

الجمهورية الجزائرية الديمقراطية الشعبية

République Algérienne Démocratique et Populaire

وزارة التعليم العالي والبحث العلمي

Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique

جامعة عبد الحميد بن باديس – مستغانم

Université Abdelhamid ben Badis de Mostaganem



قسم الكيمياء

Département de chimie

Date de dépôt..... Sous le n° :...../2017

**Mémoire de fin d'études pour l'obtention du diplôme de Master  
Spécialité : Analyses Spectrales en Chimie**

**Thème**

**L'ÉTUDE DE L'EFFET DE LA  
TEMPÉRATURE SUR L'ADSORPTION  
D'UN PESTICIDE PAR UN CHARBON  
ACTIF LOCAL**

**Présenter par : BECHEIKH MOHAMMED**

**Devant le jury composé de :**

**Président : Mr Belouatek Aissa**

**Professeur**

**Université de Mostaganem**

**Examineur : Mme Bourahla Sarra**

**M.A.A**

**Université de Mostaganem**

**Encadreur : Mme Belayachi Hanane**

**M.C.B**

**Université de Mostaganem**

**ANNEE UNIVERSITAIRE 2016/2017**

## **RÉSUMÉ**

Ce travail rentre dans le cadre général de la dépollution des eaux par des procédés conventionnels et émergents. Deux matériaux ont été utilisés dans le cadre de ce travail. Les deux matériaux ont été caractérisés par BET, IRTF, indice d'iode et indice de Bleu de Méthylène.

Le marc de raisin considéré comme déchet végétal a été valorisé par voie thermochimique pour être utilisé dans l'adsorption d'un pesticide en solution aqueuse comparativement à un charbon commercial Merck.

Le 2-mercaptobenzothiazole a fait l'objet de réactions en présence des deux charbons actifs pour vérifier leurs propriétés adsorptives.

Le matériau valorisé et synthétisé a montré d'importantes capacités d'adsorption. Ceci présente un grand avantage pour le traitement des eaux puisque le matériau peut être régénérer.

# INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

La protection de l'environnement s'impose afin de préserver la vie sur notre planète. La science de la protection de l'environnement étudie l'interdépendance entre d'un côté, l'environnement et de l'autre, les phénomènes et les processus naturels et artificiels, l'homme et les espèces vivantes.

La façon consciente de regarder, aujourd'hui, ce sujet a mis en évidence deux types d'action nécessaires [1] :

- La Dépollution de notre environnement en utilisant des chaînes de traitement de plus en plus efficaces ;
- L'utilisation des technologies propres dans l'esprit du concept du développement durable et du respect de l'environnement.

L'eau est le principal constituant des êtres vivants et l'élément indispensable à toute forme de vie. Sa disponibilité ainsi que son abondance jouent un rôle fondamental dans le développement et l'évolution des sociétés. Bien que l'eau soit la substance la plus présente de la Terre, elle n'est constituée qu'à hauteur de 2,53% d'eau douce, le reste étant de l'eau de mer. Les 2/3 de cette eau douce sont en outre immobilisés dans les glaciers et les neiges. Il existe une grande disparité dans le monde par rapport à l'accès à l'eau. Selon l'ONU, un habitant sur cinq n'a pas accès à l'eau potable, dont 30 millions sur le pourtour méditerranéen [2].

Si les problèmes d'eau potable ont longtemps touché principalement les pays en voie de développement, aujourd'hui, les pays développés commencent à ressentir les effets causés par une irrigation massive ainsi qu'une surpopulation humaine croissante. En effet, en notre époque moderne, caractérisée par un essor démographique, industriel et agricole sans précédent, des utilisations nouvelles sont venues s'ajouter aux usages traditionnels de l'eau. La marge excédentaire qui a pu longtemps exister entre ressources disponibles et besoins à satisfaire va ainsi en s'amenuisant de jour en jour [3].

De nos jours, les principales causes de pollution de l'environnement proviennent de la production et de l'utilisation de diverses sources d'énergie, de l'agriculture et des activités industrielles. En effet, les activités industrielles produisent des milliers de tonnes de déchets.

L'utilisation exagérée des colorants, engrais, pesticides, herbicides, des rejets des effluents industriels, ainsi que les déchets ménagers sont les principales causes de contamination.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Le mot « pesticide » se compose du suffixe commun -cide, du latin caedo, caedere, qui signifie tuer, et du mot -pestis, qui désigne un animal nuisible, un fléau. Les pesticides sont des tueurs de parasites. Ce terme générique désigne l'ensemble des produits chimiques, naturels ou de synthèse, destinés à repousser ou détruire les nuisibles, (microbes, animaux ou végétaux), durant la production, le stockage ou la commercialisation de produits agricoles, de denrées alimentaires, ou de bois.

La rémanence des pesticides dans l'environnement peut varier de quelques heures ou jours à plusieurs années. Ils sont transformés ou dégradés en nombreux métabolites. Certains, comme les organochlorés persistent pendant des années dans l'environnement et se retrouvent dans la chaîne alimentaire.

Ainsi, tous les pesticides organochlorés de première génération sont des POP (Polluants Organiques Persistants) dont voici les principales caractéristiques :

- \* ils perdurent dans l'environnement

- \* ils s'accumulent dans les graisses et via la chaîne alimentaire notamment chez les super-prédateurs comme l'Homme

- \* ils sont dispersés dans l'environnement via les courants atmosphériques et marins

- \* ils sont dangereux pour la santé : cancers, altération du système immunitaire, problèmes de reproduction...

Ainsi, les pesticides touchent massivement les zones rurales des Pays en Voie de Développement où malformations, cancers, maladies congénitales, désordres du système nerveux déciment une population qui souffre déjà de nombreux maux. Au niveau mondial, les ventes augmentent ainsi que la toxicité des produits vendus. Ceci conduit nécessairement à une pollution généralisée des écosystèmes de notre planète.

C'est au vue de tout cela que notre travail c'est axé sur l'étude d'un de ces pesticides. Ce pesticide n'est autre que le **2-mercaptobenzothiazole (MBT)**.

Les méthodes conventionnelles pour la purification de l'eau sont couteuses et sont parfois inadaptés aux traitements d'effluents. L'adsorption sur charbon actif a été largement étudiée comme technique efficace pour l'élimination des polluants organiques et inorganiques des eaux usées.

L'objectif de ce travail est d'évaluer le potentiel d'un charbon actif préparé à partir du MARC DE RAISIN pour adsorber les polluants organiques en comparaison au charbon actif en poudre fournis par la société de MERCK.

## INTRODUCTION GÉNÉRALE

---

Ce manuscrit se compose de deux parties :

Partie A : la première partie est une revue bibliographique composée de trois chapitres, les différents types de pesticides et leur utilisation dans l'industrie, le deuxième volet concerne le phénomène d'adsorption qui est le principe physique réactionnel mis en jeu dans l'équilibre solide-liquide. Nous expliquerons les différents modèles d'adsorption que nous avons utilisés dans l'interprétation de nos résultats. Dans le troisième chapitre nous présenterons succinctement les charbons actifs, nous verrons ces modes de fabrication et ces principales caractéristiques.

Partie B : est divisée en trois chapitres, un premier chapitre abordera les différentes méthodes de caractérisation des poudres par des techniques d'analyse de surface et de volume ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à des techniques d'élimination à savoir : l'adsorption. Le deuxième chapitre est dédié à l'élaboration et la caractérisation des matériaux utilisées dans cette étude. Dans le troisième chapitre nous présentons les résultats des tests d'adsorption du MBT sur les deux charbons actifs (local et commercial) ainsi que l'étude de l'influence de quelques paramètres physico-chimiques sur la rétention de ce pesticide y est décrite et discutée.

Notre travail se termine par une conclusion générale relatant les principaux résultats de cette étude et donnant lieu à des perspectives.

# Liste des tableaux

---

<b>Tableau. B.I.1.</b> Propriétés physico-chimiques du MBT.....	40
<b>Tableau. B.I.2.</b> Conditions opératoires considérées.....	46
<b>Tableau. B.II.1.</b> Paramètres texturaux des deux matériaux.....	55
<b>Tableau. B.II.2.</b> Détermination de l'indice d'iode des deux matériaux étudiés.....	58
<b>Tableau. B.II.3.</b> Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.....	59
<b>Tableau. B.II.4.</b> Point de charge zéro des différents matériaux.....	60
<b>Tableau. B.III.1.</b> Détermination des doses pour l'adsorption MBT par les deux matériaux étudiés.....	62
<b>Tableau. B.III.2.</b> Valeurs optimales du pH pour l'adsorption du MBT par les deux systèmes étudiés.....	64
<b>Tableau. B.III.3.</b> Résultats de cinétique d'adsorption du MBT par les deux systèmes étudiés.....	67
<b>Tableau. B.III.4.</b> Paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBT par les deux systèmes étudiés.....	69
<b>Tableau. B.III.5.</b> Constantes de Langmuir pour l'adsorption du MBT par les deux matériaux étudiés.....	73
<b>Tableau. B.III.6.</b> Constantes de Freundlich pour l'adsorption du MBT par les deux matériaux étudiés.....	74

# Liste des tableaux

---

# Listes des figures

---

<b>Figure. A.I.1:</b> Devenir des pesticides dans l'environnement.....	7
<b>Figure. A.II.1.</b> Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al.....	17
<b>Figure. A.II.2.</b> Modèle d'adsorption en monocouche .....	20
<b>Figure. A.II.3.</b> Modèle d'adsorption multicouche .....	21
<b>Figure. A.II.4.</b> Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux .....	22
<b>Figure. A.III.1.</b> Charbon actif en poudre.....	24
<b>Figure. A.III.2.</b> Charbon actif granulé.....	25
<b>Figure. A.III.3.</b> Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse .....	27
<b>Figure. B.I.1.</b> Appareillage MICROMETRICS ASAP 2000. ....	34
<b>Figure. B.I.2.</b> Spectrophotomètre FTIR.....	35
<b>Figure. B.I.3.</b> (a). Structure de base des benzothiazoles. (b). Structure moléculaire du MBT.....	39
<b>Figure. B.I.4.</b> Formes tautomères du MBT : (a) Thione, (b) Thiol, (c) Thiolate, (d) Thione anionique.....	39
<b>Figure. B.I.5.</b> Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.....	42
<b>Figure. B.I.6.</b> Spectres d'absorption du MBT (20mg/L pH <sub>(naturel)</sub> = 11.7).....	44
<b>Figure. B.I.7.</b> Courbe d'étalonnage du MBT au maximum d'absorption.....	44
<b>Figure. B.II.1.</b> Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.....	52
<b>Figure. B.II.2.</b> Isotherme d'adsorption-désorption de N <sub>2</sub> des deux matériaux étudiés : charbon actif à base de Marc de raisin (a), charbon actif de Merck (b).....	53
<b>Figure. B.II.3.</b> Distribution de la taille des pores des matériaux étudiés : Charbon local (a), charbon Merck (b).....	55
<b>Figure. B.II.4.</b> Spectres de transmission IRTF : (a) charbon local, (b) Merck.....	56
<b>Figure. B.II.5.</b> Indice d'iode des deux matériaux étudiés.....	58

# Listes des figures

---

<b>Figure. B.II.6.</b> Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés...	<b>59</b>
<b>Figure .B.III.1.</b> Pourcentage d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon actif à base de Marc de raisin.....	<b>61</b>
<b>Figure .B.III.2.</b> Pourcentage d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon Merck.....	<b>62</b>
<b>Figure .B.III.3.</b> Effet du pH sur l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.....	<b>63</b>
<b>Figure. B.III.4.</b> Effet du pH sur l'adsorption du MBT par le charbon Merck.....	<b>63</b>
<b>Figure. B.III.5.</b> Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (a), pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de MBT par le CAP local.....	<b>65</b>
<b>Figure. B.III.6.</b> Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1 <sup>er</sup> ordre (a), pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de MBT par le CAP commercial.....	<b>66</b>
<b>Figure. B.III.7.</b> Effet de la température sur l'adsorption de MBT par le CAP local (a) et CAP commercial (b).....	<b>68</b>
<b>Figure. B.III.8.</b> Évolution de $\ln K_d$ en fonction de $1/T$ pour l'adsorption du MBT par le CAP local (a) et CAP commercial (b).....	<b>69</b>
<b>Figure. B.III.9.</b> Isothermes d'adsorption du MBT sur Le charbon actif local.....	<b>70</b>
<b>Figure. B.III.10.</b> Isothermes d'adsorption du MBT sur Le charbon actif commercial....	<b>71</b>
<b>Figure. B.III.11.</b> Affinité d'adsorption de MBT par le CAP local et le CAP commercial à 55°C.....	<b>72</b>
<b>Figure. B.III.12.</b> Isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisées pour l'adsorption de MBT sur le CAP local.....	<b>72</b>
<b>Figure. B.III.13.</b> Isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisées pour l'adsorption de MBT sur le CAP commercial.....	<b>73</b>

## Listes des figures

---

<b>Figure. B.III.14.</b> Nombre de régénération après un cycle d'adsorption-désorption pour le CAP local.....	<b>75</b>
<b>Figure. B.III.15.</b> Nombre de régénération après un cycle d'adsorption-désorption pour le CAP commercial.....	<b>76</b>

**CHAPITRE I : LES PESTICIDES****A.I.1. Introduction**

L'impact sur l'environnement des pesticides utilisés pour l'agriculture est aujourd'hui une réalité manifeste et une menace sérieuse à moyen terme pour la qualité des nappes souterraines et la qualité de l'air. En effet, la pollution environnementale causée par les pesticides est en grande partie dépendante des phénomènes naturels dont l'intensité relève des aléas météorologiques mais aussi techniques agricoles utilisées qui sont parfois inadaptées. La présence de pesticides dans le milieu aquatique peut être ponctuelle (suite à un lessivage des cuves, un accident industriel...) ou permanent (pollution due à l'infiltration, une décharge...).

Les pesticides ont des effets nocifs sur l'homme mais aussi sur les animaux et les plantes. Ainsi, 15 à 20% de ces produits chimiques sont cancérigènes et la plupart d'entre eux sont des perturbateurs endocriniens [1, 2].

**A.I.2. Définition**

Les pesticides sont définis comme étant des substances destinées à lutter contre les parasites des cultures au sens large, c'est-à-dire contre des organismes «indésirables».

Un pesticide est un terme générique utilisé pour désigner toutes les substances ou produits chimiques capables de contrôler, d'attirer, de repousser ou de détruire des organismes vivants (microorganismes, animaux ou végétaux) considérés comme nuisibles ou de s'opposer à leur développement.

Un pesticide est toute substance ou mélange de substances chimiques (naturelles ou synthétiques) utilisée pour lutter contre les ravageurs qui portent atteinte aux ressources végétales ou animales, nécessaires à l'alimentation humaine. Ces produits, sont également appelés agropharmaceutiques ou phytosanitaires.

Les pesticides très utilisés pour la protection des végétaux, (agriculture, jardins, espaces verts, plantes d'intérieur) ils servent également pour le traitement des routes, des voiries, des voies ferroviaires, des boiseries, des denrées, et des animaux domestiques.

La formulation des pesticides associe la substance active, substance ou microorganisme qui détruit ou empêche l'ennemi de s'installer, à un certain nombre de formulant (mouillants, solvants, anti-mousses...) qui constituent la phase inerte et qui rendent le produit utilisable par l'agriculteur.

**A.I.3. Classification des pesticides**

Les pesticides sont classés en fonction de leur domaine d'utilisation, on distingue plusieurs groupes: les herbicides, les insecticides, les fongicides, les molluscides (contre les limaces), les nématicides (contre les nématodes), les rotenticides (contre les taupes et les rongeurs) et les corvicides (pour lutter contre les oiseaux nuisibles).

Les trois types de produits phytosanitaires les plus importants sont les herbicides, les insecticides et les fongicides.

**A.I.3.1. Les herbicides**

Les plus utilisés des pesticides en tonnage et en surfaces traitées, ils permettent d'éliminer les mauvaises herbes adventices des cultures. Ce sont des substances destinées à détruire les végétaux ou à limiter leur croissance qu'ils soient ligneux ou herbacés. Ces produits sont assemblés en familles chimiques selon la fonction moléculaire qui participe à l'activité herbicide. Ils appartiennent à plus de 35 familles chimiques différentes. Les plus représentées sont les composés phénoliques, les carbamates, les urées substituées, les triazines, les amides, les organophosphorés, les imidazolines et les sulfonylurées.

On distingue deux types d'herbicides : les herbicides systémiques et les herbicides de contact.

**A.I.3.2. Les insecticides**

Sont des substances actives destinées à protéger les cultures et le bétail contre les insectes. On distingue les insecticides de contact, d'ingestion ou d'inhalation. C'est le groupe de pesticides qui représente le plus de risques pour l'homme.

Ils se repartissent en trois grands groupes selon leur nature chimique : substances minérales, molécules organiques d'origine naturelle ou produits organiques de synthèse qui sont de loin les plus utilisés actuellement. Autres que les organochlorés qui sont bannis actuellement dans la plupart des pays du nord, les insecticides appartiennent à trois grandes familles chimiques : les organophosphorés, les carbamates et les pyréthrinoides de synthèse.

**A.I.3.3. Les fongicides**

Ce sont des produits destinés à lutter contre les maladies dues aux champignons parasites des cultures.

Les plus anciens fongicides connus sont des sels cupriques, le soufre et certains de ses dérivés

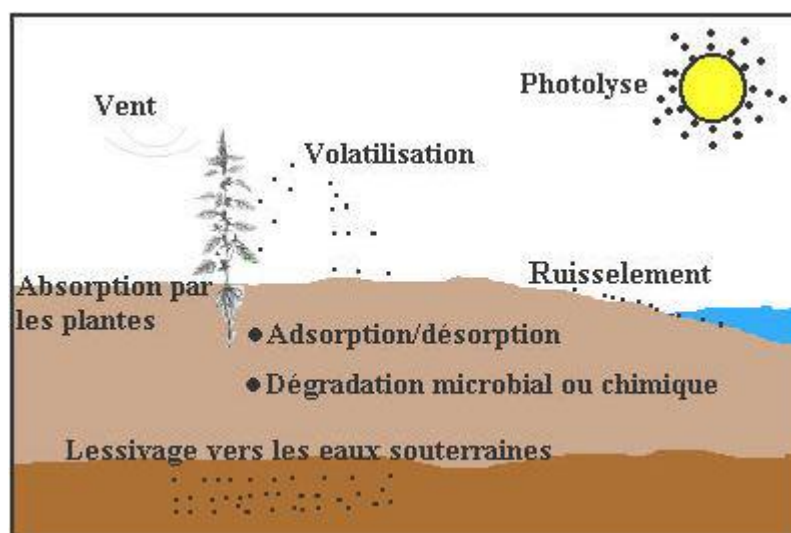
minéraux. Depuis plusieurs décennies, les composés organiques représentent la part la plus importante: carbamates, triazoles, dérivés du benzène, dicarboximides.

#### **A.I.4. Comportement et devenir des pesticides dans l'environnement**

L'utilisation des pesticides est d'un intérêt considérable. En effet, ils ont participé à la progression des rendements agricoles, ils ont aussi contribué à:

- Limiter les irrégularités de production liées aux grandes catastrophes parasitaires.
- Lutter contre la faim et protéger les récoltes et les réserves alimentaires.
- Lutter contre les vecteurs de maladies (l'anophèle propagateur de la malaria) et les parasites toxigènes.
- Assainir les locaux, le matériel, les véhicules utilisés pour l'élevage des animaux domestiques, la collecte, le transport, le stockage ou la transformation des produits d'origine animale ou végétale.

L'emploi des pesticides dans l'agriculture ne comporte pas uniquement des effets bénéfiques, mais également des conséquences néfastes pour l'environnement et pour la santé humaine. En effet, suite à leur épandage sur les sols agricoles, une partie des pesticides rejoint soit l'atmosphère par volatilisation, soit les eaux de surfaces par ruissellement superficiel, soit les eaux souterraines par entraînement en profondeur (Figure I-1). Mais pour la plus grande partie d'entre eux, ces produits vont séjourner au sein des sols, restant en solution dans l'eau où ils pourront être dégradés par les micro-organismes, ou retenus de façon plus ou moins forte par certains éléments solides présents dans le sol [3].



**Figure A.I.1:** Devenir des pesticides dans l'environnement.

**A.I.5. Pollution par les pesticides**

Pendant et après l'application du produit phytosanitaire, une bonne fraction se dissémine dans l'environnement. Parvenus dans ces écosystèmes, ces produits réagissent avec leurs composantes que sont l'air, l'eau, le sol et les organismes vivants s'y trouvant. Par ailleurs, l'application locale d'un produit phytosanitaire peut permettre une extension dans les compartiments environnementaux grâce aux phénomènes naturels (ruissellement, vent, évaporation...) augmentant par conséquent le champ de pollution.

**A.I.5.1. Pollution aérienne**

Deux phénomènes sont à l'origine de la pollution aérienne par les pesticides. Dès le début des traitements ces derniers, la contamination aérienne existe : on parle de dérive (spray-drift). Elle se fait soit par la suspension des gouttelettes les plus légères qui peuvent voyager sur de longues distances soit par l'érosion éolienne des sols traités. Enfin, la volatisation, deuxième mode de contamination aérienne plus complexe, consiste au transfert des pesticides sous forme gazeuse à partir des plantes ou des sols traités.

La présence de produits phytosanitaires dans l'atmosphère résulte des pertes entraînées par le vent au moment de l'application (dérive), ou de leur volatilisation dans l'air après avoir atteint leur cible (sol ou végétaux), ou encore de l'érosion éolienne des particules de sol sur lesquelles ils sont adsorbés [4, 5].

Les phytosanitaires dans l'air sont sous plusieurs états [5] :

- sous forme de vapeur, comme l'eau en particulier ;
- associés à des aérosols (particules de 0,3 à 1 µm) ;
- dissous dans des gouttelettes de brouillard (1 à 100 µm) ;
- dissous dans les gouttelettes de pluie des nuages.

Les relations entre ces états sont complexes, dépendantes des conditions atmosphériques, des propriétés physico-chimiques (solubilité, tension de vapeur, poids moléculaire, etc.) et des quantités de chaque produit, des propriétés d'adsorption du sol. Elles sont évolutives dans le temps [4, 5, 6].

Les premières recherches effectuées sur la pollution atmosphérique montrent que l'on peut mettre en évidence [5] :

- une pollution chronique, ayant un niveau faible, liée à la présence de pesticides à longue durée de vie, tels que les organochlorés, qui circulent sur de longues distances dans l'atmosphère ;
- une pollution locale ou régionale, liée à l'utilisation saisonnière des pesticides. Après des pics de courte durée (quelques jours), la concentration diminue du fait de la dilution et de l'entraînement dans les masses d'air, la dégradation jouant aussi un rôle à moyen terme (quelques semaines).

#### **A.I.5.2. Pollution des eaux**

Au niveau mondial, on s'intéresse à la présence de pesticides dans les eaux superficielles depuis les années 1960, depuis qu'on s'est aperçu de la toxicité directe d'insecticides organochlorés pour des animaux aquatiques. Durant les deux décennies suivantes, on a trouvé de plus en plus de pesticides dans les eaux souterraines, provoquant une inquiétude légitime puisque l'eau de boisson est dans bien des cas puisée dans les nappes. On a commencé à se soucier du passage de pesticides dans l'atmosphère durant les années 1970 et 1980, constatant que les substances peuvent se répandre très loin comme l'atteste leur découverte dans les embruns océaniques et dans la neige de l'Arctique [7]. La migration des produits phytosanitaires dans l'environnement est contrôlée par de nombreux processus : l'eau est le principal vecteur de migration et à ce transport par l'eau se greffe des processus d'adsorption/désorption et des processus de dégradation qui peuvent freiner, ou parfois accélérer, la migration.

Les processus de base contrôlant la contamination des eaux sont :

- la volatilisation dans l'atmosphère et les retombées sur les sols par les pluies ;
- l'adsorption/désorption sur les composés organiques et minéraux du sol ;
- la dégradation physico-chimique et biologique ;
- le transport par l'eau par ruissellement et infiltration.

En France, 75% des eaux de surface et 57% des eaux souterraines présentaient au moins un pesticide en 2002 [8]. Deux phénomènes sont à l'origine de la pollution des eaux par les pesticides :

-La pollution ponctuelle, qui peut apparaître lors de la manipulation des produits, du remplissage ou du rinçage des pulvérisateurs.

-La pollution, dite diffuse, qui apparaît après l'application des produits, soit par ruissellement vers les eaux de surface, soit par infiltration vers les eaux souterraines.

#### **A.I.5.3. Pollution des sols**

La pollution du sol peut être diffuse ou locale, d'origine industrielle ou agricole (suite à l'utilisation massive d'engrais ou de pesticides qui s'infiltrent dans les sols). Ces pollutions agricoles peuvent avoir plusieurs impacts sur la santé humaine, en touchant des nappes phréatiques d'une part et en contaminant par bioaccumulation les cultures poussant sur ces sols d'autre part.

