

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**



**Ecole Nationale Polytechnique**

Département de Génie De l'Environnement

**MEMOIRE DE MAGISTER**

**Présenté par :**

*M<sup>elle</sup> Ould Ramoul A. Souhila*

**Pour l'obtention du titre de**

Magister En Génie de l'Environnement

**Option : Génie de l'Environnement**

***Thème***

*Valorisation de la sciure de bois par modification chimique :*

*Application à l'élimination par adsorption d'un pesticide, le*

*DDT.*

***Soutenu devant le jury:***

**Présidente :** Mme. K.M.MOUSSAOUI      Professeur, ENP.

**Directeurs :** Mme. D.HARIK      Professeur, ENP.

Mr. R.BOUSSAHEL      Docteur, HCA.

**Examineurs :** Melle. J.ARRAR      Maître de Conférences, ENP.

Mme. S.ZEBOUDJ      Maître de Conférences, ENP.

Mr. A.NAMANE      Docteur, Chargé de Cours, ENP.

**ENP, 10 Avenue Hacene Badi, El-Harrach, Alger**

# *Dédicace*

*Mes remerciements les plus vifs vont tout particulièrement à mes parents et ma grand mère qui m'ont toujours soutenue moralement tout au long de cette thèse. Ma réussite sera le témoignage de ma reconnaissance et de mon amour à leur égard.*

*Ce mémoire leur est dédié.*

# REMERCIEMENTS

Ce travail a été réalisé au sein du Laboratoire de Toxicologie de l'Hôpital Central de l'Armée (HCA), en collaboration avec le Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement du Département de Génie de l'Environnement de l'Ecole Nationale Polytechnique (ENP).

Je remercie, Messieurs les professeurs R.KERBACHI, Directeur du Laboratoire des Sciences et Techniques de l'Environnement, et M. Mammam, Chef du Service du Laboratoire Toxicologique à l'Hôpital Central de l'Armée (HCA), pour m'avoir accueillie dans leurs laboratoires et pour m'avoir facilité la réalisation de mon mémoire.

Je tiens à remercier ma promotrice Madame D. HARIK, Professeur à l'ENP, pour toute l'aide qu'elle m'a apportée et pour ses encouragements.

Je remercie particulièrement et profondément le Docteur R. BOUSSAHEL, Chef d'Unité de Toxicologie de l'Environnement à l'Hôpital Central de l'Armée (HCA), pour avoir dirigé ce travail. Je tiens à lui exprimer toute ma gratitude pour l'intérêt qu'il a porté à ce mémoire. Ses orientations, ses remarques fructueuses et ses encouragements ont permis de réaliser ce travail.

J'exprime mes sincères remerciements à Madame K. M. MOUSSAOUI, Professeur à l'ENP, pour avoir accepté de présider ce jury.

Mes vifs remerciements sont adressés à Melle. J.ARRAR, Mme. S.ZEBOUDJ et à Mr. A.NAMANE, pour avoir accepté de juger ce travail

Mes remerciements vont à toutes les personnes qui ont contribué de près ou de loin à ma formation et à la réalisation de ce travail.

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة هو تقييم نفاية نشارة الخشب لإزالة, عن طريق الامتزاز, مبيد أورغونكلوري (4,4 ددت) بعد التعديل الكيميائي لمكون الخشب (cellulose, greffage, réticulation). قدرات امتزاز هذا المكون فورنت بقدرات مسحوق تجارى الفحم المنشط (ف 400). درس أيضا تأثير وجود المادة العضوية (حمض هوميك) على قدرات الامتزاز. حالة التوازن بالنسبة لنشارة خشب الخام سريعة نسبيا (4 ساعات) و (3 ساعات) للفحم المنشط (ف 400) مقارنة بنشارة الخشب المعدلة كيميائيا (6 و 7 ساعات).

إمتزاز النشارة لمبيد (4,4 ددت) تتبع حركية (pseudo – premier ordre) , لكن في كل الحالات, الإجراء معقد ويحتوي في أن واحد, طبقة الارتباط و نفوذ (intra – particulaire) داخل المسام. نتائج قدرات (modélisés) تبين أن إمتزاز (4,4 ددت) هو من نوع (physisorption) , بدون تشكيل ارتباطات. إيزوثرم الإمتزاز القصى المحصل عليها عن طريق معادلة (لنقموير) هي: 13,48 مع/غ, 18,66 مع/غ, 51,81 مع/غ و 200,10 مع/غ لنشارة الخشب الخام, نشارة (greffée), والنشارة (Réticulée) و (ف 400). انخفاض واضح لقدرة الأمتزاز في وجود المادة العضوية (حمض هوميك).

## الكلمات الأساسية

معالجة المياه, الامتزاز 4,4 ددت, نشارة الخشب , التعديل الكيميائي, الحركية, إيزوثرم الإمتزاز.

## Résumé :

L'objectif de ce travail est de valoriser un déchet, la sciure de bois, dans l'élimination par adsorption d'un pesticide (le 4,4-DDT). Après modification chimique d'un des composants du bois, la cellulose, greffage et réticulation, les capacités d'adsorption de ce produit sont comparées à celles d'un charbon actif en poudre (CAP) commercial le F400 de Chemiviron. L'influence de la présence d'acides humiques sur ces capacités d'adsorption est aussi étudiée.

Les essais d'adsorption sont effectués en régime discontinu. L'état d'équilibre est atteint relativement plus vite avec la sciure vierge (4 heures) et le F400 (3 heures) qu'avec les sciures modifiées (6 et 7 heures). L'adsorption du 4,4-DDT sur les sciures suit une cinétique de pseudo - second ordre contrairement à celle sur le CAP F400 qui suit une cinétique de pseudo – premier ordre, mais dans tous les cas, le procédé est complexe, incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra – particulaire dans les micropores.

La modélisation des résultats des isothermes d'adsorption a montré que le procédé d'adsorption du 4,4-DDT est du type physisorption sans formation de liaisons chimiques. Les capacités maximales d'adsorption obtenues selon l'équation de Langmuir sont de : 13,48 mg.g<sup>-1</sup>, 18,66 mg.g<sup>-1</sup>, 51,81 mg.g<sup>-1</sup> et 200,10 mg.g<sup>-1</sup> pour la sciure vierge, la sciure greffée, la sciure réticulée et le CAP F400 respectivement. Ces capacités d'adsorption diminuent nettement en présence d'acides humiques.

**Mots clés :** Traitement de l'eau, Adsorption, Pesticide, 4,4-DDT, Sciure de bois, Modification chimique, Cinétique, Isotherme.

## Abstract:

The objective of this work is to valorize a waste product, the sawdust, in the elimination by adsorption of a pesticide (4,4 DDT). After chemical modification of one of the wood components, the cellulose, grafting and reticulation, the adsorption capacities of this product have been compared to those of a commercial powdered activated carbon (PAC), the F400 of Chemiviron. The influence of humic acids on these adsorption capacities has also been studied.

The adsorption tests have been done in a batch system. The equilibrium is reached relatively more quickly with the not modified sawdust (4 hours) and the PAC F400 (3 hours) than with the modified sawdust (6 and 7 hours). The adsorption of 4,4 DDT on the sawdust follows a kinetic of pseudo - second order, although the one on the PAC F400 follows a kinetics of pseudo-first order, but in any cases, the process is complex, including the boundary layer as well as that of the intra-particle diffusion in the micropores.

The modelling of the equilibrium data indicates a physisorption process without formation of chemical links. According to the evaluation using Langmuir equation, the maximum adsorption capacities were: 13.48 mg.g<sup>-1</sup>, 18.66 mg.g<sup>-1</sup>, 51.81 mg.g<sup>-1</sup> and 200.10 mg.g<sup>-1</sup> for the virgin sawdust, the graft sawdust, the reticulate sawdust and the PAC F400 respectively. These adsorption capacities decrease significantly in the presence of humic acids.

**Key words:** Water treatment, Adsorption, Pesticide, 4,4-DDT, Sawdust, Chemical modification, Kinetic, Isotherm.

## *Sommaire*

<i>Liste des Figures</i>	i
<i>Liste des Tableaux</i>	iii
<i>Liste des Abréviations</i>	iv
<b>Introduction Générale</b>	<b>01</b>
<i>Chapitre 1 : Synthèse Bibliographique</i>	<b>03</b>
<b>I- Le bois</b>	<b>04</b>
<b>I.1- Composition organique</b>	<b>04</b>
<b>I.2- Composition minérale</b>	<b>04</b>
<b>I.3- Modification de la cellulose</b>	<b>05</b>
<b>II- Les pesticides</b>	<b>08</b>
<b>II.1- Généralités</b>	<b>08</b>
<b>II.2- Dangers des pesticides</b>	<b>08</b>
<b>II.3 - Transport des pesticides dans l'environnement</b>	<b>08</b>
<b>II.4 - Persistance des pesticides</b>	<b>09</b>
<b>II.5 - Législation en vigueur</b>	<b>09</b>
<b>II.6 - Méthodes d'élimination des pesticides présents dans l'eau</b>	<b>09</b>
<b>II.7 - Le dichloro-diphényl-trichloroéthane (DDT)</b>	<b>10</b>
<b>III- L'adsorption sur le charbon</b>	<b>13</b>
<b>III.1- Principe</b>	<b>13</b>
<b>III.2- Paramètres influant sur l'adsorption</b>	<b>13</b>
<b>III.2.1 - Surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant</b>	<b>13</b>
<b>III.2.2 - Structure et concentration du polluant</b>	<b>13</b>
<b>III.2.3 - Humidité et température</b>	<b>14</b>
<b>III.2.4 - Effet du pH</b>	<b>14</b>
<b>III.2.5 - Force ionique</b>	<b>14</b>
<b>III.2.6 - Présence de substances humiques</b>	<b>14</b>
<b>III.3- Cinétiques d'adsorption</b>	<b>15</b>
<b>III.4- Isothermes d'adsorption</b>	<b>16</b>

<b>III.4.1- Classification des isothermes d'adsorption</b>	<b>16</b>
<b>III.4.2- Modélisation de l'adsorption</b>	<b>17</b>
<i>Chapitre 2 : Produits, Matériel et Méthodes</i>	<b>21</b>
<b>I- Produits et matériel</b>	<b>22</b>
<b>II- Méthodes expérimentales</b>	<b>25</b>
<b>II.1- Traitement de la sciure de bois</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1- Modification des sciures</b>	<b>25</b>
<b>II.1.1.1- Sciure traitée à la soude</b>	<b>26</b>
<b>II.1.1.2- Sciure oxydée</b>	<b>26</b>
<b>II.1.2- Sciures greffée</b>	<b>27</b>
<b>II.1.3- Sciure greffée et réticulée</b>	<b>29</b>
<b>II.2- Essais d'adsorption en réacteur discontinu</b>	<b>31</b>
<b>II.2.1- Cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT</b>	<b>31</b>
<b>II.2.2- Isothermes d'adsorption du 4,4-DDT</b>	<b>32</b>
<b>II.3- Méthode analytique</b>	<b>33</b>
<i>Chapitre 3 : Résultats et Discussion</i>	<b>34</b>
<b>I- Rendements massiques d'obtention des sciures</b>	<b>35</b>
<b>II – Cinétiques d'adsorption</b>	<b>35</b>
<b>II.1 – Détermination du temps d'équilibre</b>	<b>35</b>
<b>II.2 – Modèle de pseudo – premier ordre</b>	<b>36</b>
<b>II.3 – Modèle de pseudo – second ordre</b>	<b>38</b>
<b>II.4 – Diffusion intra - particulaire</b>	<b>40</b>
<b>III – Isothermes d'adsorption</b>	<b>43</b>
<b>III.1 – Détermination des types d'isothermes</b>	<b>43</b>
<b>III.2 – Modélisation des isothermes</b>	<b>44</b>
<b>III.2.1 – Modèle de Langmuir</b>	<b>45</b>
<b>III.2.2 – Modèle de Freundlich</b>	<b>46</b>
<b>III.2.3 – Isothermes de Dubinin - Radushkevich</b>	<b>48</b>
<b>III.2.4 – Isothermes de Tempkin</b>	<b>50</b>
<b>III.2.5 – Estimation des erreurs</b>	<b>51</b>
	<b>53</b>

<b>III.2.6 – Discussion</b>	<b>54</b>
<b>IV - Influence de la présence de la matière organique naturelle</b>	<b>54</b>
<b>IV.1 –Détermination des types d’isotherme d’adsorption du 4,4-DDT en présence de la matière organique naturelle</b>	<b>55</b>
<b>IV.2 –Modélisation des isothermes d’adsorption du 4,4-DDT en présence de la matière organique naturelle</b>	<b>59</b>
<b>IV.3 – Discussion</b>	<b>61</b>
<b>Conclusion Générale</b>	<b>65</b>
<b>Bibliographie</b>	

## *Liste des Figures*

<b>Figure 1 :</b>	Classification des isothermes d'adsorption selon Giles <i>et al.</i> (1960).	<b>17</b>
<b>Figure 2 :</b>	Photo du chromatographe liquide haute performance (HPLC).	<b>24</b>
<b>Figure 3 :</b>	Oxydation de la cellulose en cellulose dialdéhyde par les ions périodate.	<b>25</b>
<b>Figure 4 :</b>	Photos du dispositif expérimental utilisé et de la sciure traitée à la soude ( $F_{OH}$ ).	<b>26</b>
<b>Figure 5 :</b>	Photos du dispositif expérimental utilisé et de la sciure oxydée ( $F_{OX}$ ).	<b>27</b>
<b>Figure 6 :</b>	Schéma réactionnel des deux étapes de la réaction de greffage.	<b>28</b>
<b>Figure 7 :</b>	Dispositif expérimental et produit obtenu dans le cas du greffage de la sciure.	<b>29</b>
<b>Figure 8 :</b>	Représentation d'une sciure greffée et réticulée « fgr ».	<b>30</b>
<b>Figure 9 :</b>	Dispositif expérimental, de la sciure « fgr » avant et après séchage.	<b>31</b>
<b>Figure 10 :</b>	Chromatogramme – type obtenu lors de l'analyse par HPLC d'un filtrat. Phase mobile : méthanol – eau (90/10, v/v) à $1\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ , détection UV à 215nm, volume injecté = 20 $\mu\text{l}$ .	<b>33</b>
<b>Figure 11 :</b>	Cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>36</b>
<b>Figure 12 :</b>	Courbes de pseudo - premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>38</b>
<b>Figure 13 :</b>	Courbes de cinétiques pseudo - second ordre pour l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>39</b>
<b>Figure 14 :</b>	Courbes de Morris – Weber de la modélisation des cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>42</b>
<b>Figure 15 :</b>	Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>44</b>
<b>Figure 16 :</b>	Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Langmuir à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>46</b>



- Figure 17 :** Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Freundlich à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ . **47**
- Figure 18 :** Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ . **49**
- Figure 19 :** Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Tempkin à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ . **51**
- Figure 20 :** Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants en présence de la matière organique à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ . **55**
- Figure 21 :** Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT dans l'eau en présence de la matière organique selon les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin - Radushkevich et de Tempkin à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ . **56**
- Figure 22 :** Réduction des capacités maximales d'adsorption du 4,4-DDT sur la sciure vierge, la sciure fgr et le CAP F400 en présence de matière organique selon les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin – Radushkevich. **60**

### *Liste des Tableaux*

<b>Tableau 1 :</b>	Propriétés physico-chimiques du DDT.	<b>11</b>
<b>Tableau 2 :</b>	Spécifications de l'eau ultra pure.	<b>23</b>
<b>Tableau 3 :</b>	Caractéristiques du CAP F400.	<b>24</b>
<b>Tableau 4 :</b>	Rendement massique d'obtention des sciures en %.	<b>35</b>
<b>Tableau 5 :</b>	Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - premier ordre de Lagergren de l'adsorption du 4,4-DDT sur les sciures de bois et le CAP F400 à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>38</b>
<b>Tableau 6 :</b>	Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - second ordre de l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>40</b>
<b>Tableau 7 :</b>	Paramètres obtenus selon le modèle de Morris - Weber de l'adsorption du 4,4-DDT sur des les différents adsorbants à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>42</b>
<b>Tableau 8 :</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 -DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Langmuir à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>46</b>
<b>Tableau 9 :</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 -DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Freundlich à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>48</b>
<b>Tableau 10 :</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 -DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>49</b>
<b>Tableau 11 :</b>	Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 -DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Tempkin à $21 \pm 2^\circ\text{C}$ et $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .	<b>51</b>
<b>Tableau 12 :</b>	Valeurs des erreurs estimées des capacités d'adsorption selon les différents modèles utilisés.	<b>53</b>
<b>Tableau 13 :</b>	Paramètres des isothermes de l'adsorption du 4,4 - DDT sur la sciure vierge, la sciure fg et le CAP F400 en présence d'acides humiques obtenus par les modèles de Langmuir, de Freundlich, de	<b>58</b>

**Liste des Abréviations**

A :	Constante d'isotherme de Tempkin ( $L.g^{-1}$ ).
a :	Facteur de séparation ou paramètre d'équilibre.
b :	Constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant.
$b_T$ :	Constante relative à la chaleur de sorption ( $J.mol^{-1}$ ).
$C_0$ :	Concentration initiale de l'adsorbat ( $mg.L^{-1}$ ).
$C_3H_7OH$ :	Propan-1-ol.
$C_6H_7O_3NS$ :	Acide 4-aminobenzènesulfonique.
$C_{14}H_{14}O_6N_2S_2$ :	Acide (trans)-4,4-diaminostilbène-2,2'-disulfonique.
$C_{ad}$ :	Concentration adsorbée.
CAG :	Charbon Actif en Grain.
CAP :	Charbon Actif en Poudre.
$C_e$ :	Concentration de l'adsorbat à l'équilibre ( $mg.L^{-1}$ ).
COT :	Carbone Organique Total.
$C_r$ :	Concentration résiduelle de l'adsorbat.
DDD :	Dichlorodiphényldichloroethane.
DDE :	Dichlorodiphényldichloroethene.
DDT :	Dichlorodiphényltrichloroethane.
E (Es) :	Energie moyenne de sorption ( $KJ.mol^{-1}$ ).
$\varepsilon$ :	Potentiel de Polanyi.
Fg :	Sciure greffée.
FG <sub>7</sub> :	Sciure greffée de type 7.
Fgr :	Sciure greffée et réticulée.
F <sub>OH</sub> :	Sciure traitée à la soude.
F <sub>OX</sub> :	Sciure oxydée.
h :	Vitesse initiale d'adsorption.
HPLC :	Chromatographie Liquide Haute Performance.
K1 :	Constante de vitesse de premier ordre ( $min^{-1}$ ).
K2 :	Constante de vitesse du second ordre ( $g.mg^{-1}.min^{-1}$ ).
$K_{DR}$ :	Constante du modèle Dubinin – Radushkevich ( $mol^2.KJ^{-2}$ ).
Kf :	Pouvoir adsorbant du support.
KP :	Constante de vitesse de diffusion inter-particulaire ( $mg.g^{-1}.min^{1/2}$ ).
MON :	Matière Organique Naturelle.
n :	Nombre de mesures effectuées.
$NaBH_4$ :	Borohydrure de sodium.
$NaIO_4$ :	Périodate de sodium.
NaOH :	Hydroxyde de sodium.
OMS :	Organisation Mondiale de la Santé.
$Q_e$ :	Quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant ( $mg.g^{-1}$ ).
$Q_{e_{calc}}$ :	Capacité d'adsorption à l'équilibre calculée ( $mg.g^{-1}$ ).
$Q_{e_{exp}}$ :	Capacité d'adsorption expérimentale ( $mg.g^{-1}$ ).
$q_m$ :	Capacité maximale de l'adsorbant ( $mol.g^{-1}$ ), appelée aussi capacité ultime.
$Q_t$ :	Quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant à l'instant $t$ ( $mg.g^{-1}$ ).
R :	Constante des gaz parfaits = $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ .
$R^2$ :	Coefficients de corrélation des régressions linéaires.
RMSE :	Racine carrée de l'erreur résiduelle moyenne.
T :	Température absolue en K.
$X_m$ :	Capacité maximale théorique ( $mg.g^{-1}$ ).

$\chi^2$  : Test du khi – deux non linéaire.  
1/n : Affinité du soluté pour l'adsorbant.  
1/b : Constante de dissociation de l'adsorbat (constante de Langmuir).

# *Introduction Générale*

## *Introduction Générale*

L'utilisation des produits chimiques et notamment des pesticides dans l'agriculture est devenue incontournable. Les écoulements des eaux de lessivage ont engendré une pollution

inquiétante des milieux aquatiques. La toxicité des pesticides et de leurs produits de dégradation, fait de ces substances chimiques, un risque potentiel pour notre environnement.

L'adsorption sur charbon actif est la technique la plus appropriée et la plus utilisée pour décontaminer des eaux polluées par les pesticides et d'autres produits chimiques. Cependant, son utilisation courante reste freinée par le prix élevé du charbon actif. De nombreux travaux, publiés récemment, rapportent l'utilisation de produits adsorbants naturels ou de récupération peu chers. Ces produits sont utilisés en l'état ou après transformation chimique et/ou physique.

Ainsi, de la sciure de bois, et des chutes de liège sont utilisées en l'état pour éliminer certains pesticides, le 4,4-DDT (Irinislimane, 2006) ou l'atrazine (Agdi *et al.*, 2001). D'autres matériaux de récupération tels que le bois de troncs de palmiers (El Nemr *et al.*, 2007), de fibres de palmiers (Ofomaja, 2007), des écorces de châtaignes (Zuhra Memon *et al.*, 2007) ont été transformés et utilisés avec succès dans l'élimination de certains toxiques.

L'objectif de ce travail est de valoriser un produit de récupération largement disponible en Algérie, la sciure de bois, dans l'élimination par adsorption d'un pesticide (le 4,4-DDT), déjà détecté dans certaines eaux algériennes (Boussahel, 2003). L'utilisation de ce déchet est envisagée, soit à l'état brut, soit après modification chimique d'un des composants du bois, la cellulose, et sa fonctionnalisation (greffage) et de comparer ses capacités à celles d'un charbon actif en poudre (CAP) commercial, le F400 de Chemiviron. L'influence de la présence de la matière organique naturelle (acides humiques) sur ses capacités d'adsorption est aussi étudiée.

La première partie présente une synthèse de données bibliographiques sur la structure, les compositions organique et minérale du bois et les différentes voies de modification d'un composant du bois, la cellulose, en vue d'accroître sa capacité d'adsorption.

Cette partie aborde également les pesticides et notamment le 4,4-DDT, leur mode d'action, les dangers qu'ils présentent, ainsi que les différentes techniques de leur élimination des eaux. La première partie présente enfin des rappels théoriques sur l'adsorption, les isothermes et les cinétiques d'adsorption ainsi que leur modélisation.

1.

La seconde partie recense les produits, matériels, méthodes et techniques d'analyses utilisés au cours de l'étude de l'adsorption du 4,4-DDT par les sciures. De même, y sont présentés la synthèse des sciures modifiées (étapes préalables au greffage), greffées par

amination réductrice avec des molécules comportant des fonctions amine et sulfonique et réticulées par de l'acide (trans)-4,4'-diaminostilbène 2,2'-disulfonique.

