (\text{mg/g.min})$	0,30993	4,35550	28,07116	7,37883
	$\beta (\text{[g/mg]})$	3,11672	36,6568	5,22793	4,68318
	R^2	0,97107	0,86107	0,85727	0,97602
Modèle de Freundlich modifié	K_F	0,01604	0,07368	0,05196	0,043918
	M	2,93910	7,27376	8,02246	6,66355
	R^2	0,94008	0,86203	0,82788	0,96644
Modèle de diffusion externe	K_{ext}	0,05853	0,00646	0,06309	0,01181
	R^2	0,99588	0,06429	0,97513	0,97606
Modèle de diffusion intraparticulaire	$K_{\text{int}}(\text{mg/g.min}^{-1})$	0,20862	0,04153	0,16855	0,09458
	R^2	0,99838	0,95983	0,9824	0,97938

D'après toujours les données de régression linéaire de différents modèles représentés sur le tableau ci dessus il peut être conclu que les valeurs de la constante de diffusion externe K_{exte} , ainsi que celles de R^2 , reflètent une bonne corrélation pour le phénol, le p-chlorophénol et le o-chlorophénol, et elle n'est pas bonne pour le p-nitrophénol, donc à partir de la figure (5.24), il est facile de constater que la diffusion externe de p-nitrophénol entre les particules de l'adsorbant ne représente pas une étape déterminante dans le processus d'adsorption; les points expérimentaux ne s'ajustent pas sur l'équation de ce modèle (la valeurs de R^2 est faible). Contrairement aux autres phénols (Phénol, le p-Chlorophénol et le o-Chlorophénol), elle fait partie du processus d'adsorption mais elle n'est pas la seule étape limitante, vu que la diffusion intraparticulaire est une étape non négligeable dans le processus d'adsorption.

5.3.1.4 Effet du rapport solide liquide

Dans le but d'examiner l'influence du rapport solide/liquide sur la capacité de rétention des phénols, la quantité initiale du support a été variée tout en gardant le volume de la solution constant, prenant quatre valeurs pour chaque type de phénol.

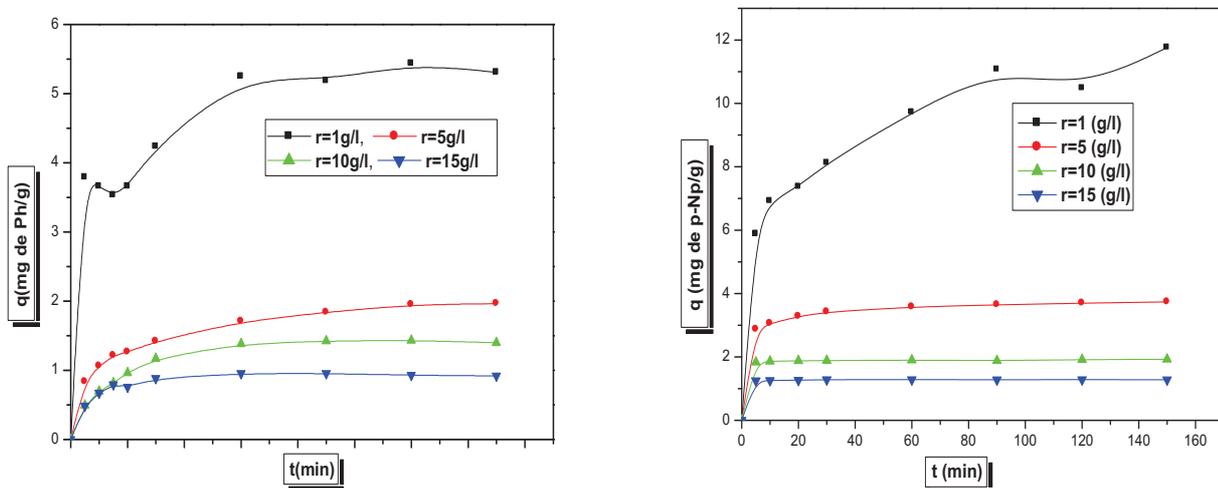


Figure 5.29.a Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de phénol et de p-nitrophénol
 $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t_{p-Np}=150\text{min}$, $t_{ph}=180\text{min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $\text{pH}=5.79$

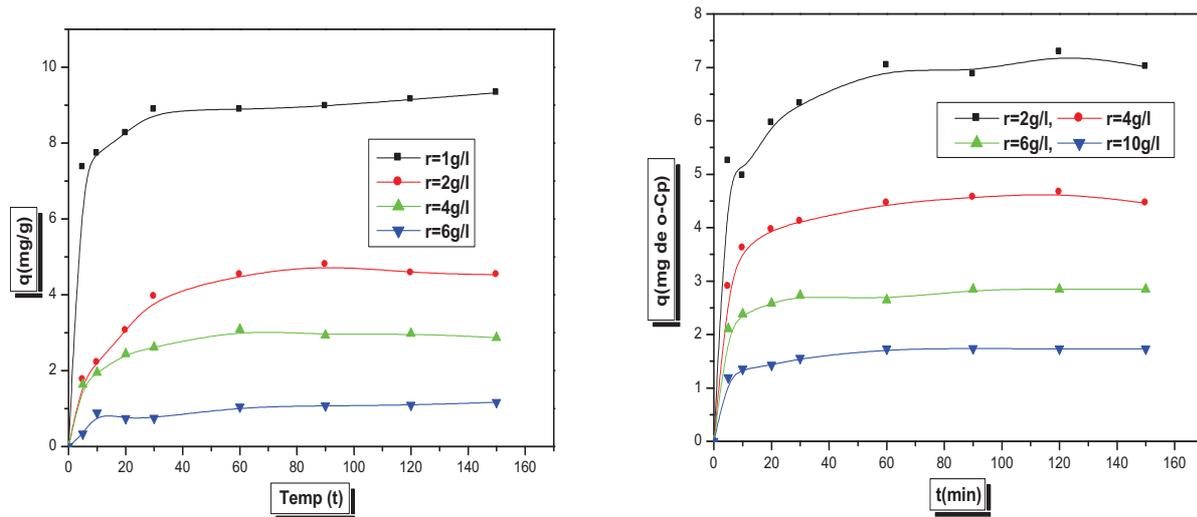


Figure 5.29.b Effet du rapport solide- liquide sur la rétention de p-chlorophénol et de l'o-chlorophénol

$$C_0=20\text{mg/l}, V=500\text{tr/min}, t=150\text{min}, T=22^\circ\text{C}, d \leq 0.315\text{mm}, \text{pH}=5.79$$

Il est évident qu'en augmentant la dose d'adsorbant l'efficacité ou le taux d'adsorption augmente mais la quantité de soluté adsorbée par unité de masse d'adsorbant, capacité d'adsorption, diminue. Le nombre de sites d'adsorption disponibles augmentent en augmentant la dose d'adsorbant par conséquent l'augmentation du taux d'enlèvement.

La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la dose d'adsorbant est principalement due à la non saturation des sites au cours de processus d'adsorption. Une autre raison, peut être due à l'interaction de particules, comme l'agrégation, résultant d'une concentration en adsorbant élevée. Cette agrégation conduirait à la diminution de la surface spécifique de l'adsorbant et l'augmentation du parcours diffusionnel [17].

5.3.1.5 Effet du pH

Le pH de la solution joue un rôle important dans le phénomène d'adsorption. Pour cela cinq valeurs de pH ont été considérées : de 2 à 10 afin de déterminer le milieu le plus approprié pour une adsorption parfaite des phénols considérés dans cette étude.

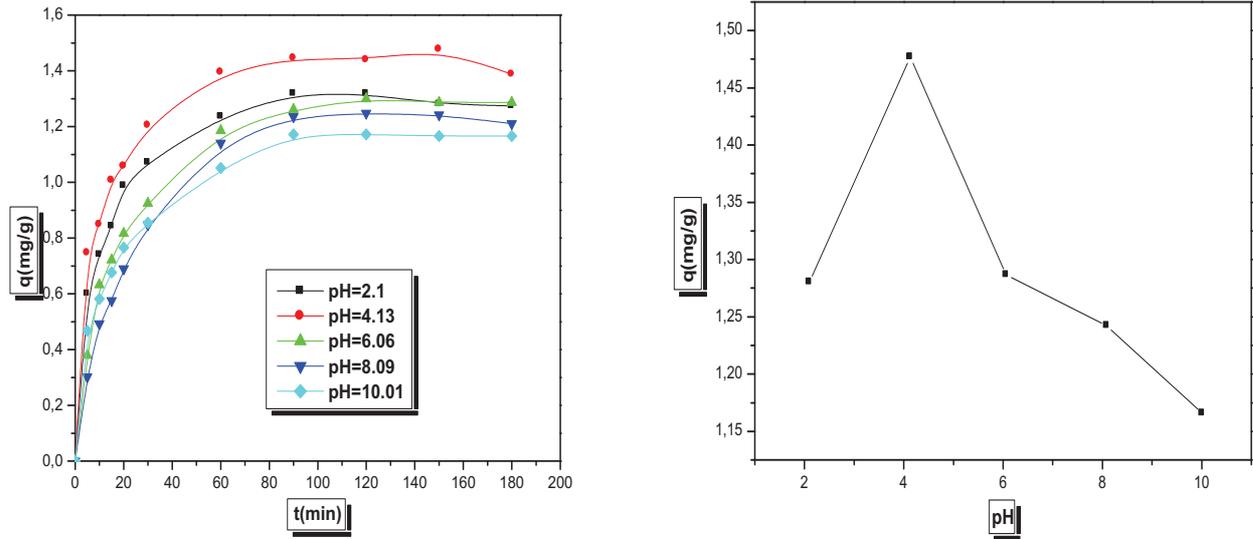


Figure 5.30.a Effet du pH sur la rétention de phénol

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=180\text{min}$, $r=10\text{g/l}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$

Les groupes fonctionnels présents dans l'adsorbant et l'adsorbé sont affectés par le pH de la solution. L'adsorption des phénols augmente avec l'augmentation de pH, à partir de son minimum à faible pH 2 (1.28019, 1.48465, 1.42949, 7.01918 mg/g pour le phénol, p-nitrophénol, p-chlorophénol et le o-chlorophénol respectivement) jusqu'à son maximum à pH 4 (1.47702mg/g) pour le phénol, à pH= 6 pour le p-nitrophénol et le p-chlorophénol respectivement (1.90434, 7.10839mg/g), à pH= 5.79 pour le o-chlorophénol (1,73269mg/g).

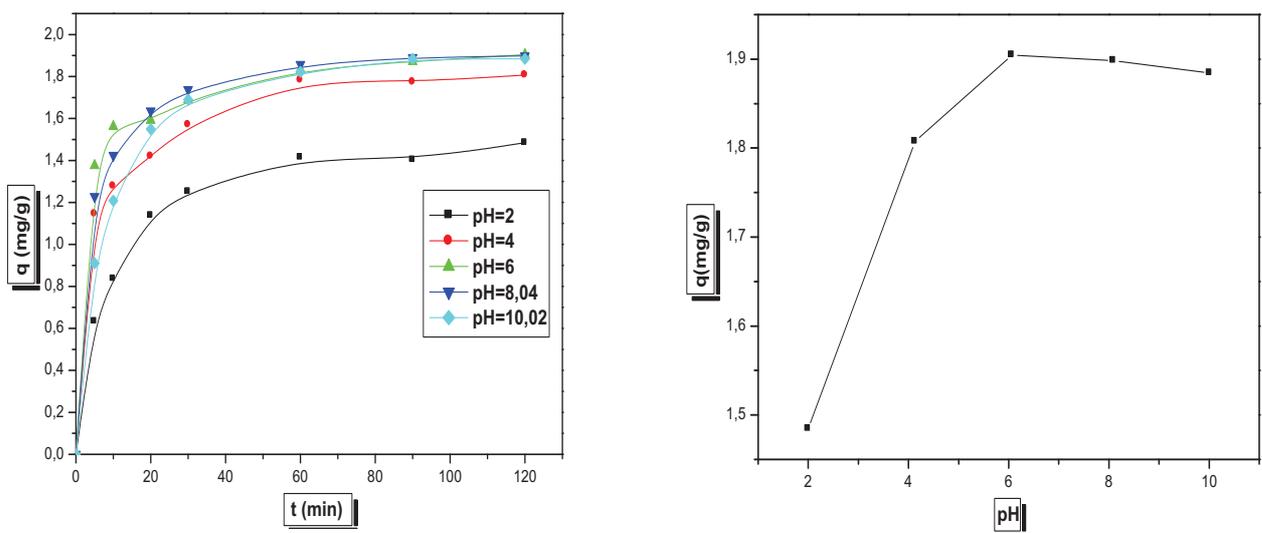


Figure 5.30.b Effet du pH sur la rétention de p-nitrophénol

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=120\text{min}$, $r=10\text{g/l}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$

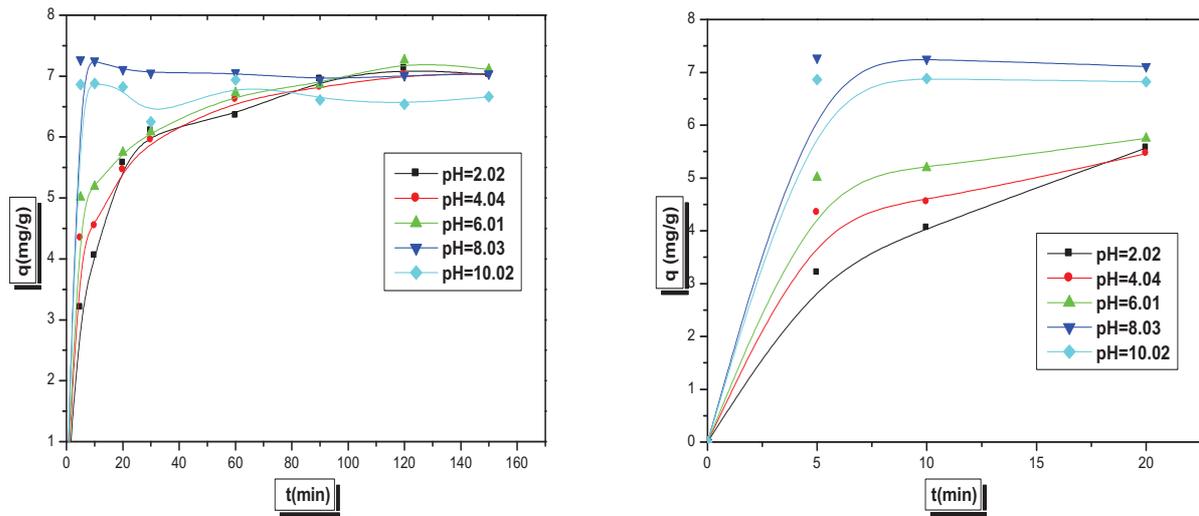


Figure 5.30.c Effet du pH sur la rétention de p-chlorophénol
 $C_0=40\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $r=4\text{g/l}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$

L'augmentation de pH au dessus de 4 pour le phénol et au dessus de 6 pour le p-nitrophénol, le p-chlorophénol, et le o-chlorophénol entraine un abaissement de la capacité d'adsorption. A pH= 10 une capacité d'adsorption de 1.1659, 1.88428, 6.66 et 1.52872 mg/g pour le phénol, p-nitrophénol, p-chlorophénol et l'o-chlorophénol respectivement est observée.

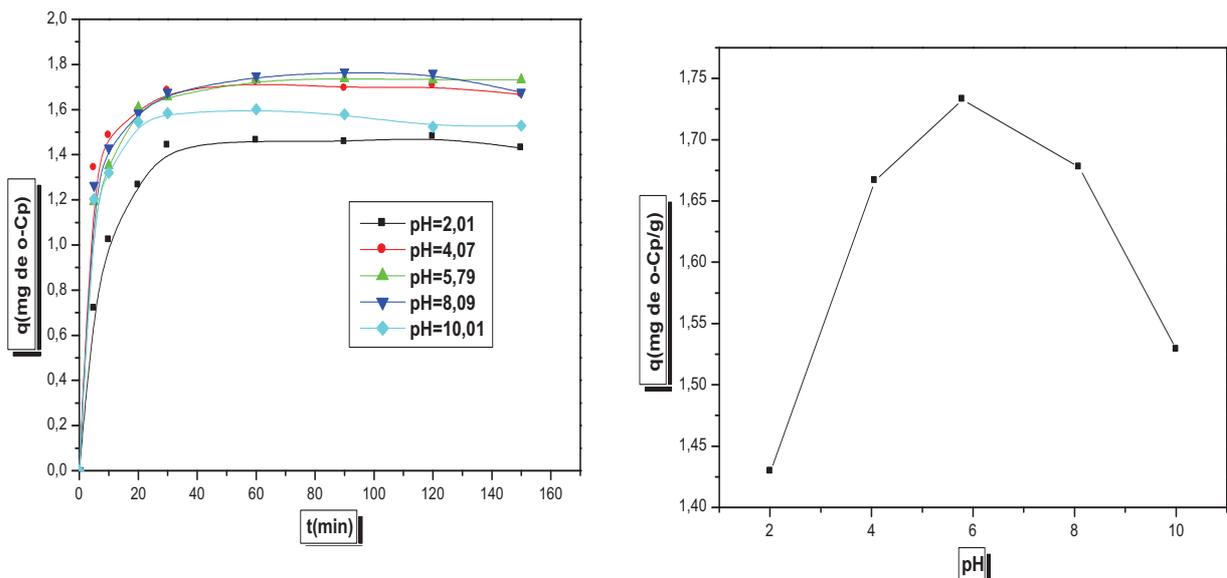


Figure 5.30.d Effet du pH sur la rétention de l' o-chlorophénol
 $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $r=10\text{g/l}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$

A $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}} = 4.48$ la surface de la sciure de bois est chargée positivement. La protonation de la surface de l'adsorbant et les molécules des phénols s'effectue à faible pH, d'où la formation d'une charge positive à la fois du système adsorbant / adsorbat qui génère une grande répulsion entre l'adsorbant et l'adsorbat [18, 19,20], et donc une faible capacité d'adsorption. Il y'a aussi la possibilité de compétition entre les phénols et les ions H^+ pour les sites actifs disponibles [21].

Avec l'augmentation de pH de 4 à 6, la forme moléculaire des phénols persistent dans la solution et la protonation de la surface est minimale, conduisant à l'amélioration de l'adsorption des phénols.

Le mécanisme donneur (la surface de la sciure) -accepteur (cycle aromatique des phénols) est favorisé à pH situant entre 4 et 6. Il est plus prononcé pour le p-nitrophénol, p-chlorophénol et o-chlorophénol, d'où l'explication de la grande capacité d'adsorption dans cet intervalle du pH.

Dans ce mécanisme l'oxygène des groupements carbonyles de la surface de la sciure de bois est considéré comme donneur d'électrons tandis que le cycle aromatique de phénol est considéré comme accepteur d'électrons [22].

La présence de groupement NO_2 favorise la formation de liaisons entre les groupements carboxyliques de la surface du support et le noyau aromatique pauvre en électrons de p-nitrophénol. D'où l'augmentation de la capacité d'adsorption de ce phénol.

La liaison hydrogène par les protons phénoliques avec de l'oxygène présent à la surface de la sciure est aussi tout à fait probable.

La plus grande solubilité des molécules de phénol a lieu aux conditions alcalines, traduisant leur grande affinité pour la solution plutôt que de s'adsorber sur l'adsorbant. La capacité d'adsorption la plus forte est obtenue avec l'espèce la moins soluble [23].

La réduction de la capacité d'adsorption à pH élevé est due à l'augmentation de la solubilité des phénols et l'abondance des ions OH^- , augmentant ainsi l'obstacle de diffusion des ions phénolates, avec des répulsions entre les anions phénolates-surface chargée négativement [24].

Les pKa de : phénol, p-nitrophénol, p-chlorophénol et o-chlorophénol sont : 9.9, 7.1, 9.1, 8.3 [22], respectivement. Ainsi ces espèces se trouvent sous leur forme phénolates qui sont moins adsorbées.

5.3.1.5.1 Variation du pH final en fonction du pH initial pour les chlorophénols

Le pH de la phase aqueuse est mesuré après l'expérience de la rétention et pour chaque valeur, les résultats pour les deux chlorophénols sont montrés sur les figures 5.31.a et 5.31.b.

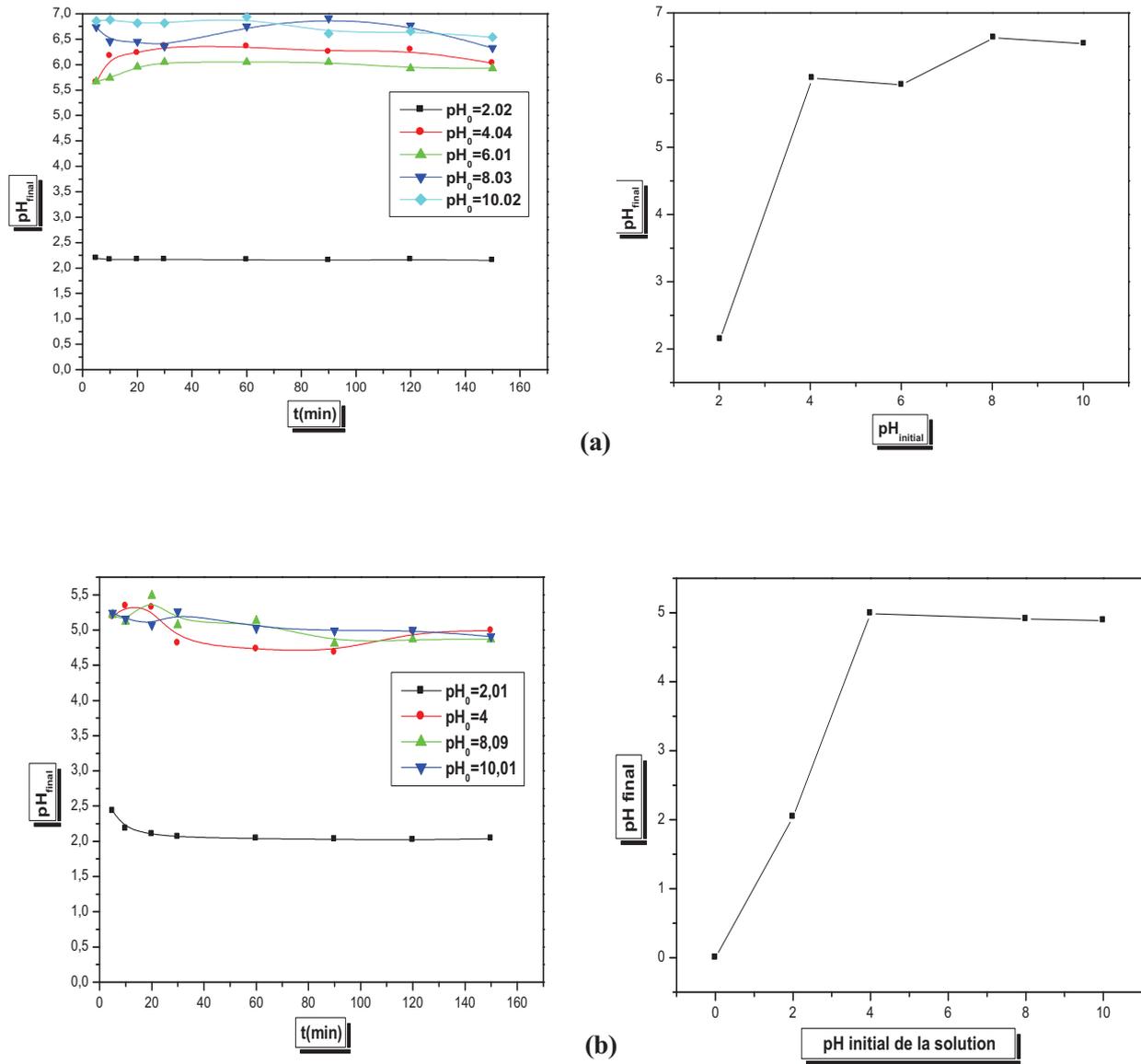


Figure 5.31 Variation du pH final en fonction du pH initial : a. p-chlorophénol, b. o-chlorophénol

$C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $r_{o-Cp} =10 \text{ g/l}$, $r_{p-Cp}= 4\text{g/l}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$

Il peut être remarqué que suite à la rétention du p-chlorophénol et l'o-chlorophénol il y a toujours une augmentation du pH final de la solution en milieu acide surtout pour des valeurs comprises entre 2 et 4, et une diminution de celui-là au-delà du pH = 6.

A pH acide, il y'a la possibilité que des ions H^+ sont aussi co-adsorbés avec les chlorophénols considérés de par la disponibilité d'un grand nombre de sites actifs à la surface.

Selon le titrage de Boehm les fonctions prédominantes à la surface de la sciure de bois activée chimiquement sont de type acide, à $pH > pH_{pzc} = 4.48$ il y'a une déprotonation de ces fonctions, d'où une libération des ions H^+ et par conséquent une diminution du pH final [25].

5.3.1.6 Effet de la concentration initiale

Afin d'examiner l'effet de la concentration initiale de polluant organique sur la capacité de rétention du support solide, plusieurs valeurs ont été considérées, pour les quatre phénols comme le montre les figures si dessous.

