

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

People's Democratic republic of Algeria

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministry of Higher Education and Scientific Research

جامعة عبد الحميد بن باديس - مستغانم

Abdel Hamid IbnBadis University – Mostaganem

كلية العلوم والتكنولوجيا

Faculty of Sciences and Technology

قسم هندسة الطرائق

Department of Process Engineering



N° d'ordre : M2...../GPM/2021

MEMOIRE DE FIN D'ETUDES
DE MASTER ACADEMIQUE

Filière : Génie des procédés

Option : Génie des procédés des matériaux

Thème

**Modification de la surface d'un charbon actif commercial
en vue de l'adsorption du bleu de méthylène**

Présenté par :

1- M^{elle} DOUBA Yasmine

2- M^{elle} BOUICH Keltoum

Soutenu le 13/07/ 2021 devant le jury composé de :

Président	Mr BESTANI Benaouda	Professeur	Université de Mostaganem
Examinateur	Mr MEKHATRIA Djillali	MCB	Université de Mostaganem
Examinatrice	Mme SOLTANE Khadidja	MAA	Université de Mostaganem
Examinatrice	Mme TOUMI Imène	MCB	Université de Mostaganem
Encadrant	Mr TERMOUL Mourad	MCA	Université de Mostaganem

Année universitaire : 2020-2021

REMERCIEMENTS

Tout d'abord, nous remercions "الله", seigneur des univers, qui nous a donné sa miséricorde et énergie pour accomplir ce modeste travail.

Nous remercions **Dr TERMOUL Mourad** qui a supervisé ce travail pour avoir eu la gentillesse d'accepter de diriger ce travail et pour ses précieux conseils.

Nous tenons également à remercier **Pr BESTANI Benaouda** de nous avoir fait l'honneur de présider le jury de ce travail.

Nous remercions également **Mme SOLTANE Khadidja** et **Dr MEKHATRIA Djillali** et **Dr Toumi Imène** d'avoir accepté d'examiner ce travail.

Nous remercions tous les enseignants du département Génie des procédés.

Dédicace

Je dédie ce modeste travail à mes chers parents pour la bonne éducation qu'ils m'ont donnée, j'espère qu'ils seront fiers de moi.

A mes chères grands-mères

A mon cher grand-père

A mon chère frère : Abdenour

A mes chères sœurs : Fatiha et Imène

A tous mes enseignants et mes collègues de la promotion.

A toute ma chère famille.

DOUBA.Yasmine

Dédicace

Avant tout c'est grâce à dieu que je suis arrivée là

Je dédie ce travaille à :

- ❖ A la mémoire des mes parents paternels que dieu les accueils dans son vaste paradis
- ❖ Mes frères Mohamed, Khatab, Abdallah, Aid, Charef
 - ❖ Mes sœurs Rachida et Malika
- ❖ A tous mes amies et surtout Amina, Hadria, Chaima

BOUICH. Keltoum

Résumé :

Dans le présent travail, nous nous sommes intéressés à l'étude de l'influence des ultrasons à la fréquence 40 kHz et de la solution de traitement [H_2O_2 (35%)] sur la modification de la surface de charbon actif commercial (Merck) en vue l'élimination par l'adsorption du bleu de méthylène. La caractérisation texturale des charbons actifs par l'iode moléculaire et par calcul de la surface accessible à la molécule du bleu de méthylène était typique, montre que le charbon actif traité présente une porosité accrue. L'influence de différents paramètres expérimentaux comme la dose de l'adsorbant, le pH, le temps de contact et la concentration initiale du colorant a été étudiée. De façon surprenante, la modification par H_2O_2 sous l'effet des ultrasons était plus efficace pour augmenter l'adsorption du bleu de méthylène de 66 % à pH=5,5, la capacité d'adsorption du BM par le CA- H_2O_2 et CA-NT, sont de 1008 mg/g et de 335 mg/g respectivement. L'étude de l'isotherme a montré que le modèle de Langmuir non-linéaire décrit bien le processus de l'adsorption du Bleu de Méthylène sur le charbon actif modifié sous l'effet ultrasonique.

Mots-clés: charbon actif, modification de surface, bleu de méthylène, adsorption.

Abstract

In the present work, we were interested in the study of the influence of ultrasound at the frequency 40 kHz and the treatment solution [H_2O_2 (35%)] on the modification of the surface of commercial activated carbon (Merck) for the removal of blue. The textural characterizations of activated carbons by iodine number and by calculation of the surface accessible to the methylene blue molecule were typical, show that the treated activated carbon has an increased porosity. The influence of different experimental parameters such as adsorbent dose, pH, contact time and initial dye concentration was studied. Surprisingly methylene, the modification by H_2O_2 under the effect of ultrasound was more effective in increasing the adsorption of methylene blue by 66% at optimal pH=5,5, the adsorption capacity of BM by CA- H_2O_2 and CA-NT, are 1008 mg/g and 335 mg/g respectively. The isotherm study showed that the nonlinear Langmuir model well describes the process of adsorption of methylene blue on modified activated carbon under ultrasonic effect.

Keywords: activated carbon, surface modification, methylene blue, adsorption.

Liste des tableaux

Tableau III.1 : valeurs d'indice d'iode des deux charbons actifs étudiés.....	18
Tableau III.2 : surface accessible à la molécule du bleu de méthylène des deux charbons actifs.....	19
Tableau III.3 : quelques caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.....	20
Tableau III.4 : Etablissement de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	22
Tableau III.5 : Effet du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif modifié (C0= 2000 mg/L, m= 0,1 g, pH= 5,9) et commercial (C0= 500 mg/L, m= 0,1 g, pH= 7).....	23
Tableau III.6 : Effet de la dose pour l'adsorption du bleu de méthylène par charbon actif modifié et commercial (m=0,1g).....	25
Tableau III.7 : Pourcentage d'élimination en fonction de pH de la solution.....	27
Tableau III.8: Les valeurs de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le CA-H ₂ O ₂	29
Tableau III.9 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le CA-NT.....	30
Tableau III.10: constantes des trois modèles pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs.....	31

Liste des figures

Figure I.1:	Charbon actif en poudre.....	5
Figure II.1 :	Schéma simplifié représentant le processus d'adsorption.....	8
Figure II.2 :	Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.....	10
Figure II.3 :	Classification des isothermes selon Brunauer et Col.....	12
Figure III.1 :	Dispositif de modification du charbon actif.....	15
Figure III.2 :	Structure chimique du bleu de méthylène.....	19
Figure III.3 :	courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	22
Figure III.4 :	Pourcentage d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps contact pour les deux charbons actifs.....	24
Figure III.5 :	Effet de la dose pour l'adsorption du bleu de méthylène par les deux charbons actifs étudiés.....	25
Figure III.6 :	Effet du pH pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs.....	27
Figure III. 7 :	Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA-H ₂ O ₂ (m=0,1g ; v=25ml ; pH=5,5 ; temps=2h).....	30
Figure III. 8 :	Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA-NT (m=0,1g ; v=25ml ; pH=5,5 ; temps=2h).....	31

Sommaire

Introduction Générale	1
Chapitre I : les ultrasons et les charbons actifs	
I. Introduction :.....	2
I.1. Les ultrasons.	2
I.1.1. Définition des ultrasons :.....	2
I.1.2. Principe des ultrasons :.....	2
I.1.3. Nature des ultrasons :.....	2
I.1.4. Propriétés des ultrasons :.....	2
I.1.5. Mécanisme de propagation d'un ultrason :.....	3
I.1.6. Effet physique (cavitation) :.....	3
I.1.6.1. La fréquence :.....	3
I.1.6.2. La puissance :.....	3
I.1.6.3. La température :.....	3
I.1.7. Domaine d'utilisation les ultrasons :.....	4
I.2. Les charbons actifs	4
I.2.1. Introduction:.....	4
I.2.2. Définition :.....	4
I.2.3. Préparation les charbons actifs :.....	4
I.2.3.1. Le Lavage :.....	5
I.2.3.2. Le séchage :.....	5
I.2.3.3. Le broyage :.....	5
I.2.3.4. Le Tamisage :.....	5
I.2.4. Traitement des charbons actif :.....	5
I.2.4.1. Pyrolyse :.....	6
I.2.4.2. Activation :.....	6
I.2.5. Domaine d'utilisation charbon actif :.....	6
I.2.6. Traitement de modification de la surface des charbons actifs :.....	7
I.2.6.1. Méthode de traitement chimique :.....	7
Chapitre II : Processus d'adsorption	
II. Introduction :.....	8
II.1. Définition :.....	8

II.2. Type d'adsorption :.....	9
II.2.1. Adsorption physique (physisorption):.....	9
II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption):.....	9
II.3. Domaine application de l'adsorption :.....	10
II.4. Mécanisme d'adsorption :.....	10
II.5. Classification de l'IUPAC :.....	11
II.6. Modèles d'isothermes d'adsorption :.....	12
II.6.1. Modèle de Langmuir :.....	12
II.6.2. Modèle de Freundlich :.....	13
II.6.3. Modèle de Temkin :.....	14
Chapitre III : Partie expérimentale	
III. Introduction :.....	15
III.1. Traitement ultrasonore de charbon actif commercial :.....	15
III.1.1. Oxydation au peroxyde d'hydrogène :.....	15
III.2. Caractérisation du charbon actif :.....	16
III.2.1. Caractérisation structurale :.....	16
III.2.1.1. L'indice d'iode :.....	16
III.2.2. Détermination de la surface accessible à la molécule du bleu de méthylène :.....	18
III.3. Choix de la molécule adsorbé :.....	19
III.3.1. Le bleu de méthylène :.....	19
III.3.2. Utilisation du bleu de méthylène :.....	20
III.3.3. Toxicité :.....	20
III.4. Principe du spectrophotomètre :.....	21
III.5. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène :.....	21
III.6. Paramètre influençant à l'adsorption du bleu de méthylène :.....	23
III.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption :.....	23
III.6.2. Effet de la dose :.....	24
III.6.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption :.....	26
III.6.4. Isothermes d'adsorption :.....	28
Conclusion générale	33

INTRODUCTION GENERALE

INTRODUCTION GENERALE

Environ 75% de la terre est de l'eau, car l'eau est la principale source de vie. Pourtant, diverses activités humaines : industrielles, urbaines et agricoles. Provoquent sa pollution par exemple, les teintures synthétiques utilisées en industrie textile sont déversées directement dans l'environnement aquatique sans aucun traitement préalable. Suite à cette grande menace de l'environnement, de nombreux travaux ont été réalisés sur la dépollution de l'eau au cours de ces dernières années.

Plusieurs techniques ont été employées pour l'élimination des colorants des effluents industriels. L'adsorption est l'une des techniques les plus utilisées pour cette élimination. Le principe du traitement par adsorption est la piéger les colorants par un matériau solide appelé adsorbant. Il existe, dans la littérature, plusieurs matériaux solides (argile, zéolite, alumine activée, sous-produit industriels et charbon actif), pouvant être utilisée dans des procédés de dépollution des eaux.

Le bleu de méthylène est un colorant cationique, il est utilisé dans plusieurs applications. Le BM est l'un des polluants commun les effluents colorés [1]. Plusieurs recherches ont été publiées sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par la technique d'adsorption [1, 2].

Ces dernières années, les charbons actifs synthétisés partir des résidus d'agriculture ont été largement utilisés comme adsorbant pour traiter les effluents colorés en raison de leur structure poreuse très importante, leur grande surface spécifique et leur grande capacité d'adsorption.

L'objectif de notre travail est de modifier la surface d'un charbon actif commercial (Merck) par le peroxyde d'hydrogène sous l'effet des ultrasons pour la dépollution d'une eau contaminée par le bleu de méthylène. Cette étude comprend deux parties :

Une partie théorique contenant des rappels sur les ultrasons, les charbons actifs, traitement de la surface des charbons actifs et le processus d'adsorption.