Les résultats expérimentaux ainsi que leur discussion sont présentés dans la troisième partie. Elle expose les résultats obtenus lors des cinétiques d'adsorption du DDT sur les différents matériaux ajustés par les modèles des équations de pseudo - premier ordre de Lagergren (1898), de pseudo second - ordre de Ho et McKay (1998) et celui de la diffusion intra - particulaire de Weber et Morris (1963). Elle donne aussi les résultats des isothermes d'adsorption qui ont été classés selon le modèle de Giles *et al.* (1960) et ajustés selon les modèles de Freundlich (1906), de Langmuir (1915), de Tempkin (1940) et de Dubinin - Radushkevich (1960). L'influence de la présence des acides humiques sur les capacités d'adsorption des matériaux étudiés est aussi présentée dans cette partie.

# *Chapitre 1*

## *Synthèse Bibliographique*



Le bois est un matériau compact, de nature végétale, rigide et isolant. Il peut être défini soit (Dumon, 1982) :

- d'après le poids et suivant sa densité, en bois très léger, léger, demi - lourd et très lourd ;
- d'après ses propriétés mécaniques et chimiques (bois dur ou tendre) ;
- suivant la norme **NF B 50-003** qui le définit comme un « *ensemble de tissus résistants secondaires (de soutien, de conduction, et de mise en réserve) qui forme les troncs, branches et racines des plantes ligneuses. Issu du fonctionnement du cambium périphérique, il est situé entre celui-ci et la moelle* ».

### **I.1- Composition organique**

Les parois cellulaires sont constituées de fibres (cellulose qui est le constituant majeur, hémicellulose et lignine), de tissus vasculaires transporteurs de sève, de nutriments et enfin les rayons ligneux dont le rôle principal est le soutien et la réserve.

Les molécules de cellulose sont des molécules renouvelables, associées entre elles pour former des « microfibrilles » extrêmement résistants et qui représentent 40 à 45% du bois sec (Sjöström et Alén, 1999).

L'hémicellulose représente 25 à 30% du bois. Ce sont des fibres étroitement unies aux microfibrilles de cellulose jouant un rôle important dans le contrôle de la taille de la cellule.

Les lignines, molécules hydrophobes, se déposent au niveau des parois cellulaires secondaires et leur procurent une haute résistance à la pression. Ce sont essentiellement des cellules de soutien, occupant entre 25 et 30% de la composition des parois cellulaires. A ces trois constituants majeurs s'ajoutent des substances mineures de nature organique et des cendres (Richter, 1993).

Tous les types de bois ont à peu près la même composition chimique. A poids sec, ils contiennent 49% de carbone, 6% d'hydrogène, 43% d'oxygène, 0,5% d'azote et 1% de cendres.

### **I.2- Composition minérale**

La composition minérale du bois, déterminée sur un résidu végétal sec, après incinération ou minéralisation par voie humide, comporte les macro - éléments et les oligo-éléments.

La première catégorie comprend l'azote (1 à 3% de la matière sèche), le potassium (2 à 4%), le calcium (de 1 à 2%), le magnésium (0,1 à 0,7%), le soufre (0,1 à 0,6%) et le phosphore (0,1 à 0,5%) mais également du sodium, du chlore et de la silice à des taux variables suivant l'origine du bois. La catégorie des oligo - éléments comprend du fer, du zinc, du manganèse et du bore à des taux variant entre 0,01 et 1 pour mille. Elle renferme aussi, mais à des taux plus faibles, de l'aluminium, du nickel, du cobalt, du molybdène, de l'iode, du brome et du fluor (Heller *et al.*, 1996).

### **I.3- Modification de la cellulose**

Le bois a des usages multiples, aussi bien à l'état brut, sous forme de poteaux ou comme combustibles, qu'après transformation dans le bâtiment (construction de maisons ou de charpentes) ou l'industrie (meubles, emballages, chauffage).

Les déchets de bois recyclés s'élèvent de 7 à 8 millions de tonnes par an, et sont issus principalement d'exploitations forestières et de scieries. Les écorces sont destinées au paillage, les sciures comme litières tandis que les chutes et les copeaux sont utilisés pour la fabrication de panneaux de particules et de pâte à papier (Irinslimane, 2006).

Les propriétés chimiques de la cellulose sont de plus en plus exploitées dans le domaine de l'élimination de la pollution organique ou minérale présente dans les milieux aqueux. Ainsi, de nombreux traitements et modifications de la sciure et de la cellulose, visant l'accroissement de leur capacité d'adsorption, sont cités dans la littérature :

- Un matériau adsorbant a été préparé à partir du bois de tronc de palmiers d'Egypte par une méthode de déshydratation utilisant de l'acide sulfurique. Testé dans l'élimination du chrome présent dans des eaux usées, il a montré d'excellentes capacités d'adsorption (El Nemr *et al.*, 2007).
- Des fibres de palmier séchées à 80°C, traitées avec de l'acide chlorhydrique à 0,02M et re - séchées de nouveau, ont permis d'obtenir un adsorbant avec de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène (Ofomaja, 2007).
- Un traitement chimique, avec de l'acide nitrique 0,1M, d'écorces de châtaigne suivi par une imprégnation dans du méthanol et d'un traitement thermique dans un four à moufle fermé a permis d'obtenir un produit adsorbant qui a montré de bonnes capacités d'adsorption de deux pesticides : le carbofuran et le méthyl parathion (Zuhra Memon *et al.*, 2007).

- Un greffage de sciure de bois avec des monomères (l'acrylamide et l'acrylate de sodium), en présence d'un agent de liaison et d'un initiateur, a permis la synthèse d'un matériau avec une bonne capacité d'adsorption pour les ions  $\text{Cu}^{2+}$  (Bajpai et Rohit, 2007).
- Un charbon actif préparé à partir de coquilles de la pervenche traitées avec de l'acide chlorhydrique, dilué et séchées à  $110^{\circ}\text{C}$  dans un four à moufle, a montré des capacités d'adsorption équivalentes à celles des charbons actifs commerciaux connus vis-à-vis des ions  $\text{Pb}^{2+}$  (Bamdus *et al.*, 2007).
- Une imprégnation avec une solution de NaOH des sciures bois *Ntola* et *Lifaki* a permis d'obtenir des charbons actifs avec des fonctions acides prépondérantes qui répondent aux exigences de la pharmacopée et susceptibles d'être utilisés en thérapie pour la désintoxication chimique, médicamenteuse ou microbienne (Kifuani *et al.*, 2004).
- De la sciure de bois modifiée et greffée par amination réductrice avec des molécules comportant des fonctions amine et sulfonique (ou carboxylique) échangeuses d'ions a été testée dans l'élimination de cations métalliques (Marin, 2001).
- Une oxydation de la sciure par des ions périodates permet d'obtenir une cellulose dialdéhyde, une molécule entrant dans la composition de nombreux matériaux modifiés et greffés à base de cellulose (Maekawa et Koshijima, 1984), (Varma et Chavan, 1995), (Rahn et Heinze, 1998). Cette oxydation est précédée par un traitement à la soude qui permet de réduire la teneur en lignine et en composés hémicellulosiques de la farine de bois et de rendre la cellulose plus accessible aux modifications ultérieures (Karácsonyi *et al.*, 1996), (Chan *et al.*, 1992).
- La synthèse d'une résine échangeuse de cations est obtenue à partir d'hydroxyéthyle cellulose par une réaction d'estérification de la cellulose par le chlorure d'acide phtalique. Le produit obtenu peut être utilisé dans une gamme de pH allant de 2 à 8, et être régénéré à l'acide pour une réutilisation éventuelle (Beker *et al.*, 1999).
- Une sciure modifiée échangeuse de cations a été synthétisée en deux étapes après un prétraitement par une solution d'hydroxyde de sodium à 10% qui élimine les substances gélatineuses. Ce matériau a montré de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis du cuivre et du plomb (Chan *et al.*, 1992).

- Des poudres de cellulose d'origines diverses ont servi à produire une dicarboxycellulose sous forme de sel de sodium pour l'élimination de cations métalliques. Une oxydation de la cellulose par le périodate de sodium suivie par une autre avec du chlorite de sodium et de l'acide acétique à 20-25 °C en solution aqueuse ont permis l'obtention de bonnes capacités d'échange d'ions (Maekawa et Koshijima, 1984).

- De nombreux greffages ont été aussi décrits dans la littérature. Des fonctions carboxyliques ont été greffées sur de la sciure d'épicéa par estérification avec des anhydrides d'acides cycliques et de l'acide acrylique sur de la lignine (Marchetti *et al.*, 1996]), (Marchetti *et al.* , 1998). Des fonctions sulfonates ont été greffées sur de la cellulose de pulpe d'épicéa et de coton préalablement oxydées en cellulose dialdéhyde (Rahn et Heinze, 1998).

## **II- Les pesticides**

### **II.1- Généralités**

Le terme « pesticide » d'origine anglo-saxonne, désigne les produits chimiques, ou substances toxiques utilisées pour détruire les divers organismes nuisibles aux plantes cultivées. Le nom officiel est “produits agro-pharmaceutiques”, mais le plus employé par la profession est “ produits phytosanitaires ”. Ils sont appelés aussi “ produits antiparasitaires à usage agricole ” par les juristes et les toxicologues. Ils sont destinés à (Fournier, 1988):

- Augmenter les rendements agricoles ;
- Protéger les réserves alimentaires ;
- Lutter contre les parasites producteurs de toxines et les vecteurs de maladies (typhus, paludisme...) ;
- Protéger la laine des moisissures dans l'industrie du papier et les circuits de refroidissement vis - vis des algues;
- Désherber les routes, voies ferrées, berges, et aussi démoustiquer.

### **II.2- Dangers des pesticides**

La toxicité aiguë et subaiguë (empoisonnement mortel et grave) touchent surtout les personnes en contact direct avec les pesticides (les fabricants ou les conditionneurs des produits, les agriculteurs), la contamination se fait soit par contact, par inhalation ou par ingestion.

La toxicité aiguë varie suivant la nature du produit chimique. Les organophosphorés et les carbamates, au delà d'une certaine concentration, entraînent une mort rapide par inhibition des cholinestérases au niveau du cerveau et des jonctions motrices neuromusculaires provoquant la paralysie de l'individu (Rauzy et Danjou, 1995).

### **II.3 - Transport des pesticides dans l'environnement**

La plupart des pesticides employés atteignent le sol durant ou après le traitement; leur devenir dépend des caractéristiques et du fonctionnement du sol. Ils peuvent ensuite être soumis à des phénomènes de transport, liés principalement à l'écoulement des eaux. Ces transports en surface par ruissellement, soit sous forme dissoute, soit sous forme fixée sur les particules du sol transporté ou en profondeur par lixiviation, entraînent la pollution des eaux (INRA, 2000).

La propagation des polluants peut aussi se faire par migration des eaux souterraines. Au fur et à mesure que l'eau traverse le sol, elle transporte avec elle des produits enterrés ou imprégnés dans le sol. La contamination de l'eau souterraine est généralement plus forte dans le voisinage des sites fortement pollués (Ritter *et al.*, 1993).

#### **II.4 - Persistance des pesticides**

La persistance est la durée nécessaire à la dégradation de 50% du produit. Les pesticides organochlorés sont connus pour être les plus persistants.

Cette persistance est liée à plusieurs facteurs : la nature du milieu (sol, eau, atmosphère), les conditions physiques (température, pH) et les conditions biologiques (INRA, 2000).

#### **II.5 - Législation en vigueur**

Les résidus des pesticides sont sévèrement limités dans les eaux potables par des normes fixées par les spécialistes de santé publique, suivant un principe de précaution qui est de limiter le risque potentiel de l'absorption d'une substance sur la durée de toute une vie.

Les normes les plus utilisées, au plan international, sont :

- Les valeurs guides de l'OMS ( $2\mu\text{g.L}^{-1}$  pour le DDT par exemple), visant la protection de la santé humaine ;
- La directive européenne n°98/83/CEE, plus sévère, vise en plus, la protection de l'environnement. Cette dernière limite à  $0,1 \mu\text{g.L}^{-1}$  par substance individuelle (pesticides et métabolites), sauf pour l'aldrine, la dieldrine, l'heptachlore et l'époxyde d'heptachlore ( $0,03 \mu\text{g.L}^{-1}$ ) et à  $0,5 \mu\text{g.L}^{-1}$  pour la somme des composés détectés (Boussahel *et al.*, 2002 a).

#### **II.6 - Méthodes d'élimination des pesticides présents dans l'eau**

L'adsorption sur charbon actif reste une méthode de choix pour éliminer les pesticides présents dans les eaux. Le charbon actif en poudre (CAP) est un adjuvant de coagulation injecté sous forme de poudre en suspension, utilisé pour lisser les pointes de pesticides qui apparaissent à certaines périodes de l'année dans les eaux superficielles. Il a une grande capacité d'adsorption pour les molécules organochlorées hydrophobes. L'injection est suivie d'une étape de décantation – filtration permettant de retenir les particules de charbon.

Le charbon actif en grains (CAG) est utilisé sous forme de granulé ou de bâtonnet, en cas d'une pollution chronique. C'est un lit filtrant placé à la fin de la chaîne de traitement et sur laquelle l'eau passe pendant 10 à 15 minutes (Montiel, 2003).

L'oxydation à l'ozone seul ou avec du peroxyde d'oxygène est efficace pour traiter les pesticides. Son efficacité est variable suivant la famille des pesticides considérés : très efficace sur les organophosphorés, efficace mais lente sur les triazines et peu efficace sur les organochlorés ou les acétamides (Richard *et al.*, 1991).

Les techniques membranaires permettent aussi d'éliminer efficacement les pesticides et leurs sous-produits dans les eaux à potabiliser. L'ultrafiltration couplée au CAP permet une bonne élimination des pesticides mais génère des boues. La nanofiltration est un traitement d'affinage efficace vis-à-vis des pesticides, des matières organiques (MO) responsables des goûts, des couleurs et des odeurs.

L'osmose inverse permet d'adoucir les eaux, éliminer la matière organique dissoute, la couleur et les pesticides. Une consommation élevée d'énergie freine son utilisation dans ce domaine (Boussahel *et al.*, 2002 b).

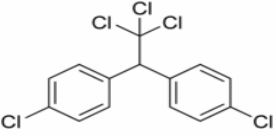
## **II.7 - Le dichloro-diphényl-trichloréthane (DDT)**

Le dichloro-diphényl-trichloréthane (DDT) est un insecticide de contact, neurotoxique, de la famille des pesticides organochlorés, chimiquement stable et peu coûteux (OMS, 2004). Ses propriétés physiques et chimiques sont résumées dans le tableau 1.

Le terme DDT fait référence à l'isomère 4,4-DDT, la structure du composé autorisant plusieurs formes isomériques différentes, dont le 2,4-DDT.

Le terme DDT est aussi appliqué aux produits commerciaux composés d'une manière prédominante en 4,4 DDT, mais contiennent aussi des plus petites quantités d'autres composés, y compris du 4,4- et 2,4-DDD (dichlorodiphényldichloroethane) et du 4,4 - et 2,4 DDE (dichlorodiphényldichloroethene) (Zweig, 1964).

**Tableau 1** : Propriétés physico-chimiques du DDT (Zweig, 1964)

<i>Formule développée</i>	
<i>Nom courant</i>	DDT (dichloro-diphényl-trichloroéthane)
<i>Formule moléculaire</i>	C <sub>14</sub> H <sub>9</sub> Cl <sub>5</sub>
<i>Point de fusion</i>	108,5°C
<i>Point d'ébullition</i>	185 C à 0,05 mm Hg
<i>Solubilité dans l'eau</i>	0,8 mg.L <sup>-1</sup> à 25°C
<i>Masse volumique</i>	1,55 g.cm <sup>-3</sup>
<i>Masse moléculaire</i>	354,49 g.mol <sup>-1</sup>

Le DDT a été utilisé par l'armée américaine, pour la première fois, en 1943 contre une épidémie de typhus à Naples. Par la suite, son utilisation s'est étendue à la lutte contre les insectes vecteurs du paludisme, de la fièvre jaune et autres maladies. Des campagnes soutenues par l'OMS, ont permis une régression très importante de la transmission de ces maladies dans le monde. En Inde, par exemple, sur une période de 10 ans, le paludisme a régressé de 75 millions à 5 millions de cas.

Bien qu'il ait été interdit en Amérique du Nord, en Europe et dans plusieurs autres pays, le DDT est toujours utilisé en Asie, en Afrique, en Amérique centrale et en Amérique du Sud, pour lutter contre les maladies à fort taux de mortalité (Boul, 1994), (OMS, 2004), (OMS, 2005).

Le DDT est un composé organique persistant. Il est retrouvé dans les différents compartiments de notre environnement et ce, jusqu'à 12 ans après son application. Sa toxicité aiguë et son accumulation dans la chaîne alimentaire (bioaccumulation) sont des critères décisifs pour l'évaluation de son danger (OMS, 2005).



Les produits de dégradation du DDT, le 1,1-dichloro-2,2-bis (4-chlorophényl) éthane (DDD ou TDE) et le 1,1-dichloro-2,2bis (4-chlorophényl) éthylène (DDE), sont, quant à eux, encore plus persistants que le DDT lui-même (15 ans après leurs applications) (OMS, 2004).

Le DDT et le DDE sont très toxiques pour les poissons et les oiseaux. Ils ont un effet nocif sur la reproduction, étant responsables d'un amincissement de la coquille des œufs. Le DDE peut causer, chez les humains, le cancer du foie, des systèmes nerveux et reproducteur (Solecki, 2000).

### **III- L'adsorption sur le charbon**

#### **III.1-Principe**

L'adsorption repose sur l'accumulation, à la surface ou à l'intérieur des pores du charbon, des molécules contenues dans l'eau à traiter grâce à des interactions physiques et chimiques liées aux fonctions de surface du charbon. L'efficacité de ces mécanismes dépend donc, du type de charbon utilisé et de la nature du pesticide à traiter (Puri, 1980). Le solide où a lieu l'adsorption est nommé adsorbant et le fluide (gaz ou liquide) l'adsorbat.

Il existe deux types d'adsorption, physique « physisorption » et chimique « chimisorption ». Dans le premier cas, le phénomène est exothermique, réversible et sans modification de la structure moléculaire. Suivant la pression de l'adsorbable, il y a formation d'une monocouche suivie d'une multicouche avec augmentation de la pression au niveau des solides microporeux. Ce type de phénomène est régi par les forces de Van Der Waals et par les forces dues aux interactions électrostatiques de polarisation, dipôle et quadripôle pour les adsorbants ayant une polarisation ionique. La chimisorption, quant à elle, est irréversible avec formation d'une monocouche et échange d'électrons entre la surface du solide et l'adsorbable. L'énergie de liaison est beaucoup plus forte que dans le cas de l'adsorption physique. A faible température, la chimisorption est un phénomène très lent (Puri, 1980).

#### **III.2- Paramètres influant sur l'adsorption**

##### **III.2.1- Surface spécifique et diamètre des pores de l'adsorbant**

En général, la capacité d'adsorption d'un adsorbant est proportionnelle à sa surface spécifique, plus la surface est importante, plus grande sera la quantité de molécules adsorbées. Il faut que le diamètre du pore soit supérieur à la taille de la molécule pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption (Lee *et al.*, 1981).

##### **III.2.2- Structure et concentration du polluant**

L'adsorption est aussi influencée par les dimensions du composé à éliminer (surface, volume), ainsi que par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acide carboxylique, amines, soufre, halogène.....). La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur.

Un mélange de composés va impliquer une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités d'adsorption (Gaid, 1981 ; Lemarchand, 1981).

### **III.2.3- Humidité et température**

L'influence de l'humidité est considérée comme une compétition entre la molécule d'eau et le composé à adsorber. Pour cause d'exothermicité de la réaction d'adsorption, celle-ci est moins efficace lorsque la température augmente. Pour cette raison il est préférable d'effectuer l'opération d'adsorption à une température la plus basse possible, ce qui permet d'augmenter les capacités d'adsorption. Des températures inférieures à 40°C sont préconisées (Weber, 1972).

### **II.2.4 – Effet du pH**

Le pH de la solution joue un rôle très important dans le processus d'adsorption ; il influence la charge de surface du matériau adsorbant et contrôle le phénomène de sorption. Ayele *et al.* (1996) ont montré, qu'un pH très acide, diminue l'adsorption des herbicides. Un pH= 4, correspond approximativement au point isoélectrique du CAP qui, en dessous de ce pH, voit son potentiel zêta devenir positif. Si ce pH continue à diminuer, les molécules commencent à se protoner et sont donc repoussées électrostatiquement par le CAP (Lafrance, 1985).

### **III.2.5- Force ionique**

L'augmentation de la force ionique du milieu par ajout, à titre d'exemple, de CaCl<sub>2</sub> diminue l'adsorption de toutes les particules, particulièrement les triazines ; cela peut s'expliquer par l'obstruction de certains pores par les ions fixés spécifiquement sur les fonctions de surface du charbon, mais également par les ions libres en solution (Poleart *et al.*, 2002).

### **III.2.6- Présence de substances humiques**

L'adsorption peut aussi être influencée, négativement, par la présence de substances humiques. Elle semble beaucoup plus marquée pour des charbons mésoporeux que pour des charbons macroporeux (Ayele *et al.*, 1993 ; Boussahel, 2001 ; Poleart *et al.*, 2002).

### III.3- Cinétique d'adsorption

Le suivi dans le temps de l'adsorption sur les surfaces solides est nommée cinétique d'adsorption. Elle a pour objectif principal la mesure du temps de contact nécessaire à l'établissement de l'équilibre de fixation des molécules sur les adsorbants. Ce temps permet alors de fixer la durée des expériences à réaliser pour atteindre l'équilibre.

La connaissance de la cinétique d'adsorption et son optimisation présentent un intérêt pour la mise en œuvre d'un adsorbant. La cinétique la plus rapide est la plus intéressante (Marin, 2001). Elle permet de comprendre le mécanisme d'adsorption. Plusieurs modèles cinétiques ont été proposés pour expliquer le mécanisme de sorption d'un soluté présent dans une solution aqueuse sur un adsorbant : (a) le modèle cinétique de pseudo – premier ordre de Lagergren basé sur la capacité solide, (b) le modèle cinétique de pseudo – second ordre de Ho, (c) le modèle de la diffusion intra – particulaire de Weber – Morris.

Les cinétiques d'adsorption peuvent être décrites par l'équation de pseudo - premier ordre suggéré par Lagergren (1898) :

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_1 (Q_e - Q_t) \quad (1)$$

La forme linéarisée de cette équation est obtenue par intégration entre l'instant initial ( $t = 0$ ) et l'instant  $t$ ,  $Q = Q_t$  :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (2)$$

Où :

- $Q_e$  est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;
- $Q_t$  est la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant à l'instant  $t$  (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;
- $K_1$  est la constante de vitesse d'adsorption.