Lors d'un traitement, 90% des quantités utilisées en pesticides n'atteignent pas le ravageur ciblé. La majorité des pesticides aboutit dans le sol où ils subissent des phénomènes de dispersion.

Le sol est composé de minéraux, de molécules organiques ainsi que des organismes vivants. Les pesticides sont soumis à l'action simultanée des phénomènes de transferts, d'immobilisation et de dégradation.

#### **A.I.6. Effet des pesticides sur la santé**

L'usage des pesticides a permis des progrès agronomiques, mais il représente également un danger croissant pour la santé des populations. Bien que la connaissance des effets à court terme (toxicité aiguë) soit en progression, les risques à long terme (toxicité chronique) restent difficiles à apprécier. L'essentiel des travaux sur le sujet concerne les populations professionnellement exposées tels que les agriculteurs. Seules des études approfondies concernant généralement des enfants ont été réalisées sur l'exposition domestique [9].

Par ailleurs, les experts spécifient d'emblée que les résultats des études réalisées auprès des populations à exposition professionnelle ne pourraient être extrapolés à la population générale du fait de l'importance et de la périodicité de ces expositions.

Les hydrocarbures aromatiques présentent des propriétés toxiques communes, notamment sur le système nerveux central. Ils provoquent des états de somnolence, des altérations de la mémoire et de certaines capacités psychiques (syndrome psycho-organique).

#### **A.I.6.1. Toxicité aiguë**

La toxicité aiguë est induite par une exposition ponctuelle à une dose importante de pesticide susceptible d'entraîner des effets immédiats ou rapprochés tels que la manipulation des produits non dilués [10]. La toxicité aiguë des substances chimiques est évaluée à l'aide de tests réglementaires réalisés sur des animaux de laboratoire. La notion retenue est celle de la dose létale 50 (DL50) correspondant à la quantité de matière active qui, administrée en une seule fois, par ingestion, inhalation ou voie cutanée, entraîne la mort de 50% des animaux traités. Les principales connaissances sur les effets aigus des pesticides chez l'homme sont issues d'observations rapportées en milieu professionnel et des cas d'intoxications documentés par les centres antipoison [10]. L'exposition professionnelle se fait essentiellement par voie cutanée et respiratoire tandis que la voie orale concernerait davantage la population générale par ingestion accidentelle ou intentionnelle de pesticides. D'après le réseau de toxicovigilance agricole, les produits les plus souvent incriminés sont par ordre décroissant les insecticides, les fongicides et les herbicides. Les troubles observés concernent les muqueuses et la peau dans 40% des cas. Enfin, les intoxications massives entraînant l'hospitalisation ou les décès qui peuvent être facilement repérées alors que les manifestations biochimiques sont plus difficilement identifiables.

Selon la Mutualité Sociale Agricole (MSA) et le laboratoire GRECAN [11], des études MSA ont conclues en France qu'environ 100 à 200 intoxications aiguës (irritations cutanées, troubles digestifs, céphalées) par an sont imputées aux pesticides. Des effets aigus ont été observés à la suite de l'inhalation ou l'ingestion de chlorobenzène, toluène et nitrotoluène soit des troubles digestifs (douleurs abdominales, nausées et vomissements), des troubles neurologiques (troubles de conscience, ivresse puis somnolence pouvant aller jusqu'au coma et convulsions à très hautes doses) et une pneumopathie d'inhalation (due à l'inondation des voies respiratoires par le produit et aggravée par les vomissements éventuels).

Les troubles du système nerveux central peuvent s'accompagner de convulsions et la mort résulte d'une dépression respiratoire [12].

**A.I.6.2. Toxicité chronique**

La toxicité chronique est induite par une exposition prolongée à de petites quantités des substances incriminées et à leur accumulation dans l'organisme pouvant dépasser le seuil de concentration toxique [10]. L'étude de la toxicité chronique est complexe car de nombreux paramètres sont à considérer. Bien souvent, le décalage entre l'exposition et la découverte d'une anomalie rend délicat l'établissement de la causalité. Cette toxicité est évaluée de façon normalisée par expérimentation sur des animaux de laboratoire. L'ensemble des tests réalisés permettent de fixer la dose journalière admissible (DJA). Les maladies potentiellement liées aux expositions à long terme aux pesticides sont essentiellement étudiées dans les populations professionnellement exposées.

Tous ces tests permettent la détermination d'une Dose Journalière Acceptable (DJA ou ADI en anglais) qui indique la quantité de substance qu'un humain peut ingérer chaque jour, durant toute sa vie, sans danger pour sa santé.

Les formes légères d'intoxication et les effets chroniques résultant de l'inhalation du chlorobenzène, toluène et nitrotoluène se manifestent par des maux de tête, vertiges, nausées, fatigue extrême, l'anorexie et troubles de vision.

La voie respiratoire est la voie usuelle d'intoxication en milieu professionnel. L'inhalation prolongée de vapeurs peut être à l'origine de signes neurologiques (tels des céphalées, une somnolence, des vertiges, des paresthésies, des myoclonies des extrémités et parfois des troubles de la sensibilité tactile), de signes d'irritation des voies aérodigestives supérieures, de lésions hépatiques, rénales et pulmonaires [13].

**A.I.6.3. Propriétés cancérigènes des pesticides**

Plusieurs pesticides ont été identifiés comme cancérigènes reconnus ou probables pour l'homme par différents organismes internationaux d'après des études épidémiologiques ou expérimentales [14]. Pour la population professionnellement exposée, il semblerait que la mortalité et l'incidence de certains types de cancers soient augmentées [15]. Il s'agirait en général de cancers peu fréquents tels que les cancers des lèvres, des ovaires, du cerveau et de la peau. Plusieurs pathologies sont suspectées chez l'enfant dont les leucémies et les tumeurs cérébrales. Celles-ci semblent associées à l'exposition de la mère au moment de la grossesse. En revanche, concernant la population générale, les données demeurent controversées chez

l'adulte à l'exception des lymphomes. En résumé, les connaissances demeurent insuffisantes et les études doivent être approfondies notamment sur la détermination des expositions aux pesticides et sur les mécanismes biologiques d'action des substances. Il n'est pas exclu que d'autres facteurs de risque puissent jouer un rôle important dans le déclenchement de certains cancers, notamment en milieu agricole.

#### **A.I.7. Technique d'élimination des pesticides**

La production de pesticides a débuté vers 1940 et les premières études visant à l'élimination des pesticides dans l'eau ont commencé en 1945 [16]. Différents procédés peuvent être utilisés pour éliminer ou dégrader les pesticides dans l'eau.

Les procédés les plus conventionnels sont le traitement physico-chimique par coagulation-floculation décantation ou l'adoucissement à la chaux. L'oxydation par ozone est aussi largement utilisée dans la production d'eau potable. Cependant, il a été montré dans de nombreuses études que les pesticides réagissent de façons très différentes durant les procédés d'oxydation: ainsi la bentazone s'oxyde complètement alors que l'atrazine ne sera que partiellement dégradée dans les mêmes conditions.

Ainsi l'oxydation par ozone seule n'est pas suffisante pour l'élimination de tous les pesticides couramment présents dans les eaux de surface. Les procédés d'osmose inverse sont utilisés pour l'élimination des pesticides depuis 1970. Ces procédés sont maintenant largement présents sur les filières de production d'eau potable. Les techniques d'adsorption aussi largement utilisées sont également très répandues et de nombreux substrats solides ont été étudiés pour des applications d'élimination de pesticides.

Étant donné que l'adsorption ne génère pas de sous-produits, l'adsorption de micropolluants organiques dans des solutions aqueuses est préférable à l'ozone. Les adsorbants utilisés pour ce procédé incluent: sédiments et adsorbants organiques, gel de silice, carbone organique dissous, micromycètes, polymères, surfactants, charbon actif en poudre, charbon actif en grain, zéolites, différents types de résines polymériques et résines macro réticulés, et les argiles [17].

## **CHAPITRE II : ADSORPTION**

### **A.II.1. Introduction**

L'adsorption est un procédé de traitement de l'eau et de l'air, adapté pour éliminer une très grande diversité de composés toxiques dans notre environnement visant des gammes de concentrations relativement élevées. Au cours de ce processus les molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé adsorbant. Ce procédé définit la propriété de certains matériaux de fixer à leur surface des molécules (gaz, ions métalliques, molécules organiques, etc.) d'une manière plus ou moins réversible. Au cours de ce processus, il y aura donc un transfert de matière de la phase aqueuse ou gazeuse vers la surface solide. Le solide acquiert alors des propriétés superficielles (hydrophobie ou hydrophile) susceptibles de modifier l'état d'équilibre du milieu (dispersion, floculation) [18-20].

### **A.II.2. Modes d'adsorption**

La nature des liaisons formées ainsi que la quantité d'énergie dégagée lors de la rétention d'une molécule à la surface d'un solide permettent de distinguer deux types d'adsorption : adsorption physique et adsorption chimique [20-22].

#### **A.II.2.1. Adsorption physique**

Ce type d'adsorption résulte de l'établissement d'un échange de forces de faible énergie entre la surface d'un solide et des molécules à proximité de cette surface. Dans ce cas, la rétention est le résultat des liaisons de nature électrostatique de type Van Der Waals [19].

D'un point de vue énergétique, la physisorption se produit aux basses températures moyennant des énergies de l'ordre de 10 Kcal/mol tout au plus. Elle correspond à un processus réversible (équilibre dynamique d'adsorption et de désorption) et ne conduit pas à une modification de l'identité chimique de la molécule adsorbée.

Dans le cas d'une telle adsorption, le temps de rétention de la substance adsorbée est court et la surface adsorbant peut être recouverte de multiples couches moléculaires de produit adsorbé [20,23].

#### **A.II.2.2. Adsorption chimique**

Dans ce cas, l'adsorption est due à la formation de liaisons chimiques, covalentes plus permanentes, entre l'adsorbat et la surface de l'adsorbant. Par rapport au premier, l'adsorption chimique se distingue par des énergies d'adsorption plus élevées (2 à 100 Kcal. mol<sup>-1</sup> contre quelques Kcal mol<sup>-1</sup>) et par une fixation irréversible de l'adsorbat sur

des sites d'adsorption très spécifiques. Elle est aussi favorisée à température élevée [22,24].

Dans ce type d'adsorption, le temps de rétention est long et seule la première couche liée à la surface adsorbant est chimiquement adsorbée, les autres couches, dans le cas où elles existent, sont retenues par physisorption.

Il est à noter également que le phénomène d'adsorption constitue la première étape des réactions nécessitant l'emploi d'un catalyseur solide. Ce phénomène peut alors jouer un rôle prédominant dans la cinétique de réaction chimique.

### **A.II.3. Paramètres affectant l'adsorption**

Un grand nombre de paramètres et de propriétés, du support et du substrat, peuvent influencer le processus d'adsorption et notamment la capacité et la cinétique de rétention d'une substance sur un support [23,24]. Il s'agit des paramètres suivants :

#### **A.II.3.1. Caractéristiques de la molécule**

**a) Taille des molécules adsorbés :** la disposition des molécules sur la surface du matériau peut fortement affecter le processus d'adsorption. Nous citons comme exemple la fixation, sur un support et à la verticale, des acides et des alcools à longue chaîne carbonée par l'intermédiaire de leur groupement carboxylique (-COOH) et hydroxyle (-OH) respectivement dans le cas d'un recouvrement élevé (forte concentration du substrat). Ceci conduit à une fixation forte du substrat [26].

En effet, d'un point de vue purement mécanique, il faut que la taille de la molécule soit inférieure au diamètre du pore d'adsorbant pour que celle-ci puisse diffuser rapidement dans le volume poreux et atteindre le site d'adsorption.

**b) Solubilité :** plusieurs chercheurs ont montré que les constantes d'adsorption ont tendance à être plus importants quand la solubilité du composé diminue. D'autres chercheurs, présentent un certain nombre de relations entre la constante d'adsorption et diverses propriétés de la molécule organique.

**c)  $pK_a$  :** un certain nombre de produits organiques sont caractérisés par des propriétés d'acides faibles ou de bases faibles. Le pH conditionne donc la forme sous laquelle se trouve la molécule (ionisée ou neutre). Ainsi, ce ne sont pas les mêmes éléments de la matrice qui interviendront dans le mécanisme d'adsorption. La majorité des études, montrent que la rétention est maximale lorsque le pH est égal au  $pK_a$  [27-30]. Toutefois, il ne faut pas confondre le pH de l'eau et le pH à la surface des sédiments. En général, ce dernier est inférieur d'environ deux unités, car il dépend de la qualité de

groupements carboxyliques et phénoliques [31]. Le pH reste cependant un facteur limitant du milieu puisqu'il ne peut pas être facilement modifié.

**d) Polarité et polarisabilité de la molécule adsorbée** : l'adsorption va être fortement influencée par les dimensions du composé à piéger (surface, volume), mais aussi par les groupements fonctionnels de la molécule (alcools, aldéhydes, cétones, acides carboxyliques, amines, soufre, halogène...) induisant des effets de polarisabilité plus ou moins marqués.

Des études importantes ont été entreprises afin de déterminer des relations quantitatives entre la structure moléculaire et les paramètres d'adsorption (capacité d'adsorption, énergie d'interaction) [32-33]. La forte réactivité de certaines molécules peut donner lieu à des réactions d'oxydation à la surface de l'adsorbant qui joue alors le rôle de catalyseur. Un mélange de composés impliquera donc une compétition d'adsorption entre les divers composés et réduire les capacités unitaires d'adsorption.

#### **A.II.4. Différents types d'isothermes d'adsorption**

##### **A.II.4.1. Capacité d'adsorption**

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat (masse ou volume) adsorbée par unité de poids d'adsorbant pour une température donnée. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbant (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...).

Elle peut être généralement exprimée par la relation suivante [34,36] :

$$Q = \frac{(C_0 - C_t) \cdot V}{m} \quad (\text{Éq .A.II.1})$$

Sachant que :

Q : Capacité d'adsorption du support (mg/g);

C<sub>0</sub> : Concentration initiale du substrat (mg/L) à t = 0 ;

C<sub>t</sub> : Concentration du substrat (mg/L) à l'instant t du processus d'adsorption ;

V : Volume de la solution (L) ;

m : Masse du support (g).

**A.II.4.2. Concept d'isotherme d'adsorption**

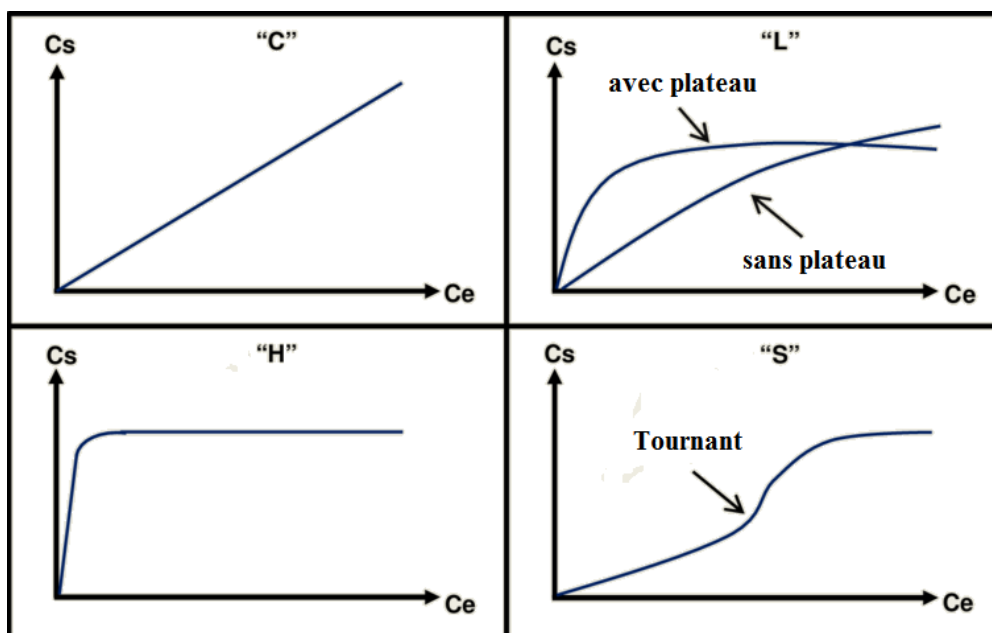
Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par poids d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse).

Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique [34,35]. Elles permettent essentiellement :

- de déterminer le taux de recouvrement de la surface d'un support par un substrat,
- d'identifier le type d'adsorption pouvant se produire,
- de choisir l'adsorbant qui conviendrait le mieux à la rétention de l'adsorbat.

**A.II.4.3. Classification des isothermes d'adsorption**

Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées: **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure A.II.1 illustre la forme de chaque type d'isothermes.



**Figure A.II.1.** Classification des isothermes d'adsorption selon Giles et al. [37].

Cette classification tient compte entre autre d'un certain nombre d'hypothèses [37]:

- le solvant s'adsorbe sur les mêmes sites que le soluté. Ceci implique l'existence d'une compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté ;
- le nombre de sites susceptibles d'accueillir les molécules de soluté à la

surface du solide diminue quand la quantité adsorbée augmente ;

- l'orientation des molécules à la surface. On peut citer le cas où les molécules sont adsorbées verticalement ou horizontalement sur la surface ;
- enfin, les interactions attractives ou répulsives entre les molécules adsorbées se manifestent d'une façon notable dans le phénomène d'adsorption.

#### a) Classe L

Les isothermes de classe L présentent, à faible concentration en solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées horizontalement, ce qui minimise leur attraction latérale.

Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales.

#### b) Classe S

Les isothermes de cette classe présentent, à faible concentration, une concavité tournée vers le haut. Les molécules adsorbées favorisent l'adsorption ultérieure d'autres molécules (adsorption coopérative). Ceci est dû aux molécules qui s'attirent par des forces de Van Der Waals, et se regroupent en îlots dans lesquels elles se tassent les unes contre les autres.

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [38].

#### c) Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [38].

#### d) Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres

reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [38].

#### **A.II.4.4. Modèle d'isothermes les plus pertinents**

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude de l'adsorption. Elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée. Nous rappellerons ci-dessous les principales lois utilisées.

##### **a) Isotherme de Langmuir**

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces métalliques. Elle repose sur les hypothèses suivantes [39,46] :

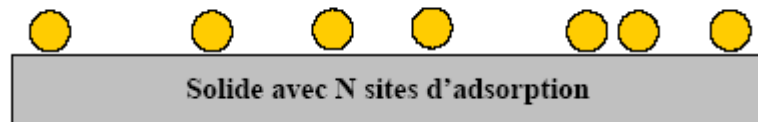
- L'adsorption se produit sur des sites localisés d'égale énergie;
- L'adsorption se produit en monocouche;
- Il n'y a pas d'interaction latérale entre les molécules adsorbées à la surface;
- La réaction est réversible (c'est-à-dire qu'il y a équilibre entre l'adsorption et la désorption);
- Le nombre de sites d'adsorption sur la surface est limité.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante [40,41]:

$$Q_e = \frac{K_L b C_e}{1 + K_L C_e} \quad (\text{Éq.A.II.2})$$

Avec :

- $Q_e$  : Quantité de substance adsorbée à l'équilibre par unité de poids de l'adsorbant « capacité d'adsorption » (mg/g) ;
- $C_e$  : Concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (mg/L) ;
- $b$  : Capacité d'adsorption à la saturation (mg/g) et qui correspond à la formation d'une monocouche (c'est aussi le nombre de sites actifs par unité de masse de la phase solide);
- $K_L$  : la constante correspondant à l'énergie d'adsorption (L/mg).



**Figure A.II.2.** Modèle d'adsorption en monocouche [39].

### ***b) Isotherme de Freundlich***

En 1962, Freundlich a proposé un autre modèle pour décrire l'adsorption en milieu gazeux ou liquide. Ce modèle est représenté par une équation à deux paramètres ( $K_f$  et  $n$ ) et consiste en une distribution exponentielle des énergies des sites d'adsorption à la surface du support et se caractérise par une adsorption en sites localisés. Il convient de mentionner aussi, que celui-ci s'applique dans le cas des solutions diluées. Il peut être décrit par l'équation [42] :

$$Q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (\text{Éq.A.II.3})$$

- $Q_e$  et  $C_e$  étant la capacité d'adsorption en  $\text{mg.g}^{-1}$  et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre ( $\text{L}^{-1}.\text{mg}$ ) respectivement.
- $K_F$  et  $n$ , constantes de Freundlich, sont indicatifs de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Des valeurs de  $n$  supérieures à 1, généralement comprises entre 2 et 10, indiquent une adsorption favorables ; des valeurs de  $n < 1$  révèlent une faible adsorption.

### ***d) Modèle de Brunner Emmett and Teller***

BRUNAUER, EMMETT et TELLER ont proposé une généralisation de la théorie de LANGMUIR à l'adsorption en couche multimoléculaires à la surface du solide. Les auteurs ont adopté des hypothèses semblables à celles émises par LANGMUIR. La principale différence résulte du fait que les molécules de soluté peuvent s'adsorber sur les sites déjà occupés. La chaleur libérée au cours de l'adsorption sur de tels sites est alors égale à la chaleur normale de liquéfaction. L'équation d'équilibre obtenue à partir de cette théorie et pour un nombre infini de couche est :

$$\frac{m}{m_{\infty}} = \frac{C \left( \frac{P}{P_0} \right)}{\left( 1 - \frac{P}{P_0} \right) \left[ 1 + (C - 1) \frac{P}{P_0} \right]} \quad (\text{Éq. A.II.4})$$

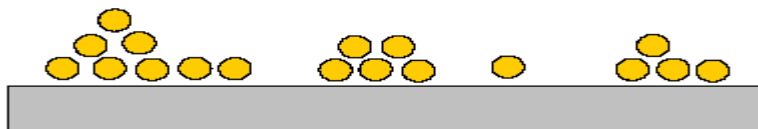
Où :

- $m$  : est la masse réellement adsorbée par unité de masse d'adsorbant ;
- $m_{\infty}$  : la masse qui serait adsorbée si l'adsorbant était entièrement recouvert d'une monocouche ;
- $P$  la pression partielle de soluté ;
- $P_0$  la tension de vapeur du soluté.
- Le paramètre  $C$  est une fonction de la température, de la chaleur d'adsorption des molécules sur la première couche et de la chaleur de liquéfaction.

L'équation de B.E.T. peut s'écrire sous la forme :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{m \left( 1 - \frac{P}{P_0} \right)} = \frac{1}{m_{\infty} C} + \frac{C - 1}{m_{\infty} C} \frac{P}{P_0} \quad (\text{Éq. A.II.5})$$

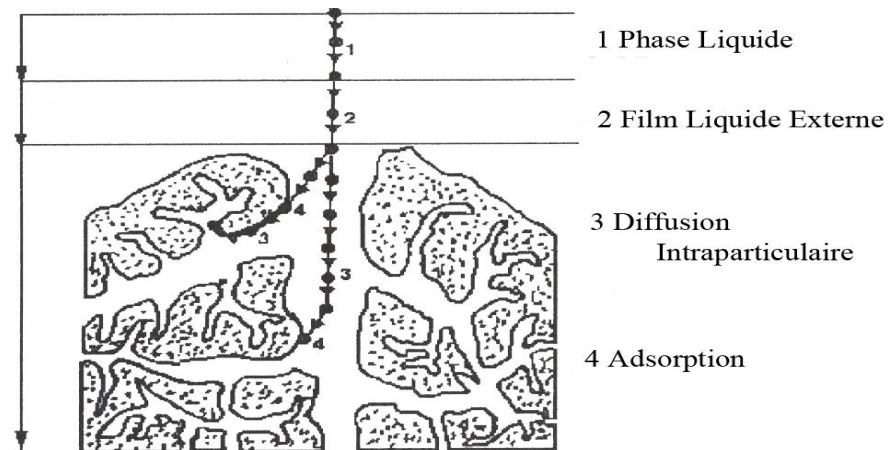
En portant les variations observées du terme  $(P/P_0)/[m^*(1 - P/P_0)]$  en fonction de la saturation relative  $(P/P_0)$  de la phase gazeuse en soluté, on obtient un enregistrement linéaire dont l'ordonnée à l'origine  $[1/(m_{\infty} * C)]$  et la pente  $[(C - 1)/(m_{\infty} * C)]$  permettent d'évaluer la masse  $m_{\infty}$  qui correspond à un recouvrement complet de la surface de l'adsorbant suivant une couche mono moléculaire de soluté. Connaissant le volume et la surface occupés par une molécule adsorbée, on déduit facilement la surface spécifique.