Une partie expérimentale, sera consacrée à modification de la surface du charbon actif par H_2O_2 sous l'effet des ondes ultrasonores suivie par une caractérisation structurale et leur application à l'élimination du bleu de méthylène. Une étude comparative en utilisant le charbon actif Merck non traité (brut). Les paramètres influençant à l'adsorption sont l'effet du temps de contact, effet de la dose et effet du pH de la solution. Après, nous avons étudié les isothermes d'adsorption dont les paramètres expriment les propriétés de surface et l'affinité de l'adsorbant. Les isothermes d'adsorption peuvent être générées sur la base de nombreux modèles théoriques, les modèles non linéaires de Langmuir, de Freundlich et de Temkin seront appliqués aux données expérimentales.

Chapitre I

Les ultrasons et les charbons actifs

I. Introduction :

Le but de ce chapitre est de présenter l'objectif de mémoire, Il décrit tout d'abord les généralités sur les ultrasons (définition, propriété, cavitation, le domaine d'application...etc.) et les charbons actifs (préparation, domaine d'application et le traitement par modification de surface).

I.1. Les ultrasons

I.1.1. Définition des ultrasons :

Les ultrasons sont des ondes acoustiques dont la fréquence peut être basse ou haute, On autrement définit l'ultrason comme milieu non vides.

Les ondes ultrasonores se déplacent en milieu liquide de façon sinusoïdale en créant des vagues de compression ou dépression. Les ultrasons obéissent donc aux lois générales sur les ondes sinusoïdales (propagation, atténuation et réflexion).Leurs fréquences trop élevées pour être audibles par l'oreille humaine (fréquences comprises entre 20 et 20000 kHz) [3].

I.1.2. Principe des ultrasons :

Les ultrasons sont des vibrations élastiques, de fréquence comprise entre 20 kHz et 100 MHz, qui se propagent dans des milieux fluides ou solides. L'onde ultrasonore subit plusieurs phénomènes tels que la réflexion, la réfraction, la diffusion et l'interférence. Elle est caractérisée par sa longueur d'onde, qui n'est que la distance parcourue par l'onde pendant une période. Une onde ultrasonore se propageant dans un milieu se caractérise par sa célérité, ou par la perte d'énergie qu'elle subit par unité de longueur de milieu traversé, appelé coefficient d'absorption [4].

I.1.3. Nature des ultrasons [3] :

Les ultrasons sont des ondes mécaniques qui se déplacent dans les milieux élastiques qu'ils soient solides, liquides ou gazeux. Les atomes se mettent à vibrer de proche en proche comme s'ils étaient liés par des ressorts. Les sons sont audibles par l'homme. Leur fréquence est comprise entre 20 et 20000 Hz. Les US sont inaudibles, leur fréquence est supérieure à 20000 Hz. Industriellement, on utilise des US de fréquence de l'ordre de quelques MHz.

I.1.4. Propriétés des ultrasons [3] :

Il y a plusieurs sortes d'ondes ultrasonores :

- ✚ Les ondes longitudinales.
- ✚ Les ondes transversales.
- ✚ Les ondes de surface.

- ✚ Les ondes de plaques. Chaque type d'onde à sa propre vitesse de propagation. Les ondes se dispersent suivant un cône d'angle d'ouverture donnée.

I.1.5. Mécanisme de propagation d'un ultrason [3] :

L'onde ultrasonore est une onde matérielle, qui se propage dans un milieu matériel sans transport de matière. La propagation linéaire, radiale ou sphérique provoque des variations de pression : un point dans l'espace subit des successions de dépression et de surpression, qui l'animent d'un mouvement de va-et-vient parallèle à la direction de propagation.

I.1.6. Effet physique (cavitation) :

La cavitation acoustique est provoquée par un son de forte intensité. Les ultrasons de puissance utilisés pour le nettoyage sont caractérisés par une forte intensité et une faible fréquence. Le phénomène de cavitation se produit lorsque l'énergie produite est capable de vaincre les forces de cohésion du liquide. Les principaux facteurs qui influencent la cavitation la fréquence, la puissance et la température.

I.1.6.1. La fréquence :

Les basses fréquences sont reconnues pour favoriser les effets physiques. Une fréquence inférieure à 50 kHz est recommandée pour le nettoyage [5].

I.1.6.2. La puissance :

La puissance minimale requise pour que se développe le phénomène de cavitation est appelée seuil de cavitation. L'effet des ultrasons augmente avec la puissance jusqu'à un certain seuil du fait de la création d'un bouclier de bulles se développant sur la surface émettrice. Si l'équipement ne dispose pas de variateur de puissance, il est possible d'augmenter artificiellement cette dernière en réduisant le volume du bain [6].

I.1.6.3. La température :

L'augmentation de température diminue l'efficacité des ultrasons. Du fait d'une augmentation de la température par les ultrasons eux-mêmes, une température de 20°C paraît optimale lors de la préparation de la solution et du remplissage du bac. Les propriétés du liquide vont également influencer l'effet des ultrasons : tension de vapeur, tension inter-faciale et viscosité. Comme pour la température une augmentation de la tension de vapeur du liquide facilite l'apparition du phénomène de cavitation mais réduit les pressions et les températures atteintes dans la bulle lors de son implosion [6].

I.1.7. Domaine d'utilisation les ultrasons :

L'utilisation des ultrasons est préconisée pour les dispositifs médicaux réutilisables creux ceux dont la conception ou l'utilisation rendent difficile le nettoyage manuel ou en laveur désinfecteur [7].

Les ultrasons sont aussi utilisés dans de nombreux domaines ; leurs propriétés permettent d'obtenir des renseignements sur les distances et sur la nature des milieux traversés. La médecine, dans le domaine de l'imagerie médicale et grâce à l'échographie, a su utiliser les ultrasons afin d'explorer les corps humains et de trouver des diagnostics. Cette technique d'imagerie, non invasive et sans risque pour le patient, est fondée sur l'étude d'un écho reçu par une sonde ayant auparavant émis une onde qui se réfléchit sur les différentes interfaces rencontrées dans le corps humain [3].

I.2. Les charbons actifs**I.2.1. Introduction:**

Les charbons actifs sont d'origines végétales, minérales et animales. Ils ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle et agricole de l'homme.

Les charbons actifs ont un pouvoir adsorbant très élevé et ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération des solvants volatiles, la fixation des colorants et le traitement des gaz [8].

I.2.2. Définition :

Le charbon actif est un matériau carboné de structure microporeux inerte qui a subi un traitement pour augmenter sa surface spécifique. Il possède ainsi une très grande surface spécifique pouvant aller de 100 à 2000 m²/g d'où sa grande capacité d'adsorption.

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [9].

I.2.3. Préparation les charbons actifs :

Le charbon actif peut être fabriqué à partir de tout matériau contenant un fort pourcentage de carbone et un faible pourcentage en matière inorganique. Ces matières premières peuvent être le bois, le charbon de bois, la noix de coco, le lignite, la tourbe ainsi que des polymères synthétiques ou résidus de procédés pétroliers.

I.2.3.1. Le Lavage :

Les coquilles obtenues sont lavées plusieurs fois à l'eau distillée afin d'éliminer toute sorte de poussières ou d'impuretés adhérentes jusqu'à l'obtention des eaux de lavage claires [10].

I.2.3.2. Le séchage :

Le séchage des matériaux a été réalisé dans une étuve, pendant 24 heures à 110°C. En vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physicochimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant l'énergie solaire [10].

I.2.3.3. Le broyage :

Le broyage a été réalisé afin d'obtenir des matériaux homogènes pour le besoin des études de laboratoire, donnant des grains de petite taille, généralement inférieure à 2 mm [10].

I.2.3.4. Le Tamisage :

Les tailles des particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen d'un tamiseur dont la dimension des mailles correspond à des diamètres 0,71, 0,5 et 0,22 mm. Les échantillons sont conservés dans des flacons pour les tests ultérieurs loin de toutes perturbations extérieures et protégés contre d'éventuelles contaminations par les produits chimiques [10].

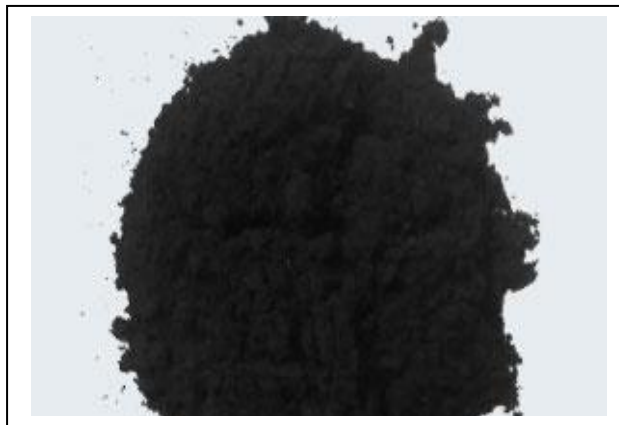


Figure I.1: Charbon actif en poudre.

I.2.4. Traitement des charbons actifs :

La fabrication du charbon actif s'effectue soit par activation physique ou bien par activation chimique. Dans le cas de l'activation chimique, il y a généralement une seule étape de traitement thermique combiné à un traitement chimique. Dans le cas de l'activation physique, la préparation se fait selon deux étapes : la pyrolyse de différentes matières premières carbonées suivie d'une activation physique [11].

I.2.4.1. Pyrolyse :

La pyrolyse est le processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées (généralement entre 400 et 900°C) sous un courant continu de gaz inerte, de manière à obtenir un produit carboné solide, ainsi que des composés volatils. Elle fournit des matériaux (les carbonisats) ayant une structure poreuse limitée qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation [12].

I.2.4.2. Activation :

En général, la réaction d'activation est un procédé qui fait intervenir un agent oxydant à une température élevée, de manière à produire un produit fortement poreux. Les procédés divers de préparation des charbons actifs se rattachent à l'un des deux modes d'activation dénommés activation physique et activation chimique.

- L'activation physique suit deux phases. La première phase, dite de carbonisation, est en général menée à des températures relativement modérées (400 à 500 °C). Elle a pour but l'élimination de composés organiques et la formation d'un carbonisât. Ensuite, le matériau subit une activation poussée par traitement à la vapeur d'eau ou au dioxyde de carbone à 800 °C ou encore par un mélange de ces gaz. Cette seconde phase conduit à l'ouverture des pores et à l'obtention d'une très grande surface spécifique (entre 500 et 3000 m²/g), alors que le carbonisât original n'a en général qu'une surface spécifique faible (de 50 à 250 m²/g) [13].
- Dans l'activation chimique, les matières carbonées brutes telles que sciures de bois, tourbe, mélasse, déchets végétaux, sont mélangées avec des produits chimiques tel que l'acide sulfurique, le chlorure de calcium, le chlorure de zinc, l'acide phosphorique, l'hydroxyde de potassium, etc. Après carbonisation (400 à 500°C), le carbone est séparé de la substance inorganique activant en dissolvant cette dernière par un lavage approprié. Le chlorure de zinc et l'acide phosphorique sont les agents activant les plus couramment utilisés [11].

I.2.5. Domaine d'utilisation charbon actif :

Le charbon actif est utilisé pour :

- ✚ la récupération des solvants.
- ✚ le conditionnement de l'air.
- ✚ Traitement des eaux potables et résiduaires.
- ✚ Purification de produits industriels.

- ✚ Le charbon actif élimine les couleurs et les impuretés des produits bruts, il est employé par exemple pour la décoloration du sucre de canne [7].

