



UNIVERSITE
Abdelhamid Ibn Badis
MOSTAGANEM

UNIVERSITE ABDELHAMID IBN BADIS DE MOSTAGANEM

Faculté des Sciences et de la Technologie

Département de Génie des Procédés

N° D'ORDRE : D..... /2012

Thèse pour l'obtention du

DIPLÔME DE DOCTORAT EN SCIENCES

OPTION : ENVIRONNEMENT

Présentée par

M^{me}. NEMCHI Fadela

ELIMINATION DES POLLUANTS ORGANIQUES

ET

INORGANIQUES PAR DES ALGUES MARINES

Date de soutenance :/...../2012

Devant le Jury

Président	Mr. Ahmed ADDOU	Pr.	Université de Mostaganem
Examineur	Mr. Mohamed HADJEL	Pr.	UST- MB Oran
Examineur	Mr. Abdelaziz BENDRAOUA	M.C.A	UST- MB Oran
Examineur	Mr. M'Hamed DJENNAD	Pr.	Université de Mostaganem
Encadreur	Mr. Benaouda BESTANI	Pr.	Université de Mostaganem

ANNÉE UNIVERSITAIRE : 2012 /2013

REMERCIEMENTS

Ce travail a été mené au Laboratoire de Structure et Elaboration des Matériaux Moléculaires (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. Au cours de ces six années, j'ai eu la chance d'être encadré par Monsieur BESTANI BENAOUA, Professeur à l'Université de Mostaganem. Je souhaite lui exprimer ma profonde gratitude pour son investissement tout au long de ce travail. J'ai largement profité de sa rigueur scientifique et de son inépuisable patience, et pour la qualité de son encadrement scientifique.

Je remercie Monsieur AHMED ADDOU, Professeur au Département de Chimie de l'Université de Mostaganem pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux, pour avoir accepté de présider le jury de thèse.

Je remercie Monsieur HADJEL MOHAMED, Professeur à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-MB) d'avoir accepté d'évaluer ce travail en faisant partie de ce jury.

Merci à Monsieur DJENNAD M'HAMED Professeur au Département de Chimie à l'Université de Mostaganem, de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury. Qu'il trouve ici l'expression de ma considération certaine pour l'intérêt qu'il porte à ce travail.

Enfin merci à Monsieur BENDRAOUA ABDELAZIZ, Maître de conférences à l'Université des Sciences et Technologie (USTO-MB), de m'avoir fait l'honneur de faire partie de mon jury.

Je remercie Monsieur le Professeur BELHAKEM MOSTEFA, de m'avoir accueilli au sein du laboratoire de Structure et Elaboration des Matériaux Moléculaires Je le remercie encore pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux pour ses encouragements pour l'aide qu'il m'a apportée tout le long de ce travail.

Je remercie Monsieur BENDERDOUCHE NOURREDINE, Professeur au Département de Chimie de l'Université de Mostaganem pour l'intérêt qu'il porte à nos travaux, et je tiens à lui exprimer ma profonde reconnaissance pour ses encouragements, pour l'aide qu'il m'a apportée tout le long de ce travail, en me prodiguant ses conseils de qualité scientifiques.

Mes remerciements les plus sincères à Monsieur CHADLI RABEH Maître de conférences en biologie végétale à l'université de Mostaganem, pour l'intérêt scientifique

qu'il a porté à ce travail en en m'orientant dans le domaine de la biologie végétale, encore merci.

Un grand merci à Mademoiselle AMEUR SOUMIA, ingénieur au laboratoire de la police scientifique de la wilaya d'Oran pour l'aide qu'elle m'a prodigué dans le domaine de l'analyse par infra rouge ; qu'elle trouve ici toute ma gratitude.

Je tiens à remercier Monsieur LOUIS CHARLES DE MENORVAL, chercheur au laboratoire des agrégats moléculaires et matériaux inorganiques (AMMI) de l'université Montpellier II pour sa précieuse aide dans la caractérisation des matériaux préparés.

Un grand merci à tous les Magisterants et Doctorants, actuels et anciens du laboratoire (SEA2M) de l'Université de Mostaganem. C'est appréciable de savoir qu'on peut compter les uns sur les autres et s'entraider mais également partager plus que le boulot.

A commencer par Monsieur Termoul Mourad, Maître de conférences à l'Université de Tlemcen, Madame Bourahla Sarra, Melle Belayachi Hanane, Amel et Madame Bengoua enfin Madame Medaghri Meriem sans oublier Madame Benzekri Nadia.

Enfin, je remercie toute ma famille, je pense très fort à vous tous en écrivant ces mots et en particulier à mes parents, à ma mère qu'elle repose en paix, à mon père, mes sœurs. Merci de m'avoir soutenu jusqu'au bout, c'est en grande partie grâce à vous que je suis arrivé là.

SOMMAIRE

Chapitre I	
Introduction générale	1
Chapitre II	
Revue Bibliographique	5
II- Introduction	5
II-1- Dépollution d'effluents	6
II-1-1- Techniques de dépollution	6
II -2-Décontamination d'effluents par adsorption	7
II-2-1 Le phénomène d'adsorption	8
II-2-1-a-Définition de l'adsorption	8
II-2-3- Importance de l'adsorption	8
II-2-4- Modes d'adsorption	8
II-2-4-1- Adsorption physique	8
II-2-4-2- Adsorption chimique	9
II-2-5- Désorption	9
II-2-6- Modèles d'adsorption	10
II-3- Charbon actif	10
Généralité	
II-3-1- Préparation du charbon actif	12
II-3-2-Condition d'activation	12
II-3-3- Nature chimique de la surface d'un charbon actif	13
II-3-4- Propriétés et caractéristiques du charbon actif	13
II-3-5- Biosorbants	15
II-3-5-1- Matériaux composites	16
II-3-5-2 Comparaison des capacités d'adsorption de quelques matériaux	16
II-4-Les Algues Marines	19
Généralité	
II-4-1-Mécanismes de biosorption des algues	19
II-4-2-Utilisation des algues	20
II-4-3-choix de deux espèces algales et leurs identifications	21
II- 4-3-1- Identification de l'espèce <i>Chlorophycée(algue verte)</i>	21
II-4-3-2-Identification de l'espèce <i>phyophycée(algue brune)</i>	22
Conclusion	23
II-5- Caractérisation des charbons actifs	23
II-5-1- Introduction	23
II-5-2- Descriptions des différentes techniques de caractérisation	24
II-5-2-1- Détermination de la surface spécifique	24
II-5-2-2- Méthode de Brunauer-Emmett-Teller	24
II-5-2-3- Indice d'iode	26
II-5-2-4- Indice de bleu de méthylène	26
II-5-2-5- Indice du phénol	26
II-5-2-6-Méthode de Boehm	27
II-5-2-7- Analyse FTIR	27
II-5-2-7-a- La spectrométrie infrarouge	27
II-5-2-7-b- Principe de l'analyse infrarouge	27

II-5-2-7-c- Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge	28
II-5-2-8-Microscope Electronique à Balayage (MEB).....	28
Chapitre III :	
Procédure Expérimentale	29
III-1-Préparation de l'adsorbant	29
III-1-1-Broyage et tamisage.....	29
III-1-2-Par l'acide phosphorique (H ₃ PO ₄).....	29
III-2-Description des différentes techniques de caractérisation	30
III-2-1- Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off).....	30
III-2-2-Méthode BET.....	30
III-2-3-Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène.....	31
III-2-4-Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB).....	31
III-2-4-1- Mode opératoire.....	31
III-2-5- Indice d'iode.....	31
III-2-5-1- Réactifs.....	32
III-2-5-1-a- Etalonnage de la solution de thiosulfate.....	32
III-2-5-1-b- Etalonnage de la solution d'iode.....	33
III-2-5-2- Mode opératoire.....	33
III-2-6- Indice de bleu de méthylène.....	34
III-2-7-Analyse FTIR.....	34
III-2-7-1- Protocole expérimental.....	34
III-2-8- pH de Point de Charge Zero (pH _{PCZ}).....	35
III-2-8-1- Protocole expérimental.....	35
III-3-Application à l'adsorption	35
III-3-1-Substance organique étudiée.....	35
III-3-1-1-Colorants solubles dans l'eau.....	36
a) colorants acides ou anioniques.....	36
III-3-2- Jaune de Supranol (4GL).....	36
III-3-3-Nécessité de traiter les effluents textiles.....	37
III-3-3-1-Les dangers évidents.....	37
III-3-3-2-Les dangers à long terme.....	38
III-3-4- Méthode de traitement des rejets liquides.....	38
III-4- Protocole expérimental d'adsorption	39
III-4-1- Etude la dose de l'adsorbant.....	39
III-4-2- Etude de l'effet du pH.....	39
III-4-3- Isotherme d'adsorption des substances étudiées.....	40
III-4-3-1- Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption.....	40
III-4-4-Cinétiques d'adsorption.....	41
III-4-4-1- Protocole expérimental.....	41
III-4-5- Influence de la température.....	41
Chapitre IV :	
Résultats et Discussion	
IV- 1-Caractérisation des charbons actifs préparés	43
IV-1-1-Teneur en cendres et Le taux d'activation (burn-off).....	43
IV-1-2- Surface spécifique.....	43
IV-1-3-Méthode BET.....	44
IV-1-4-Indice d'iode.....	47

IV-1-5-Indice de Bleu de Méthylène	48
IV-1-6-Interprétation des spectres IRT	49
IV-1-7-pH de point de charge zéro (pH _{pcz}).....	54
IV-2- Application a l'adsorption.....	55
IV-2-1-Etalonnage de la solution.....	55
IV-2-2- Effet du temps de contact.....	56
IV-2-3- Effet de la dose de l'adsorbant.....	57
IV-2-4-Influence du pH sur l'adsorption.....	58
IV-2-5- Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol.....	60
IV-2-6- Cinétique d'adsorption du jaune de Supranol.....	64
IV-2-7- Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption.....	69
Conclusion	72
 Deuxième Partie :	
Introduction	74
Première étape :	
IV-3-Préparation des échantillons.....	75
IV-3-1- Broyage et tamisage.....	75
IV-3-2-Activation chimique.....	75
IV-3-3- Caractérisations des charbons préparés.....	76
IV-3-3-1- Caractérisation par l'indice d'iode et l'indice de BM.....	76
IV-3-3-1-a- Indice d'iode	76
IV-3-3-1-b- Indice de bleu de méthylène.....	77
IV-3-3-2- Analyse des différents spectres des charbons actifs à base d'algues marines	80
IV-3-3-2- a- Les spectres IRTF de l'algue brune +H ₃ PO ₄ à 70%.....	81
IV-3-3-2-b- Les spectres IR de l'algue verte + H ₃ PO ₄ à 40%.	83
IV-3-3-3- La surface spécifique.....	84
IV-3-3-4- La Méthode B.E.T.....	85
IV-3-3-5-pH de Point de Charge Zero (pH _{PCZ}).....	88
IV-3-3-6- Teneur en cendres et Le taux d'activation(burn-off).....	88
Conclusion	89
Deuxième étape.....	90
IV-4- Caractérisation des charbons actifs.....	90
IV-4-1- Indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène.....	90
IV-4-2- Etude des spectres des charbons actifs préparés	94
IV-4-2- 1- à base d'algue brune	94
IV-4-2- 2- à base d'algue verte.....	96
IV-4-3- La surface spécifique.....	98
IV-4-4- Méthode B.E.T.....	100
IV-4-5- Microscopie électronique à balayage (MEB).....	101
IV-4-6- pH de Point de Charge Zero (pH _{PCZ}).....	103
IV-4-7- Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off).....	105
Conclusion	105

Troisième Partie

APPLICATION DES CHARBONS PREPARES A L'ELIMINATION DU COLORANT ANIONIQUE LE JAUNE DE SUPRANOL

Introduction	107
IV-5- Etude à l'équilibre de l'adsorption du colorant 4GL par les charbons actifs préparés au laboratoire	108
IV-5-1- Isotherme d'adsorption du 4GL	108
IV-5-1-1- Protocole expérimental	108
IV-5-2- Cinétique d'adsorption du (4GL)	112
IV-5-3- Effet de la température	117
Conclusion	119

Quatrième Partie

APPLICATION DES CHARBONS PREPARES A L'ELIMINATION DU NICKEL

Introduction	120
IV-6-1- Substance inorganique étudiée : Le nickel	120
IV-6-1-1- Origines	121
IV-6-1-2- Pathologie / Toxicologie	121
IV-6-1-3- Comportement dans l'environnement	121
IV-6-2- Préparation des solutions	122
IV-6-2-1- Dosage par spectrophotométrie	123
IV-6-2-2- Loi d'absorption	124
IV-6-2-3- Loi de Beer-Lambert	124
IV-6-2-4- Etalonnage des solutions	125
IV-6-3- Application à l'adsorption	125
IV-6-3-1- Effet du temps de contact	125
IV-6-3-2- Effet de la dose de l'adsorbant	127
IV-6-3-3- Influence du pH sur l'adsorption	128
IV-6-3-4- Isotherme d'adsorption du nickel(II)	130
IV-6-3-5- Cinétique d'adsorption du nickel(II)	134
IV-6-3-6- Effet de la température sur l'adsorption du Nickel	138
Conclusion	140
Chapitre V :	
Conclusion Générale	142
Références Bibliographiques	145

INTRODUCTION GENERALE

En un siècle, la consommation mondiale d'eau a plus que décuplé. D'environ 400 milliards de m³ en 1900, elle atteignait 7 000 milliard de m³ en 2001. Les prélèvements d'eau pour l'ensemble des industries sont estimés à plus de 30% du volume total prélevé sur la ressource en eau et les traitements industriels sont responsables de la moitié des rejets ponctuels de pollution organique dans le milieu naturel.

Depuis quelques années, dans une perspective de développement durable, des progrès sont réalisés : développement de procédés moins consommateurs d'eau, recyclage de l'eau dans les procédés existants, modernisation des systèmes d'exploitation, etc.... Malheureusement, on estime qu'encore à l'heure actuelle seulement 60% des eaux polluées sont acheminées vers une station d'épuration, le reste étant directement évacué dans le milieu naturel. De part son importance vitale, l'eau ne peut être considérée comme une banale marchandise car tout être humain doit avoir droit à l'accès à une eau potable et surtout non polluée. Actuellement une personne sur six n'a pas accès à l'eau potable.

De nos jours, l'objectif primordial à l'échelle nationale et internationale, se focalise sur la protection de l'environnement et essentiellement sur l'amélioration de la qualité de l'eau. La pollution des eaux superficielles et souterraines est due à certains produits chimiques d'origine industrielle ou agricole. Ces derniers constituent une source de dégradation de l'environnement qui risque de s'aggraver en engendrant des problèmes surtout de santé et ceci à long terme en provoquant des cancers et d'autres maladies difficiles à diagnostiquer, sans oublier l'effet néfaste sur l'environnement animal et végétal qui se traduit par des mutations génétiques entraînant la modification de l'espèce au pire sa disparition.

Les problèmes s'écoulant de cette pollution mobilisent différentes institutions internationales, dont le but est de surveiller et d'inspecter les aléas de l'environnement tels que l'agence de protection de l'environnement (E.P.A), sinon d'autres organismes non gouvernementaux qui travaillent et veillent à la protection de l'environnement au sens le plus large comme c'est le cas de l'O.M.S « Organisation Mondiale de la Santé » qui oriente vers des concentrations maximales admissibles (C.M.A) fixant ainsi des seuils de tolérances.

De ce fait, certains chercheurs de différentes spécialités scientifiques ont orientés leurs travaux sur différents thèmes ayant attache avec l'environnement en s'impliquant dans l'identification des polluants et leurs éliminations tout en respectant l'équilibre de l'écosystème.

La pollution des eaux par les matières organiques est de plus un problème mondial dont l'aspect crucial pour l'avenir, et les incidences actuelles sur les populations, sont évidemment différentes selon le niveau de développement des pays et la disponibilité de la ressource eau. La prévention de la pollution repose sur les 3 aspects suivants:

- L'aspect réglementaire qui consiste à fixer des normes,
- L'aspect sanitaire comporte en particulier le contrôle technique des installations,
- L'aspect scientifique et technologique enfin correspond à l'amélioration des procédés de dépollution [1].

La pollution de l'eau connaît différentes origines : naturelle, domestique, industrielle et agricole. L'origine naturelle implique un phénomène tel que la pluie, lorsque par exemple l'eau de ruissellement passe à travers des terrains riches en métaux lourds ou encore lorsque les précipitations entraînent les polluants de l'atmosphère vers le sol. L'origine domestique concerne les eaux usées ménagères (salle de bains, cuisine etc.), les eaux vannes, ainsi que les eaux rejetées par les hôpitaux, les commerces etc. Quant à l'origine agricole et industrielle, elle concerne par exemple les eaux surchargées par des produits issus de l'épandage (engrais, pesticides) ou encore les eaux contaminées par des résidus de traitement métallurgique, et de manière plus générale, par des produits chimiques tels que les métaux lourds, et les rejets des industries de textiles qui sont chargés de colorants très difficiles à dégrader.

Des solutions techniques existent actuellement pour conserver une bonne qualité des eaux de surface : stations d'épuration employant des boues activées, filtres à charbon, etc. Cependant la demande en eau ne cesse de s'accroître et les normes internationales, en particulier européennes, deviennent de plus en plus drastiques quant à la qualité des eaux de rejets ; tout particulièrement visent les effluents issus des activités industrielles.

Parmi les industries consommatrices d'eau en grande quantité, on trouve celle du textile avec celle de la tannerie en tête de liste. Les secteurs de teintures, de l'impression ou du finissage du textile y occupent une place de choix. Ces activités génèrent une pollution

importante en eaux résiduaires. Ces effluents sont très chargés en colorants acides ou basiques, de sels et d'adjuvants

Le nombre de ses industries équipées d'une unité de traitement est en nette augmentation et ce dans le but de répondre aux impératives législatives en vigueur. Notons cependant que dans la majorité des cas, les techniques adoptées permettent une diminution de la charge polluante, sans toutefois conduire à une réutilisation des eaux épurées. La coagulation, floculation ou l'adsorption sur certains matériaux sont les procédés les plus couramment utilisés.

Lors de cette étude, nous nous sommes intéressés au traitement des eaux renfermant un colorant. Nous avons testé deux procédés. Le premier repose sur la rétention de ces polluants en présence d'un charbon préparé au niveau de notre laboratoire. Cette étude vise entre autre à valoriser ce matériau local et abondant dans notre pays.

La croissance de l'activité industrielle au vingtième et vingt et unième siècle est la cause de la contamination de l'environnement par les métaux lourds. Ces métaux représentent les principales émissions dans l'environnement ayant un impact toxicologique très important. Ils pénètrent dans l'environnement à travers les rejets industriels, la combustion du fuel fossile, les procédés de fonderie, etc. Le processus naturel de transport de métal entre le sol et les eaux augmente la contamination de l'environnement par ce dernier. Une fois dans l'environnement, les métaux sont difficiles à éliminer et peuvent affecter la santé de l'homme. Même à faibles doses, les métaux qui ne possèdent ni odeur ni couleur, constituent une menace majeure. Les technologies courantes pour nettoyer les sols contaminés par les métaux lourds utilisent l'excavation et l'enfouissement dans des terrains appropriés.

Le *nickel* est un métal couramment utilisé dans toute une série de procédés industriels tels que le revêtement électrolytique, les plastiques, les pigments, les piles nickel-cadmium,

etc. Lorsqu'il associé à d'autres éléments, il peut causer le cancer des voies respiratoires supérieures et la concentration limite autorisée est de $0,1 \times 10^{-3}$ mg/L.

Le défi du traiteur d'eau est de fournir une eau de haute qualité à prix abordable, tout en gérant tous les problèmes potentiels d'un approvisionnement donné et du système de

traitement. En vue d'améliorer la qualité des eaux, il est essentiel d'élaborer de nouvelles stratégies innovantes de traitement des eaux. Dans le cadre de ce travail nous avons appliqué une méthode potentiellement efficace de traitement de solutions polluées. Le but recherché est une minimisation du coût du traitement, qui va de pair avec un traitement spécifique et optimal d'un effluent, par exemple.

Compte tenu de la qualité variable de ces eaux et de la prise en compte d'autres paramètres, comme la concentration en matière organique d'origine naturelle (M.O.N) ou celle issue de la pollution (pesticides, phénols, colorants, etc.), la réduction de cette micropollution organique par adsorption sur charbon actif est restée pendant longtemps et jusqu'à ce jour la méthode la plus utilisée, la plus efficace et la moins onéreuse.

En effet, l'introduction discontinue de charbon actif en poudre (CAP) en tête de la filière de traitement a été alors complétée par la mise en œuvre des procédés de traitement par adsorption sur lit de charbon actif granulé (CAG).

Bien que le charbon actif présente de nombreux avantages, qu'il a un fort pouvoir adsorbant, dû essentiellement à sa grande surface spécifique, la remise en cause de sa pré oxydation chimique ainsi que son coût engendré par la régénération périodique des matériaux ont conduit, depuis les années 1980, de nombreux laboratoires, de différents horizons, à s'intéresser à la recherche de nombreux adsorbants à base de matériaux naturels.

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux. Les plantes sauvages et les produits agricoles, tels que la paille, les écorces, le marc de café, les feuilles de thé, l'hyacinthe, etc., pouvant servir comme précurseurs pour

la production de charbon actif et peuvent être classés en deux catégories. La *catégorie 1* consiste en des matériaux souples, compressibles, de faible densité tels que la paille de riz et de blé, épis de haricots, les feuilles de thé, et la *catégorie 2* englobe les matériaux tels que la coque de noix de coco, de noisettes, de noyaux d'olive qui sont durs et peu compressibles. La *catégorie 1* forme un groupe important pour la production de charbons actifs pulvérulents [2, 3, 4]. La *catégorie 2* produit des charbons actifs granulés. Ces derniers constituent une large majorité de charbons actifs commerciaux grâce à leur versatilité [5]. Toutefois, les

précurseurs pour les charbons pulvérulents peuvent être transformés en charbons granulés moyennant l'utilisation de liants appropriés. Ils sont en suite transformés en briquettes et comprimés pour produire la densité voulue.

La préparation de charbons actifs à partir des ressources végétales est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples à une application directe de ces matériaux de départ.

En Algérie, la majorité des entreprises rejettent leurs effluents directement dans l'environnement sans traitement préalable sinon importent des charbons actifs utilisés dans des traitements inadaptés à des prix élevés.

Le but de ce travail est l'utilisation des algues vertes et brunes existant sur la cote Mostaganemoise comme adsorbants en vue de leur utilisation dans la décontamination des eaux résiduaires des polluants organiques tel que les colorants et leurs comparaisons avec des adsorbants commerciaux standard (Charbon de Merck et d' Aldrich). Une étude préliminaire concernant l'évaluation du potentiel d'adsorption de ces algues à l'état vierge vis à vis des colorants à été entreprise, puis des méthodes d'activation ont été développées afin d'augmenter leur capacité d'adsorption.

Les avantages potentiels de cette proposition sont :

* Le processus d'adsorption basé sur un adsorbant naturel serait beaucoup plus économique que le charbon actif commercial, en plus il constitue une source renouvelable qui prolifère naturellement dans la mer sur la cote Mostaganemoise.

* L'adsorbant est facilement préparé en utilisant des techniques économiques de préparation, lavage, broyage, et tamisage.

* L'adsorbant naturel est facilement stocké.

Les objectifs de cette étude sont:

* Evaluer l'impact des techniques de modification de surface, telle que l'activation chimique par l'acide phosphorique (H_3PO_4), sur la capacité d'adsorption de l'adsorbant à l'état naturel.

* Comparer la performance de chacune de ces algues testées dans cette étude avec les adsorbants naturels modifiés et cités dans la littérature.

Cette thèse comprend quatre chapitres :

Le premier chapitre est une introduction générale consacrée à la présentation du contexte du sujet abordé en développant la conjoncture actuelle dans le monde quant au problème des eaux et des déversements des rejets chargée de polluants dans la nature, créant des conséquences tant néfastes pour l'homme et pour l'environnement dans le quel nous vivons.

Le deuxième chapitre dresse un état de l'art des procédés conventionnels de traitements des effluents chargés de métaux lourds et de colorants sur divers supports d'origine biologique (naturelle) et, aussi consacré à la recherche bibliographique qui a été d'abord orienté vers l'étude comparée des caractéristiques puis physico-chimiques des biosorbants et des charbons actifs dont dépendent les propriétés d'adsorption et les possibilités de mise en œuvre. Puis la performance de chaque catégorie de charbon actif issu de produits naturels a été évaluée par le biais d'un recensement des travaux relatifs à leur utilisation pour l'adsorption en phase aqueuse.

Le troisième chapitre présente la description du matériel et des méthodes expérimentales ayant permis la réalisation pratique de cette étude. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils de mesure et d'analyse chimique utilisés y seront présentés, ainsi que les

procédures expérimentales mise en œuvre pour la préparation et la caractérisation des charbons actifs réalisés au laboratoire. Les capacités d'adsorption ont été étudiées par la mise en contact de ces derniers principalement avec des solutions modèles. Les expériences ont été réalisées en système discontinu (batch).

Le quatrième chapitre est divisé en trois parties :

La première partie : a été consacrée à la caractérisation de charbons actifs activés chimiquement par l'acide phosphorique à 20%. Les résultats de fixation ayant montré que certains de nos charbons actifs préparés au laboratoire étaient relativement peu performant par rapport aux charbons commerciaux, il a été envisagé de modifier leurs propriétés en vue d'obtenir des meilleures capacités de fixation.

La *deuxième partie* : est d'adopter une méthode qui consiste en une variation de concentration de l'acide utilisé pour l'activation chimique suivie d'une variation de température en fonction d'une panoplie de temps de pyrolyse. Ce choix de travail est motivé par la perspective de produire des charbons actifs ayant de meilleures capacités vis-à-vis des polluants organiques et inorganiques.

La *troisième partie* : est une présentation des résultats expérimentaux relatifs aux performances de ces nouveaux charbons actifs réalisés en termes de capacité d'adsorption en fonction des conditions expérimentales imposées par la nature des supports et les solutions utilisées. La modélisation des résultats expérimentaux au moyen de divers modèles mathématiques a permis de dégager les paramètres utilisés pour comparer la performance des matériaux étudiés avec celles d'autres matériaux adsorbants éprouvés de la littérature y compris les charbons commerciaux.

Ce travail est clôturé par une conclusion générale qui résume les résultats de notre travail et les perspectives envisagées.

Introduction

Ce travail de thèse réalisé au laboratoire de Structure et Elaboration des Matériaux Moléculaire (SEA2M) a pour objectif l'élaboration de matériaux capables d'adsorber des

molécules organiques et inorganiques polluantes et leurs utilisations dans des procédés de dégradations. Il s'inscrit dans une démarche de développement des méthodes de dépollution de rejet d'effluents, en s'appuyant sur l'utilisation de ressources naturelles, renouvelables, et disponibles en grandes quantités pour développer un produit dont la production a un impact réduit sur l'environnement. La préparation et la caractérisation des charbons actifs s'appuient sur le savoir-faire du laboratoire SEA2M.

Dans ce travail de thèse, nous avons préparé des charbons actifs à partir d'algues marines de la côte de Mostaganem ; une algue verte nommée *Ulva lactuca* et une algue brune dite *Cystoceire stricta*. Le charbon actif est un adsorbant efficace et déjà largement utilisé pour l'élimination de polluants organiques et inorganiques. Son utilisation est cependant limitée par une mise en œuvre des charbons actifs commerciaux, alors que sa diversification grâce à l'utilisation des déchets agro-alimentaires tels que les noix de coco [6], la sciure de bois [7] et les noyaux d'olives [8] donnant ainsi des résultats très appréciables quand à l'élimination des polluants provenant d'effluents industriels qu'ils soient de nature organiques ou inorganiques

Au cours de cette étude nous nous sommes attachés à maîtriser la préparation des charbons actifs, à caractériser leurs propriétés physiques et chimiques, et à étudier leur efficacité vis-à-vis de l'adsorption de molécules organiques et inorganiques. En particulier, nous avons comparé les capacités d'adsorption de nos matériaux préparés à celles des charbons actifs commerciaux Allemands de Merck et d'Aldrich.

Ce mémoire est divisé en quatre chapitres :

Le chapitre I est une introduction générale consacrée à la présentation du contexte du sujet en développant la conjoncture actuelle dans le monde quant au problème des eaux et de la pollution excessive de celles-ci, créant des conséquences néfastes pour la santé de l'homme et pour l'environnement dans le quel nous vivons.

Dans le chapitre II, nous présentons le contexte dans lequel est effectué ce travail, décrivant la demande en termes de dépollution apparue à la suite de l'adoption de lois et de règlements nationaux et internationaux. Une discussion sur le phénomène de l'adsorption est

nécessaire pour faire apparaitre son utilité quant à la dépollution qui se fait grâce à la fabrication de charbon actif diversifié par l'utilisation de déchets d'agricultures sinon de

ressources naturelles tel que les algues marine, que nous présentons en citant leur utilisation, leur composition et structure qui reflète leur efficacité quant à la dépollution des effluents.

Dans le chapitre III, la préparation et la caractérisation des différents matériaux précurseurs employés sont décrites. Les techniques expérimentales utilisées ainsi que les protocoles de préparation des échantillons sont détaillés, de même que les différents modèles mathématiques employés pour analyser quantitativement les résultats obtenus en comparaison avec les différents charbons commerciaux étudiés.

Le chapitre IV est consacré à l'étude de l'adsorption par les charbons actifs à base d'algues marine choisies, du colorant textile Le Jaune de Supranol (4GL) et d'un métal lourd, le Nickel servant de polluant modèles qui se traduit par les cinétiques et les isothermes d'adsorptions, sans oublier le paramètre de la température qui présente une influence importante. Enfin, nous exposons les conclusions de l'étude et les perspectives offertes par les résultats obtenus, notamment vis-à-vis d'une utilisation de nos charbons actifs à une plus grande échelle.

II-1- Dépollution d'effluents

Généralités

La production et l'utilisation d'un grand nombre de substances chimiques entraînent leur accumulation dans les effluents en sortie des lieux de production et dans l'environnement. L'impact sur les organismes vivants peut se révéler important en raison de la toxicité directe ou chronique de ces substances ou des produits de leur dégradation. Des efforts importants sont faits pour un contrôle de l'utilisation et de la dissémination des substances. Les milieux aquatiques sont parmi les plus exposés, l'eau servant de solvant naturel pour de nombreux types de substances polluantes ou étant capable d'entraîner les molécules non miscibles telles que les hydrocarbures, les huiles et leurs dérivés. La concentration de polluants dans ces milieux affecte directement les écosystèmes correspondants.

II-1-1- Techniques de dépollution

Les techniques utilisées en vue de la dépollution d'effluents varient selon les substances ciblées (cations métalliques, molécules organiques, particules de taille nanométrique ou

micrométrie), en traitement continu ou en discontinu (batch) des effluents et la nature finale des déchets (boue solide, solution très concentrée, particules saturées en polluant...). Les différentes techniques d'épuration actuellement en place peuvent être classées en trois grandes familles [9] :

- *Les techniques visant à former une phase concentrée en polluant.*

Parmi les techniques reposant sur ce principe, on trouve par exemple l'évaporation, la pervaporation (élimination sélective d'un solvant au travers d'une membrane présentant une affinité, hydrophile ou hydrophobe, pour ce solvant), l'osmose inverse, ou la filtration.

- *Les techniques reposant sur l'extraction du polluant de la phase liquide :*

Électrodéposition, électrolyse, adsorption, extraction liquide-liquide, échange ionique sur résines ou précipitation.

- *Les techniques entraînant la minéralisation des composés organiques par :*

Incinération, pyrolyse, biodégradation ou dégradation catalytique.

Le plus souvent, plusieurs techniques sont utilisées en cascade de façon à traiter plusieurs types de polluants par une seule chaîne ou à rendre l'effluent compatible avec la méthode de traitement choisi, par exemple en réduisant la force ionique ou en éliminant une substance limitant ou empêchant le fonctionnement du dispositif.

Mises à part les techniques entraînant la destruction complète de polluants organiques par minéralisation, la dépollution des effluents entraîne la formation de déchets secondaires sous la forme de boues ou de solutions très concentrées en polluants, qu'il s'agit de rassembler puis de détruire ou de revaloriser. L'élimination des déchets secondaires, effectuée le plus souvent par incinération [10], est moins coûteuse que l'incinération directe des effluents non traités, en raison des plus faibles volumes mis en jeu. Parmi les différentes techniques de dépollution des effluents, la dégradation catalytique et l'adsorption, sélective ou non-sélective, font l'objet de recherches et de développements importants. Ainsi, différents types de catalyseurs permettant la dégradation des molécules, variant suivant leur nature chimique, leur forme ou leur support, sont adoptés [12] en vue de leur optimisation et de la diminution des

coûts des matériaux préparés. Dans le domaine de l'adsorption, les efforts de recherche portent sur l'utilisation de nouveaux adsorbants dérivés de biomatériaux (chitosane, alginate, amidon...) ou produits à partir des déchets agricoles [13], ainsi que sur le développement de

adsorbants sélectifs [14]; [15]. L'étude de la fixation de polluants dits récalcitrants, c'est-à-dire stables face à des réactions d'oxydation ou de biodégradation, par exemple des composés organiques polycycliques azotés et chlorés, est particulièrement développée [16].

II -2-Décontamination d'effluents par adsorption

L'adsorption est un moyen répandu pour assurer l'élimination des polluants des effluents. De nombreux types de matériaux actifs et de procédés industriels les utilisant ont été testés, principalement en vue d'améliorer la capacité d'adsorption (exprimée en quantité adsorbée par masse d'adsorbant) ou les coûts de préparation ou d'utilisation d'adsorbant sont nettement moindre.

Par ailleurs, les travaux les plus récents tendent à améliorer ces adsorbants ou à combiner entre eux créant des propriétés physiques et chimiques originales de façon à obtenir des matériaux multifonctionnels. En particulier, la préparation d'adsorbants à partir de biomatériaux largement disponible est en cours de développement pour une utilisation dans des procédés de dépollution.

II-2-1 Le phénomène d'adsorption

II-2-1-a- Définition de l'adsorption

L'adsorption (à ne pas confondre avec l'absorption) est un phénomène de surface par lequel des molécules de gaz ou de liquides se fixent sur les surfaces solides des adsorbants selon divers processus plus ou moins intenses. L'adsorption est favorisée si la masse moléculaire de la molécule adsorbée est élevée et encore si la taille des grains est d'autant plus faible. L'adsorption est un phénomène spontané qui se produit pour diminuer la tension superficielle d'une surface.

II-2-2- Importance de l'adsorption

Ce phénomène a une très grande importance dans l'évolution de nombreuses réactions chimiques. Il est utilisé pour piéger les molécules indésirables existant dans un fluide (gaz ou liquide) ou encore pour récupérer les éléments précieux tel l'or soluble dans un liquide. Les

phénomènes d'adsorption sont présents en catalyse, en électrochimie et en beaucoup d'autres sciences. L'adsorption joue un rôle très important dans les phénomènes d'adhésion entre surfaces solides. Elle intervient inévitablement dans le mécanisme de la croissance cristalline

II-2-3- Modes d'adsorption

L'adsorption ne se limite pas sur les surfaces solides, mais elle peut se produire aussi sur les surfaces des liquides. Ce phénomène joue un rôle très important dans la stabilité des états de dispersion d'autres phases (mousses, émulsions, colloïdes...). La surface d'un liquide est homogène par nature, mais sa forme est facilement modifiable. La résistance qu'elle oppose est une mesure de tension superficielle du liquide. La présence d'un film adsorbé provoque une modification de cette tension superficielle [17]. Plusieurs facteurs sont pris en compte dans le phénomène d'adsorption telle la nature du milieu environnant, le type d'adsorbant, le temps de contact, la nature et la concentration de l'adsorbat ainsi que la température. De ce fait, on distingue deux types d'adsorption : physique et chimique.

II-2-3-1- Adsorption physique

L'adsorption physique ou physisorption met en jeu des liaisons faibles (de l'ordre de 20 kJ/mole du type : forces de Van der Waals et électrostatiques). Elle se produit bien avant que le gaz n'atteigne une pression égale à sa tension de vapeur saturante. Elle se produit aussi à des températures assez basses et voisines du point d'ébullition de la phase adsorbée. Elle est en général réversible et on peut la comparer au dépôt de buée sur une paroi froide. L'équilibre est obtenu lorsque les vitesses d'évaporation et de condensation sont égales. L'adsorption physique est donc favorisée par une baisse de la température [17].

L'adsorption physique sur les solides est fréquemment mise en œuvre pour la purification des gaz ou la séparation des solutés d'avec les solvants. C'est enfin la seule méthode dont on dispose pour mesurer avec exactitude la surface d'un solide poreux ou pulvérulent, en l'occurrence les catalyseurs et les pigments.

II-2-3-2- Adsorption chimique

Dans d'autres cas, l'adsorption met en jeu des énergies de liaison importantes (plus de 100 kJ/mole). On parle alors d'absorption chimique ou chimisorption qui s'accompagne d'une

profonde modification de la répartition des charges électroniques des molécules adsorbées. Les forces mises en jeu sont du même type que celles qui sont impliquées lors de la formation des liaisons chimiques. Elle est souvent irréversible (ou difficilement réversible) et engendre une couche mono moléculaire [18]. La chimisorption est responsable de la présence permanente de couches adsorbées (oxygène, eau, dioxyde de carbone...) sur la surface des solides. Cela provoque de grandes difficultés pour les études expérimentales nécessitant des surfaces propres. Mais l'intérêt essentiel de la chimisorption est de mieux comprendre le rôle des intermédiaires réactionnels responsables de l'activité catalytique des solides qui jouent un rôle considérable dans l'industrie chimique.

II-2-4- Modèles d'adsorption

Le phénomène d'adsorption a été modélisé par plusieurs modèles mathématiques et empiriques dont chacun repose sur des hypothèses et des approximations. Parmi les modèles largement utilisés, on cite:

a)- **Modèle de Freundlich** : Qui relie la pseudo-concentration de la surface du solide à la concentration dans la phase poreuse fluide [19]. Ce modèle est facilement applicable; il permet de calculer de façon satisfaisante la capacité d'adsorption des corps poreux [20].

b) **Modèle de Langmuir**: Il s'applique de façon simple et satisfaisante dans de nombreuses situations expérimentales [21]. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses lesquelles sont :

- * Tous les sites d'adsorption sont identiques, c'est-à-dire que les sites ont la même activité,
- * Il n'y a pas d'interactions entre deux molécules adsorbées sur deux sites voisins,
- * L'adsorption progressive des molécules ne modifie pas les interactions adsorbat –adsorbant mises en jeu dans les fixations ultérieures,
- * L'adsorption se fait en monocouche seulement.

Le modèle de Langmuir permet de calculer la surface spécifique des matériaux adsorbants ainsi que sa capacité d'adsorption [22].

c) **Modèle de Brunauer, Emmet et Teller (BET)** [23]: Ces auteurs généralisent la théorie de Langmuir à l'adsorption de multicouches en considérant les hypothèses suivantes :

- * La vitesse d'évaporation des molécules adsorbées dans une couche est égale à la vitesse de condensation sur la couche du dessous,

- * La chaleur d'adsorption dans les couches (à l'exception de la première) est égale à la chaleur de liquéfaction du gaz,
- * A la saturation, on peut considérer que le nombre de couches adsorbées est infini.

II-3- Charbon actif

Généralités

Le charbon actif est l'adsorbant utilisé de façon préférentielle dans l'industrie et pour les traitements de dépollution mais l'utilisation de biomatériaux, alginate, chitosane ou déchets agricoles tend à se développer en raison de leurs coûts très faibles et de la possibilité de préparation à partir de sources renouvelables. Une autre voie de recherche est la préparation de matériaux plus élaborés combinant les propriétés chimiques et physiques des constituants individuels. Le charbon actif est constitué d'atomes de carbone organisés en feuillets selon une structure graphite (**figure II.1**).

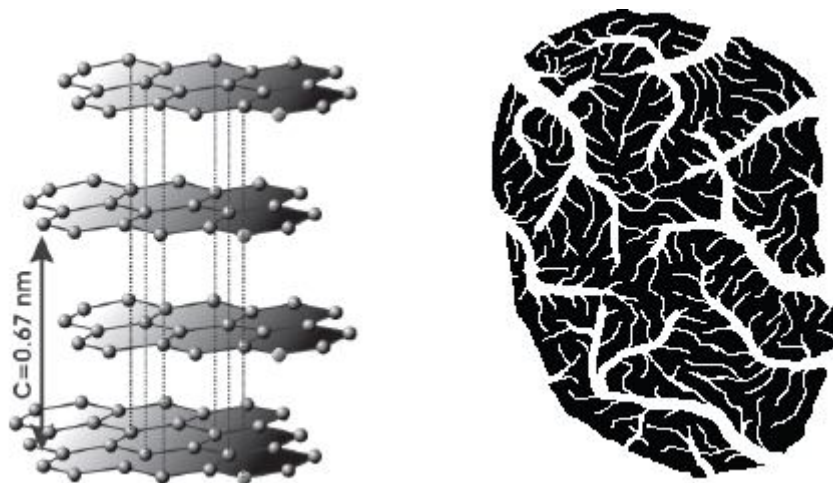


Figure II.1 : Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse [24].

Ces feuillets sont regroupés en une structure granulaire ou monolithique, traversée de pores allant de quelques Angströms (espaces inter-foliaires) à quelques dizaines de nanomètre (**figure II-1**). Cette structure poreuse permet aux particules de charbon actif de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur. Le charbon actif peut être préparé à partir de sources carbonées fossiles diverses, charbon et résidus de son extraction (coke) par exemple, mais aussi à partir de ressources renouvelables, en particulier la biomasse issue de

déchets agricoles [25]. Par exemple, des charbons actifs ont été préparés à partir des restes de cultures vivrières [26], ou des déchets produits par des scieries [27 ; 28].

L'utilisation de tels précurseurs a pour but la valorisation de résidus des productions agricoles, fournissant une source de matière première renouvelable. Par rapport aux charbons fossiles, les résidus de production agricole doivent subir un traitement supplémentaire de façon à transformer la matière organique en graphite. Ceci se fait à l'aide d'une étape de pyrolyse à des températures de l'ordre de 600 à 800°C sous atmosphère inerte. Une fois le charbon obtenu, une étape d'activation est nécessaire.

Pour obtenir une structure poreuse par départ d'une partie du carbone composant le matériau à l'aide de procédés physiques ou chimiques [25]. Actuellement, le charbon actif saturé par des polluants est principalement récupéré sous forme de boues et incinéré. Deux voies d'activation sont couramment employées :

- *L'activation physique* : Ce procédé utilise un courant de gaz oxydant, air ou CO₂, à haute température, au contact du charbon durant 1 à 2 heures.
- *L'activation chimique* : Le charbon est mélangé avec des oxydants forts tels que ZnCl₂, KOH, H₃PO₄ et K₂CO₃, et chauffé à des températures élevées (entre 400°C et 800°C).

L'activation chimique est davantage utilisée pour la préparation de charbons actifs destinés à une utilisation en adsorption car elle permet la formation d'une structure poreuse plus étendue. La phase d'activation peut éventuellement être suivie d'une troisième phase consistant à modifier la surface du charbon [26]. Il s'agit le plus souvent, via des réactions acido-basiques en conditions douces, de créer des sites acides ou basiques à partir des atomes de carbone surfaciques, par exemple sous la forme de fonctions pendantes carboxyle, carbonyle ou hydroxyle. Des techniques plus sophistiquées d'imprégnation [27, 28] permettent de fonctionnaliser la surface du charbon actif par des ligands pour adsorber des ions n'interagissant pas avec la surface de carbone non modifiée, par exemple les ions cuivriques, zinciques ou cyanide.

La propriété la plus importante du charbon actif est sa porosité, quantifiée par la surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface extérieure de la particule et des surfaces délimitant les pores internes par unité de masse du charbon, et par le volume poreux, c'est-à-dire le volume contenu dans les pores ouverts à l'extérieur. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs [29, 30] montrent une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux suivant le précurseur et les différents.

II-3-1- Préparation du charbon actif

En général, le charbon est un matériau carboné poreux. Il peut être préparé à partir de plusieurs types de matières premières telles l'anhracite [31, 34], les schistes bitumineux [34-37], le bois [38-40], la lignine [41, 42], la bagasse [43, 44], la mélasse [45], la coque de noix de coco [44], la coque d'amande [46], le grignon [47,48].et les noyaux [49].d'olives, la pulpe de pommes [50], les pépins d'oranges [51], les noyaux de dattes [52], les grains de café [53], les noyaux d'abricots [54], les polymères [55-57], les pneus usagés [58], les déchets carbonés [59,60], et autres [61-63],. Tous ces matériaux peuvent servir à produire, après carbonisation, le charbon brut. Ce dernier est activé pour dégager les cavités remplies de goudron issues de la carbonisation et pour développer des pores; ce qui augmente la surface spécifique et le volume poreux du matériau. Il existe deux méthodes pour activer le charbon : la méthode physique et la méthode chimique.

* *La méthode dite physique* consiste en un traitement thermique sous un gaz réactant, en l'occurrence, le dioxyde de carbone ou la vapeur d'eau [64, 65].

* *La méthode chimique*, quant à elle, consiste à imprégner le matériau carboné avant ou après carbonisation, par une solution d'un agent chimique, en l'occurrence, des bases minérales telles la potasse [43] ou la soude [66], des acides minéraux comme l'acide phosphorique [67] ou l'acide sulfurique [68], ou encore des sels métalliques tel le chlorure de zinc. Cette imprégnation est suivie d'un traitement thermique dans une atmosphère inerte.

II-3-2-Condition d'activation

L'efficacité, la pureté ainsi que le domaine d'application du charbon actif sont des facteurs qui dépendent des conditions d'activation. En effet, le choix de la matière première joue un rôle très important, puisque dans des applications agroalimentaires, il est presque impératif d'utiliser un charbon actif d'origine végétale. Le choix de l'agent activant est très important aussi puisqu'il y a un risque de contamination, même après un lavage abondant. D'autre part, l'efficacité du charbon actif dépendent de la concentration de l'élément d'activation, de la température d'activation ainsi que de la durée d'activation [89]. Tous ces

paramètres doivent être étudiés et pris en considération pour avoir un compromis entre le coût et la qualité du charbon actif utilisé.

II-3-3- Nature chimique de la surface d'un charbon actif

La surface d'un charbon actif contient principalement des sites oxygénés et éventuellement quelques sites aminés. Cependant, il est possible de créer spécifiquement des sites d'autres natures grâce à des traitements chimiques. Quand l'opération d'activation se fait avec des agents oxydants, qu'ils soient aqueux ou gazeux, on a tendance à créer des complexes oxygénés qui peuvent aboutir à trois types de sites à savoir: des sites acides, des sites basiques et des sites neutres [70,71]. Il faut noter que les complexes carbone-oxygène sont très différents de leurs homologues en chimie organique. En effet, les sites de type acide sont des groupes carboxyliques, phénoliques, carbonyliques, anhydrides, éther, quinone et lactoniques. Les sites acides rendent le charbon activé plus hydrophile. D'autre part, les sites basiques sont de type base de Lewis.

II-3-4- Propriétés et caractéristiques du charbon actif

L'activation du charbon se fait par action d'un agent activant sur un matériau carboné à une température donnée durant un temps donné. Cette opération donne lieu à un matériau plus poreux. Ces pores sont créés par consommation interne et non pas par gonflement de la matrice du matériau. Cette consommation entraîne une perte de masse qui indique le degré d'activation ou le taux d'activation appelé « Burn-Off » ou indice d'activation.

En général, le Burn-Off augmente avec la durée de la réaction d'activation. Il nous renseigne sur l'avancement de la réaction d'activation et sur son rendement.

L'action du charbon actif sur les milieux contaminés se fait par adsorption des éléments polluants sur la surface du charbon actif. C'est pourquoi, une grande surface spécifique et un grand volume poreux constituent des caractéristiques essentielles d'un bon adsorbant. Cette surface peut atteindre plusieurs centaines de m^2 par gramme d'adsorbant. Le tableau II-1 indique les ordres de grandeurs des surfaces spécifiques de quelques matériaux adsorbants.

Tableau-II-1 : Surface Spécifique de quelques matériaux adsorbants [72].

Matériau adsorbant	Surface spécifique(m²/g)
Charbon activé de noix de coco	1200 - 1700
Charbon décolorants	600 - 1300
Gel de silice	400 - 800
Alumine activée	300
Terre activée	250 - 300
Noir animal	120
Noir de fumée	100

Le mot « pore » désigne l'espace dont la forme et la dimension peuvent être très différentes. Dans le cas des charbons actifs, il s'agit de failles de plusieurs microns et/ou des interstices d'une dizaine d'Angströms [73] ont proposé une classification conventionnelle en trois catégories, lesquelles sont : les micropores, les pores de transition (méso pores) et les macro pores. Les limites correspondantes sont très arbitraires; les micropores sont de l'ordre de quelques dizaines d'Angströms de diamètre, tandis que les macropores peuvent atteindre 1000 Å. Le tableau II-2 nous renseigne sur les caractéristiques poreuses des charbons actifs.

Tableau-II-2 : Caractéristiques poreuses des charbons actifs [72].

Nature des pores	Diamètre (Å)	Volume poreux (cm³/g)
Micropores	20 - 200	0.2 - 0.6
Mésopores	100 - 1000	0.02 - 0.1
Macropores	≥1000	0.2 - 0.8

Le charbon actif sous forme granulaire ou pulvérulente est l'adsorbant utilisé pour la dépollution d'effluents [73]. Composé d'atomes de carbone organisés au sein d'une structure graphite, le charbon actif est caractérisé par une très forte porosité qui lui permet de développer une importante surface de contact avec le milieu extérieur.

L'adsorption de molécules organiques par le charbon actif se fait par l'intermédiaire d'interactions faibles de type Van der Waals entre les électrons Π délocalisés de la structure graphène de la surface carbonée et les nuages électroniques des solutés (phénomène de Π *stacking*) [74]. La capacité d'adsorption du charbon actif dépend donc de sa surface spécifique,

c'est-à-dire la surface développée par masse de matériau, mais aussi de l'empreinte du soluté sur cette surface.