**Figure A.II.3.** Modèle d'adsorption multicouche [39].

**A.II.5. Cinétique d'adsorption**

La connaissance des paramètres de l'équilibre d'adsorption permet de déduire les capacités d'adsorption d'un support. La détermination des paramètres cinétique doit en plus être réalisée pour la prévision de l'allure des courbes. Le transfert d'un adsorbât de la phase liquide vers un site d'adsorption, représenté par la Figure A.II.4, fait intervenir les étapes suivantes :



**Figure A.II.4.** Domaines d'existence d'un soluté lors de l'adsorption sur un matériau microporeux [47].

Avant son adsorption, le soluté va passer par plusieurs étapes [46] :

- 1)- Diffusion de l'adsorbât de la phase liquide externe vers celle située au voisinage de la surface de l'adsorbant.
- 2)- Diffusion extra granulaire de la matière (transfert du soluté à travers le film liquide vers la surface des grains).
- 3)- Transfert intra granulaire de la matière (transfert de la matière dans la structure poreuse de la surface extérieure des graines vers les sites actifs).
- 4)- Réaction d'adsorption au contact des sites actifs, une fois adsorbée, la molécule est considérée comme immobile.

---

**CHAPITRE III : Charbons actifs****A.III.1. Introduction**

Le principal adsorbant utilisé en pratique est le charbon actif. Il est obtenu à partir de matières organiques (bois, tourbe) carbonisées, puis activées (dégagement des cavités remplies de goudron lors de la carbonisation). Le charbon actif peut être obtenu soit sous forme de poudre avec des pores de quelques  $\mu\text{m}$  de dimension, soit sous forme de grain. Il peut être régénéré selon trois procédés de désorption : à la vapeur, thermique et chimique.

L'expérience montre que les charbons actifs sont des adsorbants à très large spectre : la plupart des molécules organiques se fixent à leur surface, les moins retenues étant les molécules les plus polaires et celles linéaires, de très faible masse molaire (alcools simple, premiers acides organiques...). En revanche, les molécules peu polaires, génératrices de goût et d'odeur, et les molécules à haute masse molaire sont, pour des raisons différentes, bien adsorbées sur les charbons.

Outre ces propriétés adsorbants, les charbons actifs sont également des supports de bactéries capables de dégrader une fraction de la phase adsorbée. Ainsi une partie du support est continuellement régénérée et susceptible de libérer des sites permettant de fixer des nouvelles molécules. Les charbons actifs sont disponibles sous deux formes : charbon actif en poudre (CAP) et le charbon actif en grains (CAG). Le CAG est, la plupart du temps, employé dans le traitement de l'eau.

**A.III.2 Principales applications**

Les charbons actifs sont utilisés dans plusieurs domaines [48] :

- Le traitement des eaux potables ou des eaux industrielles qui sont produites à partir des eaux de surface. Le charbon actif fixe alors les composés organiques dissous qui n'ont pas été éliminés par autoépuration (ou élimination biologique naturelle). Nous citons en exemple les substances qui donnent le goût et la saveur à l'eau. Ces adsorbants retiennent également certains métaux lourds à l'état de traces.
- Le traitement tertiaire des eaux résiduaires ou industrielles. Dans ce cas le charbon actif peut être considéré comme un complément au traité biologique. Ce procédé est utilisé au niveau de la station d'épuration de l'unité Couvertex de Aïn-Djasser, Wilaya de Batan, pour l'élimination des colorants.

- Le traitement des eaux résiduaires industrielles : ce traitement est employé lorsque l'utilisation des techniques biologiques n'est pas permise. Le but du charbon actif est donc d'éliminer les composés toxiques non biodégradables.
- La purification industrielle des produits pharmaceutiques, chimiques ou alimentaires (sucre, huiles végétales, etc.).

### **A.III.3. Différentes formes de charbon actif**

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre (CAP), soit en grains (CAG).

#### **A.III.3.1 Charbon actif en poudre (CAP)**

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100  $\mu\text{m}$  avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25  $\mu\text{m}$ . Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion : la vitesse d'adsorption est très rapide.

De tels charbons sont donc utilisés préférentiellement pour l'adsorption de solutions en mode batch. Les poudres fines sont utilisées en pharmacie et servent aussi à décolorer les huiles, les graisses, les vins, les sucres et de nombreux autres liquides organiques.



**Figure A.III.1** Charbon actif en poudre.

#### **A.III.3.1.1. Utilisation du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre est utilisé en combinaison avec un traitement de clarification.
- Le charbon actif en poudre est ajouté continuellement avec l'eau à traiter avec des agents flocculants. Il est recommandé d'utiliser des clarificateurs pour augmenter le temps de contact entre le charbon et l'eau. La dose d'ozone nécessaire dans le cadre d'un inter oxydation est alors réduite. La

principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

#### **A.III.3.1.2. Avantages du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon actif en granulé.
- Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.
- L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.

#### **A.III.3.1.3. Inconvénients du charbon actif en poudre**

- Le charbon actif en poudre ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.
- Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.
- La détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée.

#### **A.III.3.2. Charbon actif granulé (CAG)**

Le CAG peut être soit en forme granulée soit extrudée il est représenté par des tailles telles que 8x20, 20x40, ou 8x30 pour des applications en phase liquide et par 4x6, 4x8 ou 4x10 pour des applications en phase vapeur [34]. Par exemple, un charbon 20x40 est formé de particules traversant une maille standard américaine N° 20 (0.84 mm) mais retenues par une maille N° 40 (0.42 mm). La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications.

La taille 8x30 est la plus utilisée pour de nombreuses applications. Le tableau suivant donne quelques mailles et leurs désignations équivalentes (N° ASTM).



**Figure.A.III.2.** Charbon actif granulé.

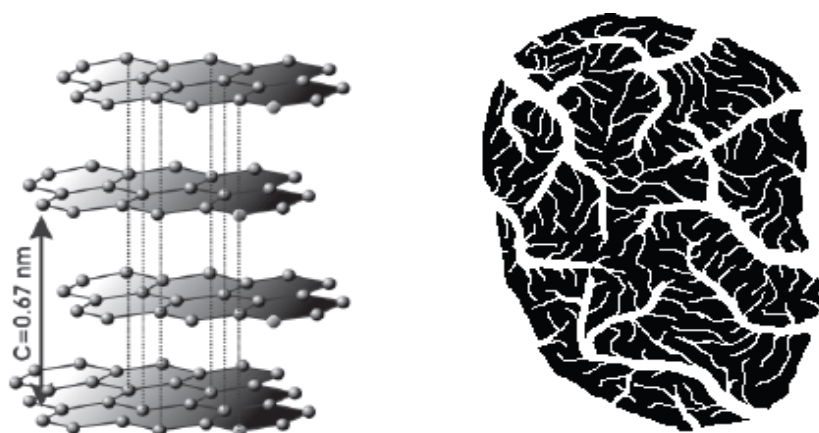
**A.III.4. Production et activation du charbon**

Le charbon actif se rapporte à l'ensemble des substances carbonées présentant une surface spécifique élevée (700-1500 m<sup>2</sup>/g) et une porosité également très élevée. Cela explique pourquoi ce matériau est très utilisé dans le traitement des eaux potables, des eaux résiduaires tertiaires (urbaines) et enfin des eaux résiduaires industrielles. Nous rappelons de façon très brève les étapes de production de cet adsorbant [49-51] :

- Le séchage de la matière première : tourbe, bois, noix de coco, charbon bitumeux, etc.
- La carbonisation sous atmosphère contrôlée (absence d'air) à une température de 400 à 600 °C. Celle-ci permet l'élimination de toutes les matières organiques volatiles ;
- L'activation obtenue par une oxydation ménagée à une température de 400 °C environ. Elle peut être également obtenue avec le gaz carbonique (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) à des températures élevées. Le produit final possédera un ensemble de paramètres, au niveau de sa texture (surface spécifique et porosité) et également au niveau des groupements fonctionnels (types de fonctions organiques présents à la surface, essentiels dans le processus d'adsorption).

**A.III.5. Structure du charbon actif**

La structure du charbon actif est semblable à celle du graphite. En effet la structure cristalline de ce dernier consiste en un ensemble de couches planes d'atomes de carbone, ordonnés en hexagone réguliers, comparables aux cycles aromatiques (Figure A.III.2). L'analyse de diffraction aux rayons X, révèle que sa structure est graphitique, mais avec quelques différences, notamment par la disposition des ces couches planes d'atomes de carbone en un agencement désordonné et par la formation de groupements fonctionnels, dus à la présence d'hétéroatomes (oxygène, métaux, hydrogène, etc.) dans le réseau cristallin [49-52]. Ces modifications de structure pourront engendrer des interactions spécifiques (groupements fonctionnels) et des interactions non spécifiques (hétérogénéité du réseau) pour cet adsorbant [53,54].



**Figure A.III.3.** Structure chimique du charbon actif et représentation schématique de sa structure poreuse [55].

### **A.III.6. Texture du charbon actif**

La texture du charbon actif se caractérise essentiellement par deux paramètres qui sont l'aire spécifique et la porosité. Ils sont essentiels pour la détermination des capacités et des cinétiques d'adsorption. Une classification simple permet de distinguer trois sortes de pores [51, 56,57]. Il s'agit des :

- **Macropores** : ils possèdent un rayon moyen compris entre 500 et 1000 Å et peut atteindre jusqu'à 20000 Å. L'ordre de grandeur de leurs aires massiques ( $0,5$  à  $2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) montre qu'ils influencent faiblement la capacité d'adsorption.
- **Mésopores** : ils ont un rayon compris entre 18-20 Å et 500-1000 Å. Leurs surfaces spécifiques ( $25$  à  $75 \text{ m}^2/\text{g}$ ) montrent qu'ils peuvent influencer moyennement la capacité d'adsorption. En effet, les phénomènes de condensation capillaire ne peuvent se dérouler qu'à l'intérieur de ces mésopores. Ils sont considérés comme des pores de transition en contrôlant le passage des adsorbants vers les micropores.
- **Micropores** : ils constituent pratiquement l'essentiel de la surface spécifique totale (95%). Leur rayon qui est inférieur à 18-20 Å (de l'ordre de la taille des molécules simples) leur confère un très grand rôle dans le processus d'adsorption.

### **A.III.7. Fonctions de surface**

Les fonctions de surface sont introduites lors de l'étape d'activation, mais ils dépendent de la composition du précurseur et du mode d'activation. Lors de l'activation, des fonctions oxydées, appelées également sites actifs, se forment à la surface de charbon. Ces fonctions peuvent être de trois types : acides, basiques, ou neutres.

Néanmoins, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores : ce sont surtout des fonctions acides carboxyliques, lactone, phénol, et carbonyle. Pendant leur fabrication, puis leur stockage, les charbons actifs sont en contact avec l'air ambiant. Les éléments hydrogène et oxygène sont alors fixés en surface, ce qui conduit à la formation de fonctions oxygénées. Les fonctions oxygénées de surface sont donc susceptibles d'être formées spontanément par contact avec l'air.

Les charbons actifs peuvent présenter des valeurs de pH basique ou acide en solution aqueuse, ceux possédant des groupements acides de surface ont des propriétés d'échange de cations, tandis que ceux possédant un caractère basique ont un pouvoir d'échange anionique. Plusieurs structures de groupements fonctionnels oxygénés acides présents à la surface de ces fibres ont été mises en présence de molécules organiques, il y a deux grands types d'interactions qui rentrent en jeu : les interactions électroniques et les interactions avec les fonctions de surface présentes sur la fibre. La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants[51,52].

## **CHAPITRE I : Matériels et méthodes.**

### **B.I.1. Introduction**

Dans ce chapitre nous présentons les techniques de caractérisation qui ont permis d'avoir accès aux caractéristiques morphologiques et optiques des différents matériaux étudiés ainsi que les propriétés physico-chimiques du pesticide 2-Mercaptobenzothiazole (MBT) ainsi que les méthodes expérimentales et analytiques, propres à des techniques d'élimination à savoir : l'adsorption.

### **B.I.2. Techniques de caractérisation**

#### **B.I.2.1. Mesure de la surface spécifique par la méthode (BET) et porosimétrie**

Les propriétés d'adsorption et donc de réactivité d'un matériau sont ainsi étroitement liées à sa surface spécifique et sa distribution poreuse. Un pore est une cavité dans un matériau dont la taille et le volume dépendent de la méthode de synthèse du matériau. On définit général la surface spécifique comme la surface totale par unité de masse, accessible aux molécules en phase gaz. On distingue les pores entre eux en fonction de leur taille [1]:

- Ultra micropores : < 0,7 nm ;
- Micropores : < 2 nm ;
- Mésopores : 2 à 50 nm ;
- Macropores : > 50 nm.

##### **B.I.2.1.1. Mesure de surface spécifique**

La surface spécifique peut être déterminée via le modèle développé par Brunauer Emmett et Teller dans les années 1940, ou méthode BET, basée sur les propriétés d'adsorption et de désorption des gaz à la surface d'un solide. L'adsorption est un phénomène de surface par lequel les molécules d'un gaz (adsorbat) peuvent se fixer de manière réversible à la surface d'un solide par l'intermédiaires d'interactions dites faibles ou secondaires, généralement de type Van Der Waals (physisorption) ou des liaisons chimiques (chimisorption) principalement à basse température. Le phénomène inverse, la désorption, résulte notamment de l'élévation de température et de la baisse de pression [2].

##### **B.I.2.1.2. Conditions d'analyse**

Les mesures sont réalisées sur un appareil volumétrique de marque MICROMETRICS et de type ASAP 2000 qui utilise l'azote comme adsorbat (Figure B.I.1). Après un dégazage durant 8 h à une température adaptée (qui ne modifie pas la structure de l'échantillon, en règle

générale 100°C) pour résorber l'eau, le CO<sub>2</sub> et les éventuels résidus organiques, la cellule de mesure contenant l'échantillon est plongée dans l'azote liquide à -196°C (77K).

L'isotherme est déterminée par introduction séquentielle des quantités connues d'adsorbat : L'adsorption du gaz entraîne une diminution de la pression et les mesures successives des quantités adsorbées et des pressions d'équilibre permettent de construire l'isotherme d'adsorption.



**Figure B.I.1.** Appareillage MICROMETRICS ASAP 2000.

### **B.I.2.2. Analyse Infra Rouge à Transformé de Fourier (FTIR)**

Cette technique est utilisée pour l'identification de molécules à partir de longueurs d'onde d'absorption dans le domaine de l'infrarouge moyen. La spectrophotométrie infrarouge est une méthode d'analyse destructive, basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes  $\lambda$  compris entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ , soit nombre d'ondes  $\nu=1/\lambda$  compris entre 1 et  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$ . La partie la plus riche en informations et la plus accessible du point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  compris entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$  soit  $\nu$  compris entre 0,04 et 0,4  $\text{cm}^{-1}$ ). Les absorptions dans ce domaine forment une sorte d'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent [3].

L'acquisition des données infrarouge est effectuée au spectromètre de transformée de Fourier de type IR Prestige-21 Shimadzu FTIR (Figure B.I.2). Les spectres sont enregistrés en absorbance à température ambiante dans le domaine de longueur d'onde 4000-400  $\text{cm}^{-1}$ .

**B.I.2.2.1. Protocole expérimental**

Pour réaliser les pastilles d'échantillon supporté dans KBr, 10 mg d'échantillon sont mélangés à 100 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.



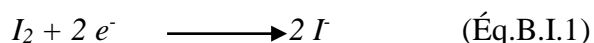
**Figure B.I.2.** Spectrophotomètre FTIR.

**B.I.2.3. Indice d'iode****B.I.2.3.1. Définition**

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  $4.4 \text{ \AA}^2$ , 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 [4].

**B.I.2.3.2. Méthode iodométrique**

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



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



### **B.I.2.3.3. Réactifs**

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

### **B.I.2.3.4. Préparation des solutions**

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1 N. On pèse 30 g d'iodure de potassium cristallisé et on les dissout dans la quantité d'eau la plus faible possible. Après, on pèse 12,69 g d'iode sublimé et on le rajoute à l'iodure de potassium se trouvant dans la fiole jaugée, ensuite on agite, la fiole étant fermée, jusqu'à ce que l'iode se dissolve, on complète alors avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge (1 L). Enfin, on laisse la solution à l'abri de la lumière.

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium  $Na_2S_2O_3 \cdot 5H_2O$ , de concentration 0,1 N, on introduit 24,82g de ce sel dans une fiole jaugée d'un litre. On ajoute un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve, puis on complète jusqu'au trait de jauge.

### **B.I.2.3.5. Détermination de l'indice d'iode**

Peser 1 g de l'échantillon qui a été séché auparavant à 150°C dans l'étuve pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, porter à ébullition pendant 30 secondes, laisser refroidir à température ambiante, transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, le boucher immédiatement et agiter rigoureusement pendant 30 secondes, filtrer, ensuite écarter les 20 à 30 cm<sup>3</sup> du filtrat et récupérer le reste dans un bécher. Pipeter 50 cm<sup>3</sup> du filtrat dans un erlenmeyer propre de 250 cm<sup>3</sup>, titrer avec  $Na_2S_2O_3$  jusqu'à ce que la solution devienne jaune pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'amidon ou de thiodène fraîchement préparé et titrer goutte à goutte jusqu'à ce que la solution devienne transparente, noter le volume V' et finalement calculer la molarité du filtrat R à partir de l'équation suivante :

$$R = (0,001 \cdot V)/2 \quad (\text{Éq.B.I.3})$$

Calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante :

$$D = \left( \frac{0,01}{R} \right)^{0,165} \quad (\text{Éq.B.I.4})$$

Calculer l'indice d'iode par la relation suivante :

$$\text{indice d'iode (mg / g)} = \frac{[1269,1 - (V' \times 27,92)] \times D}{m} \quad (\text{Éq.B.I.5})$$

### **B.I.2.4. Indice de Bleu de Méthylène**

#### **B.I.2.4.1. Définition**

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 [5]. 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  $130 \text{ \AA}^2$  [6]. Les valeurs de l'indice d'iode du Bleu de Méthylène pouvant aller jusqu'à 260mg/g [7-9].

#### **B.I.2.4.2. Réactifs**

- Bleu de Méthylène ;
- Acide acétique fumant ;

#### **B.I.2.4.3. Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène**

Pour préparer une solution d'acide acétique 0,25% pipeter 2.5 mL d'acide acétique fumant dans 900 mL d'eau distillée et diluer jusqu'à 1 L.

Pour préparer une solution de Bleu de Méthylène 1200 mg/L, peser 1,2 g de Bleu de Méthylène, le dissoudre dans 100 mL d'acide acétique (50%) et diluer à 1L.

Préparer une solution intermédiaire de 120 mg/L (100 mL) en diluant avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Pipeter 10-7,5-5 et 2,5 mL de solution de BM (120 mg/L), les mettre dans des fioles 100 mL et diluer avec la solution d'acide acétique 0,25%.

Les concentrations correspondantes sont : 12000, 9000,6000 et 3000  $\mu\text{g/L}$  qui servent à préparer la courbe d'étalonnage à  $\lambda = 620 \text{ nm}$ .

**a) Procédure :**

Peser 0,1 g de charbon actif, ajouter 25mL de la solution de BM 1200 mg/L et agiter pendant 30 minutes.

Filtrer et analyser à  $\lambda=620\text{nm}$ .

**b) Calculs :**

$$\text{Quantité de BM adsorbée en mg/g} = \frac{(c_0 - c_{\text{eq}}) \cdot V}{m} = \frac{(1200 - c_{\text{eq}}) \cdot 0,025}{0,1} \quad (\text{Éq.B.I.6})$$

**B.I.2.5. pH de Point de Charge Zéro (pH<sub>pcz</sub>)****B.I.2.5.1. Définition**

Le pH<sub>pcz</sub> est défini comme étant le pH pour lequel il y a absence de charge positive ou négative à la surface du charbon actif. L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH<sub>pcz</sub> de la surface de l'adsorbant utilisé.

**B.I.2.5.2. Protocole expérimental**

Un volume de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) est placé dans des flacons à bouchons, le pH est ajusté de 2 à 12 en ajoutant l'hydroxyde de sodium ou l'acide chlorhydrique concentré ; une masse de 0.15 g de charbon actif est ensuite ajoutée aux solutions de NaCl de différents pH. Après 48 heures d'agitation le pH<sub>final</sub> est mesuré. On trace le pH<sub>final</sub> en fonction du pH<sub>initial</sub>. Le pH qui correspond au point d'intersection avec la ligne pH (final) = pH (initial) est le pH<sub>pcz</sub> du charbon

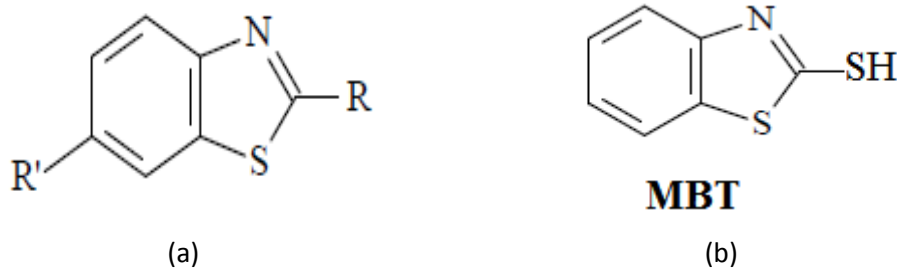
**B.I.3. Choix des Molécules étudiées**

Notre choix s'est porté sur le 2-mercaptobenzothiazole (MBT) car le MBT est le composé le plus important des composés aromatiques hétérocycliques avec un groupement benzothiazole. Ses domaines d'applications sont variés et on le retrouve principalement comme agents de vulcanisation dans l'industrie pneumatique, mais il est aussi utilisé comme fongicide et bactéricide. Une importante quantité de MBT se retrouve dans les compartiments aquatiques au cours de la fabrication des produits caoutchouteux et aussi par le biais des produits finis qui en contiennent. En effet, le MBT a été souvent identifié dans les eaux de rejet, dans les stations d'épuration et dans les eaux de surface.

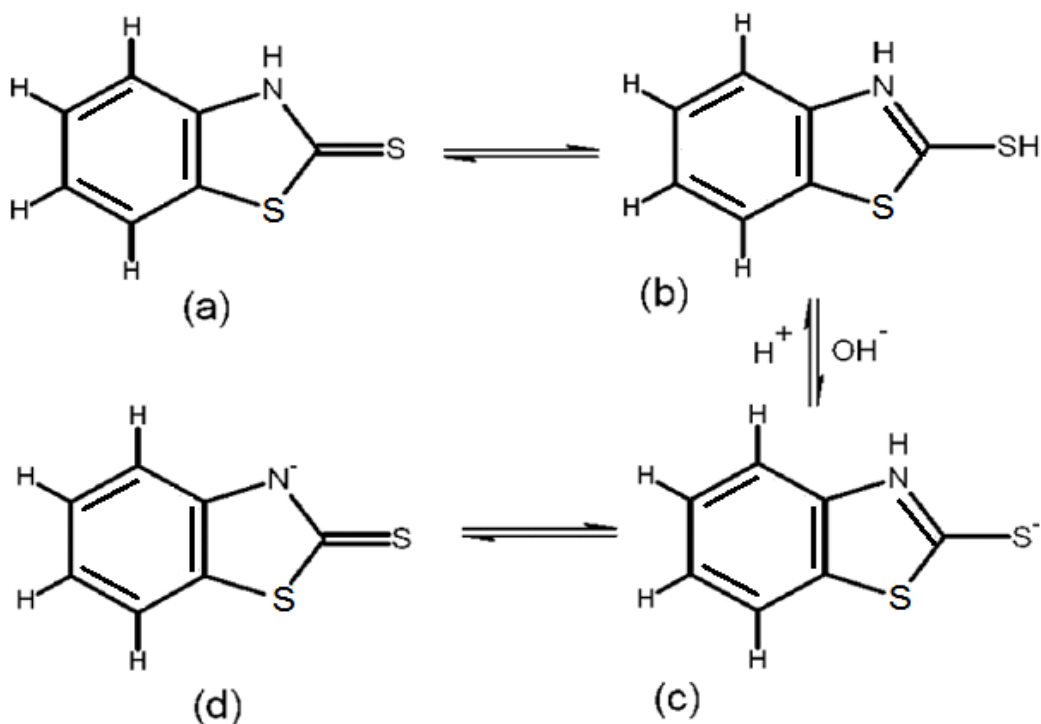
Sa présence pose un problème de santé publique dans la mesure où ce composé, au-delà d'une forte odeur désagréable, s'est avéré allergène et toxique pour les organismes aquatiques et très faiblement biodégradable.

### **B.I.3.1. Le mercaptobenzothiazole et ses paires**

Les benzothiazoles sont des composés dans leur majorité des xénobiotiques hétérocycliques dont la structure chimique de base est constituée de deux cycles : un cycle benzénique accolé à un cycle thiazole comme cela est représenté sur la figure (B.I.3).