Plus récemment, une équation de pseudo second ordre a été suggérée par Ho et McKay. (1998) comme étant meilleure pour la modélisation des résultats d'adsorption avec des matériaux d'origine biologique. Cette équation s'écrit comme suit:

$$\frac{dQ_t}{dt} = K_2 (Q_e - Q_t)^2 \quad (3)$$

L'intégration de cette équation conduit à :

$$\frac{1}{Q_e - Q_t} = \frac{1}{Q_e} + K_2 t \quad (4)$$

Elle est surtout utilisée sous la forme linéaire suivante :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{K_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

Où :

- $Q_e$  est la quantité d'adsorbat fixée à l'équilibre par l'adsorbant (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;
- $Q_t$  est la quantité d'adsorbat fixée par l'adsorbant à l'instant  $t$  (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;
- $K_2$  est la constante de vitesse d'adsorption (en  $\text{g.mg}^{-1}.\text{min}^{-1}$ ).

Le terme  $h=K_2.Q_e^2$  peut être considéré comme la vitesse initiale d'adsorption quand  $t$  tend vers 0.

Comme les deux modèles précédents ne peuvent pas décrire le mécanisme de diffusion, Weber et Morris ont proposé un modèle théorique basé sur la diffusion intra - particulaire, décrit par l'expression (Weber et Morris, 1963):

$$Q_t = K_p t^{1/2} \quad (6)$$

Où :

- $Q_t$  est la quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps  $t$  ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;
- $K_p$  est la constante de vitesse de diffusion intra - particulaire ( $\text{mg.g}^{-1}.\text{min}^{-1/2}$ ).

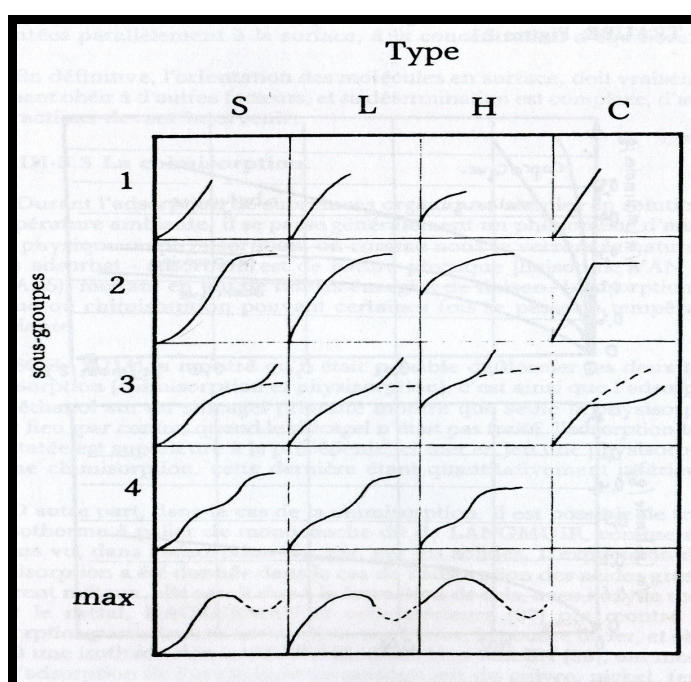
### III.4- Isothermes d'adsorption

#### III.4.1- Classification des isothermes d'adsorption

Un processus d'adsorption est décrit à l'aide d'une isotherme d'adsorption.

La courbe peut se présenter sous différentes formes suivant la nature du couple adsorbat - adsorbant. Selon la classification établie par Giles *et al.* (1960) (figure 1) :

- lorsque le couple adsorbant – adsorbant est formé par l’intermédiaire d’un seul groupement, les isothermes sont de « type S » ;
- les isothermes de Langmuir, de « type L », sont les plus fréquentes. C’est le cas de figure qui se présente lorsque l’adsorption du solvant est faible et lorsque l’orientation des molécules de l’adsorbant est à plat ;
- dans le cas d’une forte affinité entre l’adsorbant et l’adsorbant, il y a chimisorption du soluté, les courbes, dans ce cas, sont de « type H » ;
- les isothermes de « type C », sous forme d’une ligne droite, traduisent une compétition entre le solvant et le soluté pour les sites d’adsorption.



**Figure 1** : Classification des isothermes d’adsorption selon Giles *et al.* (1960).

### III.4.2- Modélisation de l’adsorption

La représentation des isothermes d’adsorption sur charbon actif peut s’appuyer sur des modèles à deux, à trois, voire à plus de constantes. Dans le cas de ceux à deux constantes, les paramètres des isothermes peuvent être obtenus facilement par une linéarisation. Néanmoins, les équations à deux paramètres ne peuvent pas correspondre aux résultats expérimentaux lorsque les concentrations varient dans des rapports de plusieurs puissances de 10. Les équations à trois paramètres correspondent alors mieux aux résultats expérimentaux, mais leur utilisation nécessite un programme informatique afin d’estimer les paramètres (Zhou *et al.*, 1998).

Les équations de Langmuir (1915), de Freundlich (1906), de Tempkin (1940) et de Dubinin – Radushkevich (1960) sont les modélisations les plus utilisées pour les descriptions des équilibres d'adsorption (Zhou *et al.*, 1998).

L'équation correspondant au modèle de Langmuir est :

$$Q_e = \frac{q_m \cdot b \cdot C_e}{1 + b \cdot C_e} \quad (7)$$

Où :

- $Q_e$  est la quantité de l'adsorbat adsorbée en  $\text{mg.g}^{-1}$  ;
- $q_m$ , la capacité maximum d'adsorption de l'adsorbant en  $\text{mg.g}^{-1}$  ;
- $b$ , la constante d'équilibre de la réaction soluté / adsorbant en  $\text{L.mg}^{-1}$  ;
- $C_e$ , la concentration de l'adsorbât en solution à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Ce modèle permet de déterminer une limite supérieure de recouvrement de la surface de l'adsorbant (capacité maximum d'adsorption), mais il présente l'inconvénient d'un domaine de linéarité valable uniquement pour un taux de recouvrement des sites d'adsorption compris entre 5 et 10% (Zarrouki, 1990).

La linéarisation de cette relation, par diverses transformations, donne une droite. La pente et l'ordonnée à l'origine, qui peuvent varier suivant le type de linéarisation employée, permettent de définir les paramètres  $q_m$  et  $b$  relatifs respectivement à la capacité maximale d'adsorption du matériau pour le soluté et à la constante de l'équilibre :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1}{q_m} + \frac{1}{q_m b} \left( \frac{1}{C_e} \right) \quad (8)$$

L'équation correspondant au modèle de Freundlich est :

$$Q_e = K_f C_e^{1/n} \quad (9)$$

Où :

- $K_f$  et  $n$  sont des constantes caractéristiques de l'adsorption décrite par le modèle de Freundlich;
- $Q_e$  est la quantité de l'adsorbat adsorbé en  $\text{mg.g}^{-1}$  ;
- $C_e$ , la concentration de l'adsorbât en solution à l'équilibre en  $\text{mg.L}^{-1}$ .

Ce modèle permet la représentation de la plupart des phénomènes d'adsorption monocouches, l'adsorption pouvant être physique et/ou chimique et concerner plusieurs sites d'adsorption. Cette équation est linéarisée sous la forme logarithmique suivante:

$$\log Q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad (10)$$

La linéarisation de cette relation par passage à une échelle logarithmique donne une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log K_f$ . Ces deux paramètres correspondent à l'intensité de l'adsorption et à la capacité de l'adsorbant pour l'adsorbat. Selon cette équation, la quantité adsorbée s'accroît à l'infini avec l'augmentation de la concentration ou de la pression.

L'équation de l'isotherme de Tempkin contient un facteur qui prend en compte explicitement les interactions d'adsorption espèces – adsorbat. Il suppose que la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche décroît linéairement avec le recouvrement due à la répulsion adsorbat – adsorbat et que l'adsorption est une distribution uniforme de l'énergie maximale d'agglutination (Kavita et Namasivayam, 2007). En plus, il suppose que le décroissement de la chaleur de sorption est plutôt linéaire que logarithmique, comme supposé dans l'équation de Freundlich (El Nemr *et al.*, 2007). Il est utilisé le plus souvent sous sa forme linéaire (Tempkin et Pyzhev, 1940) :

$$Q_e = B \log A + B \log C_e \quad (11)$$

$$B = \frac{RT}{b_T} \quad (12)$$

Où :

- $A$  est la constante de l'isotherme de Tempkin en  $L.g^{-1}$ ;
- $b_T$  est la constante relative à la chaleur de sorption en  $J.mol^{-1}$ ;
- $R$  est la constante des gaz parfaits =  $8,314 J.mol^{-1}.K^{-1}$ ;
- $T$  est la température absolue en K;
- $Q_e$  et  $C_e$  ont la même définition que ci – dessus.



Une autre équation utilisée dans l'analyse des isothermes a été proposée par Dubinin et Radushkevich (1960). Elle ne considère pas de surface homogène ni de potentiel de sorption constant, mais elle est utilisée pour estimer l'énergie apparente libre d'adsorption et les caractéristiques de l'adsorption. Elle est appliquée dans sa forme linéaire suivante :

$$\log Q_e = \log X_m - K_{DR} \varepsilon^2 \quad (13)$$

$$\varepsilon = RT \log \left( 1 + \frac{1}{C_e} \right) \quad (14)$$

Où :

- $X_m$  est la capacité maximale théorique en  $\text{mg.g}^{-1}$  ;
- $K_{DR}$  est la constante du modèle Dubinin - Radushkevich en  $\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}$  ;
- $\varepsilon$  est le potentiel de Polanyi ;
- $Q_e$  et  $C_e$  ont la même définition que ci – dessus.

L'énergie moyenne de sorption,  $E$  ( $\text{KJ.mol}^{-1}$ ) est calculée par l'équation suivante :

$$E = \frac{1}{\sqrt{2K_{DR}}} \quad (15)$$

## ***Chapitre 2***

### ***Produits, Matériel et Méthodes***

## I- Produits et matériel

- Méthanol pour HPLC (Sigma Aldrich) ;
- Standard pur de 4,4-DDT à 98,5% de pureté (Cluzeau) ;
- Hydroxyde de sodium (NaOH) en pastilles à 99% de pureté (Aldrich);
- Acide nitrique HNO<sub>3</sub> à 64- 66% de pureté (Sigma Aldrich);
- Périodate de sodium (NaIO<sub>4</sub>) à 98% de pureté (Fluka);
- Propan-1-ol (C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>OH) (Prolabo) ;
- Acide 4-aminobenzènesulfonique (C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>3</sub>NS) à 98% de pureté (Fluka);
- Acide (trans)-4,4-diaminostilbène-2-2'-disulfonique (C<sub>14</sub>H<sub>14</sub>O<sub>6</sub>N<sub>2</sub>S<sub>2</sub>) à 85% de pureté (Sigma Aldrich);
- Borohydrure de sodium (NaBH<sub>4</sub>) à 95% de pureté (Sigma Aldrich) ;
- Acides humiques (Sigma Aldrich) ;
- Agitateurs magnétiques (Fisherbrand);
- pH mètre de type pHScan2 (Bioblock Scientific) ;
- Papier filtre grade qualitatif (Sartorius);
- Papier aluminium ;
- Thermomètres ;
- Etuve thermostatée (Jouan) ;
- Réfrigérant à boules (dispositif à reflux) ;
- Pince à mâchoire ;
- Verrerie courante de laboratoire ;
- Eau ultra – pure, dont les caractéristiques sont exposées dans le tableau 2 ; elle a été obtenue sur un appareil de marque "Elgalabwater" ;
- La sciure de bois utilisée au cours de notre travail a été récupérée au niveau d'une menuiserie privée ;

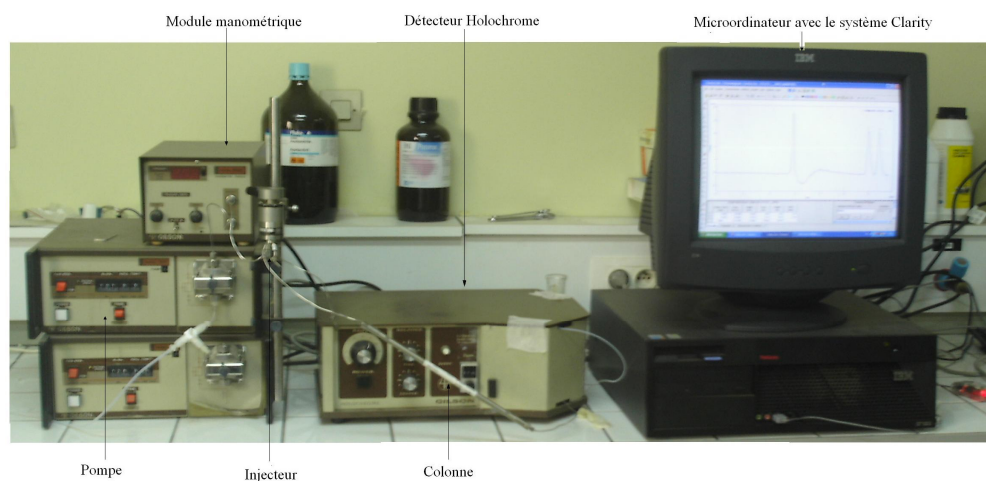
- Le CAP F400 (Chemiviron) utilisé tout au long de notre expérimentation se présente sous forme d'une poudre de granulométrie inférieure ou égale à 50  $\mu\text{m}$ . Les principales caractéristiques physico - chimiques de ce produit sont rassemblées dans le tableau 3. Avant chaque utilisation, une déshydratation dans une étuve à 105°C lui a été appliquée pendant 12 heures ;
- Un chromatographe liquide haute performance (HPLC), de marque Gilson (Figure 2) composé de :
  1. une pompe monopiston modèle 302 ;
  2. un module manométrique modèle 802 ;
  3. un détecteur spectrophotométrique UV/Visible type Holochrome ;
  4. une vanne d'injection Rhéodyne 7125 muni d'une boucle d'injection de 20  $\mu\text{l}$  ;
  5. une colonne Sphérisorb 5 ODS-2 de 25 cm de longueur et 4,6 mm de diamètre interne (OSI) ;
  6. un système d'acquisition de données chromatographiques Clarity (DataApex Ltd).

**Tableau 2** : Spécifications de l'eau ultra pure (Elgalabwater, 2006).

<b>Impuretés minérales typiques</b>	18 M $\Omega$ .cm
<b>Carbone organique total</b>	< 30 ppb
<b>Bactéries</b>	< 1 CFU / ml
<b>pH</b>	neutre
<b>Particules</b>	< 0,2 $\mu\text{m}$

**Tableau 3** : Caractéristiques du CAP F400 (Ayele *et al.*, 1998).

<i>Caractéristiques</i>	<i>F400</i>
<i>Origine</i>	huile bitumeuse
<i>Activation</i>	haute température sous O <sub>2</sub>
<i>Surface spécifique (m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup>)</i>	1050 – 1200
<i>Indice d'iode (mg.g<sup>-1</sup>)</i>	1050
<i>Fonction de surface acide (mEq.g<sup>-1</sup>)</i>	0,23
<i>Structure poreuse</i>	Micro



**Figure 2** : Photo du chromatographe liquide haute performance (HPLC).

## II- Méthodes expérimentales

Après une enquête auprès de menuiseries privées de la région algéroise, nous avons choisi d'étudier la sciure d'épicéa et ce compte – tenu de la disponibilité de grandes quantités de ce déchet de bois souvent jetées en l'état dans les décharges publiques. Avant chaque utilisation, la sciure est tamisée (<500  $\mu\text{m}$ ), lavée avec de l'eau distillée et séchée à 30°C pendant 48 heures dans une étuve thermostatée. Elle est alors conservée dans un flacon étanche afin de limiter la dégradation microbiologique potentielle.

### II.1- Traitement de la sciure de bois

#### II.1.1- Modification des sciures

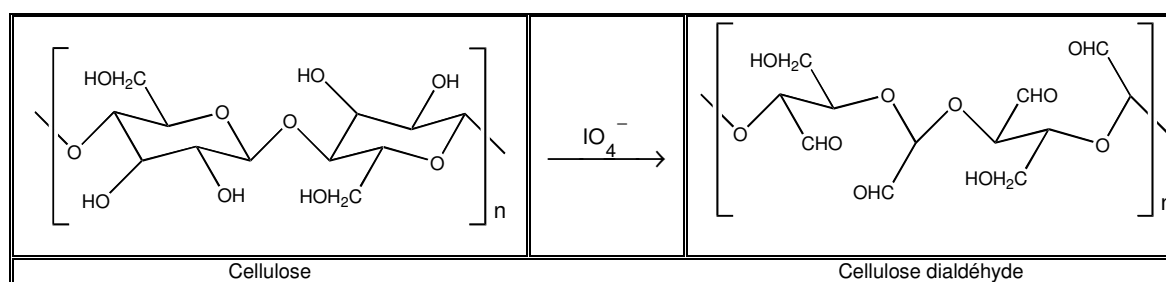
La modification de la sciure a pour objectif, l'accroissement de la capacité de fixation du matériau vis à vis des adsorbats à éliminer. Elle se fait selon le protocole suivant (Marin, 2001):

- modification de la farine de bois par la soude, « F<sub>OH</sub> » ;
- oxydation de la farine de bois traitée à la soude, « F<sub>OX</sub> » ;

Le traitement à la soude des sciures n'est pas une modification chimique mais plutôt une préparation du matériau aux étapes de modifications suivantes. Il a pour but, de réduire la teneur en lignine et en composés hémicellulosiques de la farine de bois et de rendre la cellulose plus accessible aux modifications suivantes.

L'oxydation de la farine de bois traitée à la soude a pour but, d'oxyder la cellulose en cellulose dialdéhyde sous l'action des ions périodate sur la liaison des atomes de carbone en  $\alpha$ -diol. La cellulose dialdéhyde est en effet une molécule servant d'intermédiaire à l'élaboration de nombreux matériaux modifiés et greffés à base de cellulose (Figure 3).

Le protocole expérimental adopté dans cette étude est largement inspiré des travaux de Marin (2001) ; les conditions opératoires ont été adaptées à nos moyens.



**Figure 3 :** Oxydation de la cellulose en cellulose dialdéhyde par les ions périodate  
(Marin, 2001)

### II.1.1.1- Sciure traitée à la soude

Le protocole suivant a permis la délignification de la sciure :

Une solution de 2,5 litres de soude (3 M) contenant 200 grammes de sciure est agitée et portée à ébullition et à reflux dans une fiole de 5 litres pendant 5 heures. Le chauffage à reflux permet d'accélérer la réaction et empêche la perte de réactifs ou de produits par évaporation (Figure 4).

Après refroidissement, la sciure est séparée de la solution de soude par décantation et lavages successifs avec 90 litres d'eau ultra pure afin d'éliminer la majeure partie de la soude qui imprègne la sciure. La neutralisation de la soude résiduelle est obtenue par un lavage de la sciure avec 3,5 litres d'une solution d'acide nitrique à pH 2,4 suivi par un autre avec 35 litres d'eau ultra pure nécessaire pour ramener le pH de la solution à une valeur proche de la neutralité. Une filtration sur du papier filtre par gravitation et un séchage du produit obtenu dans une étuve à 30°C pendant 48 heures sont alors appliqués.



**Figure 4 :** Photos du dispositif expérimental utilisé et de la sciure traitée à la soude ( $F_{OH}$ ).

### II.1.1.2- Sciure oxydée

L'oxydation de la sciure délignifiée est réalisée selon le protocole expérimental suivant :

100 grammes de sciure traitée à la soude, sont mis dans une solution aqueuse de 5 litres de périodate de sodium (0,124 M), contenant 100 mL de propan-1-ol et soumis à une agitation continue à l'obscurité pendant 140 heures. L'absence de lumière et l'utilisation de propan-1-ol doivent limiter la formation de radicaux libres qui dégradent les chaînes de cellulose par la liaison osidique. La séparation de la sciure oxydée de la suspension est réalisée par décantations et lavages successifs avec 40 litres d'eau ultra - pure afin d'atteindre un pH proche de 5,5.

La sciure oxydée est alors filtrée sur du papier filtre par gravitation puis placée dans une étuve à 30°C jusqu'à atteindre une valeur d'humidité proche de 7,7% (Marin, 2001).



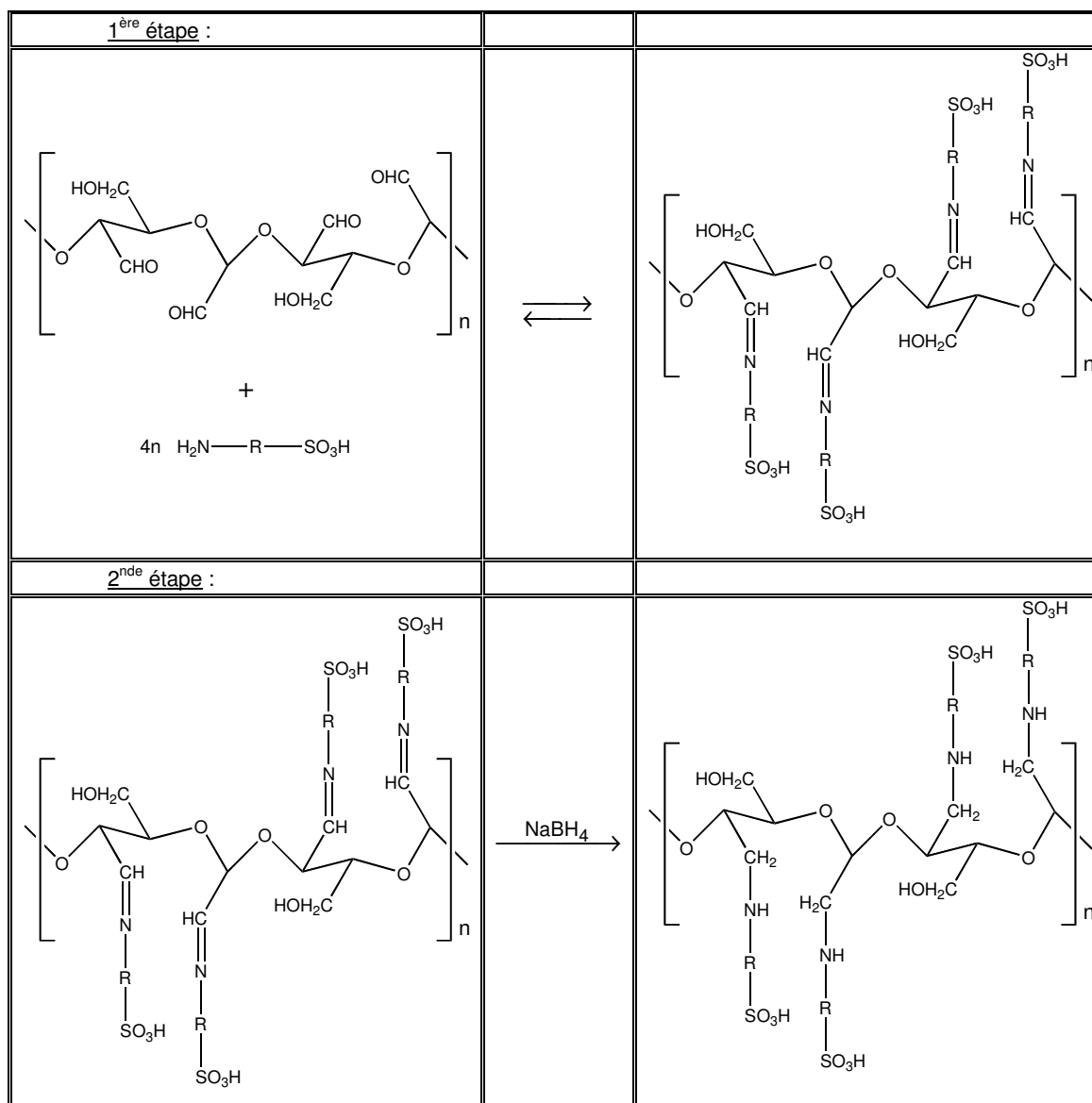
**Figure 5:** Photos du dispositif expérimental utilisé et de la sciure oxydée ( $F_{ox}$ ).