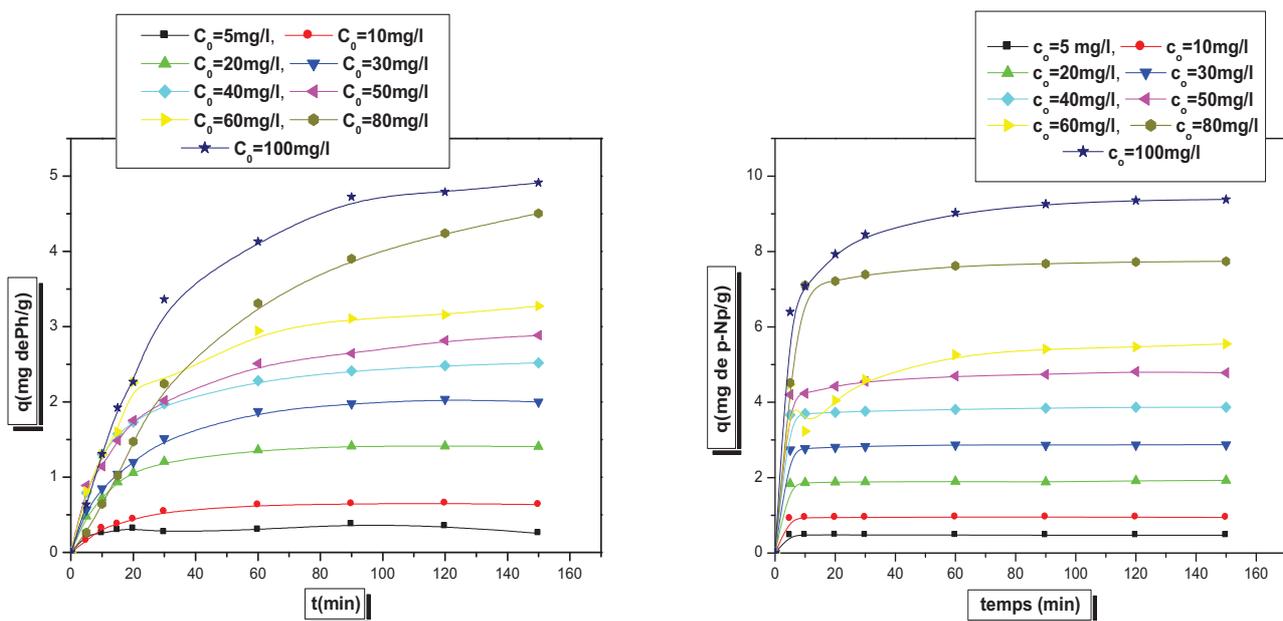


Figure 5.32.a Effet de la concentration initiale sur la rétention de Ph et de p-Np

$V=500$ tr/min, t_{p-Np} , =150min, t_{Ph} = 150min, $T=22$ °C, $d \leq 0.315$ mm, $r = 10$ g/l, $pH=5.79$

Les courbes de saturation augmentent fortement aux faibles concentrations indiquant qu'il y'a beaucoup de sites facilement accessibles. Finalement un plateau est atteint pour toutes les courbes indiquant la saturation de l'adsorbant à ce niveau [18].

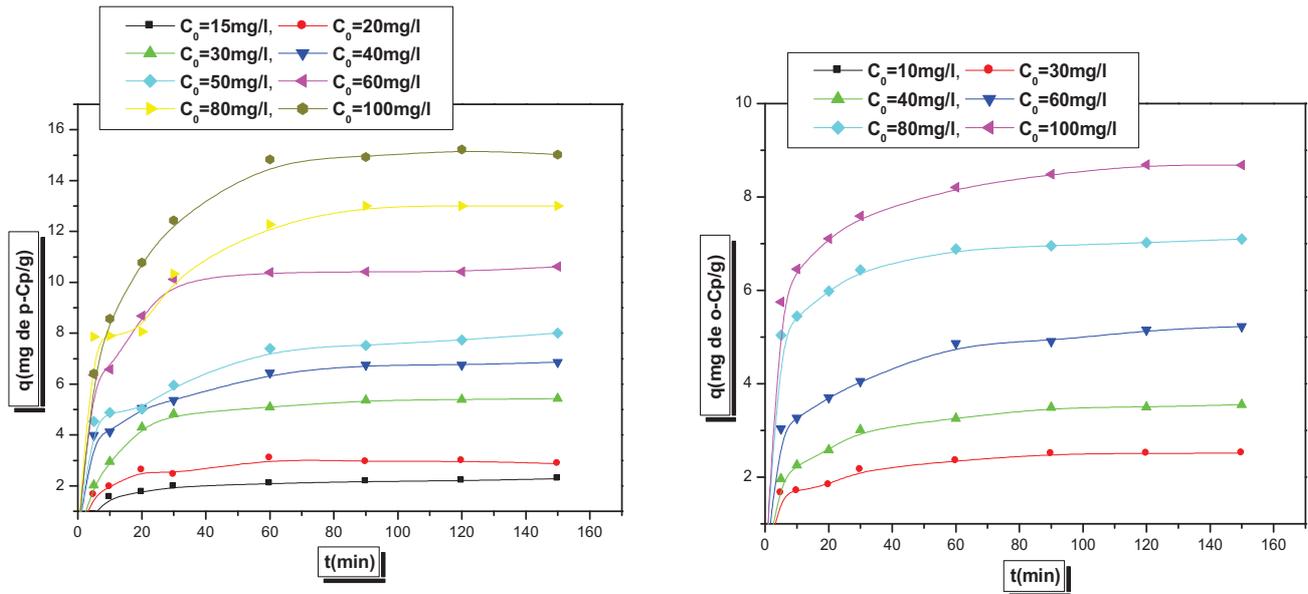


Figure 5.32.b Effet de la concentration initiale sur la rétention de p-Cp et de o-Cp
 $V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $r_{o-Cp}=10\text{g/l}$, $r_{p-Cp}=4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

Pour le phénol, plus de temps de contact est nécessaire pour atteindre l'équilibre aux concentrations élevées (80mg/l et 100mg/l). Aussi les courbes d'élimination de ces phénols sont continues indiquant la formation d'une monocouche des phénols, couvrant la surface solide.

5.3.1.7 Isothermes d'adsorption

Six modèles ont été testés sur les résultats expérimentaux dans le but de trouver la relation entre C_e (concentration du soluté dans la solution à l'équilibre mg/l) et q_e (quantité du soluté adsorbée à l'équilibre mg/g).

5.3.1.7.a Isotherme de Langmuir

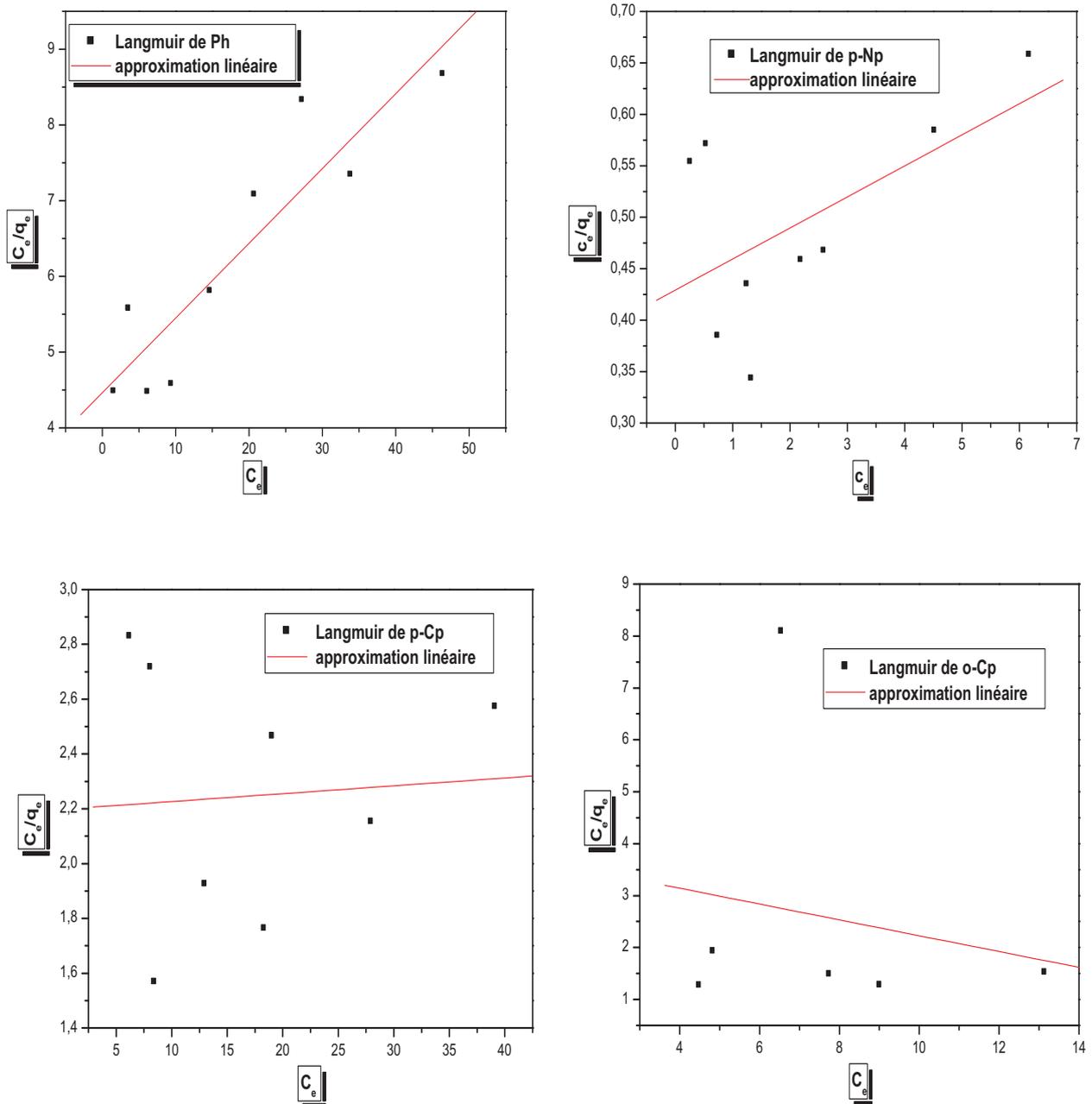


Figure 5.33 Linéarisation de l'isotherme de Temkin des phénols : $V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.7.b Isotherme de Freundlich

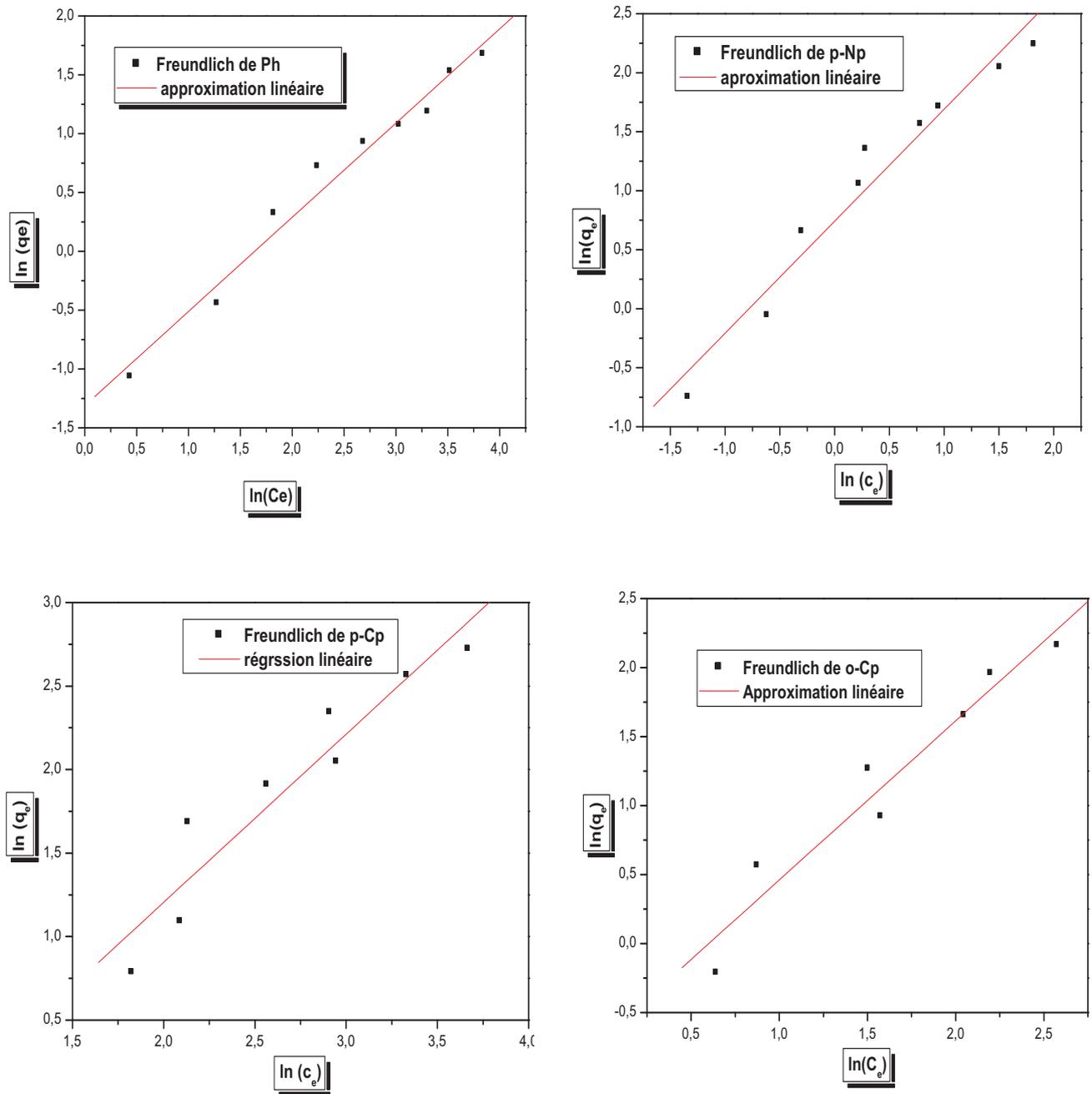


Figure 5.34 Linéarisation de l'isotherme de Freundlich des phénols

$V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $T=22\text{ °C}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $r_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.7.c Isotherme de Temkin

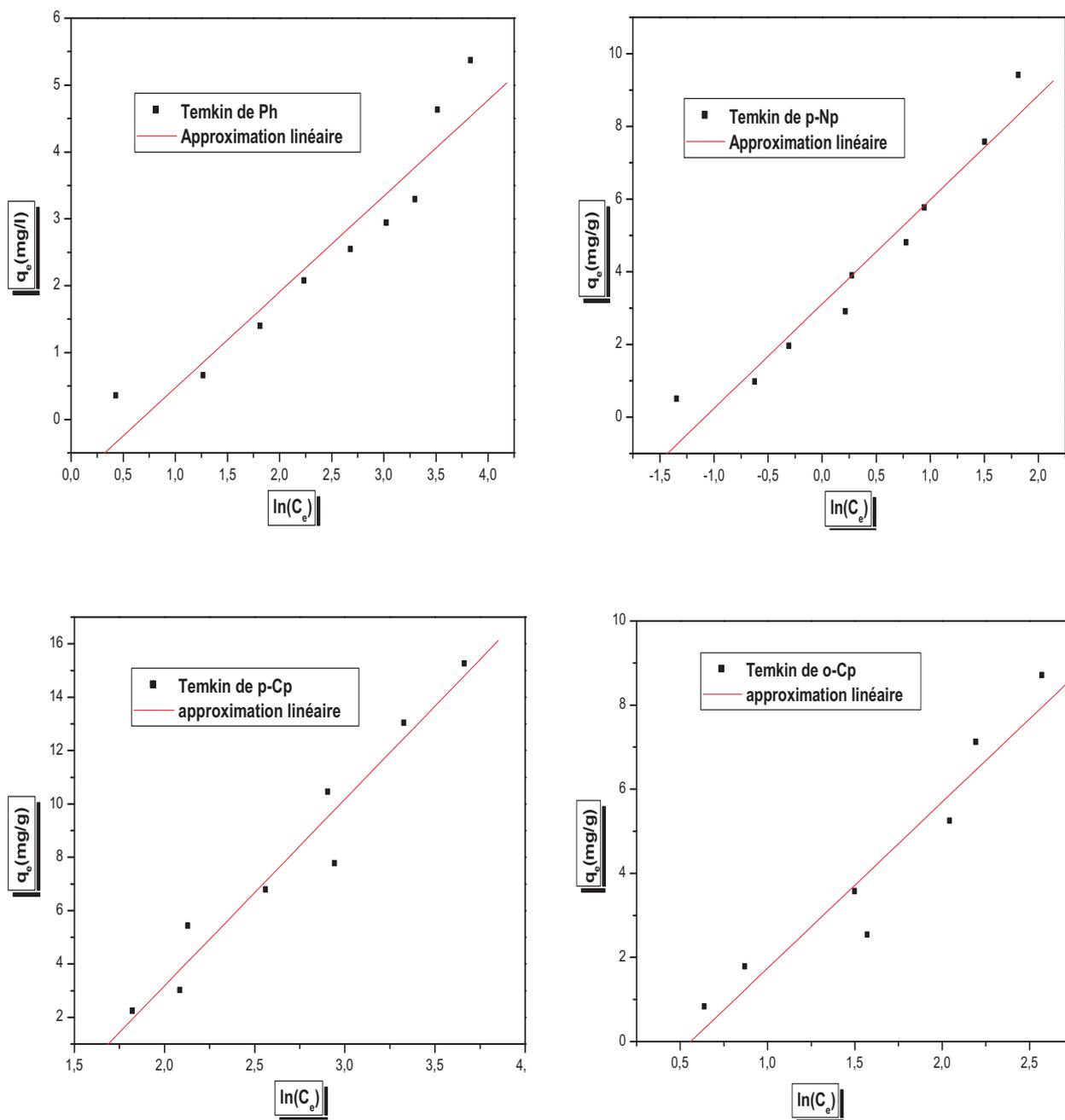


Figure 5.35 Linéarisation de l'isotherme de Temkin des phénols

$V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ °C}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $r_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.7.d Isotherme de Dubinin-Radushkevich (D-R)

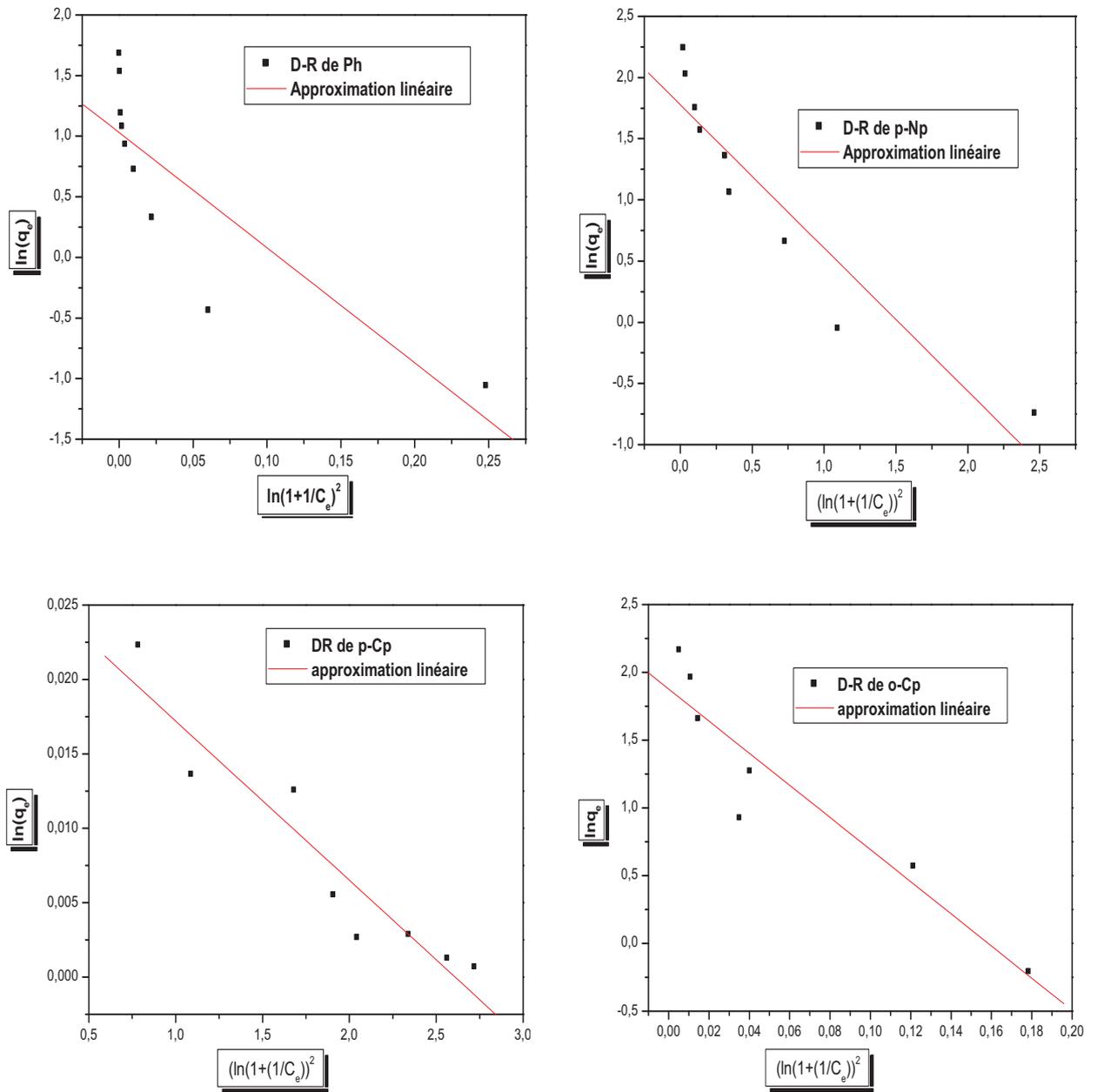


Figure 5.36 Linéarisation de l'isotherme de D-R des phénols

$V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.7. e Isotherme d'Elovich

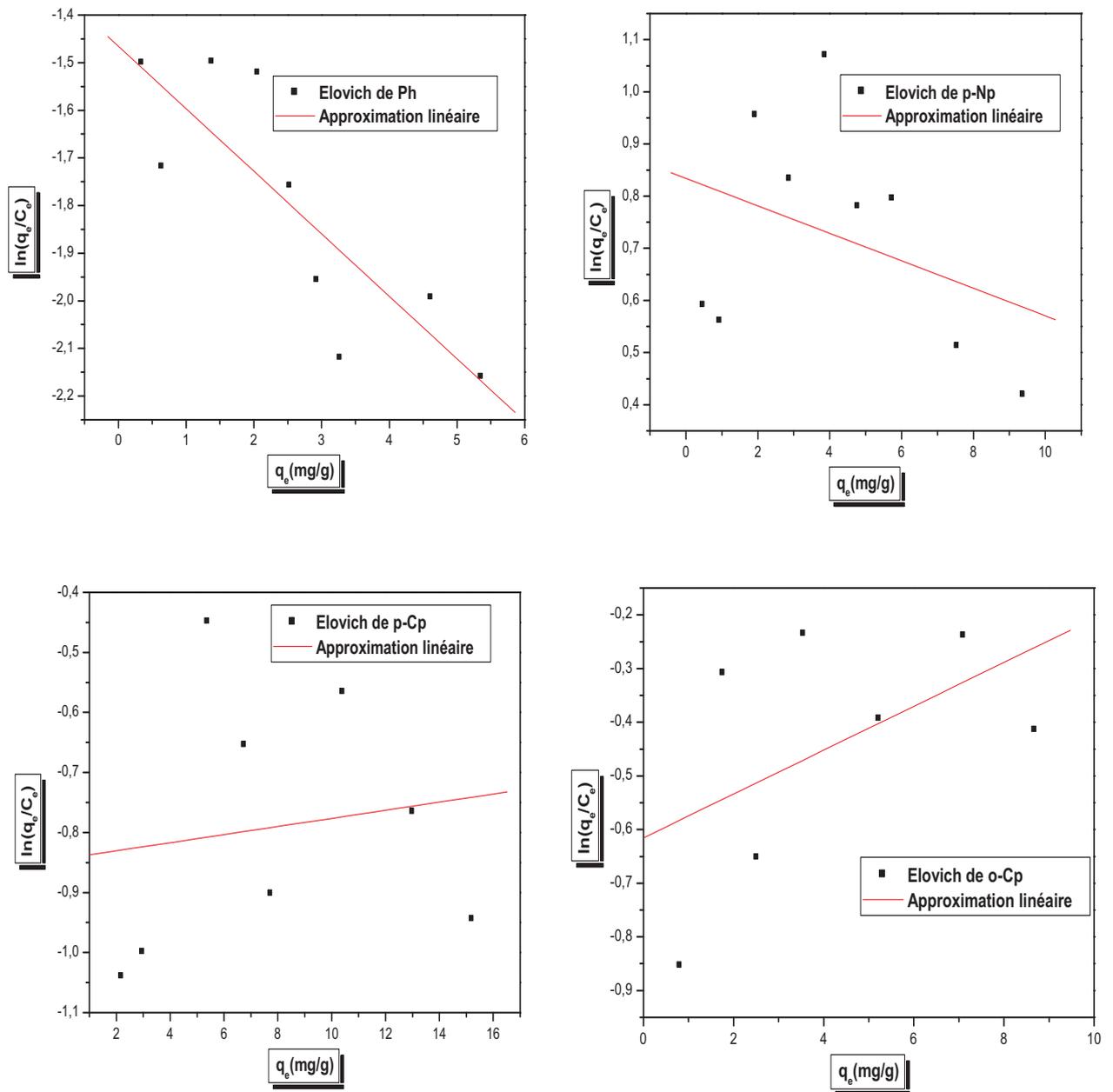


Figure 5.37 Linéarisation de l'isotherme d'Elovich des phénols

$V=500\text{tr/min}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $\Gamma_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

5.3.1.7. f Isotherme de BET

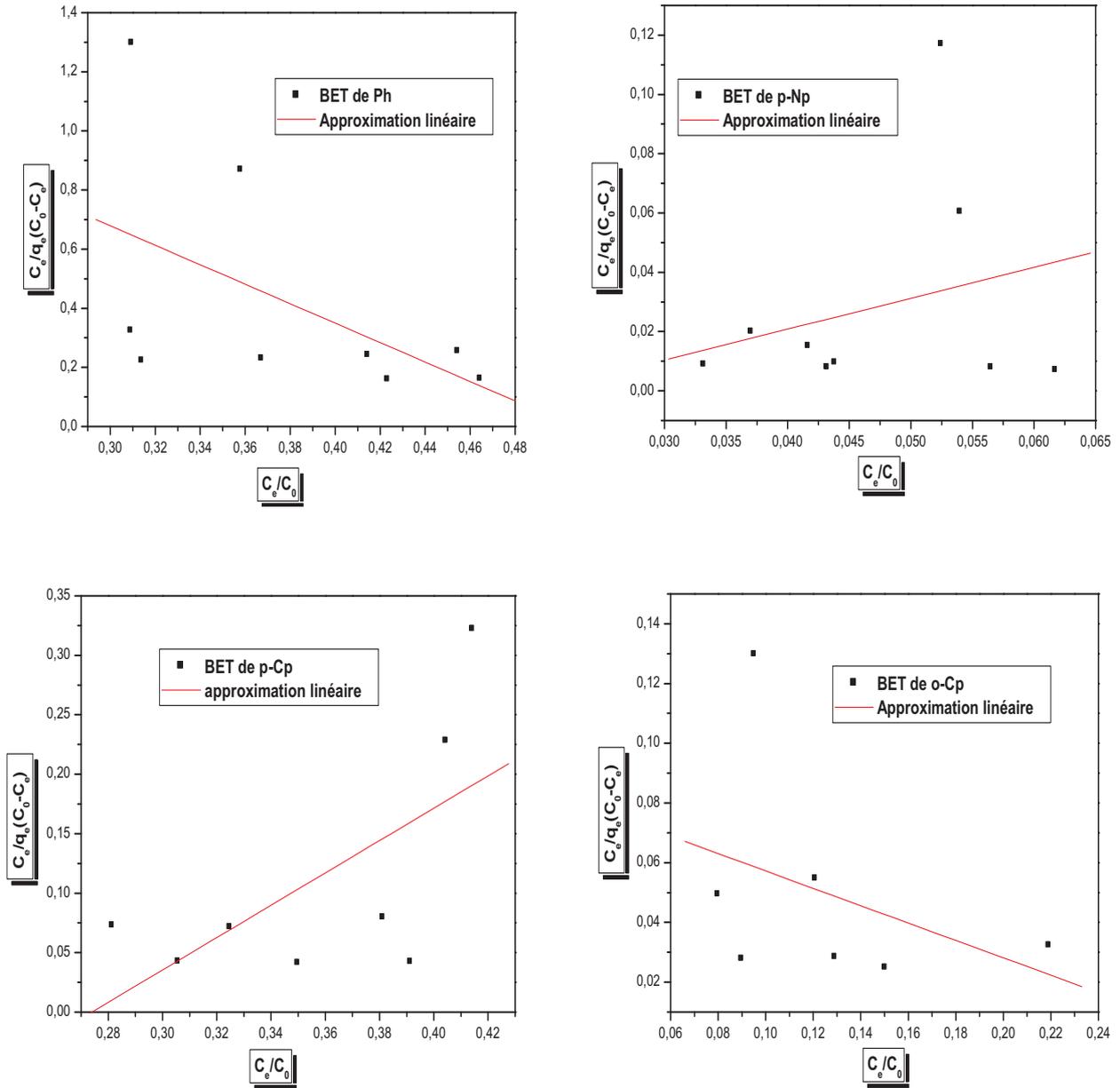


Figure 5.38 Linéarisation de l'isotherme de BET des phénols

$V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $T=22\text{ °C}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $r_{\text{Ph, p-Np, o-Cp}} = 10\text{g/l}$, $r_{\text{p-Cp}} = 4\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