I.2.6. Traitement de modification de la surface des charbons actifs :

I.2.6.1. Méthode de traitement chimique :

La modification de la surface des charbons actifs est intéressante pour obtenir des propriétés de chimie de surface particulières. Parmi les traitements de modification de surface, le traitement chimique en voie liquide en utilisant des agents oxydants tels que HNO_3 , H_2O_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ et NaOCl est connu pour augmenter la teneur en groupes oxygénés de surface [14, 15] et diminuer la quantité des sites basiques. Cependant, ces traitements conduisent également à une diminution de la surface spécifique totale et du volume des micropores, qui s'explique par la présence de groupes oxygénés qui bloquent les pores [16]. L'acide nitrique est connu comme étant un agent oxydant très fort pour les matériaux carbonés, il permet de générer principalement des fonctions carboxyliques et des lactones [17]. Le traitement des carbones activés avec HNO_3 crée également des fonctions carboxylates [18]. Une étude récente menée par Rambabu et al [19] a montré que l'oxydation par cet acide d'un charbon actif fabriqué à partir de coke de pétrole est beaucoup plus drastique qu'avec H_2O_2 : cela peut être expliqué par son pouvoir oxydant plus fort permettant d'introduire plus des groupes fonctionnels et de détruire la structure poreuse. Gomez-Serrano et al [20] ont observé que l'oxydation d'un charbon actif par H_2O_2 augmente considérablement le nombre des groupes hydroxyles et introduit des groupes carbonyles.

Des études récentes ont montré que l'irradiation par ultrasons des matériaux carbonés à basse fréquence et en particulier à 20 kHz, permet la modification de leurs propriétés texturales. Lu et al. [21] ont montré que l'énergie fournie par les vibrations ultrasonores induit des défauts et peut provoquer la coupure de nanotubes de carbones multi-parois. Les études de Lu et al [21] et Xue et al [22] se sont focalisées sur l'effet des ultrasons sur la texture des matériaux carbonés. D'autres études récentes ont porté sur l'effet des ultrasons couplés avec des réactions d'oxydations sur la modification de la chimie de surface des charbons actifs [23, 24].

Chapitre II

Processus d'adsorption

II. Introduction :

Dans ce chapitre, nous discuterons du processus qui fait l'objet de cette étude, C'est l'adsorption. De sa définition à ses différents types, méthodes et divisions.

II.1. Définition :

L'adsorption, est un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue d'élimination des colorants dans les réseaux des eaux usées. Cependant, les charbons actifs commerciaux adsorbants utilisés en traitement des eaux, sont relativement chers et par conséquent ces matériaux sont peu accessibles à grande échelle. Au cours des récentes décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs commerciaux, en ce qui a trait à leur utilisation en traitement d'eaux, a constitué un important sujet de recherche [25].

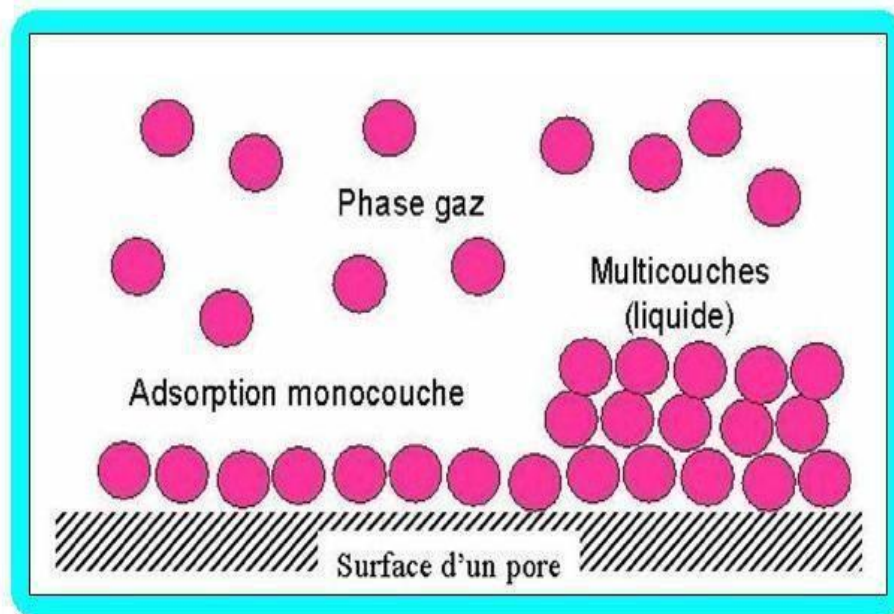


Figure II.1 : Schéma simplifié représentant le processus d'adsorption.

II.2. Type d'adsorption :**II.2.1. Adsorption physique (physisorption) [8] :**

C'est une adsorption de type physique, qui se produit lorsque les forces qui fixent l'adsorbat dans une couche à la surface de l'adsorbant sont du même ordre que les forces de Van der Waals.

Ce type d'adsorption se caractérise par :

- + La rapidité dans l'établissement de l'équilibre entre la phase adsorbée et la phase fluide.
- + Une chaleur d'adsorption sensiblement du même ordre que la chaleur de liquéfaction du gaz adsorbé.
- + Une réversibilité relativement facile et une absence de spécificité [26].
- + Les valeurs d'enthalpie d'adsorption dégagées se situent souvent autour de 10 kJ/mol [27].

Ce phénomène consiste essentiellement en la condensation de molécules sur la surface du solide est favorisé par un abaissement de la température [28].

II.2.2. Adsorption chimique (chimisorption) [8] :

C'est une adsorption de type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique (nettement supérieures aux forces de Van der Waals) avec mise en commun ou transfert d'électrons; il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant.

La chimisorption se caractérise par:

- + Un équilibre long à atteindre entre la phase adsorbée et le milieu fluide.
- + Une augmentation de la quantité de matière adsorbée avec la température.
- + Une chaleur dégagée durant l'adsorption comparable aux chaleurs de réaction (de 40 à 100 kJ/mol), environ 10 fois supérieure à l'adsorption physique.
- + La non-réversibilité.
- + Une spécificité marquée, dans le sens que sur un adsorbant déterminé se fixent certains adsorbats [26].

L'enthalpie relative à la chimisorption est plus grande que celle de la physisorption et les valeurs se situent généralement autour de 200 kJ/mol [27].

II.3. Domaine application de l'adsorption [8] :

L'adsorption est un traitement efficace dans l'industrie, et il est utilisé dans les domaines suivants :

- ✚ Séchage.
- ✚ Traitement des huiles.
- ✚ Traitement des gaz.
- ✚ Industrie textile.
- ✚ Décoloration et traitement des eaux.

II.4. Mécanisme d'adsorption :

Au cours de l'adsorption d'une espèce sur un solide, le transfert de masse des molécules se fait de la phase fluide vers le centre de l'adsorbant telle que : c -à-d ce processus s'opère au sein d'un grain d'adsorbant en plusieurs étapes (figure II.2.) [29].

- ✚ Transfert de masse externe « diffusion externe » qui correspond au transfert du soluté du sein de la solution à la surface externe des particules.
- ✚ Transfert de masse interne dans les pores « diffusion interne » qui a lieu dans le fluide remplissant les pores. En effet, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.
- ✚ Diffusion de surface : pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

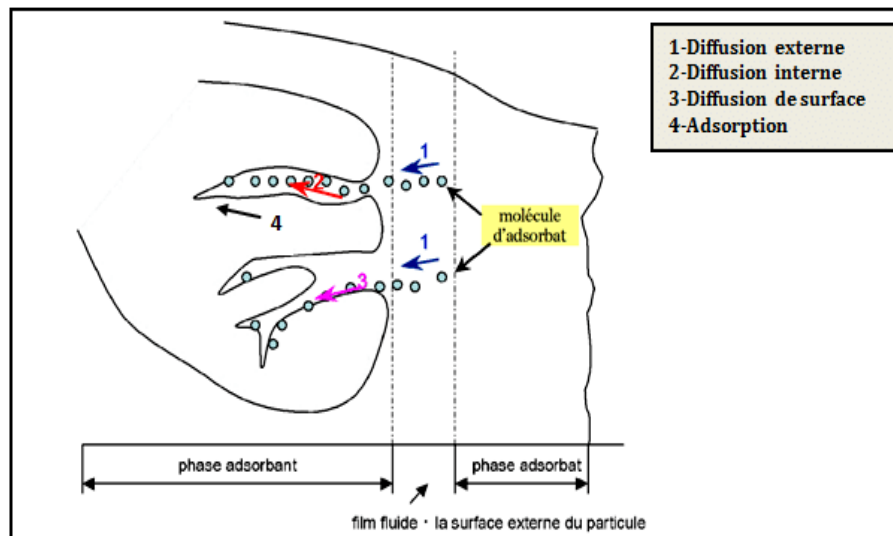


Figure II.2 : Schéma du mécanisme de transport d'un adsorbat au sein d'un grain.

II.5. Classification de l'IUPAC :

Selon la classification de l'IUPAC, les isothermes d'adsorption-désorption peuvent être regroupées suivant six classes Figure (II.3) [30].

- ✚ Isotherme d'équilibre d'adsorption de **type I** est caractérisée par l'existence d'une horizontale traduisant la formation d'une couche mono moléculaire sur un solide microporeux (le rayon des pores est inférieur à 25 Å). Cette isotherme se rapproche du modèle mathématique de Langmuir dans lequel les sites d'adsorption sont considérés équivalents.
- ✚ L'isotherme d'adsorption du **type II** est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux (le rayon des pores est supérieur à 500 Å). On observe à la surface de ces solides la formation des couches adsorbées s'épaississant progressivement. On dit que l'isotherme d'adsorption du type II est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire (multicouches).
- ✚ L'isotherme d'adsorption du **type IV** a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour des pressions relatives les plus basses. Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (Parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants méso poreux (le rayon des pores est compris entre 25 et 500 Å) dans lesquels se produit une condensation capillaire.
- ✚ Les isothermes d'adsorption du **type III** et **V** sont très rares : elles diffèrent des isothermes d'adsorption du type II et IV aux pressions relatives les plus faibles. Ce changement de courbure du début de l'isotherme d'adsorption est interprété par le fait que les interactions adsorbant/ adsorbat sont faibles.
- ✚ L'isotherme d'adsorption du **type VI** présente des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène. Ce type d'isotherme est rarement observé.

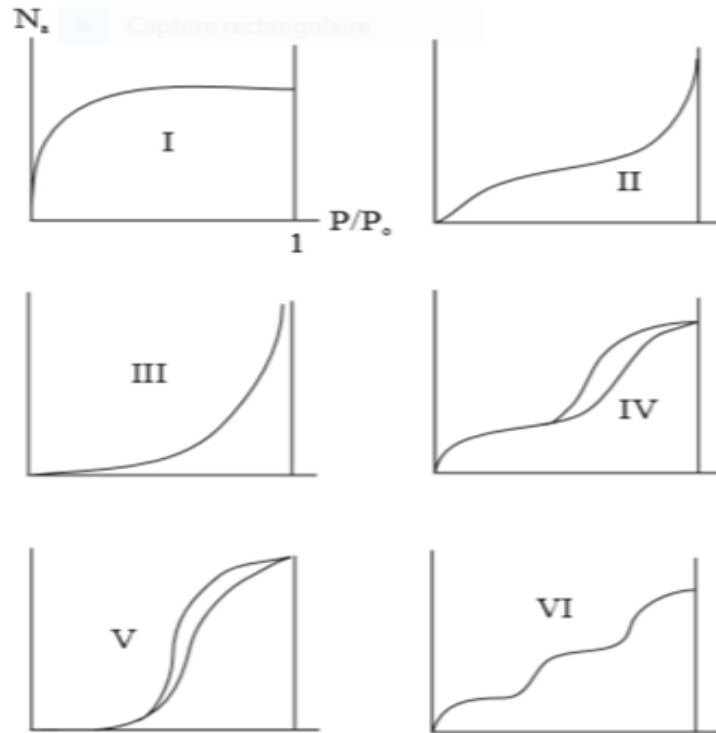


Figure II.3 : Classification des isothermes selon Brunauer et Col.