### II.1.2- Sciure greffée

Le greffage de fonctions sulfonique ( $-SO_3H$ ) ou carboxylique ( $-COOH$ ) sur le squelette cellulosique de la sciure se fait par le biais du greffage de molécules comportant l'une ou l'autre de ces fonctions et une fonction amine ( $-NH_2$ ). La réaction de greffage consiste donc à créer une liaison covalente entre le carbone de la fonction aldéhyde de la cellulose oxydée (cellulose dialdéhyde) et l'azote de la fonction amine de la molécule greffée (Marin, 2001).

Dans son travail, Marin a expérimenté 8 types de greffages. Nous avons opté pour celui qui a donné les meilleurs rendements d'élimination d'une pollution minérale à savoir celui appelé «  $FG_7$  ». Il se déroule en deux étapes schématisées sur la figure 6.





**Figure 6 :** Schéma réactionnel des deux étapes de la réaction de greffage (Marin, 2001).

La synthèse de la sciure greffée, appelée dans notre cas « fg », est réalisée selon le protocole suivant :

- Une première étape de 120 heures, où 92,4 g de sciure oxydée (correspondant à  $7,5 \mu\text{mol.g}^{-1}$  de fractions aldéhydes) et 180 g d'acide 4-aminobenzènesulfonique sont mis en contact, par agitation continue, dans 5 litres d'eau ultra – pure. Le pH initial de 1,6 est ramené à 3,0 par ajout de pastilles de soude ;
- Une deuxième étape de 48 heures, où 78,6 g de borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) sont ajoutés à la solution afin de fixer de façon covalente le greffon. Le pH atteint alors une valeur de 8,9 et est ramené à 3,0 par ajout d'acide nitrique concentré qui détruit l'excès de réducteur.

La sciure greffée est alors séparée de la solution par décantations et lavages successifs avec un volume d'eau ultra pure jusqu'à atteindre un pH proche de la neutralité. La sciure est alors placée dans une étuve à 30°C. Les sciures sont réduites en poudre à l'aide d'un mortier, avant d'être utilisées (Marin, 2001).



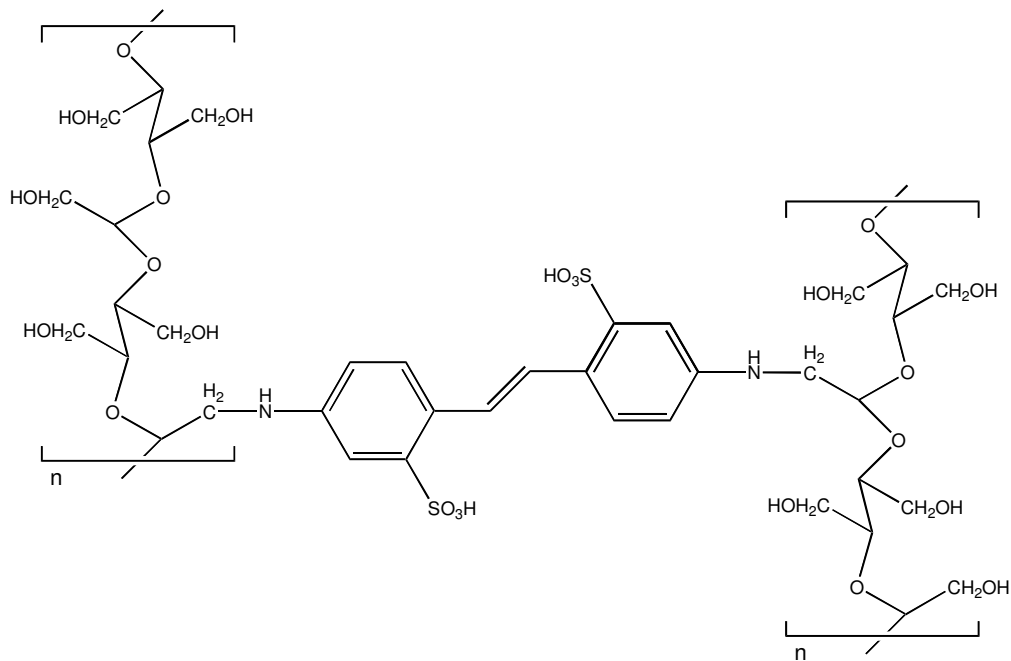
**Figure 7 :** Dispositif expérimental et produit obtenu dans le cas du greffage de la sciure.

### II.1.3- Sciure greffée et réticulée

La réticulation consiste à créer des ponts, reliant les molécules de cellulose, afin de rendre plus stable et moins soluble le squelette cellulosique de la sciure, pour limiter la solubilisation de la sciure lors de l'étape de greffage et ainsi d'augmenter le rendement d'obtention de la sciure greffée. Elle contribue aussi à réduire le relargage de matières organiques lors de l'utilisation de ce matériau comme résine échangeuse d'ions (Marin, 2001).

Dans le présent protocole, la réticulation est réalisée avec de l'acide (*trans*)-4,4'-diaminostilbène 2,2'-disulfonique qui permet, grâce à ses deux fonctions amines, la création d'un pont entre les molécules de cellulose sans léser le greffage des fonctions échangeuses d'ions (Grâce à ses deux fonctions sulfoniques).

En conciliant en deux étapes la réticulation de la cellule dialdéhyde et le greffage d'une molécule avec des fonctions échangeuses d'ions, ce protocole présente des avantages indéniables. Le schéma d'une réticulation, intermoléculaire possible entre deux fibres de cellulose de sciure greffée réticulée « fgr » est présenté dans la figure 8.

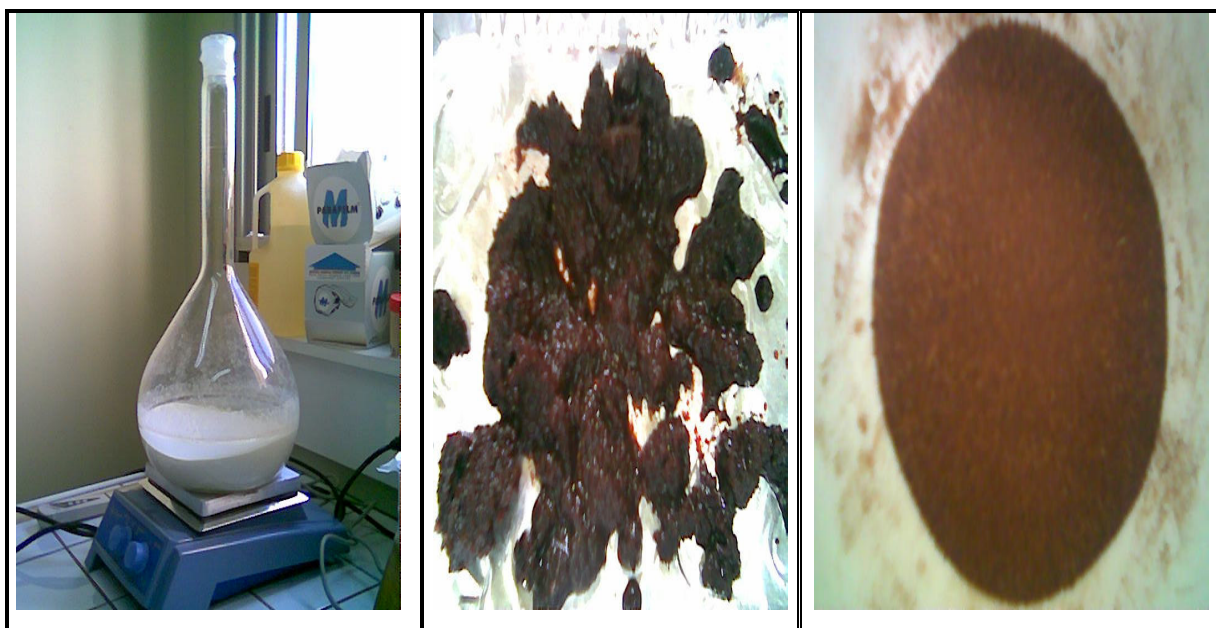


**Figure 8:** Représentation d'une sciure greffée et réticulée « fgr » (Marin, 2001).

La synthèse de la sciure greffée – réticulée « fgr » est réalisée selon le protocole expérimental suivant :

- Une première étape de 120 heures, où 5 g de sciure oxydée et 21,9 g d'acide (*trans*)-4,4'-diaminostilbène 2-2'-disulfonique sont mis en contact par agitation continue dans 5 litres d'eau ultra – pure,
- Une seconde étape de 48 heures, où 4,26 g de NaBH<sub>4</sub> sont ajoutés à la solution. Le pH atteint alors une valeur de 5,4 ; il est ramené à une valeur proche de 3 par ajout d'acide nitrique concentré afin de détruire l'excès de réducteur. La sciure greffée – réticulée est alors séparée de la solution par décantations et lavages successifs avec un volume d'eau ultra pure jusqu'à atteindre un pH proche de la neutralité. Elle est séchée à l'étuve à 30°C, avant d'être réduite en poudre à l'aide d'un mortier (Marin, 2001).

Sur la figure 9, sont représentés, le dispositif expérimental de la réticulation ainsi que la sciure obtenue.



**Figure 9:** Dispositif expérimental de la sciure « fgr », avant et après séchage.

## II.2- Essais d'adsorption en réacteur discontinu

### II.2.1- Cinétique d'adsorption du 4,4-DDT

Les cinétiques sont réalisées en mettant en contact, par agitation continue, pendant des temps variables, dans différents flacons, des masses identiques du matériau adsorbant avec un volume constant d'une solution de pesticide de concentration connue. Les filtrations de ces suspensions à des instants différents permettent de séparer la phase solide de la phase liquide et de connaître, après dosage du pesticide, la concentration résiduelle de cet élément en solution. La cinétique exprime alors la concentration éliminée par le matériau ou la concentration résiduelle de l'élément ou encore le pourcentage de l'élément éliminé en fonction du temps.

Les cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents matériaux testés ont été réalisées en réacteur discontinu à une température ambiante ( $21 \pm 2^\circ\text{C}$ ) dans des flacons en verre fermés avec du parafilm et contenant 250 ml d'eau ultra – pure dopée à un niveau de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  du pesticide.

Suivant la nature de l'adsorbant, la masse introduite varie pour éviter un déplacement trop important de l'équilibre de fixation dans un sens ou dans un autre. Ainsi, après des essais préliminaires, les masses d'adsorbants sont fixées respectivement à 0,8 g, 0,5 g, 0,3 g et 0,05 g pour la sciure vierge, la sciure « fg », la sciure « fgr » et le CAP F400.

Ces flacons sont placés sous agitation continue, assurée par des agitateurs magnétiques, à une vitesse constante de  $300 \text{ tr.min}^{-1}$ . Au bout du temps fixé, les échantillons sont immédiatement filtrés sur du papier filtre par gravitation. La méthode analytique décrite ci-dessous est appliquée au filtrat pour déterminer la concentration résiduelle du pesticide (Boussahel, 2001).

### **II.2.2- Isothermes d'adsorption du 4,4-DDT**

L'isotherme d'adsorption est un rapport d'équilibre entre la concentration dans la phase liquide et la concentration des particules adsorbées à une température donnée. Elle consiste en la mise en contact pendant le temps d'équilibre déterminé par la cinétique, dans différents flacons, des masses croissantes du matériau adsorbant avec un volume constant d'une solution de pesticide de concentration connue. On peut aussi prendre une masse constante de matériau et faire varier la concentration de l'adsorbant dans les différents flacons. Alors que la première méthode ne nécessite qu'un seul dosage de la concentration initiale, la seconde impose le dosage de plusieurs concentrations initiales et des mesures de masses identiques de matériau.

Dans notre étude, les équilibres d'adsorption ont été effectués dans des flacons contenant 250 ml de solution de concentration initiale de  $4 \text{ mg.L}^{-1}$  ( $C_0$ ) du pesticide étudié dans l'eau ultra-pure et des doses d'adsorbants variables dans une gamme de suspension choisie de telle façon que le phénomène soit suffisamment important pour être détectable. Les gammes de suspension en sciures et charbon choisies s'étendant de :

- 0,2 à  $1,5 \text{ g.L}^{-1}$  pour la sciure vierge;
- 0,15 à  $0,75 \text{ g.L}^{-1}$  pour la sciure « fg »;
- 0,1 à  $0,8 \text{ g.L}^{-1}$  pour la sciure « fgr »;
- 0,01 à  $0,05 \text{ g.L}^{-1}$  pour le CAP F400.

Ces solutions sont maintenues sous agitation continue à  $300 \text{ tr.min}^{-1}$  et à une température ambiante de  $21 \pm 2^\circ\text{C}$ . Après un temps d'agitation variable suivant le type d'adsorbant utilisé, les suspensions sont filtrées sur du papier filtre par gravitation et la concentration résiduelle du pesticide  $C_r$  est déterminée par la méthode analytique décrite ci-dessous. La concentration adsorbée est :

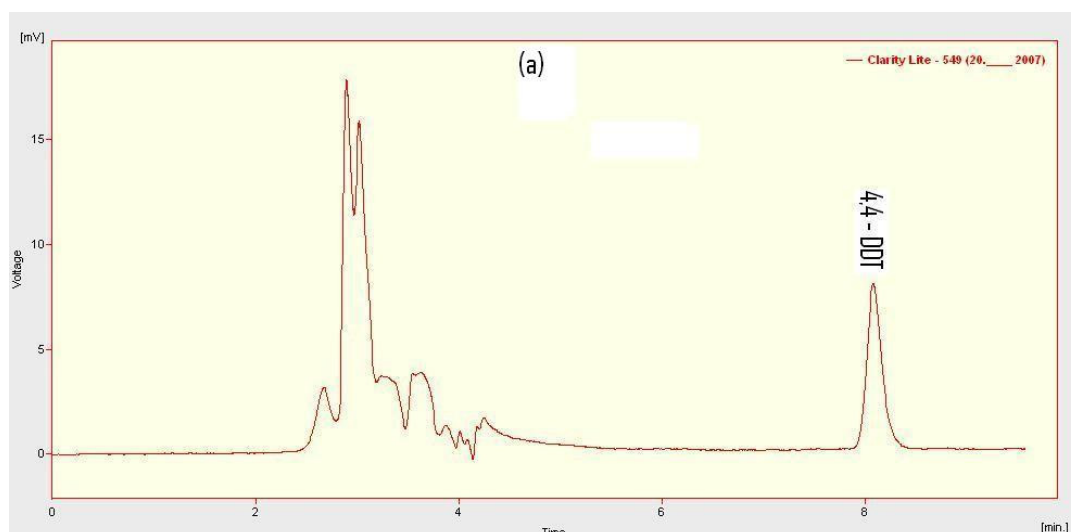
$$C_{ad} = C_0 - C_r \quad (15)$$

Afin de s'affranchir de toute erreur expérimentale, un flacon témoin, sans adsorbant, est traité dans les mêmes conditions. Chaque expérience est répétée trois fois.

Pour étudier l'influence de la matière organique (MO) sur l'adsorption du 4,4-DDT par ces matériaux, une solution synthétique est préparée à partir d'acides humiques commerciaux dans de l'eau ultra – pure à une concentration de 4 g.L<sup>-1</sup>. Cette solution est par la suite dopée à un niveau de 4 mg.L<sup>-1</sup> du pesticide et laissée au repos pendant 48 heures avant toute utilisation (Boussahel, 2001).

### II.3- Méthode analytique

Pour déterminer la concentration résiduelle du 4,4-DDT ( $C_r$ ), nous avons opté pour une méthode analytique du dosage du DDT par HPLC déjà décrite dans la littérature (Bali, 2005). Un volume de 20µl du filtrat est injecté par la boucle d'injection. La phase mobile est composée d'un mélange méthanol – eau (90 :10, v :v) dégazée pendant 30 minutes dans un bain à ultrasons avant chaque utilisation. Le débit de la phase mobile est fixé à 1mL.min<sup>-1</sup>. La détection s'opère dans le domaine de l'UV à 215nm. L'identification de la molécule se réfère au temps de rétention. La méthode des injections comparées (étalonnage externe) et la surface du pic chromatographique sont appliquées pour la quantification des résidus de la molécule étudiée. Un chromatogramme – type obtenu lors de ces expériences est présenté sur la figure 10.



**Figure 10:** Chromatogramme – type obtenu lors de l'analyse par HPLC d'un filtrat. Phase mobile : méthanol – eau (90/10, v/v) à 1mL.min<sup>-1</sup>, détection UV à 215nm, volume injecté = 20µl.



***Chapitre 3***  
***Résultats et Discussion***

## I- Rendements massiques d'obtention des sciures

Le rendement massique obtenu pour chaque sciure modifiée est donné par le rapport de la masse de sciure finale sur la masse de sciure initiale. Le tableau 4 présente les rendements obtenus pour les sciures modifiés, greffées et réticulées.

Les résultats obtenus montrent que le traitement à la soude et l'étape d'oxydation entraînent une perte de masse en sciure respective de 41% et 3%.

Pour l'étape de greffage « fg », la perte de masse est en moyenne de 87%. Cette perte élevée est due à l'utilisation dans cette étape du borohydrure de sodium qui est un réducteur très puissant. L'étape de réticulation conduit à un meilleur rendement avec une perte de masse de 37%. Des résultats similaires ont été obtenus par Marin (2001).

**Tableau 4 :** Rendement massique d'obtention des sciures en %.

Rendement massique d'obtention des sciures en %			
Sciures modifiées		Sciures greffées et réticulées	
$F_{OH}$	$F_{OX}$	« fg »	« fgr »
59%	97%	13%	63%

## II – Cinétiques d'adsorption

### II.1 – Détermination du temps d'équilibre

L'influence du temps d'agitation sur l'élimination par adsorption du 4,4-DDT sur les quatre matériaux étudiés est présentée sur la figure 11. Ces cinétiques d'adsorption ont permis de déterminer le temps nécessaire pour l'établissement de l'équilibre dans chaque cas.

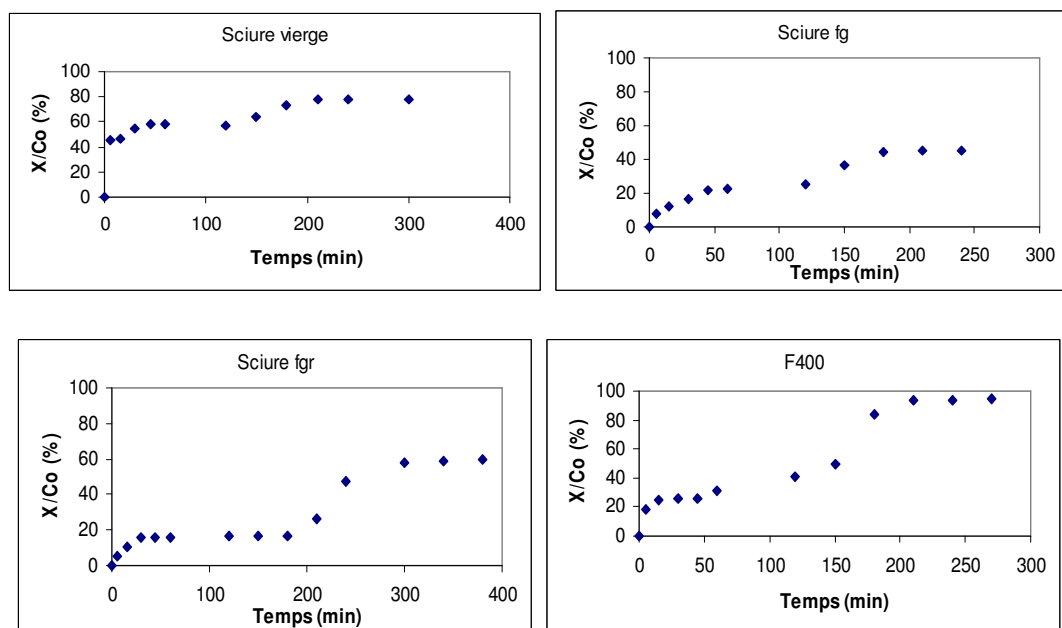
Les investigations préliminaires sur la vitesse d'adsorption du pesticide étudié montrent que :

- le processus d'adsorption est très rapide dans le cas de la sciure vierge, 60% de la quantité présente initialement est adsorbée en 15 minutes. La pente devient très faible et presque nulle à l'approche de l'équilibre qui est atteint au bout de 4 heures de temps d'agitation ;
- dans le cas de la sciure fg, le processus d'adsorption est beaucoup plus lent au début. Ainsi, l'adsorption de 20% de la quantité initiale demande presque 60 minutes et la pente reste constante jusqu'à l'approche de l'équilibre qui est atteint au bout de 6 heures de temps d'agitation ;



- dans le cas de la sciure fgr, 20% de la quantité initiale du pesticide sont adsorbées au bout de 20 minutes, puis la pente de la courbe devient presque nulle et un palier se forme durant 160 minutes. La valeur de la pente reprend sa progression de nouveau jusqu'au moment où l'équilibre est atteint, après 7 heures de temps d'agitation ;
- dans le cas du CAP F400, 20% de la quantité initiale du pesticide sont adsorbées rapidement au bout de 5 minutes, la vitesse d'adsorption diminue après cet instant et un premier palier se forme durant un intervalle de temps de 30 minutes. La pente de la courbe augmente à partir de ce moment jusqu'à atteindre un équilibre d'adsorption après 3 heures de temps d'agitation.

A l'équilibre, les courbes se présentent sous forme d'un plateau montrant que l'adsorption du soluté est maximale. Cette valeur maximale représente la capacité ultime d'adsorption et traduit un recouvrement total de la surface de l'adsorbant utilisé. A ce niveau, il y a un pseudo – équilibre, les cinétiques d'adsorption deviennent relativement très lentes.



**Figure 11 :** Cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

## II.2 – Modèle de pseudo – premier ordre

Il est admis que les caractéristiques de la surface de l'adsorbant, sont des facteurs limitants qui affectent les paramètres de la vitesse de sorption et que la résistance du film, joue un rôle prépondérant dans le transport global du soluté.

Alors, pour quantifier les changements dans l'adsorption du 4,4-DDT sur les quatre matériaux étudiés, un modèle cinétique approprié est nécessaire.