Les résultats de régression linéaires de ces différents modèles sont rassemblés dans le tableau suivant :

Tableau 5.4 Les constantes d'isothermes des phénols étudiés

Modèle	Paramètres	Phénol	p-Nitrophénol	p-Chlorophénol	o-Chlorophénol
Langmuir	$q_m(\text{mg/g})$	0,2240	2,3299	0,4549	0,5418
	$K_L(\text{l/mg})$	10,1296	33,1345	348,4321	-24,7770
	R^2	0,8307	0,3402	0,0048	0,0279
Freundlich	$K_F[(\text{mg/mg}) \cdot (\text{l/mg})^n]$	0,2693	2,10	0,4458	0,5005
	$1/n$	0,8006	0,9489	1,0065	1,1530
	R^2	0,9758	0,9563	0,90003	0,9403
Temkin	$A_t(\text{l/g})$	0,5109	2,9541	0,2132	0,5718
	$B(\text{l/mol})$	1,4351	2,8731	6,9930	3,9506
	R^2	0,9058	0,9455	0,9469	0,9184
Dubinin-Radushkevich (D-R)	$q_m(\text{mg/g})$	2,8016	5,9158	1,0283	6,5415
	$B(\text{ml}^2 \cdot \text{joul}^2)$	9,5060	0,9376	0,0107	11,8585
	R^2	0,7155	0,8791	0,9010	0,8827
Elovich	$q_m(\text{mg/g})$	7,6173	37,9075	-148,14814	-24,4857
	$K_E(\text{l} \cdot \text{mg}^{-1})$	0,0303	0,0607	-0,0029	-0,0221
	R^2	0,7040	0,1339	0,0209	0,2631
BET	$q_m(\text{mg/g})$	-0,6152	0,9791	1,01298	-4,8909
	K	-0,9754	-48,9157	-2,6505	-2,3691
	R^2	0,26619	0,0712	0,4035	0,1397

D'après les résultats présentés sur le tableau précédent concernant les facteurs de corrélation, il est constaté que l'adsorption de phénol et de l'o-chlorophénol est mieux représentée par le modèle de Freundlich, contrairement à l'adsorption de p-chlorophénol qui est mieux représentée par le modèle de Temkin qui prend en compte la présence des interactions entre les adsorbats de sorte que la chaleur d'adsorption dans la surface diminue

linéairement avec le recouvrement de la surface en raison de la diminution des interactions adsorbant-adsorbat [26]. Et enfin les facteurs de corrélation proches de l'unité l'isotherme de Freundlich et de Temkin pour le p-nitrophénol indiquant que l'adsorption de ce dernier est représentée par ces deux modèles.

La valeur de la constante adimensionnelle n est de 1.2490 et de 1.0538 pour le phénol et le p-nitrophénol respectivement indiquant une faible adsorption de ces deux phénol parce que $n > 1$, et est de 0.9935 et 0.8673 pour le p-chlorophénol et le o-chlorophénol respectivement indiquant une adsorption modérée de ces deux phénols car elle est comprise dans l'intervalle ($0,5 < n < 1$) [27].

5.3.1.8 Effet de la température

5.3.1.8. a Effet de la température sur l'adsorption de phénol

La température est une variable majeure dans les processus d'adsorption dont l'effet sur la capacité d'adsorption de phénol a été étudié en testant trois valeurs 20, 30 et 40°C. Les résultats sont présentés sur la figure suivante :

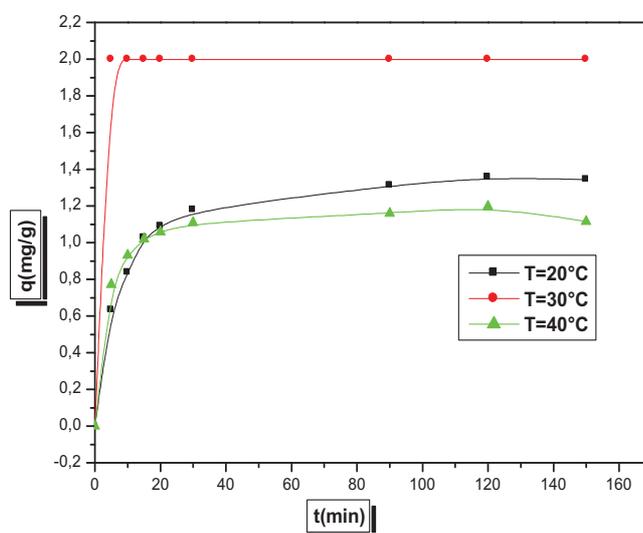


Figure 5.39 Effet de la température sur la rétention du phénol : $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=150\text{min}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

La figure 5.39 montre que la capacité d'adsorption se réduit de 1.34368 à 1.19765mg/g quand la température augmente de 20 à 40°C. Vu que la température affecte la solubilité de l'adsorbat [26], donc les molécules de phénol se solubilisent dans l'eau (solvant) au lieu de s'adsorber sur le support d'où la diminution de la capacité d'adsorption.

Cela peut aussi être expliqué par le fait que l'augmentation de la température fournit de l'énergie thermique qui peut donner lieu à une désorption. Une température élevée favorise la mobilité du polluant et donc possibilité de désorption [28].

Il existe aussi le phénomène inverse dans le cas de la température 30°C, une augmentation de la température entraîne une amélioration de la capacité d'adsorption de phénol qui peut être expliquée par :

- Une fraction importante des micropores a la même taille que la molécule qui ne peut pénétrer dans ces pores que sous certaines conditions de température [29].
- Cette température augmente la diffusion des molécules d'adsorbat à travers la couche limite externe et à l'intérieur des pores des particules des matériaux adsorbants tout en diminuant la viscosité de la solution [8].

5.3.1.8. b Effet de la température sur l'adsorption de p-chlorophénol

La figure 5.42 montre la variation de la capacité d'adsorption en fonction de la température. La valeur optimale à 23°C est de 7.73283mg/g. Elle diminue de 7.21989 à 3.54014 mg/g en augmentant la température de 30 à 60 °C. Ce phénomène est en accord avec la loi d'Arrhenius et laisse supposer que la réaction de surface est exothermique et où chaque augmentation de la température défavorise son déroulement.

Une faible température favorise alors l'adsorption de p-chlorophénol. La diminution de la capacité d'adsorption avec l'augmentation de la température est due en partie à l'affaiblissement des forces d'attractions entre l'adsorbat et l'adsorbant. Elle pourrait également être attribuée au renforcement et l'amélioration des énergies thermiques de l'adsorbat, conduisant à une réduction de la stabilité de ce phénol et rendant la force entre l'adsorbat et l'adsorbant insuffisante pour retenir les molécules adsorbées aux sites de liaison [30,31].

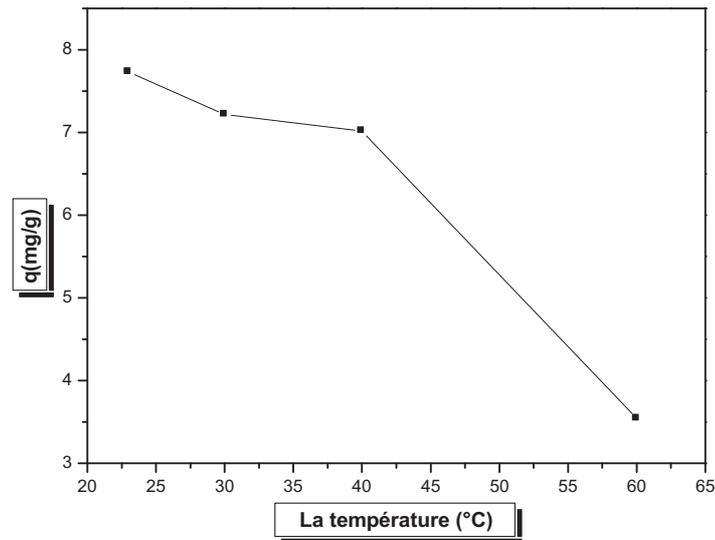


Figure 5.40 Effet de la température sur la rétention de p-Cp
 $C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $V = 500 \text{ tr/min}$, $t = 150 \text{ min}$, $d \leq 0.315 \text{ mm}$, $r = 4 \text{ g/l}$.

5.3.1.9 Etude thermodynamique de l'adsorption de p-chlorophénol

Les paramètres thermodynamiques tels que l'enthalpie (ΔH) et l'entropie (ΔS) ont été déterminés en utilisant les équations suivantes [21].

$$\ln K_{dis} = \frac{-\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R} \quad (5.2)$$

Où K_{dis} représente la constante de distribution qui est calculée par la relation :

$$K_{dis} = \frac{q_e}{C_e} \quad (5.3)$$

L'énergie de Gibbs et l'entropie apparente peuvent être calculées par l'application des équations suivantes [32] :

$$\Delta G = -RT \ln K_{dis} \quad (5.4)$$

$$\Delta S = \frac{(\Delta H - \Delta G)}{T} \quad (5.5)$$

Avec K_{dis} la constante de distribution, ΔH l'enthalpie de la réaction [J/mole], ΔS l'entropie apparente [J/mole.K], ΔG [J/mole] l'enthalpie libre, R la constante des gaz parfaits [J/mol.K], T la température [K], C_e la concentration du polluant à l'équilibre [mg/l],

et q_e la capacité d'adsorption à l'équilibre [mg de polluant/g de support]. La représentation graphique de $\ln K_{dis} = f(1/T)$ permet de calculer ΔH .

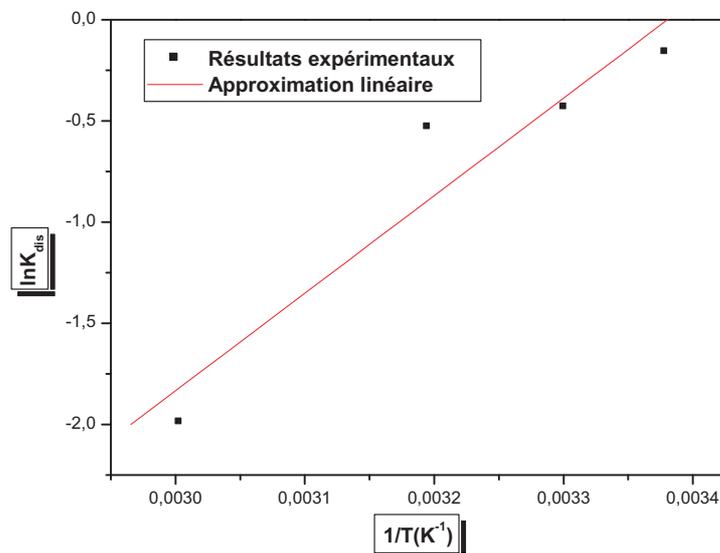


Figure 5.41 Variation de la constante d'adsorption en fonction de la température

$C_0 = 40 \text{ mg/l}$, $V = 500 \text{ tr/min}$, $t = 150 \text{ min}$, $d \leq 0.315 \text{ mm}$, $r = 4 \text{ g/l}$

Tableau 5.5 : Les constantes thermodynamiques d'adsorption.

support	ΔH (Kj/mole)	ΔS (23°C) (Kj/mole.K)	ΔG (Kj/mole)			
			23°C	30°C	40°C	60°C
Sciure de bois	-40,08026	-0,13673	0,39215	1,08813	1,37881	5,50317

Le tableau 5.5 donne les valeurs de l'enthalpie libre de Gibbs, l'enthalpie et l'entropie, extrapolées à partir de la droite $\ln K_{dis}$ en fonction de $1/T$. La valeur négative de ΔH indique que la réaction est exothermique. En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol et celle due à la physisorption ($< 40 \text{ kJ/mol}$), donc la valeur calculée de 40.08026 kJ/mol indique clairement qu'il s'agit bien d'une chimisorption, qui est en accord avec le cas du fait que la cinétique de pseudo deuxième ordre, obtenue, est basée sur une

capacité d'adsorption qui prévoit la validité de la chimisorption qui contrôle la cinétique [33].

La valeur positive de ΔG aux différentes températures étudiées indique la non spontanéité du processus de biosorption de p-chlorophénol sur la sciure de bois dans cet intervalle de température, confirmant les résultats rapportés dans [34] pour le cas de la biosorption du cadmium sur la sciure de bois. En plus l'augmentation de ΔG avec la température suggère la non faisabilité de processus d'adsorption à température élevée [34].

La valeur négative de ΔS reflète la diminution de désordre à l'interface solide-liquide durant le processus de biosorption et la valeur de ΔS obtenue est assez proche de -0.13202 , valeur rapportée dans [5], indiquant ainsi une distribution organisée dans les canaux des fibres de la sciure de bois.

5.4 Compétition entre le phénol et le cuivre

Afin d'étudier la présence ou la compétition de deux éléments en solution, pour les sites actifs de la sciure de bois, une solution aqueuse contenant le phénol et le cuivre à des concentrations égales à 20mg/l pour chacun a été préparée. Suivant la même procédure expérimentale que précédemment, les résultats obtenus sont présentés sur la figure 5.42.

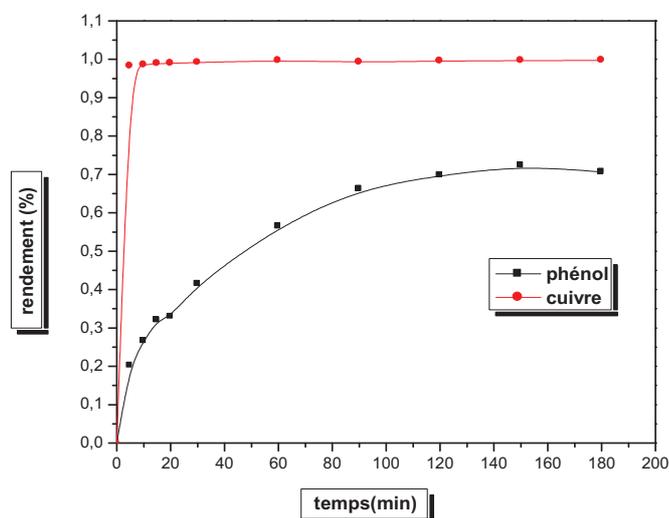


Figure 5.42 Etude de la compétition entre le phénol et le cuivre : $C_0=20\text{mg/l}$ (phénol, cuivre), $V=500\text{tr/min}$, $t=180\text{min}$, $T=22\text{ C}^0$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

La même figure montre que le taux d'adsorption augmente dans l'ordre : cuivre > phénol passant de 70.67 % pour le phénol jusqu'à 97.37 % pour le cuivre indiquant la meilleure affinité du cuivre vis-à-vis le support. Une explication de cet ordre d'affinité est proposée sur la base des hypothèses suivantes:

5.4.1 Le poids moléculaire

L'affinité montrée par la sciure de bois pour le cuivre peut être expliquée par l'effet de la masse atomique de l'élément considéré, qui est dans l'ordre suivant : phénol (94.11 g/mol) > Cu (63.54 g/mol).

Plus un élément est lourd plus sa mobilité est difficile, et sa diffusion est lente. Le cuivre est plus mobile que le phénol d'où il est mieux adsorbé, donc cette hypothèse peut justifier le résultat obtenu.

5.4.2 La solubilité

Le deuxième paramètre qui peut être pris en considération pour expliquer l'affinité du cuivre vis à vis la sciure de bois est la solubilité. Donc moins une substance est soluble et plus elle est adsorbée. La solubilité suit l'ordre phénol (80g/l) < Cu (220g/l), le cuivre étant sous sa forme hydratée. Cette hypothèse contredit le résultat obtenu.

5.5 Compétition entre le p-nitrophénol, l'o-chlorophénol et le phénol

Pour examiner la compétition ou la présence de trois éléments en solution, une solution aqueuse a été préparée contenant le p-nitrophénol, le o-chlorophénol et le phénol à des concentrations égales à 20mg/l pour chacun, suivant toujours la même procédure expérimentale.

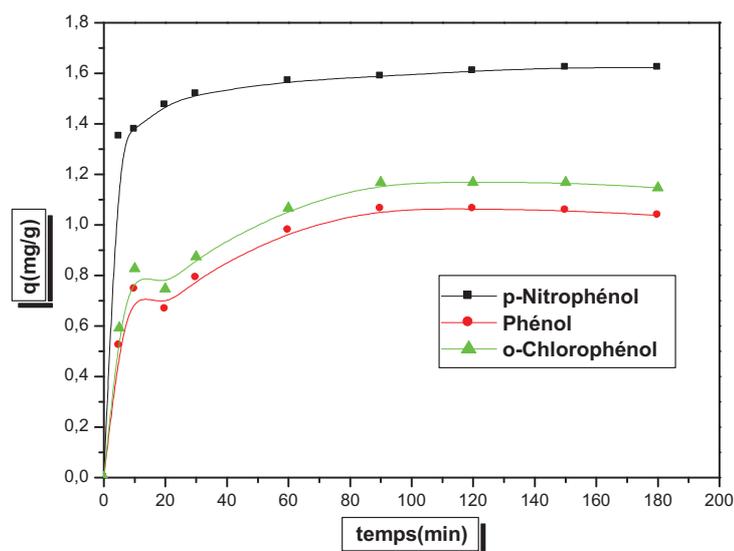


Figure 5.43 Etude de la compétition entre le p-nitrophénol, chlorophénol et le phénol

$C_0=20$ mg/l, $V=500$ tr/min, $t=180$ min, $T=20^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315$ mm, $r=10$ g/l, $\text{pH}=5.79$

Plusieurs paramètres influencent l'adsorption compétitive des phénols substitués. Cependant l'intérêt s'est porté sur ceux pouvant présenter des effets antagonistes et étudiés dans la littérature, considérant à titre d'exemple la solubilité de la molécule, son hydrophobicité (pour les solutions aqueuses), l'influence des substituants sur la densité électronique du noyau aromatique et le pH. Pour le présent travail le pH est inférieur au pKa des trois phénols donc le problème de l'effet de ce paramètre ne se pose pas et reste à étudier l'influence de trois autres paramètres précédents.

5.5.1 Solubilité

Les capacités d'adsorption suivent l'ordre inverse des solubilités. L'introduction de groupements NO_2 , Cl_2 au phénol augmente la capacité d'adsorption qui est due à la diminution de la solubilité dans l'eau [22]. Une faible solubilité implique comme conséquence des faibles forces entre le solvant et l'adsorbat, et une grande rétention donnant lieu à une adsorption. Le p-nitrophénol est moins soluble que le o-chlorophénol et le phénol d'où une meilleure adsorption.

5.5.2 Hydrophobicité

L'hydrophobicité des substituants présents sur le noyau aromatique augmente les capacités d'adsorption sur charbon actif. Comme mentionné dans le chapitre trois, un substituant hydrophobe situé près du groupement $-OH$ d'une molécule phénolique empêche la formation de liaison hydrogène avec l'eau et augmente donc la capacité d'adsorption [35]. Les hydrophobicités des trois phénols étudiés sont de 1.47, 1.91 et 2.15 pour le phénol, le nitrophénol et enfin le chlorophénol, respectivement. Donc l'hydrophobicité augmente dans le sens phénol < nitrophénol < chlorophénol indiquant une meilleure adsorption du chlorophénol. Donc ce paramètre n'explique pas les résultats obtenus où le mieux adsorbé a été le nitrophénol comparativement au chlorophénol et phénol. L'adsorption ne dépend donc pas exclusivement de l'hydrophobicité.

5.5.3 Effets donneur - accepteur d'électrons des substituants

Selon la nature des groupements fonctionnels liés au cycle aromatique, la densité électronique peut être modifiée. Par exemple, les groupements nitro ($-NO_2$) situés sur le noyau aromatique ont des effets inductif et mésomère attracteurs d'électrons : la densité électronique du noyau aromatique diminue, ce qui favorise l'interaction de type donneur (sciure) - accepteur (molécule aromatique) qui est plus prononcée dans le cas du nitrophénol et favorise la formation de liaisons entre les groupements carboxyliques de la surface du support et le noyau aromatique pauvre en électrons [22].

Par contre, le Cl un substituant halogéné a un effet inductif attracteur et un effet mésomère donneur. Dans ce cas, généralement l'effet mésomère est considéré comme prioritaire [36]. Les substituants ne semblent donc pas être impliqués directement dans l'interaction avec la surface du charbon, ce ne sont que leur caractéristique donneur - accepteur d'électrons qui vont intervenir en jouant sur la délocalisation des électrons π du noyau aromatique [37]. Donc le caractère fortement attracteur du groupement $-NO_2$ du nitrophénol explique sa meilleure adsorption comparée à celle de chlorophénol et du phénol.

5.6 Comparaison avec d'autres supports

A titre de comparaison, d'autres supports ont été considérés comme les peaux de banane à l'état brut et les déchets de céréales calcinés à $500^\circ C$ dans le cas d'adsorption de p-nitrophénol.

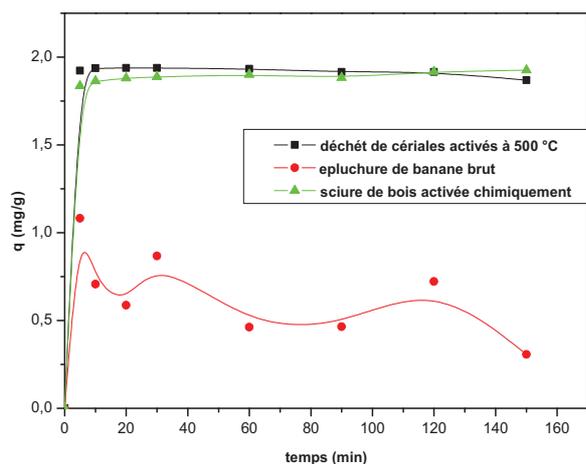


Figure 5.44 Comparaison d'adsorption du p-nitrophénol avec d'autres supports

$C_0 = 20 \text{ mg/l}$, $V = 500 \text{ tr/min}$, $t = 150 \text{ min}$, $d \leq 0.315 \text{ mm}$, $r = 10 \text{ g/l}$, $T = 20^\circ \text{C}$, $\text{pH} = 5.79$

La courbe de la figure ci-dessus montre qu'il y a un accroissement de la capacité d'adsorption dans l'ordre suivant: déchets de céréales \geq sciure de bois > les épluchures de banane à l'état brut. Le charbon actif et la sciure de bois atteignent la saturation pratiquement en même temps (la capacité d'adsorption à l'équilibre est : 1.91514, 1.91668 mg/g pour la sciure de bois et le charbon actif respectivement). La sciure de bois activée chimiquement a des performances comparables à celle du charbon issu des déchets de céréales, leurs courbes respectives sont assez proches.

La capacité d'adsorption des peaux de bananes vis-à-vis le p-nitrophénol est la plus faible, se manifestant sous forme de fluctuations, recommandant donc un traitement afin d'augmenter sa rétention.

5.7 Conclusion

Cette étude expérimentale est menée dans le but de tester expérimentalement la capacité de rétention de la sciure de bois après une activation chimique vis-à-vis la dépollution des eaux usées.

Le comportement de ce support à différents pH n'est pas le même pour le cuivre et les phénols. Ceci est relatif à la nature des fonctions de l'adsorbant et l'adsorbat et des interactions mises en jeu dans ce système (adsorbant-adsorbat).

A partir des résultats de la régression linéaires, l'adsorption du cuivre et des quatre phénols suit une cinétique du deuxième ordre, qui peut être contrôlée par la diffusion intraparticulaire qui n'est pas la seule étape limitante dans le cas de phénol, le p-chlorophénol et l'o-chlorophénol.

Les données expérimentales de l'étude de l'isotherme d'adsorption du cuivre montrent que l'adsorption de ce dernier sur la sciure de bois activée chimiquement est mieux représentée par le modèle de Langmuir, contrairement à celles du phénol, de l'o-chlorophénol, du p-chlorophénol et du p-nitrophénol qui sont mieux représentées par les modèles de Freundlich, Temkin, Temkin et Freundlich, respectivement.