II.6. Modèles d'isothermes d'adsorption [31] :

De nombreux modèles mathématiques permettant de représenter les isothermes ont été développés. Ceux dont l'utilisation est la plus répandue sont les modèles de Langmuir et de Freundlich car leur expression mathématique est simple et ils permettent de représenter correctement les isothermes d'équilibre d'adsorption en phase aqueuse dans la majorité des cas. D'autres modèles plus complexes ont été développés plus récemment pour décrire les interactions adsorbant-adsorbé.

II.6.1. Modèle de Langmuir :

C'est le modèle le plus utilisé, il repose sur les hypothèses suivantes :

- ✚ On admet que seule une couche mono moléculaire se forme sur le solide.
- ✚ L'adsorption s'effectue sur des sites bien définis uniformément distribués sur la surface du solide.
- ✚ Tous les sites sont thermodynamiquement équivalents et il n'y a pas d'interaction entre les particules adsorbées. Ce modèle à deux paramètres a la forme suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{K_m b C_{\text{éq}}}{1 + K_L C_{\text{éq}}} \quad (1)$$

La linéarisation de l'équation (1) nous donne :

$$\frac{C_{eq}}{x/m} = \frac{1}{K_L b} + \frac{1}{b} C_{eq} \quad (2)$$

Où :

C_{eq} : Concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

x/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K_L : Constante spécifique à l'adsorbant ayant rapport avec l'énergie d'adsorption.

b : Capacité maximale d'adsorption (mg/g).

La représentation graphique de $C_{eq}/x/m$ en fonction de C_{eq} est une droite d'ordonnée à l'origine $1/K_L \cdot b$, et de pente $1/b$. b est la quantité maximale d'adsorption qui peut être fixée, cela correspond à une occupation totale des sites d'adsorption. La constante de Langmuir K_L , qui dépend de la température, donne une indication sur l'affinité de l'adsorbant pour l'adsorbant : plus elle est élevée, plus l'affinité est forte.

II.6.2. Modèle de Freundlich :

Le modèle de Freundlich est un modèle semi empirique qui permet de modéliser des isothermes d'adsorption sur des surfaces hétérogènes (dont les sites d'adsorption ne sont pas tous équivalents). Ce modèle est uniquement utilisable dans le domaine de faibles concentrations car il n'a pas de limite supérieure pour les fortes concentrations ce qui est contradictoire avec l'expérience. L'expression mathématique associée à ce modèle est donnée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = K_F \cdot C_{eq}^{1/n} \quad (3)$$

Où :

x/m : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorbant (mg/g).

K_F : Constante de Freundlich correspondante à l'énergie d'adsorption.

n : Valeur empirique propre au système étudié, ayant rapport avec intensité d'adsorption.

La linéarisation de l'équation (3) nous donne :

$$\text{Log} \frac{x}{m} = \text{log} K_F + \frac{1}{n} \text{log} C_{eq} \quad (4)$$

Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement

de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé dans les eaux de rejet.

La représentation de $\log x/m$ en fonction de $\log C_{eq}$ est une droite de pente $1/n$ et d'ordonnée à l'origine $\log K_F$. K_F et n sont des constantes qu'il faut déterminer pour chaque couple adsorbant/adsorbat.

II.6.3. Modèle de Temkin [32] :

La dérivation de l'isotherme de Temkin suppose que l'abaissement de la chaleur d'adsorption est linéaire plutôt que logarithmique, et l'adsorption est caractérisée par une distribution uniforme des énergies de liaison jusqu'à une certaine énergie maximale de liaison.

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

$$\frac{x}{m} = \frac{RT}{b_T} \times \ln (K_T \times C_{eq}) \quad (5)$$

Où :

x/m : quantité d'ions métalliques adsorbés (mg/g).

C_{eq} : concentration du soluté à l'équilibre (mg/l).

R : constante universelle des gaz parfaits (J/mol. K).

T : température absolue (K).

b_T : variation de l'énergie d'adsorption (J. mol/g.mg).

$B=RT/b_T$ (J/mol) : constante de Temkin relative à la chaleur de l'adsorption.

K_T : constante d'équilibre (L/mg).

Chapitre III

Partie expérimentale

III. Introduction :

Le but de ce travail consiste à étudier l'effet des ondes ultrasonores à une fréquence de 40kHz (figure III.1) et à basse température de 27°C dans une solution peroxyde d'hydrogène concentré (35%) sur la surface du charbon actif commercial (Merck). Dans ce chapitre, seront présentées le protocole de modification avec H₂O₂ sous l'effet de l'ultrason, les caractérisations structurales du charbon actif soniqué, ce dernier été comparé à celle du charbon actif brut. L'objectif de ce traitement est de modifier les propriétés de surfaces de l'adsorbant pour étudier ensuite leur interaction avec la molécule du bleu de méthylène.

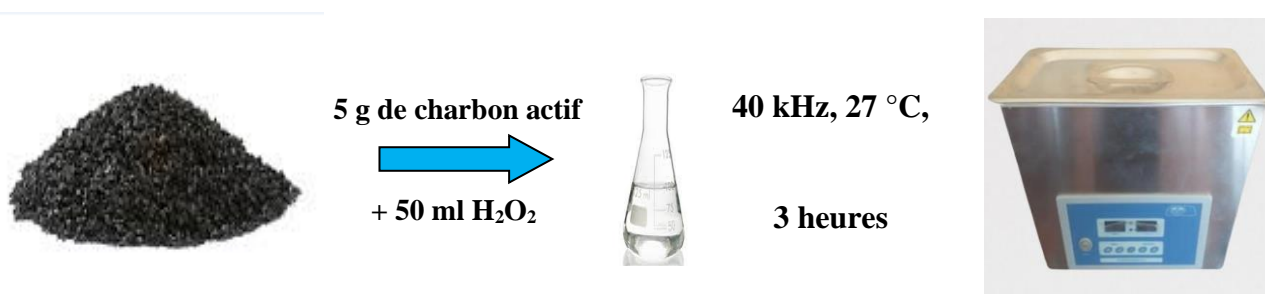


Figure III.1 : Dispositif de modification du charbon actif.

III.1. Traitement ultrasonore de charbon actif commercial :

III.1.1. Oxydation au peroxyde d'hydrogène :

La modification de la surface des charbons actifs comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface.

Le charbon actif en poudre (Merck) a été séché à l'étuve pendant 24 heures à 105 °C. Le matériau ensuite a été oxydé par le peroxyde d'hydrogène en imprégnant 5 g de charbon actif dans 50 ml de H₂O₂ (35%) sous un bain ultrasonique (40 kHz) à température de 27°C pendant 3 heures (réaction très exothermique). le matériau obtenu a été lavé dizaine de fois à l'eau distillée chaude jusqu'à avoir un pH de l'eau de lavage constant et égal à celui de l'eau osmose. L'échantillon a été séché à l'étuve à 110°C, ensuite le charbon actif traité a été gardé dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur. Enfin le charbon actif traité et non traité ont été nommés respectivement CA-H₂O₂ et CA-NT.

III.2. Caractérisation du charbon actif :**III.2.1. Caractérisation structurale :**

Les méthodes de caractérisation structurales (porosité) des charbons actifs étudiés adoptées sont la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité et l'indice du bleu de méthylène pour la méso porosité.

III.2.1.1. L'indice d'iode :

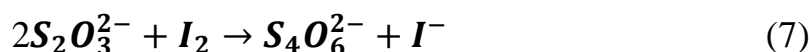
L'indice d'iode est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant. Il donne une indication sur la surface microporeuse disponible pour l'adsorption. Cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules; comme il est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. C'est le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02N.

- **Méthode iodométrique :**

L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode l'iodométrie est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



L'analyse par iodométrique est basée sur les phénomènes d'oxydoréduction, si on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium (réducteur), il se produit la réaction suivante :



Une solution d'iode dans une solution d'iodure aqueuse de potassium a une couleur intense jaune à marron .une goutte d'une solution 0.1N d'iode confère une couleur pale jaune à 100ml d'eau de telle sorte que l'iode peut lui-même servir d'indicateur dans une solution incolore.

- **Préparation des solutions :**

Pour préparer un litre (1L) une solution d'iode de concentration 0,1N, on pèse 19,1g d'iode potassium (KI) cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau, on pèse 12,69g d'iode sublimé et on le rajoute à d'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugé, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissout, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jaugé. En fin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$, de concentration 0.1N, on introduit 24,82g de thiosulfate de sodium dans une fiole jaugée à 1 litre .on ajoute un peu d'eau

distillée jusqu'à ce que le thiosulfate a complètement dissout, puis on complète jusqu'au trait jauge.

- **Mode opératoire :**

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous :

Peser avec précision 0,2 g de charbon on poudre et introduire dans un Erlenmeyer de 250 ml. Ajouter 10ml d'acide chlorhydrique et agiter jusqu'à ce que le charbon soit mouillé. Ensuite, placer l'Erlen sur une plaque chauffante, faire bouillir pendant 30 secondes. Laisser refroidir a la température ambiante et ajouter 100ml de la solution titrée de l'iode 0.1N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant 30 seconde .filtrer a travers le papier Whatman N°2. Mélanger le filtrat et on prendre 50ml.

Pour transférer dans un autre Erlen de 250 ml puis titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter a la fin du titrage 2 ml d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajoute et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$L'indice\ d'iode = \frac{(V_2 - V_1) \cdot N \cdot 126,93}{m} \quad (8)$$

m : La mase de charbon actif.

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage a blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée.

Calcule de l'indice d'iode dans le cas ou la concentration de l'iode résiduaire du filtrat diffère de 0,02 N :

- Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :
- $R = (V_2 \times 0,001) / 2$ ou V_2 est le volume de thiosulfate de sodium pour le titrage de l'iode après adsorption. Si R n'est pas compris entre 0,004 et 0,017M, la procédure doit être répétée en utilisant une mase d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017M, calculer le facteur de correction D.

$$D = \left[\frac{0,01}{R} \right]^{0,165} \quad (9)$$

Calculer l'indice d'iode on ml d'iode adsorbe par gramme d'adsorbant :

$$L'indice\ d'iode = \frac{(1269,3 - (V \cdot 27,92)) \times D}{m} \quad (10)$$

Ou m est la mase de l'échantillon.

Afin de comparer le charbon actif obtenu avec celui du charbon actif commercial, nous avons mesuré cet indice pour ces adsorbants et les avons regroupés dans le Tableau III.1.

Tableau III.1 : valeurs d'indice d'iode des deux charbons actifs étudiés.

Adsorbant	CA-H ₂ O ₂	CA-NT
Indice d'iode (mg/g)	1091,59	828,14

Les résultats d'indice d'iode des charbons actifs montrent clairement que l'indice d'iode le plus élevé a été obtenu pour CA-H₂O₂ avec 1091,59 mg/g suivi par le charbon non modifié avec une valeur de 828,14 mg/g, ce qui montre que l'oxydation à H₂O₂ sous l'effet de l'ultrason au charbon actif permet d'obtenir un matériau de porosité bien développée et une microporosité similaire par rapport au charbon non modifié. D'après la description technique de SILEX INTERNATIONAL sur le critère de qualité d'un charbon actif, l'indice d'iode doit être supérieur à 950 mg/g. Parmi les deux charbons actifs étudiés, le matériau traité remplit ce critère de performance. Le résultat reste à confirmer par la détermination de la surface spécifique du matériau traité.

III.2.2. Détermination de la surface accessible à la molécule du bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface spécifique d'un adsorbant, de ce fait une masse 0,1 g de charbon actif étudié est agitée avec 25 ml de solution en bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est filtré et analysé. On trace l'isotherme de Langmuir linéarisée et on détermine la capacité maximale, la surface spécifique est calculée par l'équation suivante :

$$A_{sp} = \frac{b \cdot N \cdot S}{M_m} \quad (11)$$

Avec :

A_{sp} : la surface spécifique (m²/g).

b : la capacité maximale d'adsorption (mg/g).

N : le nombre d'Avogadro (6,023 10²³).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 Å²).