**Figures B.I.3.** (a). Structure de base des benzothiazoles. (b). Structure moléculaire du MBT.



**Figure B.I.4.** Formes tautomères du MBT : (a) Thione, (b) Thiol, (c) Thiolate, (d) Thione anionique.

**B.I.4. Caractéristiques physico-chimiques du MBT**

Le tableau B.I.1 représente les propriétés physico-chimiques du MBT.

**Tableau B.I.1.** Propriétés physico-chimiques du MBT.

<b>IDENTIFICATION DU PRODUIT</b>	
<b>Nom du produit</b>	2-Mercaptobenzothiazole
<b>Numéro de CAS</b>	149-30-4
<b>% en poids</b>	> 98
<b>Formule</b>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> NS <sub>2</sub>
<b>Masse moléculaire</b>	167.25
<b>Toxicité</b>	Oral, rat: LD50: 100mg/kg
<b>Synonymes</b>	Benzothiazole-2-thiol 2-Benzothiazolethiol 2-Benzothiazolyl mercaptan 1,3-benzothiazole-2-thiol(IUPAC)
<b>Noms commerciaux et abréviations</b>	Accelerator-M MBT
<b>Classification</b>	Anti-infectieux, Antifongique, Fongicide, Bactericide, Conservateur de bois, Caoutchouc Chimique, Thiazole Accélérateur Vulcanisant
<b>PROPRIETES PHYSIQUES ET CHIMIQUES</b>	
<b>État physique</b>	Poudre blanche à jaune pâle ou crème légère
<b>Odeur</b>	Légèrement aromatique
<b>Point de fusion</b>	178-182 °C
<b>Point d'ébullition</b>	260°C (décompose)
<b>Densité à 20 °C</b>	1.42 g/cm <sup>3</sup>
<b>Solubilité dans l'eau</b>	0.032 g / 100ml
<b>Solubilité solvante</b>	Soluble dans les alcalis, l'alcool, l'acétone, le benzène et le chloroforme
<b>Densité de vapeur</b>	5.8
<b>Pka</b>	6.93 (Constante de dissociation à 20 °C)
<b>Pression de vapeur</b>	4.64E-04 (mmHg à 25 °C)
<b>Stabilité</b>	Stable dans des conditions ordinaires
<b>Inflammabilité (solide, gaz)</b>	Ininflammable
<b>Température d'auto-inflammation</b>	440 - 460°C (pour poudre)

**B.I.5. Méthodologie expérimentale****B.I.5.1. Préparation des solutions aqueuses de MBT**

Des quantités de la poudre du pesticide (MBT) sont pesées et diluées dans de l'eau distillée avec 0.004 mole/L de NaOH, dans une fiole jaugée, de volume relatif à la concentration qu'on désire préparer. Cette préparation est suivie d'une homogénéisation, sur une plaque à agitation magnétique, tout en évitant le contact avec la lumière du jour.

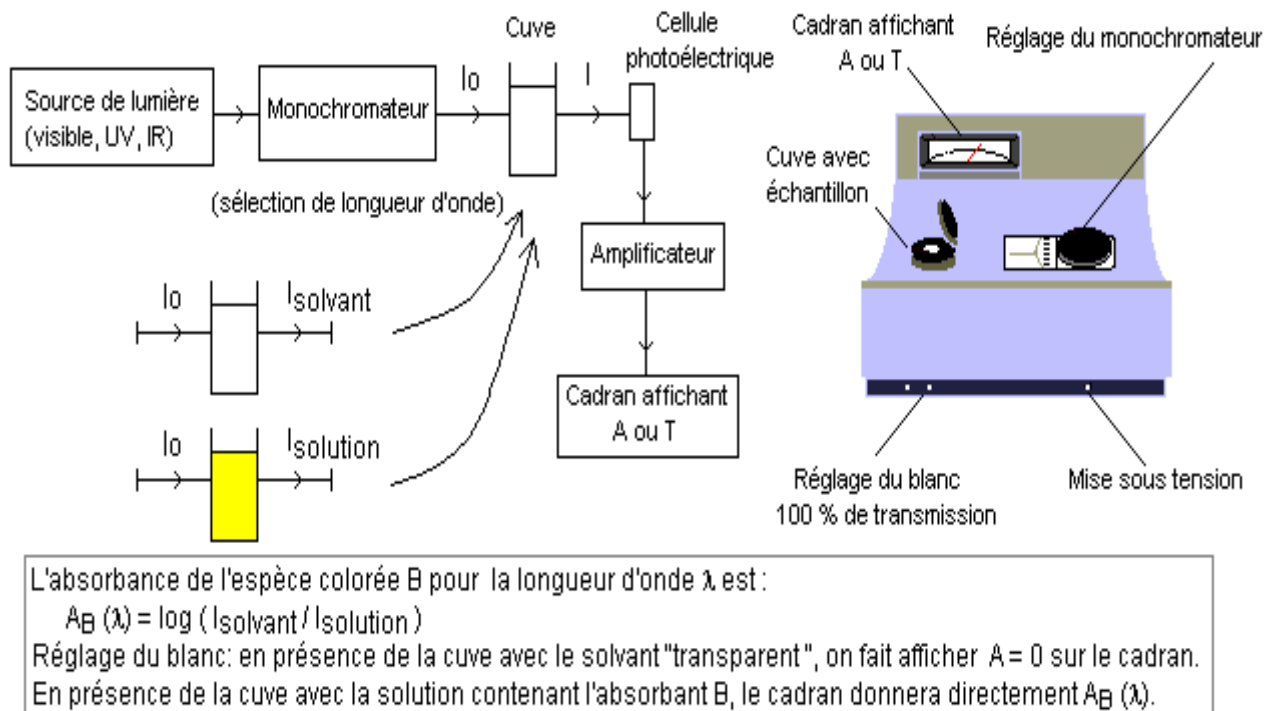
**B.I.5.2. Dosage par spectrophotométrie**

L'analyse spectrophotométrique est fondée sur l'étude du changement d'absorption de la lumière par un milieu en fonction de la concentration d'un constituant [10-14]. De la proportion de l'intensité lumineuse absorbée par solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrique, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absorptiométrie est plus importante que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants [15-16]:

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu adsorbant on lui ajoute un réactif convenable afin qu'il lui donne un composé absorbant.
- C'est le plus souvent la méthode de choix pour le dosage des traces.
- Elle peut être extrêmement rapide par suite de son utilisation pour les mesures directes sans addition de solution titrée et de la facilité de la mesure.

La calorimétrie est un cas particulier de la spectrophotométrie dans le domaine du visible, On utilise une source de lumière blanche et les déterminations sont faites à l'aide d'un instrument simple appelé colorimètre comme le montre la figure B.I.5. Une cellule photoélectrique permet d'apprécier l'intensité de la coloration, on utilise une lumière dont les longueurs d'ondes se situent dans un domaine spectral relativement étroit grâce à des filtres qui ne transmettent que des longueurs d'ondes d'une petite région du spectre [17-18].



**Figure B.I.5.** Schéma d'un spectrophotomètre simplifié.

### B.I.5.2.1. Loi d'absorption

Les lois générales d'absorption sont valables pour les spectres d'absorption dans les domaines ultra violet et visible dans les mêmes conditions que dans le domaine infrarouge.

### B.I.5.2.2. Loi de Beer-Lambert

Soit un faisceau de lumière monochromatique traversant une épaisseur  $L$  de solution d'un corps adsorbant. Soit  $I_0$  la puissance rayonnante à l'entrée de la solution et  $I$  la puissance rayonnante à la sortie,  $C$  la concentration du corps absorbant et  $\epsilon$  l'épaisseur de la cuve.

La loi de Beer- Lambert s'exprime sous la forme suivante :

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = \epsilon L C \quad (\text{Éq B.I.7})$$

Avec:

**T**: facteur de transmission ou transmittance ;

**A** : absorbance ou densité optique ;

**C** : concentration massique du composé dosé ;

**I, I<sub>0</sub>**: intensité du faisceau émergent et incident ;

**ε**: Coefficient d'extinction moléculaire ;

**L**: épaisseur de la cuve.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon : cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance. Le coefficient  $\epsilon$  est un coefficient intrinsèque du composé et dépend de la longueur d'onde, de la température et de la nature du solvant. La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes tautomères qu'elle peut prendre.

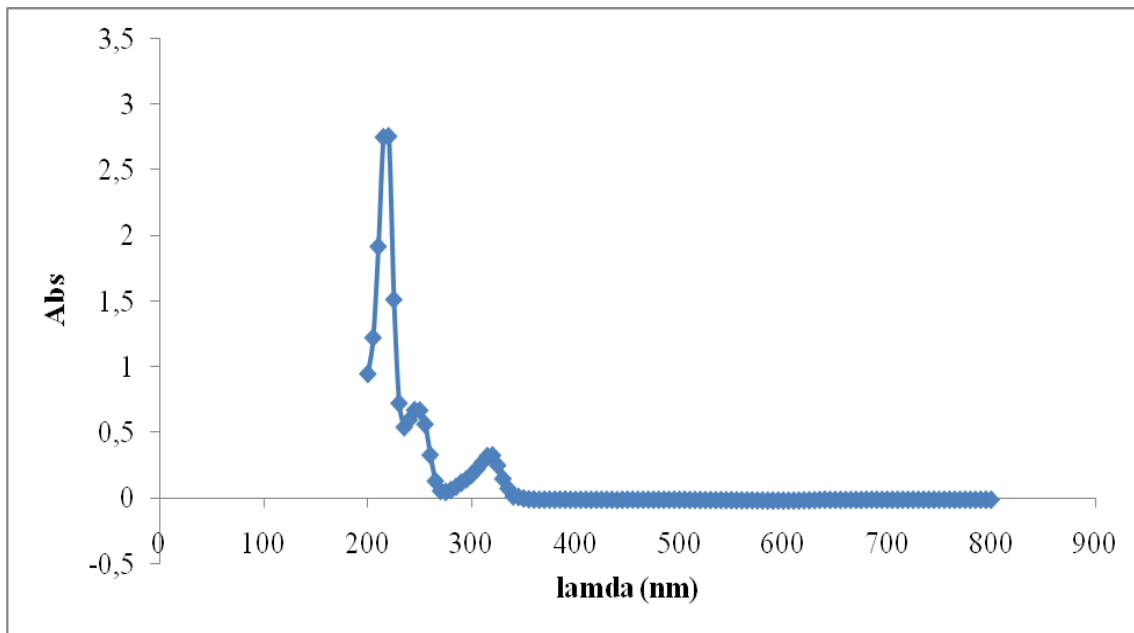
Le domaine de linéarité est généralement compris entre  $A = 0$  et  $A = 1,2$ . Une valeur maximale de 1,5 correspond à une intensité lumineuse transmise de 3 %. Le choix sera par la suite vérifié de façon à obtenir des coefficients de corrélation  $R^2 = 0,99$  au minimum. Au cours de l'analyse des solutions, si l'absorbance mesurée se trouve hors du domaine de linéarité défini [19-20], les solutions seront diluées. La loi de Beer-Lambert étant additive, la spectrométrie UV ne sera utilisée que pour l'analyse de solutions contenant un seul composant [21-23].

### **B.I.5.2.3. Etalonnage des solutions**

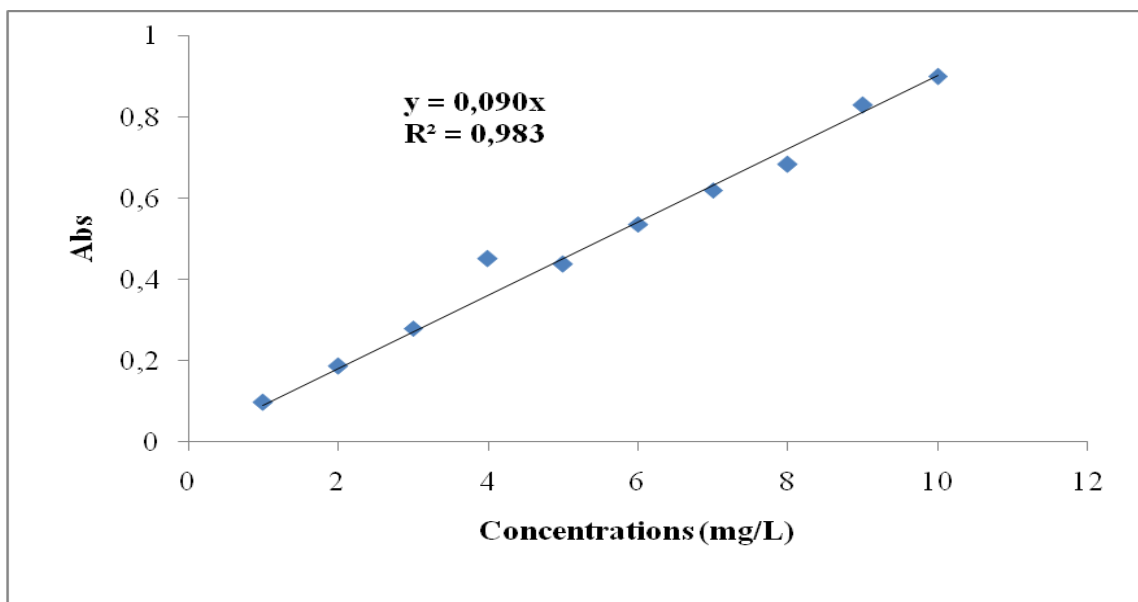
Nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère de concentration donnée. A partir de cette solution mère, nous préparons par dilutions successives une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous avons cherché, lors de l'établissement des droites d'étalonnage, 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 étudié en fonction de la concentration ( $C$ ).

Le spectrophotomètre utilisé est un appareil *Shimadzu 1240 UV-Vis* permettant de mesurer directement les absorbances en fonction de la longueur d'onde. Le domaine de linéarité pour absorbance varie entre 0 et 1,2. La cuve utilisée est une cuve en quartz de 1 cm de longueur.

Le spectre de balayage UV/visible du MBT en solution aqueuse est montré sur la figure B.I.6. Les longueurs d'onde des maximums d'absorption sont 320 nm et 230 nm caractéristique de la liaison N=C pour la forme thiole de MBT, soit de la liaison C=S pour la forme thione. L'étalonnage a été réalisé, avec des concentrations en soluté variant de 2 à 20 mg/L, la courbe d'étalonnage du MBT est illustrée sur la figure B.I.7.



**Figure B.I.6.** Spectres d'absorption du MBT (20mg/L pH<sub>(naturel)</sub> = 11.7).



**Figure B.I.7.** Courbe d'étalonnage du MBT au maximum d'absorption.

L'équation de la droite donnant l'absorbance A en fonction de la concentration est :  $A=0,090 * C$  pour le MBT, avec un coefficient de régression  $R^2>0.983$  ; ce qui peut être considéré comme un bon ajustement linéaire. Ces équations sont utilisées pour calculer les concentrations d'une solution donnée le MBT.

### **B.I.6. Procédure d'adsorption**

#### **B.I.6.1 Conditions opératoires**

Pour chaque expérience d'adsorption, réalisée via un procédé de bain thermostat, 100 mg de matériau est mélangé avec 25 mL de solution de MBT à pH=11,7 et à la concentration désirée. La fluctuation de température dans le bain est  $\pm 0,5K$ . L'équilibre atteint au bout de 2 heures. Par la suite, le mélange est filtré. La quantité de MBT adsorbée est déterminée par différence entre les concentrations initiale et finale, à 320 nm.

Ces différents paramètres ont été considérés suite à une optimisation du pH, du ratio solide /solution et du temps de contact. Le tableau B.I.2 regroupe l'ensemble des conditions opératoires.

La quantité adsorbée à l'équilibre (mg) par unité de masse d'adsorbant (g), est donnée par la relation suivante :

$$Q_e = (C_i - C_e) \cdot V / M \quad (\text{Éq B.I.8})$$

Où  $C_i$  : Concentration initiale de MBT (mg/L) ;

$C_e$  : Concentration de MBT à l'équilibre (mg/L) ;

V : Volume de la solution (L) ;

M : Quantité d'adsorbant(g).

Pour l'étude cinétique,  $Q_e$  et  $C_e$  ont été remplacés par  $Q_t$  et  $C_t$ , respectivement, avec :  $Q_t$  : Quantité adsorbée à l'instant t (mg/g) et  $C_t$  : Concentration à l'instant t (mg/L).

**Tableau B.I.2.** Conditions opératoires considérées.

<i>1/ Ration solide/solution</i>				
Temps de contact(h)	concentration de l'adsorbat (mg/l)	concentration de l'adsorbant (g/l)	pH de la solution	température (°C)
2	100,200	1	11.7	25
		2		
		4		
		6		
		12		
<i>2/ pH</i>				
Temps de contact(h)	concentration de l'adsorbat (mg/l)	concentration de l'adsorbant (g/l)	pH de la solution	température (°C)
2	100,200	4	6	25
			7	
			8	
			10	
			12	
<i>3/ cinétique</i>				
Temps de contact(h)	concentration de l'adsorbat (mg/l)	concentration de l'adsorbant (g/l)	pH de la solution	température (°C)
3	800	4	6	25
5				
10				
20				
40				
60				
120				
240				
<i>4/ Isothermes d'adsorption</i>				
Temps de contact(h)	concentration de l'adsorbat (mg/l)	concentration de l'adsorbant (g/l)	pH de la solution	température (°C)
2	100-1000	4	6	25
				40
				55

**B.I.6.2. 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 [24-25]. Ces études ont montré que la relation entre la température et l'adsorption dépend essentiellement du couple adsorbant/adsorbat.

**Coefficient de distribution :** Le coefficient de distribution est un cas particulier de la relation de Langmuir et est défini pour faibles concentrations d'espèces adsorbées. Le coefficient de distribution  $K_d$  est défini comme étant le rapport des quantités fixées par gramme de solide sur la quantité de soluté restante en solution par volume de solution. Le coefficient de distribution caractérise l'affinité du soluté pour l'adsorbant, peut se traduire par l'expression [26-27]:

$$K_d = \frac{(C_0 - C_{eq})V}{C_{eq} \cdot m \cdot 1000} \quad (\text{Éq B.I.9})$$

Avec

- $K_d$  : coefficient de distribution (L/g)
- $C_0$  : concentration initiale de l'adsorbat (mg/L)
- $C_{eq}$  : concentration à l'équilibre de l'adsorbat (mg/L)
- $V$  : volume de l'adsorbat (mL)
- $m$  : masse de l'adsorbant (g)

La relation thermodynamique de Gibbs-Helmholtz :  $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$  associée à la relation obtenue par intégration de Van't Hoff :

$$\Delta G = -RT \cdot \ln K_d \quad (\text{Éq B.I.10})$$

Nous permettons de déterminer l'enthalpie et l'entropie à partir de l'équation :

$$\ln K_d = \frac{\Delta S}{R} - \frac{\Delta H}{RT} \quad (\text{Éq B.I.11})$$

Avec :

$\Delta H$  : Enthalpie (KJ/mole)

$\Delta S$  : Entropie (KJ/mole)

$\Delta G$  : Energie libre (KJ/mole)

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

T : température (K)

Avec :

$\Delta H$  : Enthalpie (KJ/mole),  $\Delta S$  : Entropie (KJ/mole),  $\Delta G$  : Energie libre (KJ/mole), R : constante des gaz parfaits (J/mole. K) et T : température (K).

Le tracé de la droite  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  permet de calculer les valeurs des paramètres thermodynamiques  $\Delta H$  et  $\Delta S$  à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente.

Pour que l'adsorption soit effective, il faut que l'énergie libre soit négative. La valeur positive de l'enthalpie indique que le processus est endothermique, la valeur élevée ( $\Delta H > 50$  KJ/mole) indique que le comportement est de nature chimique (chimisorption).

### **B.I.6.3. Cinétique d'adsorption**

Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption des substances organiques étudiés. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en prenant des temps de contact inférieurs au temps d'équilibre, avec les doses et pH optimum trouvés pour chaque matériau.

La cinétique d'adsorption a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés afin d'étudier le mécanisme du processus d'adsorption tel que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [28-29]. Deux modèles cinétiques couramment souvent utilisés pour l'analyse des résultats expérimentaux.

#### **a) Modèle cinétique du pseudo premier ordre**

Le modèle cinétique du pseudo premier ordre peut être exprimé par l'équation suivante [30] :

$$\frac{dQ}{dt} = k_1 (Q_e - Q_t) \quad (\text{Éq B.I.12}).$$

Après intégration de l'équation entre les instants 0 et t on obtient :

$$\log (Q_e - Q_t) = \log Q_e - \frac{k}{2.303} t \quad (\text{Éq B.I.13})$$

Avec :

$k_1$  : Constante de vitesse du pseudo premier ordre ( $heure^{-1}$ ).

$t$  : Temps de contact ( $heure$ ).

$Q_e$  : Capacité d'adsorption ( $mg/g$ ) du matériau en mono couche (équilibre expérimental).

$Q_t$  : Quantité adsorbée ( $mg/g$ ) par unité de masse du sorbant à l'instant t.

Dans le cas d'une cinétique apparente du premier ordre, le tracé de  $\log(Q_e - Q_t)$  en fonction du temps  $t$  donne une droite de pente égale à  $k_1/2.303$  et une ordonnée à l'origine égale à  $\log Q_e$ .

### b) Modèle cinétique du pseudo second ordre

La cinétique du pseudo second ordre de HO et Mc Kay [31,32] est le suivant :

$$\frac{dQ}{dt} = k_2 (Q_{e2} - Q_t)^2 \quad (\text{Éq B.I.14})$$

L'intégration de cette équation suivie de sa linéarisation nous donne :

$$\frac{t}{Q_t} = \frac{1}{k_2 Q_{e2}^2} + \frac{1}{Q_{e2}} t \quad (\text{Éq B.I.15})$$

Avec :  $k_2$  : Constante de vitesse apparente du pseudo second ordre ;

$Q_{e2}$  : Capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $mg/g$ ) ;

$Q_t$  : Quantité de colorant adsorbée ( $mg/g$ ) par le matériau à l'instant t ;

$h$  : qui correspond à  $k_2 Q_e^2$ , est la vitesse initiale d'adsorption (mg/g.min).

Le tracé de  $t/Q_t$  en fonction du temps  $t$  donnera une droite de pente égale à  $1/Q_{e2}$  et d'ordonnée à l'origine égale à  $1/k_2 Q_{e2}^2$ . Ces valeurs obtenues permettent la détermination de la constante de vitesse apparente  $K_2$  et la capacité d'adsorption du matériau à la saturation ( $Q_{e2}$ ).  $k_2$  et  $Q_{e2}$  sont déduits de la droite  $\frac{t}{Q_t} = f(t)$

### c) Diffusion intraparticule

La vitesse de diffusion intraparticule est déterminée en utilisant l'équation suivante [33] :

$$Q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (\text{Éq B.I.16})$$

Avec :

$k_{int}$  : constante de la vitesse de diffusion (mg/g. min<sup>-1/2</sup>)

### **B.I.7. Régénération du MBT par l'éthanol**

La facilité de désorption et de régénération constitue un aspect important pour l'application pratique de n'importe quel adsorbant. L'étude de la régénération entre aussi dans le cadre des préoccupations environnementales et de développement durable.

Le cycle zéro correspond à la première adsorption, sans désorption préalable. La procédure est la suivante : 50 mg de charbon actif a été mélangé avec 50 mL d'une solution de MBT à 300 mg/L et agité pendant 2 heures, à 55 °C. Le charbon actif chargé de MBT a été mélangé avec l'éthanol pendant 2 h à 55°C. L'expérience adsorption-désorption est répétée jusqu'à stabilisation de la quantité adsorbée.

## **CHAPITRE II : Élaboration et caractérisation des matériaux**

### **B.II.1. Introduction**

Dans le cadre de notre travail nous avons choisi de valoriser un déchet végétal local en l'occurrence le marc de raisins provenant de la cave de Sidi M' Hamed Ben Ali (RELIZANE, ex Renault) en vue de l'élimination de certains polluants organiques.