Références bibliographiques

- [1] S. Larous , A. H. Meniai, M. Bencheikh-Lehocine. Experimental study of copper from aqueous solution by adsorption using sawdust; *Desalination* 185, 483-490 (2005).
- [2] ARRIS Sihem. Etude Expérimentale de l'Élimination des Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Sous Produits de Céréales ; thèse de doctorat en sciences, Université de Constantine (2008).
- [3] BULUT Yasemin, TEZ Zeki . Removal of heavy metals from aqueous solution by sawdust adsorption; *Journal of Environmental Sciences* 19, 160–166 (2007).
- [4] A.A. AHMAD, B.H. HAMEED, A.L. AHMAD. EQUILIBRIUM AND KINETICS OF DISPERSE DYE ADSORPTION ON ACTIVATED CARBON PREPARED FROM RATTAN SAWDUST BY CHEMICAL ACTIVATION; *International Conference on Environment* (2008).
- [5] Kumar Djamel Belaid, Smaïl Kacha. ETUDE CINETIQUE ET THERMODYNAMIQUE DE L'ADSORPTION D'UN COLORANT BASIQUE SUR LA SCIURE DE BOIS ; *Revue des sciences de l'eau ; Journal of Water Science*, vol. 24, n° 2, p. 131-144 (2011).
- [6] Lecheng Lei, Xiaojuan Li, Xingwang Zhang. Ammonium removal from aqueous solutions using microwave-treated natural Chinese zeolite; *Separation and Purification Technology* 58, 359–366 (2008).
- [7] E. Demibas, N. Diege, M.T, Sulak, M. Koby. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon; *Chem. Eng. J.*, 148, pp 480-487 (2009).
- [8] BELLIR Karima. CARACTERISATION ET ETUDE DE LA RETENTION DES POLLUANTS ORGANIQUES ET INORGANIQUES PAR DES ARGILES LOCALES : APPLICATION DANS L'IMPERMEABILISATION DES C.E.T ; thèse de doctorat en sciences, Université de Constantine 3 (2013).

- [9] ACAR, Filiz Nuran; EREN, Zeynep. Removal of Cu (II) ions by activated poplar sawdust (Samsun Clone) from aqueous solutions; *Journal of Hazardous Materials*. v.137, n.1, p.909-914 (2006).
- [10] A.B. Perez-Marin, V. Meseguer Zapata, J.F. Ortuno, M. Aguilar, J. Saez, M. Lorens. Removal of cadmium from aqueous solutions by adsorption onto orange waste; *Journal of Hazardous Materials*, B139, 122–131 (2007).
- [11] Taty-Costodes, V.C., Fauduet, H., Porte, C., Delacroix, A. Removal of Cd(II) and Pb(II) ions, from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust of *Pinus sylvestris*; *Journal of Hazardous Materials*, 105, 121-142 (2003).
- [12] Habib-ur-Rehman, Mohammad Shakirullah, Imtiaz Ahmad, Sher Shah and Hameedullah. Sorption Studies of Nickel Ions onto Sawdust of *Dalbergia sissoo*; *J. Chin. Chem. Soc.*, Vol. 53, No. 5, 1045-1052 (2006).
- [13] MOHAMMED AJMAL, AKHTAR HISSAIN KHAN, SHAMIM AHMAD: « ROLE OF SAWDUST IN THE REMOVAL OF COPPER(II) FROM INDUSTRIAL WASTE», Elsevier Science Ltd, *Wat.Res.* Vo.32.No.10.pp.3085, 3091. 1998
- [14] V.STANKOVIĆ, DM.GORGIEVSKI, G. BOGDANOVIĆ. HEAVY METAL IONS ADSORPTION FROM MINE WATERS BY SAWDUST; *Chemical Industry & Chemical Engineering Quarterly* 15 (4), 237–249 (2009).
- [15] Obiora-Okafo, Ifeoma.A, and Onukwuli .O.D. Utilization of Sawdust (*Gossweilerodendron balsamiferum*) as an Adsorbent for the Removal of Total Dissolved Solid Particles from Wastewater. *INTERNATIONAL JOURNAL OF MULTIDISCIPLINARY SCIENCES AND ENGINEERING*, VOL. 4, NO. 4 (2013) .
- [16] KHALFAOUI AMEL. Etude Expérimentale de L'élimination de Polluants Organiques et Inorganiques par Adsorption sur des Matériaux Naturels: Application aux Peaux d'Orange et de Banane", thèse de doctorat en sciences, Université Mentouri- Constantine (2012).
- [17] Alka Shukla, Yu-Hui Zhang, P. Dubey, J.L. Margrave, Shyam S. Shukla. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water; *Journal of Hazardous Materials* B95 137–152 (2002).

- [18] B.H. Hameed, A.A. Rahman. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material; *Journal of Hazardous Materials* 160, 576–581 (2008).
- [19] Augustine E. Ofomaja. Kinetics and pseudo-isotherm studies of 4-nitrophenol adsorption onto mansonia wood sawdust; *Industrial Crops and Products* 33, 418–428 (2011).
- [20] D.N. Jadhav et A.K. Vanjara. Removal of phenol from wastewater using sawdust, polymerized sawdust and sawdust carbon; *Indian Journal of Chemical Technology*, Vol.11, pp. 35-41 (2004).
- [21] Augustine E. Ofomaja, Emmanuel I. Unuabonah. Adsorption kinetics of 4-nitrophenol onto a cellulosic material, mansonia wood sawdust and multistage batch adsorption process optimization; *Carbohydrate Polymers* 83, 1192–1200 (2011).
- [22] Sumol Varghese, VP Vinod & TS Anirudhan. Kinetic and characterization of phenols adsorption onto novel activated carbon in water treatment. *Indian Journal of chemical technology*.vol.11, pp.825-833 (2004).
- [23] F. Edeline. *L'épuration physico-chimique des eaux ; théorie & technologie*, éditions CEBEDOC Liège Belgique (1992).
- [24] C. Moreno-Castilla. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials; *Carbon* 42, 83–94 (2004).
- [25] Mehmet Emin Argun , Sukru Dursun, Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics; *Journal of Hazardous Materials*, 141,77–85 (2007).
- [26] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption isotherms, kinetics, thermodynamics and desorption studies of 2, 4, 6-trichlorophenol on oil palm empty fruit bunch-based activated carbon; *Journal of Hazardous Materials* 164, 473-482 (2009).
- [27] F. Al Mardini. Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieu aqueux. Effet compétiteur des matières organiques naturelles ; Thèse de doctorat. Université de Poitiers (2008).

- [28] Société Anonyme De Gestion Des Eaux De Paris. Traitement De Potabilisation Des Eaux De Surface ; Adsorption Sur Charbon Actif (2006).
- [29] Garcia-Araya, J.F., Beltran, F.J., Alvarez, P., Masa, F.J. Activated carbon adsorption of some phenolic compounds; *Adsorption*, 9, 107-115(2003).
- [30] O.A. Ekpete.A.I. Spiff, M, Horsfall Jnr and P. Adowei. Adsorption of Phenol and Chlorophenol in Aqueous Solution on a Commercial Activated Carbon in Batch Sorption Systems; *Innovations in Science and Engineering* 2 (2012).
- [31] Ozioma Adaunwo EKPETE, Endurance NUGABI SOR, Eguson OGIGA and Jennifer Nkiruka AMADI. Adsorption of Pb^{2+} and Cu^{2+} ions from aqueous solutions by mango tree(*Mangifera indica*) sawdust; *Int. J. Biol. Chem. Sci.* 4(5): 1410-1416 (2010).
- [32] S.Q Memon, N.Memon, S.W Shah, M.Y Khuhawar, and M.I Bhangar. Sawdust –A green and economical sorbent for the removal and enrichment of cadmium(II) ions; *Journal of Hazardous Materials*, PP1-15, 2003.
- [33]: F-C. WU, R-L. Tseng, R-S. Juang. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay; *Environmental Technology*. Vol. 22 pp 721-729.
- [34] Ahmad B. Albadarin , Chirangano Mangwandi, Gavin M. Walker, Stephen J. Allen and Mohammad N. Ahmad. Biosorption Characteristics of Sawdust for the Removal of Cd(II) Ions: Mechanism and Thermodynamic Studies; *Chemical Engineering Journal*; 168(2), 691-699 (2011).
- [35] Singh.S, Yenki.M.K.N. Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon; *J.Chinese Chem.Soc.*; 53, 325-334 (2006).
- [36] Arnaud.P. Chimie organique- Cours ; 16^{ème} édition, Dunod (1996).
- [37] Dabrowski.A, Podkoscielny.P, Hubicki.Z, BarczaK.M. Adsorption of phenolic compounds by activated carbon- a critical review; *Chemosphere*, 58, 1049-1070 (2005).



CONCLUSION GENERALE

Conclusion générale

En conclusion on peut dire que cette étude avait comme principal objectif de tester la capacité et l'efficacité de la sciure de bois en vue de la dépollution des eaux usées industrielles chargées en polluants organiques (phénols) et métalliques. Le procédé d'élimination de ces polluants est basé sur la technique d'adsorption dont la performance et l'efficacité dépendent grandement de la nature du support utilisé comme adsorbant. Par conséquent la sciure de bois a été soumise à une activation chimique par l'acide sulfurique afin d'agir, favorablement, sur les propriétés de sa surface.

Dans un premier temps, les caractéristiques de la sciure de bois activée chimiquement, tant au niveau chimique qu'au niveau textural, ont été déterminées grâce à diverses analyses.

En outre, les propriétés chimiques, et notamment la charge superficielle de surface (dépendant du pH), peuvent induire des forces électrostatiques d'attraction ou de répulsion.

Pour quantifier les fonctions de surface, la méthode de Boehm a été utilisée montrant ainsi que les fonctions prédominantes à la surface de la sciure de bois activée chimiquement sont de type acide. Ce résultat est cohérent avec le résultat de détermination de pH_{pzc} ($pH_{pzc} = 4.48$). Les spectres IR ont montré une distribution similaire des pics identifiés pour la sciure à l'état brut et la sciure à l'état activé où deux modifications ont eu lieu dans ce deuxième cas lors du traitement par l'acide sulfurique, notamment le renforcement, des fonctions acides carboxyliques et la création de groupes carbonyles.

Les images de MEB des deux matériaux avant et après activation par l'acide sulfurique ont montré que la sciure de bois à l'état brut est caractérisée par une structure hautement orientée sous forme de filaments remplis de matériau poreux conférant un caractère anisotrope à ce support, et que l'acide sulfurique a comme effet l'élimination de l'anisotropie de la sciure de bois et l'augmentation de sa porosité ainsi que l'alignement de ces pores sous forme de nids d'abeille.

La caractérisation par la méthode de B.E.T de la sciure de bois avant et après activation chimique a confirmé une faible amélioration dans sa surface spécifique où l'acide sulfurique a permis d'augmenter la surface spécifique de la sciure de bois de $3.846 \text{ m}^2/\text{g}$ à $4.132 \text{ m}^2/\text{g}$.

Les premiers essais, en batch ont permis de mettre en évidence une adsorption rapide de p-nitrophénol où l'équilibre a été atteint au bout de 20 et 30 min pour le cuivre et le p-chlorophénol, respectivement et contrairement au phénol et le o-chlorophénol où l'adsorption a été assez lente pour atteindre l'équilibre après 60min.

L'étude de la cinétique de rétention du cuivre et des quatre phénols (Phénol, p-Nitrophénol, p-Chlorophénol et o-Chlorophénol) montre que cette dernière est réellement conforme à une cinétique du pseudo second ordre. Cela est clairement confirmé par les valeurs des facteurs de corrélation correspondants à chaque polluant. Cette cinétique est contrôlée par le phénomène de diffusion intraparticulaire pour tous les polluants étudiés, mais elle n'est pas la seule étape limitante surtout dans le cas de phénol, p-chlorophénol et le o-chlorophénol vue que la diffusion externe fait part de processus de l'adsorption (les valeurs de R^2 élevées).

Le taux d'élimination du cuivre et des phénols a atteint son maximum à un pH entre 4-6. L'étude du pH a confirmé que l'échange d'ions est le processus responsable de la rétention du cuivre. Par contre dans le cas des phénols le mécanisme donneur (la surface de la sciure) -accepteur (cycle aromatique des phénols) et la formation de liaison d'hydrogène sont les responsables de leur rétention.

L'effet de la concentration initiale, ainsi que le rapport solide/ liquide pour tous les composés ont aussi été examinés, indiquant que l'augmentation de la concentration initiale en polluants agit favorablement sur la capacité d'adsorption, et l'augmentation de la masse d'adsorbant, rapport solide liquide, entraîne une diminution de la capacité d'adsorption.

L'adsorption du cuivre sur la sciure de bois activée chimiquement est décrite par l'isotherme de Langmuir après calage des données expérimentales. Par contre celles de l'adsorption de phénol et de l'o-chlorophénol sont mieux décrites par le modèle de Freundlich. Celle de p-chlorophénol est décrite par le modèle de Temkin. Pour le p-nitrophénol son adsorption est représentée par le modèle de Freundlich et Temkin.

L'étude thermodynamique de l'adsorption de p-chlorophénol a permis de dire que le processus d'adsorption est non spontané ($\Delta G > 0$). La réaction est exothermique et la valeur élevée de l'enthalpie (-40.08026 kJ/mol) indique clairement qu'il s'agit bien d'une chimisorption. La valeur négative de ΔS reflète la diminution de désordre à l'interface solide-liquide durant le processus de biosorption.

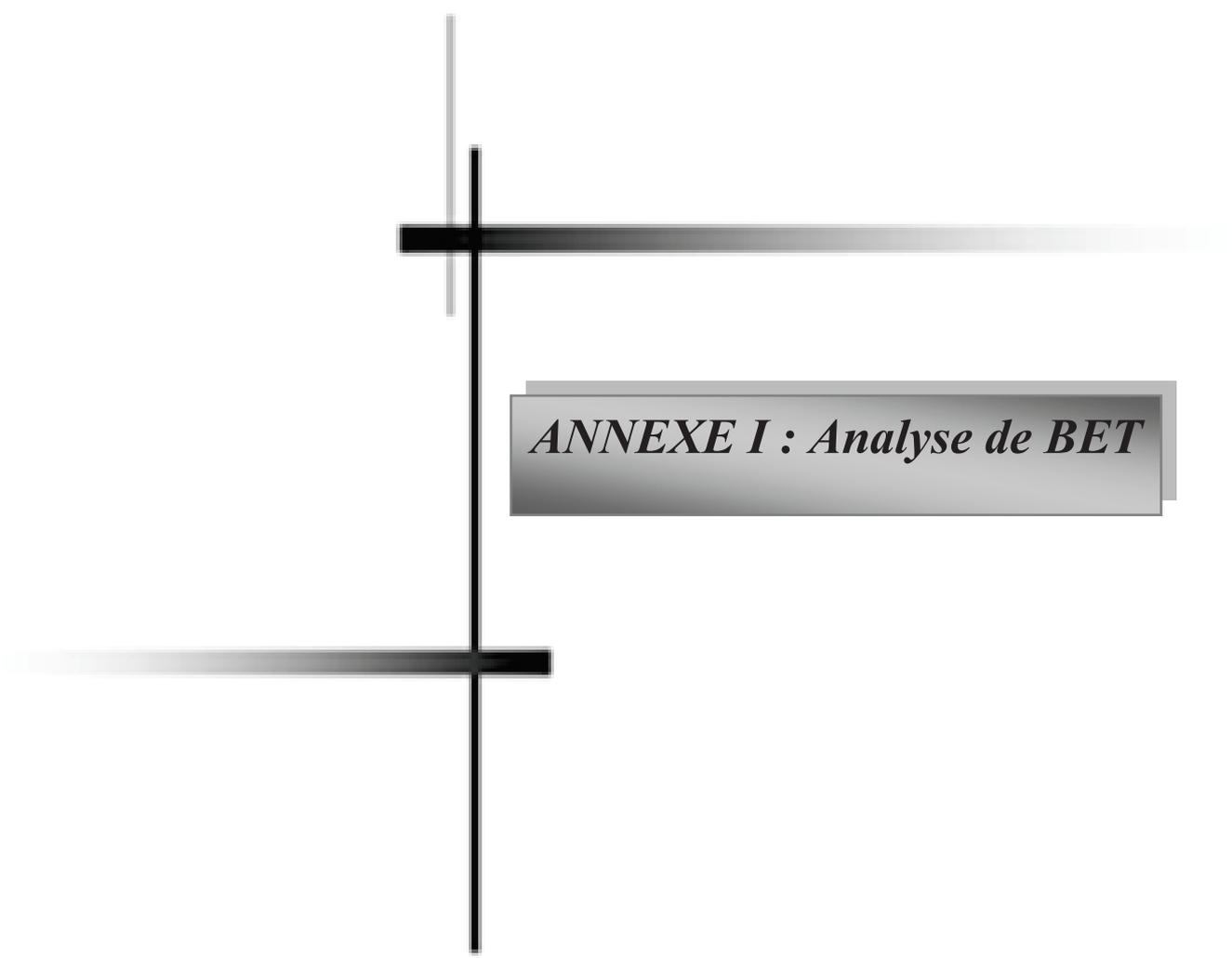
L'étude de la compétition entre le phénol et le cuivre pour les sites actifs de la sciure de bois a été également effectuée et a montré que l'affinité du support vis-à-vis les deux éléments est meilleure pour le cuivre, comparativement au Phénol. Ceci peut être justifié par la taille des particules. Les rendements de la rétention ont atteint 70.67% et 97.37% pour le phénol et le cuivre, respectivement.

Les résultats de la compétition entre le p-nitrophénol, le o-chlorophénol et le phénol pour les sites actifs du support considéré indiquent que la sciure de bois a une bonne affinité vis à vis l'élimination du p-nitrophénol. Ce résultat a été interprété en utilisant plusieurs hypothèses entre autres la solubilité, l'hydrophobicité et l'effet donneur - accepteur d'électrons des substituants.

Comparativement à d'autres adsorbants utilisés dans le laboratoire LIPE (Université Constantine 3), la sciure de bois activée chimiquement a montré des performances comparables à celle du charbon actif issue des déchets de céréales calcinés à 500°C, vis-à-vis l'élimination de p-nitrophénol.

A la fin de cette étude il peut être conclu que la sciure de bois présente une bonne efficacité en plus de sa disponibilité et du moindre coût de préparation.

Les perspectives sont la mise au point du procédé et l'optimisation des performances de dépollution par des tests en colonne pour se rapprocher des conditions réelles et aussi combiner deux techniques, l'adsorption et l'oxydation, afin de concentrer des pollutions organiques relativement diluées et de les dégrader soit séquentiellement soit en continu par oxydation.



ANNEXE I : Analyse de BET

I. Surface spécifique, distribution de pores et isotherme d'adsorption de la sciure de bois activée

Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes

Date: 04/09/2013

Quantachrome Instruments
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	echAavr2013			
Description				
Comments	Dégazage 200°C pendant 16h			
File Name	echAunivconsavril2013			Nova File
Sample Wt.	0.1530 g	Bath Temp.	77.35 K	Station ID
A				
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator
HAMMOUCHE				
Xsec. Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time		Analysis
Time	120.3 min			
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	End of Run
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s	

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.1528e-01	0.4170	2.500E+02
2.2540e-01	0.7726	3.014E+02
3.3604e-01	1.0484	3.862E+02
4.4632e-01	1.3651	4.725E+02

Area = 4.132E+00 m²/g

Slope = 6.816E+02

Y - Intercept = 1.612E+02

Correlation Coefficient = 0.993840

C = 5.229E+00

Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes

Date: 04/09/2013

Quantachrome Instruments
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	echCavr2013				
Description					
Comments	Dégazage 200°C pendant 16h				
File Name	echCunivconsavril2013			Nova File	
Sample Wt.	0.1540 g	Bath Temp.	77.35 K	Station ID	A
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator	HAMMOUCHE
Xsec. Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time		Analysis Time	126.1 min
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	End of Run	
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s		

BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter	Pore Vol	Pore Surf Area	Dv(d)	Ds(d)	Dv(log d)	Ds(log d)
Å	[cc/g]	[m ² /g]	[cc/Å/g]	[m ² /Å/g]	[cc/g]	[m ² /g]
19.09	5.105E-04	1.070E+00	9.359E-05	1.961E-01	4.085E-03	8.561E+00
24.85	1.290E-03	2.325E+00	1.283E-04	2.065E-01	7.305E-03	1.176E+01
31.74	1.968E-03	3.180E+00	8.812E-05	1.110E-01	6.408E-03	8.076E+00
40.94	2.862E-03	4.053E+00	8.351E-05	8.159E-02	7.827E-03	7.647E+00
54.80	3.396E-03	4.442E+00	3.135E-05	2.288E-02	3.923E-03	2.864E+00
79.31	4.094E-03	4.795E+00	2.183E-05	1.101E-02	3.932E-03	1.983E+00
140.27	4.710E-03	4.970E+00	6.844E-06	1.952E-03	2.133E-03	6.082E-01
1147.12	1.237E-02	5.237E+00	3.982E-06	1.389E-04	7.252E-03	2.529E-01

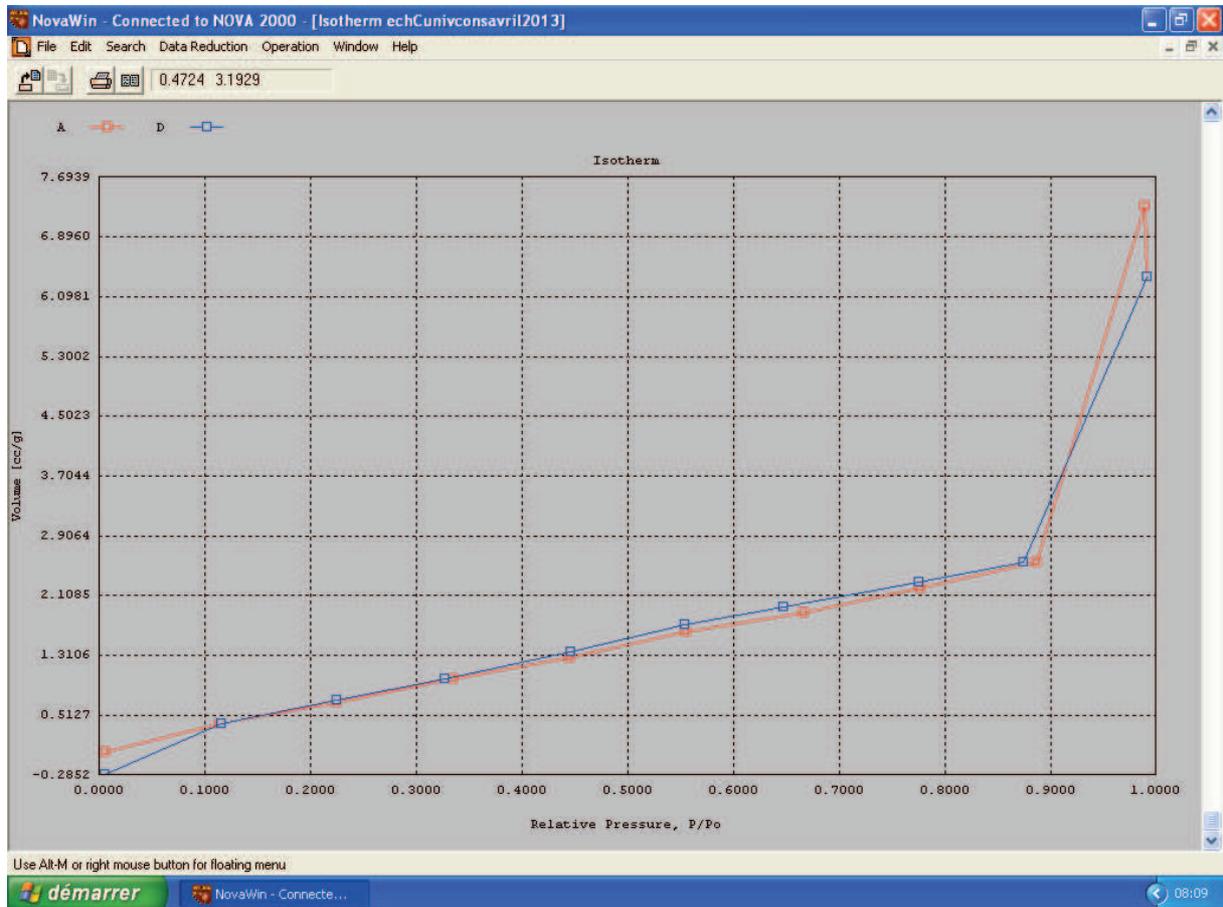


Figure 1 : Isotherme d'adsorption de la sciure de bois à l'état activé

II. Surface spécifique, distribution de pores et isotherme d'adsorption de la sciure de bois à l'état brut

Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes

Date: 04/09/2013

Quantachrome Instruments
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID	echAavr2013			
Description				
Comments	Dégazage 200°C pendant 16h			
File Name	echAunivconsavril2013			Nova File
Sample Wt.	0.1530 g	Bath Temp.	77.35 K	Station ID
A				
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator
Adsorbate	Nitrogen	Outgas Temp.		Operator
HAMMOUCHE				
Xsec. Area	16.2 Å ² /molecule	Outgas Time		Analysis
Time	120.3 min			
NonIdeality	6.580E-05	P/Po Toler.	0.100/0.100	End of Run
Molecular Wt.	28.0134 g/mol	Equil. Time	60/60 s	

MULTIPOINT BET

P/Po	Volume [cc/g] STP	1/(W((Po/P)-1))
1.1514e-01	0.4018	2.591E+02
2.2577e-01	0.6786	3.438E+02
3.3604e-01	0.9908	4.087E+02
4.4646e-01	1.2736	5.067E+02

Area = 3.846E+00 m²/g

Slope = 7.314E+02

Y - Intercept = 1.742E+02

Correlation Coefficient = 0.997203

C = 5.199E+00

Centre de Recherche et Développement CRD, direction gisement Sonatrach à Boumerdes

Date: 04/09/2013

Quantachrome Instruments
Quantachrome NOVA Automated Gas Sorption System Report
NOVA for Windows® Version 1.12

Sample ID echAavr2013
Description
Comments Dégazage 200°C pendant 16h
File Name echAunivconsavril2013 Nova File
Sample Wt. 0.1530 g Bath Temp. 77.35 K Station ID A
Adsorbate Nitrogen Outgas Temp. Operator HAMMOUCHE
Xsec. Area 16.2 Å²/molecule Outgas Time Analysis Time 120.3 min
NonIdeality 6.580E-05 P/Po Toler. 0.100/0.100 End of Run
Molecular Wt. 28.0134 g/mol Equil. Time 60/60 s

BJH ADSORPTION PORE SIZE DISTRIBUTION

Diameter Å	Pore Vol [cc/g]	Pore Surf Area [m ² /g]	Dv(d) [cc/Å/g]	Ds(d) [m ² /Å/g]	Dv(log d) [cc/g]	Ds(log d) [m ² /g]
19.08	9.152E-04	1.919E+00	1.686E-04	3.534E-01	7.356E-03	1.542E+01
24.84	1.597E-03	3.017E+00	1.118E-04	1.801E-01	6.366E-03	1.025E+01
31.73	2.461E-03	4.106E+00	1.125E-04	1.417E-01	8.177E-03	1.031E+01
40.93	3.359E-03	4.983E+00	8.387E-05	8.196E-02	7.859E-03	7.680E+00
54.80	3.865E-03	5.352E+00	2.967E-05	2.166E-02	3.714E-03	2.711E+00
79.42	4.196E-03	5.519E+00	1.030E-05	5.188E-03	1.858E-03	9.357E-01
140.46	4.973E-03	5.740E+00	8.639E-06	2.460E-03	2.696E-03	7.677E-01