Le charbon actif est également utilisé comme support d'adsorbants spécifiques (par exemple des ligands de cations métalliques [27, 28], ce qui augmente ses applications dans le domaine de la dépollution. L'emploi du charbon actif comme adsorbant de molécules organiques se heurte toutefois encore au problème de sa régénération, les liaisons entre la surface et les solutés étant très fortes. Différents procédés sont testés en laboratoire (biorégénération) [75] et l'utilisation d'ultrasons [76]. Actuellement, le charbon actif saturé par des polluants est principalement récupéré sous forme de boues et régénéré.

Les procédés d'utilisation du charbon actif sont d'une très grande importance. Si ce dernier consiste à mettre en suspension le charbon actif dans le liquide, mieux vaut utiliser un charbon actif en poudre pour augmenter la surface de contact et faciliter l'agitation. Aussi, il a été montré que plus les particules sont fines, plus la cinétique et le rendement d'adsorption sont rapides [78]. Par contre, si le charbon actif sert de garniture de cartouches, alors il vaut mieux l'utiliser sous forme granulée [79] pour éviter les problèmes de colmatage. La mise en œuvre de granulation du charbon actif est un procédé très délicat qui consiste à granuler le charbon actif moyennant un liant sans réduire ni modifier la qualité et la nature de la surface adsorbante [80-82]. Après utilisation du charbon actif, il en résulte le charbon saturé de matières indésirables. Ce qui pose un sérieux problème pour gérer de grandes quantités de ce déchet. De ce fait, et dès ses premières utilisations, plusieurs études ont été menées pour sa régénération [83-85]. Ceci se fait surtout par des traitements thermiques mais aussi par des traitements chimiques.

II-3-5- Biosorbants

L'utilisation de biomatériaux tend à se développer en raison de leur faible coût de préparation et de la possibilité de production à partir de sources renouvelables. Le terme biosorbant ou biomatériau désigne un grand nombre de produits d'origine biologique ou végétale capables de fixer des polluants organiques ou inorganiques sans transformation préalable. Les matériaux utilisés peuvent être des restes de productions agricoles utilisés tels quels ; les études les plus récentes portent par exemple sur l'utilisation de coques de café [86],

de fibres de palme obtenues après extraction de l'huile [87, 88] pour fixer des polluants organiques. Ces différents matériaux se révèlent moins efficaces que le charbon actif pour fixer

les polluants organiques [15], mais l'absence de traitements thermiques et chimiques diminue de façon importante leur coût de préparation, ainsi que la consommation d'énergie et les rejets de CO₂ liés à l'activation de la surface du charbon. En outre, ces différents matériaux se révèlent efficaces pour adsorber les cations métalliques polluants [89] pour lesquels le charbon actif commercial ne montre pas d'affinité particulière.

II-3-6- Matériaux composites

Les différents matériaux adsorbants étudiés présentent des avantages et des inconvénients propres. Des matériaux composites mariant différents types d'adsorbant sont étudiés de façon à compenser les limitations d'emploi d'un type de matériau avec les avantages d'un autre. Ainsi, [90] ont réalisé un matériau composite zéolithe/charbon actif combinant ainsi la capacité des zéolithes à échanger des ions avec la grande surface spécifique du charbon actif. La préparation de matériaux composites peut aussi avoir pour but de combiner des propriétés d'adsorption avec des propriétés physiques en vue d'améliorer la mise en œuvre du procédé de dépollution. En particulier, un effort important a porté sur la préparation de matériaux adsorbants magnétiques en combinant les adsorbants classiques avec des objets magnétiques. Dans le domaine de la dépollution, une première approche est la combinaison d'adsorbants classiques avec des matériaux présentant une aimantation permanente.

Enfin, le développement de l'encapsulation de matériaux magnétiques au sein d'une matrice polymère a permis la réalisation de matériaux composites magnétiques originaux. Ceux-ci sont préparés soit en synthétisant une matrice de polymère autour des nanoparticules magnétiques [91, 92] ou encore en synthétisant des nanoparticules magnétiques *in situ* [93, 94]. Ces matériaux combinent les propriétés magnétiques des nanoparticules encapsulées et les propriétés mécaniques de la matrice polymère [95].

II-3-7 Comparaison des capacités d'adsorption de quelques matériaux

Un moyen de comparer les différents adsorbants entre eux est de déterminer leur capacité maximum d'adsorption, c'est-à-dire la plus grande quantité de polluant que le matériau est capable de fixer par unité de masse. Les mesures sont faites soit à l'aide d'un polluant

spécifique, correspondant par exemple à une situation pratique donnée (composition d'effluents d'usine ou déchets chimiques identifiés), soit à l'aide de molécules considérées comme des modèles. Parmi ces dernières, le bleu de méthylène est d'utilisation assez courante, du fait de sa non-toxicité et de la facilité des mesures de concentration par spectrophotométrie UV-visible. Le tableau II-3 regroupe les capacités d'adsorption reportées pour différents charbons actifs.

Tableau II.3 : comparaison des capacités d'adsorption de quelques charbons actifs. [96; 75; 97; 98; 99; 13; 88; 32].

Adsorbant	Polluant adsorbé (masse molaire en mol.g ⁻¹)	Capacité d'adsorption mmol.g ⁻¹ (mg.g ⁻¹)	Référence
charbon actif (origine : NORIT, Pays Bas)	<i>reactive red 195</i> (1083,5)	0,18 (199)	Orfao <i>et al.</i> (2006)
charbon actif (origine : NORIT, Pays-Bas)	<i>phénol</i> (94) <i>aniline</i> (93) <i>nitrobenzène</i> (123)	1,3 (122,2) 1,7 (158,1) 1,7 (209,1)	Villacanas <i>et al.</i> (2006)
charbon actif (origine : CECA, France)	<i>phénol</i> (94)	3,88 (364,7)	Nevskaia <i>et al.</i> (1999)
charbon actif (origine : Wako Pure Chemical, Japon)	<i>p-chlorophénol</i> (129)	1,5 (190)	Lin <i>et al.</i> (2005)
charbon actif en fibre	<i>basic yellow 11</i> (372,89)	0,323 (120,5)	Nasr <i>et al.</i> (2006)
charbon actif (origine : E. Merck, Inde)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,8 (300,0)	Crini (2006)
charbon actif, préparé à partir de copeaux de bois	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,8 (294,1)	Hameed <i>et al.</i> (2007)
charbon actif, préparé à partir de lignite	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	1,6 (604)	Suhas <i>et al.</i> (2007)

La comparaison des capacités d'adsorption de charbons actifs de différentes qualités montre des variations de la capacité d'adsorption maximum suivant l'origine et le procédé d'obtention du charbon actif, le mode de préparation et les matériaux précurseurs influençant la surface spécifique du charbon.

La revue présentée par G. Crini [13], donne un ordre de grandeur de 0,8mmol.g⁻¹ pour la capacité d'adsorption maximum du bleu de méthylène par un charbon actif commercial commun. Ceci permet d'avoir une base de comparaison pour le charbon actif que nous

utilisons; toutefois, du fait des variations pouvant être rencontrées, il sera nécessaire de caractériser soigneusement le charbon actif avant son utilisation.

Tableau II-4 : comparaison des capacités d'adsorption de biosorbants. [100, 101, 102, 103, 104, 105, 106, 107, 108, 109, 110].

Adsorbant	Polluant adsorbé (masse molaire en mol.g ⁻¹)	Capacité d'adsorption mmol.g ⁻¹ (mg.g ⁻¹)	Référence
Perlite (argile)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,49 (181,7)	Dogan <i>et al.</i> (2000)
biomasse (algue <i>Gélidium</i>)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,46 (170,9)	Vilar <i>et al.</i> (2007)
biomasse (algue <i>Ulva lactata</i>)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,10 (37,4)	Sikaily <i>et al.</i> (2006)
biomasse (algue <i>Sargassum</i>)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,60 (224,3)	Rubin <i>et al.</i> (2005)
biomasse (fibre de palme)	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	1,97 (671,8)	Ofomaja (2007)
chitosane réticulé chimiquement	<i>remacryl red</i> (426)	0,60 (255,6)	Lazaridis <i>et al.</i> (2007)
chitosane	<i>basic blue 3G</i> (359,18)	0,31 (109,9)	Kyzas <i>et al.</i> (2008)
chitosane réticulé chimiquement	<i>bleu de méthylène</i> (373,9)	0,053 (20)	Annadurai <i>et al.</i> (1999)
billes d'alginate	<i>phénol</i> (94)	0,22 (21,0)	Jodra <i>et al.</i> (2003)
billes d'alginate	<i>acide p-toluidique</i> (136)	0,002 (0,32)	Park <i>et al.</i> (2004)
billes d'alginate	<i>4-nitrophénol</i> (139,1)	0,69 (96,0)	Peretz <i>et al.</i> (2008)

Pour les biosorbants, les résultats peuvent varier de façon importante en fonction de la forme du sorbant (billes, chaînes de polymères individuelles...), de la nature chimique et de la charge des sites actifs (sites carboxylate de l'alginate, sites amine et alcool du chitosane...) et de la densité de sites par unité de masse. La capacité d'adsorption est enfin sensible à la

quantité d'eau et de matériaux non actifs présents dans le sorbant, ceux-ci l'alourdissant sans contribuer à l'adsorption, ce qui fait baisser le rendement théorique en proportion.

II-8-Les Algues Marines

Généralité

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus de deux millions de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans la région Asie- Pacifique. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plus part des cotes maritimes mondiales et sont groupées en algues verte brunes et rouge. Cette biomasse est largement répandue tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont traité de l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métallique et colorants ; à titre d'exemple : Kaewsarn et Yu (2001)[111] ont étudié l'adsorption du Cadmium sur l'algue marine *Padina sp* [112] ont investigué l'adsorption de nombreux métaux lourd sur les algues marines telles que : *Ascophyllum nodosum et Sargassum fluitans* recueillies respectivement aux abords de l'océan Atlantique et de la Nouvelle Ecosse et en Floride [113] se sont intéressés à l'adsorption du Cadmium sur *Sargassum siliquosum, Padina tetrastonia, Chaetomorpha linum ; Gracilaria chomgii*. Les travaux pris en exemple et tant d'autres montrent que les algues constituent de bons adsorbants dont la capacité d'adsorption et vitesse d'adsorption rivalisent avec celles des charbons actifs commerciaux.

Les algues (par exemple *Gelidium* [101] *Ulva lactata* [102] ou *Sargassum Muticum* [103] constituent une autre famille de biosorbants largement étudiés [114]. Ces matériaux présentent une importante capacité à fixer des polluants inorganiques, en particulier des cations de métaux lourds [115], par exemple les ions cobalt [116] et plomb ou nickel [117]. L'activité de ces matériaux peut être étendue à l'adsorption de molécules organiques chargées positivement, par exemple des colorants tels que le bleu de méthylène [118], [101]. Plus récemment, l'efficacité des cellules d'algues à adsorber des molécules organiques neutres comme le naphthalène a été démontrée [119]. L'étude détaillée des composants des cellules d'algues et des interactions ayant lieu lors des réactions d'adsorption des cations métalliques ou organiques, reportée par [120], a permis de mettre en évidence les constituants actifs et les mécanismes mis en jeu. Ainsi, les principaux acteurs de l'adsorption au sein des algues se révèlent être les constituants des parois cellulaires, fibres de cellulose non chargées et

polysaccharides tels que l'alginate, portant des sites carboxylate, ou le fucoïdane, portant des sites sulfonate.

II-8-1-Mécanismes de biosorption des algues

La paroi cellulaire des algues marines joue un rôle déterminant dans la fixation des protons et des ions métalliques, en raison notamment de sa forte teneur en polysaccharides, constitué de groupements carboxyliques, aminés et protéinés. L'algine, l'un des principaux constituants des algues brunes, se transforme en alginate, suite à la substitution des protons des fonctions carboxyliques par un ion métallique (Ca^{2+} , Na^+). Ces alginates donnent ainsi lieu à des réactions d'échange d'ions entre les cations préalablement fixés sur les algues et les métaux lourds en solution aqueuse. La caractérisation d'une espèce d'algue marine, la *Turbinaria turbinata*, par Alténor [121] a mis en évidence une teneur en lignine de 12,59%, ce qui suggère que les groupements fonctionnels de types phénoliques de la lignine contribuent aux mécanismes d'adsorption de ce biosorbant. Par ailleurs, Lodeiro *et all* [122] ont mis l'accent sur le rôle de certains groupements fonctionnels chargés négativement, qui contribuent à la complexations des ions métalliques à la surface des algues.

II-8-2-Utilisation des algues

Les algues que la mer prodigue à l'homme, parfois en grande abondance ne pouvaient manquer d'attirer son attention comme source de revenus exploitable, particulièrement dans les zones déshéritées ou dans celles qui par apport à leur population, sont insuffisamment pourvues en ressources naturelles. Aussi, depuis longtemps, ces végétaux jouent-ils un rôle important dans l'économie de certains pays, en particulier en Extrême-Orient. Mais depuis ces dernières années, ou, par suite de l'accroissement régulier de la population, l'humanité toute entière cherche à accroître ses ressources, les pays occidentaux eux-mêmes s'intéressent à cette production à laquelle la puissance de la chimie confère des possibilités chaque jour accru et des applications souvent inattendues et innombrables. A coté d'une utilisation des algues sous forme brute ou après une certaine préparation pour l'alimentation, ou après simple séchage pour servir d'engrais, une utilisation indirecte par extraction puis transformation de produits particuliers aux algues, alimentent actuellement des industries d'une réelle importance dans différents pays largement ouverts sur la mer. Nous proposons de donner un aperçu de la diversité des applications auxquelles donnent lieu, dans le monde, la récolte et le traitement des

algues, l'utilisation des algues dans l'alimentation humaine, dans l'élevage et l'agriculture, en médecine et le cosmétique et l'industrie des algues. Cette utilisation est l'extraction industrielle des différentes substances à partir des algues. Ces substances sont recherchées pour leurs propriétés physiques et elles sont surtout utilisées comme agent gélifiant, épaississant et stabilisateur dans diverses applications.

Par exemple, le couchage de papier, les vernis, les colles, les dentifrices dans les glaces et enfin les produits cosmétiques [123,124], ainsi que l'épuration des eaux par les algues. Les algues peuvent être utilisées dans la dépollution des eaux en particulier celles polluées par des métaux lourds selon certains ouvrages [125, 126, 112, 127].

II-8-3-choix de deux espèces algales et leurs identifications

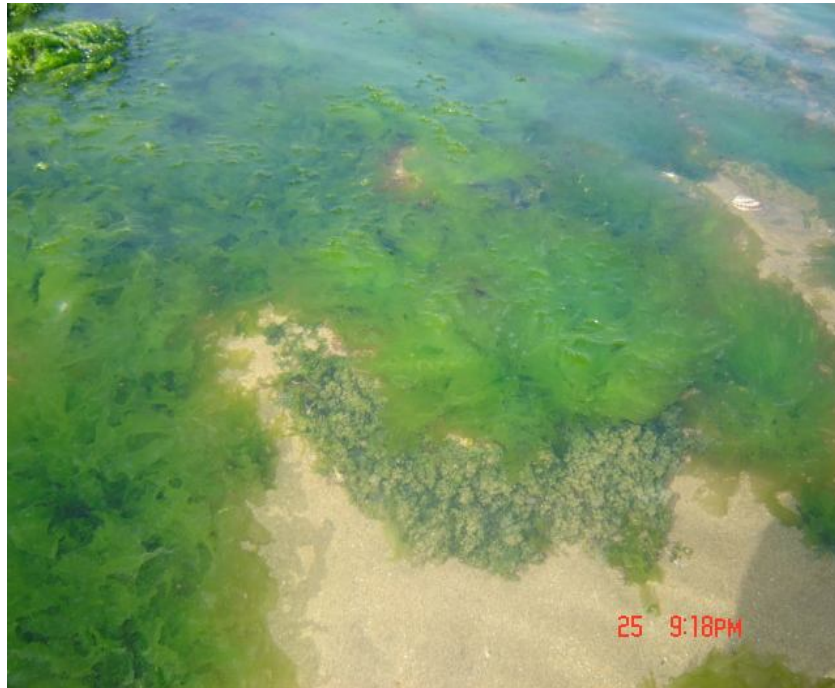
Deux espèces algales ont été choisies pour cette étude. En effet, dès le début du mois d'Avril, la cote Mostaganémoise connaît une vaste prolifération des diverses variétés de la biomasse algale. Ce qui a permis de réaliser une bonne cueillette. Deux espèces ont été repérées au niveau de la plage de la Clovis et de Willis, au bord de la cote du village Abdel Malek il s'agit d'une chlorophycée « *Ulva lactuca* » et une phéophycée « *Cystoseira stricta* ».

II- 8-3-1- Identification de l'espèce *Chlorophycée (algue verte)*

L'identification des algues choisies s'est basée sur les caractères macroscopiques tels que la couleur, la forme, les grandeurs et aussi l'emplacement. En effet, il s'avère que l'algue verte présente un aspect physiologique similaire à celui de la laitue de mer, qui est « *Ulva lactuca* » représentée sur la figure II-2 1 'Algue *Ulva lactuca* ou Laitue de mer [128, 129].

Ecologie: Sans exigences très strictes on peut la trouver sur les rochers éclairés (photophile), à différents niveaux (médio et infralittoral supérieur) dans des eaux plus ou moins agitées : c'est une préférentielle de mode calme en Méditerranée et en Atlantique. Très tolérante vis à vis de la salinité (espèce euryhaline): elle est capable d'osmorégulation (de réguler sa pression interne). On la rencontre en pleine eau mais aussi sur le linéaire côtier où elle colonise les rochers avec les entéromorphes au niveau des arrivées d'eau douce plus ou moins polluée d'origine domestique ou des arrivées d'eaux de lessivage des sols plus ou moins riches en engrais. Souvent on la trouve dans les ports où elle est très tolérante vis à vis de la pollution en

milieu asphyxique : elle est thionitrophile (elle affectionne les milieux riches en composés soufrés « thio », et azotés « nitro » issus des fermentations organiques).



FigureII-2 «L' *Ulva lactuca* »

II-4-3-2-Identification de l'espèce *phyophycée* (algue brune)

Comme la chlorophycée, l'identification de la phyophycée se base sur les mêmes critères annoncés plus ultérieurement. Physiologiquement l'algue se présente comme suit:

Plante gazonneuse, aspect glutinat, présente un thalle épineux moyennement dur, tiges dressée et courtes et enfin une couleur brune verdâtre [130, 131]. L'algue cueillie après identification s'est avérée être la *Cystoseira stricta*.

Ecologie : Sa consistance dure et coriace lui permet de résister à l'arrachement et aux chocs des vagues. Très sensible à la pollution on ne la trouve que dans les eaux claires et pures (c'est un bon indicateur biologique).



Figure II-3: la *Cystoseira stricta*

Les deux espèces ont été nettoyées à l'eau, débarrassées de leurs impuretés, puis séchées à l'air libre pendant plusieurs jours. Le séchage s'est poursuivi dans une étuve à 105°C durant 48 heures. Après séchage, les deux espèces sont broyées et tamisées à 0,071mm. Les matériaux obtenus sont prêts à l'étude de l'adsorption des colorants.

Dans le cadre de notre travail nous avons choisi de valoriser des algues marines locales en l'occurrence *Uva lactuca* et *Cystoseira stricta* en vue de l'élimination de certains polluants organiques. Le Jaune de Supranol (4GL) choisi est des colorants de synthèse largement utilisés dans les industries de textile algériennes et en particulier la SOITEX de Tlemcen. Ils sont souvent rejetés dans l'écosystème avec des concentrations dépassant les normes requises par la législation et le nickel comme métal lourd.

II-5- Caractérisation des charbons actifs

II-5-1- Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standard telles que l'azote, iode, la mélasse, ou le bleu de méthylène peuvent être utilisés pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [132]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif,

elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le bleu de méthylène est adsorbé dans les macropores et les mésopores.

II-2- Descriptions des différentes techniques de caractérisation

II-9-2-1- Détermination de la surface spécifique

Elle est généralement exprimée en m^2/g . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption N_{am} de l'adsorbant en question, correspondant à un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [133].

II-9-2-2- Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle H_j constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction H_L (chaleur latente).

L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

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

Où

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \left[1 + (C-1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (2)$$

Où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P_0 la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V_m le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est une constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (3)$$

Où H_J : chaleur différentielle (cal).

H_L : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant $P/V \cdot (P_0 - P)$ en fonction de P/P_0 , on doit obtenir une droite de pente $C - 1/C \cdot V_m$ et d'ordonnée à l'origine $1/C \cdot V_m$. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0.05 et 0.35.

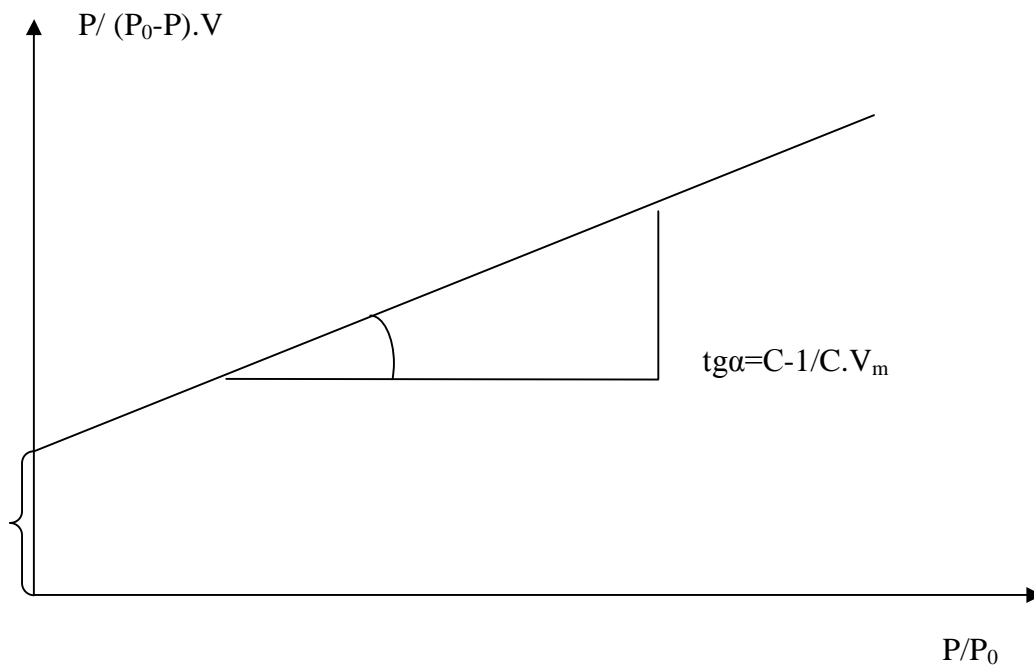


Figure II-4 : Représentation linéaire de l'isotherme de BET.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (4)$$

Où a et b sont la pente et l'ordonnée à l'origine.

La surface spécifique A_{sp} peut être directement calculée de V_m en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6.023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (5)$$

Où P_m et T_m sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ_0 la surface occupée par une molécule. σ_0 peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1.09 \times \left[\frac{M}{6.023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (6)$$

Où M est la masse moléculaire du gaz adsorbé, ρ la masse volumique du liquide pur à la température de l'expérience. Par exemple pour l'azote à -195.8°C , $\rho = 0.808 \text{ g/cm}^3$.

II-9-2-3- Indice d'iode

L'indice d'iode est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre 10 à 28 Å. Cet indice se réfère à la quantité en milligrammes d'iode adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est de 0,02 normale (ASTM D4607, LAS2752). Des charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire, la molécule d'iode ayant une surface 4.4 \AA^2 , ce qui correspond à la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de 10 Å. Cet indice est très important pour la caractérisation des charbons actifs par ce qu'il donne une idée essentielle sur la surface disponible pour les substances de petite taille pouvant atteindre les micropores.

II-9-2-4- Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [134]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [135]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [135].

II-9-2-5-Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par la méthode de Boehm [135]. Les groupements fonctionnels oxygénés présents à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralise seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [136]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium, NaHCO_3 (pKa = 6,37), le carbonate de sodium, Na_2CO_3 (pKa = 10,25), l'hydroxyde de sodium, le NaOH (pKa = 15,74), et l'éthoxyde de sodium, NaOC_2H_5 (pKa = 20,58) [137]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les groupes carboxyliques, le carbonate de sodium, les groupes carboxyliques et les lactones, la soude, les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa < 20,58 acide extrêmement faible).

II-9-2-6- Analyse FTIR

II-9-2-6-a- La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [138]. En plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible, il observa une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

II-9-2-6-b- Principe de l'analyse infrarouge

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ comprises entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = \frac{1}{\lambda}$ compris entre 1 et 10^3 m^{-1} .

La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

II-9-2-6-c- Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [138].

II-9-2-7-Microscope Electronique à Balayage (MEB)

Le microscope électronique à balayage (MEB) (ou SEM Scanning Electron Microscope) est un appareil, pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique d'un objet solide. Son utilisation est courante en biologie, chimie, métallurgie, médecine, géologie...etc. Les premiers appareils ont été mis au point dans les années 40 mais les premiers appareils commerciaux ont été disponibles vers le milieu des années 60.

Un microscope électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires). Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique «sputtering» sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un

potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques [138].

Conclusion

La mise au point de cette synthèse bibliographique a permis de s'étaler sur le sujet de la pollution d'une manière générale au niveau mondiale passant par l'industrie, l'agriculture sans oublier le côté sanitaire qui déverse au niveau de la mer et dans lequel les différents systèmes faune et flore sont atteints par cette pollution qui tend à s'accumuler dans ces dernières. Ceci nous a inspiré dans notre recherche de dépollution par le phénomène de l'adsorption dont nous avons cherché à comprendre le phénomène par l'élaboration des charbons actifs par des matériaux naturels et leurs utilisations dans la dépollution. Ce qui nous a permis de conclure que l'efficacité du système utilisé dépend fortement des caractéristiques du support et des paramètres physico-chimiques du milieu.

Actuellement, la préparation des charbons actifs à base végétale dotés d'un grand pouvoir adsorbant est d'un grand intérêt environnemental et industriel. Dans ce sens, nous avons cherché à étudier une richesse du territoire nationale. Parmi les essences Algérienne, les algues marines disponible le long de la cote Algérienne et surtout Mostaganemoise ; dont on a décrit leurs natures, leurs physionomie et enfin leurs caractéristiques. Ainsi, l'amélioration de la qualité de nos charbons actifs à base d'algues marines (matériaux de base de la présente étude), et la cinétique de sa dégradation ont été largement traités dans cette étude. Par ailleurs, le charbon actif élaboré fera aussi l'objet de différentes caractérisations et sera testé sur des solutions polluées pour déterminer son efficacité et sa capacité d'adsorption

Dans le cadre de notre étude, nous avons choisi de valoriser deux types d'algues marines, la chlorophycée ou algue verte connue sous le nom de *Ulva lactuca* ou laitue de mer et la phytophycée dite *Cystoseira stricta* ou algue brune ; vue leur disponibilité et surtout pour leur qualité en tant que bio indicateurs.

Les propriétés d'adsorption des deux algues ont été d'abord vérifiées à l'état vierge, broyées et pulvérisées. Elles ont été ensuite soumises à diverses méthodes d'activation pour améliorer leur potentiel d'adsorption. La préparation des matériaux, consiste en:

1- Une activation chimique avec un agent déshydratant. Cet agent est l'acide phosphorique de concentration de 20%.

2- Une pyrolyse qui consiste en une carbonisation en l'absence d'oxygène à 600°C durant 3 heures de temps dans un four à moufle.

III-1-Préparation des adsorbants

III-1-1-Broyage et tamisage

Les feuilles des algues marines *Ulva lactuca* et *Cystoseira stricta* ont été lavées à l'eau distillée au laboratoire pour éliminer toutes impuretés et séchées dans une étuve durant 24 heures à 110°C avec une perte de poids environ de 10% et broyées dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours par minute et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. Les particules dont le diamètre se situe entre l'intervalle de 0,035 et 0,071mm sont sélectionnées par tamisage du fait qu'il présente un taux d'adsorption élevé par rapport à d'autres dimensions supérieures. Une étude préliminaire a été faite dans ce sens afin de déterminer l'intervalle de dimension optimale

III-1-2-Activation par l'acide phosphorique (H₃PO₄)

La préparation des matériaux consiste en une activation chimique par un agent déshydratant qui est l'acide phosphorique de concentration massique 20% comme première étape. Les matériaux sont imprégnés pendant 1heure 30 minutes à une température de 170 C. Cette imprégnation est suivie d'une filtration. Après séchage, les matériaux sont pyrolysés à 600°C pendant 3 heures puis lavés avec l'HCl (0.1N) suivis de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à ce que le test de l'eau de lavage avec l'acétate de plomb s'avère négatif. .

Après séchage à l'étuve à 110 °C pendant 24 heures, le charbon actif a été tamisé sur appareil *Retsch 5657 HAAN 1, type Vibro* à un diamètre <0,071 mm du fait qu'il présente une granulométrie la plus fine disponible au laboratoire. Finalement, le charbon actif a été gardé dans des récipients hermétiques placés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé

chimiquement est prêt à l'emploi. Voici un schéma récapitulatif de la pyrolyse et de l'activation chimique des deux algues verte et brune. **INSERER LE SCHEMA SVP**

L'oxydation des charbons activés en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels à la surface du charbon. Dans notre cas l'oxydation a lieu avec l'acide phosphorique (H_3PO_4) comme décrit par divers auteurs [194,195].

Ensuite une étude a été faite en fonction des concentrations. Des échantillons d'environ 50g de charbon à base d'algues sont imprégnés dans 200ml de l'acide phosphorique concentré à différentes concentrations (30%, 40%, 50%, 70% et 85%) séparément puis chauffé 170°C pendant deux heures. Le matériau a été préparé selon le même protocole expérimental décrit précédemment. Les charbons actifs préparés préalablement sont caractérisés selon l'indice d'iode qui indique la microporosité du charbon et l'indice du bleu de méthylène à sa mesoporosité en s'appuyant sur ces résultats, nous pouvant identifier les meilleurs charbons actifs sur lesquels on réalise une caractérisation par B.E.T pour déterminer sa surface spécifique importante et significative et une étude à l'infra rouge pour identifier les nouveaux groupements fonctionnels qui apparaissent enrichissant ainsi la structure de la surface des charbons préparés au laboratoire.

III-2-Description des différentes techniques de caractérisation

Les méthodes de caractérisation adaptées sont : étude de la teneur en cendre et le taux d'activation, la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) pour la détermination de la surface spécifique, MEB pouvant fournir rapidement des informations sur la morphologie et la composition chimique du matériaux, la détermination de l'indice d'iode pour la microporosité, l'indice du bleu de méthylène pour la mésoporosité ainsi, enfin la détermination des groupements fonctionnels de surface par la méthode de l'infrarouge et celle du pHzpc.

III-2-1- Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)

La teneur en cendres est le critère utilisé pour la détermination de la contamination en produits inorganiques dans les matériaux de départ. Le contenu en cendres est déterminé selon la norme ASTM D2866-70 [139]: On chauffe un creuset vide pendant une heure à une température de 650 °C; puis on pèse le creuset après un passage au dessiccateur pour un refroidissement et enfin on note son poids. Ensuite on pèse 0,1g du charbon. En introduit le

tout dans le four à 650°C pendant trois heures; on les pèse puis les remettre au four pendant une heure. On répète plusieurs fois cette opération jusqu'à ce que la masse soit constante. Le burn-off est représenté en pourcentage (%) massique est déterminé selon l'équation

$$\text{Burn - Off (\%)} = \frac{m_0 - m_f}{m} \times 100 \quad (7)$$

Avec :

m_0 : masse initiale et m_f : masse finale de l'échantillon.

III-2-2-Méthode BET

La méthode BET nécessite un pré-traitement des échantillons (dégazage et déshydratation entre 150 °C et 300 °C) afin d'évacuer tous les gaz préalablement adsorbés. L'appareil utilisé est de type *micrometrics ASAP 2000*. Il est utile d'indiquer que par cette méthode, seule la surface spécifique externe accessible aux molécules de l'adsorbat est prise en compte. L'isotherme d'adsorption de l'azote (à -195 °C) permet d'accéder à la surface spécifique S_{BET} (m²/g) des matériaux étudiés.

Les résultats de l'isotherme BET sont tabulés dans l'annexe A pour les trois charbons actifs. La surface spécifique peut être directement calculée à partir de l'isotherme de BET linéarisée dans la zone d'application où P/P_0 est compris entre 0,05 et 0,3.

La méthode standard pour mesurer la surface spécifique d'un adsorbant est basée sur l'adsorption physique d'un gaz sur la surface d'un solide. L'azote est le plus souvent utilisé pour mesurer la surface spécifique, mais si cette surface est trop petite l'argon ou le krypton peuvent être utilisés pour donner une mesure sensible grâce à leurs faibles pressions de vapeur saturantes à la température de l'azote liquide. Souvent une quantité d'azote adsorbée à l'équilibre à son point normal d'ébullition (-195,8°C) est mesurée sur un intervalle de pression sous une atmosphère. Dans ces conditions, plusieurs couches de molécules peuvent être adsorbées les unes sur les autres sur la surface du solide.

L'utilisation des données expérimentales de l'isotherme d'adsorption et l'équation de Brunauer-Emmett-Teller. (BET) sont exploitées pour déterminer le volume de gaz nécessaire à la formation d'une couche monomoléculaire sur la surface de l'échantillon. La quantité adsorbée correspondant à une couche monomoléculaire lorsque le recouvrement est total permet de déterminer la surface spécifique (m²/g).

III-2-3-Détermination de la surface accessible au bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface accessible aux molécules assez grandes. Une masse 0,1 g de charbon actif étudié est agité avec 25 mL de solution de bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est agité pendant 2 heures puis filtré et analysé. On détermine la surface disponible au bleu de méthylène par l'équation suivante :

$$S_{BM} = \frac{b N S}{M_m} \quad (8)$$

S_{BM} : surface spécifique (m^2/g).

b : capacité maximale d'adsorption (mg/g) déterminée à partir de l'isotherme de Langmuir

N : nombre d'Avogadro ($6,023 \cdot 10^{23}$).

S : surface occupée par une molécule de bleu méthylène (119 \AA^2).

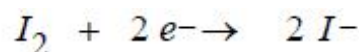
M_m : masse molaire du bleu de méthylène hydraté ($319,86 \text{ g/mol}$).

III-2-4-Analyse par microscopie électronique à balayage (MEB)

La préparation des échantillons a été réalisée par séchage (chauffage à $80 \text{ }^\circ\text{C}$) des matériaux suivi d'une métallisation (dépôt de couches métalliques) dans un pulvérisateur. Les micrographes ont été obtenus au laboratoire AIME, université de Montpellier II, (France).

III-2-5- Indice d'iode

L'indice d'iode ou le nombre de milligrammes d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant à une concentration résiduelle de 0,02 a été déterminé par iodométrie. Il donne une indication sur la surface disponible pour l'adsorption. Puisque l'iode est une petite molécule, cet indice nous indique la capacité d'un charbon à adsorber les plus petites molécules. L'iodométrie concerne la réaction avec une solution titrée d'iode. Elle est reliée au titrage de l'iode libéré dans les réactions chimiques :



Des agents fortement réducteurs tels que le chlorure stanneux, l'acide sulfureux, le sulfure d'hydrogène et le thiosulfate de sodium réagissent avec l'iode même en solution acide.



Une solution d'iode dans une solution d'iodure de potassium a une couleur intense jaune à marron. Une goutte d'une solution 0,1 N d'iode confère une couleur pâle jaune à 100

mL d'eau de telle sorte que l'iode peut lui même servir d'indicateur dans une solution incolore. Le test peut être rendu plus sensible en utilisant une solution d'empois d'amidon (ou de thiodène). L'amidon réagit avec l'iode en présence d'iodure pour former un complexe bleu intensément coloré, qui est visible à des concentrations d'iode faibles. Ainsi 100 mL d'eau contenant 0,05 – 0,1 g d'iodure de potassium et quelques mL de solution d'amidon à 1 % prend une coloration bleue distincte par l'addition d'une goutte de solution d'iode 0,1 normale. Le grand mérite de cette méthode est qu'elle est peu chère. Cependant, lors du titrage de l'iode, il faut ajouter la solution d'amidon juste avant le point d'équivalence car la formation d'un complexe insoluble avec l'iode empêche l'addition de l'indicateur plus tôt dans la réaction.

III-2-5-1- Réactifs

- Solution d'iode (0,1 N),
- Solution thiosulfate de sodium penta hydraté (0,1N),
- Solution d'amidon (1 %) dans l'eau bouillante,
- Acide chlorhydrique (5 % v/v),
- Solution bichromate de potassium (0,1 N),
- Solution d'iodure de potassium (0,1 N).

III-2-5-2- Mode opératoire

Pour déterminer l'indice d'iode de nos adsorbants nous avons suivi le protocole ci-dessous: Peser avec précision 0,2 gramme de charbon en poudre et l'introduire dans un Erlenmeyer de 250 mL. Ajouter 10 mL 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 à la température ambiante et ajouter 100 mL de la solution titrée de l'iode 0,1 N, boucher le flacon immédiatement et agiter vigoureusement pendant trente secondes. Filtrer à travers le papier Whatman N° 2. Mélanger le filtrat et en prendre 50 mL pour transférer dans un autre Erlen de 250 mL puis titrer avec la solution titrée de thiosulfate. Ajouter à la fin du titrage 2 mL d'empois d'amidon. Enregistrer le volume final de thiosulfate ajouté et calculer l'indice d'iode comme suit :

$$\text{Indice d'iode} = ((V_2 - V_1) \times N \times 126,93) / m$$

Où m : La masse de charbon actif (g).

V_2 : Volume de thiosulfate pour le titrage à blanc.

V_1 : Volume de thiosulfate pour le titrage après adsorption.

N : La normalité de la solution de thiosulfate utilisée

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

- Calculer la molarité résiduaire du filtrat R :
- $R = V_2 \times 0,001$ où 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 0,017 M, la procédure doit être répétée en utilisant une masse d'échantillon différente. Si R est compris entre 0,004 et 0,017 M, calculer le facteur de correction D .

$$D = \left[\frac{0.01}{R} \right]^{0.165} \quad (9)$$

Calculer l'indice d'iode en mg d'iode adsorbé par gramme d'adsorbant :

$$\text{Indice d'iode} = \frac{[1269,3 - (V \times 27,92).]}{m} D \quad (10)$$

Où m est la masse de l'échantillon.

III-2-6- Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [134]. L'indice du bleu de méthylène donne une idée sur la surface disponible pour les adsorbants micro et mésoporeux. La surface occupée par une molécule du bleu de méthylène est 130 \AA^2 [135]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 300mg/g [135].

III-2-7-Analyse FTIR

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre à transformée de Fourier de type (*Spectrometer PerkinElmer*). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de nombre d'onde $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$, avec une accumulation de η passages du faisceau infrarouge sur l'échantillon à analyser. La valeur de η est changée de telle manière que le spectre n'évolue plus. La valeur choisie de η est de 100 dans le spectromètre *Perkin Elmer*. La résolution des spectromètres est de 2 cm^{-1} .

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes λ entre 1 et 1000 μm , soit un nombre d'ondes $\nu = (1/\lambda)$ compris entre 1 et 10^3 m^{-1} . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge (λ comprise entre 2.5 et 25 μm soit ν compris entre 0.04 et 0.4 cm^{-1}). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons inter atomiques qui le composent.

III-2-7-1- Protocole expérimental

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 3 mg d'échantillon sont mélangés à 200 mg de bromure de potassium (KBr). Le mélange est ensuite comprimé sous une pression uniaxiale de 1 GPa. Ce type de préparation permet d'analyser, dans les conditions ex situ uniquement, les bandes de vibration les plus intenses du matériau, sans saturation du détecteur. Dans le cas des pastilles d'échantillon auto-supporté, 2 mg d'échantillon de charbon actif sont comprimés sous une pression uniaxiale de 0,2 GPa. La pression choisie est la pression minimale pour obtenir une pastille ou des fragments de pastille.

III-2-8- pH de Point de Charge Zero (pH_{PCZ})

Le pH_{PCZ} est défini comme étant le pH pour le quel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif.

III-2-8-1- Protocole expérimental

50 mL d'une solution de NaCl (0,01 M) est placé dans de flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; 0,15 g de charbon actif est ensuite ajouté aux solutions de NaCl. Après 48 heures d'agitation le pH_{final} est mesuré. On trace le pH_{final} en fonction du $\text{pH}_{\text{initial}}$. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne $\text{pH}(\text{final})=\text{pH}(\text{initial})$ est le pH_{PCZ} du charbon.

III-3-Application à l'adsorption

III-3-1-Substance organique étudiée

Les colorants occupent une place importante dans les composés organiques synthétiques. Ils sont utilisés en grande quantité dans les industries : textile, encre, plastique, cosmétique, tannerie, et sont de ce fait des polluants industriels communs. Leurs rejets dans

les systèmes aquatiques causent des dommages à l'environnement en raison de leur toxicité, ce qui impose leur traitement. Mais la complexité de ces polluants est que leur couleur affecte énormément l'efficacité des traitements classiquement appliqués.

L'industrie du textile est grande consommatrice d'eau pour les phases de teinture des tissus. Les eaux de rinçage sont chargées en colorants. Ces effluents de colorant sont fortement stables et récalcitrant à la biodégradation [140] C.YONGQIAN.

Un certain nombre de colorants est reconnu dangereux pour la santé publique tel le Jaune de Supranol colorant (anionique et azoïque) utilisé dans cette étude. L'élimination de la couleur est un problème crucial pour l'environnement.

Ces colorants sont difficiles à dégrader à cause de leurs structures complexes et de leurs propriétés xénobiotiques. La présence de colorants dans l'eau, même à basse concentration, est très visible et indésirable. Elle réduit la pénétration de la lumière, ce qui donne des effets dérogatoires sur la photosynthèse.

Colorants azoïques : Les colorants azotés sont les colorants les plus couramment utilisés dans l'industrie textile, sont des composés organiques contenant un groupe azoté (Figure III-1) qui s'avère être stable comme colorants de textile [141]. Les colorants azotés sont résistants à la lumière, aux acides, aux bases et à l'oxygène qui font que leur utilisation dans l'industrie textile soit très répandue [142].

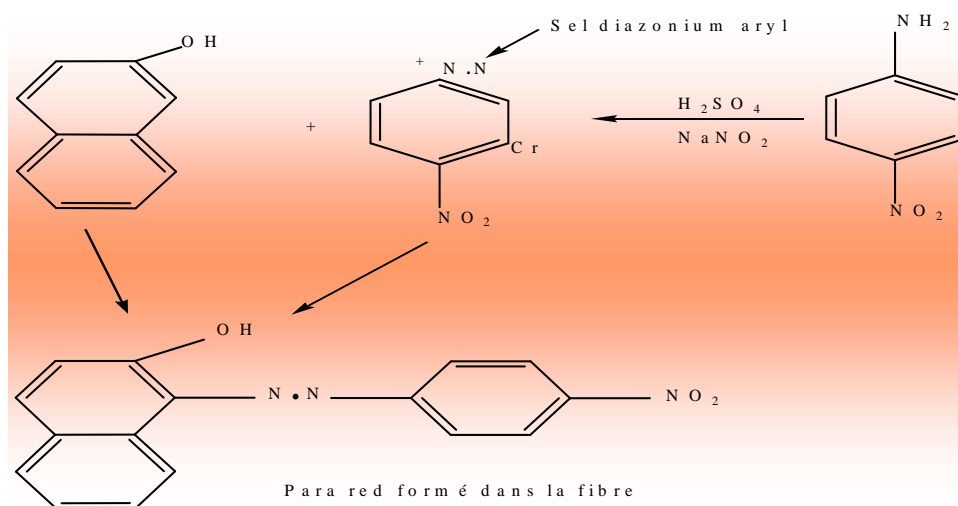


Figure III-1 : Squelette azoïque.

III-3-1-1-Colorants solubles dans l'eau

Les colorants acides ou anioniques sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les

fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textile [143-144].

III-3-1-2- Jaune de Supranol (4GL)

Le Jaune de Supranol nous a été fourni par les industriels de la SOITEX de Tlemcen (Soie et Textile), il est synthétisé et commercialisé par l'entreprise CIBA sous une appellation codée et commercialisée. C'est un colorant acide, soluble dans l'eau, destiné à la teinture des fibres protéiques et de polyamide. Les colorants acides sont généralement des sels sodiques de sulfoacides aromatiques selon leur structure chimique ces colorants appartiennent aux colorants azoïques diazoïques anthraquinoniques.

Tableau III-1 : Quelques propriétés physico-chimiques du Jaune de Supranol.

Propriétés	Jaune de Supranol (4GL)
Numéro de CAS	8005-52-5
Formule chimique	$C_{16}H_{10}N_2O_7S_2Na_2$
Masse moléculaire	452g/mol
λ_{max}	405(nm)
pKa	6.4
Caractérisation chimique	Colorant acide anionique azoïque
Etat	poudreux
Couleur	jaune
Odeur	inodore
Solubilité	120g/L (90°C)
Stabilité	La combustion peut produire des gaz toxiques CO ₂ , NO ₂ et SO ₂ .

III-3-3-Nécessité de traiter les effluents textiles

Pourquoi les rejets textiles sont-ils dangereux ?

III-3-3-1-Les dangers évidents

Eutrophisation : Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes.

Sous-oxygénation : Lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. On estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des micro-organismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau [145].

Couleur, turbidité, odeur : L'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott et al [146] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de 5×10^{-6} g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

III-3-3-2-Les dangers à long terme

La persistance : Les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradation biologique naturelle. Cette persistance est en étroite relation avec leur réactivité chimique [147].

Les composés insaturés sont moins persistants que les saturés,

Les alcanes sont moins persistants que les aromatiques,

La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,

Les substituant halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

Bioaccumulation : Si un organisme ne dispose pas de mécanismes spécifiques, soit pour empêcher la résorption d'une substance, soit pour l'éliminer une fois qu'elle est

absorbée, alors cette substance s'accumule. Les espèces qui se trouvent à l'extrémité supérieure de la chaîne alimentaire, y compris l'homme, se retrouvent exposées à des teneurs en substances toxiques pouvant être jusqu'à mille fois plus élevées que les concentrations initiales dans l'eau.

Cancer: Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [148]. Leurs effets mutagènes, tératogène ou cancérigène apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous-produits d'oxydation : amine cancérigène pour les azoïques, leuco-dérivé pour les triphénylméthanés [149].

Sous produits de chloration (SPD): Le chlore utilisé pour éliminer les microorganismes pathogènes réagit avec la matière organique pour former des trihalométhanés (THM) pouvant atteindre plusieurs centaines de mg/L. Les SPD sont responsables du développement de cancer du foie, des poumons, des reins et de la peau chez l'homme [150].

III-3-4- Méthode de traitement des rejets liquides

Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives.

La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage...) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide-liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay, Buckley, kurbus et al [151,152]. Se divisent en trois types :

Physique: - Méthodes de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation),

- Adsorption (sur charbon actif),

Osmose inverse et filtration,

- Incinération.

Chimique : - Oxydation (oxygène, ozone, oxydants tels que NaOCl et H₂O₂),

- Réduction (Na₂S₂O₄),

- Méthode complexométrique,

- Résine échangeuse d'ions.

Biologique : - Traitement aérobie,

- Traitement anaérobie

IV-3-2- Substance inorganique étudiée : Le nickel

Le nickel est un oligo-élément rencontré en quantités assez importantes dans la nature. Les minerais de nickel existant à l'état naturel ne présentent pas de dangers significatifs. En revanche, les produits de synthèse présentent un potentiel de risque considérable. Ainsi, une accumulation de nickel dans l'environnement se produit par suite d'épandage de boues d'épuration et de compost [210].

Les procédés utilisés pour l'extraction du nickel métallique, dont certains donnent naissance à des produits intermédiaires et résiduels de très forte toxicité représentent un potentiel de risques important. Les principaux composés du nickel sont les suivants :

- Le nickel tétracarbonyle ($\text{Ni}(\text{CO})_4$): liquide incolore hautement toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication de Nickel pur.
- Le monoxyde de nickel (NiO): poudre gris vert insoluble dans l'eau, utilisée pour la coloration des verres.
- Dichlorure de nickel (NiCl_2): utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication de catalyseurs au nickel et pour le nickelage galvanique.

IV-3-2-1- Origines

Le nickel figure en 28^{ème} position des éléments les plus répandus. La teneur de la croûte terrestre en nickel est d'environ 0,008 % en poids. Le noyau de la terre contient sans doute de grandes quantités de nickel. Le nickel n'existe pas à l'état élémentaire sauf dans les météorites [210]. Le nickel est un allergène alimentaire important puisqu'une alimentation normale en amène 0,3 à 0,6 µg par jour dont seulement 5 à 10 % seront résorbés. Les aliments riches en nickel sont les suivants: le cacao, les harengs, les huîtres, divers légumes (épinards, haricots verts, oignons, petits pois, tomates), les margarines, les mayonnaises industrielles, les poires, le thé, ainsi que certains aliments enrichis en nickel par la cuisson dans des casseroles dites en "acier inoxydable" (surtout le café, les légumes, le poivre, les pommes, la rhubarbe, le vinaigre). Le nickel est surtout utilisé pour la fabrication des alliages durs, malléables et résistants à la corrosion (81 %), d'enduits (11 %), de pièces de monnaie, de catalyseurs, d'appareils et instruments pour laboratoires de chimie, de thermophiles et de matériaux magnétiques.

IV-3-2-2- Pathologie / Toxicologie

Le métal et ses composés inorganiques sont considérés comme étant assez peu toxiques. Ils peuvent cependant entraîner des troubles cutanés chez les personnes qui les manipulent régulièrement. En revanche, certains composés organiques sont extrêmement toxiques (p. ex. nickel tétracarbonyle) et possède un fort potentiel allergène. Les vapeurs et poussières de nickel sont sans doute cancérigènes au même titre que certains autres composés du nickel. L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate, Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz. Il peu aussi avoir un échec respiratoire, échec de naissance, asthme et bronchite chronique, et des problèmes cardiaques.