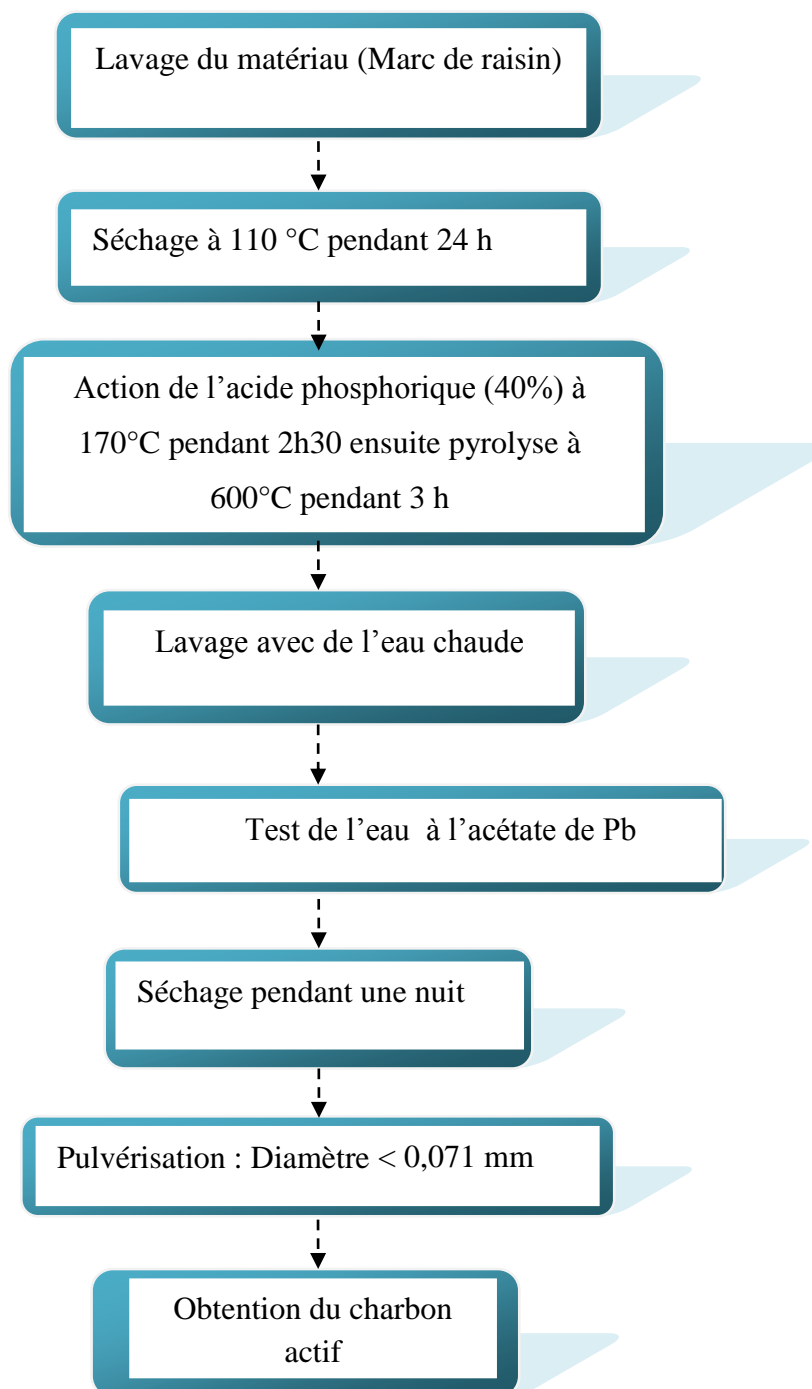
Le marc de raisins ont beaucoup de vertus et sont utilisés traditionnellement pour produire des huiles et des extraits qui ont un intérêt diététique et cosmétologique pour l'être humain. Dans notre étude nous nous sommes intéressés à leur utilisation pour le traitement des eaux usagées car ils sont durs et peuvent présenter un bon précurseur pour la préparation de charbon actif de bonne résistance mécanique, à faible teneur en cendres et à capacité d'adsorption élevée. Le charbon actif local est comparé à un charbon actif commercial de Merck.

### **B.II.2. Synthèse du matériau**

#### **B.II.2.1. Préparation du support adsorbant(charbon actif local)**

Le charbon actif utilisé dans cette étude a été préparé selon le protocole expérimental mis au point au laboratoire. En effet, les Marcs de raisin sont lavés avec de l'eau distillée en abondance et séchés à 110 °C pendant une nuit, ils sont par la suite pilés dans un broyeur à boulets de type Croschop Viersen à 90 tours/mn et cela pendant un temps suffisant pour arriver à réduire les dimensions de grains. En dernier lieu, les particules broyées sont tamisées pour obtenir une granulométrie oscillant entre 0,5 et 1 mm.

Le Marc de raisin subit ensuite une activation chimique par un agent déshydratant, qui n'est que l'acide phosphorique  $H_3PO_4$  dont la pureté est de 40% m/m. Le matériau est imprégné pendant 2 heures 30 minutes à une température de 170°C. Cette opération d'imprégnation provoque la déshydratation et la stabilisation du précurseur. Après filtration et séchage, le matériau est pyrolysé à 600°C pendant 3 heures puis lavé avec HCl (0,1N) suivi de plusieurs lavages avec de l'eau distillée jusqu'à test négatif à l'acétate de plomb. Le charbon obtenu est ensuite séché dans l'étuve à 110°C pendant une nuit. Les particules de charbon obtenues vont être tamisées sur un Retch 5657 HAAN 1, type Vibro aboutissant à une granulométrie < 0,071 mm, taille de grains imposée par des contraintes techniques. Finalement, le charbon actif sera stocké dans des récipients hermétiques confinés dans un dessiccateur. Ainsi le charbon activé chimiquement est prêt à l'emploi. La figure B.II.1 montre l'organigramme traçant les différentes étapes de ces opérations de préparation et d'activation.



**Figure B.II.1.** Organigramme d'activation subie par le Marc de raisin.

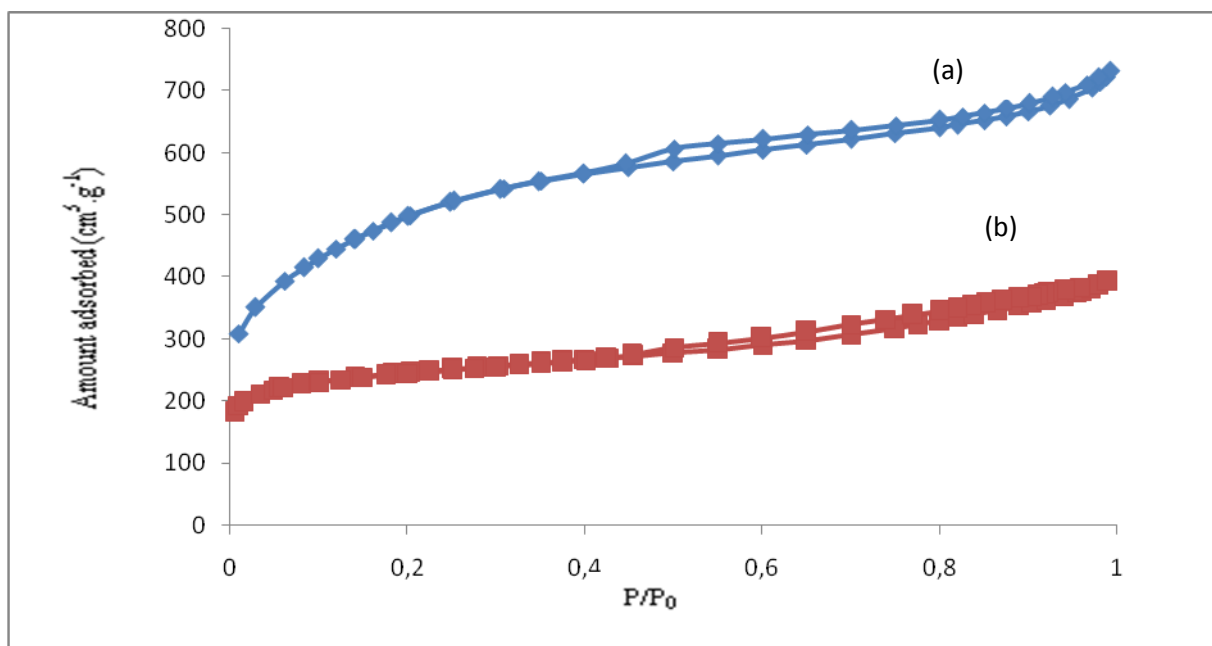
### **B.II.3. Caractérisation des matériaux**

#### **B.II.3.1. Caractérisation structurale**

##### **B.II.3.1.1. Isotherme d'adsorption d'azote**

L'analyse des isothermes d'adsorption/désorption nous renseigne sur la texture poreuse des différents échantillons. Ainsi, les surfaces spécifiques et la distribution poreuse sont des facteurs déterminants pour l'activité catalytique, de façon générale [34-38].

Les isothermes d'adsorption/désorption des deux matériaux soient : charbon actif local à base de marc de raisins et charbon actif commercial de Merck sont représentées sur la figure B.II.2, en coordonnées volume adsorbé en fonction des pressions relatives.



**Figure B.II.2.** Isotherme d'adsorption-désorption de N<sub>2</sub> des deux matériaux étudiés : charbon actif à base de Marc de raisin (a), charbon actif de Merck (b).

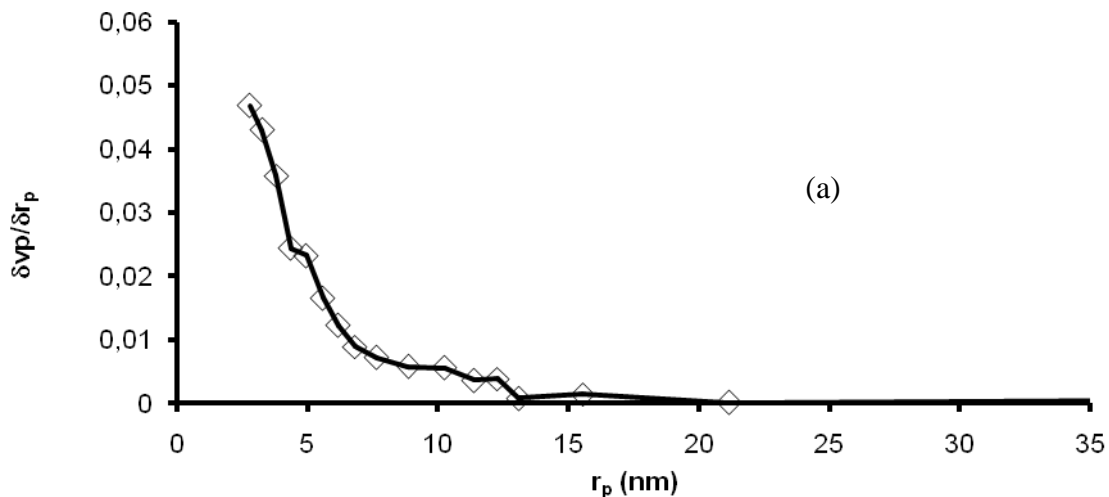
Pour les deux matériaux, il est visible que la branche de désorption ne coïncide pas avec celle d'adsorption [35-40]. Les isothermes sont ainsi de type IV de la classification d'IUPAC [37] caractéristiques des solides mésoporeux [45], l'adsorption se faisant à basse pression relative, puis à haute pression relative. Les hystérèses sont caractéristiques de solides à canaux cylindriques ou formés de particules sphériques consolidées (agrégats) et/ou non consolidés (agglomérats), avec une uniformité des pores [5,46].

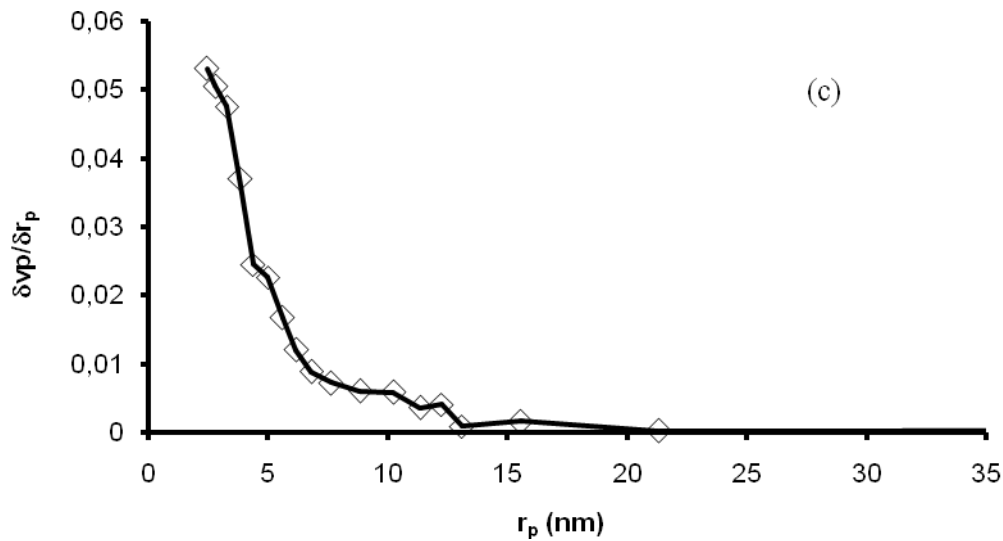
### **B.II.3.1.2. Aire spécifique**

Pour déterminer la surface spécifique, il est nécessaire de définir la capacité de la monocouche (interface adsorbant-adsorbat). Cette capacité est la quantité de gaz (adsorbat) nécessaire pour couvrir le solide (adsorbant) d'une monocouche complète.

Nous avons regroupé dans le tableau les résultats de  $S_{BET}$  ainsi que ceux d'un certain nombre de caractéristiques texturales, entre autre, le volume total des pores, le volume des micropores et l'aire de la surface externe, déterminés par la méthode de Harkins-Jura, appelée aussi méthode *t*. cette dernière est particulièrement intéressante pour discriminer dans les volumes d'azote adsorbés la part correspondante à l'adsorption à l'intérieur des micropores. Le volume des mésopores et la distribution de la taille des pores ont été calculés en utilisant l'équation de la méthode Barrett-Joyner-Halenda (BJH) qui est appliquée dans le cas des solides mésoporeux, les résultats sont illustrés sur la figure B.II.3.

La Figure B.II.3 représente l'analyse la méthode par BET-BJH des deux matériaux. Les distributions de taille de pore corroborent la mésoporosité des nanoparticules dont le diamètre est compris entre 2 et 12 nm. Il est à noter que la surface BET du charbon actif à base de Marc de raisin ainsi que le charbon Merck sont 1168.45 et .....m<sup>2</sup>/g, respectivement. Dans le même contexte, le volume total des pores a été analysé : 0.710 et .....cm<sup>3</sup>/g pour le charbon local et commercial, respectivement.





**Figure B.II.3.** Distribution de la taille des pores des matériaux étudiés : Charbon local (a), charbon Merck (b).

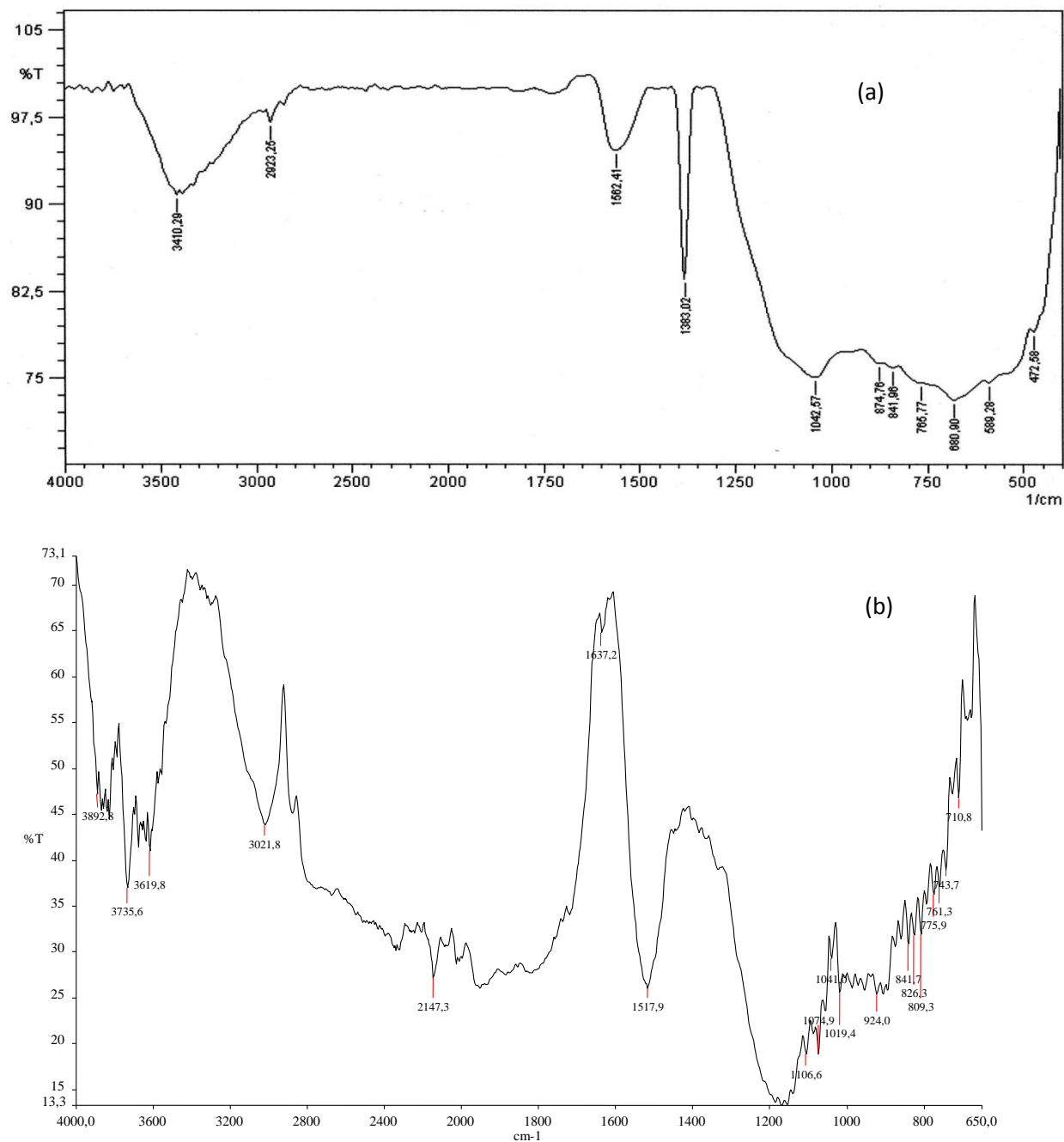
**Tableau B.II.1.** Paramètres texturaux des deux maté.

Matériaux	$A_{BET}$ ( $m^2/g$ )	$V_{micro}$ ( $cm^3/g$ )	Diamètre moyen de pore (A)
Charbon actif local	1168.45	0.304	9.9
Charbon actif de Merck	1031	0.43	8.3

La méthode d'activation adaptée a permis d'obtenir une surface spécifique (disponible pour l'azote) de  $1168 m^2/g$  pour le charbon préparé, ce qui est très appréciable. La grande surface spécifique du charbon actif permet d'une part d'obtenir une phase active hautement dispersés, et d'autre part, d'améliorer la diffusion interarticulaire de la phase adsorption.

### **B.II.3.2. Etudes des états de surface par IRTF**

Les spectres Infra Rouge à Transformée de Fourier des matériaux utilisés sont présentés sur la figure B.II.4.



**Figure B.II.4.** Spectres de transmission IRTF : (a) charbon local, (b) Merck.

Les spectres IRTF nous renseignent sur l'état vibrationnel des groupements fonctionnels en surface du matériau étudié et donnent les informations suivantes: [47-52].

**a) Pour le charbon actif local :**

- La bande autour de  $3410,29\text{ cm}^{-1}$  est caractéristique de l'élongation des groupes hydroxyles.
- La bande à  $2923\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation des groupes méthyle ( $\text{CH}_3$ ).
- La bande à  $1562\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation des liaisons  $\text{C}=\text{C}$  appartenant aux groupes aromatiques.
- La bande à  $1042,57\text{ cm}^{-1}$  est due à l'élongation de  $\text{C}-\text{O}$ .
- Les bandes à  $874,76$ ,  $841,96$ ,  $765,77\text{ cm}^{-1}$  sont dus aux vibrations de déformation des  $\text{C}-\text{H}$  dans les dérivés benzeniques.

**b) Pour le charbon Merck :**

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

- Les bandes autour de  $3619,8$ ,  $3735,6$ ,  $3892,8\text{ cm}^{-1}$  peuvent être attribuées aux vibrations d'élongation des groupements  $\text{O}-\text{H}$  dans les alcools ou éventuellement les phénols ;
- La bande autour de  $3021,0\text{ cm}^{-1}$ : groupements  $-\text{O}-\text{H}$ ,  $-\text{NH}_3^+$  ;
- La bande autour de  $2147,3\text{ cm}^{-1}$  : groupements  $-\text{C}=\text{CH}$ ,  $-\text{N}=\text{C}=\text{H}-$ , et  $-\text{N}=\text{C}=\text{S}$  ;
- La bande autour de  $1517,9\text{ cm}^{-1}$  : groupements amide de  $\text{NH}$  et  $-\text{NH}_3^+$ . Groupement  $\text{C}=\text{N}$ - cycles conjugués, et groupements soufrés ;
- La bande autour de  $1106,6\text{ cm}^{-1}$ : vibration d'élongation de  $\text{C}-\text{O}$ . Groupement amide I. groupements éthers  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  et esters ;
- La bande autour de  $1074,9\text{ cm}^{-1}$  : vibration d'élongation de  $\text{C}-\text{O}$ , groupements de toute classe. Vibration d'élongation asymétrique de  $\text{C}-\text{Cl}$ . Groupements esters  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ . ainsi que les groupements  $\text{C}-\text{O}-\text{C}$  ;
- La bande autour de  $1041,0\text{ cm}^{-1}$  : vibration d'élongation  $\text{C}-\text{O}$  ( $-\text{C}-\text{OH}$ ) de groupements alcooliques ou éventuellement phénoliques. Groupements soufrés  $\text{S}=\text{O}$  ;
- La bande autour de  $1019,4\text{ cm}^{-1}$  : groupements alcools  $\text{C}-\text{OH}$  primaire ou éventuellement tertiaires ;
- Les bandes autour de  $809,3$ ,  $826,3$ , et  $841,7\text{ cm}^{-1}$  : groupements alcènes.

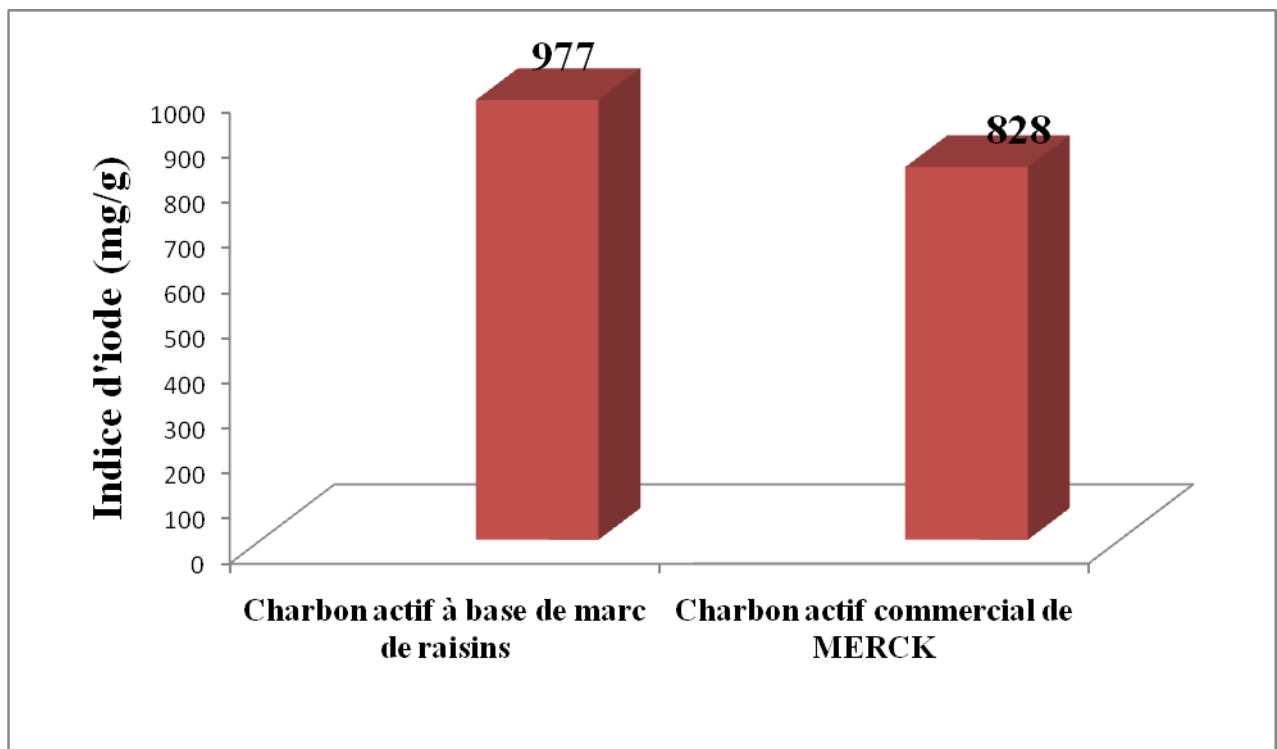
### **B.II.3.3. Indice d'iode**

Comme il a été déjà mentionné préalablement, l'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des adsorbants en général et les charbons actifs en particulier. Afin de comparer les matériaux étudiés, nous avons mesuré ces indices pour le charbon actif à base de marc de raisins et le charbon actif commercial de Merck et les avons regroupés dans le tableau. La figure B.II.5 les représente sous forme d'histogrammes.