En premier lieu, c'est l'équation de pseudo - premier ordre de Lagergren (1898) qui a été appliquée dans sa forme linéaire :

$$\log(Q_e - Q_t) = \log(Q_e) - \frac{K_1 \cdot t}{2,303} \quad (2)$$

Où :

- $Q_e$  et  $Q_t$  sont respectivement les quantités de soluté adsorbées en  $\text{mg.g}^{-1}$  à l'équilibre et à l'instant  $t$  ;
- $K_1$  est la constante de vitesse de premier ordre ( $\text{min}^{-1}$ ).

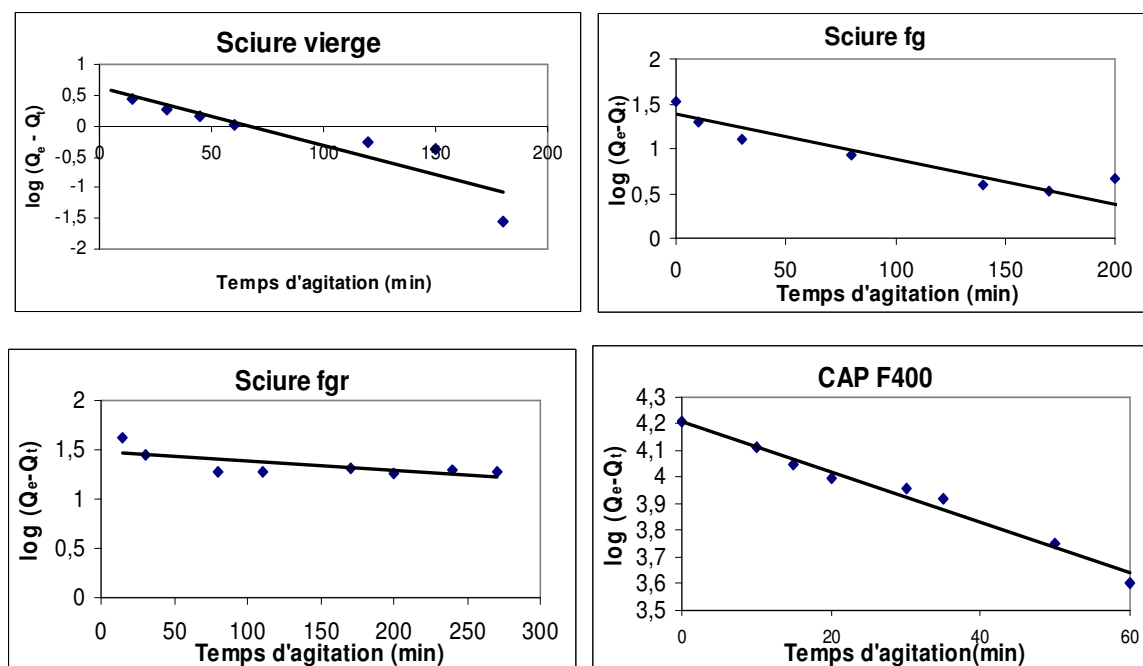
La figure 12, montre les courbes des cinétiques de pseudo - premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents matériaux étudiés.

Les pentes des courbes,  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps d'agitation, sont utilisées pour déterminer  $K_1$ . Les valeurs de  $K_1$ , les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées ( $Q_{\text{calc}}$ ) ainsi que les coefficients de corrélation des régressions linéaires respectifs obtenus sont exposés dans le tableau 5.

Les coefficients de corrélation, montrent que seules les valeurs expérimentales obtenues lors du processus d'adsorption du 4,4-DDT sur le CAP F400 ( $R^2 = 0,979$ ) sont bien ajustées par le modèle de Lagergren. Ce constat est corroboré par la valeur de la capacité d'adsorption à l'équilibre calculée ( $Q_{\text{calc}}$ ).

Dans le cas de ce type de cinétiques, Boyd *et al.* (1947) proposèrent que, si la diffusion à travers le film est l'étape contrôlant la vitesse d'adsorption, la pente des courbes issues de l'équation 2 est inversement proportionnelle par rapport à la taille des particules de l'adsorbant, de l'épaisseur du film et avec le coefficient de distribution ( $k$ ). Si l'étape contrôlant la vitesse de sorption est un échange chimique, la pente est indépendante du diamètre de la particule et de la vitesse d'agitation et va dépendre uniquement de la concentration de l'adsorbat dans la solution et de la température. Ce phénomène est décrit dans la littérature pour de nombreux couples adsorbat – adsorbant dont : mercure (II)-oxyde de zirconium, arsenic – hématite ...etc. (Ho et McKay, 1998).

L'équation de Lagergren est capable de décrire des cinétiques typiques dépendantes de la diffusion, ainsi que des cinétiques d'adsorption énergétique sur des surfaces hétérogènes (Marczewski, 2007).



**Figure 12 :** Courbes de pseudo - premier ordre de Lagergren pour l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 5 :** Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - premier ordre de Lagergren de l'adsorption du 4,4-DDT sur les sciures de bois et le CAP F400 à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} 6,5 = \pm 0,2$ .

	$K_1 [\text{min}^{-1}]$	$R^2$	$Q_{\text{exp}} [\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$	$Q_{\text{calc}} [\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}]$
<i>Sciure vierge</i>	-	0,827	-	-
<i>Sciure fg</i>	-	0,902	-	-
<i>Sciure fgr</i>	-	0,929	-	-
<i>CAP F400</i>	0,022	0,979	75,26	74,14

### II.3 – Modèle de pseudo – second ordre

Le modèle de pseudo – second ordre proposé par Ho et McKay (1998) peut être aussi utilisé pour expliquer les cinétiques d'adsorption. La forme linéarisée de ce modèle est:

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_e^2} + \frac{1}{Q_e} t \quad (5)$$

Où :

-  $K_2$  est la constante de vitesse du second ordre ( $\text{g}\cdot\text{mg}^{-1}\cdot\text{min}^{-1}$ ).

La vitesse initiale d'adsorption ( $h$ ) est donnée, dans ce cas là, par l'équation suivante :

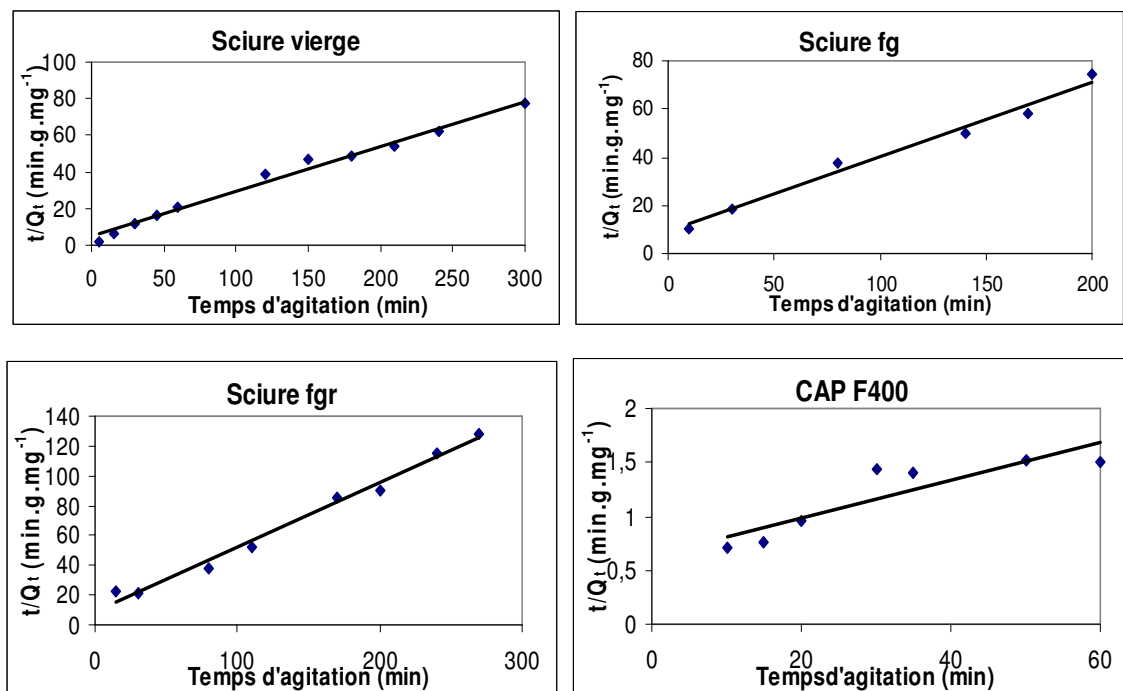
$$h = k_2 Q_e^2 \quad (16)$$

La figure 13, montre les courbes des cinétiques d'adsorption de pseudo – second ordre du 4,4-DDT sur les différents matériaux étudiés. Les vitesses initiales d'adsorption ( $h$ ), les capacités d'adsorption à l'équilibre  $Q_{ecal}$ , ainsi que les coefficients de corrélation des régressions linéaires respectifs obtenus sont exposés dans le tableau 6.

Les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus pour les trois sciures ( $> 0,982$ ), les capacités d'adsorption à l'équilibre calculées proches des valeurs expérimentales, montrent que l'adsorption du 4,4-DDT sur ces trois matériaux obéit bien au modèle de cinétique de pseudo - second ordre, contrairement à celle sur le CAP F400.

Les valeurs de la vitesse initiale d'adsorption ( $h$ ) décroissent dans le sens : sciure vierge  $>$  sciure fg  $>$  sciure fgr, contrairement aux capacités d'adsorption à l'équilibre ( $Q_e$ ).

En générale, ce type de cinétique implique l'existence d'un phénomène de chimisorption ou une sorption active entre les molécules du 4,4-DDT et les groupes fonctionnels des surfaces de sciures incluant des forces de valence à travers un partage ou un échange d'électron entre les molécules du pesticide et les sciures (Daifullah *et al.*, 2007), (Gerçel et Ferdi Gerçel, 2007), (Ofomaja, 2007).



**Figure 13 :** Courbes de cinétiques pseudo - second ordre pour l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 6 :** Paramètres obtenus selon le modèle de pseudo - second ordre de l'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH } 6,5 = \pm 0,2$

	$h \text{ (mg.g}^{-1}\text{.min}^{-1}\text{)}$	$R^2$	$Q_{eexp} \text{ [mg.g}^{-1}\text{]}$	$Q_{ecalc} \text{ [mg.g}^{-1}\text{]}$
<i>Sciure vierge</i>	0,213	0,988	3,88	3,73
<i>Sciure fg</i>	0,153	0,982	6,27	5,98
<i>Sciure fgr</i>	0,115	0,989	7,73	7,05
<i>CAP F400</i>	-	0,7868	75,26	-

#### II.4 – Diffusion intra - particulaire

Le mécanisme d'adsorption est généralement considéré comme constitué de trois étapes, une seule ou une combinaison de ces étapes peut être le mécanisme contrôlant la vitesse (Cheung *et al.*, 2007), (Marczewski, 2007), (Hamdaoui et Chiha, 2007):

- un transfert de masse autour du film de la couche limite du liquide entourant l'extérieur de la particule ;
- une adsorption sur un site à la surface (intérieur ou extérieur) et les énergies vont dépendre du procédé de liaison (physique ou chimique) ; cette étape est aussi considérée comme très rapide ;
- une diffusion de la molécule adsorbée, vers un site d'adsorption, par un processus de diffusion de pores à travers les pores remplis de liquide ou par un mécanisme de diffusion de la surface du solide.

Dans le modèle développé par Weber et Morris (1963), la vitesse de la diffusion intra - particulaire est une fonction de  $t^{0,5}$  et peut être définie par l'équation 6 comme suit :

$$Q_t = K_p \cdot t^{1/2} \quad (6)$$

Où :

- $Q_t$  : quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant au temps t ( $\text{mg.g}^{-1}$ ) ;
- $K_p$  : constante de vitesse de diffusion intra particulaire ( $\text{mg.g}^{-1} \cdot \text{min}^{-1/2}$ ).

Les vitesses de diffusion intra - particulaire sont déterminées à partir des courbes  $Q_t$  en fonction de  $t^{0,5}$ . Si la diffusion intra - particulaire est l'étape contrôlant la vitesse, alors la courbe devrait être linéaire et passer par l'origine.

Dans beaucoup de cas, ces courbes sont caractérisées par trois étapes ; une portion initiale courbée, suivie d'une portion linéaire intermédiaire et d'un plateau.

La portion initiale est due au transfert de masse externe, la partie linéaire intermédiaire est due à la diffusion intra - particulaire et le plateau à l'étape d'équilibre où la diffusion intra - particulaire commence à diminuer à cause de la faible concentration du soluté dans la solution (Daifulla *et al.*, 2007), (Hamdaoui et Chiha, 2007).

Les courbes des quantités de 4,4 -DDT adsorbées par unité de masse d'adsorbants, ( $Q_t$ ) à chaque temps  $t$ , en fonction de la racine carrée du temps ( $t^{1/2}$ ) sont exposées sur la figure 14. Le tracé des courbes ( $Q_t$ ) en fonction de ( $t^{1/2}$ ) pour les différents matériaux permet d'observer une multilinéarité sur la figure 14, indiquant que le procédé d'adsorption du 4,4-DDT se déroule bien en trois étapes.

La première, une portion nette, est attribuée à la diffusion de la molécule de l'adsorbat de la solution vers la surface externe de l'adsorbant, ou de la diffusion de la couche de liaison des molécules du soluté. La seconde portion décrit l'étape graduelle d'adsorption, où la diffusion intra – particulaire est le facteur limitant de la vitesse. La troisième portion est attribuée à l'étape finale d'équilibre pour laquelle la diffusion intra – particulaire commence à ralentir à cause de la faible concentration du pesticide dans la solution. La vitesse de fixation peut être limitée par la taille de la molécule de l'adsorbat, la concentration de l'adsorbat et son affinité pour l'adsorbant, le coefficient de diffusion du pesticide dans la phase globale et la distribution de la taille des pores de l'adsorbant (Cheung *et al.*, 2007).

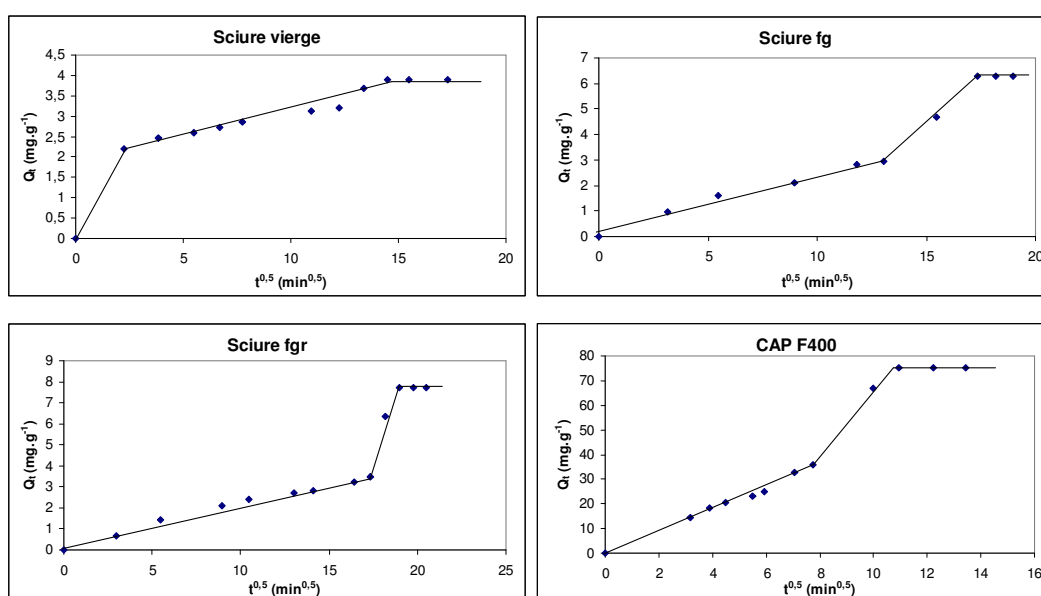
La nature multiple de ces courbes peut être expliquée par la diffusion de la couche de liaison, qui donne la première portion et la diffusion intra – particulaire qui donne par la suite deux portions linéaires. Si la diffusion intra – particulaire était la seule étape contrôlant la vitesse, la courbe passerait par l'origine ; sinon, la diffusion de la couche de liaison contrôlerait l'adsorption à un certain degré. On peut déduire qu'il y a trois processus qui contrôlent la vitesse d'adsorption des molécules mais un seul est considéré comme facteur limitant de la vitesse dans un domaine particulier du temps (Cheung *et al.*, 2007).

La pente de la portion linéaire indique la vitesse d'adsorption. La pente la plus faible correspond au procédé d'adsorption le plus lent. Les facteurs  $K_p$  relatifs aux deux premières portions et déduits des courbes, sont présentés dans le tableau 7.

Nous pouvons observer que dans le cas de la sciure fg, de la sciure fgr et du CAP F400, la diffusion intra – particulaire correspond aux secondes portions où la diffusion dans les micropores est la plus rapide. Dans le cas de la sciure vierge, la plus rapide est la diffusion de la phase globale vers la surface extérieure de l'adsorbant, qui commence dès le début du processus d'adsorption.

Les pentes des troisièmes portions relatives à l'adsorption dans les micropores sont toutes presque nulles. Ceci implique que la diffusion intra – particulaire du 4,4-DDT dans les micropores est le facteur limitant de son procédé d'adsorption sur ces matériaux au-delà de longues périodes de contact (Cheung *et al.*, 2007).

D'autre part, les portions linéaires relatives à la diffusion intra – particulaire ne passent pas par l'origine, indiquant par là que ce processus de diffusion dans les pores n'est pas le seul facteur limitant dans la vitesse d'adsorption du 4,4-DDT sur les quatre matériaux étudiés. Cette déviation de l'origine ou près de la saturation peut être aussi due à la différence dans la vitesse de transfert de masse dans l'étape initiale et finale de l'adsorption (Mahanty *et al.*, 2008).



**Figure 14** : Courbes de Morris – Weber de la modélisation des cinétiques d'adsorption du 4,4-DDT sur les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 7** : Paramètres obtenus selon le modèle de Morris - Weber de l'adsorption du 4,4-DDT sur des les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

	$K_{p1} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$R^2$	$K_{p2} (\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{min}^{-1/2})$	$R^2$
<i>Sciure vierge</i>	0,983	1,000	0,124	0,954
<i>Sciure fg</i>	0,220	0,983	0,775	0,996
<i>Sciure fgr</i>	0,202	0,979	2,575	0,968
<i>CAP F400</i>	4,533	0,989	12,499	0,992

Cette multilinéarité est décrite dans la littérature pour de nombreux couples adsorbant – adsorbant : méthyl parathion et carbofuran – écorces de châtaigne (Zuhra Memon *et al.*, 2007), solutions organiques – charbon mésoporeux (Marczewski, 2007), malachite vert – charbon actif (Onal *et al.*, 2007), cadmium – écorces d’amande (Benaissa, 2007), colorants acides – chitine désacétylée (Cheung *et al.*, 2007), Di – éthyl phtalate - charbon actif (Venkata Mohan *et al.*, 2007).

L’applicabilité du modèle de diffusion intra - particulaire suggère que le procédé d’adsorption du 4,4 - DDT sur les matériaux testés est plutôt un procédé complexe incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra – particulaire (Venkata Mohan *et al.*, 2007).

### **III – Isothermes d’adsorption**

#### **III.1 – Détermination des types d’isothermes**

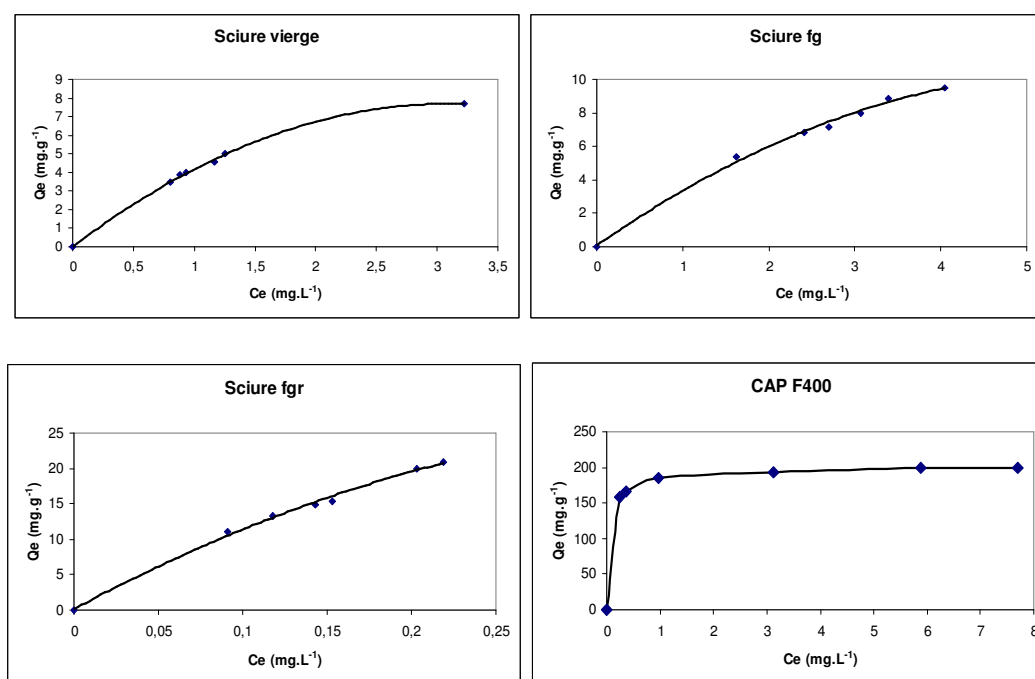
Les isothermes présentées sur la figure 15 sont obtenues en faisant varier les quantités d’adsorbants, pour une concentration fixe du pesticide et des temps d’agitation égaux aux temps d’équilibre déterminés respectivement pour chaque adsorbant d’après les cinétiques d’absorption.

En se référant à la classification de Giles *et al.* (1960), (figure1), les isothermes de l’adsorption du 4,4-DDT sur les quatre matériaux (figure 15) sont du type L. Dans ce type d’isothermes, la partie initiale informe sur la disponibilité des sites actifs pour l’adsorbant et le plateau signifie la formation d’une monocouche. La courbure initiale indique qu’une grande quantité du pesticide est adsorbée à des concentrations faibles au moment où les sites actifs des adsorbants sont disponibles.

Quand la concentration augmente, il devient de plus en plus difficile au pesticide de trouver des sites vacants et la formation de la monocouche intervient alors (Ceyhan et Baybas, 2001). L’allure de ces isothermes est plus précisément de type L1 pour les sciures et L2 pour le CAP F400. La présence du plateau donnant la forme de l’isotherme de type L2 indique que les données ont atteint une valeur maximale. Ceci n’est pas le cas des courbes du type L1, où seule la partie initiale de l’isotherme est présente et le plateau n’est pas entièrement représenté.



Une autre différence importante entre ces isothermes, est que la pente de l'isotherme L2 est plus raide que celle de L1 (Al-Degs *et al.*, 2006). Dans les deux cas, la forme de ces isothermes implique une forte adsorption préférentielle du soluté et montre la possibilité de l'élimination totale de ce composé (le 4,4-DDT) de la solution (Bembnowska *et al.*, 2003).