IV-3-2-3- Comportement dans l'environnement

Dans les systèmes aquatiques, le nickel existe généralement sous forme de Ni^{2+} . La forme sous laquelle on le trouve dans l'eau dépend entre autres du pH. Les composés de nickel rencontrés dans le milieu aquatique sont généralement recensés et indiqués comme nickel global, ceci bien que la gamme des composés parvenant dans le milieu aquatique par suite de rejets anthropogènes englobe aussi bien des sels solubles que des oxydes insolubles ou encore des poussières de nickel métallique. En l'état des connaissances actuelles, il n'existe pas de composés de nickel qui soient présents exclusivement dans le milieu aquatique. Le nickel est surtout présent dans l'atmosphère sous forme d'aérosols. La forme métallique est stable. La détermination des composés de nickel spécifique au milieu atmosphère est extrêmement difficile, car leur concentration y est assez faible, et par ailleurs, les diverses méthodes d'analyses ont pour effet de modifier les substances.

D'après les chiffres d'émission, les principaux composés de nickel rencontrés dans l'atmosphère sont les sulfates de nickel, les oxydes complexes de nickel, le monoxyde de nickel et, dans de moindres proportions, des poussières de nickel métallique.

Dans les sols, le nickel peut se présenter sous des formes diverses, par exemple sous la forme de minéral cristallin inorganique (ou précipité), de chélates complexes ou d'ion libre. Le comportement des composés de nickel dans les sols dépend des propriétés des différents composés, mais aussi du type de sol. C'est pourquoi, il n'est pas possible de généraliser. La désorption en nickel dans la solution du sol tend à croître à mesure que le pH diminue.

De nombreuses plantes accumulent le Ni contenu dans le sol, généralement par la voie de leur système racinaire (jusqu'à 700 fois pour les pins). Dans des conditions naturelles, les teneurs

dans les plantes sont inférieures à 1 mg/kg mais dans des sols serpentinières, des concentrations de 100 mg/kg ont été décelées, voire même de 1150 mg/kg sur des végétaux cultivés sur sols traités par des boues d'épuration.

IV-3-4- Normes admissibles

Il est indispensable de mettre en œuvre toutes les techniques, les doses limites admissibles, et surtout pour éviter l'exposition au nickel carbonylé.

Nickel métallique : 1 mg/m³

Composés solubles en nickel : 0,1 mg/m³

Sulfure de nickel grille, fumé et poussières en nickel : 1 mg/m³

Nickel carbonylé : 0,35 à 0,05 mg/m³

L'absorption quotidienne mesurée par l'excrétion fécale se situe aux environs de 258 à 289 µg/jour, suivant KENT et SCHRODER. L'alimentation apporte environ 0,3 à 0,5 µg de nickel /jour, surtout par l'intermédiaire des légumes verts. Il est possible de détecter la présence de nickel dans un objet: une solution alcoolique de dimethylglyoxime et quelques gouttes d'une solution à 10 % d'hydroxyde d'ammonium qui provoque en cas de présence de celui-ci une coloration rouge.

III-4- Protocole expérimental d'adsorption

Les paramètres d'adsorption des charbons actifs étudiés ont été déterminés en étudiant l'adsorption sur ces charbons du jaune de Supranol en fonction du temps, de la dose de l'adsorbant, et de pH [153-154].

III-4-1- Etude la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25 mL de solution à étudier de concentration connue a été mélangé et agité respectivement avec 0,05, 0,1, 0,2, 0,4 et 0,6 g des charbons actifs étudiés pendant un temps qui a été déterminé préalablement. Après filtration, la solution a été analysée afin de déterminer sa concentration qui permettra la détermination du pourcentage d'élimination de la substance à fixer.

III-4-2- Etude de l'effet du pH

Le pH de la solution et de l'adsorbant joue un grand rôle dans l'adsorption. Cette dernière peut être particulièrement défavorisée aux pH basiques. Beaucoup d'études [155-156] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés organiques, cationiques et anioniques.

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du jaune de Supranol par les charbons actifs des algues marines et les deux autres charbons actifs est effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH allant de 2 jusqu'à 12 pour les substances organiques. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants associée aux différentes formes chimiques présentes en fonction de pH. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés.

III-4-3- Isotherme d'adsorption des substances étudiées

L'isotherme d'adsorption est la courbe liant, à une température fixée, la quantité de produit adsorbée par masse initiale d'adsorbant à la concentration restant en phase fluide après équilibre d'adsorption. Les intérêts de l'isotherme d'adsorption pour un système adsorbant/adsorbat sont multiples. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, elle permet aussi d'avancer des hypothèses sur le mode d'adsorption. En effet, son allure est représentative de certains phénomènes mis en jeu : adsorption monocouche ou multicouches, interactions latérales entre molécules ou non.

III-4-3-1- Représentation graphique d'une isotherme d'adsorption

L'isotherme d'adsorption, caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre un adsorbant et un adsorbat, s'obtient généralement à partir d'expériences en batch où l'on mesure la concentration stabilisée de l'adsorbat restant en phase fluide après adsorption. La quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L) est calculée à l'aide du bilan matière :

$$q_e = \frac{(C_0 - C_{eq})}{1000 m} V \quad (11)$$

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

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

m : masse d'adsorbant (g).

V : volume d'adsorbant (L).

Dans cette partie, on étudie les isothermes d'adsorption d'une substance organique sur les quatre charbons actifs proposés. Dans une série de béchers, on introduit successivement une masse optimale (g) de charbon actif qui est mise en contact avec 25 mL de la solution de concentration initiale connue, l'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé. Puis le filtrat est analysé et la quantité q_e calculée selon l'équation citée ci-dessus.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées selon les cas, par les modèles classiques de Langmuir et de Freundlich avec une qualité statistique satisfaisante, les coefficients de corrélation acceptable étant en général supérieur à 0,90. Nous nous intéresserons particulièrement aux isothermes d'adsorption de ces polluants par le charbon actif que nous avons préparé.

III-4-4-Cinétiques d'adsorption

Les cinétiques d'adsorption des substances organiques et inorganiques étudiées sur les charbons actifs à base d'algues marines ainsi que sur les deux autres de charbons actifs ont été déterminées.

III-4-4-1- Protocole expérimental

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption des substances organiques, des expériences d'adsorption sont réalisées à un pH donné avec des concentrations de polluants étudiés fixes. Un volume de 25 mL de solution à étudier est mis en contact avec une dose optimale déterminée préalablement. On fait alors varier le temps de contact (5, 15, 20, 30, 60, 120, 180, 240, 300, 360, et 480 min) entre les substances à étudier et l'adsorbant. Le pH choisi pour cette étude a été préalablement déterminé.

III-4-5- Influence de la température

Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption du Jaune de Supranol. L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du 4GL nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) en combinant la relation thermodynamique de Gibbs $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T \Delta S^\circ$ et l'équation de Vant'Hoff :

$$\Delta G^\circ = -RT \ln K_d \quad (12)$$

$$\ln K_d = \Delta S^\circ / R + \Delta H^\circ / RT \quad (13)$$

K_d représente le coefficient de distribution: il est défini comme étant le rapport de la concentration du soluté (4GL) dans le solide exprimé en mg/g sur celle du même soluté dans la solution exprimée en mg/cm³. Il se calcule par l'équation suivante :

$$K_d = \frac{x/m}{C_{eq}} \quad (14)$$

R étant la constante des gaz parfait et T la température de l'isotherme d'adsorption en degré Kelvin (K). Les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° sont déterminés à partir du tracé $\ln K_d = f(1/T)$

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique.

De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées [157-160]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les charbons actifs à base d'algues marines ainsi que le charbon actif Aldrich et Merck, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du Jaune de Supranol aux quelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant activé donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie.

IV-6-2- Préparation des solutions de nickel

Les solutions aqueuses du polluant (Ni^{2+}) de concentration connue a été préparée par dissolution des quantités exactes par pesée dans l'eau distillée. Le $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, (sel de *Mohr*) ont été utilisés pour préparer les ions métalliques.

Cette partie sera divisée en quatre sections :

- Une étude préliminaire concernant l'activation chimique à 20 % de H_3PO_4 .
- Des activations à différentes concentrations d' H_3PO_4 ,
- L'effet thermique sur les meilleurs charbons obtenus,
- Une application pour l'élimination du jaune de Supranol et le nickel.

PREMIERE PARTIE

IV-1- Etude préliminaire.

Sachant que l'oxydation des charbons activés en solution est une méthode facile pour introduire des groupes fonctionnels pouvant être responsable de l'amélioration du taux d'adsorption des supports solides et comme étude préliminaire, on a activé les deux algues marines par de l'acide phosphorique à 20 %. L'acide phosphorique est préféré en raison de l'absence de corrosion. L'activation par l'acide phosphorique a été appliquée à différents matériaux. Ce réactif induit des changements importants dans la décomposition des matériaux lignocellulosiques car elle favorise la dépolymérisation, la déshydratation et la redistribution des constituants biopolymères du matériau, favorisant la conversion des composés aliphatiques en des composés aromatiques à de basses températures comparativement à la pyrolyse sans additifs, augmentant ainsi le rendement.

Une étude complète a été faite pour les échantillons préparés avec cette concentration d'acide suivie d'une caractérisation des supports préparés en enfin une application pour l'élimination de polluants tels que le jaune de Supranol et le nickel.

IV-1-1-Teneur en cendres et le taux d'activation (burn-off)

Habituellement, les matériaux avec des contenus de cendres inférieurs produisent des charbons très efficaces [161]. D'après différents auteurs, la présence de cendres dans le

carbonisât aurait un effet catalytique sur la réaction de gazéification d'un charbon minéral [162, 163]. Notons que la teneur en cendres peut en partie influencer le rendement en charbon actif d'un précurseur, c'est-à-dire, plus la teneur en cendres est importante, plus le rendement en charbon actif est élevé [121].

Tableau IV-1 : Taux de cendres et burn-off des algues marines activées à 20% d'H₃PO₄.

Charbons	Masse initiale	Masse finale	Taux de cendre	Burn-off
à base d'algue verte	0,1g	0,017	1,7%	46%
à base d'algue brune	0,1g	0,03	3%	37,5%

D'après les résultats obtenus, les charbons à base d'algues activées chimiquement à 20% d'H₃PO₄ varient selon l'espèce algale, car la teneur en cendre du charbon à base d'algue brune est plus important que celui du charbon à base d'algues brunes ; ce qui influence effectivement le rendement du taux d'activation comme il est indiqué sur le tableau (IV-1).

IV-1-2. Caractérisation des charbons actifs préparés

IV-1-2.1. Surface spécifique par la méthode BET

La caractérisation des charbons activés chimiquement avec H₃PO₄ à 20% de concentration et pyrolysé à 600°C est résumé dans les tableaux (IV-2 et IV-3). Les résultats du BET exprime la surface (S_{BET}), la surface extérieure (S_{ext}) qui comprend: (les mésopores et les macropores, surface des micropores (S_{mic}), volume poreux total (V_t) et le diamètre moyen des pores (D_p). Les résultats sont obtenus en appliquant l'équation BET à l'adsorption de N₂ à 77 K.

Tableau IV-2 : Paramètres de B.E.T de l'algue activée à l'H₃PO₄ à 20%-3h à 600°C

S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	% of S _{ext}	S _{mic} (m ² /g)	% of S _{mic}	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	D _p (Å°)
526.405	308.156	58.53	218.250	41.46	0.566	0.108	66.6

La surface B.E.T du charbon actif à base d'algue brune est de 526.40 m²/g et de surface externe de 308.156 m²/g représentant 58.53% de la surface totale alors que la surface des micropores est de 218.25m²/g dont le pourcentage est de 41.46%. Ces résultats permettent de déduire que ce charbon à base d'algue brune présente une texture hétérogène quant la répartition des micro et mésopores [93].

Tableau IV-3 : B.ET de l'algue verte activée à l'H₃PO₄ à 20%-3h à 600°C

S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	% of S _{ext}	S _{mic} (m ² /g)	% of S _{mic}	V _t (cm ³ /g)	V _{mic} (cm ³ /g)	D _p (Å)
882,88	793,84	89,91	89,04	10,08	1,47	0,093	66,77

Le charbon activé avec l'H₃PO₄ à 20% à base d'algue verte a une surface BET de 882.886 m²/g qui est principalement constituée de mésopores car la surface externe est de 793.847 m²/g et qui est supérieure à la surface des micropores qui est de (89.04 m²/g) . La moyenne du diamètre des pores est de 66.60 Å concernant les deux charbons activés préparés. Cette caractéristique est indicatrice de la mesoporosité.

La figure IV-1 représente les isothermes de BET obtenues pour le charbon actif de Merck, Aldrich et des charbons actifs préparés à base d'algues vertes et brunes. L'isotherme d'adsorption pour le charbon actif de Merck est de type I selon la classification de BDDT, elle présente une augmentation du volume de l'azote adsorbé dans les pressions relativement petites et un plateau pour les pressions intermédiaires (0,05 à 0,90), et finalement une petite augmentation graduelle aux valeurs de pressions élevées. Le charbon actif issus des algues marines verte et brune et le charbon d'Aldrich ont des isothermes de l'adsorption plus complexes caractérisés par une même augmentation continue parallèlement aux valeurs de pressions très élevées.

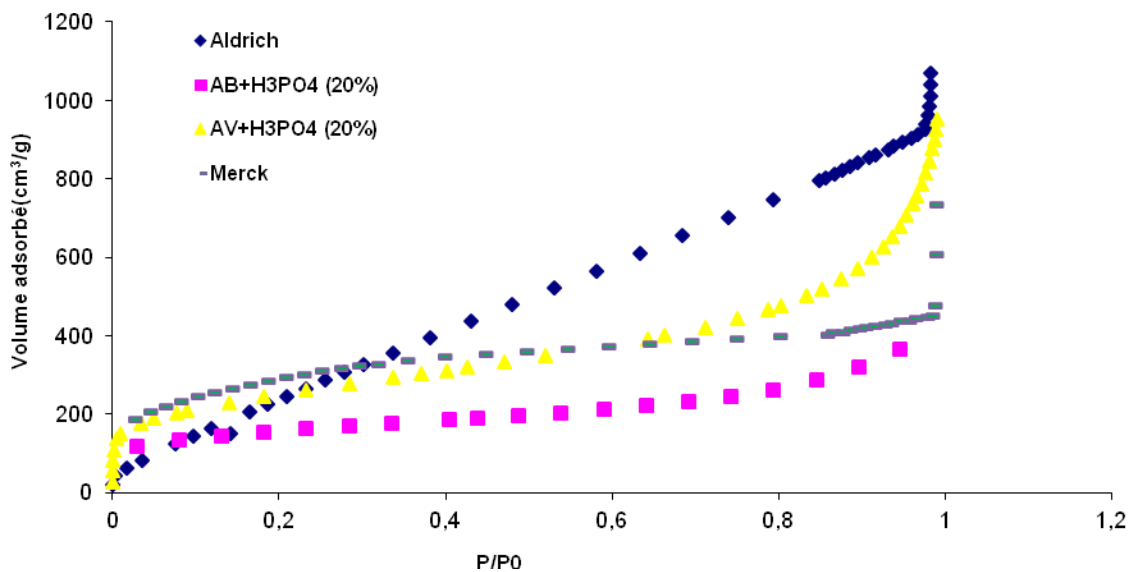


Figure IV-1 : Isothermes d'adsorption de BET pour les charbons actifs des deux algues, de Merck, et d'Aldrich.

Selon l'étude bibliographique décrite ultérieurement, le calcul de la surface spécifique peut être effectué selon la méthode BET. L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé. Rappelons que l'équation BET est utilisée en pratique sous sa forme linéaire :

$$\frac{P}{V(P_0 - P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (15)$$

Cette surface spécifique peut être obtenue graphiquement en traçant $P/(V \cdot (P_0 - P))$ en fonction de P/P_0 (figure IV-2) donnant ainsi une droite de pente a et d'ordonnée à l'origine b permettant de déterminer les constantes V_m et C .

La méthode d'activation adaptée ici a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour l'azote) de 882 m²/g pour le charbon préparé à base d'algue verte et de 526 m²/g pour le charbon préparé à base d'algue brune, ce sont des superficies moyennement appréciable d'autant plus que les superficies des deux charbons commerciaux Merck et Aldrich sont largement supérieures. Ces valeurs montrent bien que les charbons actifs étudiés sont des adsorbants moins avantageux car les valeurs de leurs superficies sont inférieures à 900 m²/g.

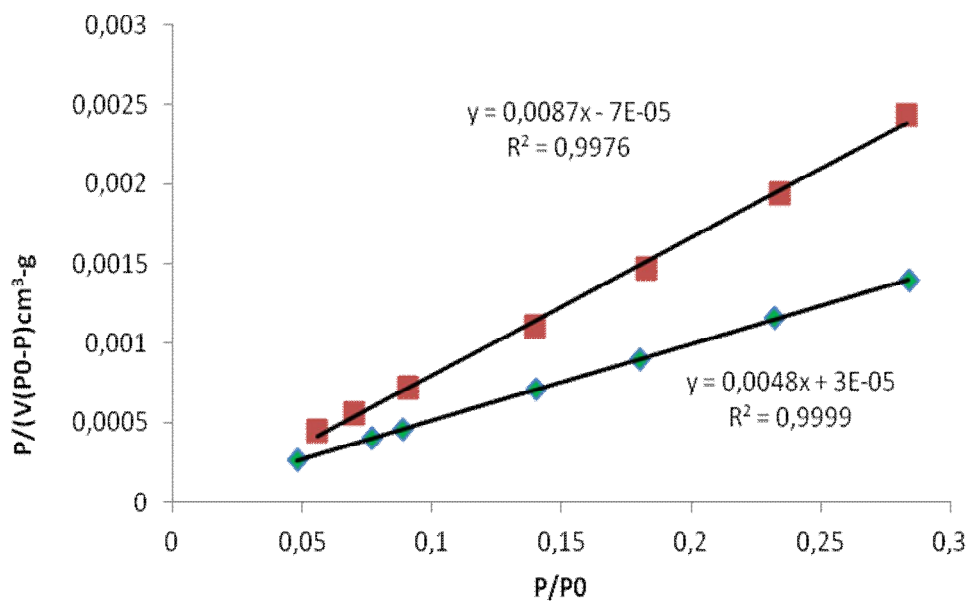


Figure IV-2 : Isothermes BET pour les charbons actifs à base d'algues verte et brune.

La capacité d'adsorption vis-à-vis du bleu de méthylène est déterminée pour estimer la mésoporosité d'un adsorbant solide étant donné que cette molécule occupe une surface de

119 Å². La surface spécifique selon la méthode de BET est légèrement supérieure à la valeur trouvée selon la capacité maximale d'adsorption du bleu de méthylène. Le rapport S_{BM}/S_{BET} indique la proportion de la surface disponible pour la molécule du bleu de méthylène qui a une plus grande taille. Les proportions (0,37) et (0,75) respectivement pour le charbon à base d'algue verte et brune ont été trouvées comme cela est reporté dans le tableau (IV-4). La proportion indiquée du charbon à base d'algue brune se trouve située entre les deux charbons commerciaux, ceci indique une porosité plus hétérogène où l'existence d'une structure mixte microporeuse et mésoporeuse. Cependant, la présence des groupements fonctionnels peut aussi avoir une influence sur la fixation de l'adsorbat en fournissant des sites supplémentaires pour l'adsorption, ce qui peut expliquer la capacité d'adsorption obtenue.

Tableau IV-4 : Surfaces BET et les celles accessibles au BM des charbons actifs étudiés

Adsorbants	$S_{BET}(m^2/g)$	$S_{BM}(m^2/g)$	S_{BM}/S_{BET}
Charbon à base d'algue verte	882	329	0,37
Charbon à base d'algue brune	516	385	0,75
Charbon de Merck	1031	800	0,78
Charbon d'Aldrich	1301	934	0,72

V-1-2.2. Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs. Afin de comparer les charbons actifs préparés avec les deux autres charbons actifs commerciaux, nous avons mesuré leurs indices qui sont regroupés dans le tableau IV-5 et représentés sur la figure IV-3

Tableau IV-5 : Détermination de l'indice d'iode des charbons actifs étudiés.

Adsorbant	Charbon à base d'algue verte	Charbon à base d'algue brune	Charbon actif de Merck	Charbon actif d'Aldrich
Indice d'iode(mg/g)	710.7	553.96	828,1	883,4

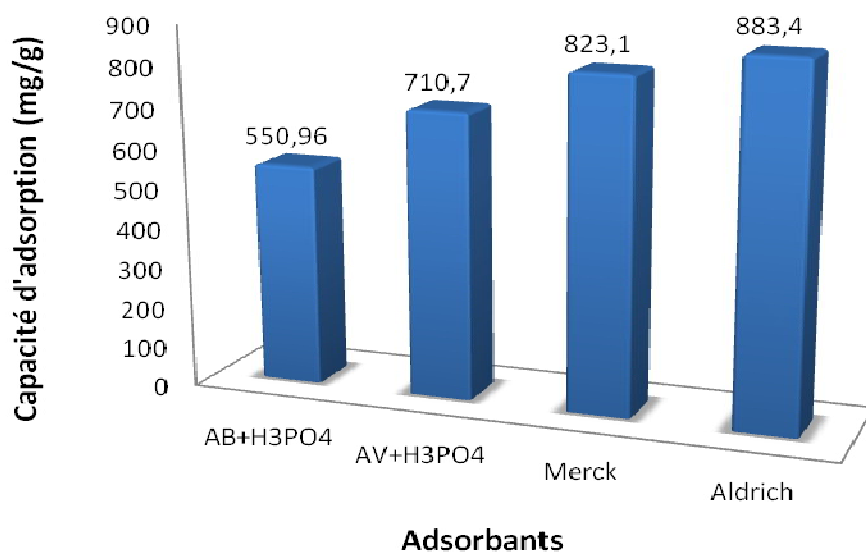


Figure IV-3 : Valeurs de l'indice d'iode des divers adsorbants étudiés

Les résultats obtenus montrent bien que les charbons actifs préparés sont de capacités inférieures à 900mg/g, tel qu'il a été montré sur l'histogramme (IV-3) et donc on peut dire que leurs qualité poreuse est de type micro et mésopore; ceci concernant les charbons à base d'algues verte et brune [164].

I-1-2.3-Indice de Bleu de Méthylène

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon compay method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30minutes avec le charbon actif. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par les charbons testés.

Tableau IV-6 : Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents adsorbants

Adsorbants	Charbon à base d'algue verte	Charbon à base d'algue brune	Charbon actif de Merck	Charbon actif d'Aldrich
Indice de Bleu de Méthylène (mg/g)	177.55	168,80	172.75	297

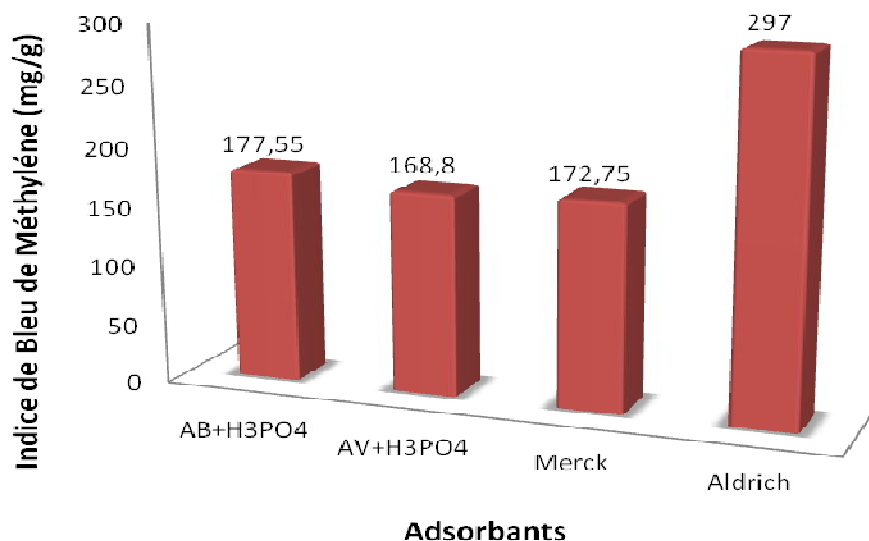


Figure IV-4: Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés

La figure (IV-4) représente la variation de l'indice de Bleu de Méthylène en fonction des adsorbants étudiés. Les résultats obtenus cités dans le tableau (IV-6) indiquent que les charbons préparés ont une mésoprosité moyenne par rapport à celle du charbon commercial Aldrich qui est plus importante.

IV-1-2-4.-Interprétation des spectres IRTF

Cette analyse s'effectue sur des pastilles de obtenues en mélangeant le charbon au KBr. Les spectres infrarouges des charbons actifs sont reportés sur les figures suivantes :

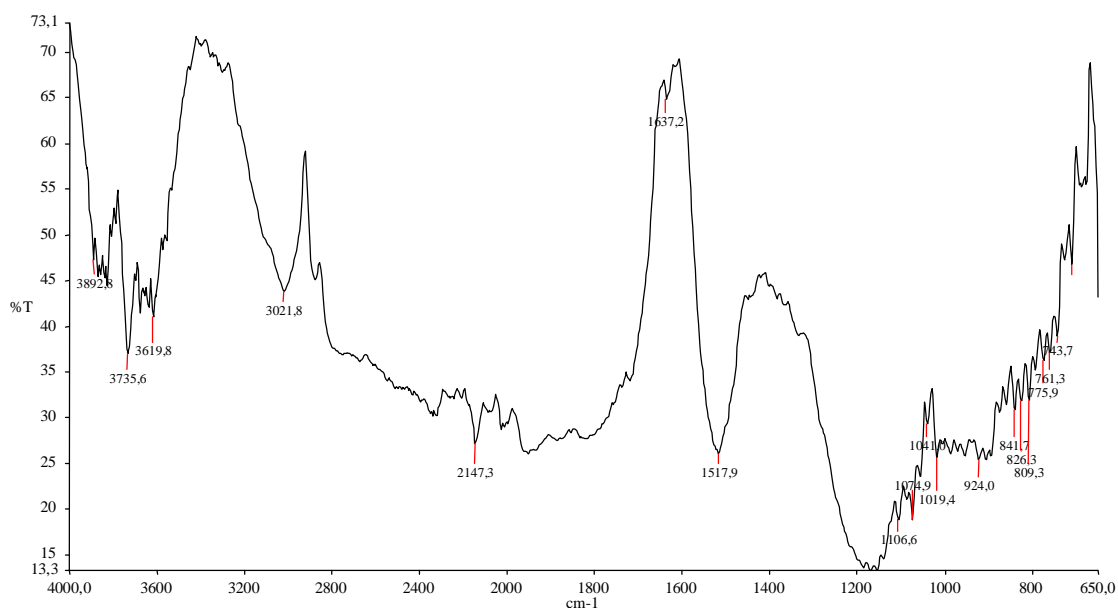


Figure IV-5: Spectre de transmission IRTF du charbon actif du Merck

Pour le charbon actif de Merck, une assignation des bandes IR selon la littérature :

- 3619,8, 3735,6, 3892,8 cm^{-1} : ces bandes peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols ;
- 3021,0 cm^{-1} : groupements -O-H, -NH₃⁺ ;
- 2147,3 cm^{-1} : groupements -C=CH, -N=C=H-, et -N=C=S ;
- 1517,9 cm^{-1} : groupements amide de NH et -NH₃⁺. C=N- cycles conjugués, et soufrés ;
- 1106,6 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O. Groupement amide I. éthers C-O-C et esters ;
- 1074,9 cm^{-1} : vibration d'élongation de C-O, groupements de toute classe. Vibration d'élongation asymétrique de C-Cl. Groupements esters C-O-C ainsi que C-O-C ;
- 1041,0 cm^{-1} : vibration d'élongation C-O (-C-OH) de groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques. Groupements soufrés S=O ;
- 1019,4 cm^{-1} : groupements alcools C-OH primaire ou éventuellement tertiaires ;
- 809,3, 826,3, et 841,7 cm^{-1} : groupements alcènes. Liaisons 1(C-H) aromatiques isolé. Vibration d'élongation N=O de NO₃.

Cycles benzéniques de deux atomes de H voisins (1,4- disubstitution et 1,3, 4-trisubstitution.

Vibration d'élongation asymétrique(C-Cl) à 809,3 et 826,3 cm^{-1} ;

- 743,7 cm^{-1} : groupements alcènes. Cycle aromatique monosubstituée (cinq atomes de H voisins). Cycles benzéniques 1,2-disubstitution. Vibration d'élongation asymétrique (C-Cl) ;

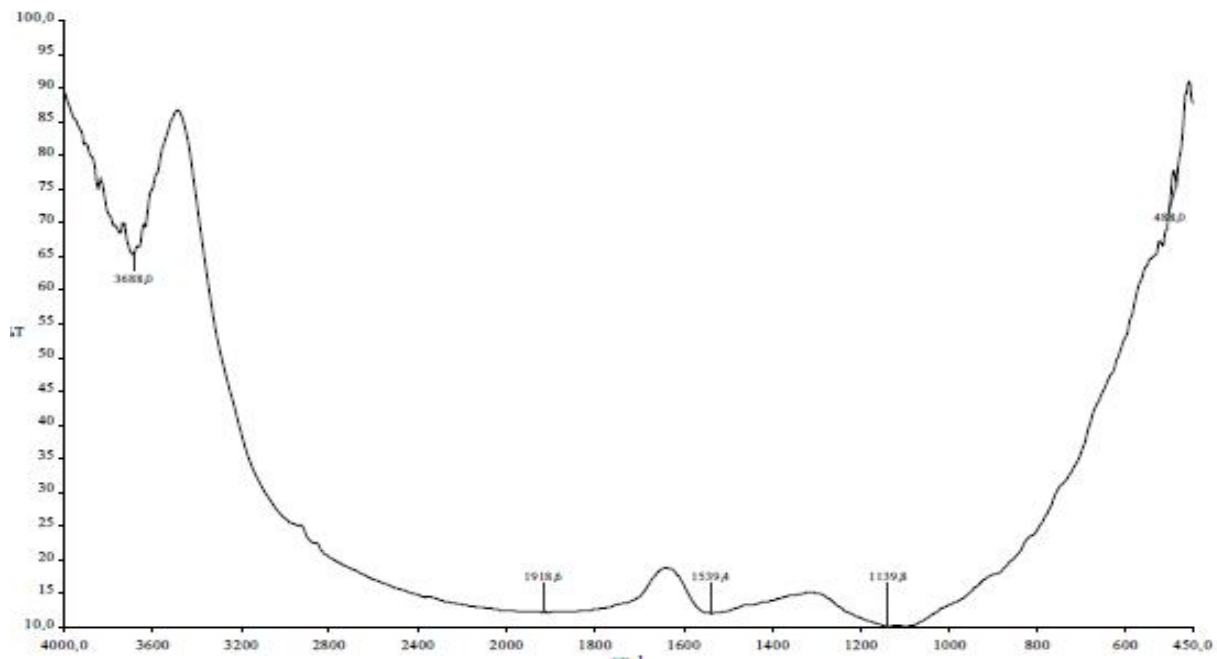


Figure IV-6 : Spectre de transmission IRTF du charbon actif d'Aldrich.

Pour le charbon actif d'Aldrich, cinq bandes apparaissent et qui sont assignées selon la littérature :

- $3688,0 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation des groupements O-H dans les alcools ou éventuellement les phénols. Elle indique aussi la présence de la molécule d'eau de cristallisation ;
- $3680,0 \text{ cm}^{-1}$: probable présence de O-H non associé ;
- $1918,6 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C=O, C=C, C=N, et N=O ;
- $1539,4 \text{ cm}^{-1}$: une large bande, elle indique la présence de groupement amide I.
- $1139,8 \text{ cm}^{-1}$: vibration d'élongation C-O représente des groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques de type C-O-H une ou deux bandes de forte intensité résultant de la vibration d'élongation C-O (groupement de toute classe).

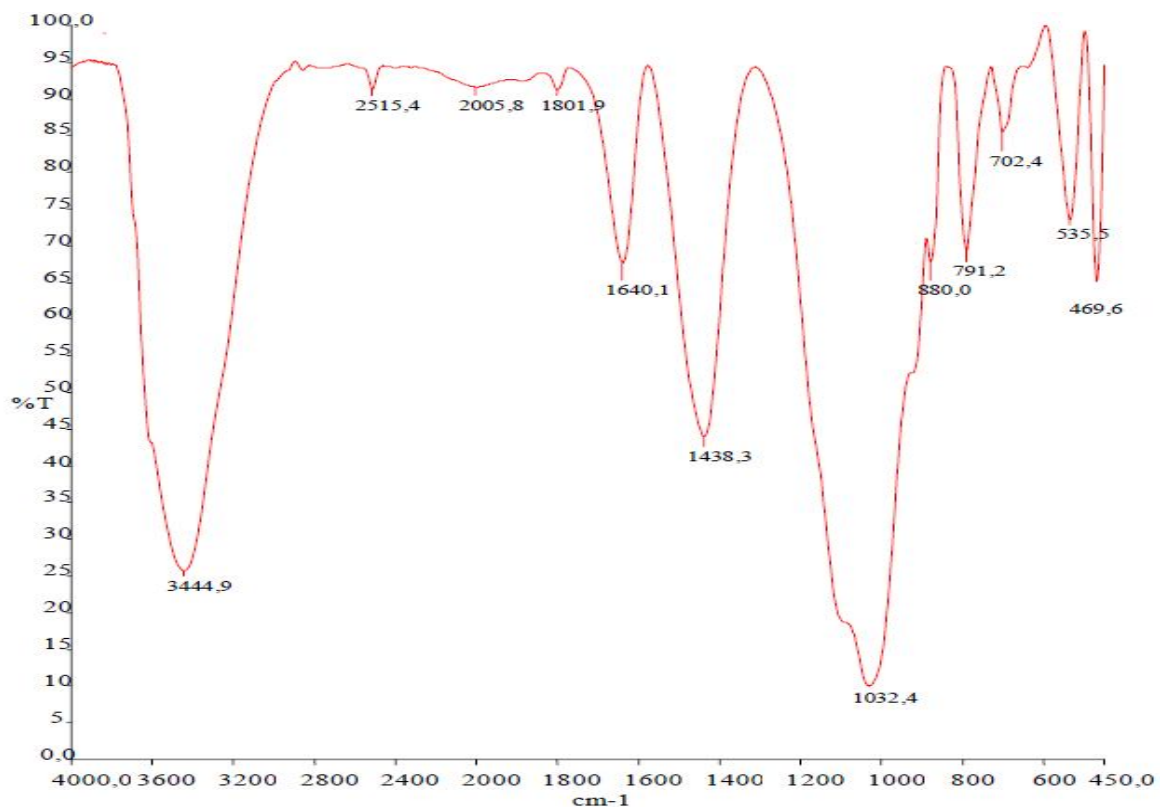


Figure IV-7 : Spectre de transmission IRTF du charbon actif à base d'algue brune active chimiquement avec H_3PO_4 à 20% pyrolysée à 600°C .

L'analyse du spectre IR mesuré, montre la présence

- d'une bande large et forte à 3445 cm^{-1} , qui est due à la vibration d'élongation du groupement hydroxyle O-H.

- Une bande fine et faible à 2515 cm^{-1} , qui pourrait indiquer la présence d'une amine
- Une bande fine et moyenne apparaît à 1640 cm^{-1} due à la vibration d'élongation du groupement carbonyle CO,
- une seconde bande fine et forte apparaît à 1438 cm^{-1} et qui pourrait indiquer la présence de l'ion carboxylate COO^- .
- Une bande large et forte apparaît à 1032 cm^{-1} , due à la vibration du groupement C-O.
- Une bande fine et moyenne à 791 cm^{-1} , due à la vibration du groupement aromatique

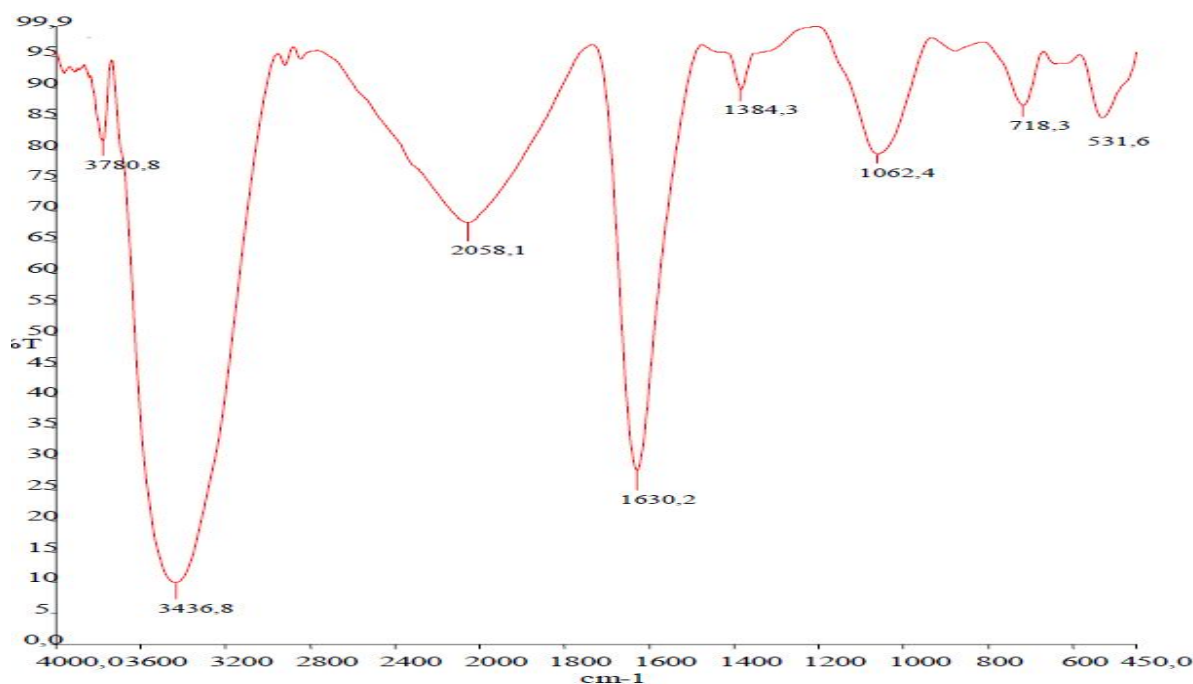


Figure IV-8 : Spectre de transmission IRTF du charbon actif à base d'algue verte active chimiquement avec H_3PO_4 à 20% et pyrolysée à 600°C .

L'analyse du spectre IR mesuré, montre la présence :

- d'une bande fine et moyenne à 3780 cm^{-1} , qui est due à la vibration du groupement hydroxyle O-H libre (monomère).
- une deuxième bande forte et large à 3445 cm^{-1} qui est due à la vibration du groupement hydroxyle O-H lié (polymérique).
- Une bande large et moyenne à 2058 cm^{-1} , qui pourrait être attribué à la vibration d'élongation de $-\text{C}\equiv\text{C}-$.
- Une bande fine et forte apparaît à 1630 cm^{-1} due à la vibration d'élongation du groupement carbonyle CO.
- Une bande faible à 1384 cm^{-1} et qui pourrait indiquer la présence de l'ion carboxylate COO^- .

- Une bande large et faible apparaît à 1062 cm^{-1} , due à la vibration du groupement C-O.
- Une bande large et faible à 718 cm^{-1} , due à la vibration du groupement aromatique

D'après les spectres obtenus des charbons actifs à base d'algues marines activées chimiquement, nous pouvons dire que plusieurs groupements fonctionnels apparaissent qui peuvent jouer un rôle important dans la fixation du polluant étudié.

IV-1-2.5- pH de point de charge zéro (pH_{pcz})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ} . Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond à une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus sont montrés dans le tableau (IV-7) et représentés graphiquement sur la figure (IV-9).

Tableau IV-7 : Point de charge zéro des quatre adsorbants

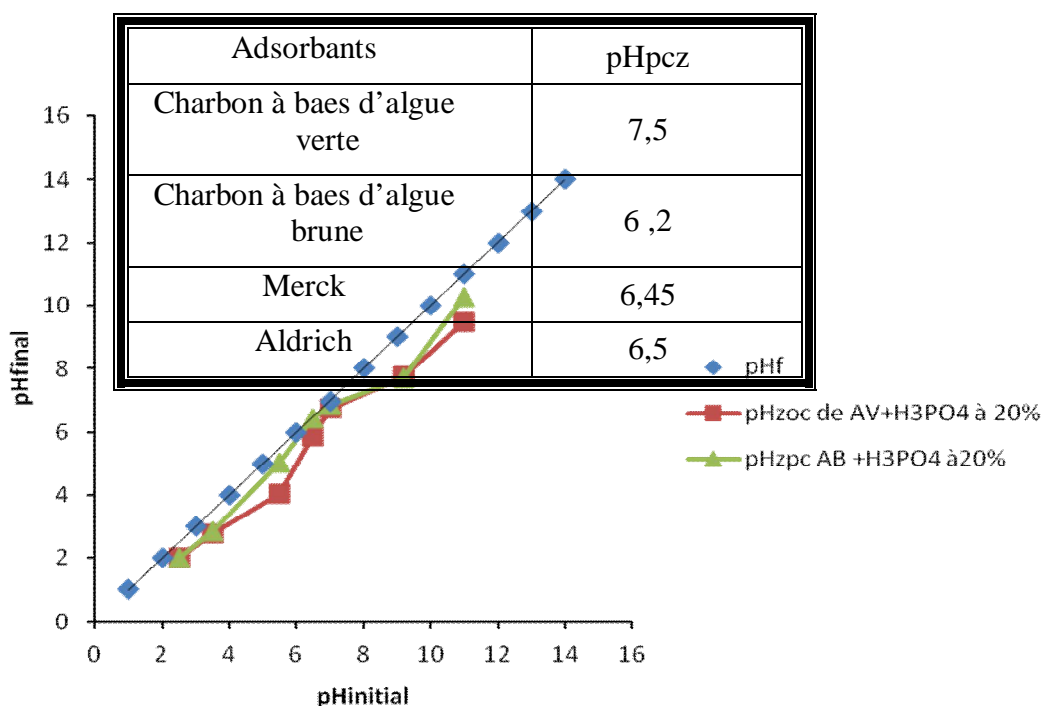


Figure IV-9: Courbe représentant le pH zpc des charbons actifs à base d'algues marines

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut-être élucidée à travers la détermination du pH_{zpc} de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisé à $\text{pH} > \text{pH}_{\text{zpc}}$; l'adsorption des anions est favorisé à $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude

la valeur (0) de ΔpH coïncide avec la valeur initiale du pH de 7.5 pour l'adsorbant à base d'algue verte activée chimiquement et à la valeur du pH initial de 6.2 pour l'adsorbant d'algue brune activée chimiquement comme l'indique la figure IV-9. Il est à noter que la surface de l'adsorbant change sa polarisation en fonction de la valeur du pH de la solution et de la valeur du pH_{zpc} du solide. Comme observé, aux valeurs de $\text{pH} < \text{pH}_{\text{zpc}}$, la surface devient chargée positivement donc l'adsorption de ce colorant est favorable, ceci est dû à la présence de plusieurs groupements fonctionnels tel que : OH^- ; COO^- etc. ...

L'activation chimique des algues marines par l'acide phosphorique augmente les groupements fonctionnels acides (carboxyliques, laconiques et phénoliques). Le pH_{PCZ} est de 7.5, au-delà de cette valeur de pH du charbon ($\text{pH} > \text{pH}_{\text{PCZ}}$) l'adsorption de substances chargées négativement (Jaune de Supranol) est défavorisée. A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH_{PCZ} ($\text{pH} < \text{pH}_{\text{PCZ}}$), la surface du charbon étant chargée positivement et la substance à éliminer étant chargée négativement, il y a attraction. Donc, une augmentation de la capacité d'adsorption en résulte.

Pour les charbons actifs commerciaux de Merck et d'Aldrich, le pH_{PCZ} est 6.45 et 6,5 respectivement. Donc les charbons actifs commerciaux ont des pH_{PCZ} similaires et leurs surfaces deviennent négativement chargées à un pH supérieur à celui du pH préparé.

IV-2- Application a l'adsorption:

IV-2-1- Etalonnage de la solution

Pour le colorant étudié (Le jaune de Supranol), nous avons utilisé la méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, à avoir $A < 1,2$. Ainsi, nous nous assurons que la concentration des échantillons analysés reste suffisamment faible pour appliquer correctement la loi de Beer-Lambert. Ces solutions sont analysées à l'aide d'un spectrophotomètre. Nous établissons alors la droite d'étalonnage représentant l'absorbance à une longueur d'onde donnée pour chaque substance étudiée en fonction de la concentration (C).

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration du Jaune de Supranol est : $A = 0,0413 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9921$, ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Cette équation est utilisée pour calculer la concentration d'une solution donnée.

IV-2-2- Effet du temps de contact

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface). Des études similaires ont été rapportées par [165, 166].

Tableau IV-8 : Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption du 4GL par les différents adsorbants étudiés

Charbons	à baes d'algue verte	à base d'algue brune	Merck	Aldrich
Le temps d'équilibre (min)	60	60	120	180

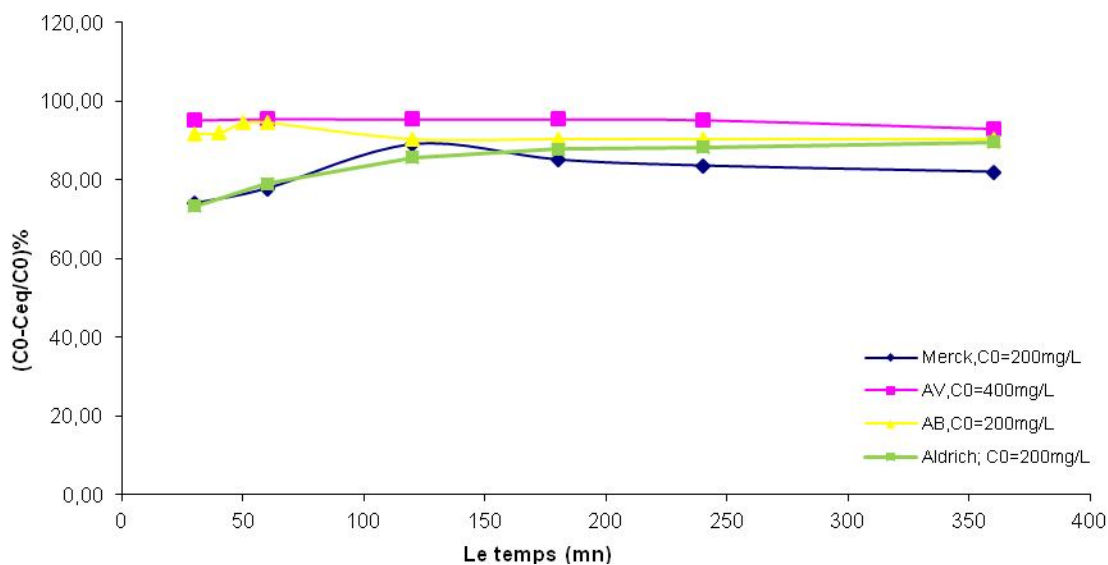


Figure IV-10 : Taux d'élimination du 4GL en fonction du temps de contact

On constate que d'après le tableau (IV-8) et la figure (IV-10) le taux d'élimination du Jaune de Supranol par les charbons d'Aldrich et Merck et par les deux algues activées chimiquement augmente avec le temps pour les deux concentrations choisies jusqu'à l'obtention d'un palier de saturation au bout de deux heures, trois heures et une heure pour le charbon de Merck d'Aldrich et les charbons à base d'algue activée chimiquement respectivement. Ce % ne change plus montrant que l'équilibre est atteint

IV-2-3- Effet de la dose de l'adsorbant

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée.

L'adsorption du 4GL sur les quatre systèmes étudiés avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 20 g/L ont été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, et vitesse d'agitation). La figure (IV-11) montre que le taux d'élimination est différent pour tous les adsorbants, il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée. Les résultats détaillés sont regroupés dans le tableau (IV-9) ci-dessous. Nous remarquons que pour la substance organique utilisée, une dose de charbon actif de 8 g/L a été trouvée pour les charbons actifs de Merck et d'Aldrich, étant donné qu'elles représentent le taux d'adsorption le plus élevé, par contre une dose de 12 g/L pour les charbons à base d'algues activées chimiquement a été noté.

Tableau IV-9 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption du 4GL par les différents charbons actifs étudiés.

Charbons	à base d'algue verte	à base d'algue brune	Merck	Adrich
La dose (g/L)	12	12	8	8

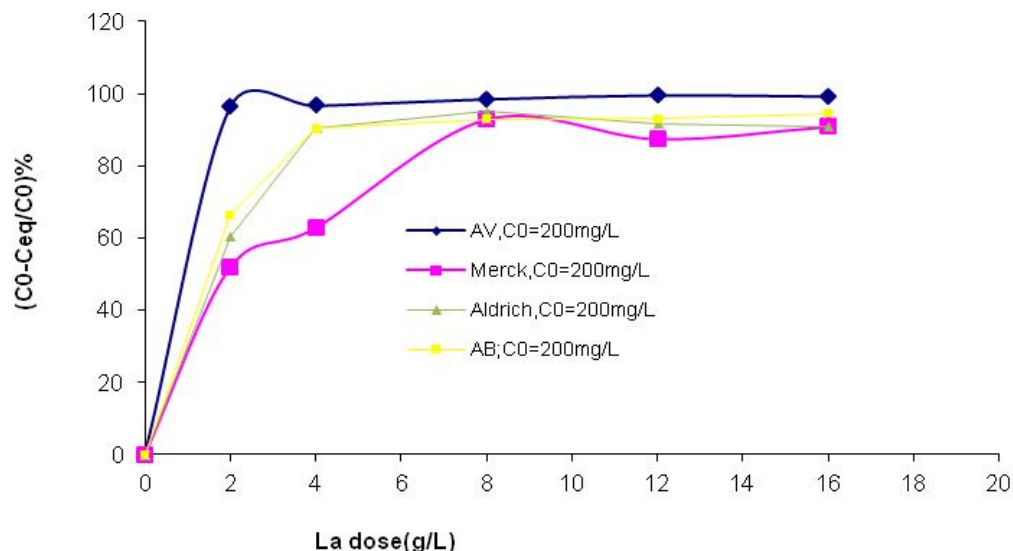


Figure IV-11 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption de 4GL par les charbons actifs étudiés.