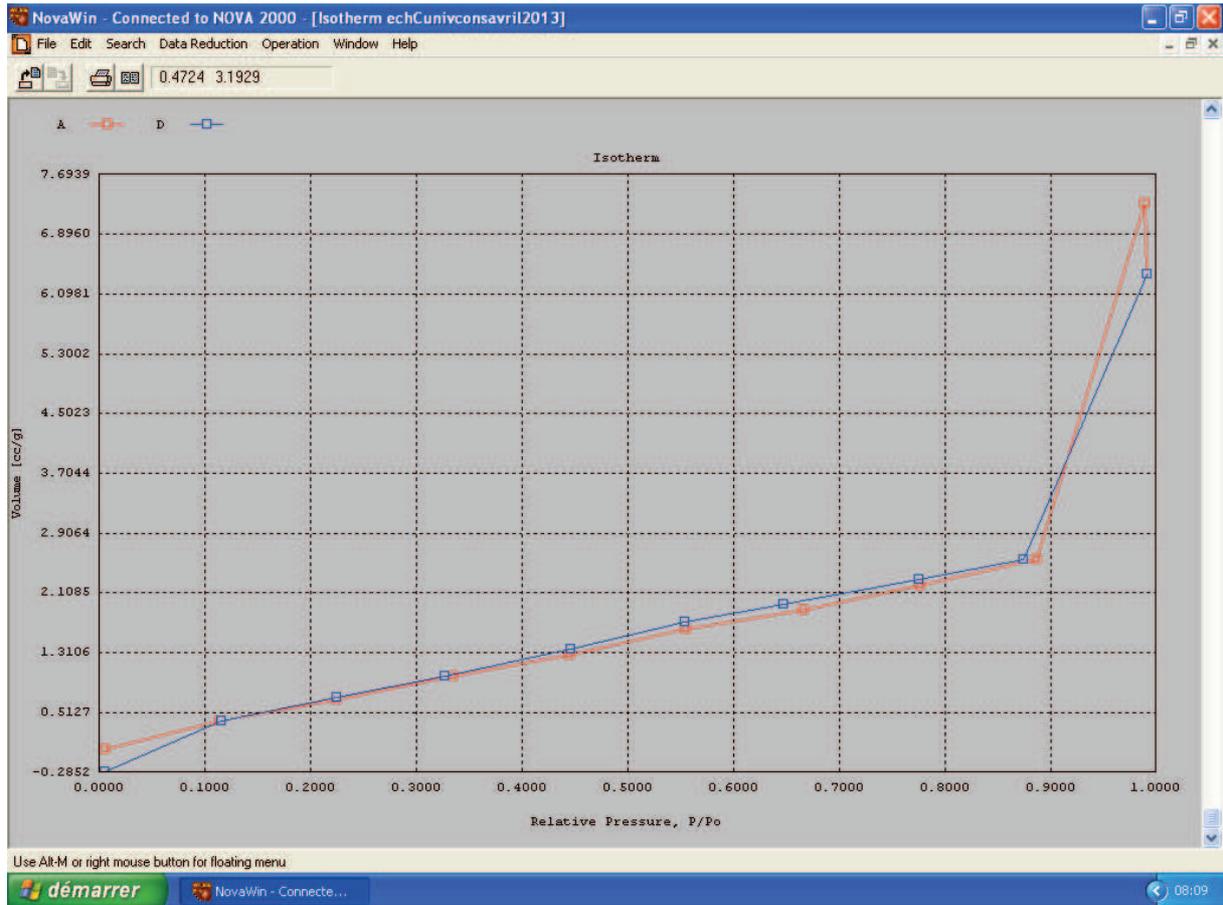


Figure 2 : Isotherme d'adsorption de la sciure de bois à l'état brut



ANNEXE II : Dosage de Boehm

Méthode de calcul de dosage de Boehm

La quantification de groupements acides et basiques a été effectuée à travers les calculs suivants [1] :

$$n_{CSF} = [B]V_B - [HCl]V_{HCl} \frac{V_B}{V_f} \quad (\text{II.1})$$

Avec :

n_{CSF} : nombre de moles des fonctions acides de surface de l'adsorbant qui réagissent avec la base adéquate (NaOH, NaHCO₃ ou Na₂CO₃) durant l'étape d'agitation ;

[B] : Concentration de la base mélangée avec l'adsorbant (0.1M) ;

V_B : Volume de la base mélangée avec l'adsorbant (50 mL) ;

V_f : Volume du filtrat pris du volume de la base V_B (10 mL) ;

[HCl] : Concentration de la solution de HCl utilisée pour le titrage direct (0.1M) ;

V_{HCl} : Volume de la solution de HCl à l'équilibre (c'est le volume au point d'équivalence).

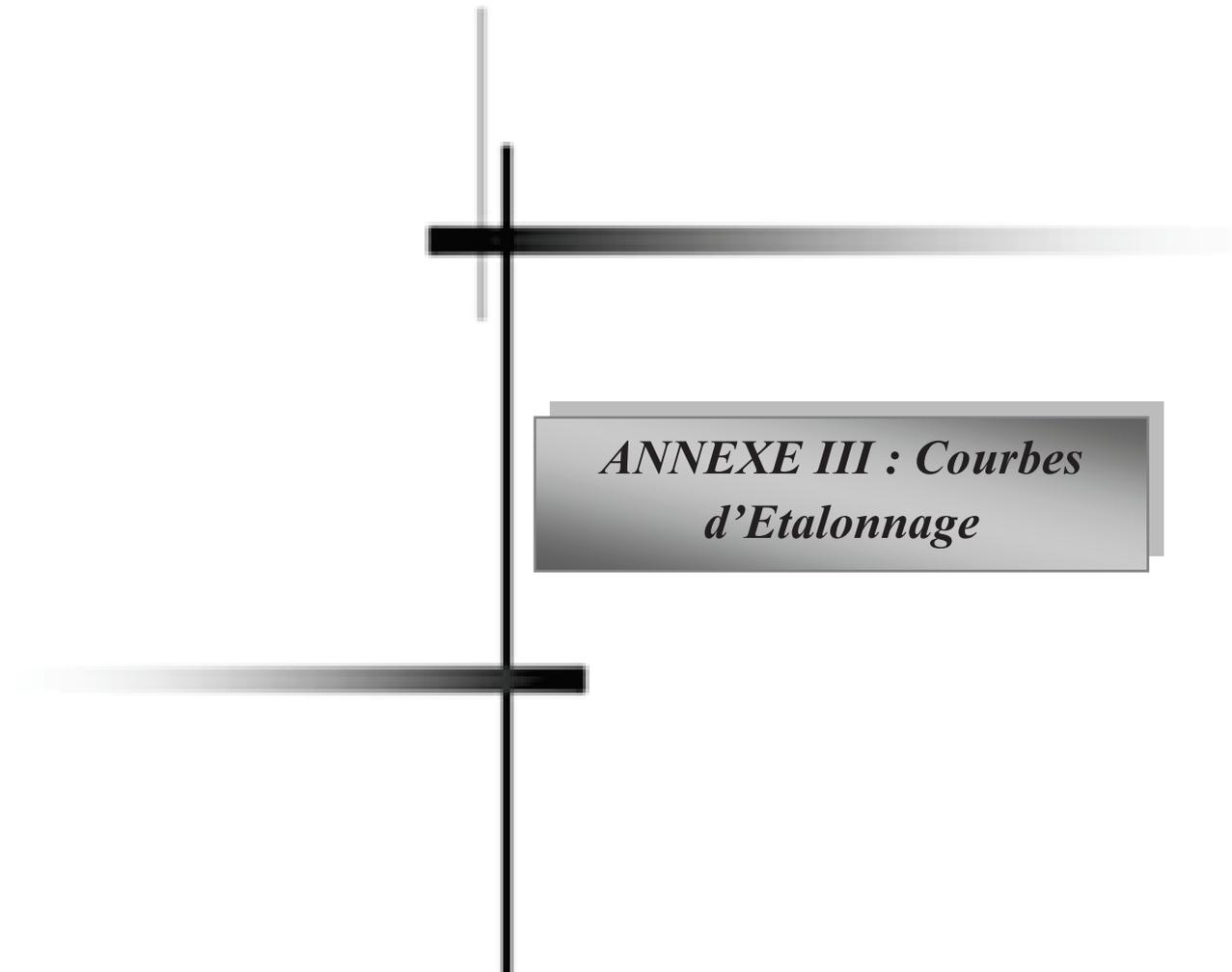
Fonctions acides (mmol. g⁻¹) [2]: $\frac{n_{CSF}}{m_{adsorbant}}$

Soulignons qu'en pratique le dosage des fonctions de surface par la méthode de Boehm a été réalisé trois fois, et qu'il a été effectué en utilisant les indicateurs colorés. Les réactions de neutralisation ont été aussi suivies par pH-métrie, par la détermination du point équivalent et pour confirmer les résultats obtenus en utilisant les indicateurs colorés.

Références bibliographiques

[1] Sarah L. Goertzen, Kim D. The'riault, Alicia M. Oickle, Anthony C. Tarasuk, Heather A. Andreas. Standardization of the Boehm titration. Part I. CO₂ expulsion and endpoint determination ; CARBON 48, 1252-1261(2010).

[2] Tatianne Ferreira de Oliveira. Étude d'un procédé de dépollution basé sur le couplage ozone / charbon actif pour l'élimination des phtalates en phase aqueuse ; Thèse de Doctorat, Université d'Orleans (2011).



*ANNEXE III : Courbes
d'Etalonnage*

1. Courbe d'étalonnage du cuivre

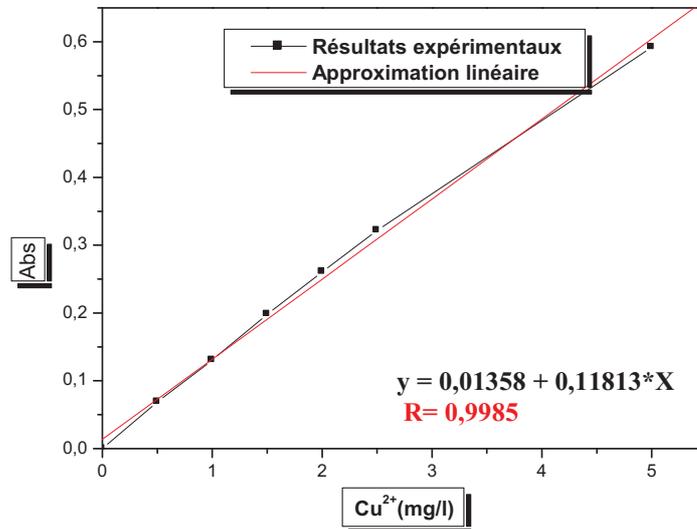


Figure 1 : Courbe d'étalonnage du cuivre.

2. Données spectrales et courbe d'étalonnage de phénol

2.1 Spectre du phénol

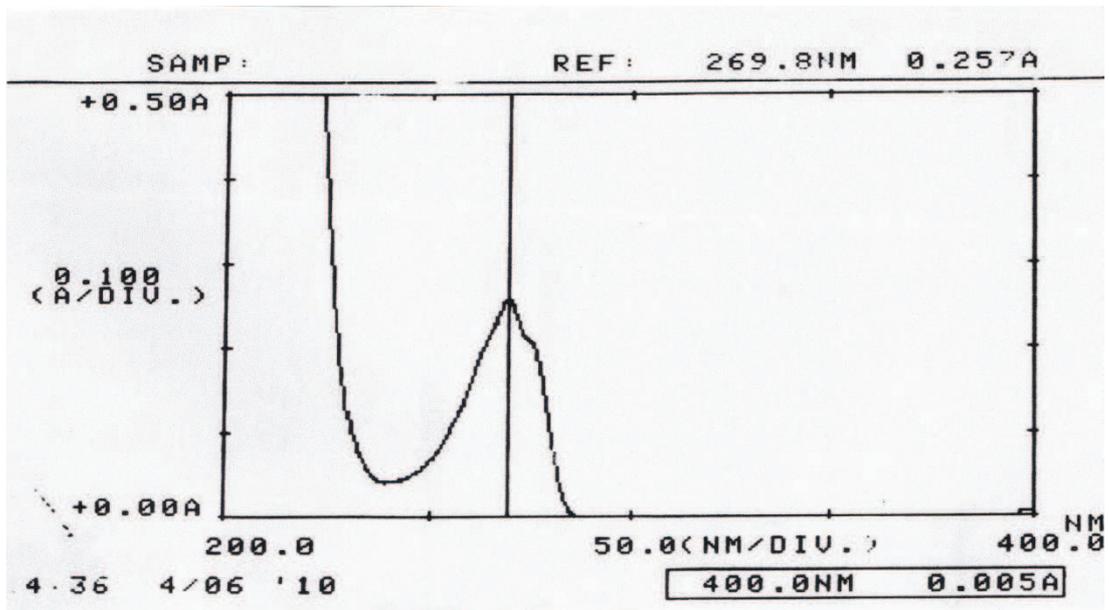


Figure 2 : Spectre du phénol.

2.2 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage du phénol

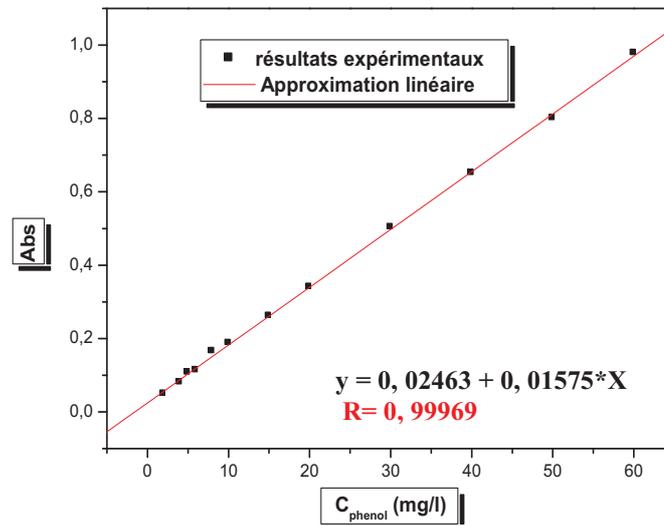


Figure 3 : Courbe d'étalonnage de phénol.

3. Données spectrales et courbe d'étalonnage de p-nitrophénol

3.1 Spectre de p-nitrophénol

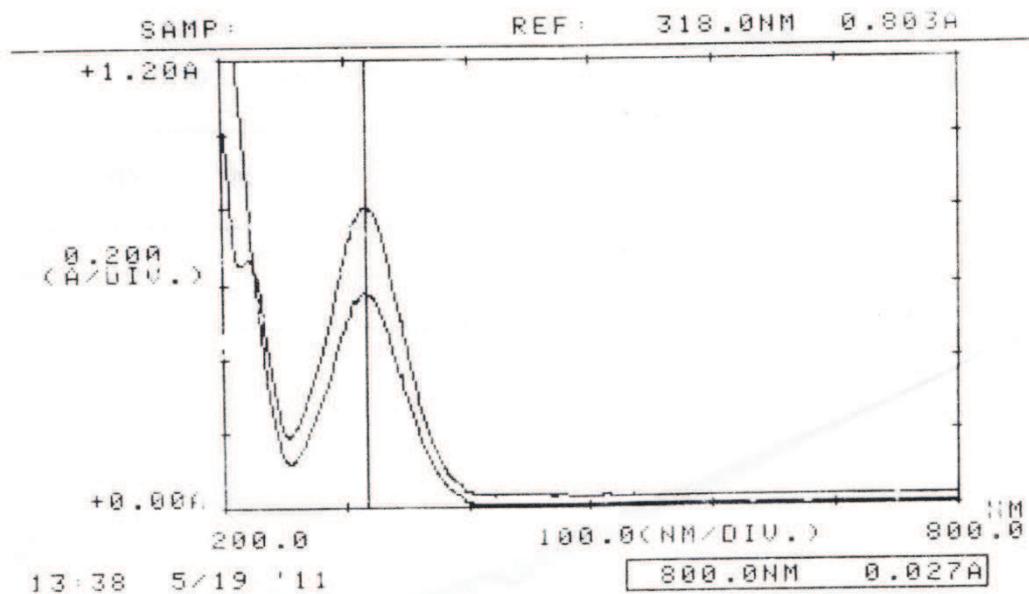


Figure 4 : Spectre de p-nitrophénol

3. 2 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de p-nitrophénol

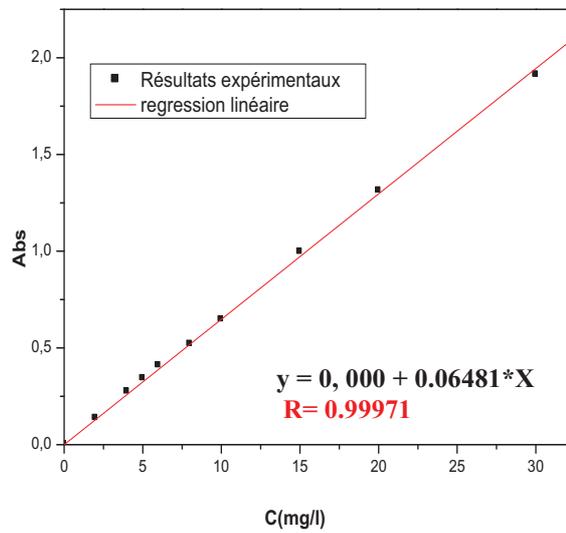


Figure 5 : Courbe d'étalonnage de p-nitrophénol/

4. Données spectrales et courbe d'étalonnage de p-chlorophénol

4.1 Spectre de p-chlorophénol

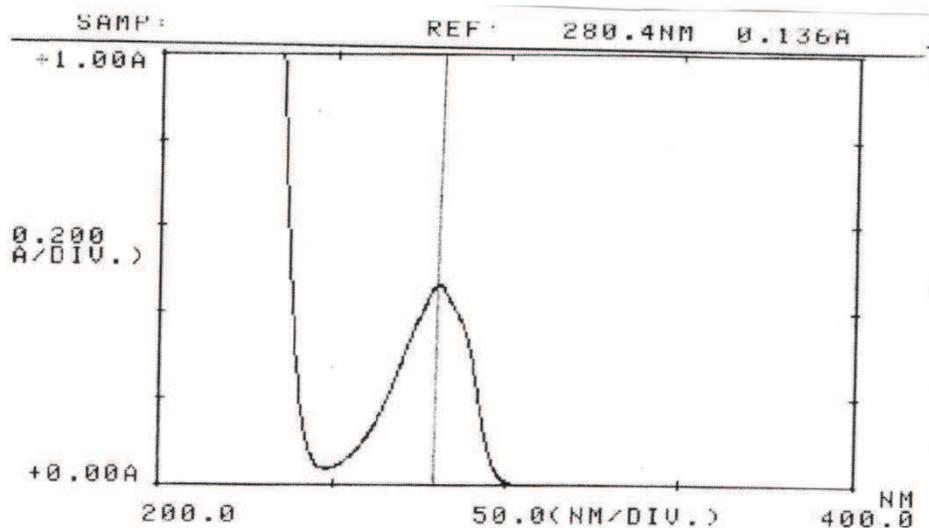


Figure 6 : Spectre de p-chlorophénol

4.2 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de p-chlorophénol

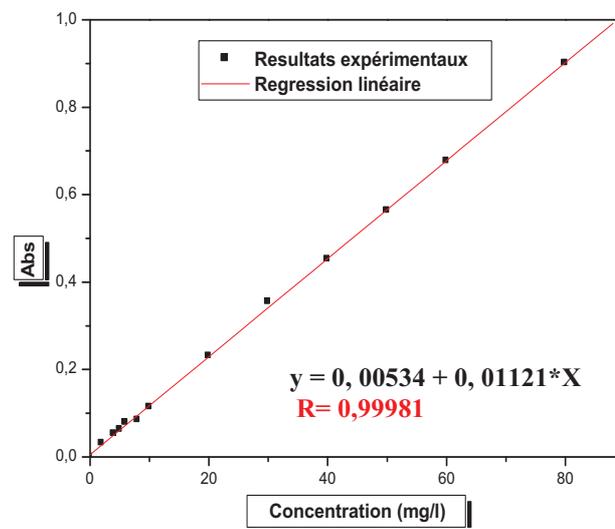


Figure 7 : Courbe d'étalonnage de p-chlorophénol.

5. Données spectrales et courbe d'étalonnage de l'o-chlorophénol

5.1 Spectre de l'o-chlorophénol

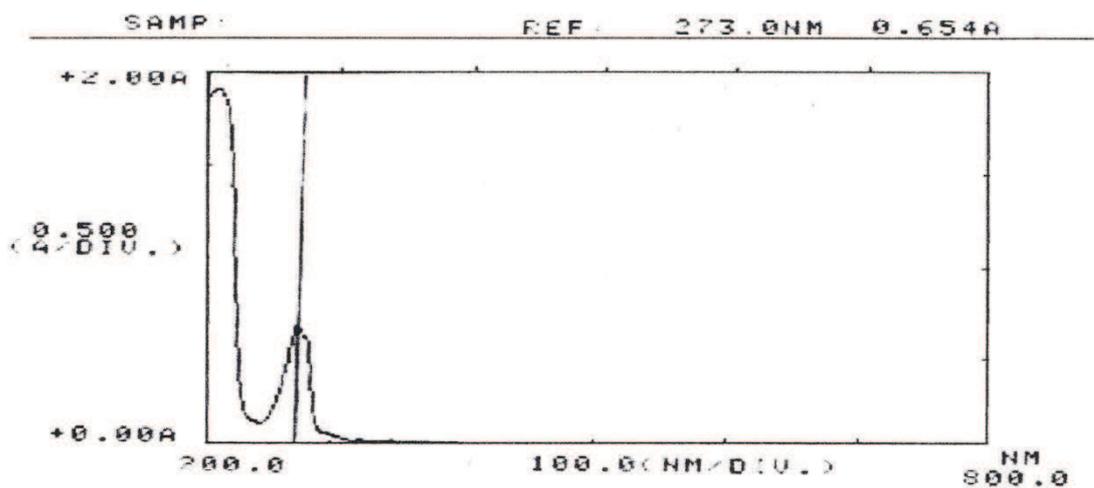


Figure 8 : Spectre de l'o-chlorophénol

5.2 Représentation graphique de la courbe d'étalonnage de l'o-chlorophénol

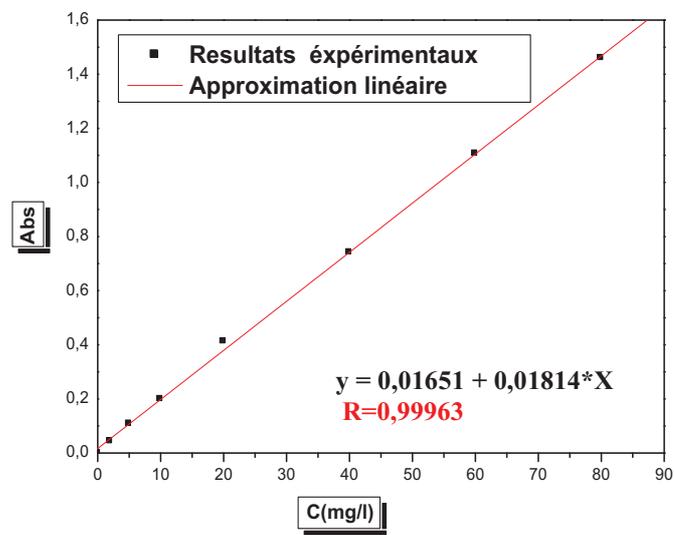
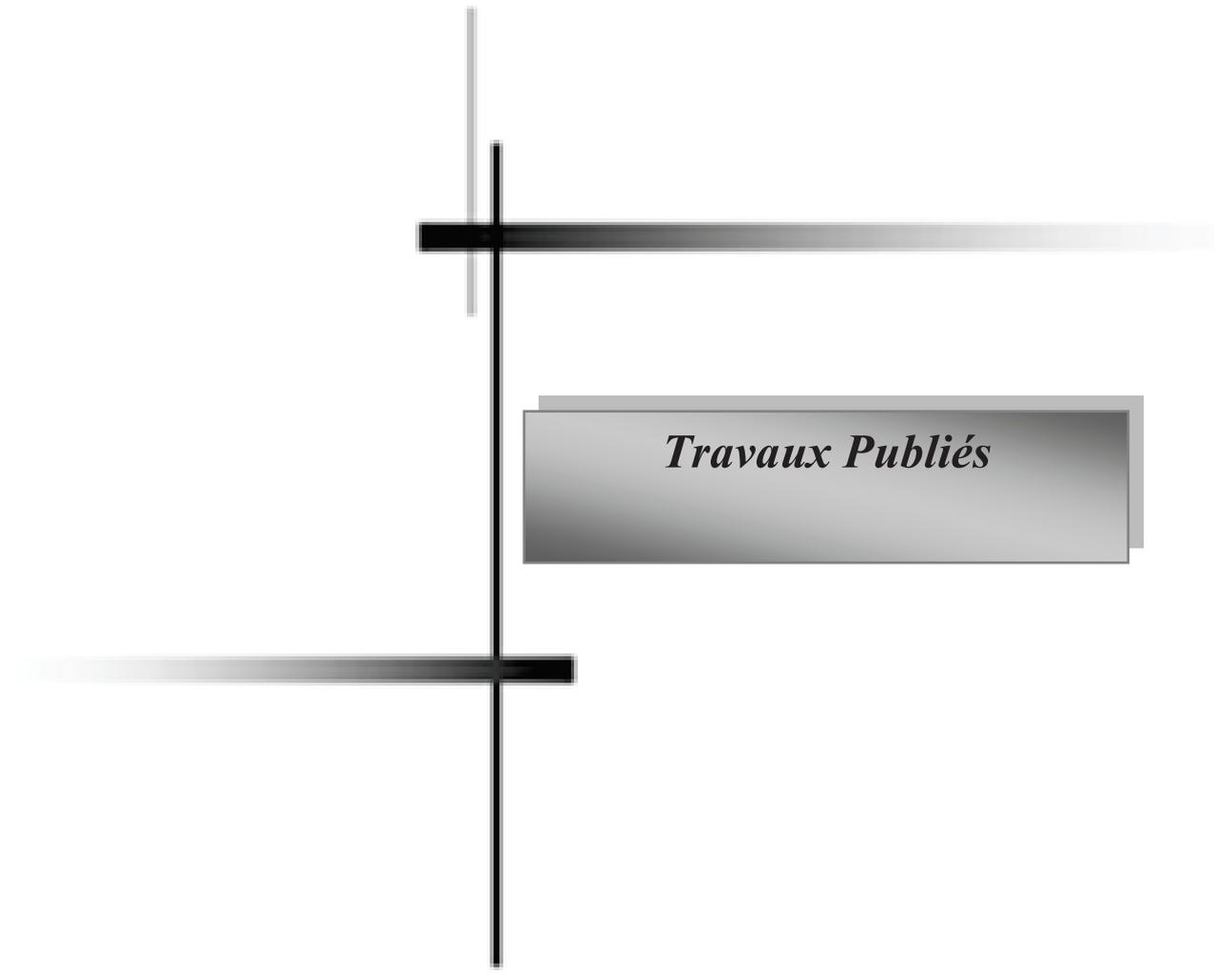


Figure 9 : Courbe d'étalonnage de l'o-chlorophénol



Travaux Publiés

This article was downloaded by: [A.-H. Meniai]

On: 30 May 2013, At: 10:44

Publisher: Taylor & Francis

Informa Ltd Registered in England and Wales Registered Number: 1072954 Registered office: Mortimer House, 37-41 Mortimer Street, London W1T 3JH, UK



Desalination and Water Treatment

Publication details, including instructions for authors and subscription information:

<http://www.tandfonline.com/loi/tdwt20>

Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p-nitrophenol

S. Larous^a & A.-H. Meniai^a

^a Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri, Constantine, 25000, Algeria Phone: Tel./Fax: +213 31 81 88 80

Published online: 30 May 2013.