M_m : la masse molaire du bleu de méthylène hydraté (319,86 g/mol).

Tableau III.2 : surface accessible à la molécule du bleu de méthylène des deux charbons actifs.

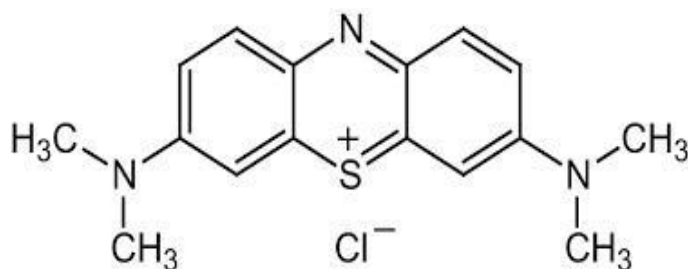
Adsorbant	Asp _(BM) (m ² /g)
CA-H ₂ O ₂	2258,71
CA-NT	800

L'indice du bleu de méthylène est déterminé pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que cette molécule occupe une surface de 119 Å². La valeur de la surface accessible du bleu de méthylène BM la plus élevée 2258,71 m²/g est attribuée au charbon actif modifié, suivie du charbon actif non modifié 800 m²/g. Ainsi, le charbon actif traité est doté d'une importante mésoporosité. En effet, l'effet mécanique des ultrasons pendant la modification a entraîné une rupture des particules qui a conduit à une légère augmentation de la surface externe et concerne donc la mésoporosité (pores de diamètre supérieur à 2 nm et inférieur à 50 nm) [33]. Ces valeurs aussi indiquent que les deux adsorbants présentent une plus grande capacité à adsorber les molécules de taille inférieure à 119 Å². Finalement et à partir des valeurs de l'indice d'iode et l'indice de Bleu de Méthylène, on peut dire que le charbon actif modifié avec H₂O₂ a une microporosité et mésoporosité plus importante que le charbon actif non modifié.

III.3. Choix de la molécule adsorbé :

III.3.1. Le bleu de méthylène :

Dans cette étude nous avons choisi à élimination un colorant modèle tel que le bleu de méthylène qui est un colorant cationique et qui fait partie des effluents colorés. Le bleu de méthylène (ou chlorure de méthylthioninium) est un colorant organique de synthèse. Plusieurs essais ont été faits sur la possibilité d'élimination du bleu de méthylène par différents adsorbants tels que les charbons actifs.

**Figure III.2 :** Structure chimique du bleu de méthylène.

III.3.2. Utilisation du bleu de méthylène :

Le bleu de méthylène est utilisé dans plusieurs applications comme un contaminant organique à cause de sa structure moléculaire stable. Parmi les domaines d'utilisation de ce colorant, on a : la chimie, la médecine, l'art dentaire et l'industrie des colorants.

Le bleu de méthylène est un composé important en chimie analytique, car il est utilisé comme un colorant vital, il colore certaines structures histologiques, il accélère la réduction des méthémoglobines, coloration du coton, bois, soie et papier, un limiteur optique combine à un polymère, pour la protection des yeux contre les lasers intenses et traitement spécifique d'une méthémoglobinémie toxique.

Tableau III.3 : Quelques caractéristiques physico-chimiques du bleu de méthylène.

Nom usuel	Bleu de méthylène ou chlorure de méthylthioninium ou thiazine
Formule moléculaire	$C_{16}H_{18}N_3ClS$
Masse molaire (g/mol)	319,85
Solubilité dans l'eau (g/L) à 20°C	40
Point de fusion (°C)	180
pH	5,9
pKa	3,8
λ_{max} (nm)	665

III.3.3. Toxicité :

Un certain nombre de colorant présente un caractère toxique sur le milieu aquatique. Le bleu de méthylène n'est pas fortement dangereux, mais il a un effet nocif sur les organismes vivants et les eaux. L'exposition aigue a ce produit causera :

- ✚ Exposition externe : irritation de la peau et des dommages permanentes aux yeux.
- ✚ Par l'inhalation : respiration rapide ou difficile et augmentation de la fréquence cardiaque.
- ✚ Par l'ingestion : irritation de l'appareil gastro-intestinal, nausée, transpiration prodigue, confusions mentaux, cyanose et nécrose des tissus humains.

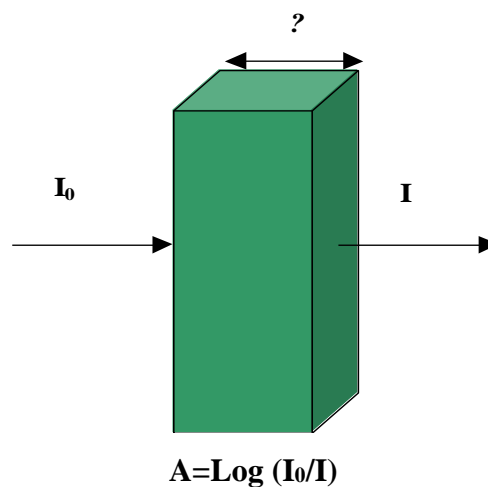
III.4. Principe du spectrophotomètre :

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu, en fonction de la variation de la concentration d'un constituant.

En analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique. Cette méthode d'analyse est intéressante car elle permet de travailler sur de faibles quantités de substance et est non destructive vis-à-vis de l'échantillon, elle s'applique à un très grand nombre de dosages.

Les lois générales d'absorption sont pour les spectres d'absorption dans les domaines ultraviolets et visibles.

La méthode est basée sur la loi de Beer-Lambert s'exprime sous la forme suivante :



Avec :

I_0 : Intensité initiale de la lumière traversée ;

I : Intensité de la lumière transmise ;

A : Absorbance.

La spectrophotométrie UV/Visible permet de suivre la décoloration des solutions grâce aux absorbances qui évoluent en fonction du temps de traitement. Elle permet également de suivre l'évolution des ions grâce à leurs différents dosages. La longueur d'onde d'absorption du colorant dans le domaine UV/Vis a été déterminée par balayage entre 350 et 800 nm. La longueur d'onde maximale du bleu de méthylène correspond à l'absorbance maximale $\lambda_{\text{max}} = 665 \text{ nm}$.

III.5. La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène :

La méthode réalisée consiste à préparer la solution mère de concentration 1000 mg/L. À partir de cette solution, nous avons préparé une série de solutions de filles de concentrations connues (de 1 jusqu'à 10 mg/L). Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste

suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. L'analyse a été effectuée par le spectrophotomètre type *OPTIZEN POP*. Les valeurs de l'absorbance en fonction de la concentration sont regroupées dans le tableau III.4 et représentées graphiquement sur la figure III.3.

Tableau III.4 : Données de traçage de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Echantillon	1	2	3	4	5	6	7	8	9
C ₀ (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	8	10
Absorbance	0	0,074	0,316	0,495	0,699	0,866	0,986	1,352	1,639

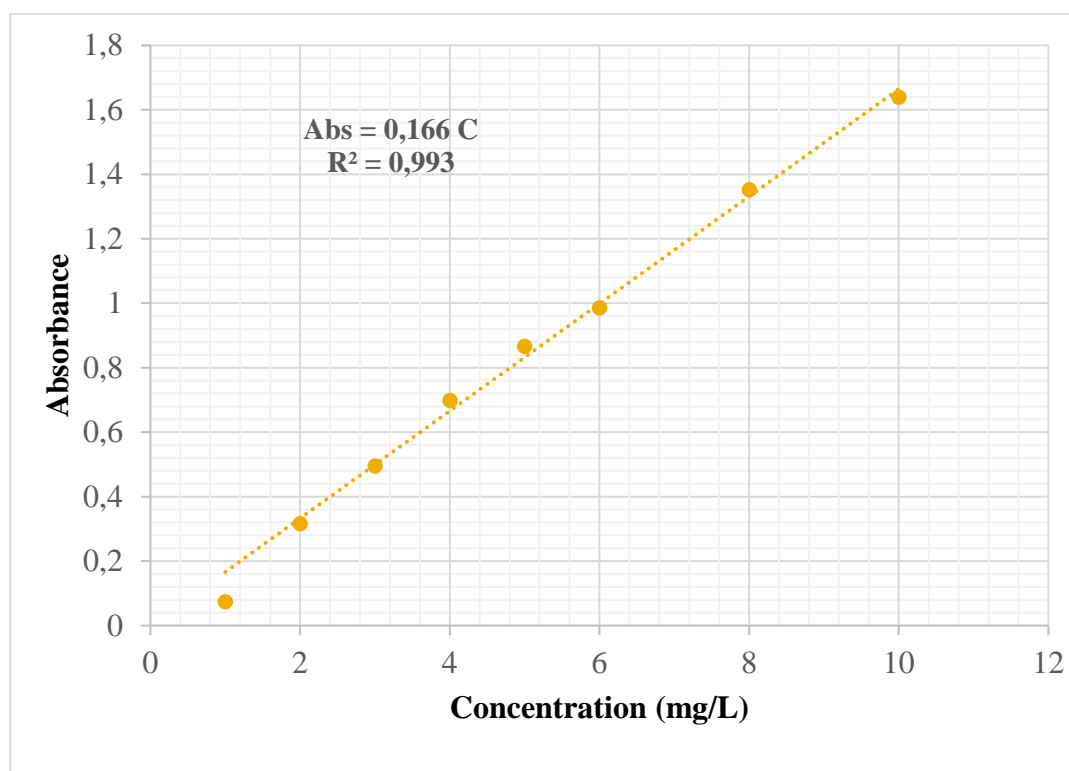


Figure III.3 : Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

D'après la figure ci-dessus on remarque que la courbe est une droite avec un coefficient de régression $R^2=0,993$ ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. L'équation de notre droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du bleu de méthylène est $A=0,166 C$. On utilise cette équation pour déterminer la concentration d'une solution inconnue du bleu de méthylène, après sa mise en contact avec les charbons actifs étudiés.

III.6. Paramètre influençant à l'adsorption du bleu de méthylène :**III.6.1. Détermination du temps d'équilibre d'adsorption :**

Afin d'étudier le temps de contact pour atteindre l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène, des volumes de 25 ml prélevés de solution arbitraires du bleu de méthylène des concentrations 500 mg/L et 2000 mg/L pour le charbon actif commercial et modifié respectivement. Dans une série de béchers nous avons introduit successivement 0,1 g de l'adsorbant et 25 ml de la solution du bleu de méthylène de la concentration préparée. L'ensemble est agité à des temps d'agitation au bout de 20 min jusqu'à 240 min puis centrifugé pour séparer le charbon actif et l'adsorbat cette opération a été faite à 3000 rpm pendant 20 min dans une centrifugeuse (Ultra 8-TL) et analysée par la spectrophotométrie. Les différents résultats obtenus sont tracés graphiquement en taux d'élimination (%) en fonction du temps de contact selon la relation suivant :

$$(C_0 - C_{eq})/C_0 = f(t) \quad (12)$$

Le tableau ci-dessous regroupe les résultats obtenus sont représentées graphiquement sur la figure III.4.

Tableau III.5 : Effet du temps de contact pour l'adsorption du bleu de méthylène par CA-H₂O₂ (C₀= 2000 mg/L, m= 0,1 g, pH= 5,9) et CA-NT (C₀= 500 mg/L, m= 0,1 g, pH= 7).