IV-2-4-Influence du pH sur l'adsorption

Le pH joue un rôle important dans le processus de l'adsorption. Beaucoup d'études ont montré que le pH est un facteur important pour la détermination du potentiel d'adsorption des composés organiques cationiques et anioniques [167, 168].

En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupement fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [169]. Cependant, la charge de surface des deux types de charbon peut être modifiée par le pH des solutions externes. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption [165, 166, 170].

Nous avons étudié plusieurs valeurs de pH pour l'adsorption du 4GL, à des concentrations initiales de 200mg/L pour les différents adsorbants utilisés. Les résultats d'adsorption sont tabulés, et résumés dans le tableau et représentés graphiquement par la figure (IV-12). On peut observer sur cette figure que le meilleur % d'élimination est obtenu à pH 2 pour les charbons actifs issus d'algues activées ainsi que pour ceux commerciaux.

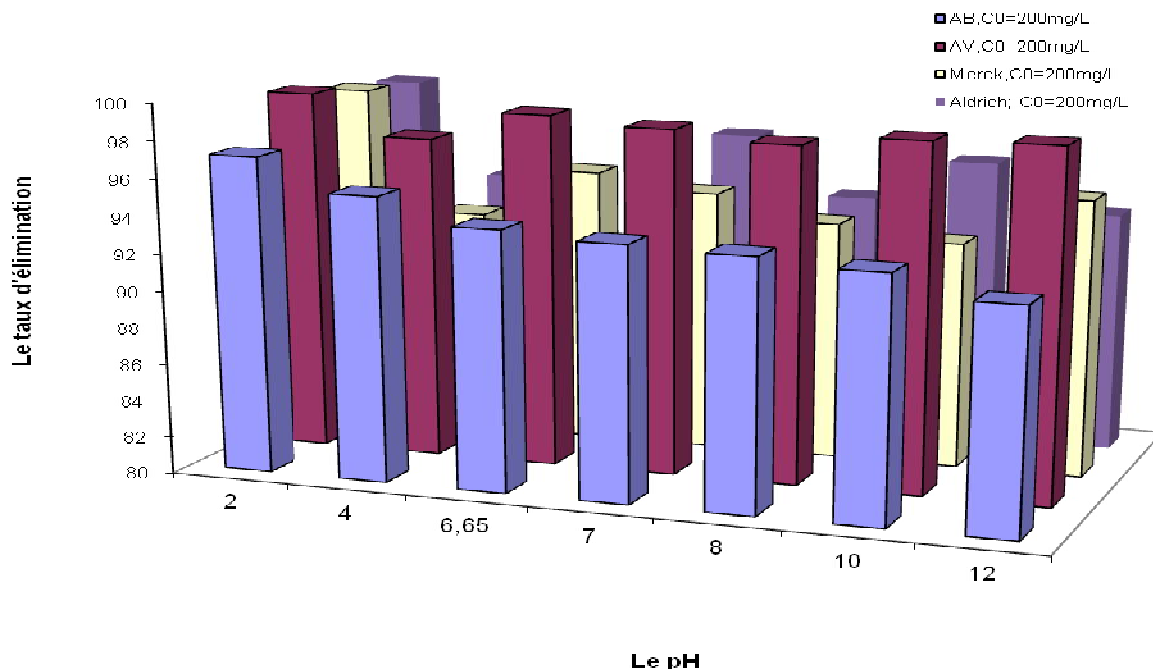


Figure IV-12 : Représentation du taux d'élimination en fonction du pH

On pourrait expliquer ce phénomène par le fait qu'à une forte valeur acide du pH, une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement

et le colorant acide anionique. Quand le pH du système augmente, le nombre de sites chargés négativement augmente et ceux chargés positivement diminuent. Aussi, l'adsorption du colorant acide à des pH alcalin est due à la présence d'un excès d'ions hydroxyle, qui sont en compétition avec les anions du colorant acide pour les sites d'adsorption [171, 172] comme c'est le cas avec le charbon actif à base d'algue verte activées. Il est suggéré que l'augmentation dans la sorption à faible pH dépend non seulement des propriétés associées à la surface de l'adsorbant mais aussi dans la structure du colorant, sous ces conditions une plus haute adsorption des colorants anioniques est favorisée par un milieu acide comparativement à un milieu basique [173, 174].

Ces résultats sont en accord avec ceux obtenus dans notre travail, cependant l'effet du pH à l'équilibre solide/liquide peut-être expliquer sur la base d'interaction chimique.

Le succès du processus d'adsorption dépend fortement de la présence et la disponibilité de contre-ions qui retiennent les espèces désirables à la surface de l'adsorbant. La compréhension du mécanisme d'adsorption peut-être élucidé à travers la détermination du pH_{zpc} de l'adsorbant. L'adsorption des cations est favorisé à $pH > pH_{zpc}$; l'adsorption des anions est favorisé à $pH < pH_{zpc}$. Pour les adsorbants utilisés dans cette étude la valeur (0) de ΔpH coïncide avec la valeur initiale du pH de 7.5 pour l'adsorbant à base d'algue verte activée chimiquement et à la valeur du pH initial du pH de 6.2 pour l'adsorbant d'algue brune activée chimiquement comme l'indique la figure (IV-9) Dans ces conditions adsorption du colorant anionique est soutenu par un environnement acide [175].

Après avoir établie les trois premiers paramètres de l'adsorption du Jaune de Supranol, c'est avec ces valeurs que vont être établies tous les isothermes, étude de la cinétique et l'effet de la température

IV-2-5- Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol

L'intérêt principal de la modélisation mathématique des isothermes d'adsorption réside dans la possibilité d'obtenir du coefficient de référence, indicateur, et caractéristique du processus d'adsorption, qui est généralement comparés aux valeurs obtenues pour différents systèmes colorant/adsorbant.

Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant q_e (exprimée en mg par g d'adsorbant) en fonction de la quantité d'adsorbat restant en solution C_{eq} (exprimée en mg/L). On calcule ensuite la quantité adsorbé (x/m) est déterminée par l'équation (11) :

Dans une série de béchers, on a introduit successivement 0,1 g de charbon actif à base d'algue verte et brune qui est mis en contact avec 25 ml de la solution du 4GL de concentration initiale C_0 variant de 100 mg/L à 3200 mg/L pour le charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement et de 100 mg/L à 1000mg/L pour le charbon actif à base d'algue verte activée. L'ensemble est agité pendant un temps de contact déterminé préalablement. Puis le filtrat est analysé à $\lambda = 405\text{nm}$ et la quantité q_e (mg/g) calculée.

Les résultats d'adsorption du Jaune de Supranol sont tabulés dans le tableau IV-10, et représentés graphiquement sur la figure (IV-13) montrant les isothermes d'adsorption du 4GL par tous les charbons actifs étudiés. La figure montre clairement la plus grande capacité d'adsorption par le charbon actif à base d'algue verte et brune activées chimiquement par rapport aux charbons commerciaux. L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est dû au fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbant (masse en adsorbant élevée), les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées comme l'affirment aussi Martin *et al*, [176] et Kifuani *et al* [153]. Il y a donc un effet de masse. Plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption du soluté sur le charbon actif.

L'adaptation du modèle de Langmuir linéarisé pour les quatre systèmes est représentée sur la figure (IV-14) avec des coefficients de corrélation satisfaisants donnant ainsi des constantes telles que les capacités maximales d'adsorption: b (mg/g) obtenues graphiquement à partir de la figure (IV-14).

Les capacités d'adsorption pour les charbons actifs commerciaux Merck et Aldrich sont respectivement de 84mg/g et 100mg/g. Ces valeurs sont nettement inférieures à celle de 263,15 mg/g obtenue pour notre charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement et dont les coefficients de régressions varient entre 0,98 et 0,99. Le modèle de Freundlich ne s'adapte pas à l'adsorption du jaune de Supranol car les coefficients de corrélation $R^2 < 0.90$, représentés sur la figure (IV-15) et le tableau (IV-11).

Donc, nos charbons actifs produits localement présentent une excellente affinité pour ce colorant. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif pouvant expliquer aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbant.

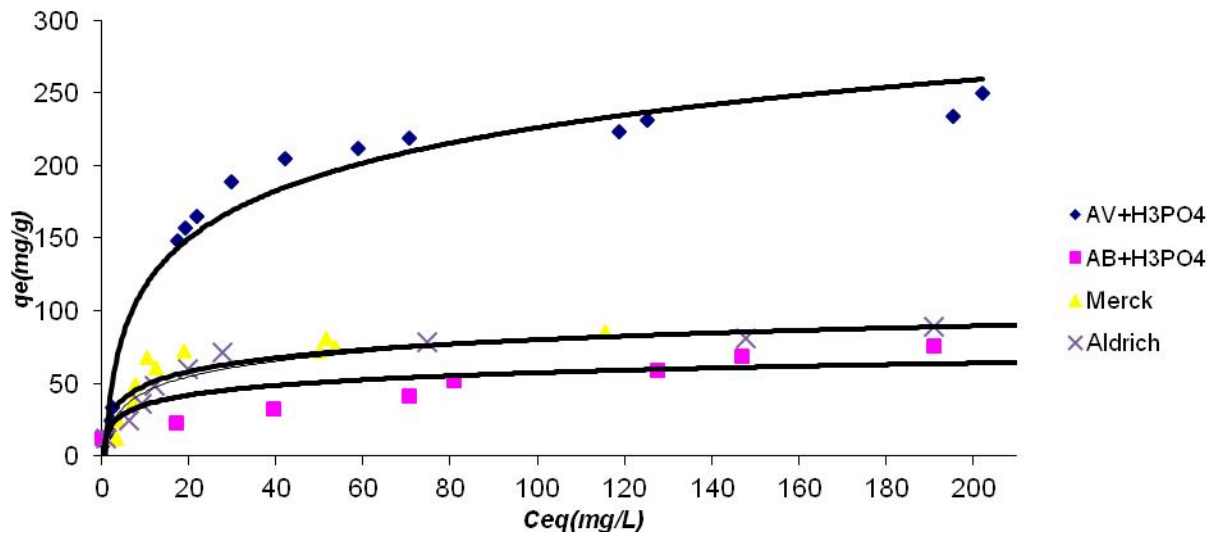


Figure IV-13 : Isotherme d'adsorption du Jaune de Supranol sur les charbons actifs des algues marines activées chimiquement de Merck et d'Aldrich.

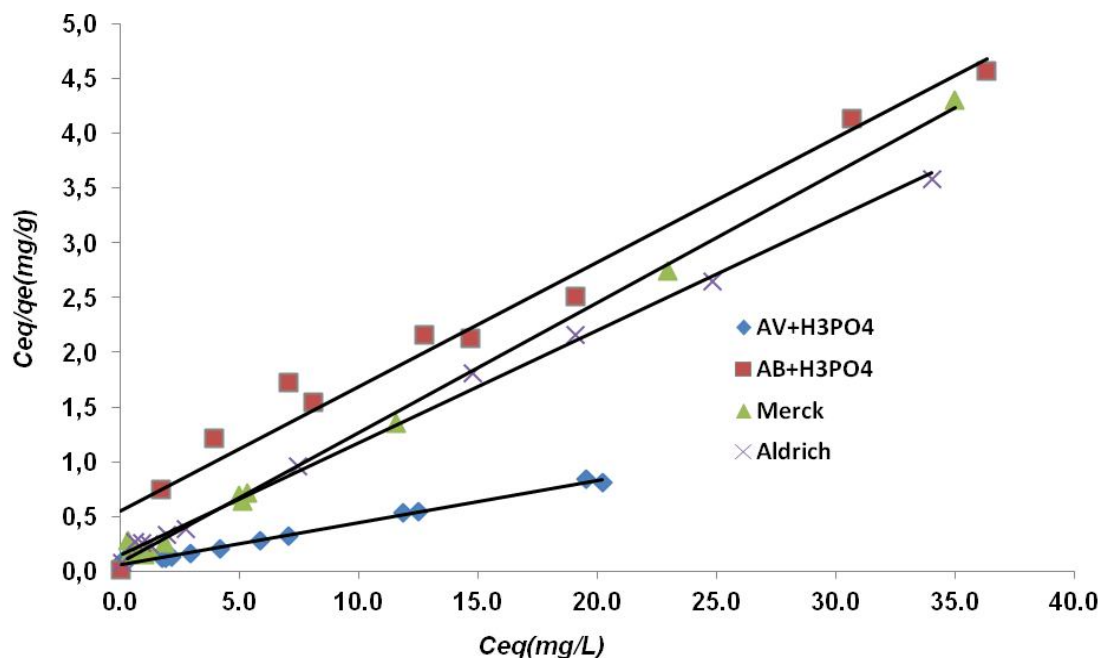


Figure IV-14 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol

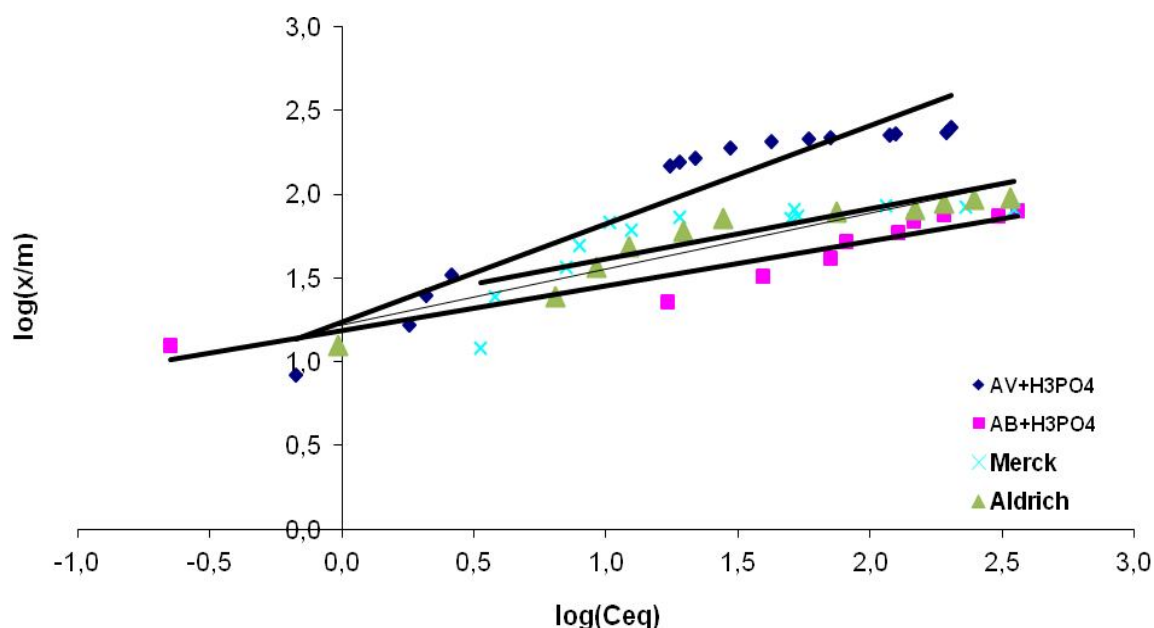


Figure IV-15 : Isotherme de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de supranol

Tableau IV-10 : Paramètres de Langmuir pour l'adsorption du 4 GL par les charbons actifs des algues activées chimiquement, de Merck et d'Aldrich

Adsorbants	Equation de Langmuir	R ²	b(mg/g)
Charbon à base d'algue brune activée	$y=0,0107x + 0,7096$	0,98	93,45
Charbon à base d'algue verte activée	$y=0,0038x + 0,0633$	0,99	263,15
Charbon Aldrich	$y=0,010x + 0,151$	0,99	100,00
Charbon Merck	$y=0,0119x + 0,0778$	0,99	84,03

Tableau IV-11 : Paramètres de Freundlich pour l'adsorption du 4 GL par les charbons actifs des algues activées chimiquement, de Merck et d'Aldrich

Adsorbant	Equation de Freundlich	R ²	K _f	n
Charbon à base d'algue brune activée	$y = 0.2693x+1.184$	0,90	16.58	3.71
Charbon à base d'algue verte activée	$y=0.5889x+1.2328$	0.89	17.09	1.69
Charbon d'Aldrich	$y=0.3351x+1.2198$	0.88	20.84	2.98
Charbon de Merck	$Y=0.2974x+1.3119$	0.59	0.22	3.36

La capacité d'adsorption du composé étudié sur la surface des charbons actifs préparés dans le cadre de ce travail varie beaucoup selon la nature de l'adsorbant, néanmoins le charbon actif n'est pas sélectif et adsorbe des quantités satisfaisantes du colorant testé, indiquant sa bonne qualité.

IV-2-6- Cinétique d'adsorption du jaune de Supranol

Afin de décrire le mécanisme de la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse, plusieurs modèles cinétiques sont généralement utilisés [173, 177-179]. La cinétique d'adsorption du jaune de Supranol sur les charbons actifs a été étudiée en appliquant le modèle de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. Nous présentons ici la représentation graphique des deux modèles de cinétique pour l'élimination du jaune de Supranol par les différents charbons actifs (figures IV-16, IV-17, et IV-18).

Les valeurs de q_e calculées en utilisant l'équation de pseudo-premier ordre sont aussi largement différentes de celles obtenues expérimentalement, ce qui confirme que le modèle de premier ordre n'obéit pas à cette cinétique (R^2 très bas). Par contre, des valeurs de q_e calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux avec un coefficient de régression $R^2 = 0,99$. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant. Des phénomènes similaires ont été observés dans l'adsorption des colorants acides [180-182]. Les valeurs de K_2 obtenues sont presque identiques pour tous les charbons actifs étudiés.

Afin de modéliser le processus d'adsorption, l'équation de diffusion intraparticulaire a été appliquée aux résultats expérimentaux [183-185]. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{0,5}$ pour deux différentes concentrations du jaune de Supranol à (24 ± 2) °C. D'après les résultats montrés dans le tableau (IV-13) on remarque qu'il y a trois étapes linéaires observées par les études précédentes [186-188].

Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption.

Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire. Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. Le tableau ci-dessous montre

que ce modèle décrit la cinétique d'adsorption du jaune de Supranol, pour les deux charbons actifs à base d'algues activées chimiquement pour les deux concentrations choisies.

La valeur de K_{int} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale. On remarque aussi que la valeur de C augmente, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

Les constantes de vitesses pour le charbon actif des algues activées chimiquement sont nettement supérieures à celles des charbons actifs de Merck et d'Aldrich, ce qui veut dire que le processus d'élimination du jaune de Supranol est plus rapide avec les charbons préparés avec des coefficients de corrélation R^2 avoisinant l'unité. L'étude cinétique du jaune de supranol sur les charbons commerciaux avec des coefficients variant de 0.94 à 0.99. Selon le modèle de diffusion intraparticulaire on peut dire que la diffusion à la surface est une diffusion dans les pores [189].

Le modèle de diffusion intraparticulaire pour les charbons préparés à base d'algues activées chimiquement décrit bien la cinétique d'adsorption du jaune de Supranol avec des coefficients de corrélation relativement élevés en général de 0.99 pour les deux charbon actif à base d'algues prouvant une diffusion dans les pores.

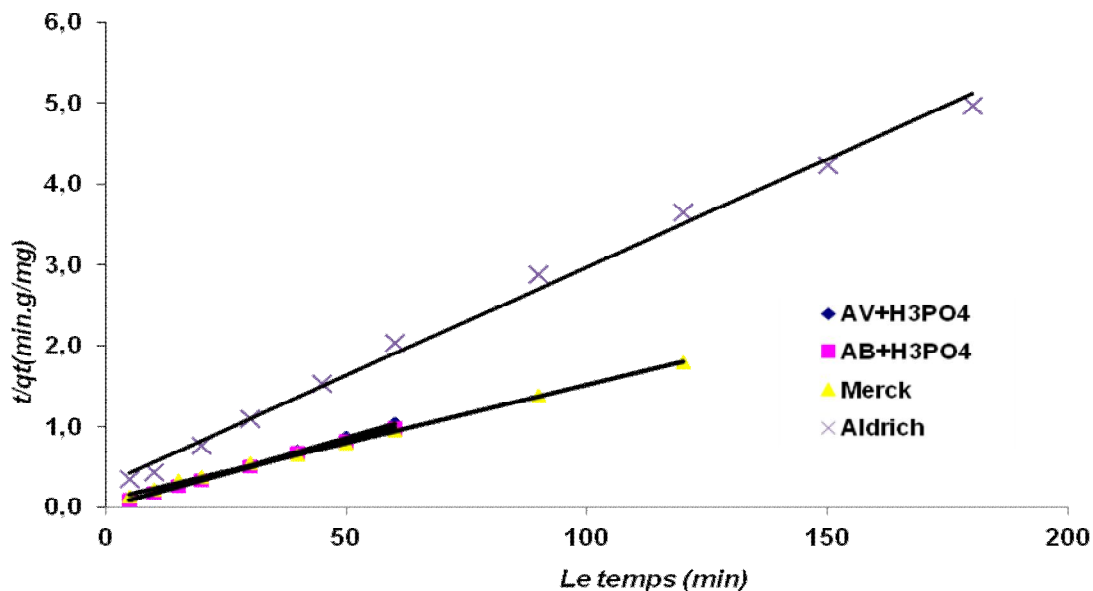


Figure IV-16 : Cinétique de pseudo-2^{ème} ordre pour l'élimination du 4 GL

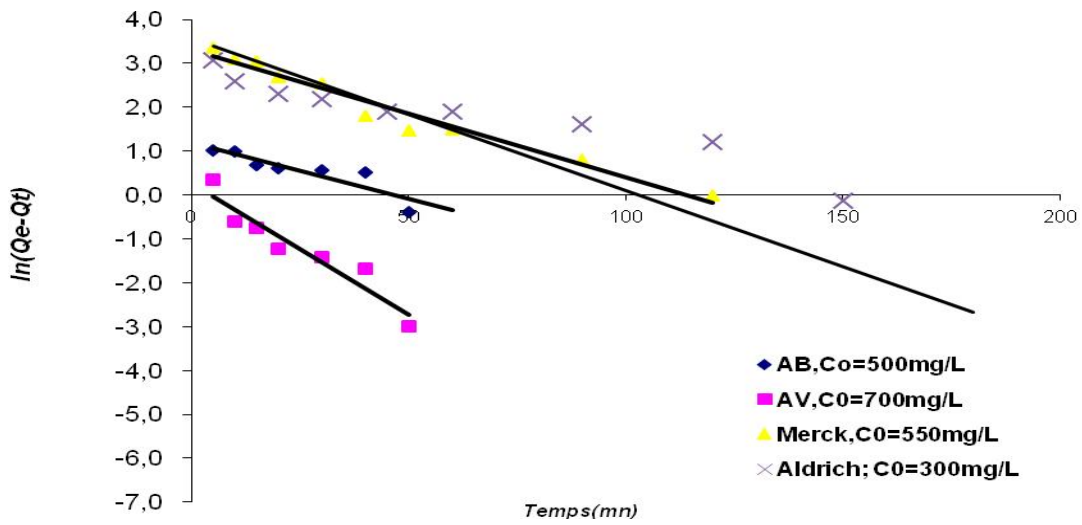


Figure IV-17 : Cinétique de pseudo-premier ordre pour l'élimination du 4 GL

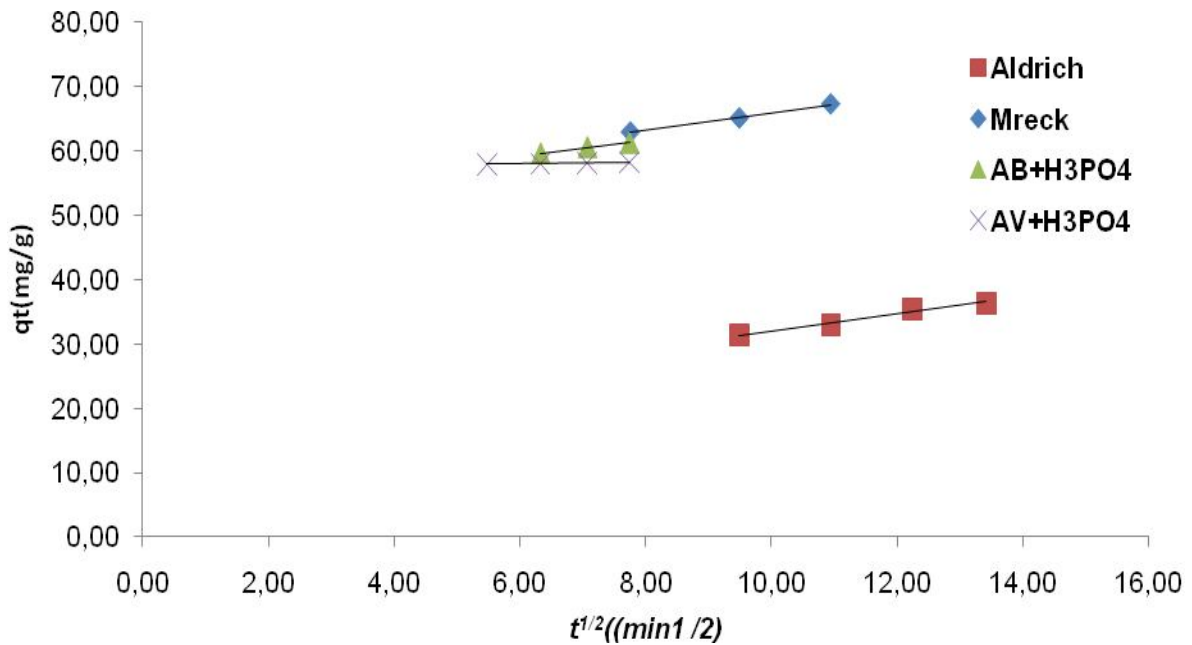


Figure IV-18 : Cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du 4GL.

Tableau IV-12 : Résultats de cinétique d'adsorption du Jaune de Supranol

	C_0 (mg/L)	Charbon à base d'algue verte		Charbon à base d'algue brune		Charbon Merck		Charbon Aldrich	
		700	800	400	500	550	600	200	300
Pseudo-1^{er} ordre	q_{eexp} (mg/g)	58.19	66.34	47.13	61.25	67.28	71.91	24.09	36.30
	q_e (mg/g)	1.30	4.7	3.30	9.46	27.32	44.22	22.31	6.45
	K_1 (min ⁻¹)	0.059	0.091	0.025	0.099	0.0291	0.0324	0.632	0.0315
	R^2	0.90	0.90	0.80	0.98	0.96	0.98	0.76	0.78
Pseudo-2^{eme} ordre	q_e (mg/g)	58.14	66.6	47.85	61.35	70.42	78.125	24.57	37.314
	K_2 (g/mg min)	0.12	0.040	0.024	0.032	0.002	0.001	0.012	0.002
	h (mg/g min)	416.6 6	178.57	55.5	119.04	10.92	7.178	7.61	3.51
	R^2	1	1	1	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99
diffusion intra particulaire	k_{int} (mg/g min ^{1/2})	0.142	0.098	1,184	0.132	1.372	1,565	0.713	1,510
	C	57.31	65.58	46.13	52,12	52,18	54,66	18.75	19.32
	R^2	0.96	0.96	0.96	0.99	0.99	0.99	0.99	0.98

IV-2-7- Etude de l'influence de la température sur le processus d'adsorption

Dans la nature, les phénomènes d'adsorption sont généralement exothermiques alors que la désorption est endothermique. De ce fait, on peut admettre qu'une augmentation de la température affecte beaucoup plus l'adsorption physique que chimique. De nombreuses études de l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques ont été réalisées:[190-192, 157, 159]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

D'autres données sur les paramètres d'adsorption thermodynamique comme la variation de l'enthalpie ΔH° , l'entropie ΔS° et l'énergie libre ΔG ; sont nécessaire pour résoudre les grandeurs de la variation des paramètres pendant le processus d'adsorption du au transfert de l'unité de mole de soluté de la solution vers l'interface solide [159-160]. Les équations (12 et 13) sont utilisées pour estimer ces fonctions thermodynamiques

Une valeur positive de ΔH indique que le processus est endothermique pour tous les schémas expérimentaux, une explication possible de l'endothermicité de la chaleur d'adsorption [193] vient du fait bien connu que les colorants et les carbohydrates sont solvatés dans l'eau pour que les colorants soient adsorbés, il faut qu'ils perdent de leur degrés de

déshydratation et la déshydratation des colorants et la surface d'adsorption nécessitent de l'énergie et montre une forte probabilité pour que ce processus soit une chimie sorption ; ($\Delta H > 50$ KJ/mole) et aussi que le processus est irréversible.

Une valeur de $\Delta H < 50$ KJ/mole indique que le processus est réversible et physique et donc associer aux liaisons physiques Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative ; la variation de ΔG est un critère fondamental dans le processus d'adsorption puisque une variation négative de l'énergie libre ΔG indique que le processus est rapide et spontané. Une augmentation de la valeur négative de ΔS correspond à un degré plus élevé de désordre à l'interface solide/liquide ; en plus une valeur ($\Delta S < 1$) démontre que le processus est hautement réversible [193].

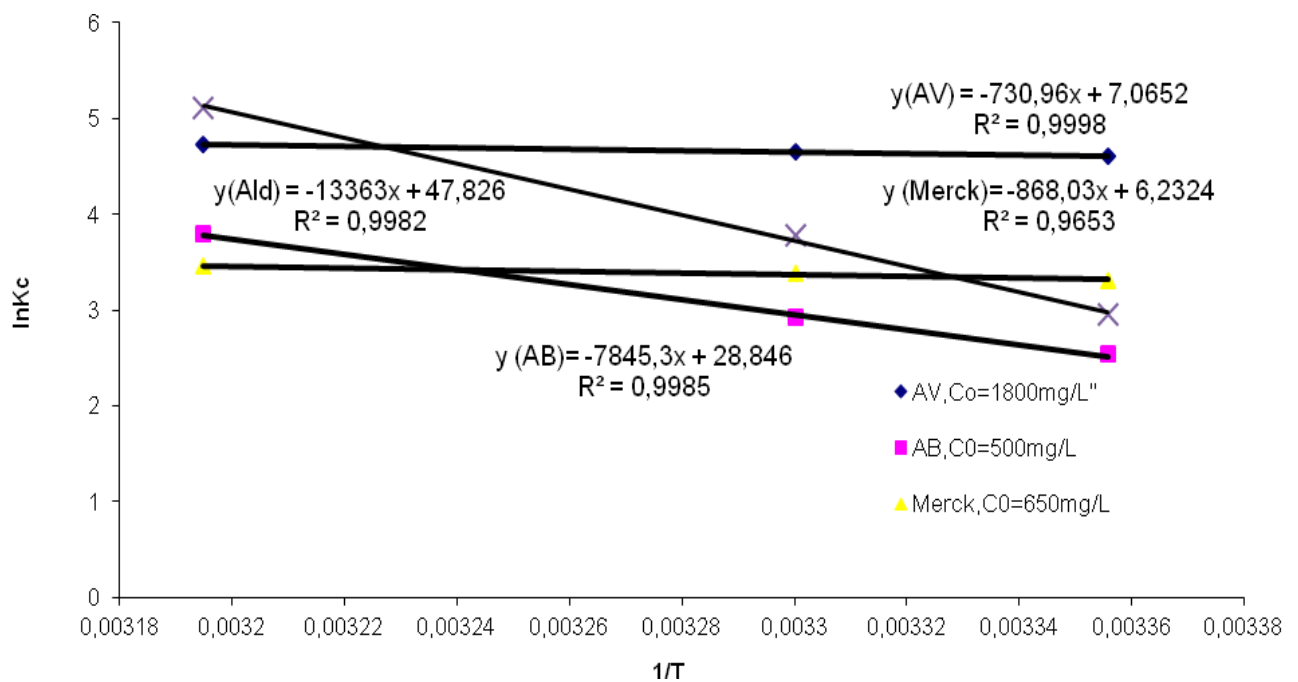


Figure IV-19 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du 4GL.

Tableau IV-13 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Jaune de Supranol

Adsorbants	Equations	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
Charbon à base d'algue verte	$Y = -730.96x + 7.0652$ $R^2 = 0.999$	-11.4	-11.7	-12.3	6.077	0.058
Charbon à base d'algue brune	$Y = -7845.3x + 28.846$ $R^2 = 0.998$	-6.29	-7.37	-12.8	115.98	0.412
Charbon actif Merck	$Y = -868.03x - 6.2324$ $R^2 = 0.9653$	-27.5	-28.1	-28.7	0.007	0.051
Charbon actif Aldrich	$Y = -13.363x + 47.826$ $R^2 = 0.998$	-7.308	-9.513	-13.310	111.10	0.398

L'effet de la température sur l'adsorption du 4GL par les différents charbons étudiés à différentes températures (298, 303 et 313K) pourrait être un important paramètre pour les mécanismes énergétiques d'adsorption. Pour toute augmentation de la température, il y a une augmentation des capacités d'adsorption du 4GL par les charbons actifs utilisés. Donc l'augmentation de la température induit une augmentation de l'adsorption, ce qui indique que nos systèmes étudiés sont endothermiques, comme c'est le cas d'autres adsorbants [193]. Enfin, L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiée, se fait avec des réactions spontanées: ($\Delta G < 0$) et favorables vis à vis du 4GL ($\Delta S > 0$) comme il est indiqué dans le tableau (IV-13) et représenté sur la figure (IV-19)[135].

Conclusion

Le but de ce travail est d'évaluer LE pouvoir d'adsorption des deux algues pour l'élimination d'un colorant industriel qui est le jaune de Supranol. Il est évident que peu de travaux ont été accompli sur ce colorant entant qu'adsorbat vue l'étude bibliographique

En premier lieu une étude de caractérisation des charbons préparés à base d'algues activées chimiquement avec de l'acide phosphorique à 20%, en déterminant leurs surface spécifique par la méthode de B.E.T puis leurs l'indice d'iode qui est un paramètre très important qui caractérise la microporosité qui est de l'ordre de 553,96mg/g et de 710,7 mg/g pour le charbon actif à base d'algue brune et l'algue verte activée chimiquement

respectivement. L'indice de bleu de méthylène a été aussi déterminé pour caractériser la mésoporosité, dont les capacités sont respectivement 172.41mg/g et de 147.05mg/g pour les deux algues. L'infrarouge pour identifier éventuellement les groupements fonctionnels pour chaque charbon et enfin établir le pH_{Zpc} de chaque charbon étudié ont été déterminés

La deuxième partie consiste à établir les trois paramètres fondamentaux de l'adsorption qui sont le temps d'équilibre qui était de deux heures pour les charbons de Merck et d'Aldrich et les charbons actifs préparés au laboratoire d'une heure pour la dose optimale elle de 8g/L pour les deux charbons commerciaux déjà cités et de 12g/L pour le charbon actif de l'algue verte et brune activées à l'H₃PO₄. Quant au pH son influence a été très importante pour le potentiel d'adsorption, plus le pH diminue plus la capacité d'adsorption augmentait de ce fait le pH = 2 a été maintenu pour les expériences à venir pour tous les charbons.

Une fois ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption pour chaque charbon en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich. Nous avons constaté que le modèle de Langmuir gouvernait cette adsorption avec des coefficients de régression avoisinant l'unité, dont les capacités d'adsorption du jaune de Supranol sont 263.15mg/g, 93.45mg/g, 84.03mg/g et 100.00mg/g pour les charbons actifs à base d'algue brune d'algue verte, et pour charbons commerciaux Merck et Aldrich respectivement

La troisième étape porte sur l'étude de la cinétique d'adsorption. L'étude de ces modèles a révélé que la cinétique apparente pour les charbons utilisés est de l'ordre 2 ; par conséquent on peut dire que l'adsorption du jaune de Supranol est une adsorption physique et qui se fait dans les pores.

La dernière étape est l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du jaune de Supranol par les différents charbons étudiés. L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$). Les valeurs positives de ΔH pour les algues activées ainsi que celle des charbons commerciaux Merck et Aldrich ($\Delta H > 0$) montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbé est endothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos systèmes confirment bien que les interactions avec le jaune de Supranol sont de nature chimique (adsorption chimique ($\Delta H > 50$ KJ/mol)). On remarque que les valeurs d'entropie sont inférieures à 1, ce sont des systèmes d'adsorption réversibles.

En conclusion, les charbons préparés à partir des algues activées chimiquement présentent des propriétés d'adsorption significatives et encourageantes par rapport aux charbons commerciaux de Merck et d'Aldrich.

Ces charbons à base d'algues activées chimiquement peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants organiques en remplacement des charbons commerciaux dont le coût reste très élevé.

DEUXIEME PARTIE

IV-2.1. Introduction

Vue les résultats obtenus dans l'étude préliminaire, nous avons pensé à une amélioration de nos supports adsorbants dans la perspective d'obtenir des charbons actifs à base d'algues marines avec une structure plus performante et donc une plus grande surface avec une porosité plus étendue. La propriété la plus importante du charbon actif est quantifiée par la surface spécifique, c'est-à-dire la mesure de la surface extérieure de la particule et des surfaces délimitant les pores internes par unité de masse du charbon, et par le volume poreux, c'est à dire le volume contenu dans les pores ouverts à l'extérieur. Les études et revues portant sur la préparation de charbons actifs [32-33] montrent une forte disparité des surfaces spécifiques et volumes poreux suivant le précurseur et les différents traitements effectués, et une diversité dans les groupements fonctionnels ce qui nous permettra de miser sur de meilleurs résultats dans le domaine de la dépollution et donc une meilleure efficacité dans le phénomène de l'adsorption. La forte capacité d'adsorption du charbon actif est une conséquence du développement important de sa surface spécifique, dans lequel la fixation des molécules se faisant par l'intermédiaire des interactions développées avec cette surface. Nos charbons actifs préparés au laboratoire seront activés par un agent déshydratant non polluant l'acide phosphorique cité et très utilisé dans la littérature comme [194].

Les charbons actifs, ont été souvent considérés comme des charbons amorphes, présentant un désordre de structure cristalline dans laquelle les microcristaux de graphite sont orientés de façon aléatoire. Le désordre qui existe entre les couches graphitiques en raison de la concentration des défauts dans le réseau cristallin impliquant l'apparition de lacunes entre les microcristaux. Ces lacunes sont identifiées comme des pores créés lors de la première étape dans la préparation du charbon actif à partir du précurseur, les pores sont généralement obstrués ou bloqués. Un processus d'activation adéquat conduit à un développement maximum des pores et élimine les atomes de carbone des zones les plus réactifs créant ainsi des pores en augmentant leur nombre. Une surface beaucoup plus élevée de pores internes est obtenue à partir de ce processus.

La suppression d'atomes de carbones au cours du processus d'activation n'est pas uniforme en raison des différents degrés de cristallinité des atomes de carbone dans l'étape de

la première activation. Cette situation conduit à une hétérogénéité de surface impliquant une modification de la texture du pore.

Dans cette deuxième partie du travail, on essaye d'améliorer le rendement des charbons actifs préparés en fonction des concentrations de l'acide phosphorique qui seront de 30 à 85 %. Cette amélioration sera évaluée en premier lieu par une évaluation de la surface spécifique des charbons en appliquant la méthode BET, la distribution de la taille des pores et la capacité maximale d'adsorption à l'équilibre. Le même protocole expérimental sera appliqué aux nouveaux charbons.

IV-2.2-Préparation des échantillons par activation chimique

Les résultats encourageants obtenus par l'activation des deux algues marine avec de l'acide phosphorique à 20%, nous ont poussés à préparer des charbons actifs en utilisant une activation basée sur la concentration de l'acide utilisé. Donc, Des échantillons d'environ 50g sont imprégnés dans 200ml de l'acide phosphorique concentré à différentes concentrations (30%, 40%, 50%, 70% et 85%). Les supports adsorbants obtenus seront aussi caractérisés par les différentes méthodes de caractérisations citées précédemment.

IV-2.3- Caractérisations des charbons préparés

IV-2-3-1- Caractérisation par l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène

Ces deux indices ont été utilisés pour donner une indication sur les meso et micropores des nouveaux charbons actifs préparés [134-135]. Ils sont déterminés selon le même mode opératoire cité auparavant. Les résultats obtenus sont tabulés dans les tableaux IV-14 et IV-15) et représentés par le figure IV- 20

Tableau IV-14 : Récapitulatif des indices d'iode et du bleu de méthylène pour l'algue brune activée chimiquement

[H ₃ PO ₄] en (%)	20%	30%	40%	50%	70%	85%
Indice d'iode (mg/g)	553.96	832.67	907.47	930.91	993.71	548.26
Indice du bleu de méthylène (mg/g)	168.8	199.9	250.74	254.91	293.95	129.5

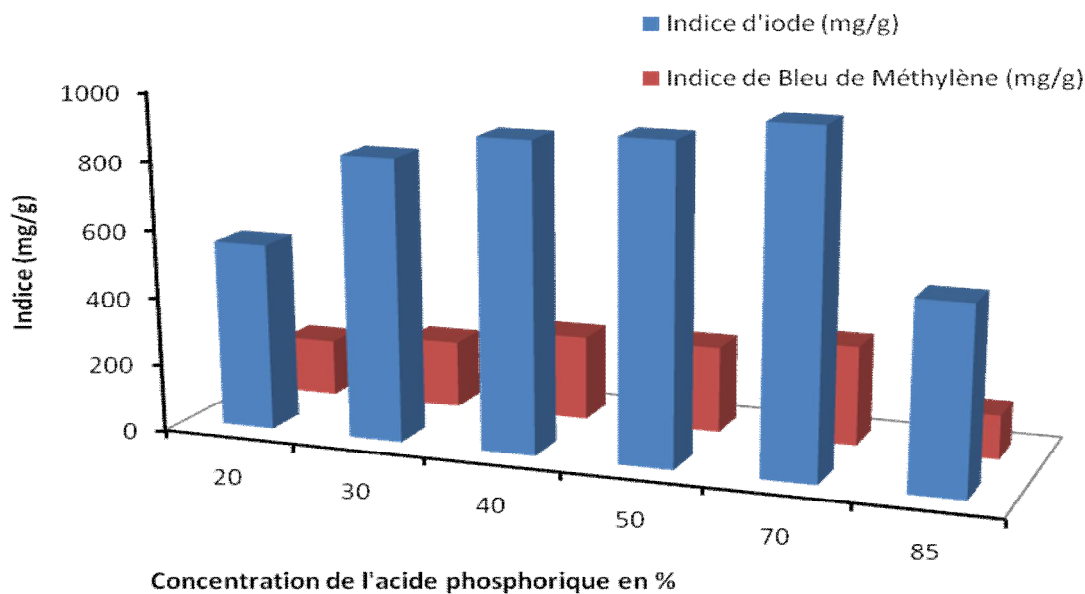


Figure IV-20 : Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue brune en fonction des concentrations en H_3PO_4 .

En ce qui concerne l'algue brune activée à l' H_3PO_4 et d'après les résultats obtenus, nous remarquons une nette amélioration des deux l'indice en fonction de l'augmentation de la concentration d' H_3PO_4 , sauf pour la concentration 85% c'est à dire l'acide à l'état pur ou l'indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène diminue considérablement. Ceci peut être expliqué du fait que la constitution biologique du matériau utilisé, se désagrège et devient désordonné à une forte concentration de l' H_3PO_4 ce qui favorise la destruction des pores ou lieu de leur création d'où la diminution de la microporosité.

Il est de même pour l'indice de bleu de méthylène, on remarque une élévation de l'indice de Bleu de Méthylène au fur et à mesure de l'augmentation des concentrations de l'acide phosphorique jusqu'à atteindre la concentration la plus élevée ou on constate que cet indice diminue considérablement ce qui est clairement représenté sur la figure (IV-20) et le tableau ci-dessus (IV-14).

En conclusion d'après ces deux indices d'iode et de BM, ces charbons actifs ayant un indice d'iode élevé conviendraient pour l'adsorption à partir de solutions aqueuses des substances de faible poids moléculaire ayant une mésoprosité assai développée. Notre meilleur charbon actif préparé à base d'algue brune (*Cystoseira stricta*) a un indice d'iode de (993.71mg/g) et donc une microporosité intéressante qui dépasse largement les 900mg/g indice d'une microporosité nécessaire pour un bon charbon actif et un indice de BM de

(293.95mg/g) pour une concentration de **70%** d'acide phosphorique suivie d'une pyrolyse à 600°C.

Tableau IV-15 : Représentant les résultats des indices d'iode et du bleu de méthylène pour l'algue verte activée chimiquement.

[H ₃ PO ₄]	20%	30%	40%	50%	70%	85%
Indice d'iode (mg/g)	710.7	944	996.75	896.59	681.48	659.7
Indice de bleu de méthylène (mg/g)	128.7	277.05	286.70	260.68	239	230.5

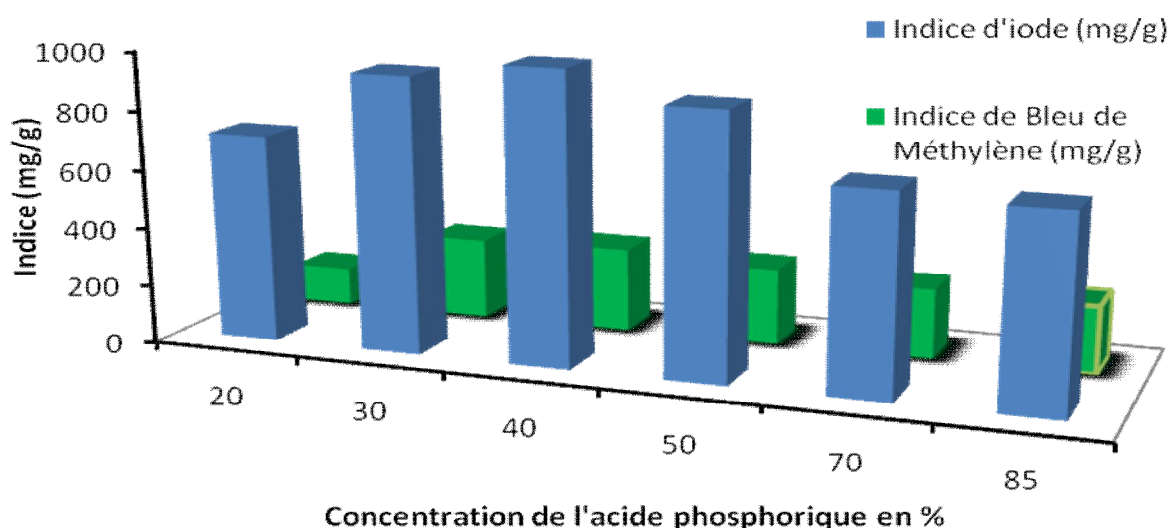


Figure IV-21: Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue verte selon les différentes concentrations en H₃PO₄.

Concernant l'algue verte activée à l'H₃PO₄, nous observons une amélioration continue des deux indices jusqu'à la concentration 40% et qui reprend à régresser à mesure que la concentration de l'acide augmente comme il est indiqué sur la figure (IV-21) et le tableau (IV-15). En se basant sur la structure du matériau on peut dire que ce produit activé au-delà de [40%] s'altère; il n'y a pas de création de porosité quelle que soit la concentration, au contraire il y a peut être une obturation des pores d'où la régression de l'indice d'iode donc régression de la de microporosité et de l'indice de bleu de méthylène et donc la mésoprosité, au-delà de la concentration de 40% de l'H₃PO₄, Il y a destruction des pores du matériau préparé.

Donc à **40%** de concentration de l'acide phosphorique, nous obtenons un charbon actif modifié chimiquement à base d'algue verte (*Ulva lactuca*) d'une capacité d'adsorption de substance microporeuse de (996,75mg/g) et de capacité d'adsorption de substances mésoporeuses de (286,70mg/g). Ces deux paramètres indiquent que notre charbon actif issue d'algue verte activée chimiquement à 40% est un charbon actif de bonne qualité. Pour plus de caractérisations nous pourrions renforcer nos arguments par l'étude de l'infrarouge de ces matériaux à l'état activé selon les concentrations identifiées de l'acide utilisé.

IV-2-3-2- Caractérisation par l'Infra rouge

Analyse des différents spectres des charbons actifs à base d'algues brune

Pour établir une comparaison, nous avons utilisé le spectre infrarouge du charbon actif à base d'algue brune activée à 20% d' H_3PO_4 (Figure IV-7) et ceux obtenus avec d'autres concentrations, dans le but d'identifier les nouveaux groupements fonctionnels qui apparaissent selon les nouvelles activations.

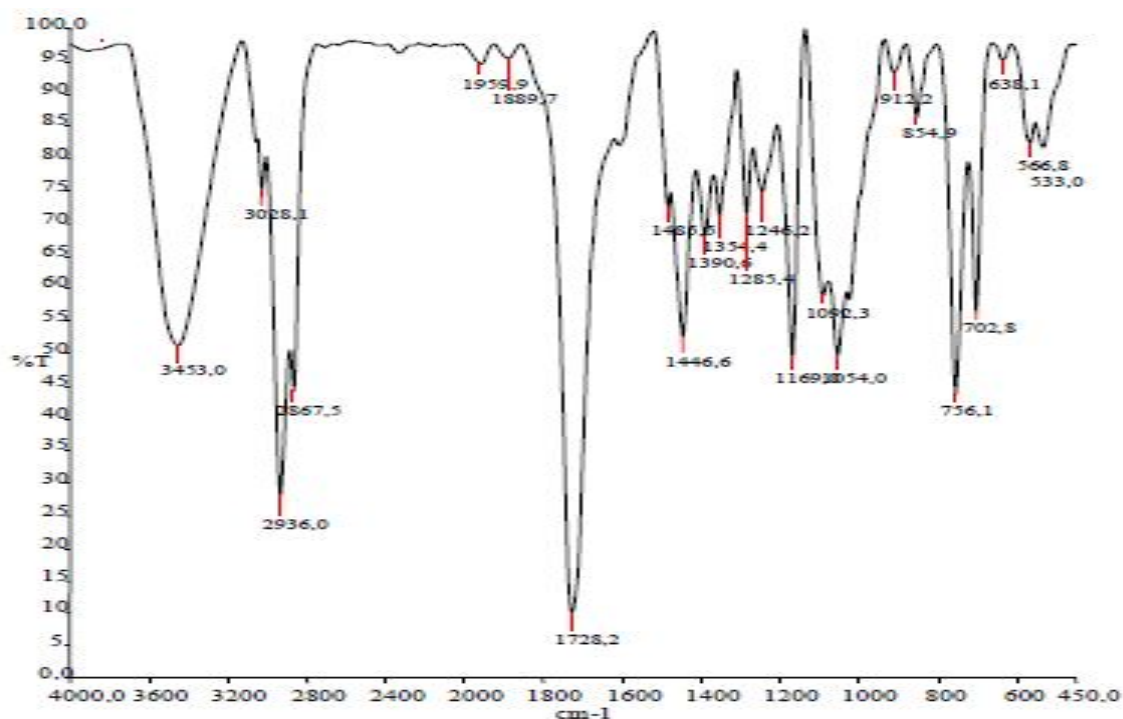


Figure IV-23 : Spectre de transmission IRTF du charbon actif à base d'algue brune activée chimiquement à 70% d' H_3PO_4 pyrolysé à 600°C.