**Tableau B.II.2.** Détermination de l'indice d'iode des deux matériaux étudiés.

Matériau	Charbon actif à base de marc de raisins	Charbon actif commercial de MERCK
Indice d'iode (mg/g)	977	828

Les valeurs respectives sont de 976,6 et 828 mg/g. Ceci traduit bien que nos matériaux contiennent une microporosité non négligeable. Ces valeurs indiquent aussi les bonnes capacités adsorptives de ces matériaux vis-à-vis des composés à faibles poids moléculaires [53-56].



**Figure B.II.5.** Indice d'iode des deux matériaux étudiés.

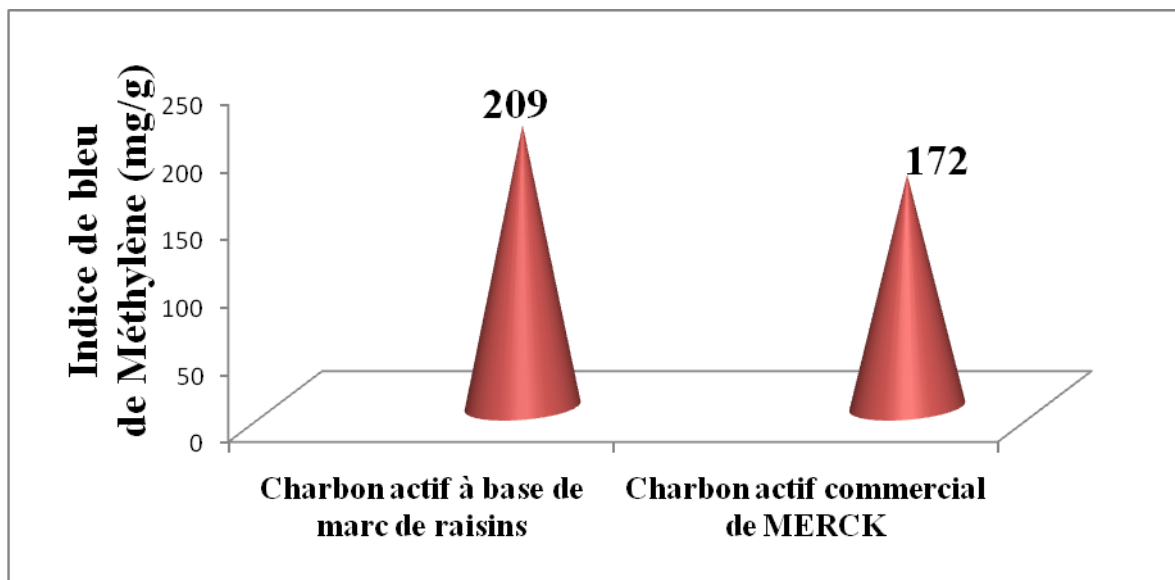
### **B.II.3.3.1 Détermination de l'indice de Bleu de Méthylène**

L'indice de Bleu de Méthylène a été déterminé suivant la norme Chemviron- Carbon company method TM-11 dans laquelle on détermine l'adsorption du filtrat contenant la concentration résiduelle du Bleu de Méthylène après un contact de 30 minutes avec l'adsorbant. L'indice de Bleu de Méthylène représente la quantité en mg/g adsorbée par le charbon actif testé [53,57-59]. Les résultats sont regroupés dans le tableau et représentés graphiquement sur la figure B.II.6.

**Tableau B.II.3.** Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les différents matériaux.

<b>Matériau</b>	<b>Charbon actif à base de marc de raisins</b>	<b>Charbon actif commercial de MERCK</b>
<b>Indice de bleu de Méthylène (mg/g)</b>	209	172

Les valeurs de l'indice de bleu de méthylène sont de 209 et 172 mg/g respectivement pour le charbon local et commercial. Ceci confirme le caractère mésoporeux de la surface des matériaux.



**Figure B.II.6.** Valeurs de l'indice de Bleu de Méthylène pour les adsorbants étudiés.

**B.II.3.4. pH de point de charge zéro (pH<sub>pcz</sub>)**

L'adsorption de soluté sur une surface solide dépend fortement du pH de la solution ainsi que du pH<sub>PCZ</sub> de la surface de l'adsorbant utilisé. L'adsorption varie selon le pH<sub>PCZ</sub>. Dans les solutions basiques, la plus haute valeur de pH<sub>PCZ</sub> correspond une vitesse d'adsorption plus élevée, et dans des solutions acides le pH<sub>PCZ</sub> inférieur correspond aussi une vitesse d'adsorption plus grande. Les résultats obtenus se trouvent dans le tableau et leur représentation graphique est sur la figure.

**Tableau B.II.4.** Point de charge zéro des différents matériaux.

Matériaux	pH <sub>pcz</sub>
Charbon actif à base de Marc de raisin	6.40
Charbon actif commercial de MERCK	6.45

A la valeur du pH de soluté au-dessous du pH<sub>pcz</sub> ( $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), la surface du matériau étant chargée positivement et à pH de soluté au-dessus du pH<sub>pcz</sub> ( $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pcz}}$ ), la surface étant chargée négativement. Ces valeurs de pH<sub>pcz</sub> obtenus nous indique si l'adsorption est favorisée ou pas.

Si la substance à éliminer est chargée positivement, à pH du soluté inférieur au pH<sub>pcz</sub>, il y a répulsion. Donc, une diminution de la capacité d'adsorption en résulte par contre à pH du soluté supérieur au pH<sub>pcz</sub>, il y a attraction et par conséquent augmentation de la capacité d'adsorption et l'inverse si la substance à éliminer est chargée négativement [60-62].

### CHAPITRE III : Application à l'adsorption.

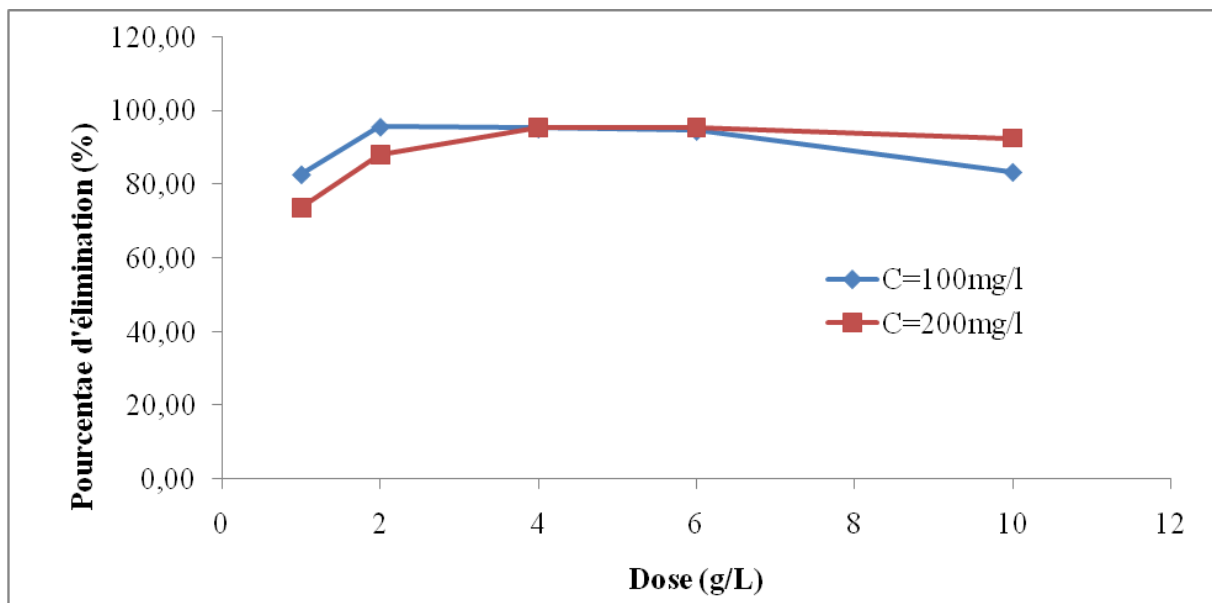
#### B.III.1. Introduction

Ce chapitre se propose d'étudier l'adsorption du 2-Mercaptobenzothiazole sur les deux matériaux caractérisés.

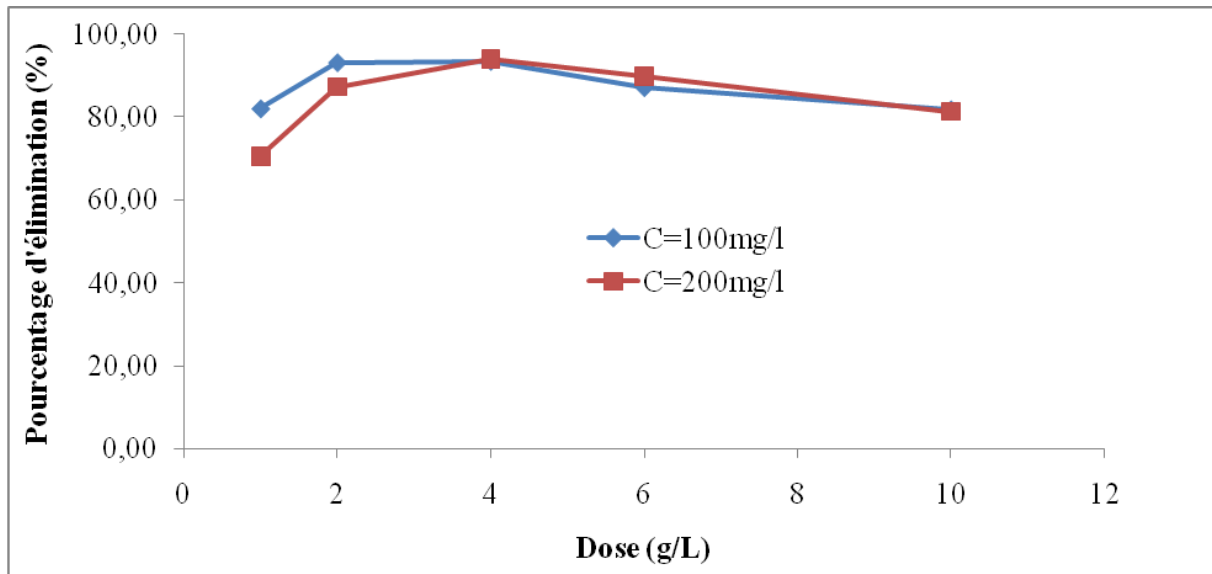
Comme toute étude d'adsorption, l'effet de certains paramètres sur la capacité de rétention est à optimiser. Il s'agit de : dose, pH et température, sur le charbon actif à base de Marc de raisin, et charbon commercial de Merck.

#### B.III.2. Etude de l'influence de la masse du support

Sur les figures B.III.1-2, nous avons représenté la variation des taux d'élimination en fonction du rapport de la masse du support étudié sur le volume de la solution.



**Figure B.III.1.** Pourcentage d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon actif à base de Marc de raisin.



**Figure B.III.2.** Pourcentage d'élimination du MBT en fonction de la dose du charbon Merck.

Ces courbes montrent que les taux d'élimination sont minimaux pour les faibles doses de matériaux et augmentent avec l'augmentation de cette dose pour se stabiliser à grandes valeurs et inversement pour les quantités adsorbées sont maximales pour les faibles doses et minimales pour les fortes doses.

Cette variation est due à une augmentation de l'air superficielle libre des particules de support pour les faibles doses. En effet, la diminution de la concentration de la suspension du matériau, entraîne la dispersion des particules dans la phase aqueuse. Par conséquent, les surfaces adsorbantes seront plus exposées. Ceci facilitera l'accessibilité d'un grand nombre de sites libre du support aux molécules [63,64].

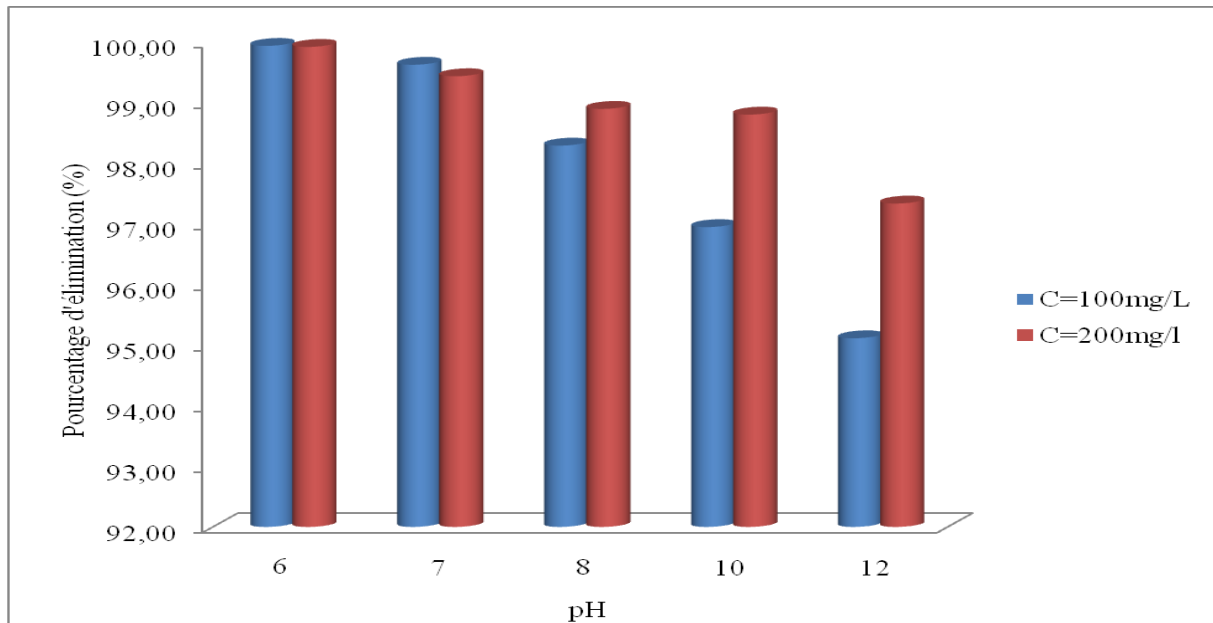
Le tableau B.III.1 présente les doses donnant le taux d'adsorption le plus élevé. Par conséquent, ces concentrations d'adsorbant ont été employées dans le reste de notre travail.

**Tableau B.III.1.** Détermination des doses pour l'adsorption MBT par les deux matériaux étudiés.

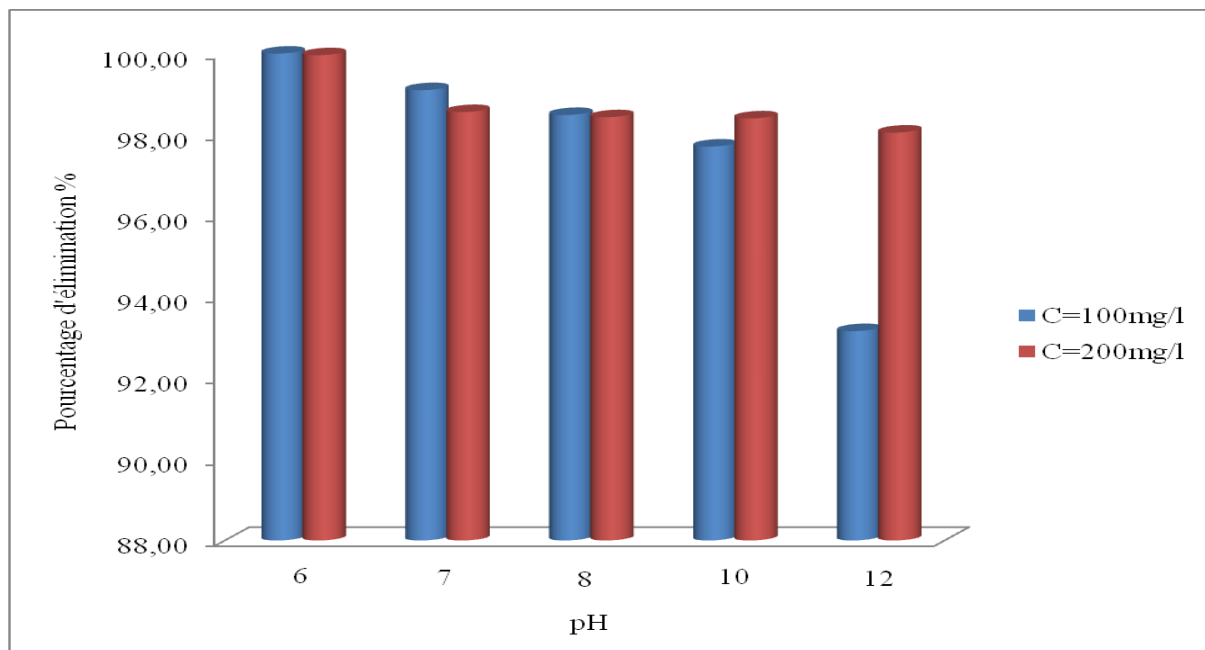
Échantillon	CAP local	CAP commercial
MBT	4 g/L	4 g/L

### **B.III.3. Effet du pH sur l'adsorption**

Le pH est un facteur important dans toute étude d'adsorption. Il peut conditionner à la fois la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de l'adsorbat. Les résultats d'adsorption de MBT en fonction du pH sont illustrés sur les figures B.III.3-4.



**Figure B.III.3.** Effet du pH sur l'adsorption du MBT par le charbon actif à base de Marc de raisin.



**Figure B.III.4.** Effet du pH sur l'adsorption du MBT par le charbon Merck.

Les histogrammes des figures montrent que, pour le charbon actif issu de Marc de Raisin et le charbon commercial de Merck, les meilleurs taux d'élimination du MBT sont obtenus à  $\text{pH} = 6$ . Ceci pourrait s'expliquer par le fait qu'à une forte valeur acide du  $\text{pH}$ , une attraction électrostatique importante existe entre la surface de l'adsorbant chargé positivement et le pesticide anionique chargé négativement.

La compréhension du mécanisme d'adsorption peut-être élucidé à travers la détermination du  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  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 de  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  pour le charbon actif local et commercial est de 6.4 et 6.45, respectivement.

Le tableau B.III.2 résume les valeurs de  $\text{pH}$  optimales pour une adsorption maximale.

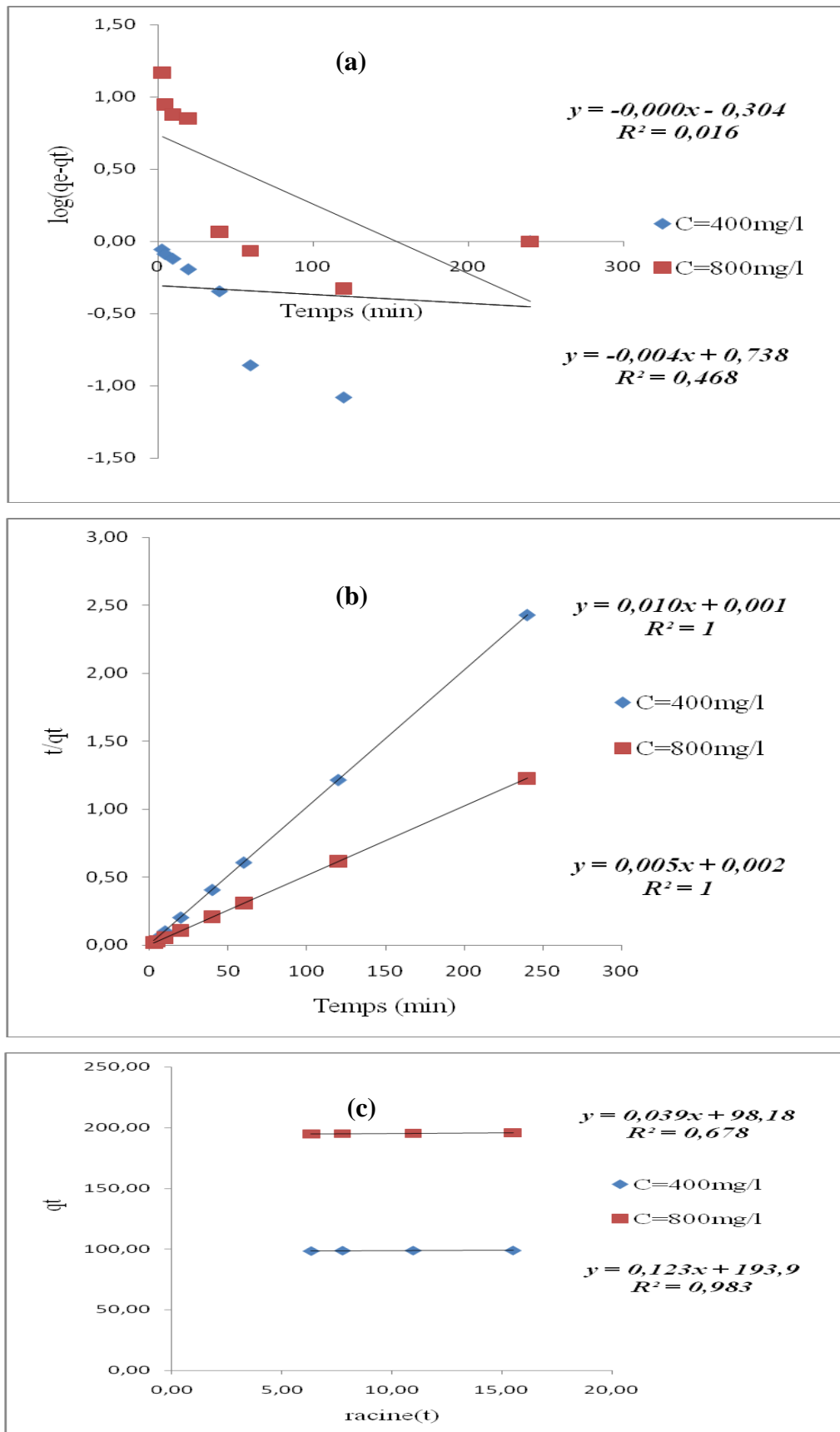
**Tableau B.III.2.** Valeurs optimales du  $\text{pH}$  pour l'adsorption du MBT par les deux systèmes étudiés.

Échantillon	CAP local	CAP commercial
MBT	6	6

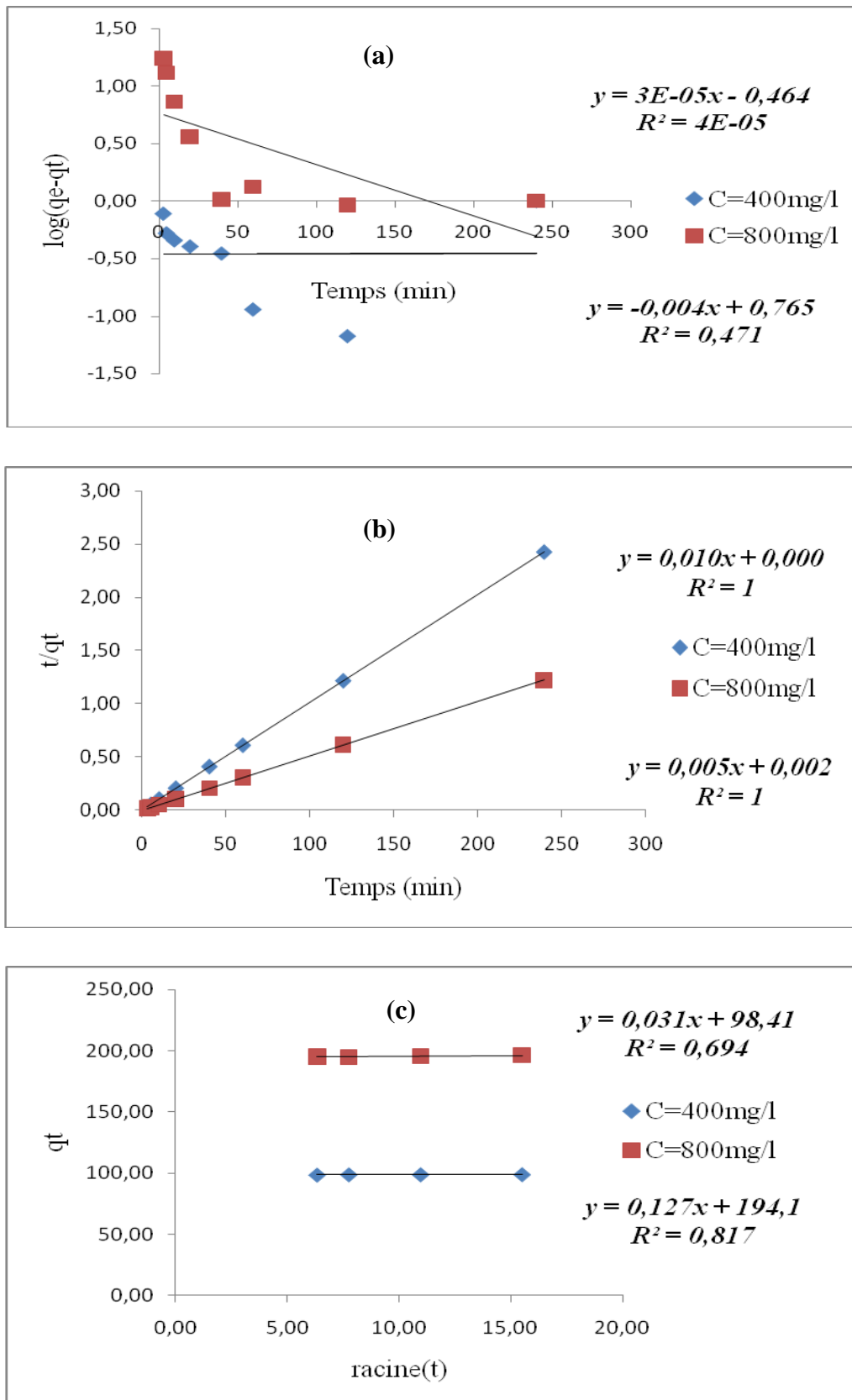
#### **B.III.4. Ordre cinétique de l'adsorption**

Les cinétiques d'adsorption peuvent être gouvernées par plusieurs phénomènes dans les matériaux adsorbants : le transfert de matière externe, le transfert de matière interne macroporeux, le transfert de matière interne microporeux et, enfin, le phénomène de d'adsorption physique. L'importance des phénomènes de transfert externe et interne macroporeux est directement liée à la taille des particules. Le transfert externe dépend de la surface externe de l'adsorbant, le transfert interne microporeux dépend, quant à lui, de la porosité et de la taille des particules [65-81].