		CA-H ₂ O ₂			CA-NT				
Temps (min)	Taux de dilution	Abs	C _{eq} (mg/L)	%	Temps (min)	Taux de dilution	Abs	C _{eq} (mg/L)	%
20	50	0,277	83,433	95,828	20	//	//	//	//
30	//	0,958	5,771	99,711	30	//	0,264	66,817	86,636
60	//	0,316	1,903	99,904	60	//	0,046	0,371	99,925
90	//	0,336	2,024	99,898	90	//	//	//	//
120	//	0,202	1,216	99,939	120	//	0,02	0,161	99,967
180	//	0,414	2,493	99,875	180	//	//	//	//
240	//	0,254	1,53	99,923	240	//	0,015	0,125	99,974
360	//	//	//	//	360	//	0,014	0,118	99,976

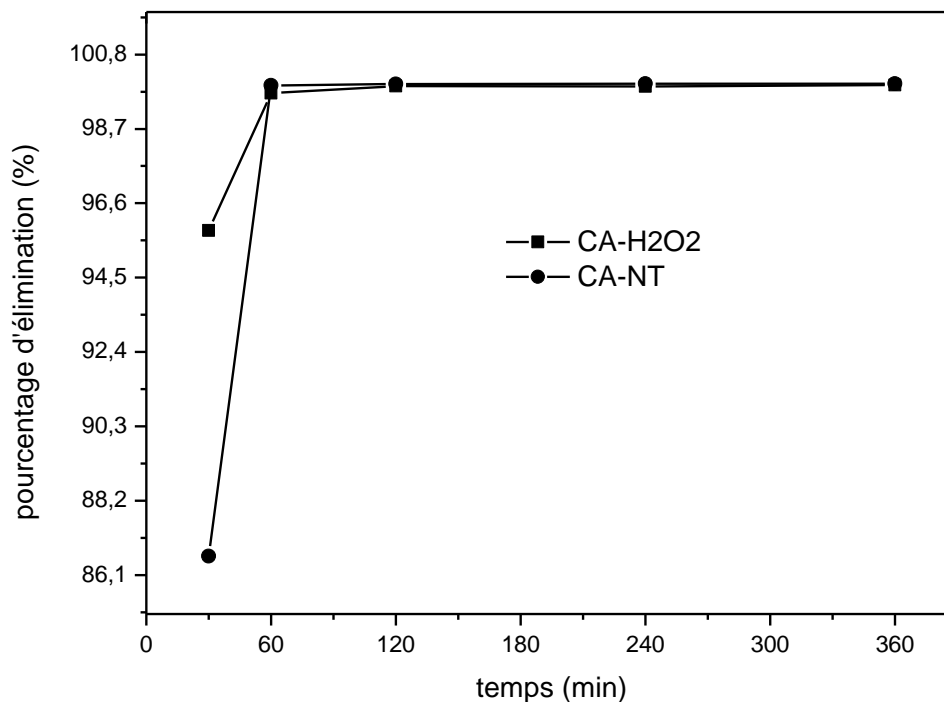


Figure III.4 : Pourcentage d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps contact pour les deux charbons actifs.

D'après la figure III.4, on constate que l'équilibre est atteint pratiquement au bout de 120 min. Les résultats montrent l'existence de deux phases ; la première rapide et la deuxième lente. Ceci est relatif à la grande disponibilité des sites actifs libres de l'adsorbant au début de l'expérience et qui devient faible au fur à mesure qu'on avance dans l'expérience.

III.6.2. Effet de la dose :

L'étude de l'influence de la masse de l'adsorbant appliquée sur la capacité d'adsorption du bleu de méthylène, nous a conduits à faire varier la quantité initiale de l'adsorbant tout en conservant la concentration initiale du substrat en solution. Pour l'augmentation de la surface de contact (variation de masse du charbon actif), le temps de contact a été déterminé préalablement de 2 heures. On introduit dans une série des béchers contenant successivement des masses 0,05, 0,1, 0,15, 0,2, 0,25 et 0,3 g de charbon actif poudre ajoutée au volume de 25 ml de solution à étudier de concentrations connues de 500 mg/L pour CA-NT et 2000 mg/L pour CA-H₂O₂ avec pH initial de la solution égale à 5,5. Après agitation et centrifugation, les solutions sont été analysées afin de déterminer ses concentrations d'équilibre qui permettra la détermination du

pourcentage d'élimination du bleu méthylène. Les valeurs obtenues sont regroupées dans le tableau ci-dessous et représentées graphiquement sur la figure III.5.

Tableau III.6 : Effet de la dose pour l'adsorption du bleu de méthylène par CA-H₂O₂ et CA-NT (m=0,1g).

CA-H ₂ O ₂					CA-NT				
La dose (g/L)	Abs	Taux de dilution	C _{eq} (mg/L)	%	La dose	Abs	Taux de dilution	C _{eq} (mg/L)	%
2	0,497	50	149,69	92,515	2	0,067	//	0,4	99,919
4	0,068	//	0,409	99,979	4	0,013	//	0,078	99,984
6	0,074	//	0,445	99,977	6				
8	0,056	//	0,337	99,983	8	0,012	//	0,074	99,985
10	0,164	//	0,987	99,95	10	//	//	//	//
12	0,079	//	0,475	99,976	12	//	//	//	//
16	//	//	//	//	16	0,01	//	0,059	99,988
24	//	//	//	//	24	0,01	//	0,059	99,988

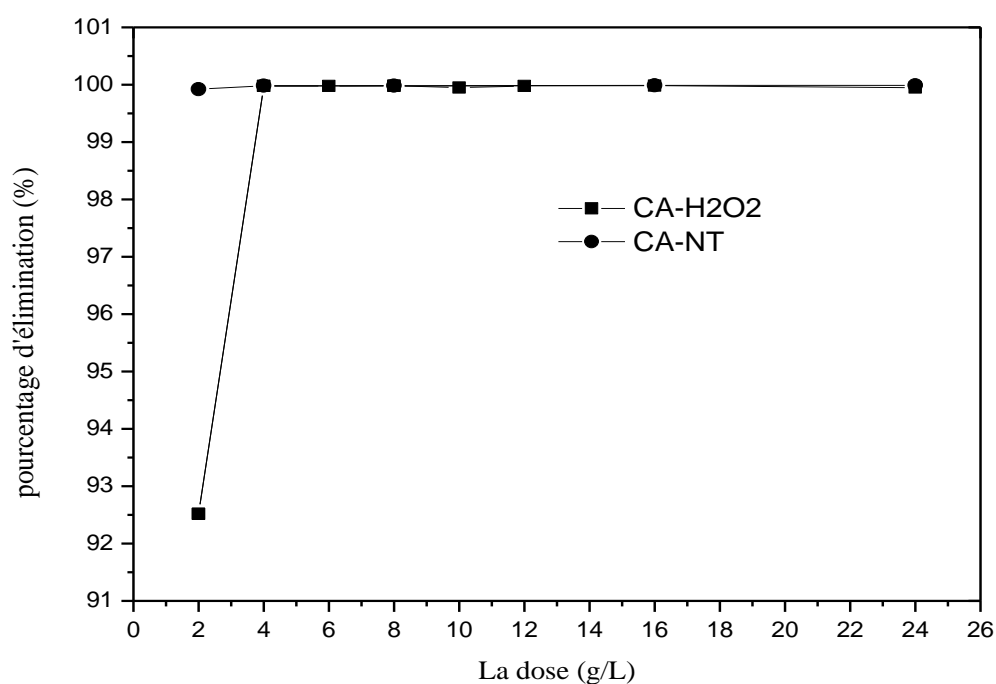


Figure III.5 : Effet de la dose pour l'adsorption du bleu de méthylène par les deux charbons actifs étudiés.

Les résultats de la figure III.5 montrent que l'accroissement de la dose de l'adsorbant dans le milieu réactionnel influe sur le pourcentage d'élimination du colorant. Il est aisément compréhensible que le nombre des sites disponibles d'adsorption (l'aire de la surface disponible) augmente en augmentant la dose d'adsorbant ce qui a donc, pour conséquence l'augmentation de la quantité de colorant adsorbé [34]. Bien que le pourcentage d'adsorption augmente avec l'augmentation de la dose d'adsorbant, la quantité adsorbée par unité de masse diminue. Nous remarquons que pour l'adsorption du bleu de méthylène une dose de 4 g/L pour les deux adsorbants. Cette dose présente le taux d'adsorption le plus élevé. Par conséquent, cette dose est prise pour les prochaines manipulations.

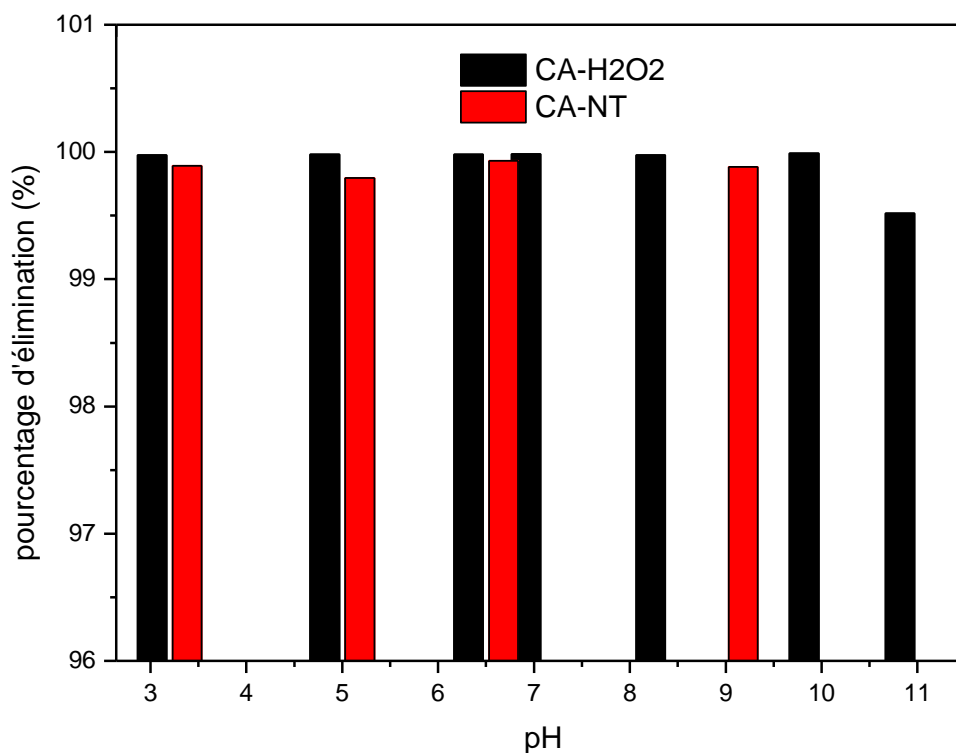
III.6.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption :

De nombreuses études ont montré que le pH est un facteur important dans la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [35, 36].

Le pH influe sur l'adsorption du fait de la nature de l'adsorption dont les sites comportent des groupements fonctionnels organiques qui peuvent être chargés et se dissocier suivant la valeur de pH. Nous avons étudié 7 valeurs de pH de la solution du BM pour CA-H₂O₂ et 4 valeurs de pH pour CA-NT, cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Les concentrations initiales sont respectivement de 2000 mg/L et de 500 mg/L. Le pH de la solution est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium (0,1 N) et de l'acide chlorhydrique (0,1 N). La solution est mis en contact avec 0,1 g de charbon actif, le mélange est agité pendant 2 heures, puis filtré et analysé. Les résultats obtenus sont regroupés dans le tableau III.7. Et représentés graphiquement par un histogramme sur la figure III.6.

Tableau III.7 : Pourcentage d'élimination en fonction de pH de la solution.

Absorbant	pH	Absorbance	C _{eq} (mg/L)	Taux d'élimination(%)
CA-H ₂ O ₂	3,2	0,079	0,475	99,976
	5,5	0,062	0,373	99,981
	6,2	0,059	0,355	99,982
	7,1	0,058	0,349	99,982
	8,4	0,083	0,500	99,975
	10	0,035	0,210	99,989
	11	1,605	9,668	99,516
CA-NT	3,2	0,044	0,54	99,892
	5,5	0,084	1,016	99,796
	6,5	0,028	0,347	99,930
	9	0,048	0,588	99,882

**Figure III.6 :** Effet du pH pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs.

L'histogramme ci-dessus montre le pourcentage d'élimination du BM en fonction du pH de la solution pour les deux charbons actifs. On peut observer que pour ces deux systèmes, la meilleure rétention du BM est obtenue à la valeur du pH 5,5 qui est le pH initial de la solution. Ce résultat peut être interprété sur la base du comportement des adsorbants étudiés, la surface du charbon actif est chargée négativement aux $\text{pH} > \text{pH}_{\text{PZC}}$, ce qui favorise l'adsorption du colorant cationique bleu de méthylène. Par contre, pour des valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{PZC}}$, la surface du charbon actif est chargée positivement et donc susceptible de repousser les cations du colorant.