Les spectres IR de l'algue brune activée avec H_3PO_4 à 70%

- 1- Une bande aux environs de 3453 cm^{-1} , due à la vibration d'élongation O-H libre.
- 2- deux bandes à 2936 cm^{-1} et 2867 cm^{-1} , caractéristiques des vibrations -C-H,

- 3- Une bande à $1728,5 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique de la vibration d'élongation du groupement C=O
- 3- Deux bandes à 1446 et 1390 cm^{-1} due aux vibrations symétriques et asymétriques du groupement méthyle C-CH₃.
- 4- Une bande fine et faible à 1285 cm^{-1} , déformation probablement due à la présence de groupement aromatique
- 5- Une bande à 1169 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration -d'élongation d'un groupement éther -CH₂-O-CH₂-.
- 6- Les bandes à 1054 cm^{-1} , 912 et 854 cm^{-1} seraient due aux vibrations de déformations de la liaison -C-C- et pourraient indiquer la présence de cycles aromatiques 1, 3,5 substitués
- 7- Une bande fine et moyenne à 756 et 702 cm^{-1} , due probablement à la déformation C-H d'un alcène.

Comparaison des deux spectres du charbon préparé à base d'algue brune

Le spectre IR de l'algue brune activée à 70% comparé à celui de l'algue brune activée à 20% montre l'apparition de plusieurs nouvelles bandes liées à des groupements fonctionnels. Ceci indique l'apparition de nouveaux sites actifs qui pourraient la augmenter la capacité d'adsorption de l'algue brune activée avec H₃PO₄.

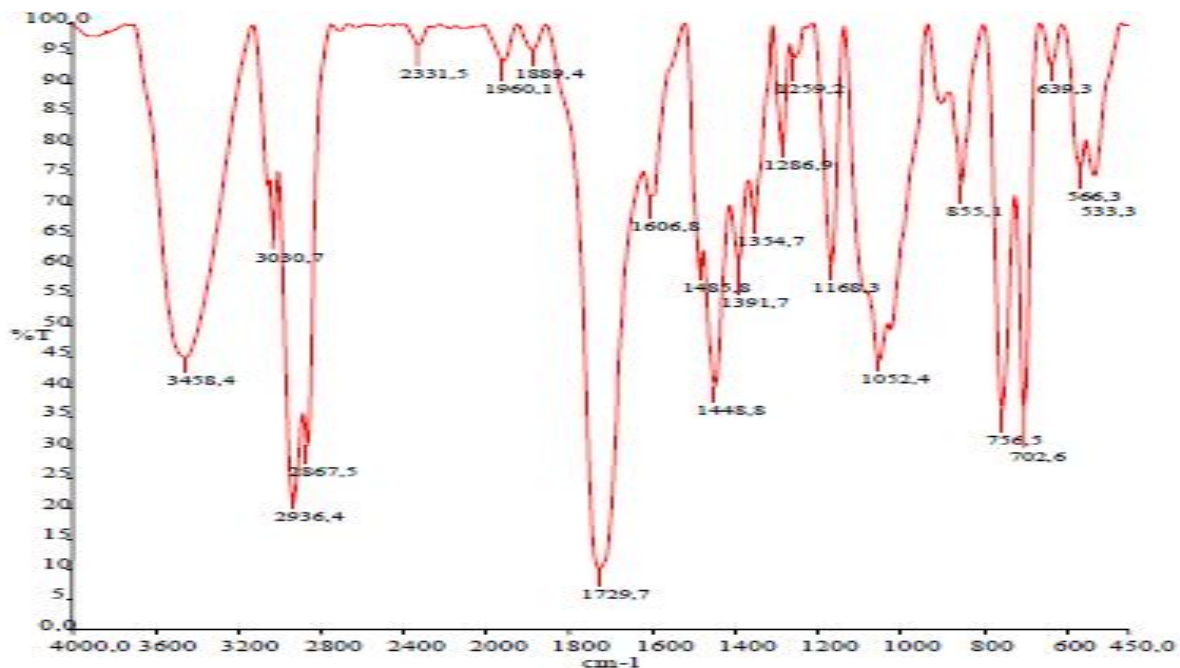


Figure IV-25 : Spectre de transmission IRTF du charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement à 40% d'H₃PO₄ et pyrolysée à 600°C.

Les spectres IR de l'algue verte activée avec H₃PO₄ à 40%

Le spectre IR montre :

- 1- Une bande fine aux environs de 3458 cm^{-1} qui est caractéristique des liaisons O-H

- 2- Deux bandes fortes à 2936 et 2867 cm^{-1} ; caractéristiques des vibrations d'élongation C-H .
- 3- Une bande fine et forte à 1729 cm^{-1} due aux vibrations de la double liaison C=O.
- 4- Une bande fine et faible à 1606 cm^{-1} , due à la vibration d'élongation C=C.
- 5- Deux bandes à 1448 et 1391 cm^{-1} due aux vibrations symétriques et asymétriques du groupement méthyle C-CH₃.
- 6- Une bande à 1384 cm^{-1} est due à une vibration de déformation du groupement C-CH₃
- 7- Une bande fine et faible à 1286 cm^{-1} , déformation probablement due à la présence de groupement aromatique
- 8- Une bande à 1168 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration -d'élongation d'un groupement éther -CH₂-O-CH₂-.
- 9- Les bandes à 1052 cm^{-1} , et 855 cm^{-1} seraient due aux vibrations de déformations de la liaison -C-C- et pourraient indiquer la présence de cycles aromatiques 1, 3,5 substitués.
- 10- Une bande fine et moyenne à 756 et 702 cm^{-1} , due probablement à la déformation C-H d'un alcène.

Comparaison des deux spectres du charbon préparé à base d'algue verte

Le spectre IR de l'algue verte activée à 40% comparé à celui de l'algue verte activée à 20% montre l'apparition de plusieurs nouvelles bandes liées à des groupements fonctionnels. Ceci indique l'apparition de nouveaux sites actifs qui pourraient augmenter la capacité d'adsorption de l'algue brune activée avec H₃PO₄.

IV-2-3-3- Détermination de la surface spécifique par BET

La caractérisation des charbons activés chimiquement avec H₃PO₄ à 40% et 70% de concentration et pyrolysés à 600°C est résumé dans les tableaux (IV-16, IV-17). Les résultats du BET exprime la surface (S_{BET}), la surface extérieure qui comprend (les mésopores et les macropores) (S_{ext}), la surface des micropores (S_{mic}), le volume poreux total (V_t) et le diamètre moyen des pores (D_p). Les résultats obtenus en appliquant l'équation 15.

Tableau IV-16 : Paramètres du BET de l'algue brune activée à l'H₃PO₄ à 70%-3h-600°C.

S_{BET} (m^2/g)	S_{ext} (m^2/g)	% of S_{ext}	S_{mic} (m^2/g)	% of S_{mic}	V_t (Cm^3/g)	V_{mic} (Cm^3/g)	D_p (\AA)
1238.732	1116.089	90.09	150.847	12.177	1.630	0.069	51.481

Tableau IV-17 : Paramètres du BET de l'algue verte *L'Uva lactuca* activée à l'H₃PO₄ à 40%-3h 600°C

S _{BET} (m ² /g)	S _{ext} (m ² /g)	% of S _{ext}	S _{mic} (m ² /g)	% of S _{mic}	V _t (Cm ³ /g)	V _{mic} (Cm ³ /g)	D _p (Å)
1144.692	675.282	58.99	469.410	41	0.429	0.225	47.38

Les charbons activés chimiquement avec l'H₃PO₄ selon les concentrations mentionnées ont une surface BET principalement constitué de mésopores. La surface externe de AB est de (1116.089 m²/g) alors que la surface des micropores est de (150.847 m²/g) sachant que la surface accessible au Bleu de Méthylène calculée est de (497.95m²/g), donc le reste de la surface externe est constitué de macro-pores. De ces résultats, nous constatons que le charbon à base d'algue brune à une structure plus macro et mésoporeuse, et la moyenne du diamètre des pores est (de 51.48Å°).

Le charbon actif à base d'algue verte a une surface de B.E.T de 1144.69m²/g dont la surface externe est de (675.2869m²/g). Cette surface externe est de majorité mésoporeuse puisque la surface accessible au bleu de Méthylène est de l'ordre de (439.35m²/g), le reste de cette surface est macroporeuse et dont la moyenne des pores est de (47.38 Å°). Il semblerait donc que le charbon activé chimiquement AV a une structure poreuse hétérogène.

Les isothermes d'adsorption/désorption de l'azote sur les différents adsorbants sont des courbes qui représentent les variations du volume de gaz adsorbé en fonction de sa pression relative, à une température donnée. Ces isothermes ont été mesurées en utilisant le Sorptomatic 1990 (Montpellier). Les résultats obtenus sont montrés dans les figures (IV-26 et IV-27).

On trace habituellement les isothermes d'adsorption comme étant le volume de gaz adsorbé en cm³/g dans les conditions STP en fonction de la pression relative P/P_0 plutôt qu'en fonction de P . L'utilisation de la pression relative pour construire les isothermes élimine les changements dans la pression de saturation de la vapeur pour des petits changements de température. Une petite variation de la température change considérablement la pression de vapeur saturante. Par exemple, une augmentation de la température de 0,1 K change la pression de l'azote de 760 mm Hg à 800 mm Hg. Donc, l'utilisation du rapport de pression P/P_0 compris entre 0 et 1 est recommandée. Une pression relative égale à 1, implique la saturation complète de la surface.

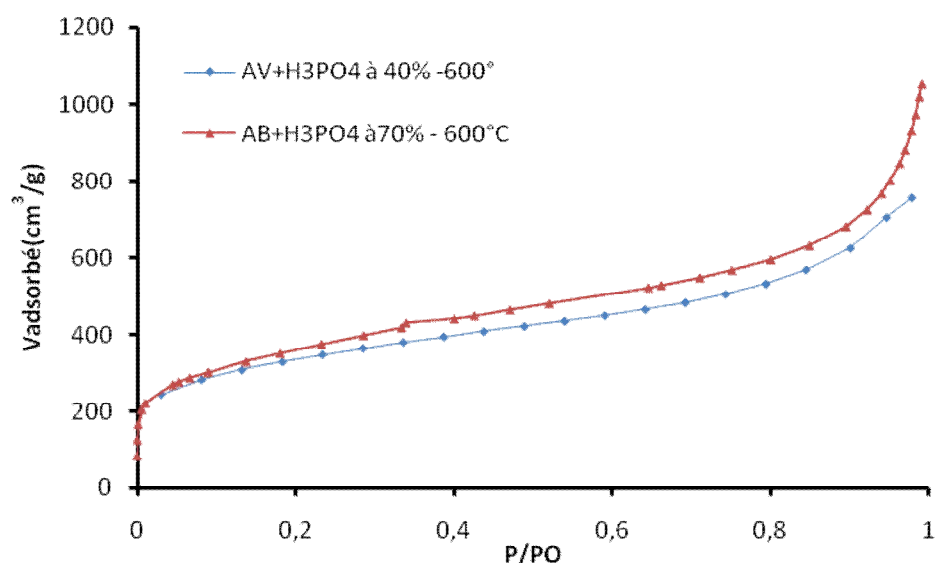


Figure IV-26 : Isotherme d'adsorption de N₂ par les charbons à base d'algues verte et brune activées chimiquement.

Les données sont des volumes de gaz obtenues pour une série de valeur de pression allant de d'environ 0 à 1 atm dans une chambre d'adsorption. Les volumes obtenus sont normalement corrigés au cm³ aux conditions normales de température et de pression de 0°C et 1 atm respectivement et tracées en fonction de la pression relative P/P_0 comme le montre la figure(IV-26). Cette figure est de type II propre à l'isotherme de BET dans lequel on retrouve au début une variation de type I, traduisant le phénomène de saturation de la surface pour de faibles valeurs de P/P_0 (jusqu'à 0,3).

Après quoi la courbe présente un point d'inflexion, mais pas à tangente horizontale, et le volume continue de croître. On fait l'hypothèse que s'édifie au début une couche monomoléculaire, avec une isotherme de type I, puis avant qu'elle ne soit complète, donc avant passage par un palier à tangente horizontal, des couches polymoléculaires dont l'édification fait remonter l'isotherme. Dans tous les cas les isothermes se relèvent brutalement quand P/P_0 tend vers l'unité, du fait de la condensation de la vapeur.

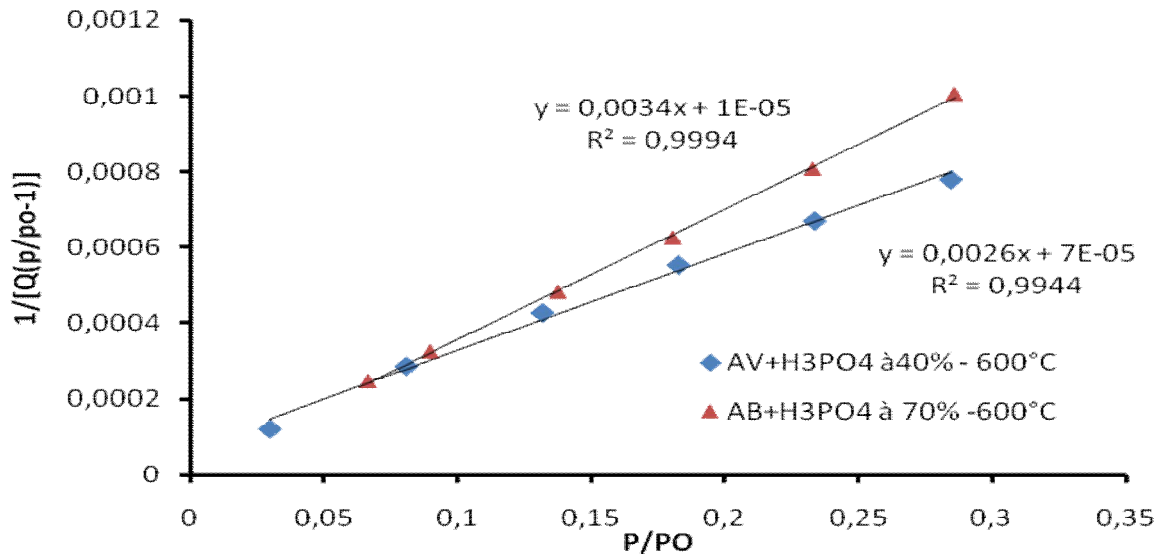


Figure IV-27: Isotherme d'adsorption BET pour les charbons à base d'algues verte et brune activées chimiquement.

Afin de déterminer la surface totale par l'équation :

$$\frac{C}{n_2^s} = \frac{6,023 \times 10^{23} \sigma_0}{f K A_{sp}} (K f C + 1) \quad (16)$$

et selon la théorie, seule la partie linéaire de cette courbe est considérée, c'est à dire les valeurs du volume adsorbé correspondant aux pressions relatives allant de 0,05 à 0,3 qui sont le domaine de validité de l'équation du B.E.T. La représentation de $P/(V(Po - P))$ en fonction de P/Po dans cet intervalle de pression relative est montré dans la figure (IV-27) donnant une droite à partir de sa pente et son ordonnée à l'origine, est calculé le volume correspondant à un recouvrement total V_m , par la relation précédente et par conséquent la surface spécifique A_{sp} . Les faibles valeurs des surfaces spécifiques des charbons actifs à base d'algues verte et brune activées chimiquement avec l'acide phosphorique à 20% de concentration sont respectivement de $882\text{m}^2/\text{g}$ et de $526\text{m}^2/\text{g}$ d'adsorbant démontrent bien qu'un grand nombre de sites est occupé par les impuretés telles que les cendres et les composés organiques volatiles, puisque un bon charbon actif doit posséder une surface spécifique supérieure à $900\text{m}^2/\text{g}$, des traitements poussés ont été nécessaires pour améliorer ces dernières.

Dans notre cas, une augmentation de la concentration de l'acide phosphorique à 40% pour le charbon à base d'algue verte et de 70% pour le charbon à base d'algue brune en conservant une température fixe de 600°C atteignent bien ce but par l'obtention d'une valeur supérieure à 1100 m²/g pour le charbon actif à base d'algue verte et de 1200 m²/g pour le charbon actif à base d'algue brune et qui sont supposées de bonnes indications pour de très bons charbons actifs.

IV-2-3-4- Détermination du (burn-off)

En outre, on observe dans le tableau qui suit une augmentation de la teneur en cendre ainsi que celle du rendement d'activation qui sont dues à l'élévation des teneurs en concentration d'H₃PO₄. Le rendement des produits accroît de 46% à 56.42% et 36.5% à 67.5% pour l'algue verte avec H₃PO₄ à 40% et l'algue brune avec H₃PO₄ à 70% respectivement. Cette augmentation des rendements des charbons est observée jusqu'à une certaine concentration. Ceci pourrait être attribué au fait que H₃PO₄ a sélectivement dépouillé H et O à partir de l'algue comme H₂O et H₂ plutôt que les hydrocarbures, le CO et le CO₂ [196]. L'augmentation suivante de la quantité de H₃PO₄ à 40% et 70% a augmenté les pourcentages de rendement. Ceci a pu être attribué au perfectionnement du charbon actif préparé [197]. Cette propriété empêche la formation des goudrons et de tous les autres liquides qui peuvent obstruer les pores de l'échantillon. En outre, en raison de l'imprégnation de l'acide phosphorique, le mouvement des composés volatils par les passages de pore ne sera pas gêné et ainsi sera plus tard libéré de la surface du charbon pendant l'activation. Par conséquent, l'augmentation suivante du rapport d'imprégnation augmente le dégagement des composés volatils de l'échantillon et augmente donc le rendement du charbon actif. On a observé une tendance semblable pour les deux matériaux préparés tel qu'il est indiqué dans le tableau (IV-18).

Tableau IV-18 : Taux de cendres et burn-off des algues marines activées à l'H₃PO₄ en %.

Matériaux	Masse initiale	Masse finale	Taux de cendre	Burn-off
Charbon actif à base d'algue verte à 40%	0,1g	0,0242g	2,4%	56%
Charbon actif à base d'algue brune à 70%	0,1g	0,0464g	4,6%	67,5%

IV-2-3-4- Détermination du pH de Point de Charge Zero (pH_{PCZ})

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH_{PCZ} de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH_{PCZ}. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH_{PCZ} correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus sont représentés graphiquement sur la figure (IV-28).

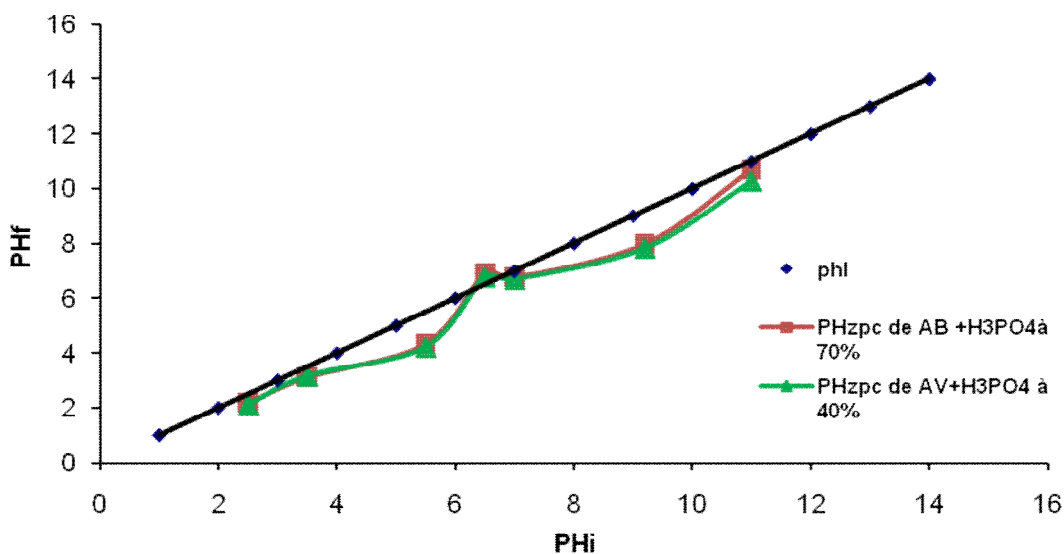


Figure IV-28 : Représentation du pH_{PCZ} des deux charbons actifs étudiés.

D'après le graphe si- dessus (IV-28) nous constatons que le pH_{zpc} obtenu pour les deux charbons actifs préparés ont un pH_{zpc} commun qui est de 6,5. Cela pourrait être expliquer du fait que ces algues ont été activés avec des concentrations assez importante d'acide phosphorique dont la limite d'acidité est au alentour du pH_{zpc} trouvé.

Conclusion

Cette étude de l'activation chimique des algues marines *Ulva lactuca* et *Cystoceira stricta* selon la variation des concentrations d'acide phosphoriques suivie d'une pyrolyse maintenue à 600°C a permis de conclure que les charbons actifs préparés au laboratoire issues de cette activation chimique sont ceux qui représentent un indice d'iode et de Bleu de Méthylène élevé et enfin une surface spécifique de B.E.T assez développé qui est de l'ordre de 1144m²/g pour le charbon actif à base d'algue verte activée à 40% d'acide phosphorique et

de $1238\text{m}^2/\text{g}$ pour le charbon actif à base d'algue brune activée à 70% d'acide phosphorique et traité thermiquement à une température stable de 600°C , appuyée par une analyse à l'infrarouge présentant des apparitions de groupements fonctionnels qui enrichissent la structure des charbons préparés et par l'augmentation du taux de cendre ainsi que celle du burn-off. Sur ceux l'imprégnation des algues par l'acide phosphorique est fixée respectivement à 40% pour l'algue verte et 70% pour l'algue brune et ceux pour la suite de notre étude.

A partir de ces résultats nous entamons la 3^{ème} partie.

TROISIEME PARTIE

Après avoir identifié les meilleurs charbons actifs selon la meilleure concentration d'acide phosphorique, nous continuons notre expérience toujours par activation chimique, mais en variant cette fois ci temps et 30 min à 3 heures et températures de pyrolyse de 650 C à 800 C selon le même protocole expérimental. En plus des caractérisations courantes des charbons obtenus, le MEB a été utilisé pour connaître la morphologie interne

IV-3- Caractérisation des charbons actifs

IV-3-1- Indice d'iode et l'indice de bleu de méthylène

D'après les résultats obtenus regroupés dans les tableaux (IV-19 et IV-20), nous observons une amélioration de l'indice d'iode et de l'indice du bleu de méthylène au fur et mesure que l'on augmente simultanément la température et le temps mais une régression concernant les deux indices est observé à la température de 800°C. Donc à 800°C quel que soit le temps imposé nous supposons qu'il y a eu une détérioration de la porosité et une perte de masse considérable d'où la régression de ces indices étudiés.

Tableau IV-19 : Valeurs de l'indice d'iode pour le charbon à base d'algue verte activée chimiquement avec H₃PO₄ à 40% en fonction du temps et de la température.

H ₃ PO ₄ à 40%	T°= 650°C	T°=700°C	T°=750°C	T°= 800°C
Tps=30min	772.90	774.89	879.81	677.32
Tps= 1h	815.91	852.80	910.93	704.95
Tps= 2h	834.29	891.11	930.91	786.79
Tps= 3h	959.71	1007.4	1061.64	852.90

Tableau IV-20 : Valeurs de l'indice de bleu de méthylène pour le charbon à base d'algue verte activée chimiquement avec H₃PO₄ à 40% en fonction du temps et de la température.

H ₃ PO ₄ à 40%	T°= 650°C	T°=700°C	T°=750°C	T°= 800°C
Tps=30min	231.77	239.43	272.78	225.71
Tps= 1h	230.35	245.21	295.32	227.85
Tps= 2h	251.99	291.79	295.79	241.57
Tps= 3h	270.69	294.40	298.02	245.20

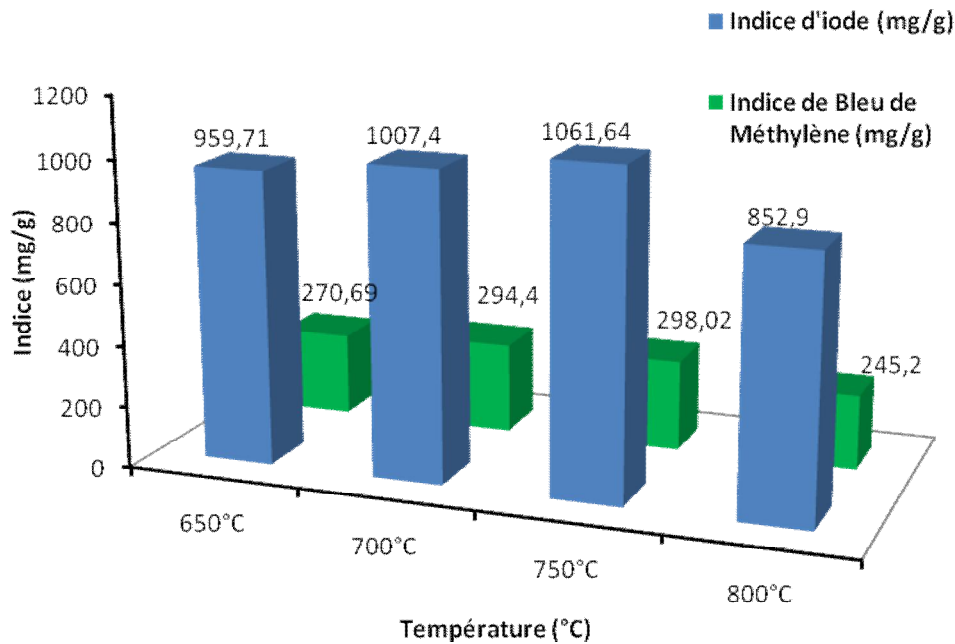


Figure IV-29: Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue verte en fonction de la température.

D'après la figure (IV-29), nous pouvons déduire le meilleur indice d'iode qui est de **1061.64mg/g** qui dépasse largement les 900mg/g imposé pour établir la qualité du charbon préparé ce qui traduit la bonne capacité d'adsorption des substances de petites tailles (indice de microporosité) ; ainsi qu'un indice de BM qui est de l'ordre de **298.02mg/g** qui signifie que ce charbon à une mésoporosité bien développée. Notre charbon préparé à base d'algue verte activée chimiquement à l'acide phosphorique à 40% atteint son maximum à une température de 750°C et un temps de pyrolyse de trois heures.

Pour ce qui concerne le charbon actif préparé à partir de l'algue brune avec H_3PO_4 70%, nous constatons les mêmes faits qu'avec le charbon à base d'algue verte étudié ultérieurement. Ces résultats indiquent effectivement un bon développement des deux structures qu'elles soient microporeuse ou mésoporeuse de la surface charbon ainsi obtenu. Les résultats discutés sont portés dans les tableaux (IV-21 et IV-22) ci-dessous et représenté par l'histogramme suivant (IV-30) :

Tableau IV-21 : Valeurs de l'indice d'iode pour le charbon préparé à base d'algue brune activée H₃PO₄ à 70% en fonction du temps et de la température.

[H ₃ PO ₄] à 70%	T°= 650°C	T°=700°C	T°=750°C	T°= 800°C
Tps = 30min	762.36	852.80	993.70	883.57
Tps = 1h	810.30	912.65	1006.22	996.75
Tps = 2h	968.39	995.99	1100.54	1142.192
Tps = 3h	1008.17	1047.05	1120.20	

Tableau IV-22 : Valeurs de l'indice de bleu de méthylène pour le charbon à base d'algue brune activée avec H₃PO₄ à 70% en fonction du temps et de la température.

[H ₃ PO ₄] à 70%	T°= 650°C	T°=700°C	T°=750°C	T°= 800°C
Tps =30min	263.86	279.65	294.95	283.48
Tps = 1h	274.68	285.77	298.23	296.56
Tps = 2h	282.53	296.02	298.7	299.57
Tps = 3h	295.95	298.35	298.86	

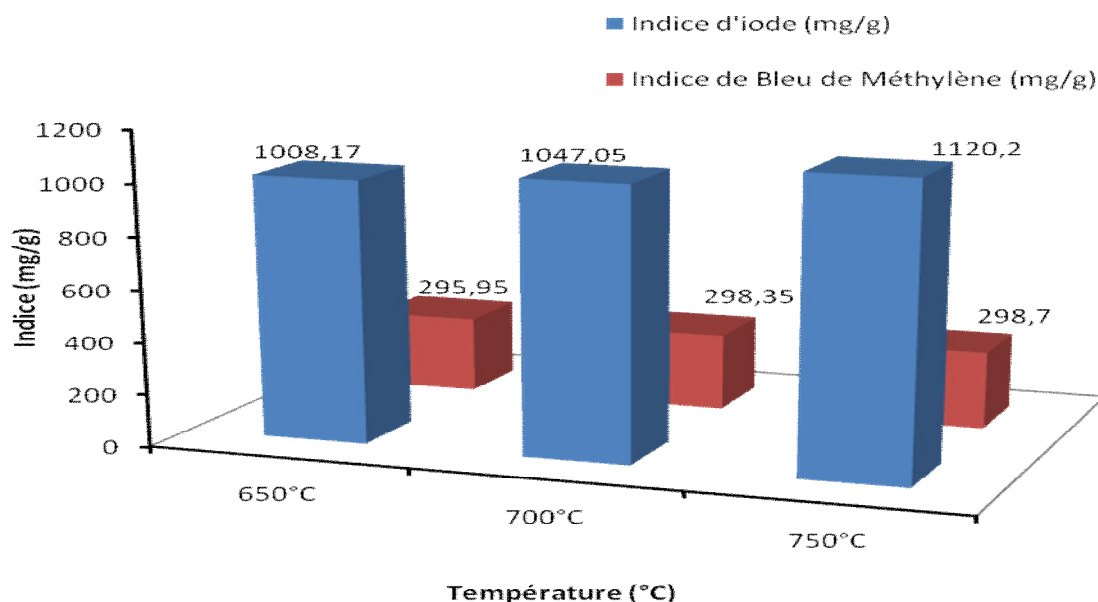


Figure IV-30 : Indice d'iode et de Bleu de Méthylène du charbon actif à base d'algue verte en fonction de la température.

Les indices étudiés (d'iode et de BM) s'améliorent à mesure de l'augmentation de la température et du temps jusqu'à atteindre leur maximum c.-à-d. ($I_{\text{Iode}}=1142,19\text{mg/g}$ et $I_{\text{BM}}=299,57\text{mg/g}$) à une pyrolyse de 800°C et un temps de deux heures, mais cette dernière n'est pas prise en considération vue le rendement massique très minime; de ce fait nous retenons les résultats obtenus à la température de 750°C et un temps de trois heures considérés comme étant les meilleures conditions pour la préparation d'un charbon actif de bonne qualité avec des indices élevés.

Cette étude a permis de constater l'amélioration de la structure de la surface du charbon actif préparé en activant les algues choisies avec de l'acide phosphorique en variant en premier lieu la concentration de l'acide utilisé et ensuite en augmentant progressivement la température de la pyrolyse selon une variation de temps. Pour renforcer nos résultats nous avons eu recours à une étude par infra rouge des meilleurs charbons actifs obtenus dont voici les résultats :

IV-3-2- Etude des spectres des charbons actifs préparés

IV-3-2- 1- Charbons à base d'algue brune

Les spectres IR de l'algue brune à 650 , 700 et 750°C sont riches et caractéristiques, ils présentent les bandes suivantes :

1- Une bande fine et faible vers 3780 cm^{-1} et une deuxième bande large et forte vers 3400 cm^{-1} qui sont dues à des vibrations du groupement hydroxyle OH polymériques et libres.

2- Une bande à 2928 cm^{-1} due aux vibrations d'élongations de C-H.

3- Une bande vers 1600 cm^{-1} due aux vibrations du groupement carbonyle C=O.

4- Une bande vers 1200 cm^{-1} qui peut être due à la vibration d'élongation de type -C-O-.

Nous constatons pour le spectre de l'Algue brune pyrolyse à 750°C l'apparition de bandes à

5- Deux bandes à 1450 cm^{-1} due aux vibrations du groupement méthyle C-CH₃.

8- Une bande à 1026 cm^{-1} qui peut être attribuée à la vibration -d'élongation d'un groupement éther -CH₂-O-CH₂-.

10- Une bande fine et moyenne à 920 cm^{-1} , due probablement à la déformation C-H d'un alcène.

Ces données spectrales indiquent une réorganisation de la structure du charbon à cette température par l'apparition de nouveaux sites actifs, ce qui pourrait augmenter la capacité d'adsorption.

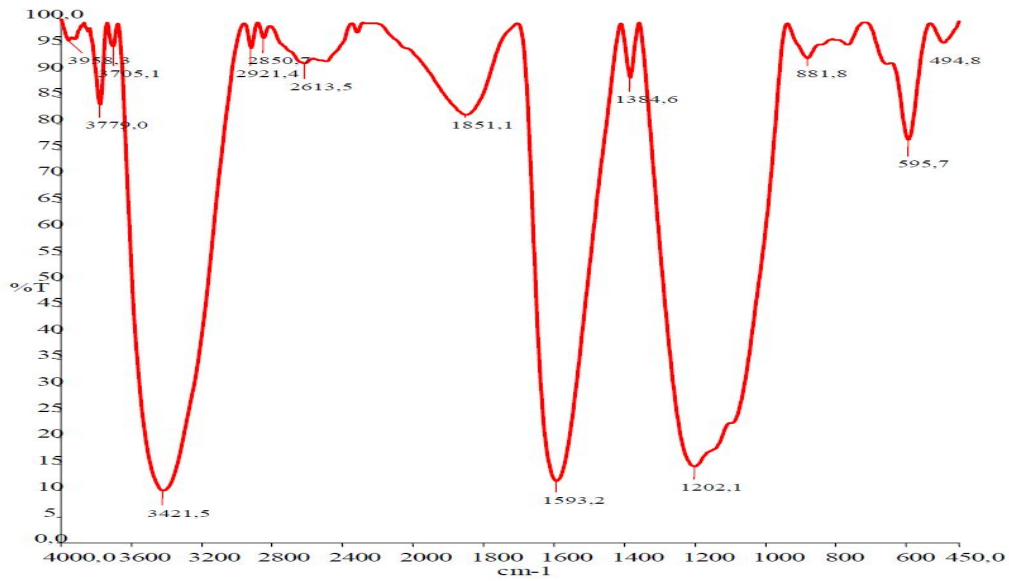


Figure IV-31 : Spectre IR du charbon actif à base d 'algue brune activé chimiquement (650°C et 3h)

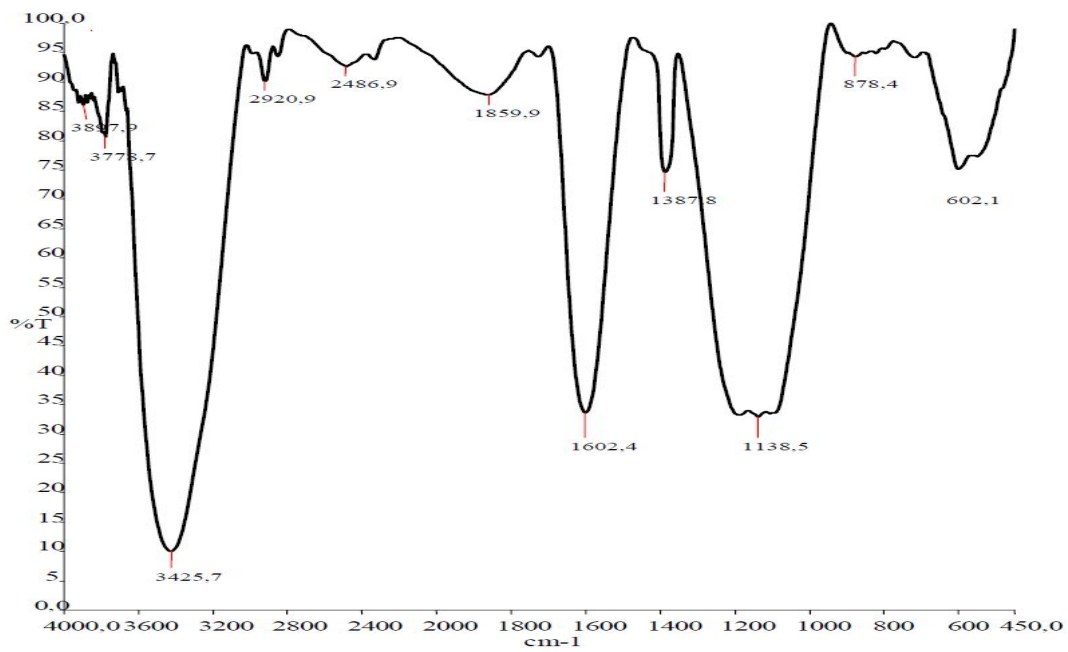


Figure IV-32 : Spectre IR du charbon actif à base d 'algue brune activé chimiquement (700°C et 3h)

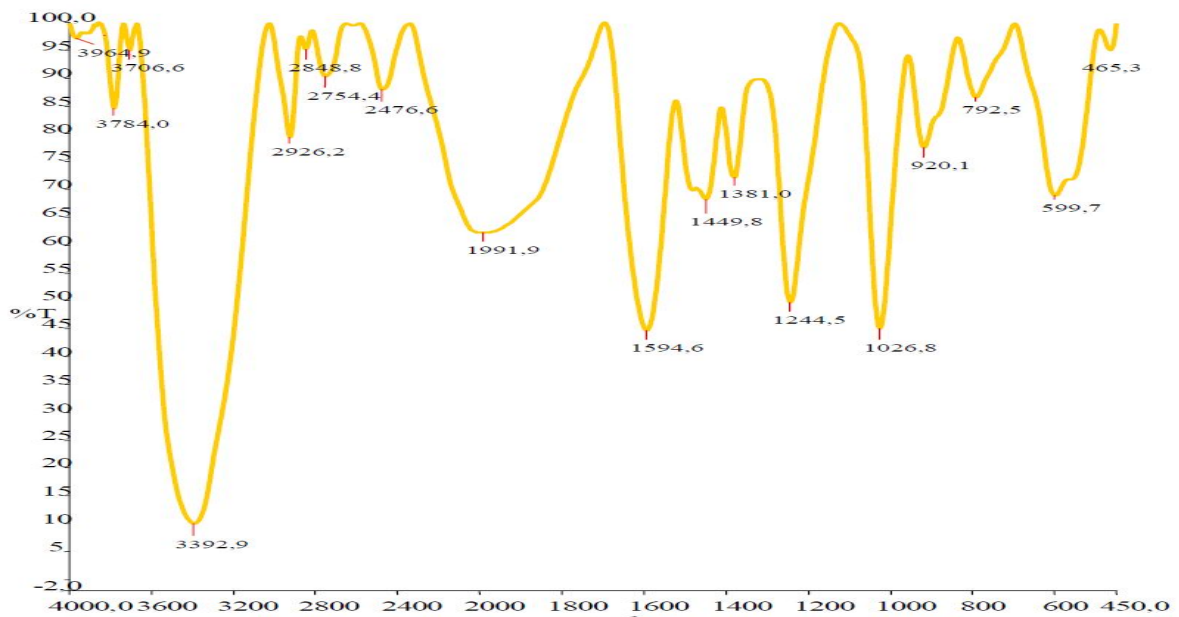


Figure IV-33 : Spectre IR du charbon actif à base d 'algue brune activé chimiquement (750°C et 3h)

D'après les figures (IV-31, 32 et 33), nous remarquons qu'à mesure de l'augmentation de la température et du temps de la pyrolyse les spectres réalisés dénoncent l'apparition de nouveaux groupements fonctionnels qui enrichissent la structure des charbons actifs préparés à base d'algue brune qui pourraient avoir un effet positif quant aux bons résultats des différents indices obtenus (Iode et I_{BM}).

IV-3-2- 1- Charbons à base d'algue verte

Les spectres IR de l'algue verte à 650, 700 et 750°C sont riches et caractéristiques, ils présentent les bandes suivantes :

1- Une bande fine et faible vers 3780 cm^{-1} et une deuxième bande large et forte vers 3400 cm^{-1} qui sont dues à des vibrations du groupement hydroxyle OH polymériques et libres.

2- Une bande à 2925 cm^{-1} due aux vibrations d'élongations C-H.

3- Une bande vers 1625 cm^{-1} due aux vibrations du groupement carbonyle C=O.

Le spectre de l'Algue verte à 750°C devient plus riche et de nouvelles bandes apparaissent (comparativement aux spectres IR à 650 et 700°C).

4- Une bande à 1483 cm^{-1} due aux vibrations de déformation du groupement $-\text{CH}_2-$.

5- Une bande à 1444 cm^{-1} due aux vibrations du groupement méthyle $\text{C}-\text{CH}_3$.

6- Une bande à 1245 cm^{-1} qui peut être due à la vibration d'élongation de type $-\text{C}-\text{O}-\text{C}$.

7- Une bande à 925 cm^{-1} due probablement à la déformation C-H d'un alcène.

Ces données spectrales indiquent une réorganisation de la structure du charbon à cette température par l'apparition de nouveaux sites actifs, ce qui pourrait augmenter la capacité d'adsorption.

Comme il est indiqué sur les différents spectres (IV-34, 35,36) réalisés si dessous :

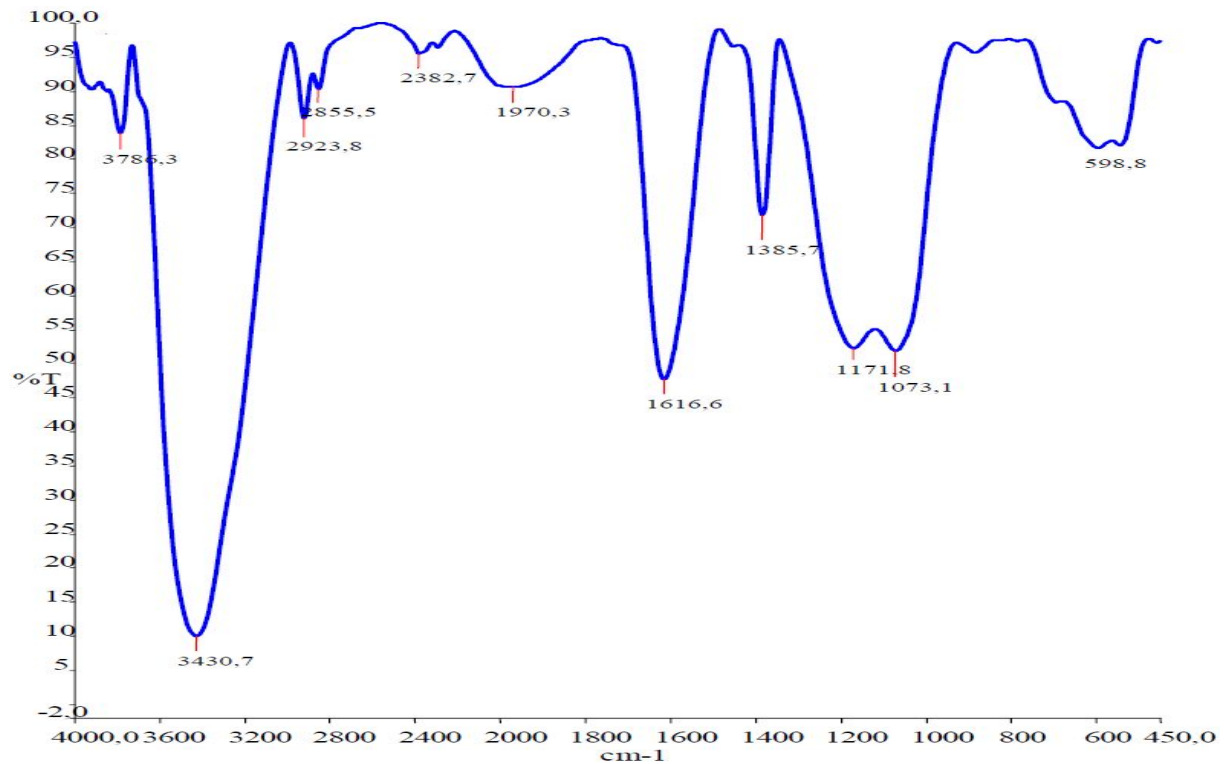


Figure IV-34 : Spectre IR du charbon actif à base d'algue verte activé chimiquement (650°C et 3h).

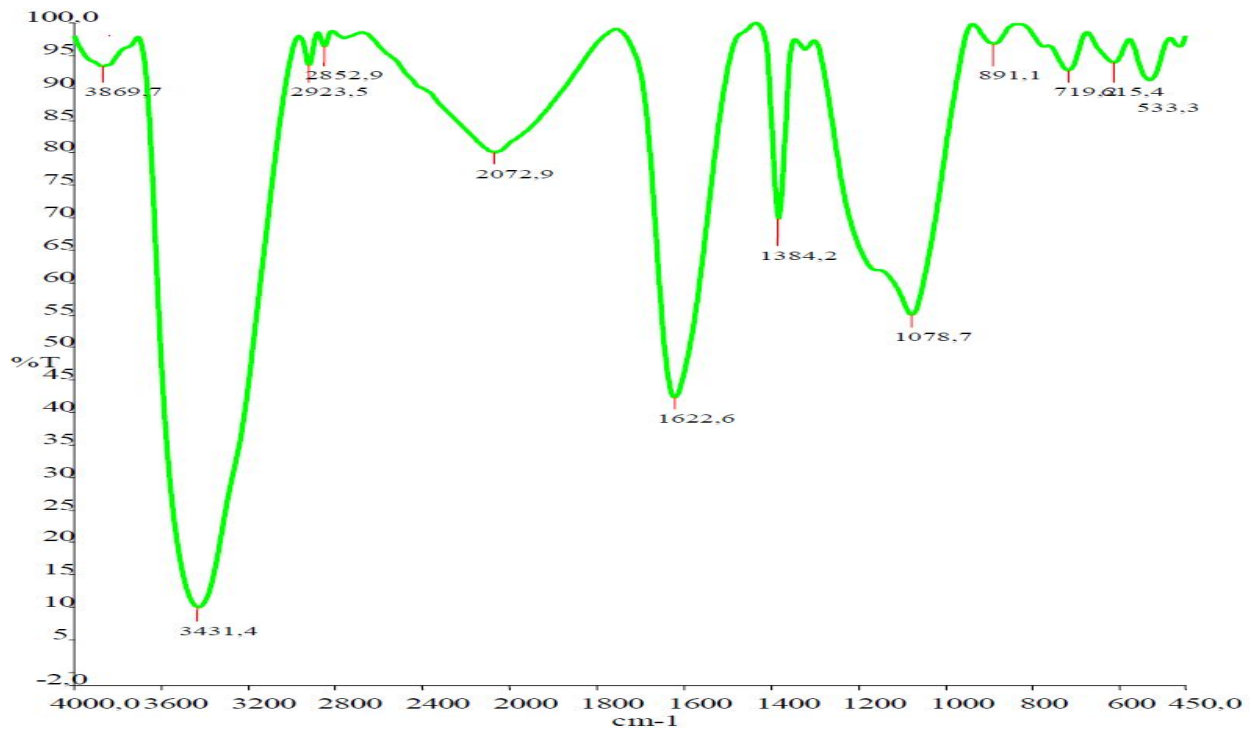


Figure IV-35 : Spectre IR du charbon actif à base d 'algue verte activé chimiquement (700°C et 3h)

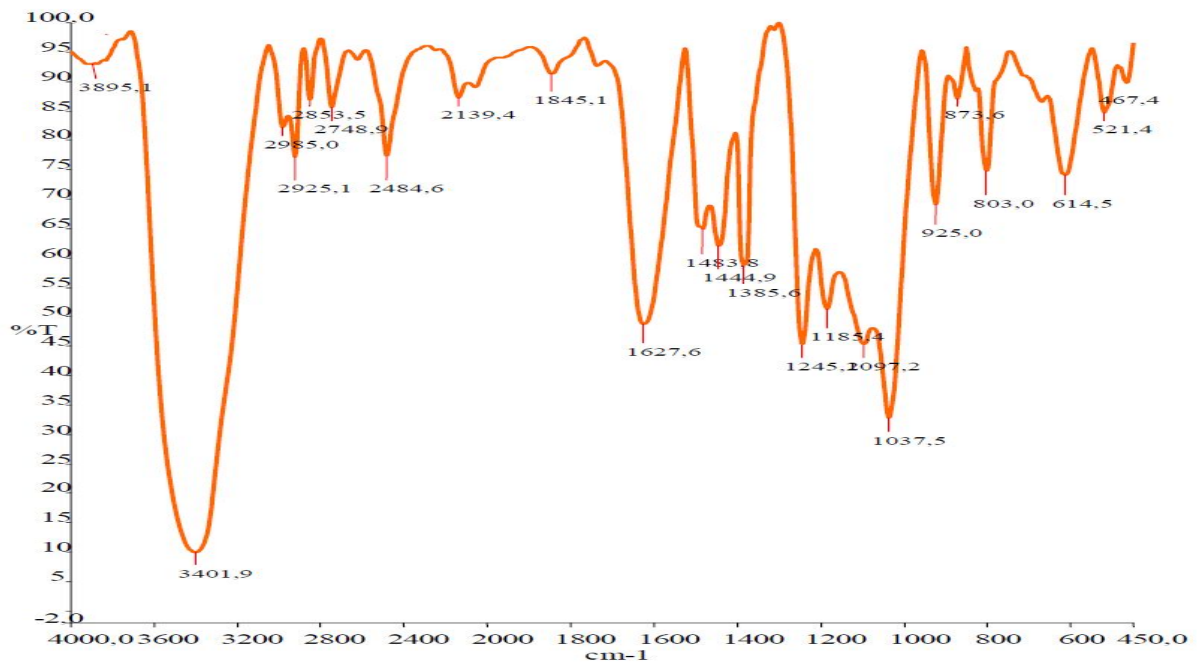


Figure IV-36 : Spectre IR du charbon actif à base d 'algue verte activé chimiquement (750°C et 3h).