**Figure 15** : Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

### III.2 – Modélisation des isothermes

La distribution du 4,4-DDT entre la phase liquide et la phase solide, quand le système est à l'état d'équilibre, est d'une importance capitale pour la détermination des capacités maximales d'adsorption du 4,4-DDT par les différents adsorbants étudiés. Les isothermes d'adsorption à l'équilibre sont aussi les données les plus utilisées pour comprendre les mécanismes d'adsorption. De nombreux modèles sont disponibles, nous avons opté pour quatre des plus utilisés dans la littérature : les isothermes de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin - Radushkevich et de Tempkin.

### III.2.1 – Modèle de Langmuir

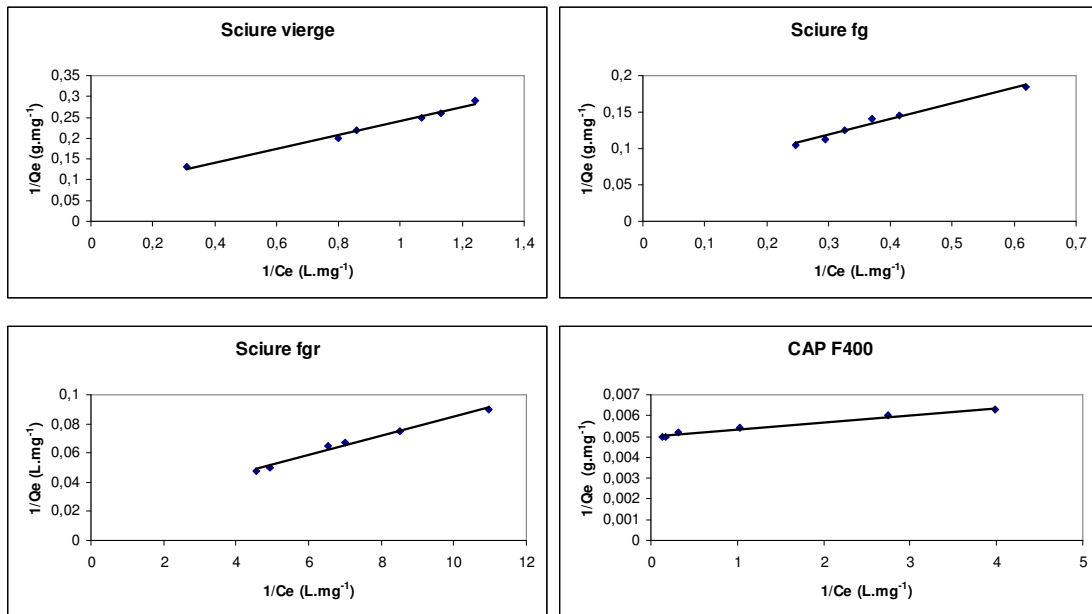
Le modèle de Langmuir admet que les énergies d'adsorption sont uniformes sur la surface et qu'il n'y a aucune transmigration de l'adsorbat dans le plan de la surface. Il admet aussi une approche asymptotique à une certaine capacité maximale d'adsorption monocouche,  $q_m$ . Le facteur  $b$  détermine l'affinité de la surface pour le soluté et correspond à la force d'adsorption (Bemnowska *et al.*, 2003). Les tracés des courbes :  $1/Q_e = f(1/C_e)$  sont exposés sur la figure 16. Le tableau 8 renferme les valeurs de  $q_m$  (en  $\text{mg.g}^{-1}$ ) et  $b$  (en  $\text{L.mg}^{-1}$ ). Il contient aussi les valeurs du facteur de séparation ou paramètre d'équilibre  $a$ . Ce dernier, une constante adimensionnelle, est une des caractéristiques essentielles de l'équation de l'isotherme d'adsorption de Langmuir, déterminant la nature de l'isotherme (Venkata Mohan *et al.*, 2007). Il est déterminé par la formule suivante :

$$a = \frac{1}{1 + bC_0} \quad (17)$$

Où :

- $b$  est la constante d'équilibre de la réaction soluté/adsorbant de Langmuir (en  $\text{L.mg}^{-1}$ ) ;
- $C_0$ , concentration initiale (en  $\text{mg.L}^{-1}$ ).

Les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) trouvés sont tous supérieurs ou égaux à 0,980, indiquant que le modèle de Langmuir ajuste bien les résultats expérimentaux obtenus. Comme les valeurs du facteur de séparation ( $a$ ) varient entre 0 et 1, le procédé d'adsorption du 4,4-DDT sur les matériaux étudiés est considéré comme favorable (Venkata Moahn *et al.*, 2007). Les capacités maximales d'adsorption ( $q_m$ ) calculées sont comprises entre 13,48 et 200,10  $\text{mg.g}^{-1}$ , elles suivent l'ordre: sciure vierge (13,48  $\text{mg.g}^{-1}$ ) < sciure fg (18,66  $\text{mg.g}^{-1}$ ) < sciure fgr (51,81  $\text{mg.g}^{-1}$ ) < CAP F400 (200,1  $\text{mg.g}^{-1}$ ). Les facteurs  $b$  déterminés varient entre 0,06 et 0,44  $\text{L.mg}^{-1}$ . Une différence bien nette est observée entre la capacité d'adsorption du CAP F400 et celles des sciures.



**Figure 16** : Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Langmuir à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 8** : Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Langmuir à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

	$R^2$	$q_m$ [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]	$b$ [ $\text{L}\cdot\text{mg}^{-1}$ ]	$a$
<i>Sciure vierge</i>	0,989	13,48	0,44	0,36
<i>Sciure fg</i>	0,981	18,66	0,25	0,50
<i>Sciure fgr</i>	0,987	51,81	0,36	0,41
<i>CAP F400</i>	0,985	200,10	0,06	0,81

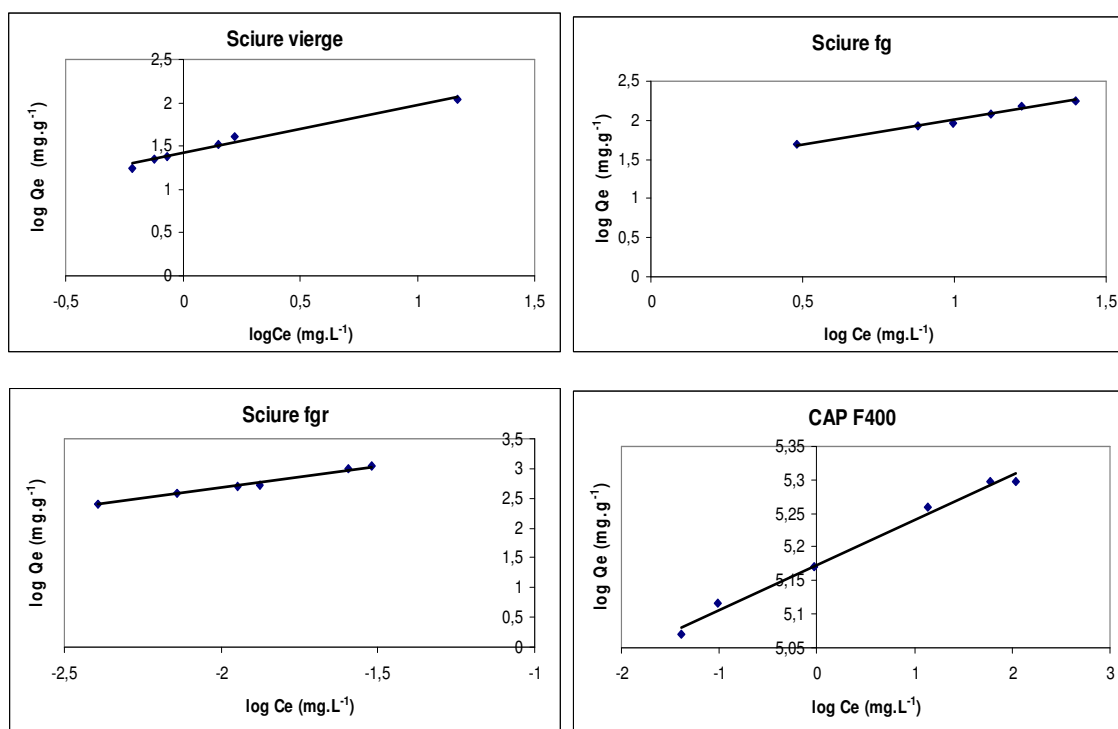
### III.2.2 – Modèle de Freundlich

Le modèle de Freundlich est celui qui décrit le mieux l'adsorption multisites pour des surfaces hétérogènes. Il est caractérisé par le facteur d'hétérogénéité ( $1/n$ ). Ce modèle décrit une adsorption réversible et non restreinte à une formation de monocouche (Kennedy *et al.*, 2007).

La figure 17 contient le tracé des courbes  $\log(Q_e)$  en fonction de  $\log(C_e)$  pour les différents adsorbants étudiés qui nous ont permis de déterminer les constantes d'isothermes d'adsorption de Freundlich ( $K_f$ ) et ( $1/n$ ) qui sont consignées dans le tableau 9.

Les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) trouvés sont toutes supérieures à 0,970 indiquant que les valeurs expérimentales obtenues sont bien ajustées par le modèle de Freundlich. Les valeurs du facteur ( $K_f$ ) sont comprises entre 4,14 et 175,91  $\text{mg.g}^{-1}$ . L'ordre de succession des adsorbants, sciure vierge ( $4,14 \text{ mg.g}^{-1}$ ) < sciure fg ( $5,55 \text{ mg.g}^{-1}$ ) < sciure fgr ( $62,18 \text{ mg.g}^{-1}$ ) < CAP F400 ( $175,91 \text{ mg.g}^{-1}$ ), est le même que pour le facteur ( $q_m$ ) de Langmuir. Elles peuvent être considérées comme un bon indicateur de la capacité d'adsorption relative du système (Al-Degs *et al.*, 2006). Les valeurs du facteur d'hétérogénéité ( $1/n$ ) trouvées sont toutes inférieures à l'unité, indiquant que le 4,4-DDT est favorablement adsorbé par les quatre matériaux étudiés.

Des valeurs faibles de  $1/n$  dans l'équation de Freundlich sont synonymes de meilleures propriétés d'adsorption pour la gamme de fortes concentrations. Des valeurs élevées de  $1/n$  conduisent à une pente plus raide de l'isotherme d'adsorption dans la gamme des faibles concentrations (Bembnowska *et al.*, 2003). Dans le cas de l'élimination de quantités résiduelles de substances, les adsorbants préférés sont ceux dont les isothermes d'adsorption relatives à ces substances ont le coefficient  $K_f$  le plus élevé et le coefficient  $1/n$  le plus faible (Kim *et al.*, 2008).



**Figure 17** : Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Freundlich à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 9 :** Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Freundlich à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

	$R^2$	$1/n$	$K_f$ [ $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ ]
<i>Sciure vierge</i>	0,977	0,55	4,14
<i>Sciure fg</i>	0,987	0,64	5,55
<i>Sciure fgr</i>	0,992	0,73	62,18
<i>CAP F400</i>	0,990	0,07	175,91

### III.2.3 – Isothermes de Dubinin - Radushkevich

Le modèle de Dubinin – Radushkevich a été choisi pour estimer les caractéristiques des matériaux adsorbants étudiés et l'énergie apparente libre d'adsorption qui donne des informations sur les propriétés chimiques ou physiques de l'adsorption. La linéarisation des isothermes de Dubinin – Radushkevich du 4,4-DDT, ( $\log Q_e = f(\varepsilon^2)$ ), sur les quatre matériaux sont présentées sur la figure 18 et les paramètres des isothermes sont exposés dans le tableau 10.

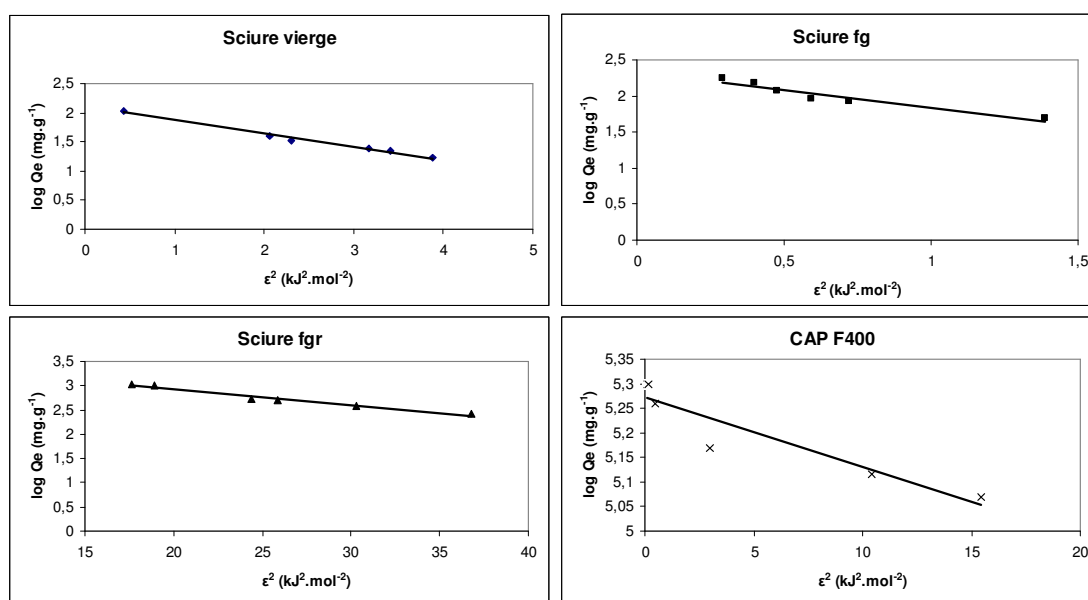
Seuls les coefficients de corrélation ( $R^2$ ) de la sciure vierge et la sciure fgr sont supérieurs à 0,970 indiquant que le modèle de l'isotherme de Dubinin – Radushkevich n'ajuste pas bien les résultats expérimentaux obtenus avec la sciure fg et le CAP F400. Les capacités d'adsorption ( $X_m$ ) sont les quantités maximales d'adsorbant qui peuvent être adsorbées dans les micropores du matériau adsorbant (Bembnowska *et al.*, 2003). Les affinités du 4,4-DDT pour la sciure vierge, la sciure fg, la sciure fgr et le CAP F400 sont respectivement de 8,18  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 10,33  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ , 36,31  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$  et 194,81  $\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$ . La valeur de l'affinité du 4,4-DDT pour les quatre matériaux sont dans l'ordre : CAP F400 > sciure fgr > sciure fg > sciure vierge.

Les constantes de Dubinin – Radushkevich ( $K_{DR}$ ) ont été trouvés tous inférieurs à l'unité indiquant une adsorption significative du 4,4-DDT sur les matériaux étudiés (Horsfall Jnr et Spiff, 2005).

L'énergie apparente libre d'adsorption (E) du modèle de Dubinin – Radushkevich est par définition l'énergie libre échangée lors du transfert d'une mole de l'adsorbant de l'infinité dans la solution à la surface du solide (Daifullah *et al.*, 2007). Elle est calculée à partir de l'équation 15 et est respectivement de : 1,48  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (sciure vierge), 1,00  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (sciure fg), 3,89  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (sciure fgr) et 5,95  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CAPF400).

Ces valeurs d'énergies inférieures à  $40 \text{ kJ.mol}^{-1}$  indiquent que le procédé d'adsorption du 4,4-DDT sur les matériaux étudiés est du type physisorption, il n'y a pas de formation de liaisons (Horsfall Jnr et Spiff, 2005). La physisorption résulte de la présence de forces intermoléculaires d'attraction et de répulsion qui agissent entre deux particules voisines. Pour ce modèle, l'adsorption physique se produit à travers un mécanisme de remplissage des volumes de pores, l'énergie d'adsorption est inversement proportionnelle aux taux d'occupation des volumes de pores (Sotelo *et al.*, 2002).

L'isotherme de Dubinin – Radushkevich est plus générale que celle de Langmuir, car sa dérivation n'est pas basée sur des hypothèses idéales telles que des sites d'adsorption équipotentiels, l'absence d'encombrement stérique entre adsorbats en plus de l'homogénéité de la surface à l'échelle microscopique (Akhtar *et al.*, 2007).



**Figure 18** : Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 10** : Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Dubinin - Radushkevich à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

	$X_m [\text{mg.g}^{-1}]$	$K_{DR} [\text{mol}^2.\text{kJ}^{-2}]$	$E_S (\text{kJ.mol}^{-1})$	$R^2$
<i>Sciure vierge</i>	<b>8,18</b>	<b>0,23</b>	<b>1,48</b>	<b>0,982</b>
<i>Sciure fg</i>	<b>10,33</b>	<b>0,50</b>	<b>1,00</b>	<b>0,920</b>
<i>Sciure fgr</i>	<b>36,31</b>	<b>0,03</b>	<b>3,89</b>	<b>0,977</b>
<i>CAP F400</i>	<b>194,81</b>	<b>0,01</b>	<b>5,95</b>	<b>0,885</b>

### III.2.4 – Isothermes de Tempkin

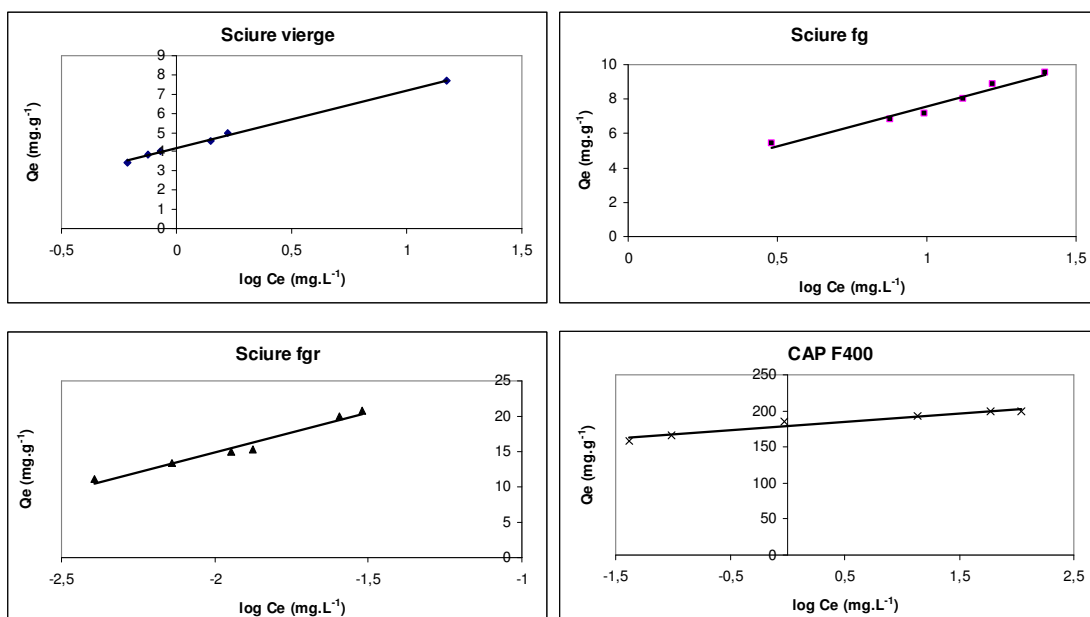
Le modèle de l'isotherme de Tempkin a été choisi pour évaluer les potentiels d'adsorption des différents adsorbants étudiés vis-à-vis du 4,4-DDT. Ce modèle a été développé originellement pour l'adsorption des gaz sur les surfaces hétérogènes. Il est aussi capable d'expliquer l'agglutination multiple et l'hétérogénéité dans l'adsorption des solutions (Hanna et Carteret, 2007).

Les courbes de l'isotherme de Tempkin ( $Q_e = f(\log C_e)$ ) sont présentées sur la figure 19 et les paramètres déterminés des isothermes sont consignés dans le tableau 11.

Les coefficients de corrélation obtenus sont supérieurs à 0,969, à l'exception de celui du CAP F400 qui est de 0,956, indiquant que les données d'équilibre obtenues pour l'adsorption du 4,4-DDT sur les sciures sont bien ajustées par le modèle de Tempkin.

Les constantes ( $b_T$ ) relatives à l'énergie d'adsorption du 4,4-DDT sur la sciure vierge, la sciure fg, la sciure fgr et le CAP F400 sont respectivement de : 0,81 kJ.mol<sup>-1</sup>, 0,53 kJ.mol<sup>-1</sup>, 0,21 kJ.mol<sup>-1</sup> et 0,21 kJ.mol<sup>-1</sup>. Ces faibles énergies sont dans la gamme d'énergie des réactions d'adsorption physique [Abdelwahab, 2007]. D'autre part, cette variation d'énergie positive pour les quatre adsorbants est synonyme de réactions exothermiques (Hamadaoui *et al.*, 2007).

La lecture du tableau 11, montre que les valeurs de la constante d'adsorption de Tempkin, ( $A$ ), varient entre 1,91 et 27,53 L.g<sup>-1</sup> pour les trois sciures étudiés. Compte tenu du mauvais ajustement des résultats expérimentaux obtenus avec le CAP F400, la valeur du facteur ( $A$ ) calculée dans ce cas là a été très élevée et ne peut être prise en considération.



**Figure 19** : Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Tempkin à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

**Tableau 11** : Paramètres des isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants selon le modèle de Tempkin à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

	$b_T [KJ. mol^{-1}]$	$A [L.g^{-1}]$	$R^2$
<i>Sciure vierge</i>	<b>0,81</b>	<b>3,99</b>	<b>0,997</b>
<i>Sciure fg</i>	<b>0,53</b>	<b>1,91</b>	<b>0,969</b>
<i>Sciure fgr</i>	<b>0,21</b>	<b>27,53</b>	<b>0,971</b>
<i>CAP F400</i>	<b>0,21</b>	-	<b>0,956</b>

### III.2.5 – Estimation des erreurs

La détermination des paramètres des isothermes d'adsorption, par les méthodes traditionnelles des équations de régression linéaire, donne en apparence de bons ajustements aux résultats expérimentaux obtenus. Cependant, l'utilisation du coefficient de corrélation ( $R^2$ ) est limitée pour la résolution des formes linéaires des équations d'isotherme mais pas pour les erreurs des courbes d'isotherme. En plus, les paramètres des équations d'isothermes non – linéaires ne peuvent pas être résolus à partir des équations linéaires.

Pour évaluer l'ajustement des équations d'isothermes aux résultats expérimentaux, différentes fonctions d'erreurs basées sur les régressions non - linéaires sont utilisées pour mesurer les constantes des isothermes et les comparer avec les valeurs d'analyse linéarisées les moins précises.



La (RMSE), qui est la racine carrée de l'erreur résiduelle moyenne, et le test du khi – deux non linéaire ( $\chi^2$ ) sont les plus utilisés (Abdelwahab, 2007). L'avantage de l'utilisation de ce dernier a été largement discuté dans une récente étude par Ho *et al.* (2005).