L'ajout des cations H^+ pour baisser le pH, entraîne la neutralisation de la charge négative de l'adsorbant, ce qui défavorise l'adsorption du BM cationique en milieu très acide. Par ailleurs, quand le pH augmente il y a une diminution des cations H^+ , donc la charge de l'adsorbant est nettement négative ce qui favorise l'adsorption du B.M.

III.6.4. Isothermes d'adsorption :

L'isotherme d'adsorption est une caractéristique représentative de l'équilibre thermodynamique entre adsorbant, il caractérise le processus d'adsorption, et exprime la quantité présente sur l'adsorbant x/m (exprimée en mg/g) en fonction de la quantité d'adsorbant restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L). Dans une série des béchers on a introduit successivement 0,1 g de charbon actif avec 25 ml de la solution de bleu du méthylène de concentration initial C_0 allant de 20 mg/L jusqu'à 4800 mg/L à pH initial de la solution ($\text{pH} = 5,5$). Le mélange est agité pendant un temps 2 heures, ensuite le mélange est centrifugé puis analysé. La quantité x/m (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est déterminée par l'équation suivante :

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_0 - C_{\text{eq}})}{m \times 1000} \times V \quad (13)$$

Où :

C_0 : concentration initial de l'adsorbant (mg/L).

C_{eq} : concentration à l'équilibre de l'adsorbant (mg/L).

V : volume d'adsorbant (ml).

1000 : coefficient de conversion.

Le tableau III.8 et III.9 regroupent les résultats expérimentaux de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène par le CA-H₂O₂ et CA-NT respectivement en fonction de la concentration à l'équilibre. La figure III.7 et III.8 montrent les isothermes d'adsorption du bleu de méthylène et qui présentent pour chacune un palier indiquant la saturation des sites de la surface et donc formation de la monocouche. Nous avons appliqué la modélisation non-linéaire de trois modèles d'isotherme d'adsorption les plus utilisés, modèle de Langmuir, de Freundlich et de Temkin en utilisant le logiciel OriginPr8.5. Les trois modèles sont représentés graphiquement dans les mêmes figures et ses paramètres et coefficients de corrélations sont récapitulés dans le tableau III.10.

Tableau III.8 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le CA-H₂O₂.

Concentration (mg/L)	Absorbance	Ceq (mg/L)	x/m (mg/g)	Log Ceq	Log x/m	Ceq/(x/m)
20	0,004	0,02	4,9	-1,61	0,69	0,004
100	0,025	0,15	24,9	-0,82	1,39	0,006
300	0,143	0,86	74,7	-0,06	1,87	0,01
400	0,127	0,76	99,8	-0,11	1,99	0,007
500	0,136	0,81	124,7	-0,08	2,09	0,006
600	0,152	0,91	149,7	-0,03	2,17	0,006
700	0,139	0,83	174,7	-0,07	2,24	0,004
800	0,168	1,01	199,7	0,005	2,30	0,005
1000	0,372	2,24	249,4	0,35	2,39	0,009
1200	0,367	2,21	299,4	0,34	2,47	0,007
1400	0,374	2,25	349,4	0,35	2,54	0,006
1600	0,495	2,98	399,2	0,47	2,60	0,007
1800	0,489	2,94	449,2	0,46	2,65	0,006
2000	0,491	2,95	499,2	0,47	2,69	0,005
3400	0,34	102,40	824,3	2,01	2,91	0,12
3600	0,411	123,79	869	2,09	2,93	0,14
4000	0,429	129,21	967,6	2,11	2,98	0,13
4200	0,874	263,25	984,1	2,42	2,99	0,26
4400	0,75	225,90	1043,5	2,35	3,01	0,21
4600	0,874	263,25	1084,1	2,42	3,03	0,24
4800	0,923	278,01	1130,4	2,44	3,05	0,24

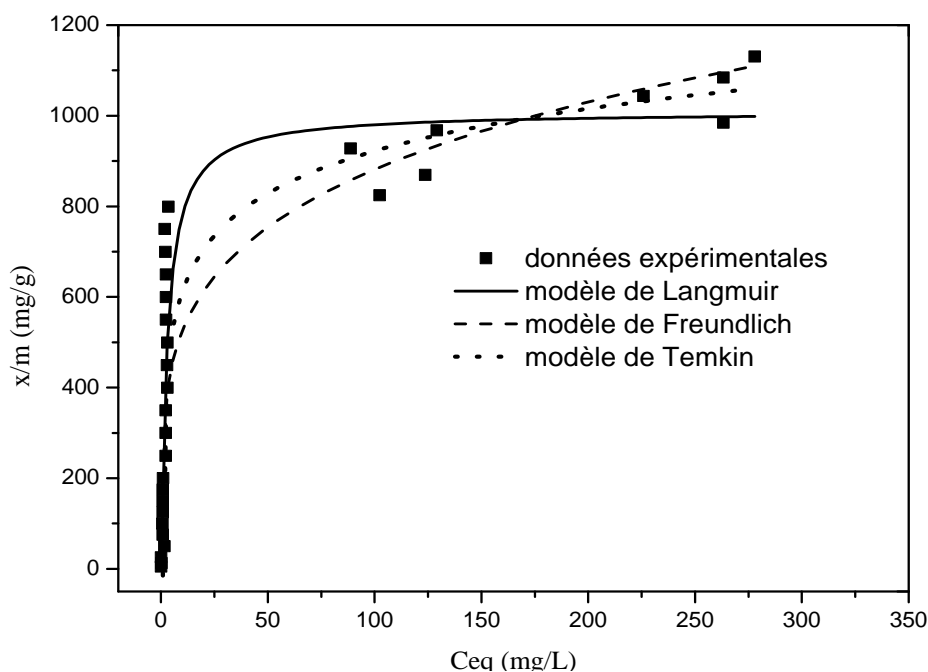


Figure III.7 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA-H₂O₂. (m= 0,1 g ; V = 25 ml ; pH = 5,5, temps = 2h).

Tableau III.9 : Les valeurs de l'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le CA-NT.

Concentration initiale (mg/L)	400	800	1200	1600	2000	2100	2400	2600	2800
Absorbance	0,01	0,012	0,292	0,526	0,731	0,45	0,621	0,744	0,933
C _{eq} (mg/L)	0,09	0,09	2,12	407,42	751,98	703,82	962,02	1170,57	1405,2
x/m (mg/g)	99,9	199,9	299,4	298,1	312	349	359,4	357,3	348,6
Log C _{eq}	-1,01	-1,01	0,32	2,61	2,87	2,84	2,98	3,06	3,14
Log x/m	2	2,30	2,47	2,47	2,49	2,54	2,55	2,55	2,54
C _{eq} /(x/m)	0	0	0	1,36	2,41	2,01	2,67	3,27	4,03

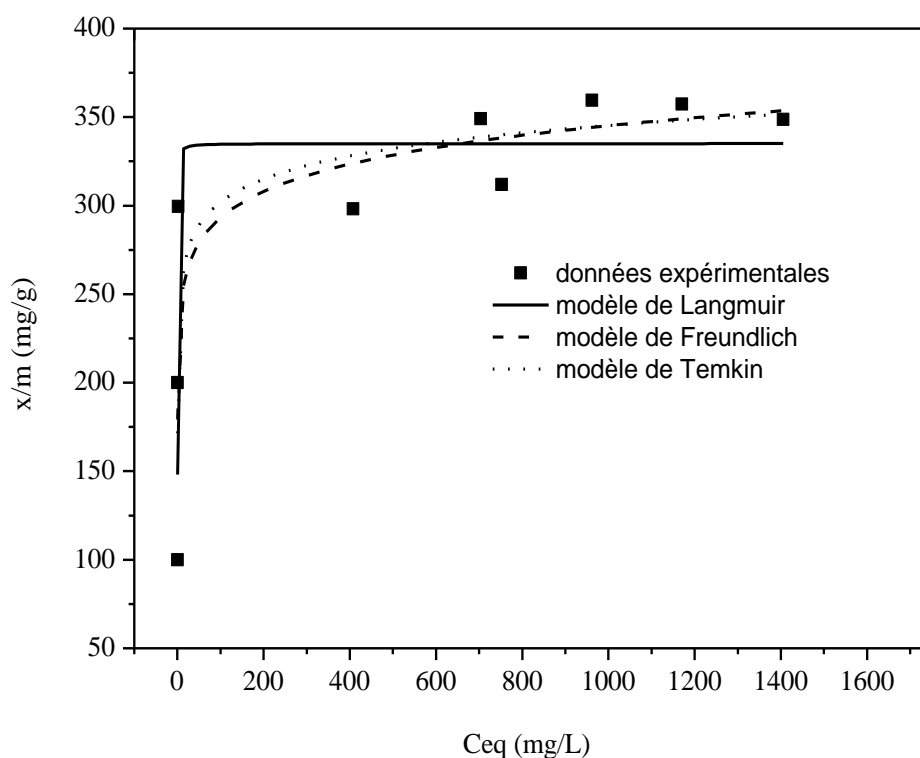


Figure III.8 : Isothermes d'adsorption du bleu de méthylène sur le CA-NT. ($m = 0,1$ g ; $V = 25$ ml ; $pH = 5,5$, temps = 2h).

Tableau III.10 : Constantes des trois modèles pour l'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs.

	CA-H ₂ O ₂		CA-NT	
	Valeur	Erreur	Valeur	Erreur
Modèle de Langmuir				
b (mg/g)	1008,89	56,30	335,04	13,59
K_L (L/mg)	0,34	0,06	8,18	2,54
R^2	0,92	//	0,93	//
Modèle de Freundlich				
K_f ($mg^{1-\frac{1}{n}} \cdot L^{-\frac{1}{n}} \cdot g^{-1}$)	312,14	39,85	211,44	24,18
n	4,43	0,55	14,09	3,62
R^2	0,74	//	0,73	//
Modèle de Temkin				
B (J/mol)	134,74	12,70	18,79	3,68
K_T (L/mg)	9,37	3,93	95119,33	2944,57
R^2	0,79	//	0,75	//

La figure III.8 représente la modélisation des trois isothermes d'adsorption. Le modèle de Langmuir paraît particulièrement adapté pour décrire les isothermes d'adsorption du BM sur les deux charbons actifs ; cela est confirmé par les valeurs du coefficient de détermination qui est élevée. Les capacités d'adsorption pour les deux adsorbants CA-H₂O₂ et CA-NT sont respectivement : 1008,89 mg/g et 335,04 mg/g. L'adsorption du BM sur du charbon actif modifié par H₂O₂ (35%) soniqué à 40 kHz-27°C est supérieure à celle de charbon actif non traité. Cela reflète une interaction plus élevée du BM avec l'échantillon traité par ultrason par rapport à CA-NT. La capacité d'adsorption obtenue par CA-H₂O₂ peut être expliquée aussi par la modification texturale opérée par sonication qui se reflète dans l'augmentation de la surface externe liée à la réduction de la taille des particules. Des études récentes ont montré que la réduction de la taille des particules du charbon actif en poudre s'est avérée très importante après sonication à 40 kHz a créé de nouveaux sites d'adsorption principalement des groupes de surface de l'oxygène [33]. Des études à ce sujet ont aussi montré que l'oxydation en H₂O₂ sous sonication à 40 kHz a conduit à la formation d'une surface basique possiblement à cause de la formation de groupes phénol et carbonyle.