Ces changements de structure doivent induire une augmentation de la surface spécifique et de la capacité d'absorption des deux charbons actifs obtenus à partir d'algue verte et brune activées chimiquement et pyrolysées à 750°C durant trois heures. Pour confirmer nos hypothèses nous avons réalisé une étude par B.E.T dont voici les résultats.

IV-3- Détermination de la surface spécifique par la méthode BET

La caractérisation des charbons activés chimiquement avec H_3PO_4 à 40 et 70% de concentration et pyrolysés à $750^\circ C$ pendant 3heures est résumé dans les tableaux (IV-23, IV-24); les résultats du BET exprime la surface (S_{BET}), la surface extérieure qui comprend (les mesopores et les macropores :(S_{ext}), surface des micropores (S_{MIC}), volume poreux total (V_t) et le diamètre moyen des pores(D_p).Les résultats obtenus en appliquant l'équation

Tableau IV-23 : BET de l'algue verte *L'Uva lactuca* activée à l' H_3PO_4 à 40%, 3h, $750^\circ C$

S_{BET} (m^2/g)	S_{ext}		S_{mic}		V_t (Cm^3/g)	V_{mic}	D_p (Å)
	(m^2/g)	% of S_{ext}	(m^2/g)	% of S_{mic}		(Cm^3/g)	
1400	1209.96	86.425	189.650	13.546	1.641	0.089	46.90

Selon les résultats(IV-23) tabulés si dessus nous constatons une augmentation de la surface spécifique qui passe de $1144 m^2/g$ à $1400 m^2/g$ pour le charbon actif préparé à base d'algues vertes activées chimiquement à une température de $750^\circ C$ et d'un temps résiduel de la pyrolyse de trois heures, ce qui veut dire que l'augmentation de la température en fonction de l'augmentation du temps de la pyrolyse induit une augmentation de la surface du charbon mais aussi opère des modifications quant à la structure de la surface du charbon : nous remarquons que pour une surface de $1400 m^2/g$ 13% de cette surface est une surface micoporeuse dont le volume est de $0.089cm^3/g$ et que les 86,42% restant de cette surface est une surface externe qui englobe les surfaces macro et mésoporeuses et qui est de $1209,96m^2/g$ dont la surface accessible au Bleu de Méthylène est de $605,61m^2/g$.

De ce fait nous concluons que la texture du charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement présente une structure à tendance macro et plus mésoporeuse à une température élevée nous pensons que cette haute température à contribuer à créer d'autres pores et l'élargissement de certains pores d'ou l'augmentation de la surface de ce charbon.

Tableau IV-24 : BET de l'algue brune *La Systoceira stricta* activée à l'H₃PO₄ à 70%, 3h et 750°C

S_{BET} (m ² /g)	S_{ext} (m ² /g)	% of S_{ext}	S_{mic} (m ² /g)	% of S_{mic}	V_t (Cm ³ /g)	V_{mic} (Cm ³ /g)	D_p (Å)
1442,46	1335,77	92,60	106,68	7,40	1,71	0,045	47,38

Il est de même pour le charbon actif préparé à base d'algue brune activée chimiquement et pyrolysée une température de 750°C durant trois heures, la surface a augmenté est passé de 1200 m²/g à 1442,45 m²/g mais cette augmentation est accompagnée de modification quant à structure de la surface de ce charbon préparé au laboratoire. Nous remarquons une augmentation de la surface externe dont le pourcentage atteint les 92,60 alors que la surface microporeuse diminue de 3% et passe à 7,39% de la surface totale du charbon actif.

Ces changements sont du à l'effet de la température qui augmente induisant la création de nouvelles structures poreuses mais qui sont plus de qualité macro et mésoporeuse qui représente la majorité de la surface externe et qui est de 1335,77m²/g et dont la surface accessible au Bleu de Méthylène est 659,05 m²/g. En conclusion d'après les résultats porté dans le tableau(IV-24), la structure de ce charbon actif préparé à base d'algue brune activée chimiquement et pyrolysée à 750°C durant trois heures de temps présente la même structure que le charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement et pyrolysée à 750°C durant trois heures qui est constitué d'une structure majoritaire qui dépasse les 90% de macro et mésopores et présentant une structure de micropores très minime qui ne dépasse pas les 10% de la surface total du charbon ainsi obtenu. Nos résultats corroborent avec les résultats cités dans la littérature tel que [198 -199].

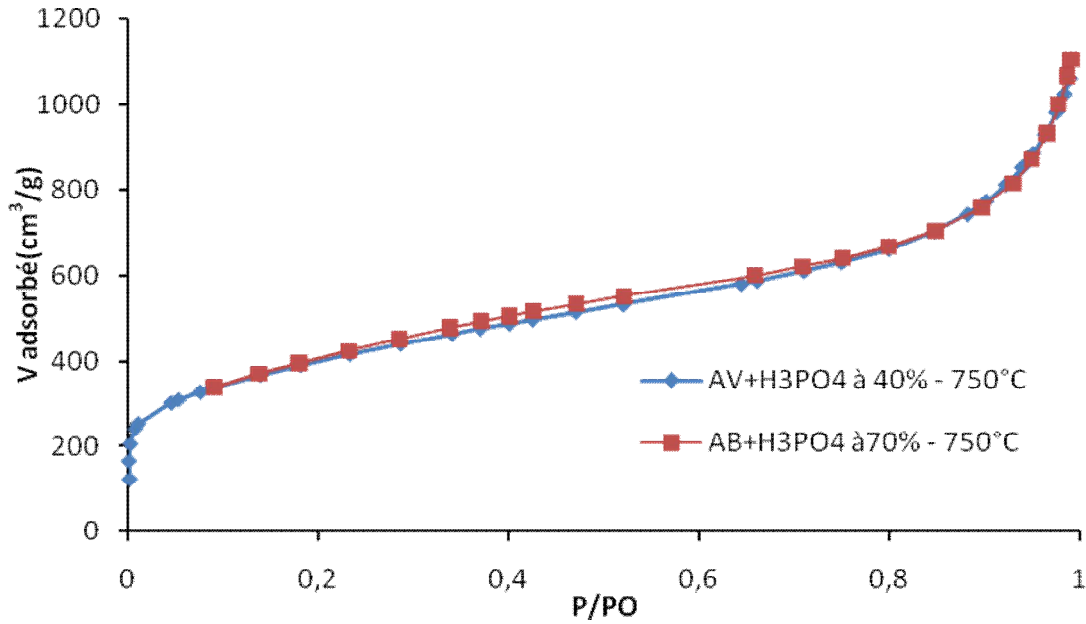


Figure IV-37 : Isotherme d'adsorption de N₂ par les charbons à base d'algues verte et brune activées chimiquement.

La figure IV-37 représente les isothermes de BET obtenues pour les charbons actifs des algues marines vertes et brunes. Les isothermes d'adsorption sont de type II selon la classification de BDDT, elle présente une augmentation continue parallèlement aux valeurs de pressions très élevées. Cette forme indique une adsorption monocouche puis multicouche sur une surface ouverte, tel qu'il est représenté sur les figures (IV-37 et 38).

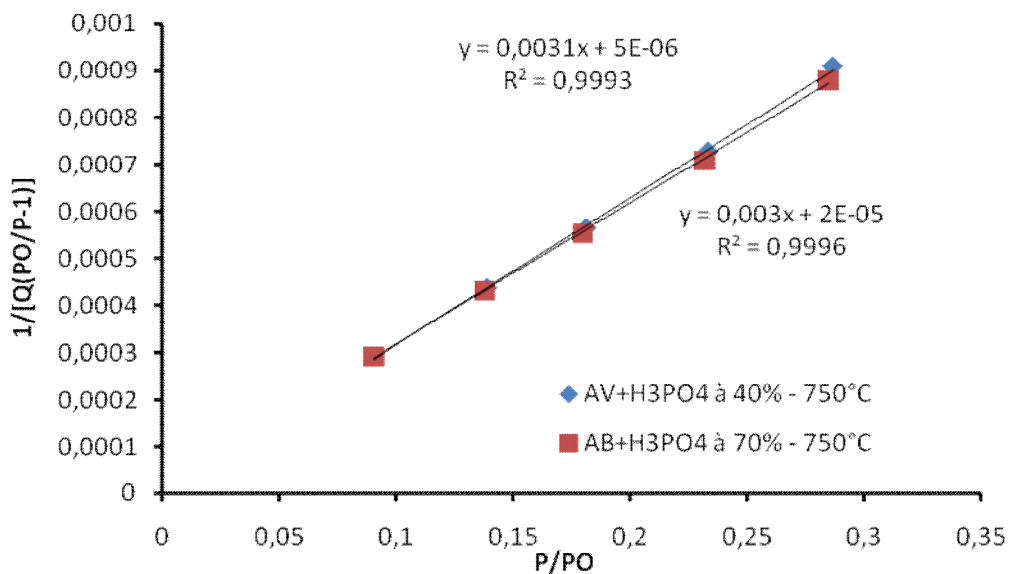


Figure IV-38: Isotherme d'adsorption linéarisé du BET pour les charbons à base d'algues verte et brune activées chimiquement.

La méthode d'activation adaptée ici a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour l'azote) de 1400 m²/g pour le charbon préparé à base d'algue verte et de 1442 m²/g pour le charbon préparé à base d'algue brune, ce qui est très appréciable.

Cependant, les valeurs des superficies obtenues sont largement supérieures à celle des deux charbons actifs commerciaux qui sont de 1031 m²/g pour le charbon Merck et de 1301 m²/g pour le charbon actif d'Aldrich, ce qui laisse supposer une large marge de capacité d'adsorption entre les charbons actifs préparés et les charbons actifs commerciaux.

IV-4- Microscopie électronique à balayage (MEB)

Les figures (IV-39, 40, 41 et 42) ci-dessous représentent l'analyse par microscopie électronique à balayage pour les quatre charbons actifs (à base d'algues vertes et brunes préparés par le chauffage à 750 °C pendant 3 heures, de Merck, et d'Aldrich). Au grossissement $\times 12.0\mu\text{m}$, l'analyse par MEB montre que les échantillons des charbons actifs préparés à base d'algues marines ont une structure hétérogène. La porosité développée est claire à un grossissement de $\times 600\text{ nm}$ (figure 41, 42 (b)).

Confirmant ainsi la valeur élevée de SBET obtenue pour ces échantillons. L'analyse par MEB des deux autres charbons actifs a révélé une porosité peu uniforme pour le charbon de Merck et une porosité quelque peu moindre pour le charbon actif d'Aldrich.

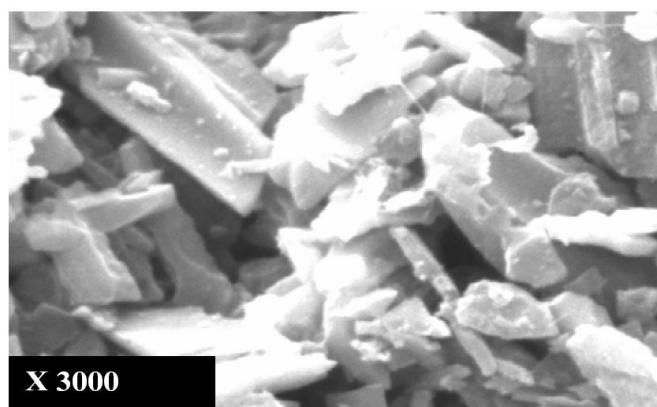


Figure IV-39 : Micrographie MEB du charbon actif de Merck.

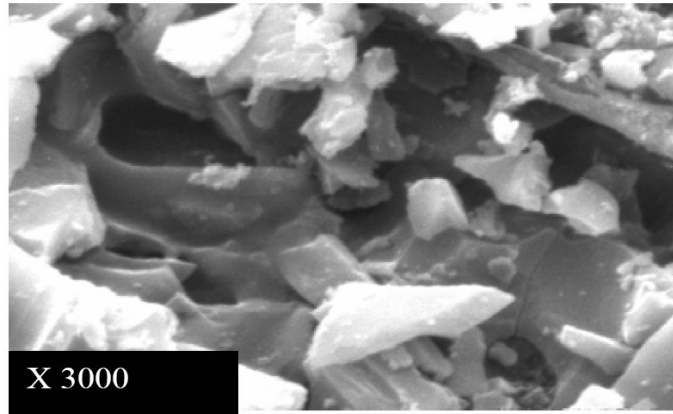
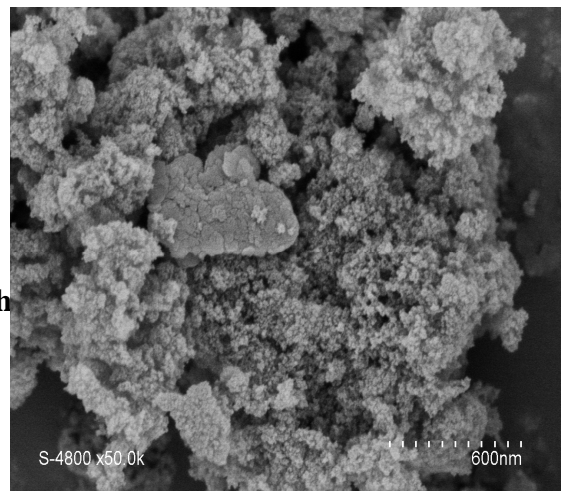
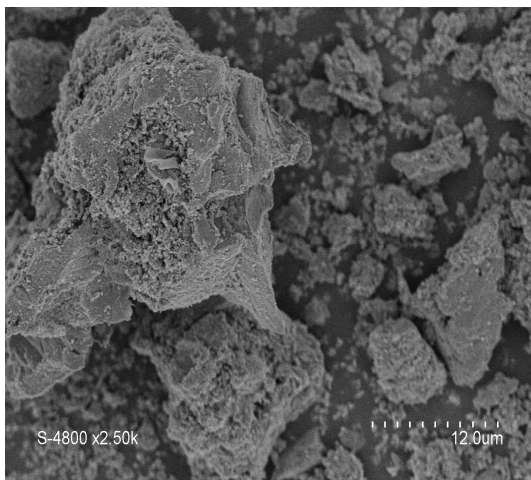
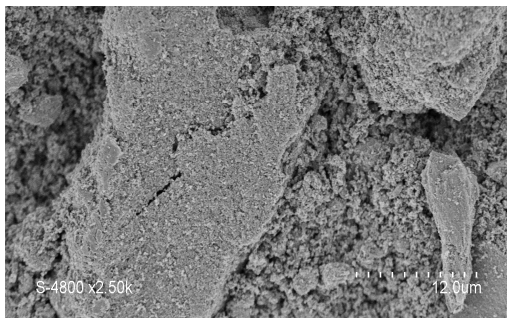


Figure IV-40 : Micrographe MEB du charbon actif d'Aldrich

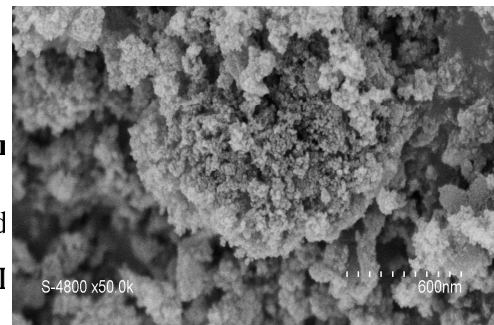


B du ch

IV-.
ains



u char
olide d
tilisé. I



Dans les solutions basiques, la plus haute valeur d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH_{PCZ} inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus se trouvent dans la présentation graphique est sur la figure (IV-43).

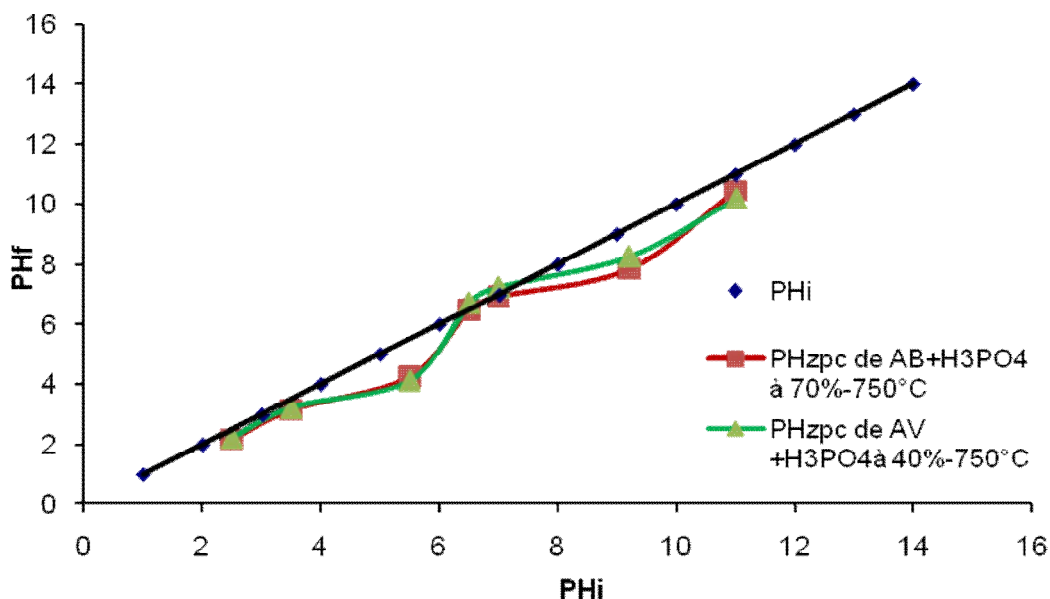


Figure IV-43 : Représentation graphique du pH_{PCZ} des deux charbons actifs à base d'algue verte et brune.

D'après les résultats obtenus représentés dans la figure(IV-43), nous remarquons le même comportement de nos charbons actifs préparés, il y a une similarité quant aux points d'intersection des pH initial et final autant pour la variation des concentrations de l'acide utilisé que pour la variation de température opérée. Le pH_{zpc} pour le charbon actif à base d'algue verte est de 6,5 et 7; alors que pour le charbon à base d'algue brune le pH_{zpc} est de 6,3. Nos travaux corroborent avec les résultats épuisés de la littérature [200].

Il peut être conclu que dans tous les cas le pH_{PZC} est d'environ 6,5 selon la variation de concentration de l'acide ou que l'on varie la température. Cette valeur indique que des valeurs de pH inférieures à environ 6,5 les groupes de surface de l'adsorbant seront protonés, c'est à dire, chargés positivement. A $pH = 6,5$, la charge nette de la surface de l'adsorbant sera égale à zéro. Enfin, à un pH supérieur à 6,5, les groupes de surface seront déprotonés dans une large mesure et, par conséquent, la surface d'exposition sera de charge négative. Ainsi, à valeurs de pH dans le voisinage de la neutralité des adsorbants aura tendance à absorber de préférence des cations, en raison de l'effet coopératif de la nette charge de surface.

IV-4-7- Teneur en cendres et taux d'activation (burn-off)

Habituellement, les matériaux avec des contenus de cendres inférieurs produisent des charbons très efficaces, c'est le cas concernant nos travaux, les teneurs en cendres augmentent

par l'effet de la haute température qui est de 750°C, cependant, ces teneurs restent relativement faibles. Le tableau (IV-25) ci-dessous regroupe la valeur du teneur en cendre et taux de burn-off pour les charbons actifs à base d'algues vertes et brunes.

Tableau IV- 25 : Taux de cendres et burn-off des algues activées à l'H₃PO à 750°C.

Matériaux	Masse initiale	Masse finale	Taux de cendre	Burn-off
Charbon actif à base d'algue verte à 40%	0,1g	0,0294	2,9%	80,15%
Charbon actif à base d'algue brune à 70%	0,1g	0,0548	5,5%	79,69%

Quand au taux d'activation (burn-off), il semblerait que la température influence sur le taux de charbon préparé qui diminue au fur et à mesure lorsque la température. Le pourcentage massique de matières volatiles dégagées correspond à la perte de masse pendant l'activation. Le pourcentage de matières volatiles dégagées dépasse la valeur standard pour atteindre 80% pour le charbon à base d'algue verte et de 79,69% pour le charbon préparé à base d'algue brune activée (750 °C et 3 heures). Nous observons que le taux de burn-off est très élevé à cette température. Cette valeur confirme les observations d'autres auteurs (partie théorique) selon lesquelles une augmentation de la température de chauffage conduit à une augmentation de la quantité de matières volatiles dégagées. Nous pouvons affirmer que cette température de chauffage est intéressante pour la fabrication de charbon actif à partir des algues marines choisies. Des résultats similaires ont été cités concernant le burn-off [8].

Conclusion

D'après les résultats obtenus, les conclusions suivantes peuvent être établies.

- Les conditions de fonctionnement utilisées pour la préparation des échantillons influence sensiblement le développement de la surface spécifique et la texture poreuse des charbons actifs préparés à partir d'algues marines par activation chimique atteignant une concentration d'acide phosphorique de 40% et 70% de concentration. Si ces conditions sont soigneusement contrôlées, il est possible d'obtenir des matières carbonées avec des surfaces et des porosités plus importantes.
- Les échantillons préparés dans cette étude montrent de grandes valeurs de surface spécifique et des structures et des volumes micro-et mésoporeux bien développés.

- Pour les échantillons activés chimiquement avec l'acide phosphorique et traités à des températures comprise entre 650 et 800°C, le développement de la surface et la texture est perceptible, bien que beaucoup plus faible que celle obtenue lorsque la température de traitement s'élève au-dessus de 750 °C .Ce fait est attribué à la tendance à concentrer le mélange des complexe des groupements phosphore présent dans le l'acide phosphorique imprégnant les substrats cellulosique. Cette tendance conduit à une expansion de la structure interne des échantillons ; ainsi la production d'une surface et d'un volume macro et mésoporeux bien plus développé dans ces charbon préparés.
- Les charbons présentés ici présentent des propriétés de texture qui pourraient être extrêmement utile pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques en solution aqueuse. Il peut être conclu que la méthode d'activation chimique étudiée peut conduire à l'obtention des charbons actifs présentant une texture poreuse bien développé. Si dans le cas échéant ces conditions sont utilisées, il est possible de préparer des charbons actifs présentant des propriétés adaptées en termes de texture macro-et ou mésoporeux.

QUATRIEME PARTIE

IV-4. Application des charbons préparés a l'élimination de polluants

IV-4-1. Elimination du jaune de Supranol

IV-4-1.1. Introduction

Au cours de ce chapitre, nous étudierons le comportement des charbons améliorés préparés à base d'algues marines vis-à-vis de l'adsorption du colorant anionique: le Jaune de Supranol (4GL). La comparaison des quantités de colorant adsorbées par ces charbons actifs préparés et améliorés permettra d'évaluer l'influence de la nature de la charge du polluant sur son adsorption.

Dans un premier temps, nous observerons le comportement du système à l'équilibre. La mesure de la quantité du colorant adsorbé par les charbons actifs préparés a permis de construire les isothermes d'adsorption. Ces isothermes donnent des informations sur les mécanismes d'adsorption impliqués et permettent de déterminer la capacité d'adsorption de nos charbons préparés. Dans un deuxième temps, nous étudierons les cinétiques d'adsorption du colorant 4GL par les charbons à base d'algues marines, de façon à déterminer les temps nécessaires pour atteindre l'équilibre d'adsorption.

Enfin, nous étudierons l'effet de la température sur le phénomène d'adsorption du le 4GL et le comportement de ce polluant.

Après avoir préparé nos charbons actifs en suivant notre protocole de travail qui se base sur l'effet de la meilleure concentration en acide phosphorique et en respectant la température et le temps optimaux. Nos charbons actifs à base d'algues marines sont prêts à être utilisés pour l'adsorption de ce colorant textile en comparaison avec les charbons commerciaux de Merck et d'Aldrich.

Les charbons actifs préparés les plus performants sont :

- le charbon actif à base d'algue verte à (40% d' H_3PO_4 , pyrolyse de 3 heures à 750 C).
- Le charbon actif à base d'algue brune à (70% d' H_3PO_4 , pyrolyse de 3 heures à 750°C)

Une application sur l'adsorption du colorant textile le Jaune de Supranol est obligatoire pour estimer le nouveau taux d'adsorption après amélioration de nos charbons actifs préparés en appliquant les trois paramètres déjà étudiés au préalable tel que le temps, la dose et le pH.

IV-4-1.2. Isothermes d'adsorption du 4GL

L'adsorption à l'équilibre du colorant 4GL par les charbons actifs à base d'algues marines a été étudiée en construisant des isothermes d'adsorption. Elles représentent la variation de la quantité de colorant adsorbé à l'équilibre (Q_{eq} en mg/g) en fonction de la concentration en colorant dans la solution (C_{eq} en mg/L). De façon à éliminer l'influence de la quantité d'adsorbant utilisée pour construire les isothermes, Q_{eq} est déterminée par l'équation 11. Une isotherme d'adsorption permet donc de traduire graphiquement l'équilibre s'établissant entre les molécules de colorant présentes dans la solution et celles adsorbées sur les charbons préparés. Les propriétés de cet équilibre se répercutent sur la forme des isothermes [201]. Notamment, lorsque le matériau adsorbe une quantité finie de colorant par unité de masse, l'isotherme d'adsorption présentera un plateau correspondant à la capacité d'adsorption maximum du matériau, notée Q_{max} . La réalisation expérimentale de ces isothermes est faite selon le protocole expérimental employé est donné dans le chapitre III. Les isothermes sont construites à température ambiante. Pour chaque isotherme, les conditions expérimentales utilisées sont précisées dans la légende de la figure.

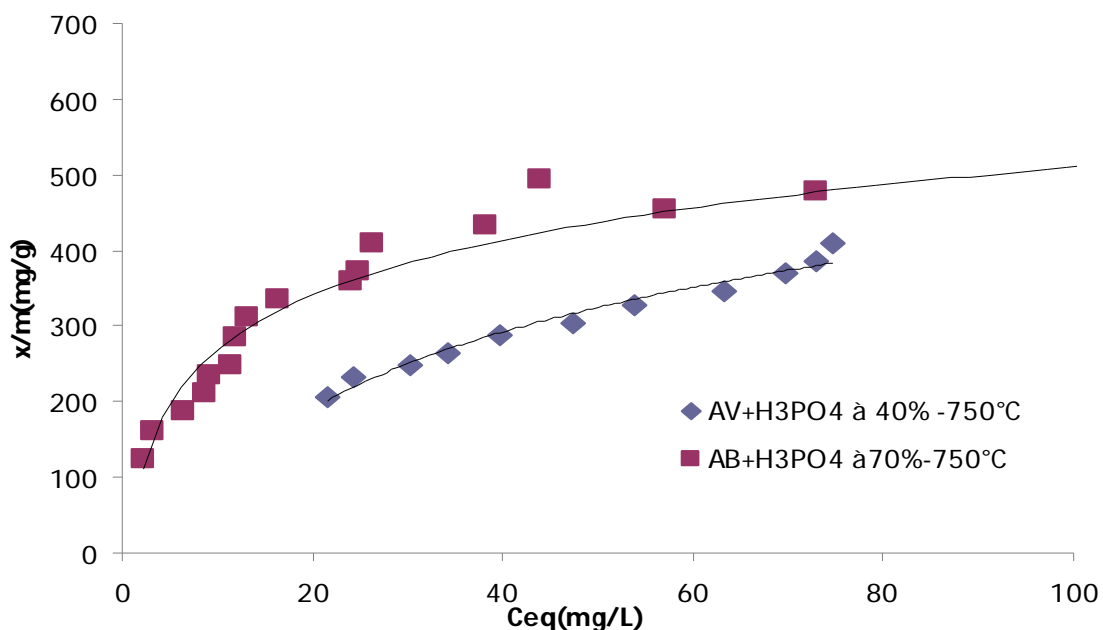


Figure IV-44: Isotherme d'adsorption du 4GL par les charbons actifs préparés.

La figure (IV-44) montre les isothermes d'adsorption du 4GL par les charbons actifs à base d'algue verte et brune. On voit clairement les grandes capacités d'adsorption par le charbon actif à base d'algue verte et brune activée chimiquement.

Les deux isothermes montrent que la quantité de colorant adsorbé par les charbons préparés (Q_{eq}) augmente avec la quantité de colorant dans la solution (C_{eq}), puis tend à se stabiliser. Une fois le palier de saturation atteint, on peut déterminer la capacité d'adsorption maximum vis-à-vis de ce polluant par le charbon actif à base d'algue brune activée chimiquement avec $Q_{max\ exp} = 555,56\ \text{mg/g}$. Pour le charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement, la saturation n'est pas atteinte, mais on peut toutefois estimer la valeur de $Q_{max\ exp}$ à $625\ \text{mg/g}$.

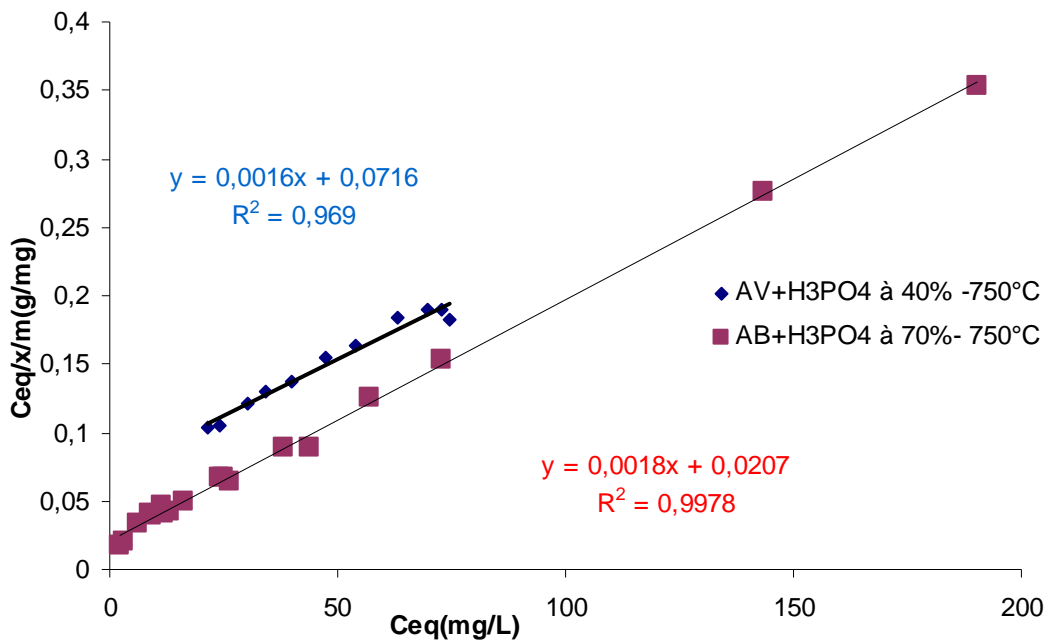


Figure IV-45: Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du 4GL par les charbons actifs.

L'adaptation du modèle de Langmuir linéarisé pour les deux systèmes est représentée sur la figure (IV-45) avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir avec ces capacités maximales d'adsorption : b (mg/g) telles qu'obtenues des pentes et ordonnées à l'origine de la figure (IV-45) et représentées dans le tableau (IV-26).

La capacité d'adsorption pour les charbons actifs commerciaux Merck et Aldrich sont respectivement de **84 mg/g** et **100 mg/g**. Ces valeurs sont nettement inférieures à celles obtenues par nos charbons actifs à base d'algues verte et brune activées chimiquement. Ces modèles obéissent au modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation qui se situent entre 0,97 et 0,99.

Les paramètres de ces équations sont regroupés dans le tableau suivant (IV-26):

Tableau IV-26: Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les charbons actifs des algues activées chimiquement.

Adsorbants	Equation de Langmuir	R ²	K(L/mg)	b(mg/g)
Charbon à base d'algue brune activée	Y=0,0018x + 0,0207	0,99	0,022	555,56
Charbon à base d'algue verte activée	Y=0,0016x + 0,0716	0,97	0,087	625,00

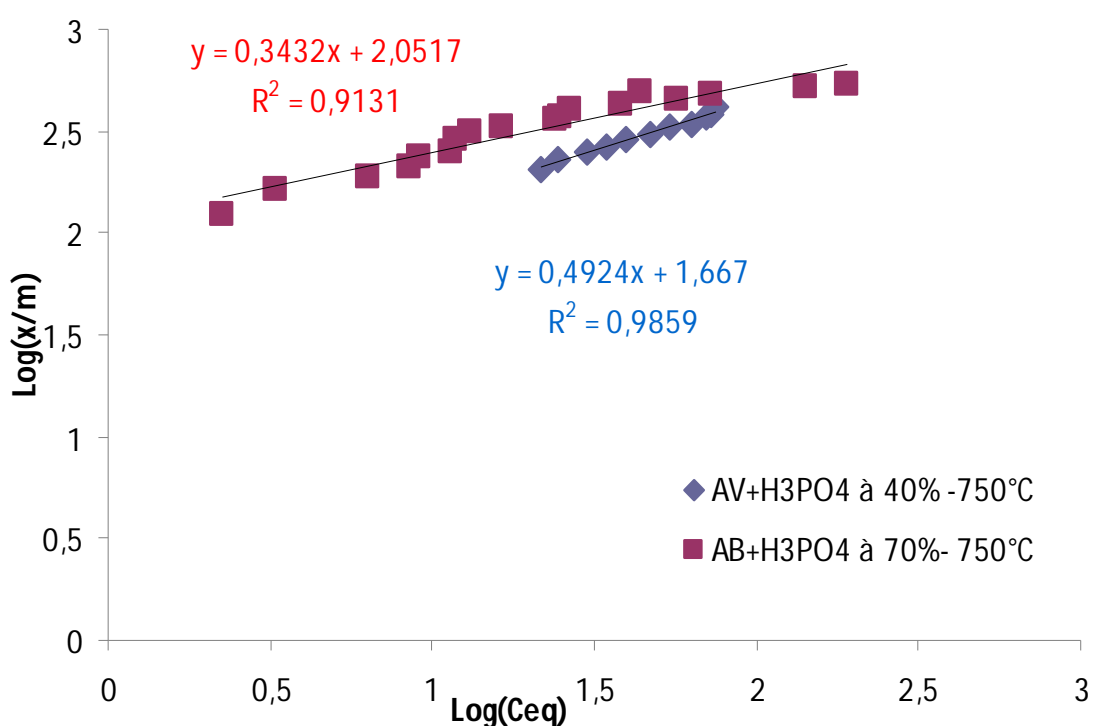


Figure IV-46: Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du 4GL par les charbons actifs.

Le modèle de Freundlich s'adapte aussi à l'adsorption du jaune de Supranol avec R² de 0,91 pour le charbon actif à base d'algue brune et de 0,97 pour le charbon à base d'algue verte car les constantes de Freundlich sont assez élevées. Les résultats sont représentés sur la figure (IV-46) et le tableau (IV-27).

Donc, nos charbons actifs améliorés présentent une excellente affinité pour le colorant textile (4GL). Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif pouvant

expliquer aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbat et la grande surface accessible selon les différentes tailles des pores disponible de chaque charbon préparé.

Tableau IV-27 : Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du Jaune de Supranol par les charbons actifs des algues activées chimiquement.

Adsorbants	Equation de Freundlich	R ²	K _f	n
Charbon à base d'algue brune activée	$y = 0.3432x + 2.0517$	0,91	112,64	2,91
Charbon à base d'algue verte activée	$y=0.4924x + 1.667$	0,98	46,45	2,03

Nous supposant que cette grande capacité d'adsorption des deux charbons à base d'algues verte et brune est peut être due à l'activation chimique par l'acide phosphorique qui a pu changer la nature des sites carboxylate chargé négativement en groupements fonctionnels chargés positivement d'où l'interaction entre le colorant anionique et les charbons actifs ainsi préparés.

IV-4-1-3. Cinétique d'adsorption du (4GL)

Le suivi des quantités adsorbées de 4GL par nos charbons actifs en fonction du temps d'agitation a été aussi étudiée. Pour ce polluant, le phénomène d'adsorption est tellement rapide que l'équilibre est atteint au bout des cinq premières minutes. Ce résultat peut être attribué à la conséquence d'un processus d'échange ionique. Néanmoins, pour la suite de notre travail, nous avons choisi de mener nos expériences jusqu'au temps de contact égal au temps d'équilibre d'une heure déterminé préalablement.

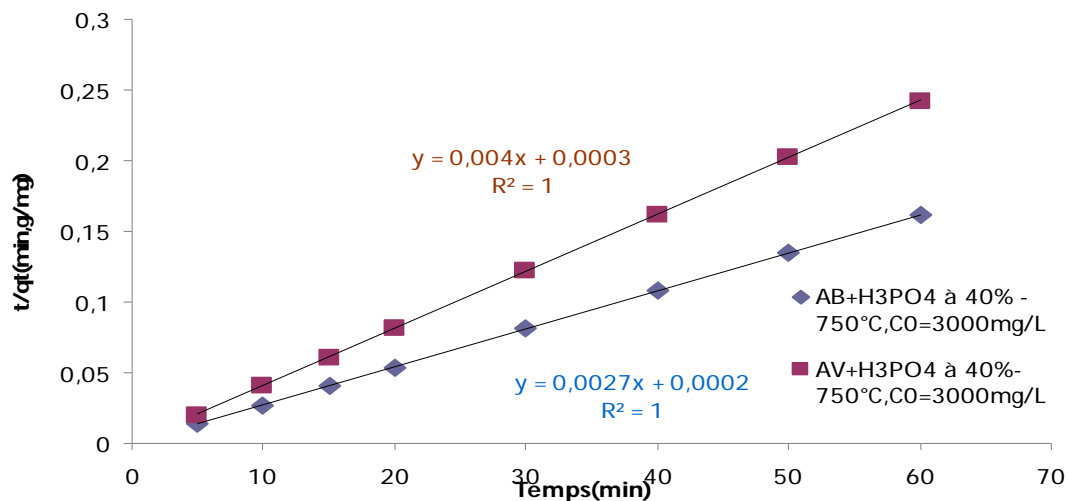


Figure IV-47: Application du modèle cinétique du pseudo-second ordre à l'élimination du 4GL par les charbons actifs à base d'algue

Comme le montre la figure (IV-47), les cinétiques d'élimination du 4GL s'accordent mieux avec le modèle du pseudo-second ordre avec des coefficients de corrélation proche ou égale à l'unité et les $q_{e_{cal}}$ qui sont proches des $q_{e_{exp}}$ calculées à partir des isothermes. Cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption, et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [179]. Les plus grandes valeurs de K_2 ont été obtenues pour le charbon actif à base d'algues verte et brune pour des concentrations initiales de 3000 et 3500 mg/L respectivement, suivies de celles du charbon d'Aldrich ensuite celles de Merck.

En revanche, l'application du modèle cinétique du pseudo-premier donne de médiocres coefficients de régressions R^2 et les $q_{e_{cal}}$ calculé ne se rapprochent pas des $q_{e_{exp}}$ expérimentales trouvées, comme montré dans la figure (IV-48).

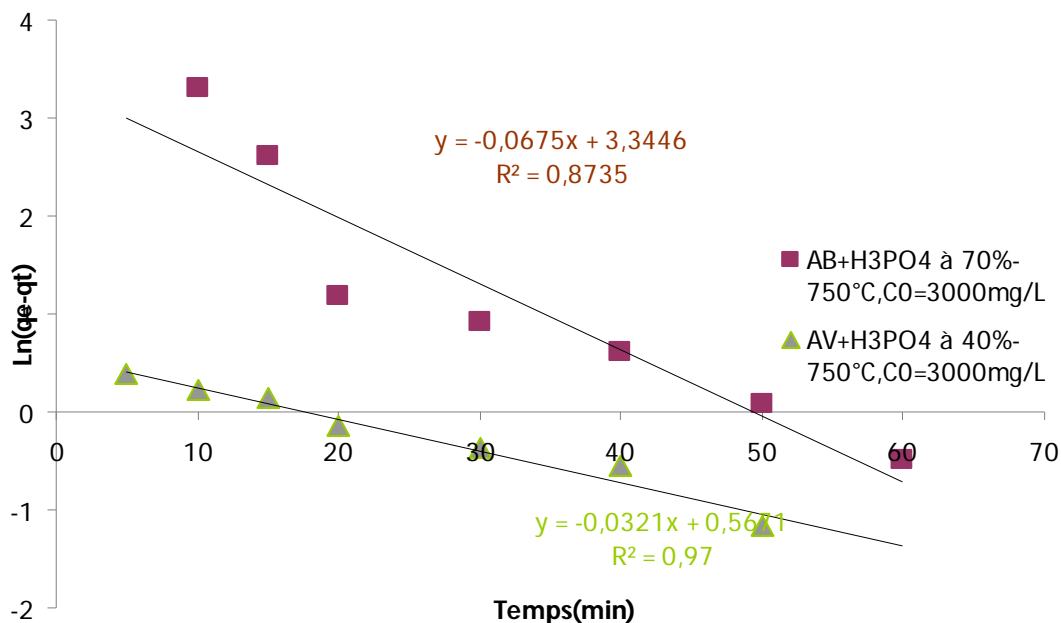


Figure IV-48 : Application du modèle cinétique du pseudo premier ordre à l'élimination du 4GL par les charbons actifs à base d'algue verte et brune activées chimiquement.

L'équation de diffusion intraparticulaire a été appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé q_t en fonction de $t^{0,5}$ pour deux différentes concentrations du Jaune de Supranol (4GL) à (24 ± 2) °C. Nous avons observé qu'il y a trois étapes linéaires. Au début de l'adsorption il y a une région linéaire qui représente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui représente la diffusion dans les pores, et finalement une région linéaire horizontale qui représente l'équilibre d'adsorption. Les résultats sont tabulés dans le tableau (IV-28). Les paramètres K_{int} et C sont déterminés à partir de la deuxième étape linéaire.

Le paramètre C est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite. La valeur de K_{int} augmente avec l'augmentation de la concentration initiale ceci pour les charbons actifs à base d'algue verte et brune ainsi que les charbons commerciaux Merck et Aldrich. On remarque aussi que la valeur de C de la couche limite augmente au fur et à mesure de l'augmentation de la concentration initiale du colorant, cette augmentation correspond à l'augmentation de l'épaisseur de la couche limite.

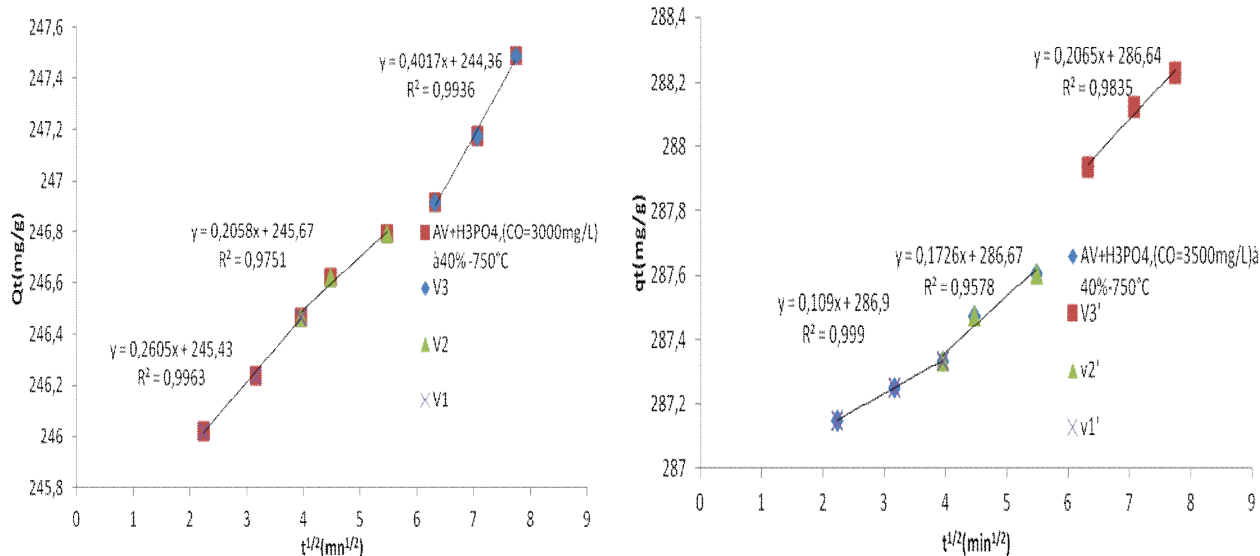


Figure IV-49 : Cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du 4GL par les charbons actifs issus des algues marines vertes.

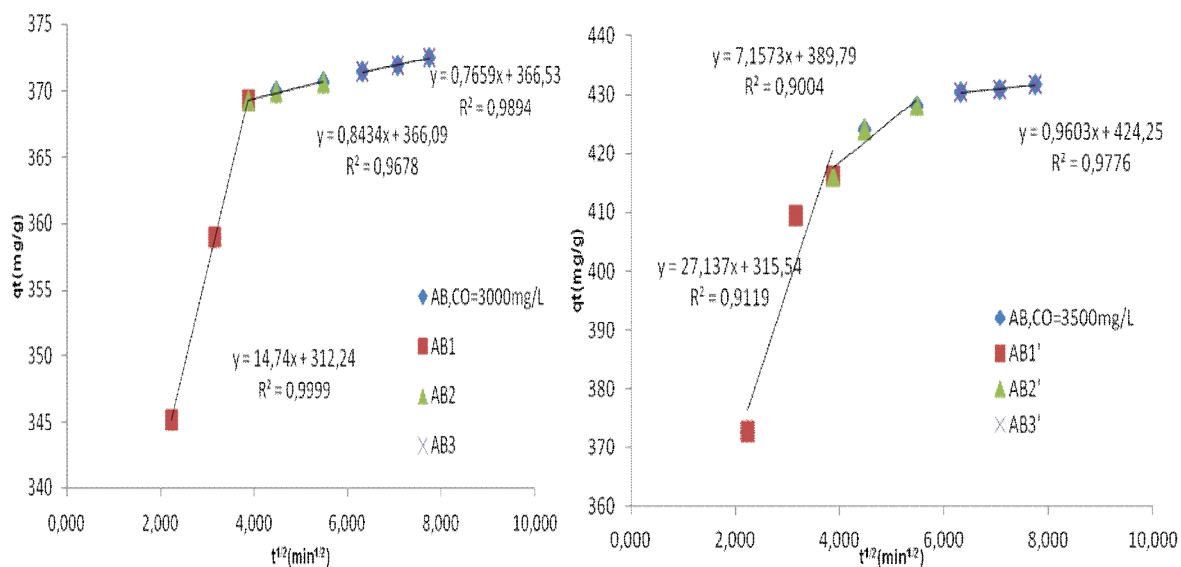


Figure IV-50 : Courbe de cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du 4GL par les charbons actifs issus des algues marines brunes.

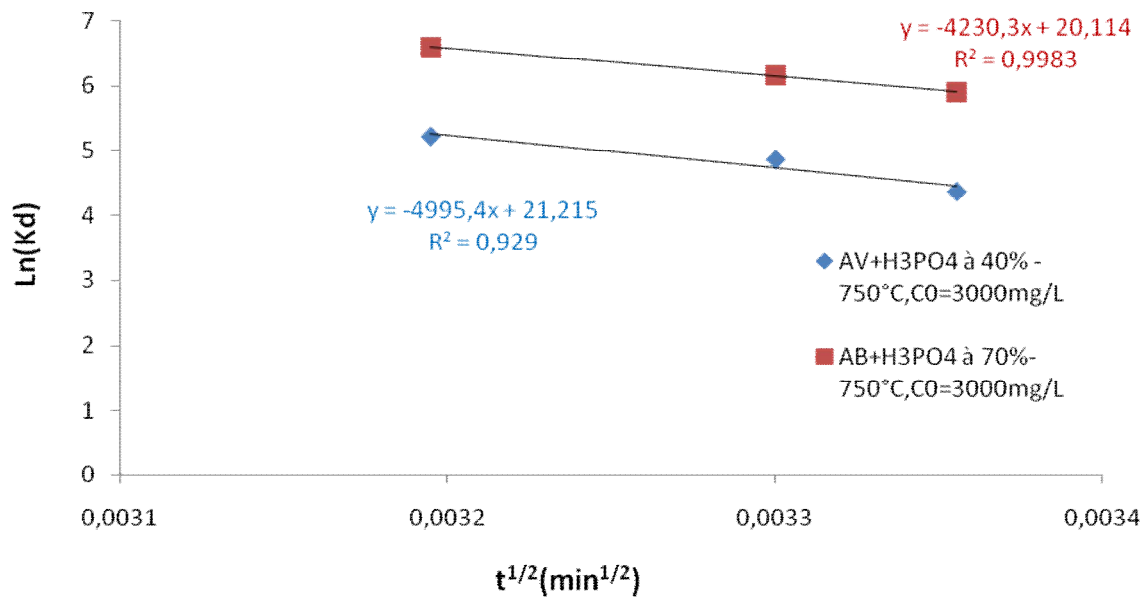
L'étude cinétique du 4GL sur les charbons actifs proposés suggère une diffusion dans les pores.

Tableau IV-28: Résultat de la cinétique des charbons préparés et ceux commerciaux

		Charbon à base d'algue verte		Charbon à base d'algue brune		Charbon Merck		Charbon Aldrich	
		3000	3500	3000	3500	550	600	200	300
	C_0 (mg/L)	3000	3500	3000	3500	550	600	200	300
Pseudo-1^{er} ordre	q_{exp} (mg/g)	247,48	288,22	371,88	432,68	67,28	71,91	24,09	36,30
	q_e (mg/g)	1,76	1,76	28,34	4,38	27,32	44,22	22,31	6,45
	K_1 (min ⁻¹)	0,074	0,112	0,155	0,079	0,0291	0,0324	0,632	0,0315
	R^2	0,97	0,89	0,97	0,95	0,96	0,98	0,76	0,78
Pseudo-2^{ème} ordre	q_e (mg/g)	250	285,71	370,37	434,78	70,42	78,125	24,57	37,314
	K_2 (g/mg min)	0,053	0,061	0,037	0,0026	0,002	0,001	0,012	0,002
	h (mg/g min)	3333,3	5000	5000	5000	10,92	7,178	7,61	3,51
	R^2	1	1	1	1	0,99	0,99	0,99	0,99
diffusion intra	k_{int} (mg/g min ^{1/2})	0,206	0,172	0,843	7,157	1,372	1,565	0,713	1,510
	C	245,67	286,67	366,09	389,79	52,177	54,657	18,743	19,316
	R^2	0,97	0,95	0,96	0,96	0,99	0,99	0,99	0,98

IV-4-1-4- Effet de la température

Afin d'étudier l'influence de la température sur l'adsorption des composés organiques par les charbons actifs à base d'algues marines verte et brune, des flacons contenant 25 mL de solution de concentration connue du Jaune de Supranol aux quelles nous avons ajouté une masse d'adsorbant activé donné, sont placés dans un bain marie muni d'un thermostat permettant de contrôler la température (25, 30 et 40°C), l'ensemble est agité pendant un temps déterminé puis centrifugé et analysé par spectrophotométrie. Les résultats de ces mesures sont mentionnés dans le tableau (IV-29) et représentés sur la figure IV-50.