To cite this article: S. Larous & A.-H. Meniai (2013): Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p-nitrophenol, *Desalination and Water Treatment*, DOI:10.1080/19443994.2013.795716

To link to this article: <http://dx.doi.org/10.1080/19443994.2013.795716>

PLEASE SCROLL DOWN FOR ARTICLE

Full terms and conditions of use: <http://www.tandfonline.com/page/terms-and-conditions>

This article may be used for research, teaching, and private study purposes. Any substantial or systematic reproduction, redistribution, reselling, loan, sub-licensing, systematic supply, or distribution in any form to anyone is expressly forbidden.

The publisher does not give any warranty express or implied or make any representation that the contents will be complete or accurate or up to date. The accuracy of any instructions, formulae, and drug doses should be independently verified with primary sources. The publisher shall not be liable for any loss, actions, claims, proceedings, demand, or costs or damages whatsoever or howsoever caused arising directly or indirectly in connection with or arising out of the use of this material.



Elimination of organic pollutants from wastewater. Application to p-nitrophenol

S. Larous, A.-H. Meniai*

*Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés d'Environnement, Département de Chimie Industrielle, Université Mentouri, Constantine 25000, Algeria
Tel./Fax: +213 31 81 88 80; email: meniai@yahoo.fr*

Received 31 August 2012; Accepted 10 April 2013

ABSTRACT

The present study concerns the elimination of a phenolic compound such as p-nitrophenol from aqueous solutions, by adsorption onto sawdust. These compounds are recognized as organic pollutants because of their high toxicity and possible accumulation in the environment. The effects of various operating parameters such as the pH of the solution, the contact time, the initial concentration and the adsorbent dose, on the adsorption of p-nitrophenol, were investigated. The experimentally determined adsorption equilibrium data for p-nitrophenol was best fitted by the Freundlich isotherm model. The p-nitrophenol adsorption rate followed a pseudo-second-order kinetics. A competitive adsorption involving p-nitrophenol, o-chlorophenol and phenol was also considered and the maximum adsorption capacity varied in an increasing order as p-nitrophenol > o-chlorophenol > phenol. Finally this study showed that sawdust can be regarded as an interesting adsorbent for the elimination of organic pollutants such as aromatic compounds which are usually encountered in many industrial wastewater effluents.

Keywords: Sawdust; Phenols; p-nitrophenol; Adsorption; Retention; Freundlich

1. Introduction

Generally, industrial, agricultural, and domestic human activities may result in drastic environmental problems. One can cite global warming, soil and ground waters pollutions, etc. due to certain inorganic or organic compounds [1]. The latter's are the main interest of the present.

One of the most important classes of organic contaminants is Phenol and its derivatives [2]. They are known to be carcinogens and have important ecological consequences on soil and waters. They are also present in effluents issuing from various industries such as coal conversion, pharmaceutical, petroleum refining, petrochemicals, steel, paper, textile, food, pesticides industries, etc. [3].

Nitrophenols are common by-products of many industrial processes and among the most frequent

*Corresponding author.

Presented at the Conference on Membranes in Drinking and Industrial Water Production. Leeuwarden, The Netherlands, 10–12 September 2012.

Organized by the European Desalination Society and Wetsus Centre for Sustainable Water Technology

organic pollutants in agricultural wastewaters. They may be formed in air as a result of the atmospheric photochemical reactions of several aromatic compounds formed from anthropogenic sources [4]. They are classified as compounds exhibiting moderate to high toxicity in the aquatic environment and are also characterized as one of the most challenging classes of contaminants requiring removal from wastewater streams [5].

p-nitrophenol, also known as 4-nitrophenol, is one of such important organic compounds. It is a fine intermediate chemical, serving as a precursor of pharmaceuticals and pesticides [6]. p-Nitrophenol is known to be persistent, bioaccumulative and highly toxic. It can penetrate the human body through all routes and its toxic action is similar to that of aniline, contributing to the conversion of hemoglobin to methamoglobin, due to the oxidation of iron (II) to iron (III), hence resulting in an oxygen deficit in the body [7]. Therefore, the complete removal of p-nitrophenol or in some cases reduction of its concentration in wastewaters to an acceptable level has become a major challenge.

There are many methods for removing p-nitrophenol from aqueous solutions and one can cite liquid extraction [8], advanced oxidation processes [9], biological degradation, UV-oxidation [2] and adsorption which is the main concern of the present study. The choice of this technique was mainly guided by the fact that it is an easy and simple operation, and relatively less costly particularly if a free, abundant and performing adsorbent like sawdust is used.

2. Experimental

2.1. Adsorbate and solution

Analytical-reagent grade p-nitrophenol supplied by PRS Chiminova was used as the adsorbate in adsorption. A stock solution was prepared by dissolving the required amount of p-nitrophenol in distilled water without pH adjustment. Working solutions of the desired concentrations were obtained by successive dilutions.

2.2. Preparation of carbonized sawdust

Sawdust obtained from locally used wood was used. It was washed with hot distilled water to remove impurities like dust, and then dried at 80°C until a constant weight. The sorbent was activated with 1 N H₂SO₄ used in the ratio 1/10 (sawdust: H₂SO₄, w/w) at 150°C for 24 h, then soaked in 1% sodium bicarbonate solution overnight to remove residual acid. The mixture was dehydrated in an oven

overnight at 105°C. The carbonized sorbent was then dried and finally sieved to discrete sizes.

2.3. Batch equilibrium and kinetic studies

In adsorption equilibrium, experiments were conducted in a set of 100 mL Erlenmeyer flasks, where solutions of p-nitrophenol (65 mL) with different initial concentrations (5–100 mg/L) were added in these flasks. Equal masses of 0.65 g of activated sawdust of particle size ≤0.315 mm were added to p-nitrophenol solutions and each sample was kept at 20 ± 3°C to reach equilibrium of the solid–solution mixture. The pH of the solutions was adjusted with NaOH 0.1 M (1 M) and HNO₃ 0.1 M (1 M).

A similar procedure was followed for another set of Erlenmeyer flask containing the same p-nitrophenol concentration without activated carbon to be used as a blank. The flasks were then removed from the shaker and the final concentration of p-nitrophenol in the solution was analyzed using a spectrophotometer UV–(UV 160 A SHIMADZU). Each experiment was duplicated under identical conditions. The amount of adsorption at equilibrium, q_e (mg/g), was calculated by

$$q_e = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{w} \quad (1)$$

where C_0 and C_e (mg/L) are the liquid-phase concentrations of p-nitrophenol at initial and equilibrium, respectively. V (L) is the volume of the solution, and W (g) is the mass of dry adsorbent used.

The procedures of kinetic experiments were basically identical to those of equilibrium tests. The aqueous samples were taken at preset time intervals and the concentrations of p-nitrophenol were similarly measured.

3. Results and discussion

3.1. Effect of pH

The pH of the solution is important for its effect on the adsorbent and sorbate since it influences the respective present functional groups [10]. Therefore, adsorption of p-nitrophenol was studied over pH range of 2.00–10.02 as shown in Fig. 1 where it can be observed that the removal of p-nitrophenol increases with increasing pH from 0.62770 mg/g at pH equal 2.0 to 1.88310 mg/g at pH equal 6.0. This can be explained by solubility and equilibrium dissociation.

An inverse relationship exists between sorbate solubility and its adsorption potential [11] where a low solubility implies that weak forces exist between solvent and sorbate molecule, resulting in high amount of

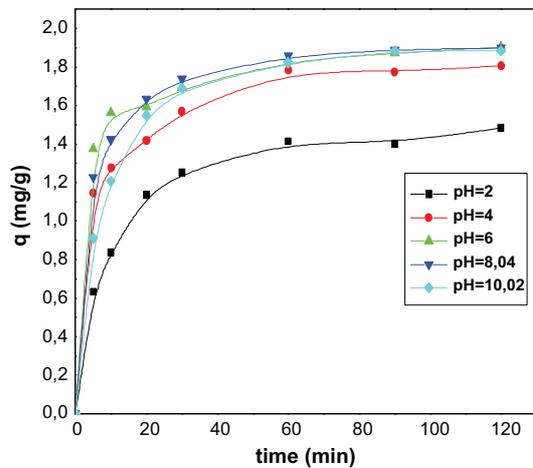


Fig. 1. Effect of pH on the retention of p-nitrophenol $C_0=20$ mg/l, $V=500$ rpm, $t=180$ min, $T=20\pm 3^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315$ mm, $r=10$ g/l.

uptake. A decrease in the adsorption at higher pH may possibly be due to the increased solubility of p-nitrophenol and the abundance of OH^- ions thereby increasing hindrance to diffusion of phenolate anions. p-Nitrophenol moderate acid with $\text{p}K_a=7.1$ dissociates at $\text{pH} > \text{p}K_a$ to the anionic form and the sawdust surface is negatively charged [12]. This will generate repulsion between sorbate and adsorbent and the amount of p-nitrophenol adsorbed will be very small as shown in Fig. 1. While at acidic pH, the percentage removal was higher because p-nitrophenol was not dissociated and the dispersion interactions predominated.

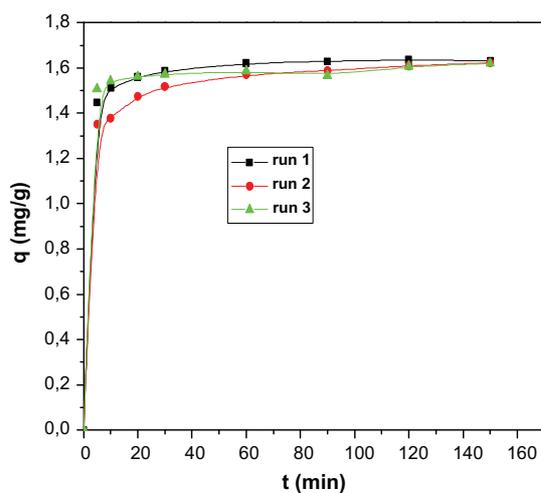


Fig. 2. Effect of contact time on the retention of p-nitrophenol: $C_0=20$ mg/l, $V=500$ rpm, $T=20\pm 3^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315$ mm, $r=10$ g/l, $\text{pH}=5.79$.

3.2. Effect of contact time

Fig. 2 shows the effect of contact time on the removal of p-nitrophenol. The saturation curves rises sharply during the initial stages, indicating that there are a great number of readily accessible vacant sites. Afterwards a plateau is reached in all curves indicating a saturation of the adsorbent, after about 3 h of stirring time. Therefore an equilibrium time of 3 h was assumed for all further experimental runs.

3.3. Effect of initial concentration

The effect of the initial concentration of p-nitrophenol on the adsorption was studied in the range of $5\text{--}100$ mg L^{-1} as shown in Fig. 3. It is found that, the adsorption of p-nitrophenol onto activated sawdust or activated carbon obtained from sawdust was found to be concentration dependent. The removal of p-nitrophenol increases with increase of initial concentration. The removal curves are smooth and continuous, indicating the formation of monolayer coverage of the p-nitrophenol molecules onto the outer surface of the adsorbent. The adsorption capacity at equilibrium (q_e) increased from 0.493965759 to 9.40387314 mg/g with an increase in the initial concentration of p-nitrophenol from 5 to 100 mg L^{-1} . At high concentration of p-nitrophenol the ratio of weight of phenol to available surface area was high. Three consecutive mass transport steps are associated with the adsorption of solute from solution by porous adsorbent [13]. First, the adsorbate migrates through the solution, i.e. a film diffusion, followed by solute movement from particle surface into internal site by

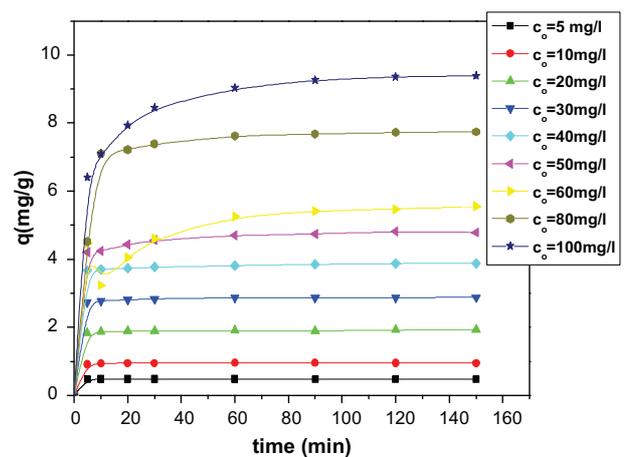


Fig. 3. Effect of initial concentration on the retention of p-nitrophenol: $V=500$ rpm, $t=180$ min, $T=20\pm 3^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315$ mm, $r=10$ g/l, $\text{pH}=5.79$.

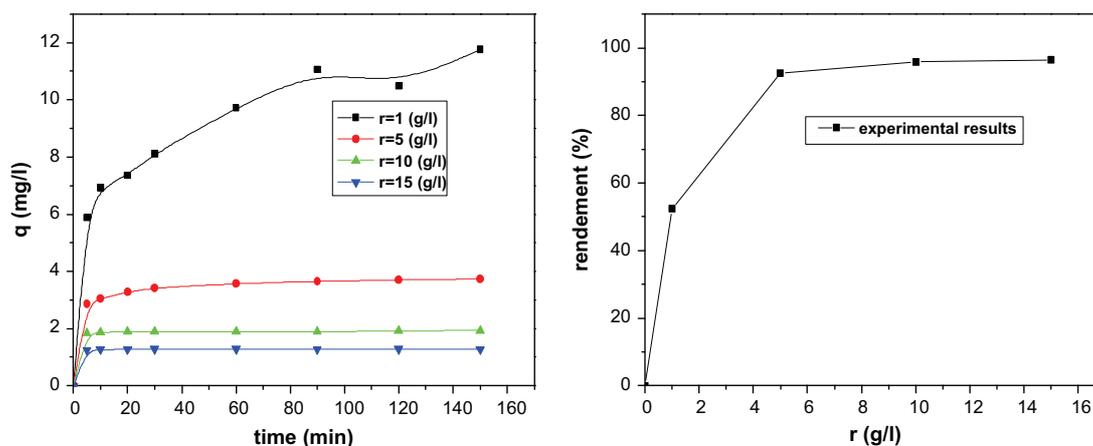


Fig. 4. Effect of adsorbent dose on the retention of p-nitrophenol: $C_0 = 20$ mg/l, $V = 500$ rpm, $T = 20 \pm 3^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315$ mm, $\text{pH} = 5.79$.

pore diffusion and finally the adsorbate is adsorbed into the active sites at the interior of the adsorbent particle. This phenomenon took relatively long contact time.

3.4. Effect of adsorbent dose

The results obtained from this investigation are shown in Fig. 4. The solid adsorbent mass was varied while the solution volume of adsorbate was kept constant. The data show that increasing sorbent dosage led to an increase in solid-liquid ratio (r g/l) and a decrease of amount uptake and increase of the adsorption percentage of p-nitrophenol. The amount of adsorption decreased from 11.7667696 to 1.26971653 mg/g and the percentage in adsorption increased from 52.399% to 96.451%. As the activated sawdust dose was increased from $r = 1$ g/l to $r = 15$ g/l, respectively. In fact, this is attributed to an increase in the available surface area—thus the active sites.

3.5. Adsorption isotherm

Adsorption isotherm is very important to describe how solutes interact with adsorbents, and is critical in the conception of new adsorbents. The Langmuir and Freundlich isotherm models were used to describe the relationship between the amount of p-nitrophenol adsorbed and its equilibrium concentration in solutions. The Langmuir isotherm is valid for monolayer adsorption on a surface containing a finite number of identical sites. The model assumes uniform adsorption on the surface and no transmigration in the plane of the surface [14]. The linear form of the Langmuir isotherm can be represented by the following equation:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 b} + \frac{C_e}{q_0} \quad (2)$$

where C_e (mg/L) is the equilibrium concentration of the adsorbate, q_e (mg/g) is the amount of adsorbate adsorbed per unit mass of adsorbent, q_0 and b are Langmuir constants related to adsorption capacity and rate of adsorption, respectively.

The Freundlich isotherm is given as [15]:

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (3)$$

where K_F ((mg/g)(L/mg) $^{1/n}$) is roughly an indicator of the adsorption capacity and $(1/n)$ of the adsorption intensity. Value of $n > 1$ represents a favorable adsorption condition [16]. The linear form of Eq. (3) is

$$\ln q_e = \ln K_F + (1/n) \ln C_e \quad (4)$$

In order to assess these isotherms and their reliability to correlate experimental results, the theoretical plots of each isotherm are shown with the experimental data for the adsorption of p-nitrophenol in Fig. 5.

It is seen from the linearity of plots in Fig. 5 that the adsorption of p-nitrophenol onto activated sawdust follows Freundlich isotherm model with regression constant $R^2 = 0.97794$. The values of Langmuir and Freundlich constant are listed in Table 1.

3.6. Adsorption kinetics

The kinetics of adsorption data was processed to understand the dynamics of adsorption process in terms of the order of rate constant. In order to investigate the mechanism of adsorption, the rate constants

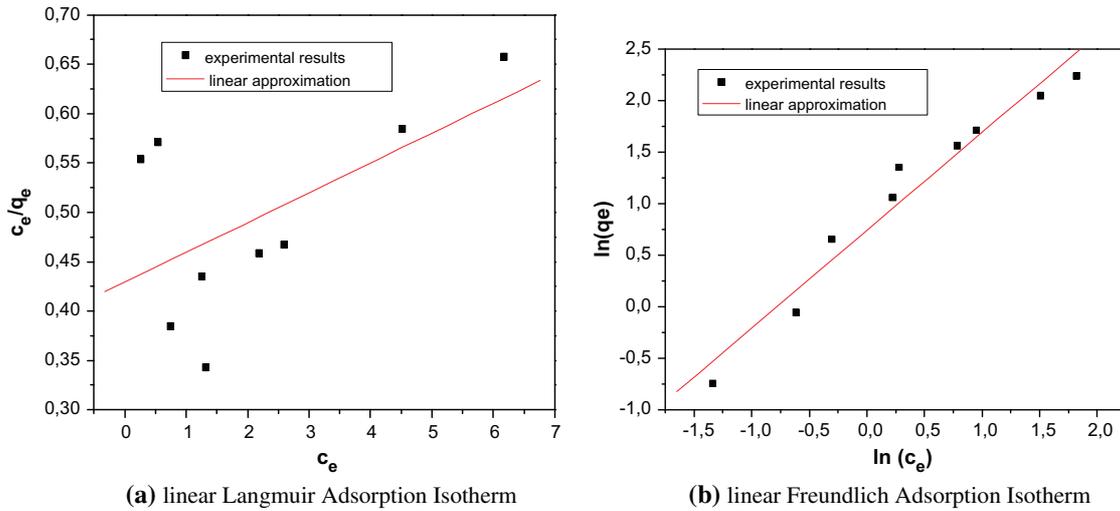


Fig. 5. Adsorption Isotherm for p-nitrophenol with carbonized sawdust at 20 ± 3°C.

Table 1
Isotherms constants for adsorption of p-nitrophenol onto activated sawdust at 20 ± 3°C

Models	Constants	R^2
Langmuir	$b = 0.07031523$ (mg/g) $q_0 = 33,1,345,262$ (l/mg)	0.58324
Freundlich	$K_F = 2.1000265$ (mg/g(l/mg) ^{1/n}) $n = 1.05386293$	0.97794

of chemical adsorption for p-nitrophenol were determined as pseudo-first-order kinetic model:

$$\frac{dq_t}{dt} = K_1 \times (q_e - q_t) \quad (5)$$

where q_e and q_t refer to the amount of phenol adsorbed (mg/g) at equilibrium and at any time, t (min), respectively, and k_1 is the equilibrium rate constant of pseudo-first-order sorption (1/min). After definite integration by application of the conditions $q_t = 0$ at $t = 0$ and $q_t = q_t$ at $t = t$, Eq. (5) becomes

$$\ln(q_e - q_t) = \ln q_e - K_1 t \quad (6)$$

The sorption rate constant, k_1 , can be calculated by plotting $\ln(q_e - q_t)$ versus t . In many cases, the first-order equation of Lagergren does not fit well with the whole range of contact time and is generally applicable over the initial stage of the adsorption processes [17].

Kinetic data were further treated with the pseudo-second-order kinetic model [18]. Contrarily to the other model, pseudo second order model predicts the behavior over the whole range of adsorption and is in agreement with an adsorption mechanism being the rate controlling step. The pseudo-second-order equation can be written as

$$\frac{dq_t}{dt} = K_2 \times (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

where K_2 is the equilibrium rate constant of pseudo-second-order adsorption (g/mg min). Integrating Eq. (7) for the boundary condition $t = 0 \rightarrow t$ and $q_t = 0 \rightarrow q_t$, after rearrangement gives:

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{K_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \quad (8)$$

The correlation coefficient for the pseudo-second-order kinetic model ($R^2 \geq 0.99988$) is higher than first-order, suggesting that the rate-limiting step may be a chemical sorption rather than a diffusion. These results imply that the adsorption system studied obeys to the pseudo second order kinetic model as shown in Table 2 and Fig. 6.

3.7. Competition between p-nitrophenol, o-chlorophenol and phenol

Fig. 7 shows that the maximum adsorption capacity was found to follow the order p-nitrophenol > o-chlorophenol > phenol. This can be explained by the

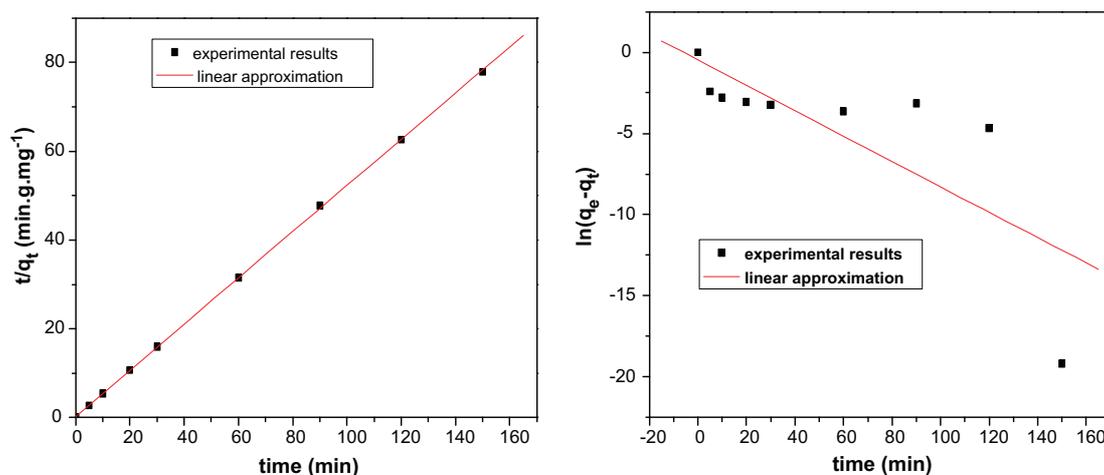


Fig. 6. Adsorption kinetics, (a) Pseudo second order kinetic; (b) pseudo first order kinetic: $V=500$ rpm, $\text{pH}=4.17$, $r=1$ g/l, $d \leq 0.315$ mm, $T=20 \pm 3^\circ\text{C}$.

Table 2
Kinetics constants for adsorption of p-nitrophenol onto activated sawdust

Models	Constants	Coefficient
Pseudo-first-order kinetic	$K_1 = 0.07816$ (min^{-1})	$R^2 = 0.585806544$
Pseudo-second-order kinetic	$K_2 = 1.19450667$ ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$)	$R^2 = 0.999880003$

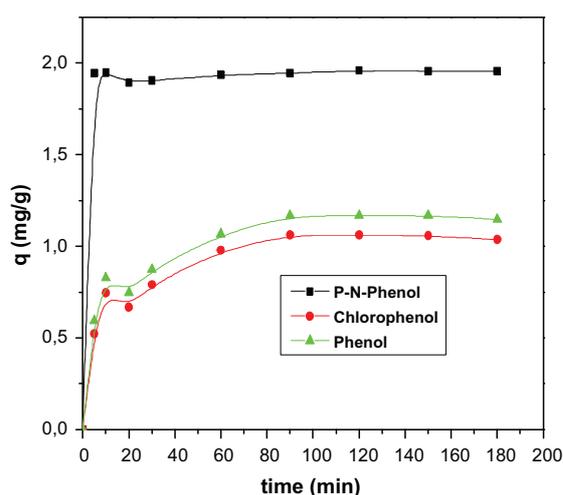


Fig. 7. Competition between phenols: $C_0=20$ mg/l, $V=500$ tr/min, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315$ mm, $r=10$ g/l, $\text{pH}=5.79$.

fact that the introduction of NO_2^- and Cl^- groups to phenol resulted in increased adsorption due to decreased water solubility [19]. Since p-nitrophenol is

less soluble in water than o-chlorophenol and phenol, the sorption of the former is increased.

A donor-acceptor complex mechanism can also explain this result, since a carbonyl oxygen group on the carbon surface acts as the electron donor, whereas the aromatic ring of phenol acts as the electron acceptor [20]. The donor-acceptor complex mechanism is more pronounced in the case of p-nitrophenol as the presence of NO_2 is in favor of the formation of bond between the surface carboxylic groups and the electron poor of the aromatic ring of p-nitrophenol. A nitro group in phenol lowers electron density in the ring in comparison with phenol and p-nitrophenol is more adsorbed than phenol. o-Chlorophenol is also more adsorbed than phenol because of the electron withdrawing inductive effect of chlorine.