Le paramètre RMSE peut être défini comme suit (Vijayaraghavan *et al.*, 2006):

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n-2} \sum_{i=1}^n (Q_{e,exp} - Q_{e,calc})^2} \quad (18)$$

Le paramètre  $\chi^2$  est déterminé en utilisant l'équation suivante (Ho, 2004) :

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^n \frac{(Q_{e,exp} - Q_{e,calc})^2}{Q_{e,exp}} \quad (19)$$

où

$Q_{e,exp}$  est la capacité d'adsorption expérimentale et  $Q_{e,calc}$ , celle calculée avec le modèle.

A partir des équations 18 et 19, il est clair que si les valeurs calculées avec le modèle sont similaires aux résultats expérimentaux, les valeurs des paramètres RMSE et  $\chi^2$  sont faibles et vice versa.

Les valeurs calculées des deux paramètres d'erreurs pour les quatre modèles utilisés sont présentées dans le tableau 12. En comparant ces valeurs, il est évident que le modèle de Langmuir ajuste bien les valeurs expérimentales obtenues pour l'adsorption du 4,4-DDT sur la sciure fg et le CAP F400. Le modèle de Freundlich ajuste mieux les valeurs expérimentales obtenues avec la sciure fgr, tandis qu'un ajustement plus précis est obtenu par le modèle de Tempkin pour celles obtenues avec la sciure vierge.

Bien que le modèle de Langmuir n'a pas montré un ajustement précis pour les valeurs expérimentales obtenues avec la sciure vierge et la sciure fgr, ses paramètres d'adsorption peuvent toutefois fournir des informations intéressantes et utiles.

Les valeurs d'erreurs élevées obtenues pour le cas du CAP F400 sont dues aux difficultés d'obtenir des concentrations résiduelles facilement quantifiables à cause des capacités d'adsorption très élevées de ce charbon.

**Tableau 12 :** Valeurs des erreurs estimées des capacités d'adsorption selon les différents modèles utilisés.

	Paramètres	Sciure vierge	Sciure fg	Sciure fgr	CAP F400
<b>Langmuir</b>	<b>RMSE</b>	0,17	0,28	1,08	4,00
	$\chi^2$	0,02	0,04	0,26	0,36
<b>Freundlich</b>	<b>RMSE</b>	0,22	0,68	0,39	5,02
	$\chi^2$	0,04	0,23	0,04	0,55
<b>D – R</b>	<b>RMSE</b>	0,22	1,06	0,65	4,21
	$\chi^2$	0,04	0,53	0,11	0,37
<b>Tempkin</b>	<b>RMSE</b>	0,10	0,29	0,72	4,11
	$\chi^2$	0,01	0,05	0,14	0,38

### III.2.6 – Discussion

A partir des valeurs des  $q_m$ , obtenues par le modèle de Langmuir, il est évident que les valeurs des capacités d'adsorption monocouche de la sciure fgr sont supérieures à celles de la sciure fg et de la sciure vierge. Ce constat est sûrement dû à l'augmentation des volumes des pores par le traitement chimique appliqué et principalement le traitement à la soude (NaOH) qui a tendance à déstructurer les fibres de la farine de bois et rendre plus accessibles certains sites de la sciure. L'ajout du borohydrure de sodium ( $\text{NaBH}_4$ ) en tant que réducteur lors de la deuxième étape de greffage, permet une fixation plus importante de la molécule greffée et améliore la capacité d'adsorption. Le greffage et la réticulation relient les molécules de la cellulose et rendent le squelette cellulosique de la sciure plus stable et moins soluble ce qui augmente le rendement d'adsorption (Marin, 2001).

Les modifications chimiques de la cellulose, contenues dans la farine de bois, ou le greffage de molécules sur la sciure oxydée ne modifient en rien le mécanisme d'élimination du pesticide. L'adsorption du 4,4 DDT, comme celles des produits organochlorés, se fait par un mécanisme hydrophobe mettant en jeu leurs segments apolaires avec les sites hydrophobes des CAP. Des interactions de type  $\pi - \pi$  entre les noyaux aromatiques et la surface carbonée se développent (Boussahel, 2001).

Cependant, d'autres paramètres interviennent aussi dans la détermination des capacités de l'adsorption des matériaux pour le 4,4-DDT. Cette différence peut être aussi une conséquence de l'entassement des molécules 4,4-DDT dans la structure poreuse qui, le plus probablement n'est pas complètement remplie des espèces de l'adsorbat. Des travaux récents ont montré aussi que le nombre et la location des groupes oxygène sur la structure des pores du charbon activé déterminent sa capacité d'adsorption quand il est utilisé comme adsorbant dans des solutions aqueuses (Chingombe *et al.*, 2006).

## **IV - Influence de la présence de la matière organique naturelle**

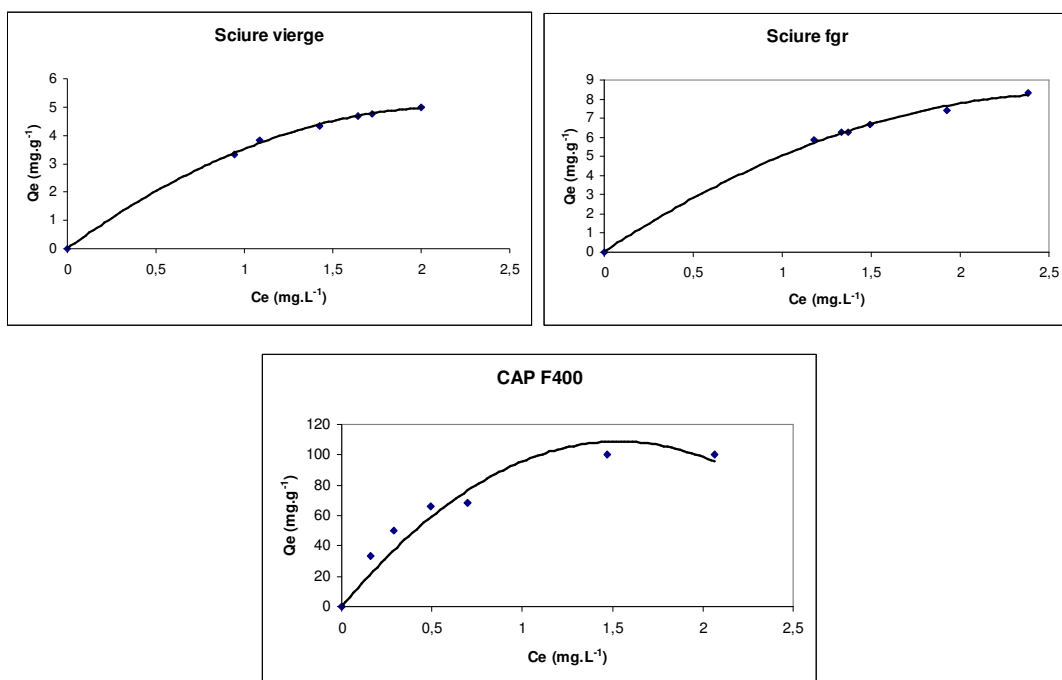
### **IV.1 – Détermination des types d'isotherme d'adsorption du 4,4-DDT en présence de la matière organique naturelle**

L'étude de l'influence de la présence de la matière organique naturelle sur l'adsorption du 4,4-DDT a été réalisée uniquement sur la sciure fgr et ce compte tenu de ses capacités d'adsorption supérieures, observées par rapport à la sciure fg. Les résultats obtenus sont comparés à ceux de la sciure vierge et le CAP F400.

Les expériences ont été menées sur une eau synthétique, préparée à partir d'acides humiques commerciaux (Aldrich), dans de l'eau distillée à une concentration de 4 g.L<sup>-1</sup> et qui a été par la suite dopée à un niveau de 4 mg.L<sup>-1</sup> du pesticide. La solution est laissée au repos pendant 48 heures avant toute utilisation. Des isothermes d'adsorption ont été réalisées dans les mêmes conditions opératoires que précédemment.

Les résultats obtenus nous ont permis, en premier lieu, de tracer les courbes  $Q_e$  en fonction de  $C_e$  présentées sur la figure 20.

L'allure de ces courbes n'a pas changé par rapport à celle donnée aux cours des expériences menées sur des solutions d'eau ultra pure. Il est évident que les isothermes d'adsorption du 4,4-DDT sur les trois matériaux sont aussi du type L selon la classification de Giles *et al.* (1960), (figure1), et plus précisément de type L1 pour les sciures et L2 pour le CAP F400. La figure 20 montre bien qu'il y a, dans les trois cas, une grande influence de la présence de la matière organique sur le procédé d'adsorption. La forme de ces isothermes suggère qu'il y a une grande compétition entre la matière organique et le pesticide pour occuper les sites de la surface d'adsorption et que les capacités d'adsorption des trois matériaux a nettement diminué vis-à-vis du pesticide.

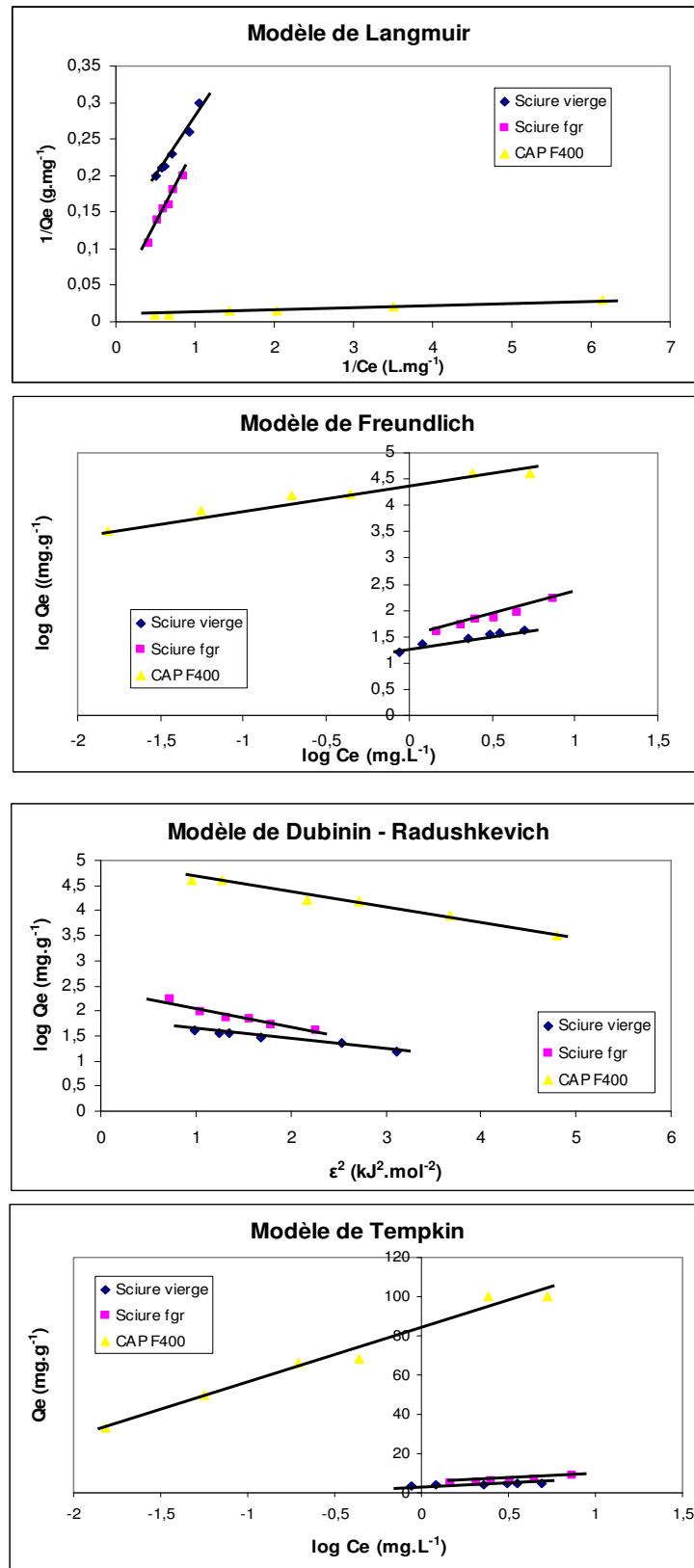


**Figure 20:** Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT sur les différents adsorbants en présence de la matière organique à  $21 \pm 2^{\circ}\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

#### IV.2 Modélisation des isothermes d'adsorption du 4,4-DDT en présence de la matière organique naturelle

La linéarisation des résultats obtenus, selon les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin – Radushkevich et de Tempkin est présentée sur la figure 21. Les paramètres calculés d'après le tracé des graphiques sont rapportés dans le tableau 13. Les valeurs des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) obtenus pour la linéarisation des données expérimentales par le modèle de Langmuir sont supérieures à 0,975, indiquant que ce modèle ajuste bien ces données. Le procédé d'adsorption du 4,4-DDT sur les trois matériaux est considéré comme favorable même en présence de matière organique car le facteur de séparation ( $a$ ) est compris entre 0 et 1 (Venkata Mohan *et al.*, 2007). Les capacités maximales d'adsorption ( $q_m$ ) sont de  $9,17 \text{ mg.g}^{-1}$  (sciure vierge),  $36,76 \text{ mg.g}^{-1}$  (sciure fgr) et  $120,48 \text{ mg.g}^{-1}$  (CAP F400). Une nette diminution est observée pour les trois matériaux. Les facteurs ( $b$ ) déterminés varient entre 0,13 et  $2,37 \text{ L.mg}^{-1}$ , avec une différence nette entre celui du CAP F400 et ceux des sciures.

L'ajustement des données expérimentales obtenues par le modèle de Freundlich a donné des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) supérieurs à 0,967, de moindre qualité que celui obtenu avec le modèle de Langmuir.



**Figure 21** : Isothermes d'adsorption du 4,4 –DDT dans l'eau en présence de la matière organique selon les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin - Radushkevich et de Tempkin à  $21 \pm 2^\circ\text{C}$  et  $\text{pH} = 6,5 \pm 0,2$ .

Les valeurs de ( $K_f$ ) déterminées sont respectivement de : 3,56 mg.g<sup>-1</sup> pour la sciure vierge, 4,31 mg.g<sup>-1</sup> pour la sciure fgr et 80,64 mg.g<sup>-1</sup> pour le CAP F400. La même tendance à la baisse est observée comme pour le premier modèle mais l'adsorption du 4,4-DDT reste favorable sur les trois matériaux car les facteurs d'hétérogénéité ( $1/n$ ) sont très inférieurs à l'unité.

Alors que les données expérimentales obtenues avec la sciure vierge sont très bien ajustées par le modèle de Dubinin – Radushkevich avec un coefficient de corrélation de 0,99, celles obtenues avec la sciure fgr et le CAP F400 le sont beaucoup moins avec des coefficients de corrélation respectifs de 0,929 et 0,959. Les affinités du 4,4-DDT pour la sciure vierge, pour la sciure fgr et pour le CAP F400 sont respectivement de 6,01 mg.g<sup>-1</sup>, 11,14 mg.g<sup>-1</sup> et 64,40 mg.g<sup>-1</sup>. De même que pour les deux premiers modèles, la même tendance à la baisse est observée par rapport aux résultats obtenus avec de l'eau ultra-pure. Les facteurs de porosité ( $K_{DR}$ ) sont très inférieurs à l'unité indiquant que l'adsorption du 4,4-DDT est significative sur les trois matériaux même en présence de matière organique. Les énergies apparentes libres d'adsorption calculées sont comprises entre 1,15 et 3,16 KJ.mol<sup>-1</sup>, indiquant que le procédé d'adsorption du 4,4-DDT sur les trois matériaux en présence de matière organique est aussi du type physisorption.

Un bon ajustement des données expérimentales est obtenu par le modèle de Temkin avec des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) supérieurs à 0,968. Les constantes ( $b_T$ ) relatives à l'énergie d'adsorption varient positivement entre 0,09 et 1,13 KJ.mol<sup>-1</sup>, dans la gamme d'énergie des réactions d'adsorption physiques – exothermiques. Une grande différence est observée entre les facteurs d'agglutination ( $A$ ) du CAP F400 et ceux des sciures.

Les valeurs calculées, des deux paramètres d'erreurs, pour les quatre modèles utilisés sont présentées dans le tableau 13. En comparant ces valeurs, nous constatons que les données expérimentales obtenues avec la sciure vierge en présence de matière organique sont mieux ajustées par le modèle de Dubinin – Radushkevich, celles obtenues avec la sciure fgr le sont par le modèle de Freundlich et celles obtenues avec le CAP F400 le sont par le modèle de Temkin. Des valeurs d'erreurs élevées sont aussi obtenues dans le cas du CAP F400.

**Tableau 13 :** Paramètres des isothermes de l'adsorption du 4,4 – DDT sur la sciure vierge, la sciure fg et le CAP F400 en présence d'acides humiques obtenus par les modèles de Langmuir, de Freundlich, de Dubinin – Radushkevich et de Tempkin et des erreurs estimées.

	<b>Paramètres</b>	<b>Sciure vierge</b>	<b>Sciure fgr</b>	<b>CAP F400</b>
<b>Langmuir</b>	$R^2$	0,980	0,976	0,990
	$q_m$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	9,17	36,76	120,48
	$b$ [L.mg <sup>-1</sup> ]	0,63	0,13	2,37
	$a$	0,28	0,65	0,10
	$RMSE$	0,094	0,311	4,889
	$\chi^2$	0,009	0,049	1,225
<b>Freundlich</b>	$R^2$	0,967	0,976	0,968
	$1/n$	0,53	0,84	0,43
	$K_f$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	3,56	4,31	80,64
	$RMSE$	0,118	0,269	6,882
	$\chi^2$	0,014	0,039	2,479
<b>D – R</b>	$R^2$	0,990	0,929	0,959
	$K_{DR}$ [mol <sup>2</sup> .kJ <sup>2</sup> ]	0,19	0,38	0,05
	$E_S$ [KJ.mol <sup>-1</sup> ]	1,64	1,15	3,16
	$X_m$ [mg.g <sup>-1</sup> ]	6,01	11,24	94,40
	$RMSE$	0,058	0,485	7,626
	$\chi^2$	0,003	0,120	2,907
<b>Tempkin</b>	$R^2$	0,985	0,969	0,976
	$A$ [L.g <sup>-1</sup> ]	5,16	1,93	21,03
	$b_T$ [KJ.mol <sup>-1</sup> ]	1,13	0,42	0,09
	$RMSE$	0,087	0,377	4,593
	$\chi^2$	0,008	0,080	1,023

### IV.3 - Discussion

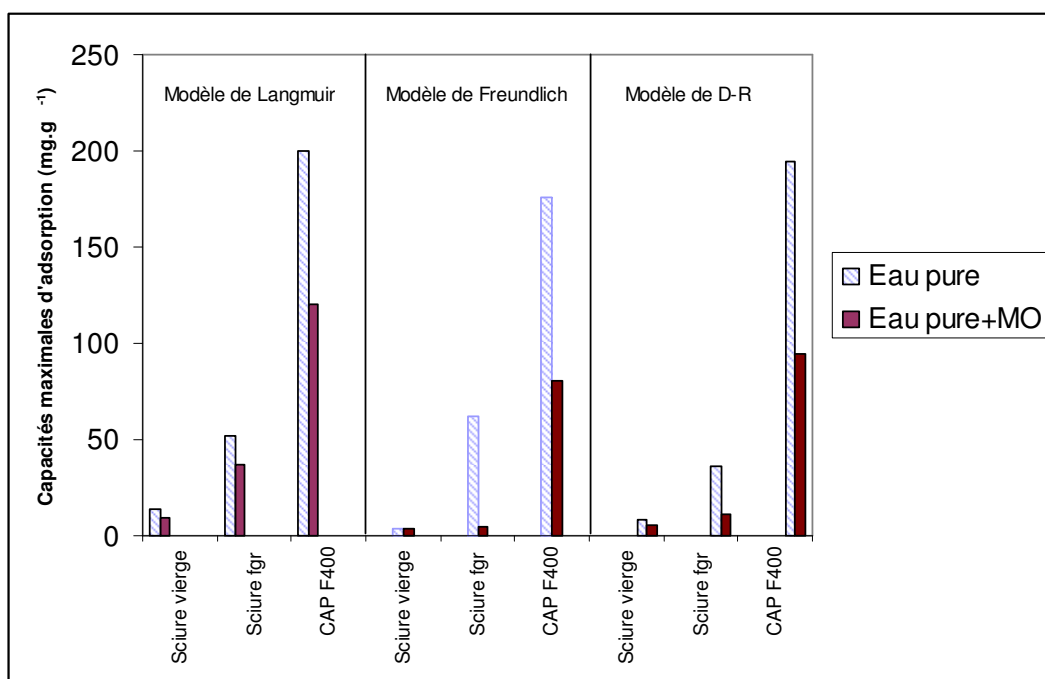
Une baisse des capacités d'adsorption du 4,4 – DDT sur les trois matériaux étudiés en présence des acides humiques est constatée par rapport à celles observées avec des solutions d'eau ultra – pure (figure 22). L'intensité de ce phénomène varie selon la nature de l'adsorbant et selon le modèle utilisé pour ajuster les résultats expérimentaux. Ainsi, cette baisse est beaucoup plus importante avec le CAP F400 qu'avec les sciures et plus sensible avec le modèle de Freundlich qu'avec ceux de Langmuir et de Dubinin – Radushkevich. Bien que les résultats obtenus montrent que la sciure fgr, comme dans le premier cas, donne une meilleure capacité d'adsorption par rapport à la sciure vierge, une baisse de capacité d'adsorption beaucoup plus importante est observée par rapport à l'adsorbant vierge. Ceci peut être expliqué, comme pour le CAP F400, par une vitesse de saturation plus rapide des sites de la sciure vierge et ce, compte tenu de ses capacités d'adsorption beaucoup plus faibles que celles des deux autres adsorbants.

L'introduction des acides humiques comme co-adsorbats peut modifier les paramètres de l'équilibre d'adsorption du système initial. Il peut en effet survenir des interactions compétitives entre les différents solutés qui vont modifier les performances du matériau adsorbant, d'autant plus que les acides humiques présentent des structures très riches en composés insaturés, groupements carboxyliques, noyaux aromatiques,...etc (Matsui *et al.*, 2003), (Ilani *et al.*, 2005).

Les acides humiques très hydrophobes (structure riche en groupements carboxyliques, noyaux aromatiques,...) gênent l'adsorption des pesticides. Des études ont montré que la présence des acides humiques diminue la capacité maximale du charbon vis-à-vis de sept principaux organochlorés par 10 à 20% (Urano *et al.*, 1991). Selon leur nature ou leur origine, le comportement des substances humiques diffère lors de l'adsorption sur charbon actif. En présence de substances humiques, une inhibition de l'adsorption des pesticides, consécutive à la diminution des capacités d'adsorption de ces produits sur le CAP, a été observée (Ayele *et al.*, 1993).



Cependant, l'influence des acides humiques est plus ou moins importante selon la nature du matériau d'origine du charbon. Elle semble beaucoup plus marquée pour des charbons microporeux (le F400) que pour des charbons macroporeux (le Picazine). La coadsorption compétitive de ces derniers touche plus les composés qui ont des interactions non spécifiques avec les CAP (Boussahel, 2001), (Martin – Neto *et al.*, 2001).