Fig

ure IV-51 : Evolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du 4GL par les charbons actifs à base d'algue verte et brune activés chimiquement par le H_3PO_4 .

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption pour tous les adsorbants. En effet, lorsque la température augmente on assiste à une augmentation de capacité d'élimination. Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques (ΔG° , ΔH° et ΔS°) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution K_d .

IV-4-1-5. Paramètres thermodynamiques

Tableau IV-29 : Paramètres thermodynamiques d'adsorption du Jaune de Supranol par les charbons actifs à base d'algues verte et brune activés chimiquement par le H_3PO_4

Adsorbants	Equation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K $^\circ$)
		298K $^\circ$	303K $^\circ$	313K $^\circ$		
Charbon actif à base d'algue verte	$Y = -4995,4x + 21,215$ $R^2 = 0,99$	-14,6	-15,53	-17,15	36,95	0,17
Charbon actif à base d'algue brune	$Y = -4230,30x + 20,114$ $R^2 = 0,99$	-10,82	-12,23	-13,56	35,17	0,16

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ figure (IV-50) montre que la variation est linéaire dans le cas du polluant proposé, avec une pente négative pour le Jaune de Supranol. Le calcul des paramètres thermodynamique à partir des valeurs des pentes et des valeurs extrapolés tableau (IV-29) fait ressortir que l'élimination du 4GL est endothermique. Les

valeurs négatives ΔG° indiquent que le processus d'élimination est spontané, de plus ΔG° décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température favorise l'élimination du polluant utilisé. ΔS° peut être utilisé pour décrire le désordre de l'interface solide-solution durant le processus d'élimination. Les valeurs positives de ΔH° et ΔS° , suggère l'aspect aléatoire accru à l'interface solide-solution pendant l'adsorption du colorant.

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les différents adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G^\circ < 0$). Les valeurs de ΔH positives, le critère le plus important durant l'adsorption, montrent que les réactions sont endothermiques. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos échantillons confirment que les interactions avec le colorant sont de nature physique, c'est donc une adsorption physique ($\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$) [163].

Conclusion

Dans cette partie de notre travail nous avons tester les charbons actifs préparés au laboratoire pour éliminer un matériau anionique et ainsi élargir le champ d'application des charbons actifs à base d'algues activées chimiquement aux substances organiques chargées négativement, le colorant choisie a été le Jaune de Supranol le 4GL car la littérature en suggère peu tel que [201, 203-204].

L'étude de l'élimination du 4GL par nos charbons actifs améliorés nous a permis d'aboutir aux résultats suivants :

- Les résultats de la cinétique ont montré que l'adsorption était rapide au cours des 20 premières minutes de temps de contact, au cours des quelles le colorant se fixe sur les surfaces externe du matériau, puis une augmentation de rapide du phénomène d'adsorption qui explique la diffusion dans les pores du colorant suivie d'un palier d'équilibre. Les résultats expérimentaux sont compatibles avec le modèle de cinétique du second ordre.
- Le tracé des isothermes d'adsorption est décrit par le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation supérieurs à 0.99. La capacité d'adsorption maximale calculée est supérieure à celles reportées dans la littérature pour le même colorant avec divers adsorbants.

- L'étude des paramètres thermodynamiques fait sortir la spontanéité du processus de l'élimination. En outre ce processus est endothermique qui justifie la diffusion intraparticulaire observée dans la courbe de cinétique.

Nos résultats prouvent l'efficacité de nos matériaux élaborés au laboratoire doté d'une grande surface spécifique avec une porosité variée dotée de bonnes propriétés organophiles induisant une adsorption efficace vis-à-vis des molécules organiques polluantes. Cette observation ouvre la voie à une étude de la généralisation de son application à diverses molécules organiques polluantes telles que les pesticides et autres hydrocarbures. Ces résultats ouvrent donc la voie à des applications qui, à notre connaissance ne sont pas rapportées dans la littérature.

IV-4-2. Elimination du nickel

IV-4-2.11. Introduction

La pollution due essentiellement aux rejets industriels modifie la composition minérale de l'eau. Si certains minéraux sont naturellement présents et indispensable au développement de la vie, un déséquilibre de ces mêmes éléments provoque le dérèglement de la croissance de la faune et de la flore. D'autres, comme les métaux lourds, hautement toxiques, ont la mauvaise propriété de s'accumuler dans certains tissus vivants et constituent une pollution différée pour les espèces situées en fin de chaînes trophiques, comme le Nickel. Plusieurs études ont été consacrées à leurs éliminations avec objectif majeur, le développement d'un procédé d'élimination efficace et économique. Les méthodes les plus largement utilisées pour l'élimination de ces métaux lourds, qu'on trouve dans la littérature impliquent des procédés d'adsorption sur du charbon actif [205], des mécanismes d'échanges ioniques [206 -208] ou de complexations par des chélateurs synthétiques ou naturels [209]. C'est dans cette perspective que se sont orientées les recherches vers l'utilisation des matériaux adsorbants tels que les charbons actifs pour le traitement de ces nuisances.

La recherche bibliographique que nous avons menée s'est soldée par l'inexistence de références sur des travaux antérieurs faisant état de l'utilisation d'adsorbants à base d'algues marines *Ulva lactuca* et *Cystoceira stricta* activées chimiquement à fin d'éliminer des métaux lourds tel que le Nickel.

IV-6-2-4- Etalonnage des solutions

Pour établir la courbe d'étalonnage du nickel (II), nous avons tout d'abord préparé par dilutions successives une série de solutions étalons de concentration connue à partir d'un sel de nickel. Dans une série de fioles de 25 ml, nous avons introduit les réactifs suivants en agitant après chaque addition : 3 mL d'acide chlorhydrique (0,5 M) ; 2 mL de solution de diméthylglyoxime (2,5 %) ; 1 mL de solution de NaOH (10 M) ; 0,3 mL de solution de persulfate d'ammonium (10 %). Ces volumes connus de solution étalon de nickel (II), sont laissés au repos pendant dix minutes puis ajustés à 25 mL avec de l'eau distillée. Les mesures spectrophotométriques ont été faites à une longueur d'onde $\lambda = 465$ nm. L'équation de la droite donnant l'absorbance (A) en fonction de la concentration du nickel est : $A = 0,1062 \times C$, avec un coefficient de régression $R^2 = 0,9946$.

IV-4-3- Application à l'adsorption

IV-4-3-1- Effet du temps de contact

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide–solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, voire instantané, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface). La figure (IV-52) montre les résultats obtenus pour l'adsorption du nickel par les charbons actifs préparés au laboratoire et les charbons commerciaux Merck et Aldrich. Le pourcentage d'élimination de cette substance augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution aqueuse. Cette figure montre que l'équilibre est atteint assez rapidement par les charbons préparés au laboratoire par rapport aux charbons commerciaux pour l'adsorption du nickel. Les résultats complets sont résumés dans le tableau (IV-29).

Tableau IV-29 : Détermination des temps d'équilibre (min) pour l'adsorption du Ni²⁺ par les différents adsorbants étudiés

	Charbon à baes d'algue brune	Charbon à base d'algue verte	Charbon Aldrich	Charbon Merck
Le temps d'équilibre (min)	60	120	240	360

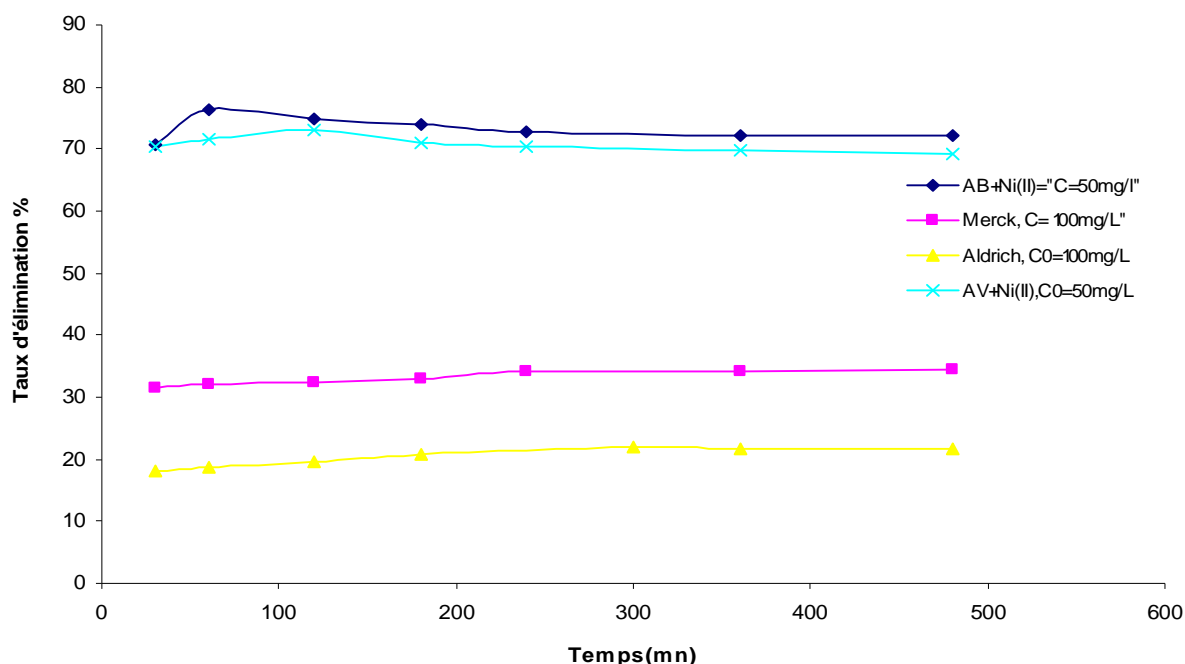


Figure IV-52 : Pourcentage d'élimination du Nickel en fonction du temps de contact par les différents charbons actifs utilisés.

L'adsorption de ce métal par les charbons actifs étudiés montre que la vitesse d'adsorption est nettement plus lente respectivement pour le charbon Aldrich et Merck alors que pour nos charbons actifs, l'adsorption est plus rapide vue que le temps d'équilibre atteint d'une heure par le charbon à base d'algue brune et de deux heures par celui à base d'algue verte. Cette différence s'explique peut être par les phénomènes de transfert mis en jeu au cours de l'adsorption. Pour chaque charbon actif, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre pour toutes les manipulations, a été considéré.

IV-4-3-2- Effet de la dose de l'adsorbant

L'adsorption du Nickel sur les quatre systèmes étudiés avec des doses d'adsorbant comprises entre 2 et 24 g/L a été étudiée dans les mêmes conditions (température ambiante, et vitesse d'agitation). La figure montre que le pourcentage d'élimination est identique pour tous les adsorbants et il augmente avec l'augmentation de la dose de l'adsorbant employée. Les résultats détaillés sont regroupés dans le tableau suivant. Nous remarquons que pour cette substance inorganique, une dose de 16 g/L pour le nickel a été obtenue pour ces derniers. Par conséquent. Ces concentrations d'adsorbant ont été utilisées pour toutes les manipulations.

Tableau IV-30 : Détermination des doses (g/L) pour l'adsorption du Ni²⁺ par les différents charbons actifs étudiés.

Adsorbants	Charbon à base d'algue verte	Charbon à base d'algue brune	Charbon Merck	Charbon d'Adrich
La dose (g/L)	16	16	16	16

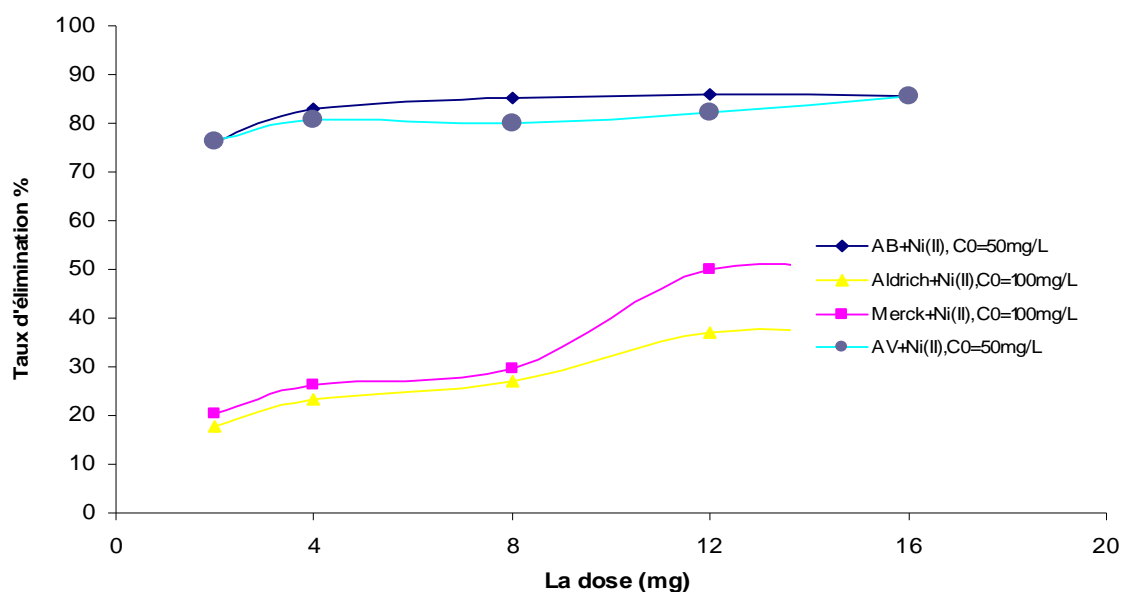


Figure IV-54 : Pourcentage d'élimination du Nickel en fonction de la dose des différents adsorbants.

IV-4-3-3- Influence du pH sur l'adsorption

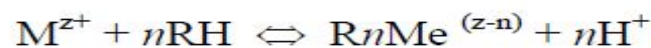
Les études préalables ont montré que la capacité d'adsorption augmente lorsque que le pH diminue. Donc, ce paramètre doit être une variable importante qui affecte le processus d'adsorption [211]. Les figures (IV-54et 55) montrent le pourcentage d'élimination des ions métalliques Ni²⁺ en fonction du pH de la solution pour les quatre charbons actifs. On peut observer que pour ces quatre systèmes, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption pour le Ni²⁺ a lieu à un pH de 5,5 pour le charbon actif de Merck et Aldrich et 6,7 pour les charbons actifs à base d'algues marines. La diminution progressive de la fixation du nickel à bas pH est généralement due à la compétition des ions hydrogène avec ceux du Ni²⁺ pour l'adsorption. La diminution de l'adsorption au domaine de pH non étudié est probablement due à la précipitation du métal comme hydroxyde de nickel, et la formation de charge négative sur la

surface du charbon, qui entraîne une réduction de leurs fixations. Afin d'obtenir une efficacité élevée et une bonne sélectivité, la valeur de 5,5 a été sélectionnée comme pH pour les charbons commerciaux et 6,7 pour les charbons actifs préparés au laboratoire.

Selon la théorie de la formation de complexe de surface (SCF), l'augmentation de la quantité d'ions métalliques adsorbés peut être expliquée sur la base d'une diminution de la compétition entre les protons et l'ion métallique pour les sites de surface, et par la diminution de la charge de surface positive [212].

Ce phénomène peut aussi être expliqué par le fait qu'à des valeurs de pH faibles, il y a une répulsion électrostatique entre les ions métalliques et la surface du charbon chargée positivement. Lorsque le pH augmente, l'ion métallique peut remplacer l'ion hydrogène sur la surface du charbon, menant à une amélioration de l'adsorption [212].

Un mécanisme possible pour la sorption métallique par les charbons actifs peut être décrit par le schéma réactionnel suivant:



Où M est un ion métallique, R-H est un groupe fonctionnel acide, n est le nombre de groupes fonctionnels (ligands) interagissant avec un ion métallique, et z est la charge de l'ion métallique [212]. Les groupes fonctionnels acides sur la surface des charbons agissent comme des sites d'échange d'ions pour les métaux. Pour permettre la sorption des cations, le pH de la solution doit s'approcher des valeurs de pK_a des groupes fonctionnels. Le comportement au pH de l'adsorption du métal suggère qu'il existe des groupes faiblement acides dans les charbons qui sont responsables de la fixation d'ion. Le groupe carboxylique peut bien être cet agent car il commence à se dissocier à des valeurs de pH 4-6 dans l'échange ionique faiblement acide [212].

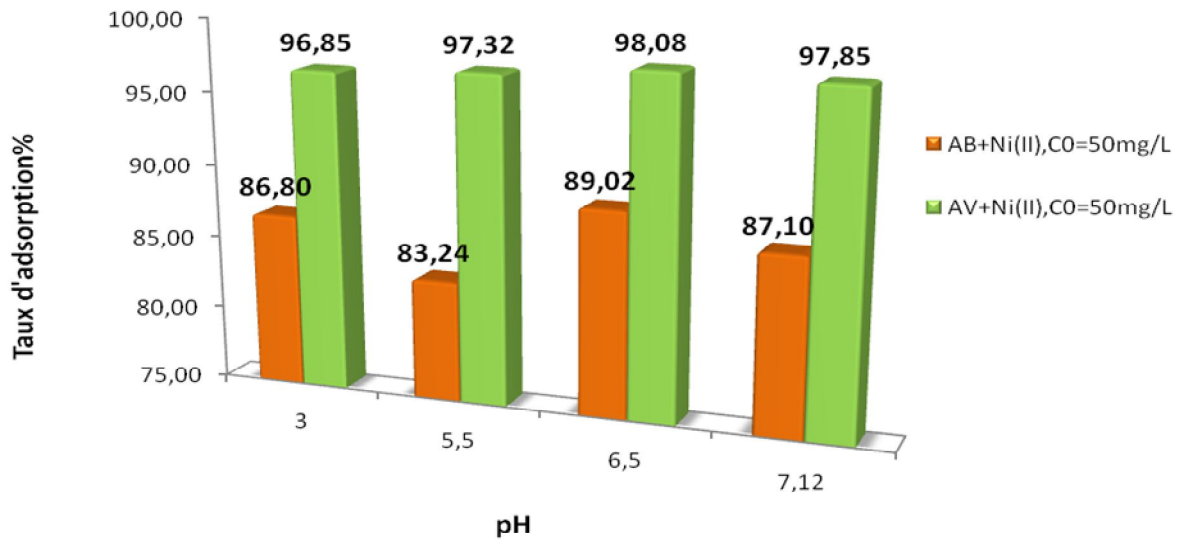


Figure IV-55 : Pourcentage d'élimination du nickel II) en fonction du pH des charbons actifs à base d'algues marines proposés.

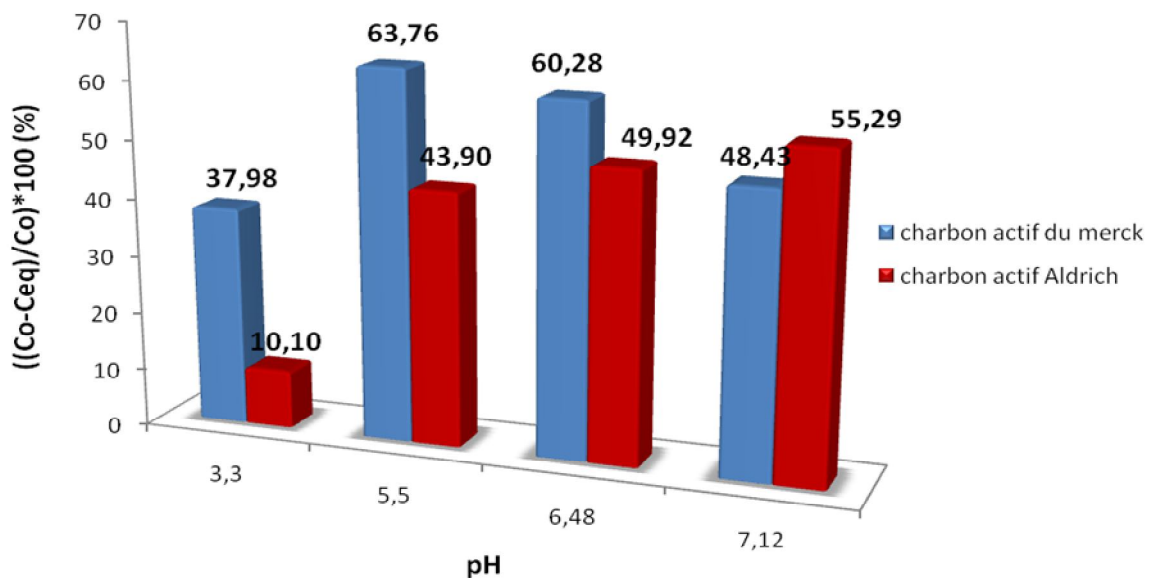


Figure IV-56 : Pourcentage d'élimination du nickel II) en fonction du pH des charbons actifs commerciaux Merck et Aldrich.

IV-4-3-4- Isotherme d'adsorption du nickel (II)

La figure (IV-56) montre les isothermes d'adsorption pour l'adsorption du nickel pour les quatre charbons actifs. Nous remarquons une augmentation rapide de la quantité adsorbée pour les faibles concentrations, puis une stabilisation aux concentrations élevées. Les valeurs d'adsorption les plus élevées ont été obtenues pour le charbon actif à base d'algues marines

suivi du charbon actif d'Aldrich puis de Merck. Comme il est montré sur la figure IV-57, les isothermes d'adsorption des charbons commerciaux Merck et Aldrich semblent être bien décrites par le modèle de Langmuir, ce qui suggère une capacité d'adsorption limitante pour le Nickel, moins bien décrite pour l'adsorption du Ni^{2+} par les charbons actifs à base d'algues.

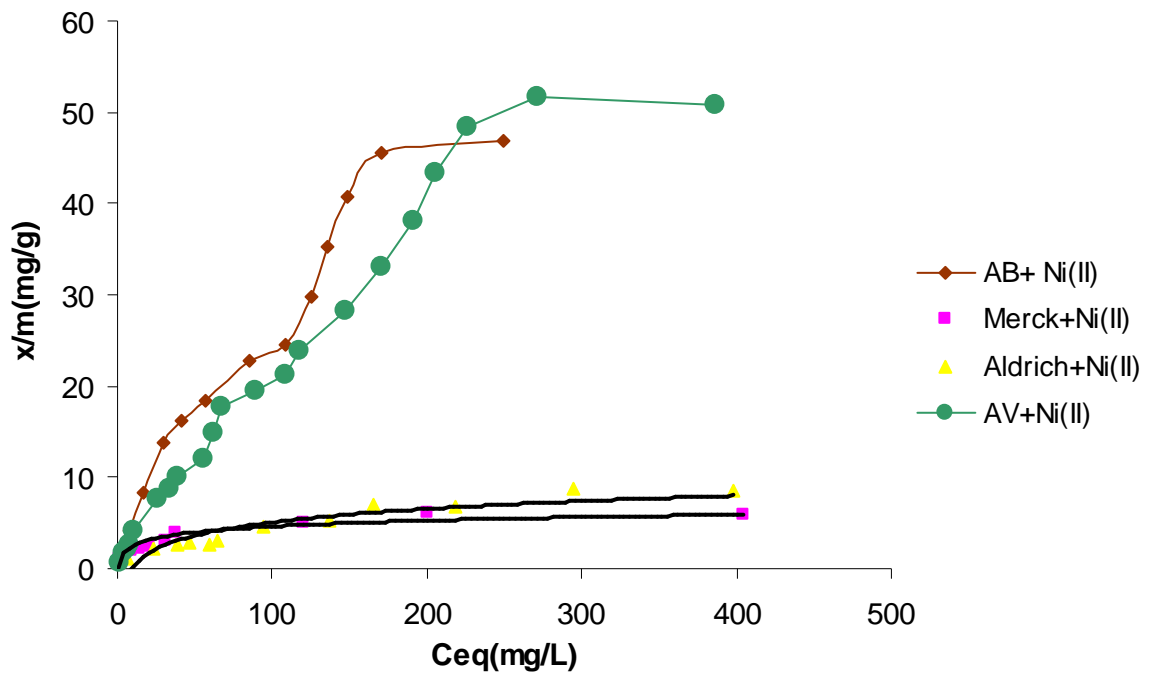


Figure IV-57 : Isothermes d'adsorption du Ni^{2+} sur les quatre charbons actifs étudiés.

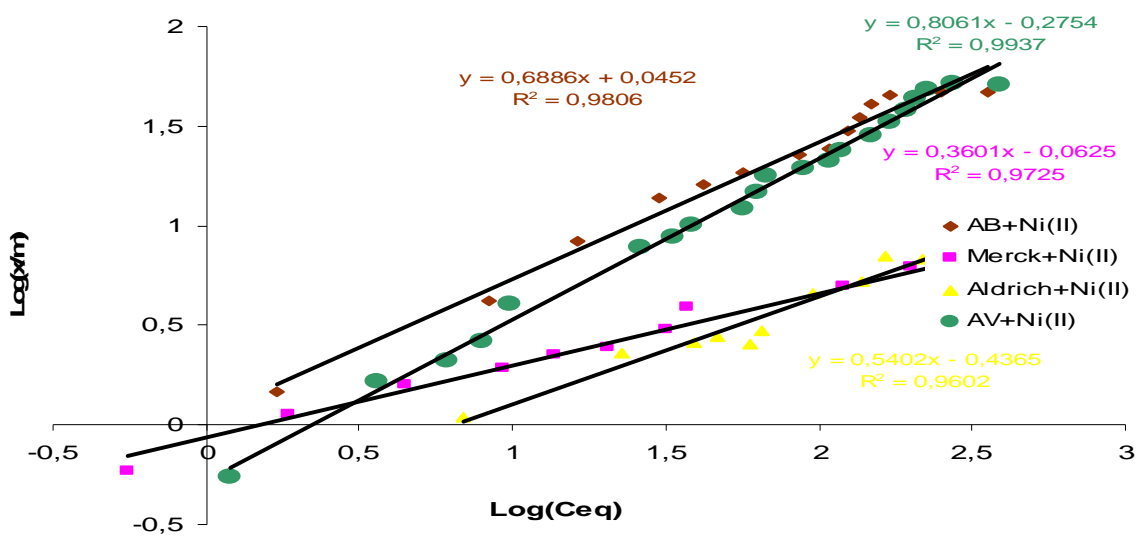


Figure IV-58 : Isothermes de Freundlich pour l'adsorption du Ni^{2+} sur les charbons actifs à base d'algues verte et brune, de Merck, et d'Aldrich.

D'après la figure (IV-57) nous constatons que l'adsorption du Nickel par les charbons préparés au laboratoire suit plus le modèle de Freundlich avec des coefficients de régression qui sont de l'ordre de 0.99 pour les deux charbons préparés et respectivement de 0.96 et de 0.97 pour le charbon Aldrich et Merck. Ces résultats reportés dans le tableau (IV-31) confirment la nature et la structure de nos charbons à base d'algues marine qui sont des charbons à multicouches comme il a été caractérisé dans la partie précédente.

Tableau IV-31 : Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du 4 GL par les charbons actifs des algues activées chimiquement, de Merck et d'Aldrich

Adsorbant	Equation de Freundlich	R ²	K _f	n
Charbon à base d'algue brune activée	$y = 0,6886x+0,0452$	0,99	1,10	1,45
Charbon à base d'algue verte activée	$Y=0,8061x-0,2754$	0,99	1,88	1,24
Charbon d'Aldrich	$Y=0,5402x-0,4365$	0,96	0,36	1,85
Charbon de Merck	$Y=0,3601x-0,0625$	0,97	0,86	2,77

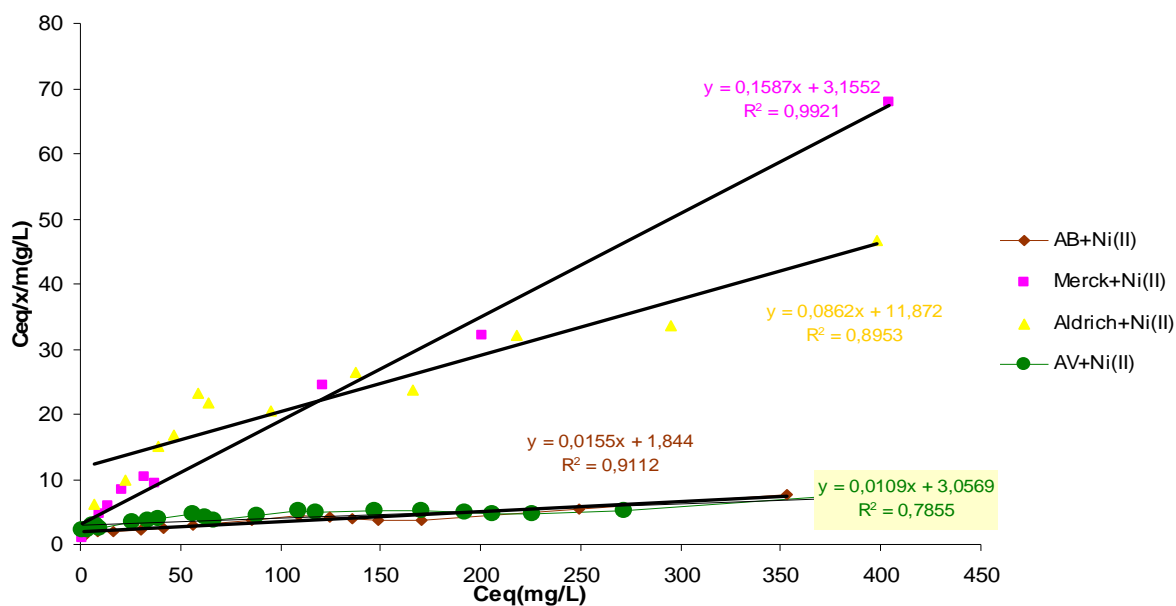


Figure IV-59 : Isothermes de Langmuir pour l'adsorption du Ni²⁺ sur les charbons actifs des algues verte et brune, de Merck, et d'Aldrich.

Le modèle de Langmuir s'applique sur le charbon Merck qui suit bien ce modèle avec un coefficient de corrélation de 0.99, alors que pour les autres charbons leur coefficient est moindre est de l'ordre de 0.78 pour le charbon à base d'algue verte et de 0.91 pour le charbon à base d'algue brune et de 0.89 pour le charbon Aldrich tel qu'il est décrit sur la figure (IV-58). Ainsi nous pouvons conclure que le charbon Merck est un charbon monocouche qui se sature une fois que tous les sites de ce dernier sont chargés du polluant.

La capacité maximale d'adsorption est de **64.51 mg/g** pour le charbon à base d'algue brune activées chimiquement et de **91.70mg/g** pour le charbon à base d'algues verte activées à l'H₃PO₄, suivi du charbon actif d'Aldrich avec $b= 12,8$ mg/g, et 6,4 mg/g pour le charbon actif de Merck. Ce qui laisse déduire que les charbons actifs préparés présentent une meilleure capacité d'adsorption envers le nickel en solution comme il est résumé dans le tableau (IV-32).

Tableau IV-32 : Capacités et constantes trouvées pour l'application du modèle de Langmuir pour l'adsorption du Nickel par les différents charbons étudiés

Adsorbants	Equation de Langmuir	R ²	b(mg/g)	K _L (L/mg)
Charbon à base d'algue brune activée	$Y=0.0155x+1.844$	0,91	64.51	0.008
Charbon à base d'algue verte activée	$Y=0.0109x+3.0569$	0,78	91.70	0.0035
Charbon d'Aldrich	$Y=0.0862x+11.872$	0.89	11.60	0.0072
Charbon de Merck	$Y=0.1587x+3.1552$	0.99	6.30	0.05

Tableau IV-33 : Etudes comparative de l'adsorption du Ni²⁺ par quelques adsorbants

Adsorbants	b(mg/g)	Références
Plante saharienne <i>Salsola</i> activée par la vapeur d'eau	144,0	B.Bestani 2004[213].
L'algue <i>Ulva lactuca</i> activée avec H ₃ PO ₄	91,70	Cette étude
L'algue <i>Cystocaire stricta</i> activée avec H ₃ PO ₄	64,51	Cette étude
Charbon actif de cosse d'amande	30,7	H.Hasar 2003[214].
Charbon actif de noyaux d'abricot	27,2	E.Kobyas 2005[215].
Charbon actif des noyaux d'olives	25,0	M.Termoul 2009[8].
Sciure de bois modifiée avec de la soude	10,4	H.Rahmen 2006[216].

Il nous a paru utile d'établir une bibliographie récente de l'adsorption du Nickel en tant qu'une substance inorganique. Le tableau (IV-33) regroupe quelques résultats obtenus pour différents chercheurs. Nous pouvons dire que les capacités d'élimination du Nickel varient largement en fonction de l'adsorbant utilisé.

D'après ce tableau nous considérons que nos charbons à base d'algues marine préparés au laboratoire sont dotés d'un pouvoir d'adsorption assez intéressant vis-à-vis du Nickel en tant qu'un polluant inorganique.

IV-4-3-5- Cinétique d'adsorption du nickel

Les résultats de cinétique d'adsorption du produit étudié Ni^{2+} par les quatre charbons actifs sont donnés dans le tableau (IV-34). On constate que les pourcentages d'élimination sont différents, en effet l'adsorption est caractérisée par une fixation assez rapide pour les charbons actifs préparés au laboratoire qui se situe entre une et deux heures, alors qu'elle très lente quant aux charbons actifs commerciaux (quelques heures), pour laquelle entre 60 et 80 % du Ni^{2+} a été adsorbé par les charbons actifs préparés, avant que l'équilibre ne soit atteint au bout de 60 et 120 min. Les teneurs moyennes à saturation de Ni^{2+} sont respectivement de 46,68 pour AB et 51,77 mg/g pour AV, pour une concentration 75 mg/L pour les charbons préparés au laboratoire.

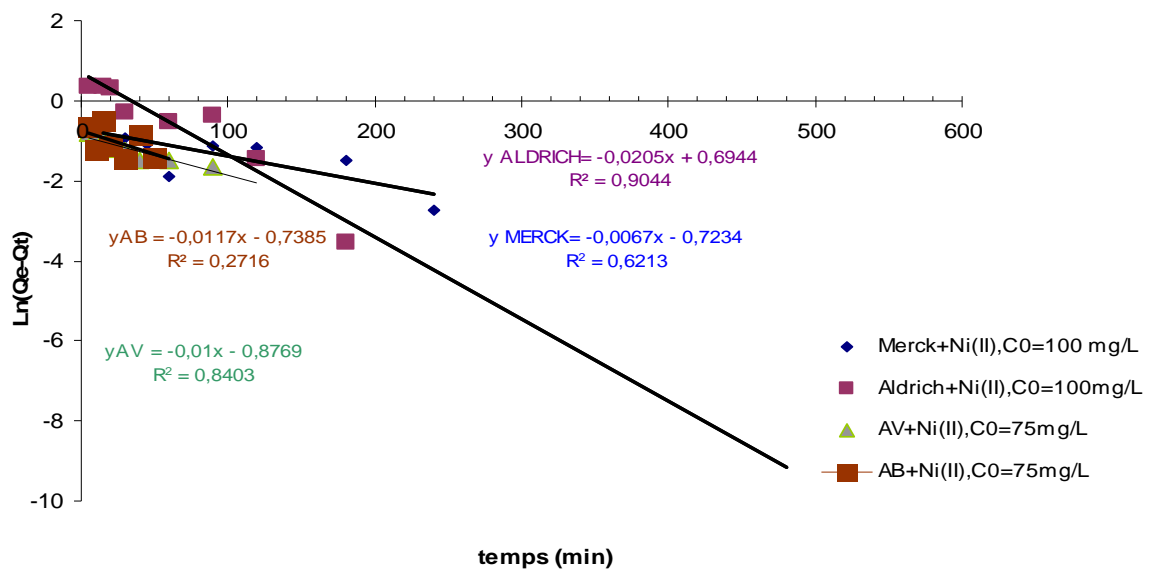


Figure IV-60 : Courbe de cinétique de pseudo premier ordre pour l'élimination du Nickel par les charbons actifs étudiés.

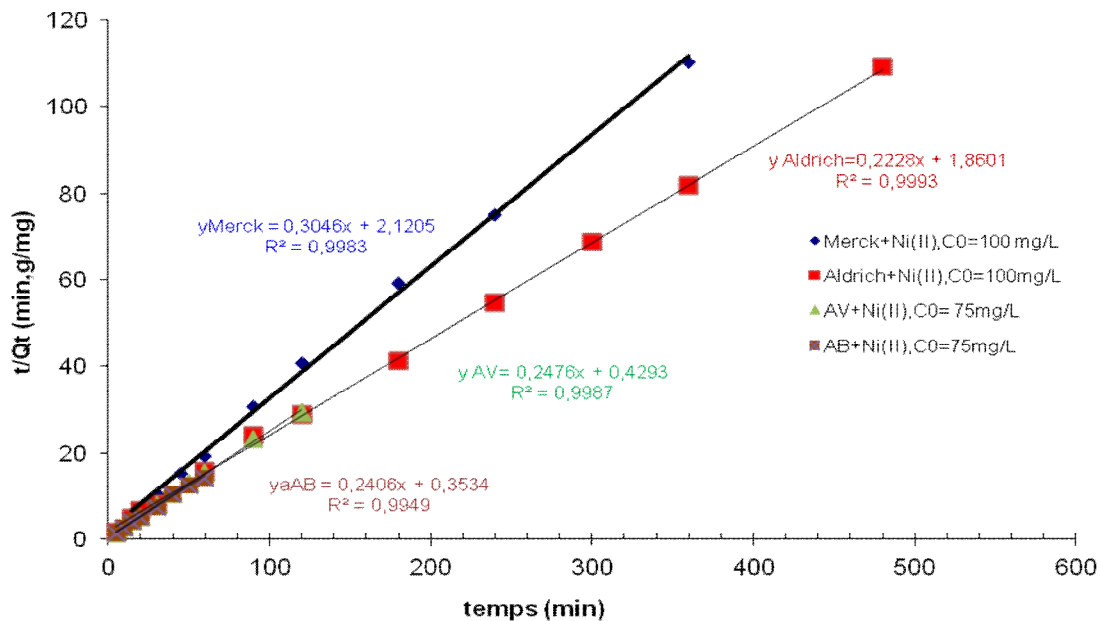


Figure IV-61 : Courbe de cinétique de pseudo second ordre pour l'élimination du Nickel par les charbons actifs utilisés.

En appliquant le modèle du pseudo premier ordre pour l'adsorption du nickel, on trouve des coefficients de corrélation (R^2) très petits allant de 0,2 à 0,91 et les quantités de nickel fixées par gramme de charbon à l'équilibre ne correspondent pas à celle trouvées expérimentalement (figure IV-59). Donc, l'adsorption du nickel par les quatre charbons actifs n'est pas une réaction du pseudo premier ordre. Par contre, les coefficients de corrélation (R^2) du pseudo deuxième ordre sont élevés et varient de 0,94 à 0,99 et les quantités adsorbées sont presque égales à celle trouvées à l'équilibre. On peut dire que ces systèmes suivent le modèle du pseudo deuxième ordre comme il est décrit dans la figure (IV-60), avec des constantes de vitesse qui sont plus grandes pour le charbon préparé à base d'algue verte, indiquant une adsorption plus rapide.

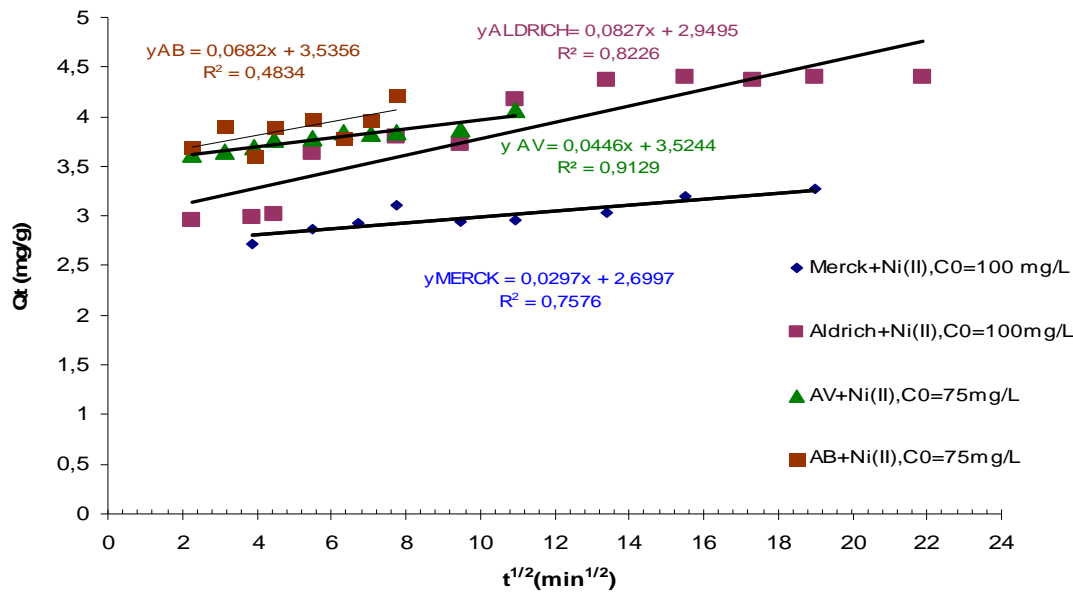


Figure IV-62 : Courbe de cinétique de diffusion intraparticulaire pour l'élimination du Nickel par les charbons actifs étudiés.

Le modèle de diffusion (figure IV-62) permet pas une bonne approche de la totalité des courbes en ce qui concerne les charbons actifs à base d'algues marine verte selon les concentrations choisies (50 et 75 mg/L), les domaines situés au début des courbes de cinétique montrent une variation linéaire avec $t^{0.5}$ pour le charbon actif à base d'algue verte, avec R^2 qui varie de 0.96 à 0.99, quant à la deuxième étape qui représente le transfert du soluté de la couche limite vers la surface adsorbante, son approche est appréciable car le coefficient de régression R^2 est de l'ordre de 0.96 pour les deux concentrations avec les constantes K_{int} qui diminue avec l'augmentation de la concentration de la solution initiale qui indique un ralentissement progressif de la cinétique d'adsorption du Nickel et C qui augmentant en augmentant la concentration initiale ce qui laisse déduire que la diffusion dans ce cas est une diffusion dans les pores ; enfin la troisième étape : étape de transfert du soluté vers les sites adsorbants : diffusion dans les micro et macropores; représentant un coefficient de corrélation de 0.97 à 0.98 [217].

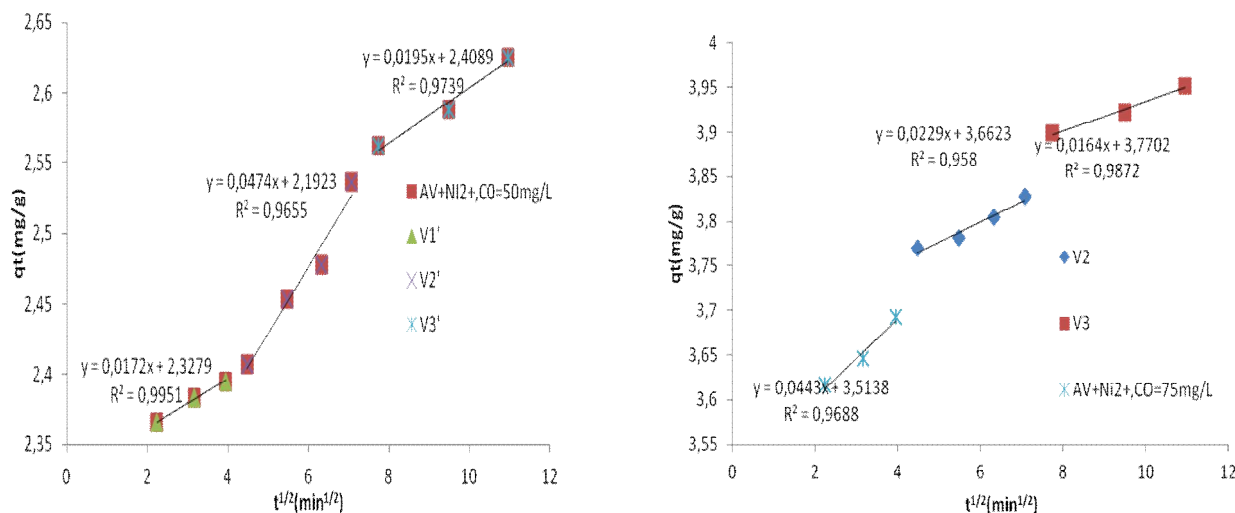


Figure IV-63 : Courbes de cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du Nickel par les charbons actifs à base d'algues vertes étudiés

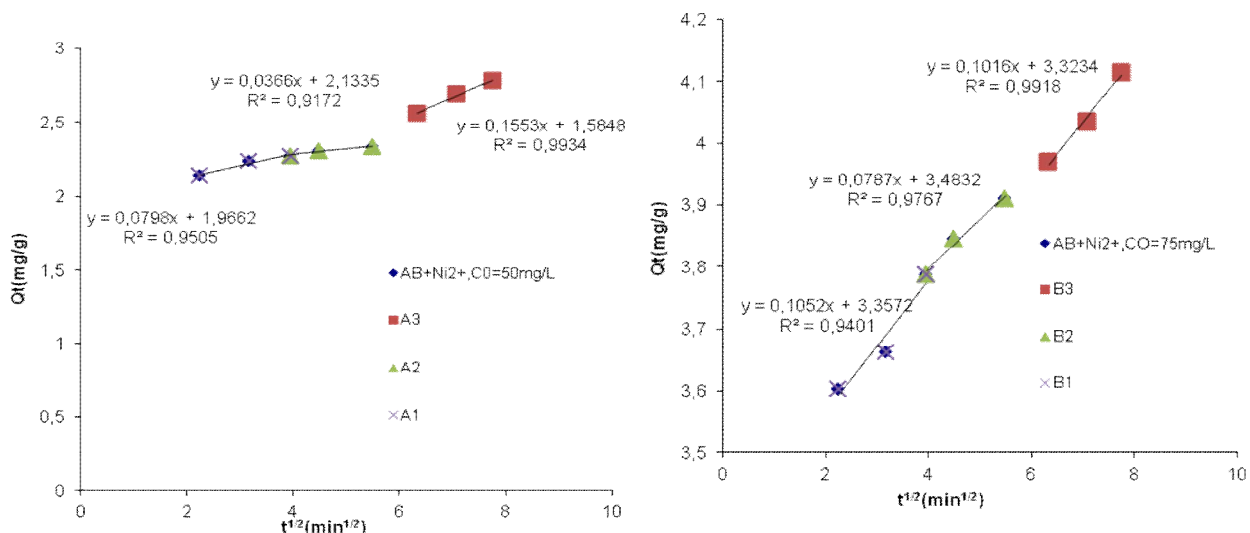


Figure IV-64 : Courbes de cinétique de diffusion intra particulaire pour l'élimination du Nickel par les charbons actifs à base d'algues brunes étudiés.

Les courbes présentées ci-dessus présente des multi linéarités insinuant l'existence de plusieurs étapes. Par exemple, sur les courbes des figures IV-64 : Trois plateaux sont observés, indiquant que la diffusion des ions Ni (II) vers la surface du charbon actif à base d'algue brune s'effectue en trois étapes. Ainsi, afin de calculer les constantes de diffusion de chaque étape, il suffit donc d'appliquer la régression linéaire sur chaque tranche. Les résultats de l'étude du processus de diffusion intra particule sont les suivants:

La modélisation de la diffusion intra particulaire présente une multilinéarité, signifiant l'existence d'une évolution dans le processus d'adsorption (figure IV-64). Les valeurs de C et

K_{int} augmentent indiquant que la diffusion est un phénomène limitant. La première étape très courte, correspond à une limitation de l'adsorption par la diffusion externe en raison de l'intervention rapide de liaisons ioniques. La seconde phase, marquée par l'évolution de K_{int} (0,036 à 0,078 mg/g min^{1/2}) et C (2,13 à 3,48) correspond à l'adsorption progressive du soluté, le phénomène étant alors limité par la diffusion intra particulaire. La troisième étape correspond à diffusion dans les micro et macropores; représentant un coefficient de corrélation de 0,99. L'étude du processus de diffusion a mis en évidence l'hétérogénéité de la porosité des particules adsorbantes.

Le modèle de diffusion intra particulaire est utilisé afin de déterminer le phénomène limitant le mécanisme d'adsorption ce qui n'a pas été établi pour l'adsorption du Nickel par des charbons commerciaux Merck et Aldrich vu que les coefficients de régression sont de 0,85 à 0,91 et donc on suppose qu'il s'agit d'une diffusion interne.