Adsorbates of different molecular size will be adsorbed to varying extent, depending on the availability of pores of appropriate size.

4. Conclusion

It may be concluded from the above observations that: (i) activated sawdust shows good adsorption capacity for the removal of p-nitrophenol from wastewater, (ii) the adsorption of p-nitrophenol was found to be dependent on pH, contact time, concentration and adsorbent dose, (iii) the equilibrium adsorption was best described by the Freundlich isotherm as indicated by high correlation coefficients, (iv) in the study kinetics of sorption, the pseudo-second-order model provides better correlation of the sorption data than the pseudo-first-order model, (v) the adsorption

of phenols was found to follow the order p-nitrophenol > o-chlorophenol > phenol.

References

- [1] V.K. Gupta, P.J.M. Carrott, M.M.L. Ribeiro Carrott, I. Suhas, Low-cost adsorbents: Growing approach to wastewater treatment—a review, *Crit. Rev. Env. Sci. Technol.* 39 (2009) 783–842. ISSN: 1064-3389 print/1547-6537, online doi: 10.1080/10643380801977610.
- [2] A. Kumar, S. Kumar, S. Kumar, D.V. Gupta, Adsorption of phenol and 4-nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *J. Hazard. Mater.* 147 (2007) 155–166.
- [3] A.E. Ofomaja, E.I. Unuabonah, Adsorption kinetics of 4-nitrophenol onto a cellulosic material, mansonia wood sawdust and multistage batch adsorption process optimization, *Carbohydr. Polym.* 83(3) (2011, 30 January) 1192–1200.
- [4] Toxic Release Inventory, Toxicological Profile for Nitrophenols: 2-Nitrophenols and 4-Nitrophenols, Office of Toxic Substances, Washington, DC, 1992.
- [5] R. Mohammad, H. Podeh, S.K. Bhattacharya, Fate and toxic effect of nitrophenols on anaerobic treatment systems, *Water Sci. Technol.* 34(5–6) (1996) 345–350.
- [6] A. Boehncke, G. Koennecker, I. Mangelsdorf, A. Wibbertmann, Mononitrophenols, concise international chemical assessment document 20 (2000). Available from: <http://www.sciencedirect.com/science/>
- [7] S. Al-Asheh, F. Banat, A. Masad, Kinetics and equilibrium sorption studies of 4-nitrophenol on pyrolysed and activated oil shale residue, *Environ. Geol.* 45 (2004) 1109–1117.
- [8] S.W. Peretti, C.J. Tompkins, J.L. Goodall, A.S. Michaels, Extraction of 4-nitrophenol from 1-octanol into aqueous solution in a hollow fiber liquid contractor, *J. Membr. Sci.* 195 (2001) 193–202.
- [9] O. Gimeno, M. Carbajo, F.J. Beltran, F.J. Rivas, Phenol and substituted phenols AOPs remediation, *J. Hazard. Mater.* B119 (2005) 99–108.
- [10] Z. Aksu, E. Kabasakal, Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxy-acetic acid (2,4-D) from aqueous solution by granular activated carbon, *Sep. Purif. Technol.* 35 (2003) 223–240.
- [11] J.C. Zhou, S.R. Rowland, R. Fauzi, C. Mantoura, J. Bhaven, The formation of humic coatings on mineral particles under simulated estuarine conditions—a mechanistic study, *Water Res.* 28 (1994) 571–579.
- [12] D. Tang, Z. Zheng, K. Lin, J. Luan, J. Zhang, Adsorption of p-nitrophenol from aqueous solutions onto activated carbon fiber, *J. Hazard. Mater.* 143 (2007) 49–56.
- [13] D.S. Faust, M.O. Aly, *Chemistry of Wastewater Treatment*, Butterworths, Boston, MA, 1983.
- [14] K.R. Hall, L.C. Eagleton, A. Acrivos, T. Vermeulen, Pore-and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions, *Ind. Eng. Chem. Isotherm Fundam.* 5 (1996) 212–223.
- [15] H.M.F. Freundlich, Over the adsorption in solution, *J. Phys. Chem.* 57 (1906) 385–470.
- [16] G. McKay, H.S. Blair, J.R. Gardner, Adsorption of dyes on chitin-1: Equilibrium studies, *J. Appl. Polym. Sci.* 27 (1982) 3043–3057.
- [17] Y.S. Ho, G. McKay, The sorption of lead(II) on peat, *Water Res.* 33 (1999) 578–584.
- [18] Y.S. Ho, G. McKay, Pseudo-second order model for sorption processes, *Process Biochem.* 34 (1999) 451–465.
- [19] S.A. Boyd, Adsorption of substituted phenols by soil, *Soil Sci.* 134 (1982) 337–343.
- [20] M. Streat, J.W. Patrick, M.J.C. Perez, Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated Carbon, *Water Res.* 29 (1995) 467–472.



The use of sawdust as by product adsorbent of organic pollutant from wastewater: adsorption of phenol

Larous. S¹, Meniai A-H^{1*}

¹-Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés
d'Environnement, Département de Chimie Industrielle,
Université Mentouri, Constantine 25000, Algeria,
Tel/Fax +213 31818880, e-mail: meniai@yahoo.fr

Abstract

Locally available sawdust, a very low cost and promising material was tested experimentally as an adsorbent, after carbonization, for the removal of phenol from industrial waste waters for a safe disposal. The experiments were performed batchwise to remove phenol from synthesized aqueous solutions. The equilibrium adsorption level was determined as a function of the solution pH, temperature, contact time, adsorbent dose and the initial adsorbate concentration. Adsorption isotherms of phenol on adsorbents were determined and correlated with the usual isotherm equations such as Langmuir and Freundlich. The optimum conditions for the removal of phenol were worked out along with the kinetics of the process.

© 2012 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer review under responsibility of The TerraGreen Society.

Key words: Phenol Sawdust; carbonized sawdust; adsorption; retention; adsorption; adsorption isotherm; wastewater; kinetics model.

1. Introduction

In many cases, industrial waste water effluents contain organic pollutants which must be imperatively eliminated. As an example, one can cite Phenol which is the main interest of the present work. In fact Phenol and its derivatives are present in the wastewater discharges from oil refineries, plastics, leather, paper, wood, paint industries, etc. [1]. Due to their widespread applications, phenolic compounds are common contaminants in aqueous streams and are considered as priority pollutants since they are harmful

to organisms even at low concentrations. Many phenols have been classified as hazardous pollutants because of their potential toxicity to human health [2]. The US Environmental Protection Agency (EPA) regulations call for lowering phenol content in the wastewater to less than 1mg/L [3] and less than 0.002mg/L as per Indian standard in drinking water [4].

At very low concentration (less than 0.1 mol/l) phenol can be digested by biological treatment whereas at higher concentrations (more than 20mg/l) solvent extraction is being used and adsorption can be effective for the treatment of phenol at intermediate concentrations [1] which is the case of the present study.

In fact, adsorption using activated carbons has been shown to be one of the most efficient procedures in the elimination of phenolic compounds from wastewater. However, activated carbons are expensive materials which require complex activation processes, and it is therefore mandatory, from an economic point of view, to regenerate them for reuse [5]. The challenge is to find alternative adsorbents of comparable efficiency but at a practically no cost. The use of agricultural by-products for biosorption seems to be very promising [6]. The possibility to use such materials as adsorbents, without any complex and expensive pre-treatments makes them an interesting alternative to the use of activated carbons. Further advantages are that they are readily available and do not need regeneration. In particular, sawdust bark is a waste product from the wood industry and is very abundant.

The objective of the present research study is the test of adsorption in removing phenol in aqueous solution by adsorption onto treated sawdust as adsorbent. The influence of several parameters, such as pH, temperature, solid/liquid ratio, and initial concentration of phenol and contact time, on the adsorption process was also investigated.

2. Experimental studies

2.1. Adsorbent

Sawdust obtained from Finland wood and locally used was washed with hot distilled water to remove the water-soluble impurities and surface adhered particles and then dried at 80°C until a constant weight. The sorbent was treated with 1N H₂SO₄ used in the ratio 1/10(sawdust: H₂SO₄, w/w) at 150 °C for 24 h, then soaked in 1% sodium bicarbonate solution overnight to remove residual acid. Then the treated material was dried in an oven at 105 °C for 24h. The dry sorbent was crushed into granules, sieved to different particle sizes, and then preserved in desiccators for use.

2.2. Chemicals

Analytical-reagent grade phenol was supplied by BIOCHEM, Chemopharma it was used as the adsorbate in adsorption. A stock solution was prepared by dissolving the required amount of phenol in distilled water without pH adjustment. Working solutions of the desired concentrations were obtained by successive dilutions.

2.3. General procedures

The sorption of phenol on sawdust was studied in a batch mode at room temperature. The kinetic adsorption experiments were carried out in 100 ml flasks sealed with Parafilm, to prevent the loss of phenol by volatilization. The general method used for this study is described as following:

A known weight (e.g. 0.6g of sawdust) was equilibrated with 60ml of the phenol solution of 20 mg/l at a fixed temperature of 22°C for a known period of time 180min. A similar procedure was followed for

another set of flask containing the same phenol concentration without carbonized sawdust to be used as a blank. The flasks were then removed from the shaker and the final concentration of phenol in the solution was analyzed using a spectrophotometer UV– (UV 160 A SHIMADZU).

The effect of several parameters such as the solution pH, temperature, sorbate concentration on the adsorption was studied. The pH of the suspension in the experiments was adjusted with NaOH 0.1M (1M) and HNO₃ 0.1M (1M).

3. Results and discussion

3.1. Effect of contact time

Clearly, since, the adsorption process is a transfer of the pollutant from the liquid phase to the solid one, the contacting time between the two phases has an effect on the mass transfer rate. Consequently it is important to study its effect on the capacity of retention by CAS. This variation shows clearly that the curves are of a saturation type and the chemical equilibrium is attained after 30min. The plot reveals that the rate of percent phenol removal is higher at the beginning that is probably due to larger surface area of CAS being available at beginning for the adsorption of phenol.

Most of the maximum uptake (percent) was attained about 3h of stirring time. There does not seem to be much benefit from a stirring time longer than 3h. Therefore, equilibrium time of 3h was selected for all further experimental runs.

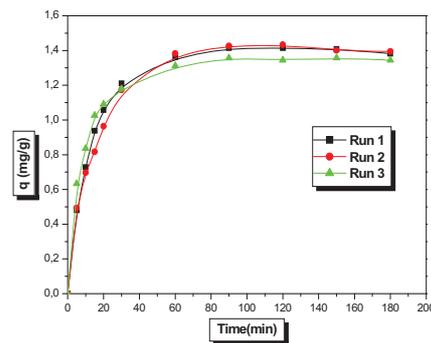


Fig. 1. Effect of contact time on the retention of phenol: $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

3.2 Effect of the adsorbent dose

The percent adsorption increased as the CAS dose was increased (1-20g/l) at 20mg/l phenol concentration (fig. 2). For carbonized sawdust, the amount of adsorption increased from 5.50032, 1.95086, 1.39448, 0.87886, 0.68454 mg/g as the carbonized sawdust dose was increased from $r=1\text{g/l}$, $r=5\text{g/l}$, $r=10\text{g/l}$, $r=15\text{g/l}$, $r=20\text{g/l}$, respectively. Increase in adsorption with the dose can be attributed to increased surface area and availability of more adsorption sites. A small quantity of adsorbent will be saturated more quickly than a larger one.

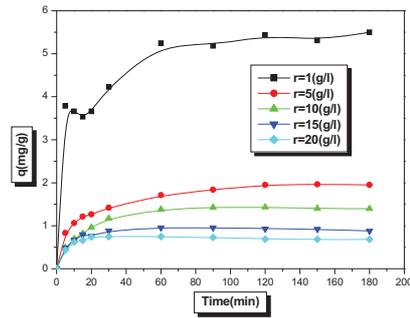


Fig . 2. Effect of adsorbent dose on the retention of copper by sawdust : $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{ rpm}$, $T=22\text{ }^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $\text{pH}=5.79$

3.3 Effect of the initial concentration

The experimental results of sorption of phenol on carbonized sawdust at various concentrations are shown in Fig.3. Increase of concentration decreased the percentage adsorption. As phenol concentration increases from 5 to 100 mg L⁻¹, percentage removal was decreased from 70.54 % to 53.56 % since at high concentration of phenol the ratio of weight of phenol to available surface area is high.

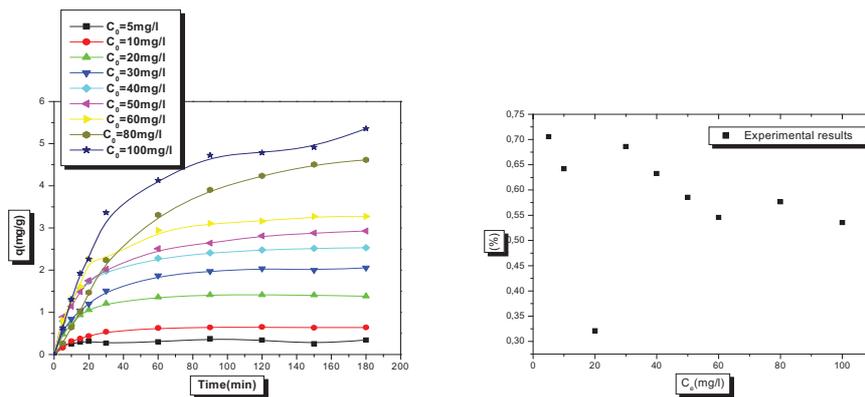


Fig. 3. Effect of initial concentration on the retention of phenol: $V=500\text{tr/min}$, $t=180\text{min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

3.4. Effect of the temperature

Temperature study on adsorption of phenol is carried out at four different temperatures, i.e. 20, 30, 40 and 60°C. The effect of temperature on CAS\ phenol system is shown in figure 4. It is observed that the adsorption of phenol increases with increase in temperature then decreases.

The increase in adsorption capacity with the increase in temperature can be explained as following:

- The increase of the temperature encourages the processes of agglomeration in a very determined sense.
- An important fraction of microspores has the same size as the molecule which can penetrate in certain conditions of temperature.

- Another explication can be the favorable effect of temperature on irreversible adsorption [7].

The adsorption of phenol in carbonized sawdust is reduced by 60% (0.82705mg/g) when temperature goes from 20°C to 60°C, suggesting that the process is exothermic. Hence a lower temperature is more favorable for the adsorption of phenol. The decrease in adsorption with increase in temperature is partly due to the weakening of the attractive force between the phenol and adsorbent, and partly due to the enhancement of thermal energies of the sorbate, thus, making the attractive forces between adsorbent and phenol not strong enough to retain the adsorbed molecules at binding sites [8].

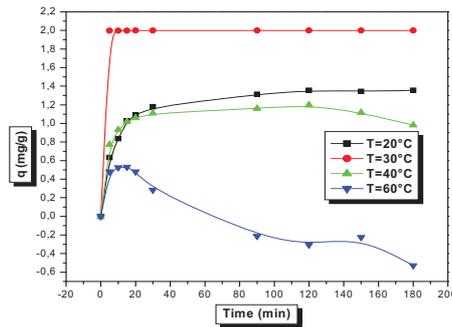


Fig. 4. Effect of temperature on the retention of phenol: $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=180\text{min}$, $d \leq 0.315\text{mm}$, $r=10\text{g/l}$, $\text{pH}=5.79$

3.5 Effect of pH

To study the influence of pH on the adsorption capacity of CAS for phenol, experiments were performed at temperature of 22° C and a phenol initial concentration of 20 mg/L using different initial solution pH values, changing from 2 to 10. Figure 4 shows that the phenol removal increases as pH of the phenol solution increases until maximum of 1.47702 mg/g (70%) at pH = 4.13. Generally, solution pH affects the surface charge of adsorbent and the degree of ionization of the adsorbate [9]. Phenol as a weak acid with $\text{p}K_a = 9.89$ and it dissociates at $\text{pH} > \text{p}K_a$. Therefore, the adsorption decreases at high pH values due to ionization of adsorbate molecules. The reason could be also due to the electrostatic repulsions between the negative surface charge and the phenolate–phenolate anions in solution [10]. For $\text{pH} < 4.13$, phenol was non-dissociated and the dispersive interactions predominated.

With the increase of pH from 2.1 to 4.13 molecular form of phenol persists in the medium and surface protonation is minimum, leading to the enhancement of phenol adsorption. Similar results were obtained by Achari and anirudhan [8].

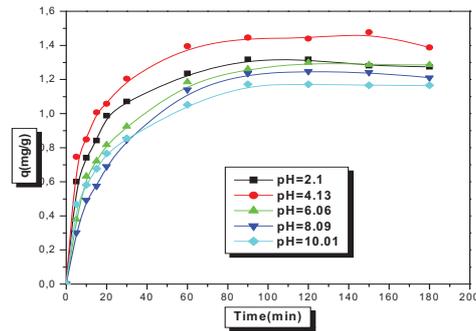


Fig. 5. Effect of contact time on the retention of phenol $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{tr/min}$, $t=180\text{min}$, $T=22^\circ\text{C}$, $d\leq 0.315\text{mm}$, $r=10\text{g/l}$

3.6 Adsorption kinetics

The adsorption kinetics of phenol is illustrated in Figure 6. The removal rates of phenol from solution were rapid at the beginning of the adsorption process. After a rapid sorption, phenol uptake capacities increased with time and reached equilibrium values in approximately 3 h. The three phases of phenol adsorptions could be attributed to boundary layer sorption, intraparticle diffusion and sorption equilibrium, respectively.

Adsorption kinetics was modeled by the pseudo first-order, pseudo second-order rate equation. Linear plots of the two considered kinetic models and the adsorption kinetic rate constants are shown in Figures 6 -10 and Table 1, respectively. Pseudo second-order model shows a good correlation values.

The pseudo-first-order kinetic model was given by Langeren and Svenska (Langeren and Svenska, 1898) and has been widely used to predict the adsorption kinetics [11]. It can be expressed in a linear form as follows:

$$\frac{dq}{dt} = k_l(q_e - q_t) \quad (1)$$

where q_e and q_t (mg/g) are the amounts of adsorbate adsorbed at equilibrium and at any time, t (h), respectively, and k_l (h^{-1}) is the adsorption rate constant. Integration of Eq. (1) for the boundary conditions $t=0$ to t and $q_t=0$ to q_t [12], gives:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_l}{2.303} t \quad (2)$$

The following plot of $\log(q_e - q_t)$ versus t will give the slope k_l and the intercept $\log q_e$.

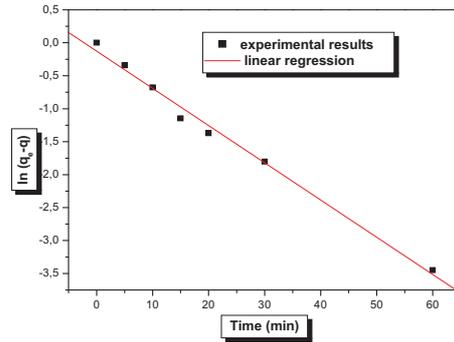


Fig. 6. Pseudo-first-order kinetics for adsorption of phenol onto carbonized sawdust at 22°C.

To investigate the mechanism of adsorption kinetics data is tested by using pseudo second order model [13]. Its linear form is expressed as follows:

$$\frac{1}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} t \tag{3}$$

where k_2 (g/mg h) is the rate constant of second order adsorption.

The following linear plot of $\frac{1}{q_t}$ versus t will give $\frac{1}{q_e}$ as slope and $\frac{1}{k_2 q_e^2}$ as the intercept. In this manner the value of the second order rate constant can be determined.

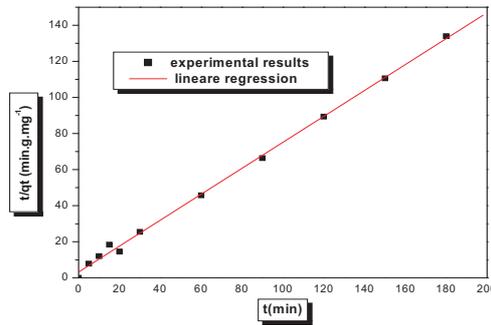


Fig. 7. Pseudo-second-order kinetics for adsorption of phenol onto carbonized sawdust at 22°C.

The different constant and correlation factors values are shown for both models in the following table:

Table 1: Kinetic parameters for the adsorption of phenol onto sawdust

Models	Constants	Coefficient
Pseudo first-order kinetic	$k_1 = -0.05649$	-0.99563
Pseudo second-order kinetic	$k_2 = 0.71939$	0.99888

3.7 Adsorption isotherms study

The Langmuir and Freundlich equations were used to study the adsorption isotherms of phenol. The linear form of the Langmuir equation [14] is as follows:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_m b} + \frac{C_e}{Q_m} \quad (4)$$

where C_e (mg/L) is the concentration of the dye solution at equilibrium, q_e (mg/g) is the amount of phenol sorbed at equilibrium, Q_m is the maximum adsorption capacity and represents a practical limiting adsorption capacity when the adsorbent surface is fully covered with monolayer adsorbent molecule and b is Langmuir constant.

The Q_m and b values are calculated from the slopes ($1/Q_m$) and intercepts ($1/aQ_m$) of the following linear plot of C_e/q_e versus C_e .

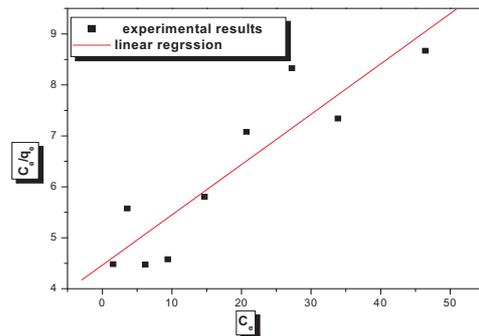


Fig. 9. The linear Langmuir Adsorption Isotherm for Phenol with carbonized sawdust at 22°C

The linear form of the Freundlich equation [15] is as follows:

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

where Q_e is the amount of phenol adsorbed at equilibrium, C_e is the concentration of phenol in solution at equilibrium k_F and $1/n$ are empirical constant which indicate the adsorption capacity and intensity, respectively. Their values were obtained from the intercepts ($\log k_F$) and slope ($1/n$) of the following linear plots of $\log q_e$ versus $\log C_e$:

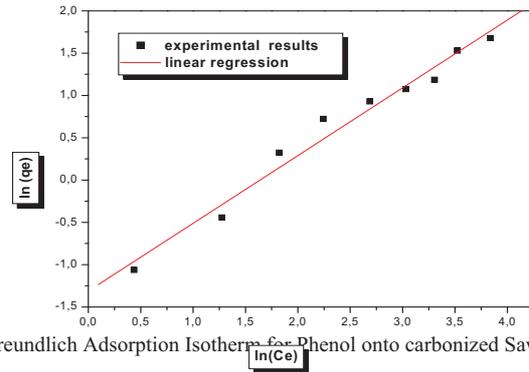


Fig. 10. The Linear Freundlich Adsorption Isotherm for Phenol onto carbonized Sawdust at 22°C

It can be seen that the correlation factor R^2 is close to the unity for both models, but with a better representation of the experimental results by means of Freundlich isotherm as shown in the following table

Table 2: Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of phenol onto sawdust

Models	Constant	R^2
Langmuir	$a = 10.1296596$, $Q_m = 0.02212103$	0.91142
Freundlich	$1/n = 0.022888$, $K = 3.712888$	0.98783

Conclusion

In this study, the ability of activated sawdust to bind phenol was investigated. From the result of the present work, it can be said that carbonized sawdust (CAS) shows good adsorption capacity to remove phenol from wastewaters.

The adsorption of sawdust was found to be dependant on temperature, pH, initial concentration of adsorbate, etc. Adsorption of phenol increases with increase in temperature then decreases;

The kinetics of adsorption of phenol on CAS can be explained using pseudo second order model.

Freundlich and Langmuir adsorption models expressed the sorption phenomena of phenol to the carbonized sawdust. Consequently, linear regression of the experimental data showed that the Freundlich equation represented better the phenol adsorption data.

References

- [1] Jadhav DN, Vangara AK. Removal of phenol from waste water using sawdust, polymerized sawdust and carbon sawdust, Indian Journal of Chemical Technologie Vol.11, January 2004, pp.35-41.
- [2] Uddin M T, Islam MS and Abedin M Z. Adsorption of phenol from aqueous solution by water hyacinth ash. ARPN Journal of Engineering and Applied Sciences (2007), 2, 2, 11-17.
- [3] Hameed BH, Rahman AA. Removal of phenol from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon prepared from biomass material, Journal of Hazardous Materials 160 (2008) 576–581.

- [4] Laxmi Gayatri S, Ahmaruzzaman MD. Adsorption technique for the removal of phenolic compounds from wastewater using low-cost natural adsorbents, *Physical Sciences and Technology* Vol. 5 Number II, 156-166, 2010.
- [5] Bhatia SK, Kalam A, Joglekar HS, Joshi JB. Effective diffusivity of phenol in activated carbon. *Chem. Eng. Commun.* 98, 139–154 (1990).
- [6] Violeta Lugo-Lugo, Susana Hernández-López, Carlos Barrera-Díaz, Fernando Ureña-Núñez, Bryan Bilyeu, A comparative study of natural, formaldehyde-treated and copolymer-grafted orange peel for Pb(II) adsorption under batch and continuous mode, *Journal of Hazardous Materials* 161(2009) 1255-1264.
- [7] Carmen MANOLE CREANGA. procédés AD-OX d'élimination de polluants organiques non biodégradables par adsorption puis oxydation catalytique, Ecole doctorale : transfert dynamique des fluides, énergétiques et procédés spécialités : génie des procédés et de l'environnement, mai 2007.
- [8] Asharis S, Anirudhan T S. *Indian J Chem Techno*, 2 (1995).
- [9] Aksu Z, Kabasakal E. Batch adsorption of 2,4-dichlorophenoxyacetic acid (2,4- D) from aqueous solution by granular activated carbon. *Sep. Purif. Technol*(2003), 35: 223–240.
- [10] Moreno-Castilla C. Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials, *Carbon* 42: 83–94 (2004).
- [11] Langergren, S, Svenska, B.K. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe. *Veternskapsakad Handlingar* 24(4): 1-39(1898).
- [12] Srakkar D and Cattoraj DK: Activation parameters for kinetics of protein at silica water interface. *J. Colloid Interface Sci*, 157, 1179-1204(1999).
- [13] Faust DS, Aly, M O. *Chemistry of Wastewater Treatment. Butterworths*. Boston (1983).
- [14] Langmuir I, The Adsorption of Gases on Plane Surfaces of Glass, Mica and Platinum, *Journal of the American Chemical Society*, 1918. 40(9):pp. 1361–1403. doi:10.1021/ja02242a004.
- [15] Teng H and Hsieh CT. Influence of Surface Characteristics on Liquid-Phase Adsorption of Phenol by Activated Carbons Prepared from Bituminous Coal, *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 1998. 37(9):pp. 3618–3624. doi:10.1021/ie970796j.