Le charbon actif traité dans H₂O₂ à 40 kHz est le plus riche en groupes carboxyliques comme il contient le plus grand nombre de groupes de surface. La présence de groupements phénoliques créés par le traitement aux ultrasons pourrait être attribuée à la réaction entre les atomes de carbone et les radicaux libres OH° principalement générée par la dégradation de H₂O₂ par l'irradiation par ultrasons [37].

L'isotherme de Temkin suppose que la chaleur d'adsorption varie linéairement avec le degré de recouvrement, cette variation peut être liée à l'hétérogénéité de la surface, ou à des interactions latérales entre molécules adsorbées [38, 39]. Les deux modèles de Freundlich et de Temkin ne décrivent pas l'équilibre d'adsorption du bleu de méthylène sur les deux charbons actifs étudiés.

Conclusion générale

Conclusion

Conclusion générale

Ce travail a été consacré à l'étude du processus de modification de charbons actif commercial par le peroxyde d'hydrogène sous l'effet de l'ultrason. Nous avons divisé notre étude en deux parties :

La première partie a été consacrée à la modification des charbons actifs de Merck avec un agent modifiant à savoir le peroxyde d'hydrogène concentré (35%) sous l'effet des ultrasons à une fréquence 40 kHz pendant 3 heures suivie par une caractérisation texturale à savoir : l'indice d'iode et la surface accessible à la molécule du bleu de méthylène.

La deuxième partie consiste à l'application du matériau produit pour éliminer le bleu de méthylène. Les résultats de test a montré que pour le BM, le charbon actif de Merck modifié par H_2O_2 a donné de meilleurs résultats que le charbon actif de Merck non modifié.

Les résultats constatés sont :

- un temps d'équilibre pour l'adsorption du BM a été 2 heures pour les deux charbons actifs.
- Le charbon actif dérivé de la sonication a montré une augmentation de la capacité d'adsorption du bleu de méthylène à pH 5,5.
- Le modèle de Langmuir est celui qui reproduit le mieux les données expérimentales avec de coefficient $R^2 > 0,92$. Les valeurs de la constante de Langmuir K_L sont indicatives d'une force d'interaction entre la surface de CA- H_2O_2 et le bleu de méthylène. La valeur de K_L se traduit par l'existence des forces d'interaction plus élevées.
- Une amélioration de 66 % est observée pour les capacités d'adsorption du BM, qui sont de 1008 mg/g pour le charbon de Merck modifié et de 335 mg/g pour le charbon de Merck non modifié.
- L'augmentation de la capacité d'adsorption après une sonication à 40 kHz du charbon actif traité peut s'expliquer d'une part par une modification de la chimie de surface favorisant l'interaction du BM et de la surface du charbon, et d'autre part par une augmentation du transfert d'adsorbat en raison de la modification de la structure de la surface sans aucune diminution de la taille des particules conduisant à une légère augmentation de la surface externe et un accès amélioré aux pores.

Conclusion

- Le traitement de sonication à 40 kHz est supposé débloquent les mésopores à la surface du charbon favorisant ainsi une diffusion facile de l'adsorbat vers les plus petits pores (micropores).

Cette étude a montré que les charbons actifs commerciaux pouvaient être modifiés chimiquement avec succès afin d'en améliorer l'efficacité.

Références bibliographiques

Références bibliographiques

Références bibliographiques

- [1] L.med.Lamin ; C.Smail ;L.Smail ; Dépollution par charbon actif d'une eau contaminée par bleu de méthylène. Mémoire de Master académique, Université Echahide Hamma Lakhdar-EL oued, mai 2017.
- [2] Lagergren, S. Zur theorie der sogenannten adsorption gelöster stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens, Handlingar, 24, 1-39. 1898.
- [3] Larbi Karima, Préparation et caractérisation de carbones activés à partir de mélanges de précurseurs lignocellulosiques, Thèse doctorat en sciences, Université Mostaganem, novembre 2018.
- [4] Pape Arago Bodian, Propagation des ultrasons en milieu hétérogène et anisotrope : application à l'évaluation des propriétés d'élasticité et d'atténuation d'aciers moules par centrifugation et de soudures en Inconel, Thèse de doctorat L'Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, mars 2011.
- [5] Ragon A, Nettoyage par ultrasons des dispositifs médicaux : Comment valider l'efficacité de la technique ?, Intérêts et limites es nouveaux tests physiques. Revue de l'ADPHSO. Tome 31 N°3, 25-28. 2006.
- [6] Laugier F, Les ultrasons en procédés poly-phasiques : transfert gaz-liquide et liquide-liquide. Thèse doctorat en sciences, Institut national polytechnique de Toulouse. octobre 2007.
- [7] Walker N and al, Comparison of ultrasonic cleaning schemes, Primary Dental Care, 13 (2), 51-56. 2006.
- [8] Medekhel Abdallah, Adsorption du bleu de méthylène par charbon actif, Mémoire master académique, Université Echahide Hamma Lakhdar-El Oued, Mai 2018.
- [9] J. Omlin, L. Chesaux, Evaluation de charbons actifs en poudre (CAP) pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines, Ecole Polytechnique Fédérale de Lausanne. 2010.
- [10] Benmeziane Kahina, Lehllali Samira. Etude de phénomène d'adsorption du bleu de méthylène sur les coquilles des amandes, Mémoire Master académique, Université A. MIRA de BEJAIA. Juillet 2017.
- [11] Guedidi Benslama Hanen, Préparation et modification de carbon active pour l'adsorption de polluants organiques émergents : molécules pharmaceutiques et liquides ioniques, Thèse doctorat de l'université de Grenoble. 2015.

Références bibliographiques

- [12] Elena Fernandez Ibanez, Etude de la carbonisation et de l'activation de précurseurs végétaux durs et mous. Thèse de Doctorat de la Faculté des Sciences de Granada, décembre 2002.
- [13] Stéphane Madrau, Caractérisation des adsorbants pour la purification de l'hydrogène par adsorption modulée en pression. Thèse de Doctorat de l'Institut National Polytechnique de Lorraine, 1999.
- [14] A. Joss, H. Siegrist, T.A. Ternes, Are we about to upgrade wastewater treatment for removing organic micropollutants?. *Water Science and Technology* 57 (2008) 251-255.
- [15] M. Carballa, F. Omil, J. Lema, M. Llompert, C. Garcia-Jares, I. Rodriguez, M.Gomez, T. Ternes, Behavior of pharmaceuticals, cosmetics and hormones in a sewage treatment plant. *Water Research* 38 (2004) 2918–2926.
- [16] E. Routledge, D.A. Sheahan, C. Desbrow, G.C. Brighty, M. Waldock, J. Sumpter, Identification of estrogenic chemicals in STW effluent. 2. In vivo response in trout and Roach, *Environmental Science and Technology* 32 (1998) 1559-1565.
- [17] C.G. Daughton, T.A. Ternes, Pharmaceuticals and personal care products in the environment: agents of subtle change?. *Environmental Health Perspectives* 6 (1999) 907–938.
- [18] A. Macias-Garcia, M.A. Diaz-Diez, E.M. Cuerda-Correa, M. Olivares-Marin, J. Ganan-Gomez, Study of the pore size distribution and fractal dimension of HNO₃ treated activated carbons, *Applied Surface Science* 252 (2006) 5972–5975.
- [19] N. Rambabu, R. Azargohar, A.K. Dalai, J. Adjaye, Evaluation and comparison of enrichment efficiency of physical/chemical activations and functionalized activated carbons derived from fluid petroleum coke for environmental applications, *Fuel Processing Technology* 106 (2013) 501–510.
- [20]. V. Gomez-Serrano, M.A. Acedo-Ramos, A.J. Lopez-Peinado, C. Valenzuela-Calahorro, Thermogravimetric study of activated carbon oxidized with H₂O₂, *Thermochimica Acta* 254 (1995) 249-260.
- [21]. K.L. Lu, R.M. Lago, Y.K. Chen, M.L.H. Green, P.J.F. Harris, S.C. Tsang. Mechanical damage of carbon nanotubes by ultrasound, *Carbon* 34 (1996) 814-816.
- [22] P. Xue, J. Gao, Y. Bao, J. Wang, Q. Li, C. Wu. An analysis of microstructural variations in carbon black modified by oxidation or ultrasound, *Carbon* 49 (2011) 3346–3355.
- [23] W. Liu, J. Zhang, C. Cheng, G. Tian, C. Zhang, Ultrasonic-assisted sodium hypochlorite oxidation of activated carbons for enhanced removal of Co(II) from aqueous solutions, *Chemical Engineering Journal* 175 (2011) 24–32.
- [24] F. Yu, J. Ji, Z. Xu, H. Liu, Effect of ultrasonic power on the structure of activated carbon and the activities of Ru/AC catalyst, *Ultrasonics* 44 (2006) E389–E392.

Références bibliographiques

- [25] Ben Ali Med Aymen, Berrached Oussama. Université Echahid Hamma Lakhdar El Oued. Mémoire de Master Spécialité Raffinage et pétrochimie Elimination du colorant bleu de méthylène en solution aqueuse par adsorption sur charbon actif, 2017.
- [26] Sedira N, Etude de l'adsorption des métaux lourds sur un charbon actif issu de noyaux de dattes, Mémoire de Magister, Université Mohamed Chérif Massaadia Souk-Ahras, 2012/2013.
- [27] Bouaziz A. Biosorption du nickel par la biomasse *Pleurotus mutilus*, Ecole Nationale polytechnique, juin 2009.
- [28] Kanouri R. Labide A, Adsorption du phénol sur la bentonite de Maghnia, Mémoire master académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, 2012/2013.
- [29] Cherraye R, Préparation par voie chimique d'un charbon actif à partir des déchets de café (Effet de taux d'adjuvant), Mémoire Master Académique, Université Kasdi Merbah-Ouargla, Juin 2012.
- [30] M.A. Slassi, Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : Approches théorique et expérimentale, thèse doctorat Université de Neuchâtel. 2002.
- [31] Belayachi.H, Belayachi.A, Elimination du rouge de Congo par adsorption, mémoire de fin d'étude de l'ingénieur, Université de Mostaganem. 2006.
- [32]. M.I Temkin., V.Pyzhev ; Kinetics of ammonia synthesis on promoted iron catalysts ; *Acta Physicochim*, URSS:12 (1940), 327–356.
- [33] Hanen Guedidi, Laurence Reinert, Jean-Marc Lévêque, Sandrine Delpeux, Yasushi Soneda, Nizar Bellakhal, Laurent Duclaux, Prétraitement par ultrasons d'une poudre de charbon actif dans différentes solutions et influence sur l'adsorption d'ibuprofène, 2020, pp.17-31.
- [34] Reffas Abdelbaki, étude de l'adsorption de colorants organiques (rouge nylosan et bleu de méthylène) sur des charbons actifs préparés à partir du marc de café, thèse de doctorat en sciences, université mentouri-constatine, décembre 2010.
- [35] A. Albert and E.P. Sergeant, *Ionization Constants of Acids and Bases, A Laboratory Manual*, Wiley, New York, NY 1962, 69–91.-
- [36] C. Rey-Castro and P. Lodeiro, Acid-base properties of brown seaweed biomass considered as a Donnan gel. A model reflecting electrostatic effects and chemical heterogeneity, *J Environ. Sci. Technol*, 37 (2003) 5159-5167..
- [37] T. J. Mason; J. P. Lorimer *Applied Sonochemistry the Uses of Power Ultrasound in Chemistry and Processing*, Wiley-VCH, Weinheim, 2002.
- [38] E. Gilleadi, B.E. Conway, in : modern aspects of electrochemistry, edited by J.O'M. BOCKRIS and B.E. CONWAY, 3., Chap 5, Butterworths London, 1964.
- [39] M. Boudart *J. Am. Chem. Soc.*, 72, 1952, 3556.