Tableau IV-34: Résultat de la cinétique des charbons préparés et charbons commerciaux Merck et Aldrich pour l'adsorption du Nickel

		Charbon à base d'algue verte		Charbon à base d'algue brune		Charbon Merck		Charbon Aldrich	
	C_0 (mg/L)	50	75	50	75	100	200	100	200
Pseudo-1^{er} ordre	q_{eexp} (mg/g)	2.62	4.07	2.78	4.12	3.26	3.22	4.39	4.9
	q_e (mg/g)	0.18	2.4	1.01	2.10	2.1	2.02	2	0.5
	K_1 (min ⁻¹)	0.05	0.023	0.1	0.026	0.015	0.053	0.047	0.011
	R^2	0.87	0.84	0.87	0.27	0.62	0.91	0.90	0.89
Pseudo-2^{ème} ordre	q_e (mg/g)	2.5	4.03	2.8	4.48	3.28	3.4	4.15	4.9
	K_2 (g/mg min)	0.38	0.14	0.1	0.026	0.043	0.005	0.16	0.08
	h (mg/g min)	2.44	2.32	0.72	0.53	0.47	0.05	2.82	1.9
	R^2	0.99	0.99	0.99	0.99	0.99	0.94	0.99	0.99
diffusion intra particulaire	k_{int} (mg/g min ^{1/2})	0.047	0.023	0.036	0.078	0.03	0.1141	0.082	0.0434
	C	2.19	3.66	2.14	3.48	3.69	0.90	2.94	4.25
	R^2	0.96	0.96	0.92	0.97	0.75	0.91	0.82	0.85

IV-4-3-6- Effet de la température sur l'adsorption du Nickel

L'étude de l'influence de la température sur l'adsorption du Ni(II) nous permet de déterminer les paramètres thermodynamiques ($\Delta G^\circ, \Delta H^\circ, \Delta S^\circ$) en utilisant les équations 12, 13 et 14. Les paramètres thermodynamiques ΔH° et ΔS° sont déterminés graphiquement de $\ln K_d = f(1/T)$ représenté par la figure(IV-64). Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux (IV-35 et 36) :

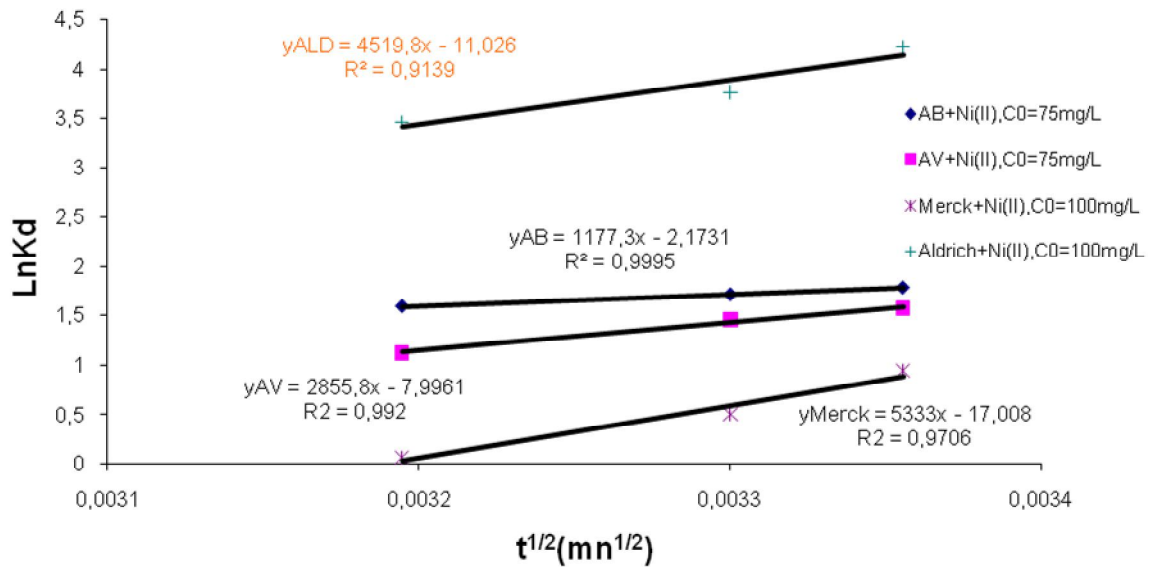


Figure IV-65 : Effet de la température sur l'élimination du Ni²⁺ par les quatre charbons actifs étudiés.

L'évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ de la figure (IV-62) montre que la variation est linéaire avec une pente positive pour le polluant étudié. Le calcul des paramètres thermodynamiques à partir des valeurs des pentes et des valeurs extrapolées dans le tableau (IV-35,36) fait ressortir que l'élimination du Nickel est exothermique. Les valeurs négatives ΔG° indiquent que le processus d'élimination de ce polluant est spontané. De plus ΔG° décroît quand la température augmente montrant ainsi que l'élévation de la température défavorise l'élimination du polluant. ΔS° peut être utilisé pour décrire le désordre dans l'interface solution-solide durant le processus d'élimination [219]. Dans ce cas là on a une adsorption physique car plus la température augmente la capacité d'adsorption diminue.

Tableau IV-35 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel sur les charbons actifs à base d'algues marine activées chimiquement à différente température.

Charbon actif à base	Équations	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K [°])
		289 K	302 K	318 K		
d'algue brune C ₀ = 75mg/L	Y=1177,3x-2,1731 R ² = 0,99	-4,40	-4,30	-4,13	-9,78	-0,018
d'algue verte C ₀ = 75mg/L	Y=2855,8x-7,9961 R ² = 0,99	-3,89	-3,65	-2,91	-23,74	-0,066

Tableau IV-36 : Paramètres thermodynamique de l'adsorption du nickel sur les charbons actifs commerciaux Merck et Aldrich à différente température.

Charbon actif	Équation	ΔG° (KJ/mol)			ΔH° (KJ/mol)	ΔS° (KJ/mol K°)
		289 K	302 K	318 K		
Aldrich $C_0= 100\text{mg/L}$	$Y=4519,8x-11,026$ $R^2 0,91$	-10,47	-9,47	-9,001	-37,57	-0,091
Merck $C_0= 100\text{mg/L}$	$Y=5333x-17,008$ $R^2 = 0,97$	-2,34	-1,27	-0,16	-44,33	-0,14

Conclusion

Le but de ce travail est d'évaluer le pouvoir d'adsorption de nos charbons actifs en comparaison avec deux charbons commerciaux Merck et Aldrich pour l'élimination d'un polluant inorganique le Nickel. Il est évident que plusieurs travaux ont été accompli sur ce dernier avec différents charbons ce qui nous permettrait par la suite d'évaluer la qualité de nos charbons préparés vis-à-vis d'autres charbons de la littérature scientifiques actuelle.

La première partie consiste à établir les trois paramètres fondamentaux de l'adsorption qui sont le temps d'équilibre qui était de quatre heures pour le charbon Aldrich et de six heures pour le charbon Merck, alors que pour le charbon actif à base d'algue verte activée chimiquement à 40% d' H_3PO_4 , le temps d'équilibre est atteint au bout de deux heures, mieux encore le charbon à base d'algue brune activée chimiquement à 70% d' H_3PO_4 , le temps de contact n'est que d'une heure. La dose optimale elle de 16g/L pour tous les charbons actifs étudiés. Quant au pH Son influence a été très importante pour le potentiel d'adsorption, l'augmentation du pH de la solution entraîne une meilleure extraction des ions métalliques. Le meilleur taux d'adsorption pour le nickel (II) a lieu à un pH de 5,5 pour le charbon actif de Merck et Aldrich, et 6,5 pour les charbons actifs préparés au laboratoire.

Une fois ces paramètres établis, nous avons étudié les isothermes d'adsorption pour chaque charbon en appliquant les modèles de Langmuir et de Freundlich, nous avons constaté que le modèle de Langmuir gouvernait l'adsorption du Nickel par le charbon commercial Merck avec des coefficients de régression avoisinant les 0,99, dont la capacité d'adsorption du est de (6,30mg/g) ; cependant le modèle de Freundlich décrit mieux l'adsorption de ce polluant inorganique par les charbons actifs à base d'algues marines et le charbon commercial Aldrich, leurs coefficients de corrélation est de 0,99et dont les capacités d'adsorption sont les suivantes : pour le charbon actif de l'algue brune est de (64,51mg/g) et de (91,70mg/g) pour

le charbon à base d'algue verte et enfin pour le charbon commercial Aldrich, sa capacité est de (11,60mg/g) : nos charbons expérimentaux sont d'une bonne performance.

La troisième étape porte sur l'étude de la cinétique d'adsorption du Nickel de ces trois modèles de la cinétique l'étude a révélé que la cinétique apparente pour les charbons utilisés est de l'ordre 2.

La dernière étape est l'étude de l'effet de la température sur l'adsorption du Nickel par les différents charbons étudiés. L'analyse de ces paramètres thermodynamiques montre que le processus d'adsorption sur les substances étudiées, se fait avec des réactions spontanées et favorables ($\Delta G < 0$). Les valeurs négatives de ΔH pour les algues activées ainsi que celle des charbons commerciaux Merck et Aldrich ($\Delta H < 0$) montrent que la réaction entre l'adsorbant et adsorbat est exothermique. Les valeurs de la chaleur d'adsorption obtenues pour nos systèmes confirment bien que les interactions avec le Nickel sont de nature physique. On remarque que les valeurs d'entropie sont inférieures ($\Delta S < 0$) ; celle-ci représente la structure des molécules, si on passe d'une structure désordonnée à une structure ordonnée l'entropie diminue, qui reflète une affinité de nos charbons pour le composé étudié.

En conclusion, les charbons préparés à partir algues activées chimiquement présentent des propriétés d'adsorption significatives et encourageantes par rapport aux charbons commerciaux de Merck et d'Aldrich.

Ces charbons à base d'algues activées chimiquement peuvent être utilisés pour l'élimination des polluants inorganiques en remplacement des charbons commerciaux dont le coût reste très élevé.

CONCLUSION GENERALE

La problématique de l'élimination des polluants organiques et inorganiques est d'une actualité cruciale. Le défi est de développer des technologies visant à réduire les coûts, d'une part et à minimiser la production et le rejet des déchets solides d'autre part et mettant en œuvre des ressources locales afin de réduire les coûts de fonctionnement des systèmes et/ou infrastructures mis en œuvre, tout en garantissant leur pérennité.

Ainsi la capacité de ressources marine végétale tel que les algues marines du rivage méditerranéen à fixer des colorants et des ions métalliques, peuvent être exploités pour la mise en œuvre de procédé de traitements d'effluents industriels pollués. Il s'agit d'un débouché économiquement attractif, permettant du même coup de valoriser cette ressource marine.

L'objectif des travaux réalisés dans le cadre de cette thèse était d'étudier le potentiel d'utilisation des algues marine après activation chimique par un acide pour le traitement d'effluents contenant des polluants métalliques et des colorants difficilement dégradables; dans le cadre d'une démarche potentiellement applicable au traitement des eaux usées. Les algues marines choisies étant largement disponible sur notre cote.

La première partie accomplie dans le cadre de cette thèse consistait en une synthèse bibliographique des informations disponibles concernant la performance de plusieurs biosorbants pour l'adsorption en phase aqueuse. L'aptitude d'une grande variété de supports biologiques à servir de substituant aux charbons actifs commerciaux à été clairement mise évidence, à travers des capacités d'adsorption recensées. Cette recherche bibliographique a été suivie par la préparation des charbons à base d'algues marine par activation chimique, puis une caractérisation de ces derniers pour connaître la nature de nos charbons préparés au laboratoire.

Enfin, une étude complète sur l'adsorption d'un colorant textile Le Jaune de Supranol a été mener en réalisant l'étude des cinétiques et isothermes ainsi que l'effet de la température de fixation du colorant anionique le 4GL sur les matériaux préparés a été réaliser et a permis d'approcher les mécanismes de fixation de ce polluant organique en comparaison avec les charbons commerciaux proposés. Cette étude a permis de situer la performance de nos charbons préparés et dont les capacités d'adsorption sont significatives par rapport aux capacités des charbons commerciaux.

La deuxième partie a été consacrée à la préparation des charbons actifs toujours à base d'algues marine par activation chimique en impliquant une variation de concentration de l'acide utilisé qui est l'acide phosphorique en maintenant fixe la pyrolyse d'une température de 600°C et un temps de 3heures. Les charbons obtenus sont caractérisés essentiellement par B.E.T , infrarouge et M.E.B ainsi que par l'indice d'iode et de bleu de méthylène pour identifier la concentration la plus efficace à la réalisation d'un meilleur charbon avec une surface spécifique assez importante. Les concentrations en acide phosphorique les plus performantes sont de **40% d'H₃PO₄** pour le charbon actif à base d'algue verte avec une surface de **1100 m²/g** et de **70%** pour le charbon actif à base d'algue brune dont la superficie est de **1240 m²/g**.

La troisième partie est pratiquement liée à l'identification des paramètres de températures et de temps nécessaire à une pyrolyse selon les concentrations d'acide identifiées en faisant variés ces deux paramètres respectivement de(T= 650°C passant par 700°C pour atteindre les 750°C et enfin 800°C) et (t=30min,1h, 2h et 3h) qui nous permettrons d'obtenir des charbons actifs dotés d'une surface spécifique plus importante et dont la texture est poreuse riche en groupements fonctionnels favorisant l'adsorption de polluants organiques ou inorganiques. Après caractérisation par une étude de B.E.T, M.E.B et infrarouge ainsi que l'indice diode et de bleu de méthylène des différents charbons élaborés au laboratoire ; ces paramètres sont identifiés d'où la température optimale (**T=750°C**) et le temps nécessaire (**t=3heures**). Par ces paramètres recherchés nous avons réalisé des charbons à base d'algues marine avec des surfaces allant respectivement de**1400m²/g** pour le charbon à base d'algue verte activée avec l'acide phosphorique à40% et pyrolysée à 750°C durant trois heures et de**1442m²/g** pour le charbon à base d'algue brune activée chimiquement à l'H₃PO₄ à 70% et pyrolysée à même température et même temps.

La quatrième partie est l'application de l'adsorption sur les charbons préparés au laboratoire. On a testé ces nouveaux charbons par l'étude des isothermes et des cinétiques ainsi que l'effet de la température. Selon les résultats obtenus pour l'adsorption des polluants organiques tels que le colorant textile le **4GL**. Nous constatons que cette étude suit les mêmes résultats avec les charbons préparés avec 20% d'H₃PO₄, juste que les capacités trouvées en fonction des nouveaux charbons actifs préparés au laboratoire augmentent de façon très significatives ; on passe d'une capacité de **263mg/g** pour le charbon à base d'algue verte à une capacité de **625mg/g** et pour le charbon à base d'algues brune la capacité d'adsorption est passée de **93mg/g** à **555.56mg/g**.

Ces résultats obtenus prouvent que nos charbons actifs ont été nettement améliorés et nettement efficaces à la dépollution des effluents de nature organique. Et, enfin une application de ces nouveaux charbons actifs à l'adsorption d'un polluant inorganique tel que **le Nickel** dont la littérature est riche pour pouvoir effectuer une comparaison. Ces études ont permis de signaler que la cinétique est du second ordre et que le modèle de Freundlich décrit l'hétérogénéité de l'adsorption et que la capacité d'adsorption est significative puisqu'elle est de l'ordre de **(91.70mg/g)** pour le charbon à base d'algue verte et de **(64.51mg/g)** pour le charbon à base d'algue brune, mise à part l'effet de la température qui elle, au fur et à mesure de son augmentation le pourcentage d'élimination diminue ce qui corrobore avec les différents résultats trouvés dans la littérature.

En conclusion générale, nous pouvons dire que le charbon actif préparé à partir des deux algues présentes des propriétés adsorbantes très significatives. Ces algues peuvent être utilisées avec succès pour l'élimination de polluants toxiques organiques et inorganiques en remplacement de charbon actif commerciaux de coût très élevé.

Des recherches plus approfondies seront souhaitables à l'avenir pour une valorisation prometteuse des algues, ce qui pourrait concurrencer des adsorbants commerciaux dans les traitements des eaux résiduaires, notamment les effluents des industries textiles pour préserver un environnement sain et vivable.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

[1] N'guessan Joachim KROU (Etude expérimentale et modélisation d'un procédé séquentiel AD-OX d'élimination de polluants organiques) Discipline ou spécialité : Génie des Procédés et de l'Environnement Le 12 Mars 2010 .UNIVERSITÉ DE TOULOUSE

[2][7] Lavarack, B.P. Chemically activated carbons from sugarcane bagasse fractions. *Hung. J. Ind. Chem.*, 25: 157-160. (1997).

[3][8] Bernardo, E.C., Egashira, R., and Kawasaki, J. Decolorization of molasses wastewater using activated carbons prepared from cane bagasse. *Carbon*, 35, 9, 1217-1221. (1997).

[4][9] Mackay, D.M., and Roberts, P.V. The dependence of char and carbon on lignocellulosic precursor composition. *Carbon* 20, 2, 87-94. (1982b).

[5][10] Activated Carbon Markets. Report No. 612. The Freedonia Group, Inc. Cleveland, OH. 161 pp. (1994).

[6] PHAN H., RIOS S., FAUR C., LE COQ L., LE CLOIREC P., N GUYENT H. Production of fibrous activated carbon from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment application carbon, 2006. Vol44 pp 2569-2577.

[7] ANWAR ELABEDR : Réactivité thermique et cinétique de dégradation du bois d'arganier Application à l'élaboration de charbon actif par activation chimique à l'acide phosphorique Thèse de Doctorat en Chimie; Spécialité: Chimie-Physique. Juillet 2007

[8] TERMOULE M. : Préparation et Caractérisation d'un Charbon actif à partir de noyaux d'olive pour l'adsorption de substances organiques et inorganiques. Thèse de Doctorat en Sciences ; Spécialité : Génie des Procédés. Janvier 2009 .Université de Mostaganem, Algérie.

[9] J.-C. Boeglin, F. Petitpain-Perrin, P. Mouchet, J.-L. Roubaty, C. Delporte, A. Truc, P. Gilles, E.

[10] Guibelin et J. E. Guibelin et J. Gay (2000-2002). *Techniques de l'ingénieur*. Dossiers G1451, G1455

[11] M. R. Hoffmann, S. T. Martin, W. Y. Choi et D. W. Bahnemann (1995). *Chemical Reviews* 95(1): 69-96.

[12] A. Fujishima, X. Zhang et D. A. Tryk (2007). *International Journal of Hydrogen Energy* 32(14): 2664-2672.

[13] G. Crini (2006). *Bioresource Technology* 97(9): 1061-1085.

[14] G. Crini et P.-M. Badot (2008). *Progress in Polymer Science* 33(4): 399-447

[15] Z. Aksu (2005). *Process Biochemistry* 40(3-4): 997-1026.

[16] T. A. Kurniawan, W. H. Lo et G. Y. S. Chan (2006). *Journal of Hazardous Materials* 129(1-3): 80-100.

- [17][60] Encyclopedia Universalis France S.A, Tout droits de propriété intellectuelle réservés (1999)
- [18][61] J. Fripiat, J. Chaudisson, A. Jelli, « Chimie physique des phénomènes de surfaces », Masson, Paris, (1971).
- [19][62] H. Freundlich, Colloid and capillary chemistry english translation of 3rd German ed, Methuen, London, (1926).
- [20][63] R. J. Umpheby , S. C. Baxter, M. Bode, J. K. Jr. Berch, R. N. Shah, K. D. Shimizu, Analytica Chimica Acta 435 : 35 - 42 (2001).
- [21][64] I. Langmuir, Journal of American Chemistry Society, 40 : 1361 (1918).
- [22][65] J. Avom, J. K. Mbadcam , M. R. L. Matip, P. Germain, African Journal of Science and Technology, 2 : 2, 1 - 7 (2001).
- [23][66] S. Brunauer, P. H. Emmet, E. Teller, Journal of American Chemistry Society 60 : 309 (1938).
- [24] Vincent Rocher. Sujet de la thèse : Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique. These de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie :2008.
- [25]O. Ioannidou et A. Zabaniotou (2007). *Renewable & Sustainable Energy Reviews* **11**(9): 1966-2005
- [26] A. M. Daifullah, B. S. Girgis et H. M. H. Gad (2004). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **235**(1-3): 1-10.
- [27]F. Cheng, J. Liang, J. Zhao, Z. Tao et J. Chen (2008). *Chem. Mater.*
- [28]M. Y. Liu, D. C. W. Tsang, J. Hu, K. T. W. Ng, T. Z. Liu et I. M. C. Lo (2008). *Journal of Environmental Engineering-Asce* **134**(5): 338-345.
- [29]C. Y. Yin, M. K. Aroua et W. Daud (2007). *Separation and Purification Technology* 52(3): 403-415
- [30]N. Adhoum et L. Monser (2002). *Chemical Engineering and Processing* **41**(1): 17-21.
- [31]L. Monser et N. Adhoum (2002). *Separation and Purification Technology* **26**(2-3): 137-146.
- [32]Suhass, P. J. M. Carrott et M. Carrott (2007). *Bioresource Technology* **98**(12): 2301-2312
- [33]J. M. Dias, M. C. M. Alvim-Ferraz, M. F. Almeida, J. Rivera-Utrilla et M. Sánchez-Polo (2007). *Journal of Environmental Management* **85**(4): 833-846.

- [34][89] D. L. Castello, M. A. L. Rodenas, D. C. Amoros, A. L. Solano, Carbon, 39 : 741 - 749(2001).
- [35][90] M. A. L. Rodenas, D. L. Castello, D. C. Amoros, A. L. Solano, Carbon, 39 : 751 – 759(2001).
- [36][91] A. Bagreev, J. A. Menendez, I. Dukhno, Y. Tarasenko, T. J. Bandoz, Carbon, 42 : 469 - 476 (2004).
- [37][92] L. Hsu, H. Teng, Fuel Processing Technology, 64 : 155 - 166 (2000).
- [38][93] H. Teng, T. S. Yeh, L. Hsu, Carbon, 36 : 1387 - 1395 (1998).
- [39][94] J. Barkauskas , S. Tautkus, A. Kareiva, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71: 201 - 212 (2004).
- [40] [95] L. Khezami, A. Chetouani, B. Taouk, R. Capart, Powder Technology, article in press, accepted 4 May 2 (2005).
- [41][96] P. Y. H. Fung, US Patent, Réf : US 6 808 390 B1 (2004).
- [42][97] J. Hayashi, A. Kazehaya, K. Muroyama, A. P. Watkinson, Carbon, 38 : 1873 - 1878 (2000).
- [43][98] J. Hayashi, K. Muroyama, V. G. Gomes, A. P. Watkinson, Carbon, 40 : 617 - 636 (2002).
- [44][99] E. F. Jaguaribe, L. L. Medeiros, M. C. S. Barreto, L. P. Araujo, Brazilian Journal of Chemical Engineering, 22 : 41 - 47 (2005).
- [45][100] N. AL HIMIDI, Thèse Doctorat National, Faculté des Sciences Ben M'Sik, Casablanca (2005).
- [46][101] K. Legrouri, E. Khouya, M. Ezzine, H. Hannache, R. Denoyel, R. Pallier, R. Naslain, Journal of Hazardous Materials, 118 : 259 - 263 (2005).
- [47][102] E. Iniesta, F. Sánchez, A. N. García, A. Marcilla, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 58 : 967 - 981 (2001).
- [48][103] T. T. Al-Khalid, N. M. Haimour, S. A. Sayed, B. A. Akash, Fuel Processing Technology 57 : 55 - 64 (1998).
- [49][104] A. Baçaoui, A. Yaacoubi, A. Dahbi, C. Bennouna, R. P. T. Luu, F. J. M. Hodar, J. R. Utrilla, C. M. Castilla, Carbon, 39 : 425 - 432 (2001).
- [50][105] A. H. El-Sheikh, A. P. Newman, H. K. Al-Daffae, S. Phull, N. Cresswell, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 71 : 151 - 164 (2004).
- [51][106] F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 63 : 283 - 301 (2002).

- [52][107] E. M. Quijano, J. R. Lopez, *Información tecnológica*, 10, N° 3 : 17 (1999).
- [53][108] B. S. Girgis, A. A. El-Hendawy, *Microporous and Mesoporous Materials*, 52 : 105 - 117 (2002).
- [54][109] M. C. Baquero, L. Giraldo, J. C. Moreno, F. S. García, A. M. Alonso, J. M. D. Tascón, *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 70 : 779 - 784 (2003).
- [55] [110] A. M. Youssef, N. R. E. Radwan, I. A. Gawad, G. A. A. Singer, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical Engineering Aspects*, 252 : 143 - 151 (2005).
- 56)[111] Z. Yue, C. L. Mangun, *J. Economy, Carbon*, 40 : 1181 - 1191 (2002).
- 57)[112] J. Yamashita, M. Shioya, T. Kikutani, T. Hashimoto, *Carbon*, 39 : 207 - 214 (2001).
- 58)[113] W. Heschel, D. Müller, *Brevet d'invention international*, publication n°: 99/28234 (1999).
- [59][114] C. Teng, F. Wang, *Brevet d'invention européen*, Réf. 0 913 360 B1 (1997).
- [60][115] S. Nagano, H. Tamon, T. Adzumi, K. Nakagawa, T. Suzuki, *Carbon*, 38 : 915 - 920(2000).
- [61][116] R. Katz, Y. Berman, *Demanda de Brevet d'invention international*, publication n°: WO 00/00429 (2000).
- [62][117] G. L. McConnachie, A.M. Warhurst, S.J. Pollard, V. Chipofya, 22nd WEDC Conference, New Delhi, (1996).
- [63][118] I. M. Lima, W. E. Marshall, *Bioresource Technology*, 96 : 699 - 706 (2005).
- [64][119] A. A. El-Hendawy, *Carbon*, 41 : 713 - 722 (2003).
- [65][120] F. Wu, R. Tseng, C. Hu, *Microporous and Mesoporous Materials*, 80 : 95 - 106 (2005).
- [66][121] F. Wu, R. Tseng, R. Juang, *Journal of Colloid and Interface Science* 283 : 49 - 56 (2005).
- [67] [122] P. J. V. Aguilar, B. F. M. Alvarez, B. B. Wasserman, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 6 : ISSN 0329 - 5184 (2002).
- [68][123] M. C. Basso, A. L. Cukierman, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente*, 8, ISSN 0329 - 5184 (2004).
- [69][124] B. Girgis, S. Yunis, A. M. Soliman, *Materials Letters* 57 : 164 - 172 (2002).
- [70][126] B. F. M. Alvarez, P. R. Bonelli, *Avances en Energías Renovables y Medio Ambiente* 7: ISSN 0329 - 5184 (2003).

- [71][127] R. C. Bansal, J. B. Donnet, H. F. Stoeckli. « Active Carbon », New York: Dekker, (1988).
- [72][128] B. R. Puri. « Chemistry and Physics of Carbon », Edited by Philip L. Walker Jr., volume 6, chapter 3.
- [73] [133] M. M. Dubinin, Chemistry and physics of carbon, Ed. P. L. Jr Walker, New York, (1966).
- [74]P. Mouchet (2000). *Techniques de l'ingénieur*. Dossier G1271
- [75]F. Villacanas, M. F. R. Pereira, J. J. M. Orfao et J. L. Figueiredo (2006). *Journal of Colloid and Interface Science* **293**(1): 128-136.
- [76]O. Aktas et F. Cecen (2007). *International Biodeterioration & Biodegradation* **59**(4): 257-272.
- [77]O. Hamdaoui et E. Naffrechoux (2007). *AIChE Journal* **53**(2): 363-373.
- [78][134] F. Ben Tahar, R. Ben Cheikh, J. F. Blais, *Journal of Environmental Engineering Science* 3 : 4, 269 - 277 (2004).
- [79][135] H. Von Blücher, E. De Ruiter, Demande de Brevet d'invention international, publication N°: WO 2001/083 368 (2001).
- [80][136] H. Von Blücher, E. De Ruiter, G. Voth, Brevet d'invention canadien, Réf : CA2 244 820 C (1996).
- [81][137] H. Von Blücher, E. De Ruiter, G. Voth, Brevet d'invention européen, Réf: EP0 802 882 B1 (1996).
- [82][138] J. L. Reymonet, C. Treuil, Brevet d'invention européen, Réf : EP 0 967 176 B1 (2003).
- [83] [139] J. N. A. Sauer, US Patent, Serial N°: 182 881 (1925).
- [84][140] J. G. E. Staal, C. T. M. Scholten, Demande de Brevet d'invention international, N°: WO 2000/66490 (2000).
- [85] [141] R. Cheng, Demande de Brevet d'invention international, N°: WO 2004/096706 (2004).
- [86]L. S. Oliveira, A. S. Franca, T. M. Alves et S. D. F. Rocha (2008). *Journal of Hazardous Materials* **155**(3): 507-512.
- [87]E. Ofomaja (2008). *Biochemical Engineering Journal* **40**(1): 8-18
- [88]B. H. Hameed et M. I. El-Khaiary (2008). *Journal of Hazardous Materials* **154**(1-3): A. 237-244.
- [89]S. E. Bailey, T. J. Olin, R. M. Bricka et D. D. Adrian (1999). *Water Research* **33**(11): 2469-2479.

- [90]M. Miyake, Y. Kimura, T. Ohashi et M. Matsuda (2008). *Microporous and Mesoporous Materials* **112**(1-3): 170-177.
- [91]D. Horak, M. Babic, H. Mackova et M. J. Benes (2007). *Journal of Separation Science* **30**(11): 1751-1772
- [92]D. Paneva, O. Stoilova, N. Manolova et I. Rashkov (2004). *E-Polymers*.
- [93]Y.-Y. Liang, L.-M. Zhang, W. Jiang et W. Li (2007). *ChemPhysChem* **8**(16): 2367-2372.
- [94]R. Brayner, T. Coradin, F. Fievet-Vincent, J. Livage et F. Fievet (2005). *New Journal of Chemistry* **29**(5): 681-685.
- [95]R. V. Ramanujan et L. L. Lao (2006). *Smart Materials & Structures* **15**(4): 952-956.
- [96]J. J. M. Orfao, A. I. M. Silva, J. C. V. Pereira, S. A. Barata, I. M. Fonseca, P. C. C.
- [97]D. M. Nevskaia, A. Santianes, V. Munoz et A. Guerrero-Ruiz (1999). *Carbon* **37**(7): 1065-1074.
- [98]Y.-B. Lin, B. Fugetsu, N. Terui et S. Tanaka (2005). *Journal of Hazardous Materials* **120**(1-3): 237-241.
- [99]M. F. Nasr, S. M. A. El-Ola, A. Ramadan et A. Hashem (2006). *Polymer-Plastics Technology and Engineering* **45**(3): 335-340.
- [100]M. Dogan, M. Alkan et Y. Onganer (2000). *Water Air and Soil Pollution* **120**(3-4): 229-248.
- [101]V. J. P. Vilar, C. M. S. Botelho et R. A. R. Boaventura (2007). *Journal of Hazardous Materials* **147**(1-2): 120-132.
- [102]A. E. Sikaily, A. Khaled, A. E. Nemr et O. Abdelwahab (2006). *Chemistry and Ecology* **22**(2): 149 - 157.
- [103]E. Rubin, P. Rodriguez, R. Herrero, J. Cremades, I. Barbara et M. E. S. de Vicente (2005). *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* **80**(3): 291-298.
- [104]A. E. Ofomaja (2007). *Process Biochemistry* **42**(1): 16-24.
- [105]N. K. Lazaridis, G. Z. Kyzas, A. A. Vassiliou et D. N. Bikiaris (2007). *Langmuir*.
- [106]G. Z. Kyzas, D. N. Bikiaris et N. K. Lazaridis (2008). *Langmuir* **24**(9): 4791-4799.
- [107]G. Annadurai, R. Y. Sheeja, S. M. Balan, T. Murugesan et V. R. Srinivasamoorthy (1999). *Bioprocess Engineering* **20**(1): 37-43.
- [108]Y. Jodra et F. Mijangos (2003). *Separation Science and Technology* **38**(8): 1851-1867.
- [109]H. G. Park et M. Y. Chae (2004). *Journal of Chemical Technology & Biotechnology* **79**(10): 1080-1083.
- [110]S. Peretz et O. Cinteza (2008). *Colloids and Surfaces a-Physicochemical and Engineering Aspects* **319**(1-3): 165-172.
- [111]KAEWSARN P., YU Q. Cadmium(II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environmental Pollution*, 2001, vol. 112, pp. 209-213.
- [112] LEUSCH A., HOLAN Z. R., VOLESKY B. Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 1995, vol. 62, pp. 279-288.
- [113]HASHIM M. A., CHU K. H. Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal*, 2004, vol. 97, pp. 249-255.
- [114]E. Romera, F. Gonzalez, A. Ballester, M. L. Blazquez et J. A. Munoz (2006). *Critical Reviews in Biotechnology* **26**(4): 223-235
- [115] B. Volesky et Z. R. Holan (1995). *Biotechnology Progress* **11**(3): 235-250.

- [116] Z. R. Holan, B. Volesky et I. Prasetyo (1993). *Biotechnology and Bioengineering* **41**(8): 819-825
- [117] Z. R. Holan et B. Volesky (1994). *Biotechnology and Bioengineering* **43**(11): 1001-1009.
- [118] K. S. Low, C. K. Lee et L. L. Heng (1994). *Environmental Technology* **15**(2): 115-124.
- [119] I. Ashour, F. A. A. Al-Rub, D. Sheikha et B. Volesky (2008). *Separation Science and Technology* **43**(8): 2208-2224
- [120] T. A. Davis, B. Volesky et A. Mucci (2003). *Water Research* **37**(18): 4311-4330.
- [121] ALTÉNOR S., Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et Faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 2008, 187 p.
- [122] LODEIRO P., CORDERO B., BARRIADA J. L., HERRERO R., SASTRE DE VICENTE M. E. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 37, pp. 1796-1803.
- [123][21] P. GAYRAL. COSSON J. Les Algues France. 1979
- [124][24] P. DANGEARD Traité d'Algologie. Introduction à la Biologie et à la Systématique des Algues Edition : PUL Le chevalier et Fils. 1993
- [125] EL-NAAS M. H., AL-RUB F. A., ASHOUR I., AL MARZOUQI M. Effect of competitive interference on the biosorption of lead(II) by *Chlorella vulgaris*. *Chemical Engineering and Processing*, 2007, vol. 46, pp. 1391-1399
- [126] KUMAR Y. P., KING P., PRASAD V. S. R. K. Comparison for adsorption modelling of copper and zinc from aqueous solution by *Ulva fasciata* sp. *Journal of Hazardous Material*, 2006, vol. B137, pp. 1246-1251
- [127] HERRERO R., SASTRE DE VICENTE M. E. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 2005, vol. 37, pp. 1796-1803.
- [128][33] J. Cabioc'h, J.Y. Floc'h., A. Le Toquin., C.F. Boudouresque., A. Meinesz., M. Verlaque., 1992-Guide des algues des mers d'Europe. Delachaux et Niestlé. Neuchâtel, Paris.
- [129][34] A. Mojetta, A. Ghisotti., 1996-Flore et faune de la Méditerranée. Guide Vert. Editions-Solar.Paris.
- [130][35] Bruno de Reviers., 2002. 2003. - Biologie et phylogénie des algues. (Tome 1. Belin 2002. Saint-Etienne. Tome 2. Belin 2003. Saint-Etienne)
- [131][36] Christian de Duve., 2004 -*A l'écoute du vivant*. Odile Jacob. France
- [132] [82] Michelle Clements. Granular activated carbon management at a water treatment Plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [133][83] Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination. School of Chemistry, University of Bristol, U.K. (1969).
- [134][84] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. *Glossary of termes commonly used with activated carbon*.
- [135][85] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [136][87] H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok. Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons. *Angew. Chem. Int. Ed* 3, 669. (1966).
- [137][88] V. Minkova, S.P. Marinov, R. Zanzi, E. Bjornbom, T. Budinova, M. Stefanova, L. Lakov. Thermochemical treatment of biomass in a flow of steam or in a mixture of steam and carbon dioxide. *Fuel Processing Technology*, 62, 45-52. (2000).
- [138][89] Sophie Gendrault Derveaux. Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine. Thèse de doctorat ès science en biochimie. (2004).

- [139]Reference :ASTMD2866-70 Total Ash Content of Activated carbon. Extracts were repinted; with permission from the Annual book of ASTM Standart copyright,ASTM. 1916 Race Street, Philladelphia PA19103.
- [140] [7] C.YONGQIAN « Décoloration et dégradation d'eau usagée de colorant par des mycètes de white Rot », College of Environmental Science and Engineering, Tongji University Schanghou 200092, China, **2005**
- [141] [10] K. WINNACKER, L.KUCGLER, « chimie organique » 3^{ème} partie, Edition Eyrolles, Paris, **1968**, pp: 5-17.
- [142] [11] J.BANDARO « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », these de doctorat, University of Peradeniya , Sir Lanka de nationalité ceylanaise, **1999**.
- [143] [8] R.PERRIN, J.PSCHARFF, « Chimie industrielle », 2^{ème} Edition Dunod, Paris, **1999**, pp : 661-679.
- [144] [14] E.Z. GUIVARCH « Traitement des pollutant organique en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée "Electro-Fenton" Application à la minéralisation des colorants synthétiques », thèse de doctorat, Université de Marne-La-Vallée, **2004**
- [145] [18] S. E. MANAHAN, Environmental chemistry, 6^e Ed, U.S.A.: Lewis publisher, **1994**.
- [146] [19] N. J. WILLMOTT, J. T. GUTHRIE, G. NELSON, « The biotechnology approach to color removal from textile effluent», JSDC, **1998**, 114, 38-41.
- [147] [20] U. PAGGA, D. BROWN, «The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests», Chemosphere, **1986**, 15, 4, 479-491.
- [148] [21] R GANESH, « Fate of azo dye in sludges. Th: Chim. : Virginia polytechnic institute and state university», **1992**, p193.
- [149] [22] J. CULP S, F. A. BELAND, R. H. HEFLICH, et al, « Mutagenicity and carcinogenicity in relation to DNA adduct formation in rats fed leucomolachite green», Mutation research, **2002**, 506-507, 55-63.
- [150] [23] C. MILLS, R. J. BULL, K. P. CANTOR, et al, «Risques pour la santé liés à la consommation de sous-produits de la chloration de l'eau potable : rapport d'un groupe d'experts. Maladies chroniques au Canada», **1998**, 19, 3.
- [151] [24] S. BARCLAY, C. BUCKLEY, « Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production, the pollution research group », University of Natal Durban, for the South African. Water Research Commission, **2000**.
- [152] [25] T. KURBUS, Y.M. SLOKAR, A.M. LE MARECHAL, « The study of the effect of the variables on H₂O₂/UV decoloration of vinylsulphone dye: part II. Dyes Pigments », **2002**, 54, 67-78.
- [153] [119] Kifuani K.M., Mukana W.M., Ndelo D.P., Nsuadi F. et Mubo S. Caractérisation des charbons de Bagasse, Ntola et Lifaki obtenus après imprégnation des sciures végétales dans l'acide phosphorique et activation thermique. *Rev. Cong. Sci. Nuc.*18, ½, 135 – 144. (2002).
- [154] [120] Avom J., Mbadcam J. Ketcha, Matip M.RL et Gertmain P. Adsorption isotherme de l'acide acétique par des charbons d'origine végétale. *African Journal of Science and Technology*, 2, 2, 1 – 7. (2001).
- [155] [72] Cooney, D.O. Adsorption Design for Wastewater Treatment. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. (1999).
- [156] [74] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [157] [120] Hicham El Bakouri. Development de nouvelles techniques de détermination des pesticides et contribution à la réduction leur impact sur les eaux par utilisation des substances

- organiques naturelles (S.O.N). Thèse de doctorat. Université Abdelmalek Essaadi., Tanger (Maroc), 2006.
- [158] [121] Savas, Sener. Use of solid wastes of the soda ash plant as an adsorbent for the removal of anionic dyes: Equilibrium and kinetic studies. *Chemical Engineering Journal* 138 (2008) 207–214.
- [159] [122] I.A.W. Tan, A.L. Ahmad, B.H. Hameed. Adsorption of basic dye on high-surface-area activated carbon prepared from coconut husk: Equilibrium, kinetic and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials* 154 (2008) 337–346.
- [160] [123] Wen Li Du, Zi Rong Xu, Xin Yan Han, Ying Lei Xu, Zhi Guo Miao. Preparation, characterization and adsorption properties of chitosan nanoparticles for eosin Y as a model anionic dye. *Journal of Hazardous Materials* 153 (2008) 152–156
- [161] [121] K. Vasanth Kumar, S. Sivanesan and V. Ramamurthi. Adsorption of Methylene Blue onto pithophora sp. Green Page- *The Global Directory For Environmentzl Technology2*. Html. June (2004).
- [162] [122] Erincin, D., Sinag, A., Misirlioglu, Z., Canel, M. Characterization of burning and CO₂ gasification of chars from mixtures of Zonguldak (Turkey) and Australian bituminous coals. *Energy Conversion and Management*. vol. 46 (17), p. 2748-2761. (2005).
- [163] [124] Wu, Z., Sugimoto, Y. Kawashima, H. Effect of demineralization and catalyst addition on N₂ formation during coal pyrolysis and on char gasification. *Fuel*. vol. 82 (15-17), p. 2057-2064. (2003).
- [164] Bestani, B., Benderdouche, N., Benstaali, B., Belhakem, M and Addou, A. (2008) *Bioresource technology*. **99**, 8441.
- [165] McKay, G., Otterburn, M.S. and Aga, J.A. (1985) *Water, Air, Soil Pollution*. **24**, 307.
- [166] El Nemr, A., Ola, A., El-Sikaily, A. and Khaled, A. (2009) *Journal of Hazardous Materials*. **161**, 102
- [167] [3] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 46: 788-791. (2001).
- [168] [5] Stoeckli, F., Ramon, M.V.L., and Castilla, C.M. Adsorption of Phenolic Compounds from Aqueous Solutions by Activated Carbons. Described by the Dubinin-Astakhov Equation. *Langmuir*, 17, 3301-3306. (2001).
- [169] [7] A. Safa Özcan and Adnan Özcan Adsorption of acid dyes from aqueous solution onto acid-activated bentonite. *Journal of colloid and interface Science* 276(2004) 39-46
- [170] Jain, R. and Shrivastava, M. (2008) *Journal of Hazardous Materials*. **158**: 549.
- [171] Khenifi, A., Bouberka, Z., Sekrane, F., Kameche, M. and Derriche, Z. (2007) *Adsorption*. **13**, 149
- [172] Bouberka, Z., Khenifi, A., Benderdouche, N. and Zoubir, Z. (2006) *Journal of Hazardous Materials*. **B133** 154.
- [173] [8] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65 (2005) 51-59.
- [174] [9] M. M. Mohamed, Acid dye removal: comparison of surfactant-modified mesoporous FSM-16 with activated carbon derived from rice husk, *J. Colloid Interface Sci.* 272
- [175] Ozcan, S. and Ozcan, A. (2004) *Journal of Colloid and Interface Science*. **276**, 39.
- [176] [160] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982, 16, 73 – 82.
- [177] Duong D. Do. *Adsorption Analysts: Equilibria and Kinetics*. Series on chemical engineering Imperial College, London, (1998)
- [178] Ho, Y.S. and McKay, G. (2003) *Process Biochem*. **38**, 1047.

- [179] Ho, Y.S. and McKay, G. Process Biochem. Pseudo second-order model for sorption processe. 34, 451–465. (1999).
- [180] El-Geundi, M.S. (1991) *Water research*. **25**, 271.
- [181] Ming-Shen C., Pang-Yen, H. and Hsing-Ya L. (2004) *Dyes and Pigments*. **60**, 69.
- [182] Bulut, Y. and Aydın, H. (2006) *Desalination*. **194**, 259.
- [183] Okieimen, F.E. and Orhorhoro, F. (1986) *Int. J. Environ. Anal. Chem.* **24**, 319
- [184] Mckay, G. and Poots, V.J.(1980) *J. Chem. Technol. Biotechnol.* **30**, 279
- [185] Mckay, G. and Poots, V.J. (2006) *Journal. Colloid Interface Sci.* **29**, 16.
- [186] Hameed, B.H. (2009) *Journal of Hazardous Materials*. **161**, 753.
- [187] Wang, X.S, Zhou, Y., Jiang, Y. and Sun, C. (2008a) *Journal of Hazardous Materials*. **157**,374.
- [188] Ahmad, A.A., Hameed, B.H. and Aziz, N.R. (2007) *Journal of Hazardous Materials*. **141**, 70.
- [189] [21] McCarty, L.B. Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). (2002).
- [190] Hameed, B.H., Ahmad, A.L. and Latiff K.N.A. (2007) *Dyes Pigments*. **75**, 143.
- [191] Shahryari, Z., Goharrizi, A.S. and Azadi, M., (2010) *International Journal of Water Resources and Environmental Engineering*. **2**, 016.
- [192] [22] M.K. Purkait, A. Maiti, S. DasGupta, S. De. Removal of congo red using activated carbon and its regeneration. *Journal of Hazardous Materials*. N (2006).
- [193] [37] A.R. Cestari, E.F.S. Vieira, A.G.P. dos Santos, J.A. Mota, V.P. de Almeida, Adsorption of anionic dyes on chitosan beads. 1. The influence of the chemical structures of dyes and temperature on the adsorption kinetics, *J. Colloid Interf. Sci.* 280 (2004) 380–386.
- [194] V Gomez-serrano) ;Activité de l'acide phosphorique, preparatrion of activated carbons by phosphoric acid chemical activation.Study of microporosity and fractal dimension ; *Journal ESEVIER Materials Letters* 59 (2005) 846– 853
- [195] L.S. Chan, W.H. Cheung, G. McKay Adsorption of acid dyes by bamboo derived activated carbon *Journal ESEVIER. Desalination* 218 (2008) 304–312
- [196] **R. Aravindhan, J. Raghava Rao, B. Unni Nair. Preparation and characterization of activated carbon from marine macro-algal biomass. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 688–694**
- [197] **Q. Qian, M. Machidaand, H. Tatsumoto, Preparation of activated carbons from cattle-manure compost by zinc chloride activation, *Bioresour. Technol.* 98 (2007) 353–360.**
- [198] A.M. Puziyya, O.I. Poddubnyaya, A. Martínez-Alonso, F. Suárez-García, J.M.D. Tasco 2001 **S ynthetic carbons activated with phosphoric acidII. Porous structure**
- [199] A. Ould-Idriss a, M. Stitou b, E.M. Cuerda-Correa a, C. Fernández-González a, A. Macías-García c, M.F. Alexandre-Franco a, V. Gómez-Serrano Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄ Accepted 12 May 2010
- [200] A. Ould-Idriss a, M. Stitou b, E.M. Cuerda-Correa a, C. Fernández-González a, A. Macías-García c, M.F. Alexandre-Franco a, V. Gómez-Serrano Preparation of activated carbons from olive-tree wood revisited. I. Chemical activation with H₃PO₄ *Fuel Processing Technology* 92(2011) 261.265
- [201] C. Hinz (2001). *Geoderma* **99**(3-4): 225-243.
- [202] S. KACA¹ ;MS OUALI² ; S. EL MALEH³ (Elimination des eaux résiduaires de l'industrie textile par la bentonite et des sels d'aluminium) : *Revue des sciences de l'eau ; Sel Eau* 1997 233-248

- [203] Lin Fua*, Xuehui Huangb, Jianyou Wang a Comment on “Removal of Supranol Yellow 4GL by adsorption onto Cr-intercalated montmorillonite .Journal of Hazardous Materials 148 (2007) 771–772
- [204] Z. Bouberka, A. Khenifi, H. Ait Mahamed, B. Haddou, N. Belkaid, N. Bettahar, Z. derriche- Adsorption of Supranol Yellow 4 GL from aqueous solution by surfactant-treated aluminum/chromium-intercalated bentonite. *Journal of Hazardous Materials* 162 (2009) 378–385
- [205] P.Galiatsatou, M.Metaxas, V Kasselouri-Rigopoulou :(2002) “Adsorption of Zinc by activated carbon prepared from solvent extracted olive pulp” *J Hazard.Mater*, B 91?187-203.
- [206] J. Peric, M Trgo and N.Vukojevic Medvidovic(2004) “Removal of Zinc copper and lead by natural zeolite- a comparaison of adsorption isotherm” *Water Res.*,38,1893-1899.
- [207] S.Rengaraj, K-H.Yeon, S-Y. Kang, J-U. Lee, K-W. Kim, and S-H Moon (2002) « Studies on adsorptive removal of Co (II), Cr (III) and Ni (II) by IRN77 cation-exchange resin”.*J Hasard.Mater.*,92, 185-198.
- [208] X.Zhao, W.H .Holl and G.Yun (2005) “Elimination of Cadmium traces contaminations from drinking waters” *Water Res.*, 36,851-858.
- [209] T.Saitoh, F. Saitoh .,M.Hiraide (2003) « Concentration of heavy metal ions in water using thermresponsive chelating polymer” *Talanta*, 61, 811-817.
- [210] [95] Catalogue des normes antipollution, Manuel sur l’environnement ; Documentation pour l’étude et l’évaluation des effets de l’environnement, Volume 2, Ed. Viewg. (1996).
- [211] [87]. Teker M., Saltabas O., and Imamoglu M. 1997. Adsorption of Cobalt by Activated Carbon From the Rice Hulls, *Journal of Environmental Science and Health Part A: Environmental Science and Engineering & Toxic and Hazardous Substance Control*, 32, 2077.
- [212] [141] Seco A., Marzal P., and Gabaldon C. Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration. *Separation Science and Technology* 34, 1577.411. (1999).
- [213] [155]]B.BESTANI, « Amélioration du pouvoir d’adsorption d’un plante saharienne en vue de l’élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, 2005.chapitrVp85-88.
- [214] [156] Halil Hasar. Adsorption of nickel(II) from aqueous solution onto activated carbon prepared from almond husk. *Journal of Hazardous Materials*. B97, 49–57. (2003).
- [215] [157]. Kobya, E. Demirbas, E. Senturk, M. Ince. Adsorption of heavy metal ions from aqueous solutions by activated carbon prepared from apricot stone. *Bioresource Technology*, 96, 1518–1521. (2005).
- [216] [158] Rehman, H., Shakirullah, M., Ahmad, I., Shah, S., Hamedullah. Sorption studies of nickel ions onto sawdust of Dalbergia sissoo. *J. Chin. Chem. Soc*, 53, 1045–1052. (2006).
- [217] [96]. Y. O`nal / *Journal of Hazardous Materials* B137 (2006) 1719–1728.
- [218] [73]. Y.S. Ho, D.A.J. Wase, C.F. Forster, Kinetic studies of competitive heavy metal adsorption by sphagnum moss peat, *Environ. Technol.* 17 (1996) 71–77
- [219] [93]. Raghuvanshi et al, Kinetics study of methylene blue dye bioadsorption on baggase, *Applied ecology and environmental research* 2(2): 35-43. 2004.