La cinétique d'adsorption du MBT a été étudiée en appliquant les modèles de Lagergren (pseudo-premier et pseudo-deuxième ordre) et le modèle de diffusion intraparticulaire. Les représentations graphiques de ces modèles cinétiques sont illustrées sur les figures B.III.5-6. L'ensemble des paramètres cinétiques déterminés à partir des droites des figures B.III.5-6 sont rassemblés dans le tableau B.III.3.



**Figure B.III.5.** Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1<sup>er</sup> ordre (a), pseudo 2<sup>ème</sup> ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de MBT par le CAP local.



**Figure B.III.6.** Tracé de la forme linéaire du modèle du pseudo 1<sup>er</sup> ordre (a), pseudo 2<sup>ème</sup> ordre (b) et diffusion intraparticulaire (c) pour l'adsorption de MBT par le CAP commercial.

**Tableau B.III.3.** Résultats de cinétique d'adsorption du MBT par les deux systèmes étudiés.

Système		Charbon actif local		Charbon actif commercial	
$C_0$ (mg/L)		400	800	400	800
$Q_{exp}$ (mg/g)		98.76	195.83	98.86	196.25
Pseudo 1 <sup>er</sup> ordre	$Q_{e(calc)}$ (mg/g)	0.50	5.47	0.34	5.82
	$K_1$	0.00	0.01	0.00007	0.01
	$R^2$	0.02	0.47	0.00004	0.47
Pseudo 2 <sup>ème</sup> ordre	$Q_{e(calc)}$ (mg/g)	100	200	100	200
	$K_2$ (g/mg.min)	0.10	0.013	0.00	0.013
	$R^2$	1	1	1	1
Diffusion intraparticulaire	$K_{init}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	0.04	0.12	0.03	0.13
	$C$	98.18	193.9	98.41	194.1
	$R^2$	0.68	0.98	0.69	0.82

L'ajustement linéaire de  $\log(q_e - q_t)$  ne convient pas au vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de  $Q_{e(calc)}$  et  $Q_{e(exp)}$ . Par contre le tracé de  $t/Q_t$  en fonction de  $t$  donne une bonne droite avec un coefficient de régression  $R^2 > 0,98$ , confirmant l'adaptation de cette équation sur la cinétique du MBT pour les deux systèmes étudiés. Les valeurs de  $Q_e$  calculées avec 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 cette cinétique. Au contraire, des valeurs de  $Q_e$  calculées selon l'équation de pseudo-deuxième ordre sont assez proches des résultats expérimentaux.

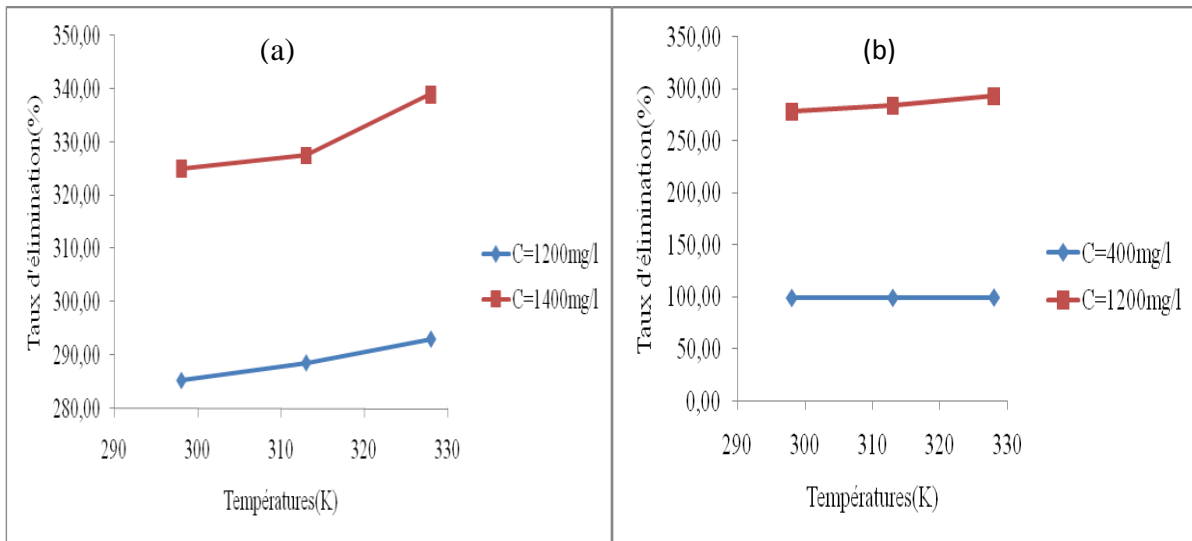
L'équation de diffusion intraparticulaire a été aussi appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé  $Q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour deux différentes concentrations de pesticide.

La diffusion intraparticulaire s'applique aussi, le fait que l'épaisseur de la couche limite  $C$  est différent de zéro, implique que la diffusion intraparticulaire n'est pas l'unique facteur responsable de la cinétique, la diffusion externe joue également un rôle.

### **B.III.5. Effet de la température**

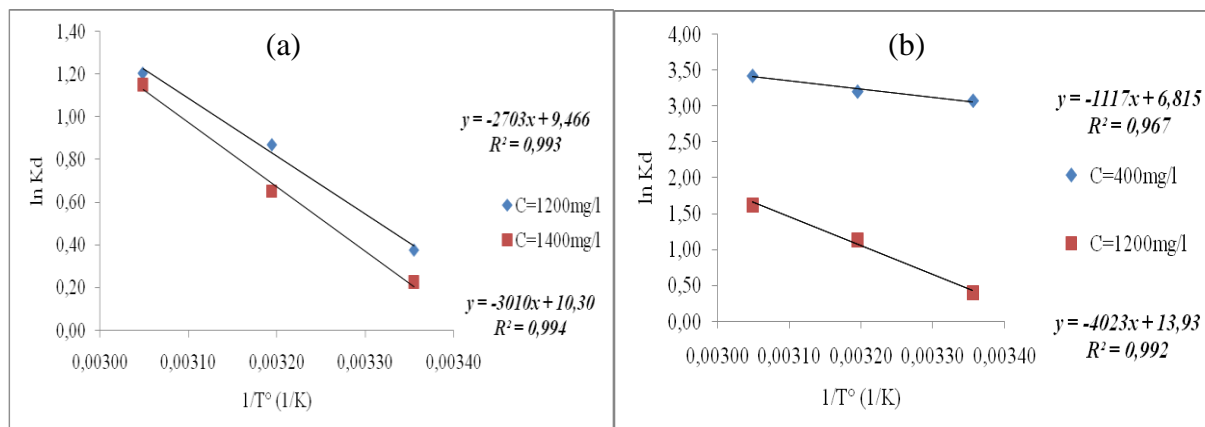
La température a deux effets majeurs sur le processus d'adsorption. D'une part, son augmentation favorise la diffusion des molécules à travers la couche limite externe et les pores internes des particules de l'adsorbant, suite probablement à la diminution de la viscosité de la solution. Cette augmentation aurait aussi un effet sur la capacité d'adsorption [82].

Les courbes de la figure B.III.7 traduisent l'effet de la température sur les taux d'élimination du MBT.



**Figure B.III.7.** Effet de la température sur l'adsorption de MBT par le CAP local (a) et CAP commercial (b).

On peut déduire que l'excitation thermique de la réaction d'adsorption a amélioré les capacités d'adsorption pour les deux adsorbants. En effet, lorsque la température augmente on assiste à une augmentation de capacité d'adsorption. Pour confirmer ces résultats, on a calculé les paramètres thermodynamiques ( $\Delta G^\circ$ ,  $\Delta H^\circ$  et  $\Delta S^\circ$ ) liées au processus d'adsorption et le coefficient de distribution  $K_d$ .



**Figure B.III.8.** Évolution de  $\ln K_d$  en fonction de  $1/T$  pour l'adsorption du MBT par le CAP local (a) et CAP commercial (b).

Les paramètres thermodynamiques les plus pertinents sont par la suite calculés et résumés dans le tableau B.III.4.

**Tableau B.III.4.** Paramètres thermodynamiques d'adsorption du MBT par les deux systèmes étudiés.

Adsorbant	Concentration (mg/l)	$\Delta G^\circ$ (KJ/mol)			$\Delta H^\circ$ (KJ/mol)	$\Delta S^\circ$ (KJ/mol K $^\circ$ )
		T=298K	T=313K	T=328K		
CAP local	1200	-0.93	-2.26	-3.29	22.47	0.08
	1400	-0.56	-1.69	-3.14	25.03	0.09
CAP commercial	400	-7.64	-8.34	-9.35	9.29	0.06
	1200	-0.99	-2.96	-4.45	33.45	0.12

Ces résultats montrent que le processus d'adsorption sur les deux adsorbants se fait avec des réactions spontanées et favorables ( $\Delta G^\circ < 0$ ). Les valeurs de  $\Delta H$  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 MBT sont de nature et donc une adsorption physique ( $\Delta H < 50 \text{ KJ/mol}$ ). De ce fait, le processus est favorisé par une augmentation de la température à travers l'activation des sites d'adsorption. Les valeurs positives de l'entropie suggèrent une augmentation du désordre à l'interface solide-liquide.

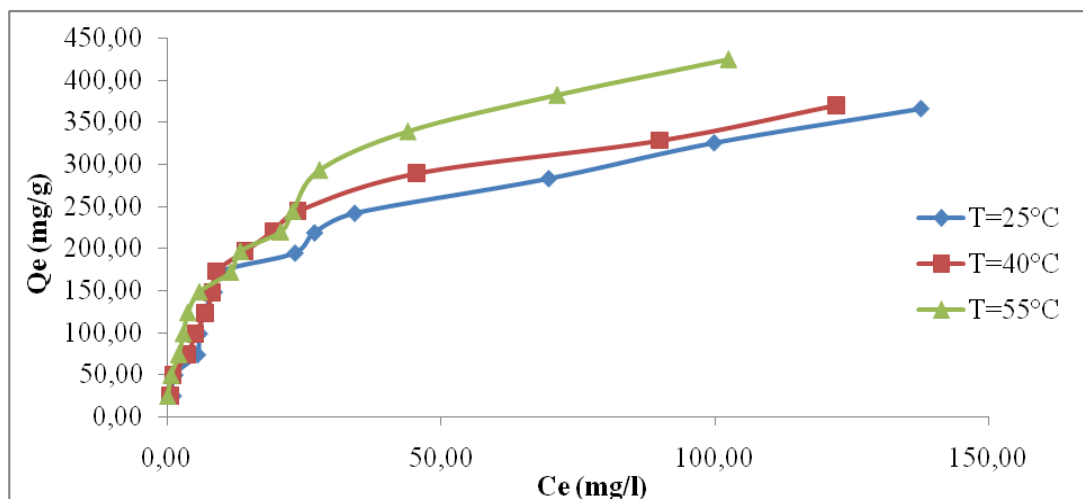
### **B.III.6. Isotherme d'adsorption**

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption dans la conception de nouveaux adsorbants ; il est donc indispensable dans notre étude de le déterminer.

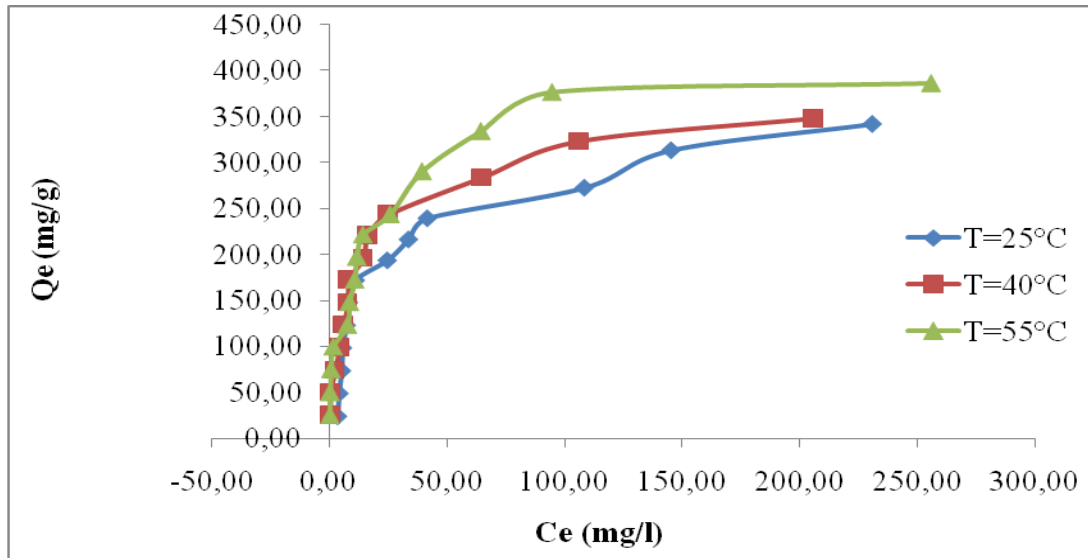
Il existe de nombreux modèles théoriques qui ont été développés pour décrire les isothermes d'adsorption. Cependant, nous nous intéressons aux modèles de Langmuir et Freundlich, car ils sont les plus simples et plus répandus. Ces isothermes d'adsorption peuvent être obtenues par la représentation graphique de  $Q_e = f(C_e)$ ,  $Q_e$  étant la quantité du substrat adsorbée par g d'adsorbant et  $C_e$  : la concentration à l'équilibre.

L'exploitation de la formule  $Q_e = f(C_e)$  sous sa forme linéaire de Freundlich et également celle de Langmuir nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle.

Les résultats d'adsorption du réactif MBT, et représentés graphiquement sur les figures B.III.9-10.



**Figure B.III.9.** Isothermes d'adsorption du MBT sur Le charbon actif local.



**Figure B.III.10.** Isothermes d'adsorption du MBT sur Le charbon actif commercial.

Les isothermes d'adsorption du MBT à 25,40 et 55°C sont représentées sur les figures B.III.9-10. Un temps d'équilibre de 2h a été considéré [83].

Dans l'intervalle de températures considéré, les isothermes mettent en évidence une augmentation de la quantité adsorbée au fur et à mesure que la température augmente; ce qui signifie que le processus mis en jeu est endothermique. A titre d'exemple, le charbon actif local adsorbe 365.58, 369.47 et 382.12 mg/g à 25, 40 et 55 °C, respectivement. Une température élevée augmente, ainsi, considérablement l'efficacité de nos adsorbants [84].

Les figures B.III.9 -10 montrent que les adsorbants étudiés ont presque un comportement similaire [85-87].

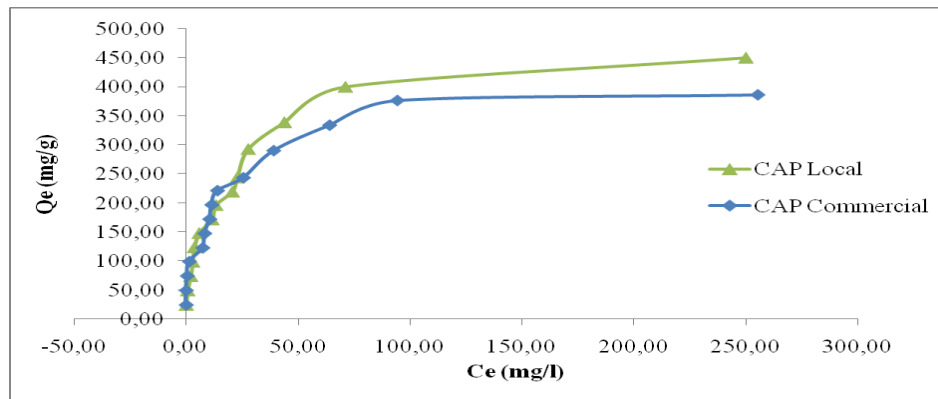
- Un premier domaine, pour les plus faibles concentrations en solution, dans lequel la quantité adsorbée du MBT augmente en fonction de la concentration à l'équilibre,
- Ensuite, un palier pour lequel la quantité adsorbée est constante quelle que soit la concentration dans le liquide,
- La présence d'un palier montrant la capacité limite d'adsorption des supports étudiés.

Selon la classification de l'IUPAC, ces isothermes sont de type I. Ce type d'isotherme est généralement obtenu dans le cas d'adsorbants microporeux (comme les charbons actifs) avec une saturation progressive des sites d'adsorption.

Pour les isothermes de type I, on a appliqué les deux modèles de Langmuir, Freundlich.

L'affinité d'adsorption est la quantité de MBT adsorbée par les deux charbons actifs, à une température donnée, par rapport à la concentration à l'équilibre. Cette affinité relative à nos deux échantillons, mesurée à 55°C, est représentée sur la figure B.III.11. Nous remarquons que le charbon actif local à base de mars de raisins présente la plus grande affinité que le charbon local de Marck.

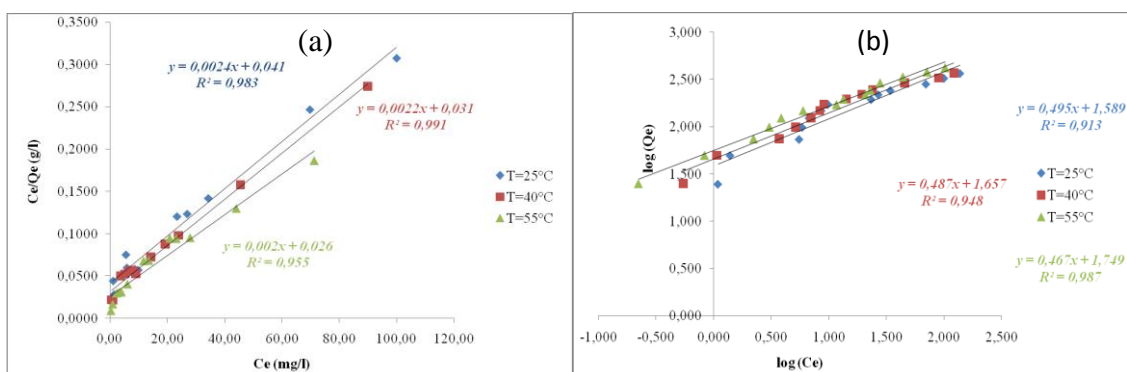
CAP local > CAP commercial



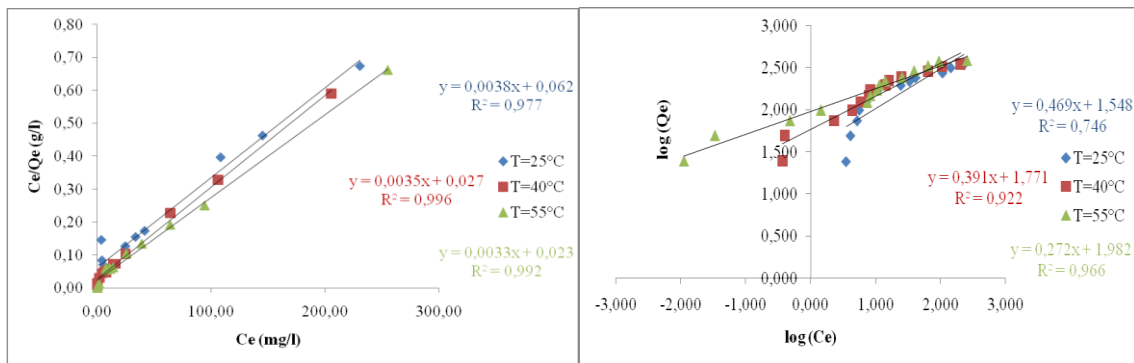
**Figure B.III.11.** Affinité d'adsorption de MBT par le CAP local et le CAP commercial à 55°C.

### B.III.6.1. Modèle de LANGMUIR et FREUNDLICH

Les paramètres de ces modèles ainsi que les coefficients de corrélation sont résumés dans les tableaux B.III.5-6 et représentés graphiquement sur les figures B.III.12-13.



**Figure B.III.12.** Isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisées pour l'adsorption de MBT sur le CAP local.



**Figure B.III.13.** Isothermes de Langmuir (a) et de Freundlich (b) linéarisées pour l'adsorption de MBT sur le CAP commercial.

L'adaptation du modèle de Langmuir et de Freundlich pour l'adsorption de MBT par les systèmes est représentée sur les figures B.III.12-13 avec des coefficients de corrélation satisfaisants. Les résultats d'adsorption ont été traités à l'aide de la relation de Langmuir linéaire avec ces constantes  $K_L$  (L/mg) et  $b$  (mg/g) obtenues à partir des pentes et ordonnées à l'origine sur les figures ainsi que pour la relation linéaire de Freundlich linéaire avec ces constantes  $K_F$  et  $n$ . Le tableau B.III.5-6 récapitule l'ensemble des caractéristiques des isothermes étudiées.

**Tableau B.III.5.** Constantes de Langmuir pour l'adsorption du MBT par les deux matériaux étudiés.

Échantillons	T (°C)	$Q_m$ (mg/g)	$K_L$ (l/mg)	$R^2$
CAP local	25	416.67	0.06	0.98
	40	454.55	0.07	0.99
	55	500	0.08	0.96
CAP commercial	25	263.16	0.06	0.98
	40	285.71	0.13	0.99
	55	303.03	0.14	0.99

**Tableau B.III.6.** Constantes de Freundlich pour l'adsorption du MBT par les deux matériaux étudiés.

Échantillons	T (°C)	n	K <sub>F</sub> (l/mg)	R <sup>2</sup>
<b>CAP local</b>	25	2.02	38.82	0.91
	40	2.05	45.39	0.95
	55	2.14	56.10	0.99
<b>CAP commercial</b>	25	2.13	35.32	0.75
	40	2.56	59.02	0.92
	55	3.68	95.94	0.97

La linéarité des droites des figures B.III.12-13 (a) avec un coefficient de régression  $R^2 > 0.98$  montre que tous les systèmes étudiés suivent le modèle de Langmuir. La pente et l'ordonnée à l'origine déterminent la capacité maximale d'adsorption  $b$  ainsi que la constante  $K_L$  pour les divers adsorbants étudiés.

Ces résultats montrent les valeurs de la capacité d'adsorption du MBT obtenues pour les deux adsorbants utilisés dans cette étude. L'activation chimique par l'acide phosphorique appliqué au Marc de Raisins a permis d'obtenir une valeur de 500 mg/g à 55°C. Comparativement au charbon actif commercial de Merck utilisé dans cette étude comme référence ayant donné une capacité d'adsorption de 300 mg/g.

Nous pouvons dire que la forte adsorption du MBT sur le charbon actif à base de Marc de raisin activé chimiquement par l'acide phosphorique est due probablement à la présence d'une porosité accrue, la surface spécifique élevée. Donc, notre charbon actif produit au laboratoire présente une excellente affinité pour ce pesticide. Cette grande capacité vis-à-vis de la surface complexe du charbon actif peut être expliquée aussi par une sorte d'échange ionique entre l'adsorbant et l'adsorbé.