**Figure 22** : Réduction des capacités maximales d'adsorption du 4,4-DDT sur la sciure vierge, la sciure fgr et le CAP F400 en présence de matière organique selon les modèles de Langmuir, de Freundlich et de Dubinin – Radushkevich.

## *Conclusion Générale*

L'arrêt de l'utilisation des pesticides par l'agriculture est une option lointaine tant que des produits de substitution d'une efficacité équivalente et potentiellement moins toxiques pour l'environnement n'ont pas été mis sur le marché. Par conséquent, l'élimination de ces micropolluants organiques restera une priorité pour les producteurs d'eau potable.

L'adsorption sur charbon actif demeurera la technique de choix dans ce domaine et ce malgré le prix élevé des matériaux adsorbants surtout pour les pays en voie de développement. Ce problème peut être contourné par l'utilisation de produits naturels ou la valorisation de déchets riches en matière carbonée.

Nous avons, dans ce travail, essayé d'améliorer les capacités d'adsorption de la sciure de bois d'épicéa vis-à-vis du 4,4-DDT par modification chimique d'un des composants du bois, la cellulose. Nous avons procédé à un greffage de fonctions amine et sulfonique, à une réticulation par de l'acide (trans)-4,4'-diaminostilbène 2,2'-disulfonique puis nous les avons comparé à ceux d'un CAP commercial largement utilisé dans les stations de traitement des eaux (le F400). Pour évaluer correctement ces capacités, des essais d'adsorption en batch ont été réalisés.

Les résultats obtenus lors des essais de cinétiques d'adsorption ont montré que :

- le processus d'adsorption est beaucoup plus rapide dans le cas de la sciure vierge que pour les sciures modifiées, l'équilibre d'adsorption étant atteint au bout de 4 heures dans le premier cas contre 6 et 7 heures pour les autres. Cet état d'équilibre est atteint au bout de 3 heures pour le CAP F400 ;
- l'adsorption du DDT sur les sciures (vierge et modifiées) suit une cinétique de pseudo - second ordre contrairement à celle sur le CAP F00 qui suit une cinétique de pseudo - premier ordre ;
- le processus d'adsorption du 4,4-DDT sur ces matériaux, est un procédé complexe incluant aussi bien la couche de liaison que la diffusion intra - particulaire dans les micropores mais cette dernière est l'étape limitante de la vitesse d'adsorption.

Les isothermes d'adsorption réalisées dans la seconde partie du travail ont conduit aux résultats suivants :

- les isothermes d'adsorption du 4,4-DDT sur les matériaux testés sont du type L, selon la classification de Giles *et al.* ;

- les valeurs expérimentales obtenues pour l'adsorption du 4,4-DDT sur la sciure « fg » et le CAP F400 sont bien ajustées par le modèle de Langmuir, tandis que celles obtenues avec la sciure vierge et « fgr » sont mieux ajustées par les modèles Tempkin et de Freundlich respectivement ;
- l'affinité et la capacité maximales d'adsorption des matériaux étudiés pour ce pesticide sont dans l'ordre suivant : sciure vierge < sciure«fg» < sciure«fgr» < CAP F400 ;
- l'énergie apparente libre d'adsorption du modèle de Dubinin – Radushkevich indique que le procédé d'adsorption du 4,4-DDT, sur les matériaux étudiés, est du type physisorption sans formation de liaisons ;
- une variation d'énergie positive ; selon le modèle de l'isotherme de Tempkin ; indique que l'adsorption du 4,4-DDT sur ces matériaux est une réaction exothermique.

Les isothermes d'adsorption réalisées, en présence de matière organique naturelle (acides humiques), ont conduit aux constatations suivantes :

- les isothermes d'adsorption du 4,4-DDT, sur les matériaux testés, sont toujours du type L selon la classification de Giles *et al.*, mais leur forme suggère qu'il y a une grande compétition entre la matière organique et le pesticide, pour occuper les sites de la surface d'adsorption ;
- les données expérimentales obtenues avec la sciure vierge en présence de matière organique sont mieux ajustées par le modèle de Dubinin – Radushkevich, celles obtenues avec la sciure fgr le sont par le modèle de Freundlich et celles obtenues avec le CAP F400 le sont par le modèle de Tempkin ;
- une baisse des capacités d'adsorption du 4,4 – DDT sur les trois matériaux étudiés, en présence des acides humiques, est constatée par rapport à celles observées avec des solutions d'eau ultra – pure.

La synthèse de sciure greffée, par amination réductrice, et celle de la sciure greffée – réticulée par greffage d'acide 4-aminobenzènesulfonique, à partir de la sciure modifiée (sciure traitée à la soude et sciure oxydée) a conduit à une amélioration des capacités d'adsorption de la sciure vierge. Ces capacités ont été multipliées par un facteur de 1,4 (sciure greffée) et 3,8 (sciure greffée - réticulée) par rapport à celle de la sciure vierge.

Ce dernier paramètre, associé au rendement massique, obtenu lors de la réticulation, indique bien que cette dernière est la meilleure voie pour produire un adsorbant capable d'éliminer le 4,4-DDT présent dans l'eau, à moindre prix.

L'évaluation des capacités d'adsorption de la sciure greffée – réticulée synthétisée lors de cette étude pour d'autres molécules de pesticides de polarité différente ou d'autres micropolluants organiques est souhaitable pour conforter les résultats prometteurs obtenus.



***Bibliographie***

- **Abdelwahab, O.**, 2007, Kinetic and isotherm studies of copper (II) removal from wastewater using various adsorbents, *Egyptian Journal of Aquatic Research*, 33: 125-143.
- **Agdi, K., Benabdelrazik, N., Azmani, A.**, 2001 Removal of atrazine from waste water by adsorption on saw dust, *Cahier de l'Association Scientifique Européenne pour l'Eau et la santé*, 6 : 21-27.
- **Akhtar, M., Moosa, Hasany, S., Bhangar, M.I., Iqbal, S.**, 2007, Low cost sorbents for the removal of methyl parathion pesticide from aqueous solutions, *Chemosphere*, 66: 1829–1838.
- **Al – Degs, Y. S., El – Barghouthi, M. I., Issa, A. A., Kharaisheh M., A., Walker, G.M.**, 2006, Sorption of Zn(II), Pb(II), and Co(II) using natural sorbents: equilibrium and kinetic studies, *Water Research*, 40: 2645-2658.
- **Ayele, J., Fabre, B., Mazet, M.**, 1993, Influence de l'origine et de la nature des substances humiques sur l'adsorption de l'atrazine sur charbon actif en poudre, *Revue des Sciences de l'Eau*, 6: 381 - 394.
- **Ayele, J., Leclerc, V., Coullault, P.**, 1998, Efficiency of three powdered activated carbons for the adsorption of atrazine and diuron - Use of some models, *Journal of Water SRT - Aqua*, 47 : 41 - 45.
- **Badmus, M. A. O., Audu, T. O. K., Anyata, B. U.**, 2007, Removal of Lead Ion from Industrial Wastewaters by Activated Carbon Prepared from Periwinkle Shells (*Typanotonus fuscatus*), *Turkish Journal Engineering Environmental Science*, 31: 251 – 263.
- **Bajpai, S.K., Rohit, V.K.**, 2007, Cation exchanger saw dust (CESD) as an effective sorbent for removal of Cu(II) from aqueous solution, *Electronic Journal of Environmental, Agricultural and Food Chemistry*, 6: 2053-2065.
- **Bali, B.**, 2005, Optimisation de méthodes d'extraction de pesticides présents dans l'eau, Thèse de Magistère, Ecole nationale polytechnique d'Alger.
- **Beker, Ü.G., Güner, F.S., Dizman, M., Erciyas, A.T.**, 1999, Heavy metal removal by ion exchanger based on hydroxyethyl cellulose, *Journal of Applied Polymer Science*, 74: 3501-3506.

- **Bembnowska, A., Pelech, R., Milchert, E.**, 2003, Adsorption from aqueous solutions of chlorinated organic compounds onto activated carbons, *Colloid and Interface Science*, 265: 276-282.
- **Benaissa, H.**, 2007, Rate determining steps study in cadmium sorption from aqueous solutions by almond peel, *Eleventh International Water Technology Conference, IWTC11, Sharm El-Sheikh, Eryp*, 197-208.
- **Boul, H. L.**, 1994, DDT residues in the environment - a review with a New Zealand perspective. *New Zealand Journal of Agricultural Research*, 38: 257-277.
- **Boussahel, R.**, 2001, Recherche et dosage des pesticides présents dans l'eau en vue de leur élimination. Thèse de Doctorat, Université de Limoges, Faculté des Sciences, Limoges - France, 148p. N° d'ordre : 17-2001.
- **Boussahel, R., Bouland, S., Baudu, M., Montiel, A.**, 2002, Extraction en phase solide de certains herbicides dans l'eau, *Journal Européen d'hydrologie*, 33 : 75 - 82.
- **Boussahel, R., Baudu, M., Montiel, A.**, 2002, Effects of organic and inorganic matter on pesticide rejection by nanofiltration, *Desalination*, 145: 109–114.
- **Boussahel, R., Harik, D., Moussaoui, K. M.**, 2003, Essais d'élimination des pesticides présents dans les eaux algériennes, *Proceedings des 2ème Journées Scientifiques de l'ANDRS*, Oran – Algérie: 38-40.
- **Boyd, G. E., Adamson, A. W. and Myers, Jr., L. S.**, 1947, The exchange adsorption of ions from aqueous solutions by organic zeolites. II. Kinetics, *Journal American Chemical Society*, 69: 2836-2848.
- **Ceyhan, O., Baybas, D.**, 2001, Adsorption of some textile dyes by hexadecyltrimethylammonium bentonite, *Turkish Journal of Chemistry*, 25: 193-200.
- **Chan, W.H., Lam-Leung, S.Y., Cheng, K.W., Yip, Y.C.**, 1992, Synthesis and characterization of iminodiacetic acid-cellulose sorbent and its analytical and environmental applications in metal ion extraction, *Analytical Letters*, 25: 305-320.
- **Cheung, W.H., Szeto Y.S., McKay, G.**, 2007, Intraparticle diffusion processes during acid dye adsorption onto chitosan, *Bioresource Technology*, 98: 2897-2904.
- **Chingombe, P., Saha, B., Wakeman, R.J.**, 2006, Sorption of atrazine on conventional and modified activated carbon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 302: 408-416.



- **Daifullah, A. A. M., Yakout, S.M., Elreefy, S. A.,** 2007, Adsorption of fluoride in aqueous solutions using  $\text{KmnO}_4$ - modified activated carbon derived from steam pyrolysis of rice straw, *Journal of Hazardous Materials*, 147: 633-643.
- **Dubin, M.M., Radushkevich, L.V.,** 1947, Equation of the characteristic curve of activated charcoal, *Chem. Zentr.* ,1 : 875-889.
- **Dumon, R.,** 1982, Valorisation chimique du bois, Masson, Paris - France.
- **Elgalabwater,** 2006, Manuel utilisateur Medica RF II – 7 – 15.
- **El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A.,** 2007, Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed, *Journal of Hazardous Materials*, article in Press.
- **Fournier, J.,** 1988, Chimie des pesticides, Cultures et Techniques, Agence de Coopération Culturelle et Technique. Edition Lavoisier, Paris – France.
- **Freundlich, H.M.F.,** 1906, u"ber die adsorption in lo"sungen, *Zeitschrift fu"r Physikalische Chemie*, 57 : 385–470.
- **Gaid, K.,** 1981, Modes d'élimentation de composés sur filtres : cas d'un support inerte et adsorbant, cas d'un support consommable et non adsorbant, *Thèse de Doctorat*, Université de Rennes – France.
- **Gercel, O., Ferdi Gercel, H.,** 2007, Adsorption of lead (II) ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from biomass plant material of *Euphorbia rigida*. *Chemical Engineering Journal*, 132: 289-297.
- **Giles, C.H., McEwan, T.H., Nakhwa, S.N., Smith, D.,** 1960, Studies in adsorption. XI. A system of classification of solution adsorption isotherm, and its uses in diagnosis of adsorption mechanisms and in measurement of specific surface area of solids. *Journal of Chemical Society*, 3972-3993.
- **Hamadaoui, O., Chiha, M.,** 2007, Removal of methylene blue from aqueous solutions by wheat bran. *Acta Chimica Slovenica*, 54: 407-418.
- **Hanna, K., Carteret, C.,** 2007, Sorption of 1-hydroxy-2-naphthoic acid to goethite, lepidocrocite and ferrihydrite: Batch experiments and infrared study, *Chemosphere*, 70: 178–186.
- **Heller, R., Esnault, R., Lance, C.,** 1996, *Physiologie végétale. 1. Nutrition*, 5<sup>ème</sup> édition, Masson, Paris - France.

- **Ho, Y.S., Chiu, W.T., Wang, C.C.**, 2005, Regression analysis for sorption isotherms of basic dyes on sugarcane dust. *Bioresource Technology*, 96: 1285-1291.
- **Ho, Y. S., McKay, G.**, 1998, Kinetic model for lead (II) sorption on the peat. *Adsorption Science and Technology*, 16: 243-255.
- **Horsfall, Jr. M., Spiff, A.I.**, 2005, Equilibrium sorption study of  $Al^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  and  $Ag^+$  in aqueous solutions by fluted pumpkin (*Telfairia Occidentalis* HOOK f) waste biomass, *Acta Chimica Slovenica*, 52: 174-181.
- **Ilani, T., Schulz, E., Chefetz, B.**, 2005, Interactions of organics compounds with wastewater dissolved organic matter: role of hydrophobic fractions. *Journal of Environmental Quality*, 34: 552-562.
- **INRA**, 2000, La lutte contre la pollution des eaux par les pesticides. Limiter les apports, réduire les fuites, Mars.
- **Irinslimane, H.**, 2006, Etude de l'adsorption d'un pesticide sur matériaux de récupération (sciure de bois et chutes de liège). Mémoire de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, Alger.
- **Karácsonyi, Š., Kovácik, V., Kákoniová D.**, 1996, Isolation and characterisation of cell wall polysaccharides from *Picea abies* L., *Cellulose Chemistry and Technology*, 30: 359-370.
- **Kavita, D., Namasivayam, C.**, 2007, Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption b coir pith carbon, *Bioresource Technology*, 98: 14-21.
- **Kennedy, J.L., Vijaya, J.J., Kayalvizhi, K., Sekaran, G.**, 2007, Adsorption of phenol from aqueous solutions using mesoporous carbon prepared by two-stage process, *Chemical Engineering Journal*, 132: 279-287.
- **Kifuani, K.M., Mukana, W.M., Noki, V., Musibono, E., Nzuzi, P., Punigi, P., Kunyima, B.**, 2004, Adsorption de bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir de sciures végétale. Préparation et caractérisation du charbon actif, *Revue Congolaise des Sciences Nucléaires*, 20 : 215-224.
- **Kim, S.H., Ngo, H.H., Shon, H.K., Vigneswaran, S.**, 2008, Adsorption and photocatalysis kinetics of herbicide onto titanium oxide and powdered activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 58: 335–342.

- **Lafrance, P.**, 1985, Adsorption en milieux aqueux de composés organiques sur charbon actif. Etude expérimentale et modélisation, *Thèse de Doctorat des Sciences Physiques*, Université de Limoges, N° d'ordre 85 - 11.
- **Lagergren, S.**, 1898, Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe kungliga svenska vetenskapsakademiens, *Handlingar*, 24:1–39.
- **Langmuir, I.**, 1916, The constitution and fundamental properties of solids and liquids, *Journal o. American. Chemical Society*, 38: 2221–2295.
- **Lee, M.A., Snoeyink, V.L., Crittenden, J.C.**, 1981, Activated carbon adsorption of humic substances, *Journal AM Water Works Ass.*, 73: 440-446.
- **Lemarchand, D.**, 1981, Contribution à l'étude des possibilités de rétention de matières organiques en solution dans l'eau potable sur charbon actif, *Thèse de Docteur Ingénieur*, Université de Rennes 1, N° d'ordre B -133.
- **Maekawa, E., Koshijima, T.**, 1984, Properties of 2,3-dicarboxy cellulose combined with various metallic ions, *Journal of Applied Polymer Science*, 29: 2289-2297.
- **Marchetti, V., Gérardin, P., Loubinoux, B. Bitsch, M., Clément, A.**, 1996, Utilisation de sciures chimiquement modifiées pour l'élimination de métaux lourds en solution aqueuse. Etude de "greffage" de capteurs carboxyliques et essais analytiques d'extraction, *4<sup>ème</sup> Colloque Sciences et Industries du Bois*, 195-202.
- **Marchetti, V., Gérardin, P., Tekely, P., Loubinoux, B.**, 1998, Graft copolymerization of acrylic acid onto sawdust using  $\text{KMnO}_4$  as initiator, *Holzforshung*, 52: 654-660.
- **Marczewski, A. W.**, 2007, Kinetics and equilibrium of adsorption of organic solutes on mesoporous carbons, *Applied Surface Science*, 253: 5818-5826.
- **Marin, J.**, 2001, Elimination de cations métallique en solutions aqueuses par la sciure de bois d'Epicéa. Valorisation de la sciure par modification chimique et greffage de molécules aux fonctions échangeuses d'ions. *Thèse de Doctorat*, Université de Limoges, 214p. N° d'ordre : 44-2001.
- **Martin – Neto, L., Gomes Traghetta, D., Vas, C. M. P., Sposito, G.**, 2001, On the interaction mechanisms of atrazine and hydroxyatrazine with humic substances. *Journal of Environmental Quality*, 30: 520-525.

- **Matsui, Y., Fukuda, Y., Inoue, T., Matsushita, T.**, 2003, Effect of natural organic matter on powdered activated carbon adsorption of trace contaminants: characteristics and mechanism of competitive adsorption, *Water Research*, 37: 4413-4424.
- **Mohanty, K., Das, D., Biswas, M.N.**, 2008, Treatment of phenolic wastewater in a novel multi-stage external loop airlift reactor using activated carbon, *Separation and Purification Technology*, 5: 311–319.
- **Montiel, A.**, 2003, Elimination des pesticides, Disponible sur : <http://www.senat.fr/rap/l02-215-1/l02-215-146.html>
- **Ofomaja, A. E.**, 2007, Sorption dynamics and isotherm studies of methylene blue uptake on the palm kernel fibre, *Chemical Engineering Journal*, 126: 35-43.
- **OMS**, 2004, DDT and its Derivatives in Drinking-water Background document for development of WHO *Guidelines for Drinking-water Quality*.
- **OMS**, 2005, Things you need to know about DDT use under the Stockholm convention.
- **Onal, Y., Akmil-Basar, C., Sarici-Ozdemir, C.**, 2007, Investigation kinetics mechanisms of adsorption malachite green onto activated carbon, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 194-203.
- **Poleart, I., Wilhelm, A.M., Delmas, H.**, 2002, Phenol wastewater treatment by a two step adsorption – oxidation process on activated carbon, *Chemical Engineering Sciences*, 57: 1585-1590.
- **Puri, B.**, 1980, Carbon adsorption of pure compounds and mixtures from solution phase in Activated carbon adsorption of organics from aqueous phase, Suffet I.H. and Mc Guire J.M. Ed., Ann. Arbor. Sci. Publ., Michigan – USA.
- **Rahn, K., Heinze, T.**, 1998, New cellulosic polymers by subsequent modification of 2,3-dialdehyde cellulose, *Cellulose Chemistry and Technology*, 32: 173-183.
- **Rauzy, R., Danjou, J.**, 1995, Problématiques et stratégie de dosage des pesticides dans l'eau, *Journal Européen d'Hydrologie*, 26 : 83 - 100.
- **Richter, G.**, 1993, *Métabolisme des végétaux : physiologie et biochimie*, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne - Suisse.

- **Ritter, L., Solomon, K.R., Forget, J.**, 1995, Les polluants organiques persistants, DDT, Aldrine, Dieldrine, Endrine, Chlordane, Heptachlore, Hexachlorobenzène, Mirex, Toxaphène, Biphényles polychlorés, dioxines et furanes, disponible sur : <Http://www.pop.int/documents/background/assessreport/fr/ritterfr.pdf>
- **Sjöström, E., Alén, R.**, 1999, *Analytical methods in wood chemistry, pulping and papermaking*, Springer, New York – USA.
- **Solecki, R.**, 2000, DDT Dichlorodiphenyltrichloroéthane, *Addendum in Pesticides residues in food, evaluation, part II, Toxicology, JMPR FAO*: 67-78.
- **Sotelo, J.L., Ovejero, G., Delgado, J.A., Martinez, I.**, 2002, Comparison of adsorption equilibrium and kinetics of four chlorinated organics from water onto GAC, *Water Research*, 36: 599-608.
- **Tempkin, M.J., Pyzhev, V.**, 1940, Recent modifications to Langmuir Isotherms, *Acta. Physiochim. URSS*, 12: 217–244
- **Urano, K., Yamamoto, E., Tonegawa, M., Fujie K.**, 1991, Adsorption of chlorinated organic compounds on activated carbon from water, *Water Research*, 12: 1459-1464.
- **Varma, A.J., Chavan, V.B.**, 1995, Some preliminary studies on polyelectrolyte and rheological properties of sodium 2,3-dicarboxy-celulose, *Carbohydrate Polymers*, 27: 63-67.
- **Venkata Mohan, S., Shailaja, S., Rama, K., Sarma, P. N.**, 2007, Adsorptive removal of phthalate ester (Di-ethyl phthalate) from aqueous phase by activated carbon: A kinetic study, *Journal of Hazardous Materials*, 146: 278-282.
- **Weber, W.J., Morris, J.C.**, 1963, Kinetics of adsorption of carbon from solutions, *J. Sanit. Eng. Div. Am. Soc. Civ. Eng.*, 89: 31-59.
- **Weber, W.J.** (1972), Adsorption in physical process for water quality control, Ed. by Metacalf R.L. and PITTS J.N., Wiley - Interscience, New York, Chap. 5: 199-259.
- **Vijayaraghavan, K., Padmesh, T.V.N., Palanivelu, K., Velan, M.**, 2006, Biosorption of nickel (II) ions onto sargassum wightii: application of two parameter and three – parameter isotherm model, *Journal of Hazardous Materials*, 133: 304-308.
- **Zarrouki M.**, 1990, Etude de l'adsorption dans un système liquide - solide : solution d'ion dicyanoaurate - charbon actif, *Thèse de Doctorat*, Institut National Polytechnique de Grenoble et Ecole des Mines de Saint – Etienne - France, n° d'ordre 49 CD.

- **Zhou, M.L., Martin, G., Taha, S., Santa'Anna, F.**, 1998, Comparaison de modèles et modélisation d'isotherme en phase liquide d'adsorption sur charbon actif, *Water Research*, 32 : 1109 - 1118.
- **Zuhra Memon, G., Bhangar, M. I., Akhtar, M.**, 2007, The removal efficiency of chstnut shells for selected pesticides from aqueous solutions *Journal of Colloid Interface Science*, 315: 33-40.
- **Zweig, G.**, 1964, Analytical methods for pesticides, plants growth regulators, and food additive. Volume II: insecticides, Academic press, New York - USA: 97-107.