REMOVAL OF COPPER (II) FROM AQUEOUS SOLUTION BY AGRICULTURAL BY-PRODUCTS- SAWDUST.

Larous S1, Meniai A-H1*

*Laboratoire de l'Ingénierie des Procédés
d'Environnement, Département de Chimie Industrielle,
Université Mentouri, Constantine 25000, Algeria,
Tel/Fax +213 31 61 32 22, e-mail: meniai@yahoo.fr*

Abstract

The present work deals with the use of chemically activated sawdust as an adsorbent for the retention of copper (II) ions from synthesized aqueous solutions. Experimental measurements were carried out batchwise in order to investigate the effects of various parameters such as contact time, pH of the solution, initial concentration of the metallic ion and adsorbent dose.

The Langmuir and Freundlich models were tested in order to determine the adsorption isotherms and it was found that the experimental data fitted reasonably well Langmuir adsorption isotherm, indicating mono layer coverage by the copper (II) ions.

A kinetic study was also included testing pseudo-first and second order kinetics as well as the intraparticle diffusion model, for a good understanding of the reaction mechanism.

Finally the use of sawdust presents an interesting option for both tertiary wastewater treatment (as a possible non-conventional sorbent for the removal of copper), and a recycled waste as a fertilizer and compost, for instance.

© 2012 Published by Elsevier Ltd. Selection and/or peer review under responsibility of The TerraGreen Society.

Key words: Sawdust; activated sawdust; heavy metal; copper; adsorption; retention; ion exchange; adsorption isotherm; kinetics model.

1. Introduction

The industrial activities and technology development lead to a significant release of important quantities of heavy metal ions, to the environment. As examples of industries releasing wastewaters charged of heavy metal ions, one can cite mining, electroplating, electronic equipment, battery manufacturing processes, etc. The wastewater commonly contains Cu, Ni, Cd, Cr, and Pb which are not biodegradable and their accumulation in ecological system can cause harmful effects to human, animals and plants [1]. Copper is a widely used metal in industries such as plating, mining and smelting, brass manufacture, electroplating industries, petroleum refining, etc. [2], which produce much wastewater and sludge containing Cu(II) ions with various concentrations, which may have negative effects on the environment. High doses of copper can cause serious toxicological concerns since it can be deposited in the brain, skin, liver and pancreas. It will then lead to nausea, vomiting, headache, diarrhea, respiratory difficulties, liver and kidney failure, and death [3]. The world Health Organization recommended a maximum acceptable concentration of Cu(II) in drinking water less than 1,5mg/l [4]. In a recent past, a number of non-conventional strategies have been followed to remove Cu (II) from domestic waters. These included use of lignocellulosic materials [5-6], inorganic clay materials [7-8], biopolymers [9] and synthetic polymeric hydrogels [10-11]. However agricultural wastes like sawdust, rice husk, peanut husk, coconut shell etc. are often preferred due to their low cost, great availability and their susceptibility to chemical modification for better performance. In this perspective the present work is focusing on chemical modifications of sawdust to yield a cation exchange material for effective removal of Cu(II) from aqueous solutions.

2. Experimental

2.1. Adsorbent

Sawdust obtained from locally used wood was used after treatment and with a mean size of 0.315mm, for the removal of copper (II) from synthetisized aqueous solutions. It was washed with hot distilled water, sun dried and then dried in oven at 80°C to a constant dry weight. Then it was activated with 1N H₂SO₄ used in the ratio 1/10(sawdust: H₂SO₄, w/w) at 150 °C for 24 h. The treated material was washed with distilled water and soaked in 1% sodium bicarbonate solution overnight to remove residual acid. Then the material was kept in oven for 24h, to be dried at 105 °C

2.2. Chemicals

- All the chemicals used were of analytical grade and were supplied by PRS Panreac and PRS Chiminova ;
- Copper sulphate was also obtained from PRS Panreac and hydrated with a molecular weight of 249.68. Synthetic aqueous solutions containing copper was prepared by dissolution of copper sulphate in distilled water;
- Water was distilled locally using a GFL 2001/4 distillation.

2.3. Adsorption studies

Batch mode adsorption studies were carried out to determine the adsorption of copper (II) on sawdust. Tests were performed by agitating 0.5g of adsorbent with 50ml of the copper solution of 20 mg/l.

Continuous mixing was ensured during the experiment with an agitation speed of 500rpm for predetermined time intervals ranging from 5-120min at 23 °C. After equilibration the suspension was filtered through filter millipore 0.2µm - Sartorius MINISART SRP 15 and then analyzed with an atomic absorption AA spectrophotometer RAYLEIGH operating with an air-acetylene flame, where, calibration curves have been prepared from samples of 1g/l aqueous copper solution.

The effect of several parameters such as contacting time, size pore, the solution pH, sorbate concentration was studied. The pH of the suspension in the experiments was adjusted with NaOH 0.1M (1M) and HNO₃ 0.1M (1M). Adsorption of copper in the walls of the batch was determined by running the blank experiments and was found negligible. All the experiments were performed at least twice to ensure repeatability and mean values were considered.

3. Results and discussion

3.1. Effect of contact time

The copper removal was studied as a function of contact time at conditions of adsorbent dose, pH, and agitation speed where maximum copper removal could take place. Results are presented in Figure 1 which shows an increase of the removal efficiency of chemically activated sawdust (CAS) as contact time increased, before remaining constant at saturation. The Cu removal efficiency increased from 46.22 % (9.245 mg g⁻¹) to 97.37% (19.475 mgg⁻¹) when contact time increased from 5 to 60 min. This can be explained by the affinity of the support towards copper. Also as represented in Figure 1, the copper removal efficiencies for the adsorbent for 60 min and 120 min of contact time are 97.01 and 97.37%, respectively, and hence no much difference. Therefore, 120 min of contact time was adopted for the batch experiments

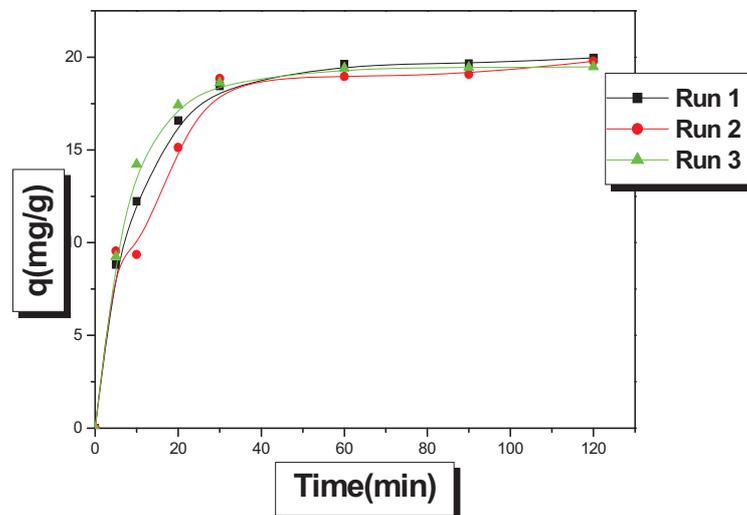


Fig. 1. Effect of the agitation time on the retention of Cu by sawdust $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{ rpm}$, $T=23^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $\text{pH}=4.19$, $r=1\text{g/l}$

3.2. Effect of pH

Knowledge of the optimum pH is very important since it affects not only the surface charge of adsorbent, but also the degree of ionization and speciation of the adsorbate during reaction. To examine the effects of pH on the removal efficiency, experiments were carried out in the pH range 2.0 to 7.0. Since copper started to precipitate as $\text{Cu}(\text{OH})_2$ above pH 6 [12]. Adsorption increased with increasing pH from 2 to 6 up to certain value and then decreased slightly with further increase of pH. The maximum adsorption took place around pH 6.0. At very low pH values, copper adsorption was found to be very low due to the competition between H^+ and $\text{Cu}(\text{II})$ ions for the adsorption sites where the adsorbent surface acquired a positive charges and hence inducing repulsive forces. A decreasing trend in adsorption was also observed at pH 7 and this may be due to the formation of the precipitate $\text{Cu}(\text{OH})_2$ and formation of soluble hydroxy complexes [13].

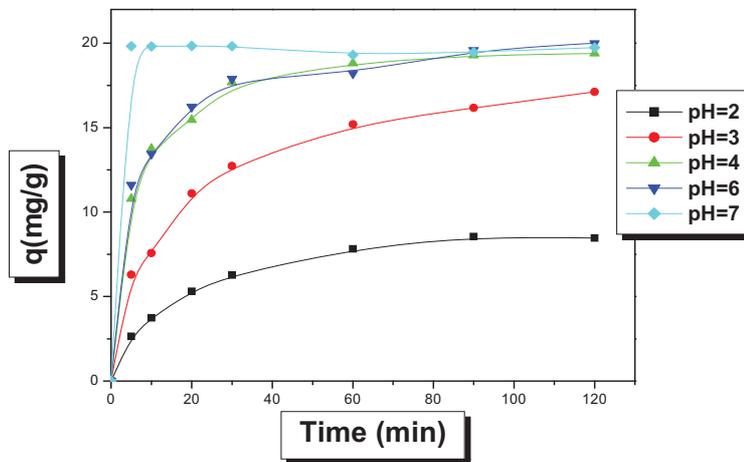


Fig. 2. Effect of pH on the retention of Cu by sawdust: $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500\text{ rpm}$, $T=23\text{ }^\circ\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $t=120\text{min}$, $r=1\text{g/l}$

3.3. Effect of initial concentration of Cu (II)

Figure 3 shows the effects of the initial concentration of copper on the adsorption by the adsorbent. The adsorption capacity of $\text{Cu}(\text{II})$ increased with time and reached a maximum value at 60 min before remaining constant indicating that no more $\text{Cu}(\text{II})$ ions were further removed from the solution. Equilibration time of 120min is sufficient to reach equilibrium. On changing the initial concentration of $\text{Cu}(\text{II})$ from 10 to 60mg/l, the amount adsorbed increased from 9.8652 to 37.3344 mg/g. This may be attributed to an increase in the driving force of the concentration gradient with the increase in the initial concentration of copper in order to overcome all mass transfer resistance of $\text{Cu}(\text{II})$ ions between the aqueous and solid phases, therefore, a higher initial concentration of $\text{Cu}(\text{II})$ ions may increase the adsorption capacity [14].

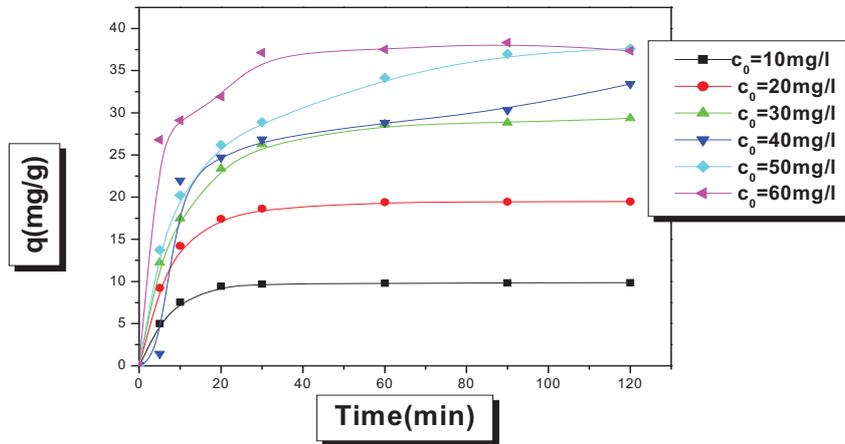


Fig. 3. Effect of initial concentration of Cu (II) on the retention: $V=500$ rpm, $T=23^{\circ}\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $\text{pH}=4.19$, $r=1\text{g/l}$

3.4. Effect of the adsorbent dose

The dependence of Cu sorption on adsorbent dose was studied by varying the amount of CAS from 0.5 to 2g/l while keeping the other parameters (pH, contact time, initial concentration, and agitation speed) constant. Figure 4 presents the Cu removal efficiency of CAS and shows that the absorbed amount of Cu (II) ions decreased from 28.418 to 9.95414 mgg^{-1} as the adsorbent dose increased from 0.5 to 2g/l. This may be due to adsorption sites remaining unsaturated during the adsorption process [15].

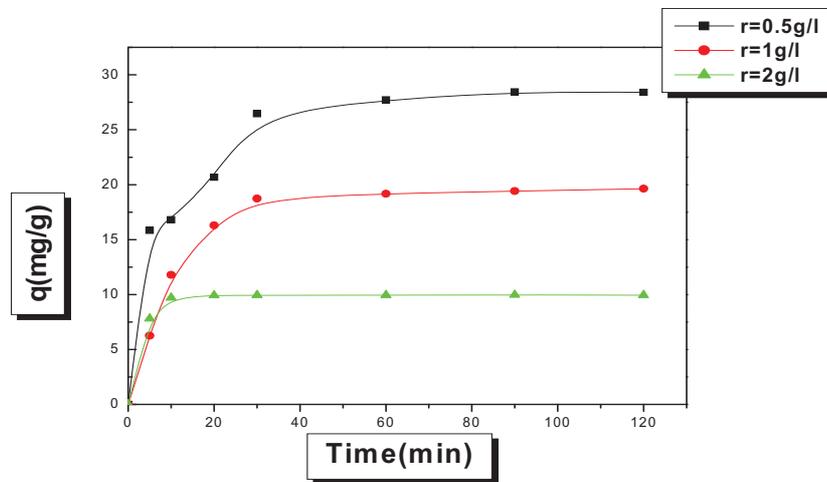


Fig. 4. Effect of adsorbent dose on the retention of copper by activated sawdust: $C_0=20\text{mg/l}$, $V=500$ rpm, $T=23^{\circ}\text{C}$, $d=0.315\text{mm}$, $\text{pH}=4.17$

3.5. Adsorption isotherms

Two well known adsorption isotherm models were again tested in the present study namely Langmuir [17] and Freundlich [18]. The linear forms of the Langmuir and Freundlich isotherms are presented by the following equations:

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{Q_0 b} + \frac{C_e}{Q_0} \tag{1}$$

where C_e is the equilibrium concentration (mg L^{-1}), Q_0 is the monolayer adsorption capacity (mg g^{-1}) and b is the constant related to the free adsorption energy (Langmuir constant, L mg^{-1})

$$\log q_e = \log k_F + \frac{1}{n} \log C_e \tag{2}$$

with k_F is a constant related to adsorption capacity of the adsorbent (mg g^{-1}) and n indicates the intensity of the adsorption.

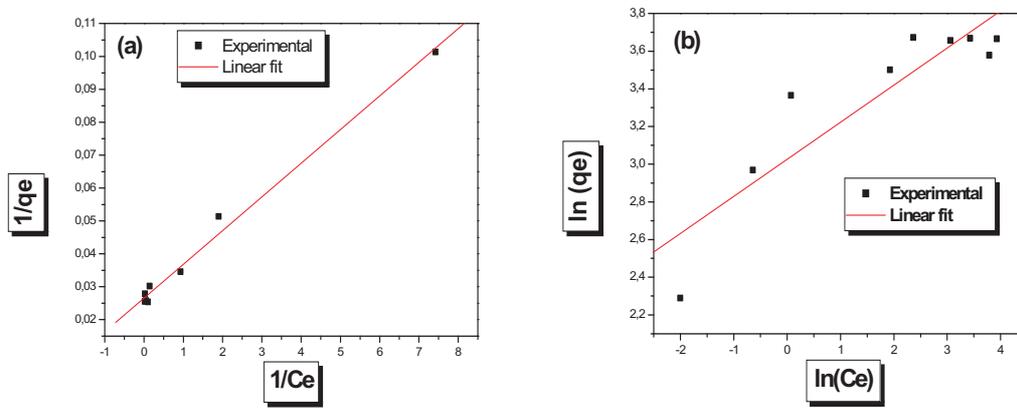


Fig. 5.(a) Copper adsorption isotherms, (a) Langmuir; (b) Freundlich: $V=500\text{rpm}$, $\text{pH}=4.17$, $r=1\text{g/l}$, $d=0.315\text{mm}$, $T=23^\circ\text{C}$

The constant and the correlation factor values are shown on Table 1 as follows:

Table 1: Langmuir and Freundlich constants for the adsorption of Cu (II) on activated sawdust

Models	Constant	R ²
Langmuir	$a=37.664783$	0.96689
	$b=0,00027187$	
	$k_F=20,6117232$	
Freundlich	$1/n=0,19683$	0.8072

It can be seen that the correlation factor R^2 is close to the unity for Langmuir model, indicating a good representation of the experimental results by this model as also shown in Figure 5 and table 1.

3. Adsorption Kinetics

A kinetic study is important to an adsorption process because it depicts the uptake of adsorbate, and controls the residual time on the whole adsorption process. The pseudo first and second orders [19-20] and the diffusion kinetic models were tested for the present adsorption process.

3.1. The pseudo first order equation

A pseudo first-order equation can be expressed in a linear form as:

$$\log(q_e - q_t) = \log(q_e) - \frac{k_t}{2.303} t \quad (3)$$

where q_e and q_t are the amount of copper ions adsorbed (mg g^{-1}) on the adsorbent at the equilibrium and at time t , respectively, and k_t is the rate constant of pseudo first order (min^{-1}).

Values of k_t were calculated from the plots of $\log(q_e - q_t)$ versus t for concentration of Cu (II) 20 mg/l. The values k_t is given in Table 2.

3.2. The pseudo second order equation

The linear form of the pseudo second order is expressed as follows:

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

where k_2 is the rate constant of pseudo second-order adsorption ($\text{g mg}^{-1} \text{min}^{-1}$) the constants can be obtained from plotting (t/q_t) versus t . The values k_2 is given in table 2.

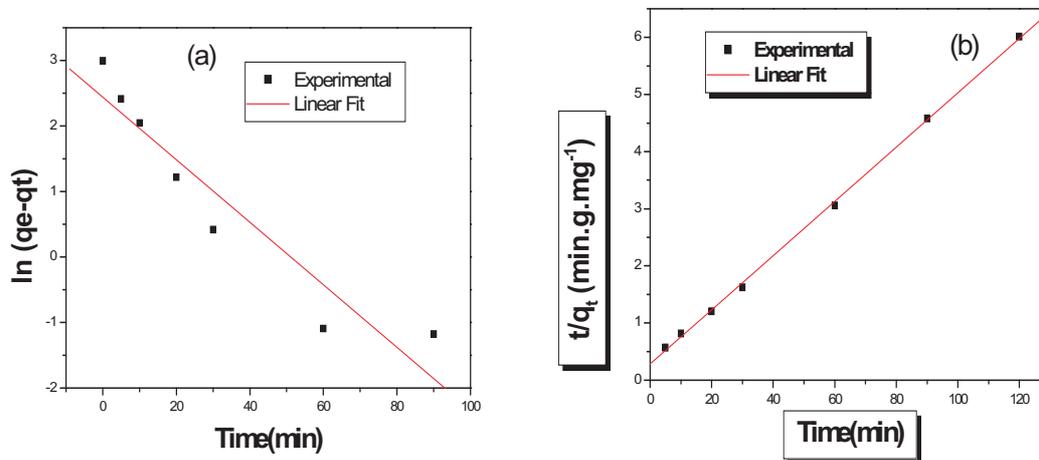


Fig. 6. Adsorption kinetics, (a) Pseudo first order kinetic ; (b) pseudo second order kinetic : $V=500\text{rpm}$, $\text{pH}=4.17$, $r=1\text{g/l}$, $d=0.315\text{mm}$, $T=23^\circ\text{C}$

3.3. The Intraparticle diffusion equation

In order to identify the diffusion mechanism, the kinetic results were analyzed by the intraparticle diffusion model to elucidate the diffusion mechanism, which is expressed as [21]:

$$q = k_i t^{0.5} \quad (5)$$

where q is the amount of copper adsorbed (mg g^{-1}) at time t , k_i is intraparticle diffusion constant ($\text{mg/g min}^{0.5}$).

The constants were calculated and listed in table 2. The adsorption rate for intraparticle diffusion of the system is calculated from the slope of the linear portion of the respective plot with unit $\text{mg/gmin}^{0.5}$, the plot passes through the origin, then limiting process is due to the intraparticle diffusion. The diffusivity value of copper into chemical activated sawdust was $D \leq 2 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ and is consistent with the reported values.

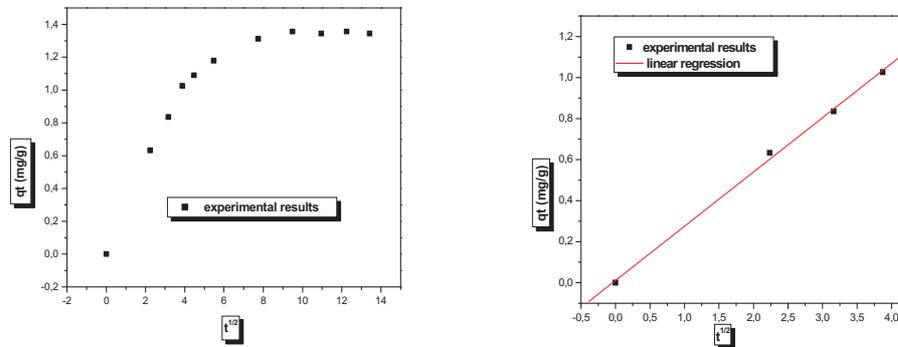


Fig. 7. Intraparticle diffusion kinetics of Cu(ii); a) the intraparticle model; (b) Linear regression test: $V=500\text{rpm}$, $\text{pH}=4.17$, $r=1\text{g/l}$, $d=0.315\text{mm}$, $T=23^\circ\text{C}$

From linear test regression presented in Fig. 6 and Fig. 7, it can be concluded that the retention of copper onto activated sawdust is better represented by second order kinetics and controlled by intraparticle diffusion. The values of the different constants are shown in Table 2:

Table 2: Kinetics constants for the adsorption of Cu (II) on activated sawdust

Parameters	Constants	Correlation factor
Pseudo first-order kinetic	$k_1=0.04774$	-0.94777
Pseudo second-order kinetic	$k_2=0.00808634$	0.99962
Intraparticle diffusion	$k_i=3.72918$	0.99912

Conclusion

The results show that sawdust obtained as by-product from locally used could be used as an effective adsorbent for the removal of copper from aqueous solution. It is concluded that this material has a high

retention capacity after activation. The study considered the effect of different physico- chemical parameters on copper retention such as adsorbent dose, agitation time, pH, initial concentration of sorbate. The adsorption isotherms of copper onto sawdust follow Langmuir model even though the difference in correlation coefficients.

The kinetics study has shown that adsorption follows a second order model controlled by intraparticle diffusion.

References

- [1] Rozaini CA , Jain K Oo C W Tan KW, Tan LS, Azraa A and Tong K S. Optimization of Nickel and Copper Ions Removal by Modified Mangrove Barks. International Journal of Chemical Engineering and Applications, Vol. 1, No. 1, June 2010 ISSN: 2010-0221.
- [2] Demirabs E, Dizge N, Sulak M T, Kobya M. Adsorption kinetics and equilibrium of copper from aqueous solutions using hazelnut shell activated carbon. Chemical Engineering Journal; 148(2009), p. 480-487.
- [3] Tapiero H, Townsend D M, Tew K D. Trace elements in human physiology and pathology: Copper, Biomedicine & Pharmacotherapy 57 (2003); 386–398.
- [4] Rao M M, Ramesh A, Rao G P C, Seshiah K. Removal of copper and cadmium from aqueous solutions by activated carbon derived from *Ceiba pentandra* hulls. J.Hazard.Mater; B129 (2006) 123-129.
- [5] Filiz A N. J. Hazardous Mater. 137(2), 909-914(2006).
- [6] Org S, Seng C and Lim P. E. J. E.A.F.Che. 6(2), 1764-1774(2007).
- [7] Chen H, Zhao Y and Whang A. J.Hazardous .Mater.(2007).
- [8] Klimantaviciute MG, Virbalyte D, Pakotas V, Juokenas R and Pigaga A. EKOLOGIJA. 1, 31-36(2005).
- [9] Cestari AR, Vieira EF, de Oliveira I A, and Bruns R E.. J.Hazardous Mater. 143(1-2), 8-16(2007).
- [10] Hasine K. Polymer Bulletin. 56(6), 517-528(2006).
- [11] Kavakh PA, Yilmaz Z and Sen M.. Sep.Sci.Technol. 42, 1245-1259(2007).
- [12] Wang XS, Qin Y. Equilibrium sorption isotherms of Cu^{2+} on rice bran; Process Biochem.40(2005) 677-680.
- [13] Anoop Krishnan K and Anirudhan TS. Removal of Cadmium (II) from Aqueous Solutions by Steam-Activated Sulphurised Carbon prepared from Sugar-Cane Bagasse Pith: Kinetics and Equilibrium Studies, Water SA Vol. 29 No. 2 April 2003; ISSN 0378-4738 effect of different physico- chemical parameters on copper retention such as adsorbent dose,
- [14] Chen XC, Wang YP, Lin Q, Shi JY, Wu WX, Chen YX. Biosorption of copper(II) and zinc(II) from aqueous solution by *Pseudomonas putida* CZ1, Colloids Surf. B:Biointerfaces 46 (2005) 101-107.
- [15] Shukla A, Zhang YH, Dubey P, Margrave JL, Shukla SS. The role of sawdust in the removal of unwanted materials from water, J. Hazard. Mater; B95 (2002) 137-152.
- [16] Findon A, Mckay G and Blair HS. J. Environ. Sci and Health, A 28 (1), 173-185(1993).
- [17] Liang S, Guo X, Feng N, Tian Q. Isotherms, kinetics and thermodynamic studies of adsorption of Cu^{2+} from aqueous solutions by $\text{Mg}^{2+}/\text{K}^{+}$ type orange peel adsorbents, Journal of Hazardous Materials; 174 (2010) 756–762.
- [18] Aksu Z and Dönmez G. Binary biosorption of cadmium(II) and nickel(II) onto dried *Chlorella vulgaris*: Co-ion effect on mono-component isotherm parameters, Process Biochemistry 41 (2006) 860–868.
- [19] Raghuwanshi SP, Singh R, Kaushik CP. Appl. Ecology Environ Res. 2, 35-43(2004).
- [20] Ahroni C, Sideman S and Hoffez E. J.Chem. Technol.Biotech. 27, 404(1979).
- [21] Goswami S and Ghosh UC. Water SA. 31(4), 597-602(2005).

ERROR: undefined
OFFENDING COMMAND: eexec

STACK:

/quit
-dictionary-
-mark-