Les équations des droites obtenues pour le modèle de Freundlich avec des coefficients de corrélations bas indiquent que ce dernier n'est pas tout à fait l'isotherme qui traduirait le type d'adsorption du MBT. La valeur de  $n$  qui est plus grande que l'unité indique que le MBT

est favorablement adsorbé par les deux matériaux étudiés. La valeur de  $K_F$  augmente de manière significative avec l'augmentation de la température.

Si on se réfère au modèle de Langmuir, l'adsorption semble être de type monomoléculaire, la surface étant saturée lors du remplissage de la monocouche. Il y aurait donc de faibles interactions à la surface du support car le nombre de couches adsorbées ne peut croître librement.

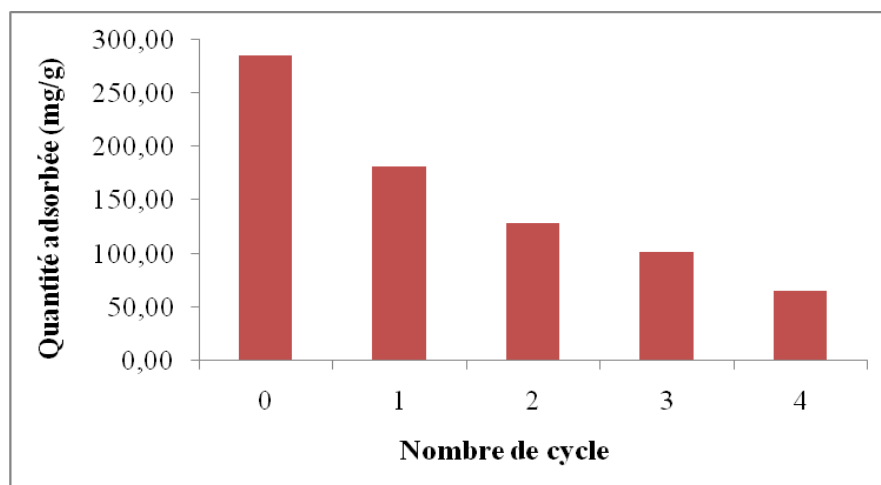
### **B.III.7. Régénération du MBT par le méthanol**

Quatre cycles d'adsorption-désorption ont été évalués en utilisant le méthanol comme éluant. Les résultats sont représentés sur la figure B.III.14-15.

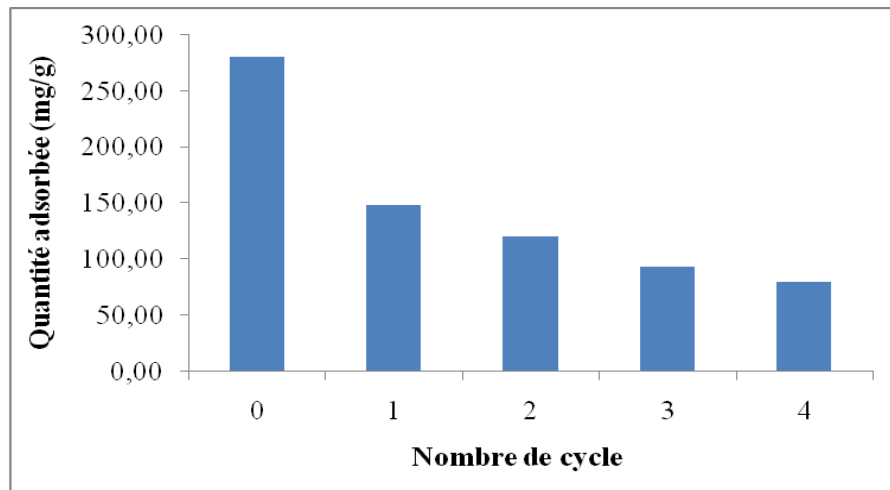
Le cycle zéro correspond à la première adsorption, sans désorption préalable. La première régénération a permis de récupérer 50% de la capacité d'adsorption maximale. Les 50 % manquants sont la conséquence d'une interaction forte entre les sites hautement énergétique et des molécules de MBT, vraisemblablement une chimisorption.

Cette capacité de régénération est maintenue durant deux étapes. A partir de la quatrième, elle diminue rapidement pour atteindre 10% par rapport à l'adsorption maximale (cycle zéro).

Un des problèmes rencontrés est qu'une certaine quantité d'adsorbant a été perdue pendant les cycles successifs d'adsorption-désorption. Un autre problème est que quelques sites d'adsorption ont été occupés de manière permanente par l'alcool [88]. Ceci explique pourquoi à partir d'un certain nombre de régénérations, l'adsorption décroît.



**Figure B.III.14.** Nombre de régénération après un cycle d'adsorption-désorption pour le CAP local.



**Figure B.III.15.** Nombre de régénération après un cycle d'adsorption-désorption pour le CAP commercial.

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

L'évolution de l'humanité et du confort de la vie quotidienne des gens a multiplié de façon continue les sources de pollution et les quantités d'éléments polluants rejetés par l'homme dans la biosphère, et la diversité de ceux-ci sans cesse a augmenté.

Les processus Industriels, de plus en plus performants, assurent les produits nécessaires à la société actuelle mais, malheureusement, génèrent en même temps des résidus qui perturbent l'équilibre de la nature et menacent la vie sur notre terre.

La dispersion des polluants dans les milieux où ils se manifestent (air, eau ou sol), leur transfert d'un milieu à un autre, leur intégration dans la biomasse et l'effet d'accumulation à travers des chaînes trophiques sont bien connus aujourd'hui et montrent que la protection de l'environnement est un problème majeur et grave et que l'on doit considérer au niveau planétaire. Pour ces raisons, cette étude s'inscrit dans le cadre du traitement des eaux de rejets industriels par le phénomène d'adsorption.

Cette étude, qui s'inscrit dans le cadre général de la dépollution de l'eau, il s'agit de la valorisation d'un déchet alimentaire type marc de raisins en le traitant chimiquement par de l'acide phosphorique selon un protocole approprié.

L'élaboration du charbon actif local a été guidée et optimisée grâce à la disponibilité de techniques d'analyses avancées ; il s'agit entre autre de : la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (IRTF), la porosité-BET. La méthode d'activation adaptée a permis d'obtenir une surface spécifique de 1168 m<sup>2</sup>/g pour le charbon préparé comparativement au charbon actif commercial de Merck qui est de 1031 m<sup>2</sup>/g.

Les deux matériaux en question ont été testés sur un pesticide le 2-Mercaptobenzothiazole , dispersés en phase aqueuse :

Les tests d'adsorption ont donné les résultats suivants :

- L'élévation de la température augmente la quantité adsorbée. Cependant, on propose une chimisorption pour l'adsorption de ce pesticide ;
- Les isothermes d'adsorption sont de types : I dans le cas du charbon actif local et commercial.
- La cinétique d'adsorption du MBT pourrait être considérée comme du pseudo deuxième ordre ;
- Le CAP local et commercial montrent un grand potentiel pour l'élimination des pesticides.
- L'efficacité du traitement suit la séquence : CAP local > CAP commercial

## CONCLUSION GÉNÉRALE

---

La facilité de régénération constitue un aspect important pour l'application pratique de n'importe quel adsorbant. L'étude de la régénération entre aussi dans le cadre des préoccupations environnementales et de développement durable. Quatre cycles d'adsorption-désorption ont été évalués, en utilisant le méthanol comme éluant. La capacité de régénération est maintenue durant trois étapes. À partir du quatrième, elle diminue rapidement pour atteindre 10%.

Ce travail a permis d'élaborer des matériaux peu coûteux et rentables pour des procédés d'épuration des eaux. Il serait aussi très opportun de mener les mêmes expériences à une échelle pilote afin d'insérer le procédé dans une chaîne de traitement. En dernier, il serait très important d'entamer une étude technico-économique pour calculer les coûts relatifs aux opérations d'adsorption.

### Références Bibliographiques

- [1] A. Meyer, J. Chrisman, J. C. Moreira, S. Koifman, Cancer mortality among agricultural workers from Serrana Region, state of Rio de Janeiro, Brazil. *Environ Res*, 93, (2003), 264-271.
- [2] J. F. Viel, B. Challier, A. Pitard, D. Pobel, Brain cancer mortality among French farmers: the vineyard pesticide hypothesis. *Arch. Environ. Health*, 53, (1998), 65–70.
- [3] J. E. Barbash, E. A. Resek, pesticides in ground water: distribution, trends, and governing factors, in Gilliom, R.J, ed, pesticides in hydrologic system (v. 2), Chelsea, Mich, Ann Arbor Press, 1996, p 588.
- [4] J. B. Narcy, Le point sur ... les triazines, Document de l'Agence de l'Eau Seine-Normandie, Direction de l'Environnement, des Études et de la Recherche, septembre 1996.
- [5] F. Roche, Transferts des produits phytosanitaires vers l'atmosphère. In : Mécanismes de transfert des produits phytosanitaires, Document provisoire de la Cellule Régionale d'Etude des Pollutions des Eaux par les Produits Phytosanitaires (CREPEPP), Pays de Loire, 1998.
- [6] M. G. Van der Werf Hayo, Evaluer l'impact des pesticides sur l'environnement, *Courrier de l'Environnement de l'INRA* no 31, 1997. Paru auparavant en anglais, sous le titre original "Assessing the impact of pesticides on the environment", dans *Agriculture, Ecosystems and Environment* no 60 (1996), p 81-96.
- [7] A. Mayer, J. Chrisman, J. C. Moriera, S. Koifman, Cancer mortality among agricultural workers, from serrana region. *Stat of rio de janeiro brazil, Environmental Research*, vol 93, (2003), 264- 274.
- [8] J. N. Aubertot, J. M. Barbier, A. Carpentier, J. J. Gril, L. Guichard, P. Lucas, S. Savary, et al., Pesticides, agriculture et environnement. Réduire l'utilisation des pesticides et limiter leurs impacts environnementaux. Rapport d'Expertise scientifique collective, INRA et Cemagref (France), 2005.
- [9] Observation Régional de Santé de Bretagne, Effets chroniques des pesticides sur la santé : état actuel des connaissances (2001),
- [10] P. Sohoni, P. A. Lefevre, J. Ashby, J. P. Sumpter, Possible androgenic/antiandrogenic activity of the insecticide fenitrothion, *Journal of applied toxicology*, May-Jun (2001).
- [11] Estimation des risques environnementaux des pesticides, par Enrique Barriuso, Institut national de la recherche agronomique.
- [12] N. D. Rozenbaum, R. S. Blekh, S. N. Kremneva, Use of chlorobenzene as a solvent from the standppoint of industrial hygiene, *Gig Sanit*, 12, (1947), 21-24.

- [13] Z. H. Zong, A. Ma, Statistical analysis of 1951 cases of occupational dermatosis in Shanghai chemical plants, *Zhonghua Yufanguixue Zazhi*, 19, (1985), 90-92.
- [14] IARC, International Agency for Research on Cancer, World cancer report, (2003).
- [14] I. M. Stoppelli, S. A. de Brito, S. Crestana, Pesticide exposure and cancer among rural workers from Bariri, Sao Paulo State, Brazil. *Environment International*, 31, (2005) 731.
- [15] J. R Kelley and J. M. Duggan, Gastric cancer epidemiology and risk factors. *Journal of Clinical Epidemiology*, 56, (2003), 9.
- [16] G. Baldauf, Removal of pesticides in drinking water treatment. *Acta hydrochim . Hydrobiol* , vol. 21, n°4, (1993), pp. 203-208.
- [17] G. Kyriakopoulos, A. Houdakis, D. Doulia, Adsorption of pesticides on resins, *Journal of Environmental Science and Health Part B Pesticides, Food Contaminants and Agricultural Wastes*, vol. B38, n°2,(2003), pp. 157- 168.
- [18] K. Winnacker, L.Kucgler, « chimie organique » 3<sup>ème</sup> partie, Edition Eyrolles, Paris, 1968, pp: 5-17.
- [19] J.Bandaro « Abatement of azo-dyes and bichlorophenoles mediated by iron-oxides: Mechanisme and flow reator studies », thèse de doctorat, University of Peradeniya, Sir Lanka de nationalité ceylanaise, 1999.
- [20] E.Bizani, Fytianos K., Poullos I, Tsiridis V, *J.Hazardous Materials* 136, 85–94, (2006).
- [21] N.M.Mahmoodi, M.Arami, L.N.Yousefi, G.Kamaladin, D.A.Faramaz, *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 290, 125–131, (2006).
- [22] H. Zollinger, *Color chemistry, Syntheses, properties and applications of organic dyes and pigments*. VCH, 1987.
- [23] DEPA (Danich Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, 2000.
- [24] L. Rehn, *Arch. Klin Chir.* 50 (1895) 588-600.
- [25] IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 (1982) Lyon, France.
- [26] R.D. Combes, R.B. Haveland-Smith, *Mutation Research/Reviews in genetic toxicology*, 98 (2) (1982) 101-243.
- [27] M.A. Brown, S.C.Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12 (3) 1993 405-414.
- [28] S. Tsuda, N. Matsusaka, H. Madarame, *Mutation Research* 465 (2000) 11-26.
- [29] EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, may 1998.
- [30] S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., 1994.

- [31] N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) 38-41.
- [32] P. Cooper, *Colour in dyestuff effluent, the society of dyers and colourists*, Oxford: Aden Press, 1995.
- [33] R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges. Th.: Chim.: Virginia polytechnic institute and state university*, (1992) p.193.
- [34] Santé Canada, *Sous produits de désinfection (SPCD), Groupe de travail sur les SPCD*, Novembre (1999).
- [35] C. Mills, R.J. Bull, K.P. Cantor, *rapport d'un groupe d'experts. Maladie chronique au canada*, 19 (1998) p. 3.
- [36] M.C.Edelahi, " Contribution à l'étude de dégradation in situ des pesticides par procédés d'oxydation avancés faisant intervenir le fer. Application aux herbicides phénylurées", thèse de Doctorat ; Université de Marne-La-Vallée, (2004).
- [37] M.Arias, M.T.Barral, J.C.Mejuto , *J. Chemosphere*, 48, 1081–1088, (2002).
- [38] R.Desjardins. *Le traitement des eaux 2<sup>ème</sup> édition revue. Édition de l'école polytechnique de Montréal*, (1990).
- [39] M.El Azzouzi, *Persistence, « Mobilité et photodégradation de l'imazapyr dans le sol et l'eau », Thèse d'état*. (1999).
- [40] E.Mechrafi, *Adsorption, « désorption et mobilité des herbicides au contact des adsorbants organiques et minéraux ». Thèse de doctorat* (2002).
- [41] M.H.Rachidi, « Etude de l'adsorption de l'Octaéthylporphyrine de Nickel sur les apatites phosphocalciques ». *Mémoire de CEA*. (1994).
- [42] M.El Madani, *3Contribution à l'étude de l'adsorption de l'imazethapyr et de la photodégradation catalysée de l'imazethapyr et du diuron », Thèse d'état* (2004).
- [43] M. Mekaoui « Etude de l'adsorption, de la persistance et de la photodégradation de l'herbicide Tribenuron Méthyle (TBM) dans le sol et l'eau ». *Thèse d'état*. (2001).
- [44] C.Perrat, « Devenir des pesticides dans les sols : « Validation des méthodes d'analyse et isothermes d'adsorption ». *Mémoire de DEA* (2001).
- [45] S.Bekouche, « Etude de l'adsorption du phénol sur le TiO<sub>2</sub> », *Université Mentouri Constantine, Thèse Magistère*, (2003).
- [46] J.P.Gao, I.Maguhn, P.Spitzauer, *J. Water Research*, 32, 1662-1672, (1998).
- [47] C.T.Chiou, L.J.Peters, V.H.Freed. *J. Environmental science and technology*, 11, 475-478, (1979).
- [48] *Memento technique de l'eau. 9<sup>ème</sup> Edition* (1989).

## Références bibliographiques

---

- [49] M. Smisek, S. Cerney, Elsevier Publishing Company Amsterdam, (1970).
- [50] M. Jelly, Information Chimie, 166, 157-171 (1977).
- [51] J. De Laat, « Contribution à l'étude du mode de l'élimination des molécules organiques modèles sur le charbon actif en grain. Interaction entre les processus d'adsorption et de biodégradation ». Université de Poitiers, Thèse de doctorat de 3<sup>ème</sup> cycle, (1988).
- [52] J. T. Cookson, "Adsorption Mechanisms: the chemistry of organic adsorption on activated carbon, in  $\alpha$ -carbon adsorption Handbook ". Edited by Chrimisinoff P. N. and Ellerbush F; Ann Arbor science, USA, (1978).
- [53] V. L. Snoyink. and W. J. Weber, J. Environ Sci. Tech., 1, 228-234, (1967).
- [54] J. S. Matson. and H. B. Mark, "Activated carbon. Surface chemistry and adsorption from solution". Marcel Dekker, Inc. New York (1971).
- [55] V. Rocher. « Synthèse et caractérisation de billes d'alginate magnétiques pour l'élimination de polluants organiques dans les effluents par séparation magnétique ». Thèse de doctorat de l'Université de Pierre et Marie Curie : 2008.
- [56] M. M. Dubinin, Uspekhi Khim., 24, 3, (1955).
- [57] P. W. Atkins, "adsorption at surfaces, in Physical chemistry" Edited by Oxford University press, Oxford (1978).



**Références Bibliographiques**

- [1]. G.Leofanti, M.Padovan, G.Tozzola, B.Venturelli., Surface area and pore texture of catalysts, *Catalysis Today*, 1998,41, 207-219.
- [2].S.Brunauer, P.H.Emett, E.Teller, *J.Am.Chem.Soc.*60 (1938) 309.
- [3] 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).
- [4] S. Brunauer, « The adsorption of gases and vapours ». Oxford University Press. (1944).
- [5] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [6] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [7] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. *Glossary of termes commonly used with activated carbon.*
- [8] Goyal, M., Singh, S. and Bansal, R.C. *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [9] Michele Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University. F (2002).
- [10] Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. Glossary of termes commonly used with activated carbon.
- [11] M.Goyal, S.Singh, and R.C.Bansal, *Carbon Sci.* 5, 170. (2004).
- [12] M.Clements. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae. Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.F (2002).
- [13] 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).
- [14] S.G. 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).
- [15] E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Ads. Sci. & Tech.* Vol.19, 8, 645-53. (2001).
- [16] M. Termoul, B. Bestani, N. Benderdouche, M. Belhakem and E. Naffrechoux. Removal

## Références bibliographiques

---

of Phenol and 4-Chlorophenol from Aqueous Solutions by Olive Stone-based Activated Carbon. *Journal of Science And Technolog.* Vol 24, No 5. S (2006).

[17] M.Haddou « Thèse de Doctorat « Dégradation de dérivés de l'acide benzoïque par les procédés d'oxydation avancée en phase homogène et hétérogène : procédés Fenton, photo-Fenton et photocatalyse », Université de Toulouse 2010.

[18] F.Rahal « Etude comparative des couches minces de TiO<sub>2</sub> prédestinées à la conception des cellules photovoltaïques obtenues par différentes méthodes », université de Msila-Algérie 2009.

[19] W.L.Bragg, *Proc.Roy.Soc.A*89, p248 and W.H.Bragg, *Proc.Roy.Soc.A*89, p277 (1914).

[20] N.BROLL. Caractérisation des solides cristallisés par diffraction des rayons X. *Technique de l'ingénieur* p1080.

[21] Bhantkhande et Pangarkar. Photocatalytic degradation for environmental applications – a review, *J. chem Technol Biotechnol* 77(2001), 102-116.

[22] D.W.Bahnmann, Photocatalytic detoxification of polluted waters. In: *The Handbook of Environmental Chemistry, Environmental Photochemistry*, 2.L, Boule P. (Ed.), Springer-Verlag, (1999) 285-351.

[23] N.Daneshvar, D. Salari, A.R. Khataee, 2004. Photocatalytic degradation of azo dye acid red 14 in water on ZnO as an alternative catalyst to TiO<sub>2</sub>. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* 162 (2004) 317–322.

[24] H. El Bakouri. Développement 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.

[25] S.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.

[26] G. McKay, Y.S. Ho. The sorption of lead (II) on peat. *Water Res*, 33, 578–584. (1999).

[27] G. McKay, Y.S. Ho. Pseudo second-order model for sorption processes. *Process. Biochem*, 34, 451–465. (1999).

[28] B. TORCK, « Catalyse acido-basique », *Technique de l'ingénieur*, J 1200.

[29] H. LE ROUX, L. GLASSER, « Transferable potentials for Ti-O system », *Journal of Materials Chemistry*, 1997, 7(5), 843-851.

- [30] P. ANTOINE, « Potodégradation des molécules organiques par le TiO<sub>2</sub> supporté sur de la fibre de verre »Thèse de doctorat.
- [31] Y. BESSEKHOUD, D. ROBERT, J.V. WEBER, « Synthesis of photocatalytic TiO<sub>2</sub> nanoparticles: optimization of the preparation conditions », J. Photochem. Photobiol. A: chemistry, 2003, 157, 47-53.
- [32] S. SAKTIVEL, B. NEPPOLIAN, M. V. SANKAR, B. ARABINDOO, M. PALANICAMY, V. MURUGESAN, « Solar photocatalytic degradation of azo dye: comparison of photocatalytic efficiency of ZnO and TiO<sub>2</sub> », Solar Energy Materials & Solar Cells, 2003, 77, 65-82.
- [33] S. BOUAFIA-CERGUI, « Photocatalyse solaire : une solution émergente pour la dépollution des eaux », centre de développement des énergies renouvelables, Algérienne, 2005.
- [34] A recent review on nanostructured titania photocatalysts: X. Chen, S.S. Mao, Chem. Rev. 107 (2007) 289.
- [35] F. Amano, O.O. Prieto-Mahaney, Y. Terada, T. Yasumoto, T. Shibayama, B. Ohtani, Chem. Mater. 21 (2009) 2601.
- [36] B. Ohtani, F. Amano, T. Yasumoto, O.O. Prieto-Mahaney, S. Uchida, T. Shibayama, Y. Terada, Top. Catal. 53 (2010) 455.
- [37] O.O. Prieto-Mahaney, N. Murakami, R. Abe, B. Ohtani, Chem. Lett. 38 (2009) 238.
- [38] B. Ohtani, O.O. Prieto-Mahaney, F. Amano, N. Murakami, R. Abe, J. Adv. Oxid. Technol. 13 (2010) 247.
- [39] KADIS. Etude des propriétés structurale, texturale et application d'une argile locale de type 1 :1. Thèse de doctorat en sciences. (2013).
- [40] Sing, K.S.W., *Adsorption methods for the characterization of porous materials*. Advances in Colloid and Interface Science, 1998. **76-77**: p. 3-11.
- [41] Brunauer, S., P.H. Emmet, and E. Teller, Journal of the American Chemical Society, 1938.**60**:p.309.
- [42] Rouquerol, F., J. Rouquerol, and K. Sing, *Adsorption by powders and porous solids - Principle, methodology and applications*. 1999, San Diego: Academic Press.
- [43] Jelinek, L. and E.S. Kovats, *True surface areas from nitrogen adsorption experiments*. Langmuir, 1994. **10**: p. 4225-4231.

- [44] Gregg, S.J. and K.S.W. Sing, *Adsorption, surface area, and porosity*. 1982, London: Academic Press.
- [45].K.S.W. Sing, D.H.Everett, R.A.W.Haul, L.Moscou, R,A, Pierotti, J.Rouquerol, T.Siemieniewska, *Pure Appl.Chem.*57 (1985) 603.
- [46].GRANDCOLAS.M. Thèse de doctorat « Étude de matériaux et textiles à base de dioxyde de titane pour la dégradation photocatalytique d'agents chimiques »
- [47] HE.Zhong, Y.Shaogui, JU.Yongming, S.Cheng, *Journal of environmental Sciences*.21 (2009) 268-272.
- [48] M.R.Ghezzar, F.Abdelmalek, M.Belhadj, N.Benderdouche, A.Addou, *Applied Catalysis B: Enviromental* 72 (2007) 304-3013.
- [49] J.C.Garcia, J.L. Oliveria, A.E.C.Silva, C.C.Oliveira, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 105-110.
- [50] J.M. Perlata-Hernandez, J.Manriquez, Y.Meas-Vong, J.Francisco, W.Thomas, *Journal of Hazardous Materials* 147 (2007) 588-593.
- [51] A. Houas, H.Lachheb, M.Ksibi, E. Elaloui, C.Guillard, J.M.Hermann, *Applied Catalysis B: Enviromental* 31 (2001) 145-157
- [52] H.Y.Chen, O.Zahraa, M.Bouchy, F.Thomas, J.Y. Bottero, *Journal of Photochemistry and photobiology A: Chemistry* 85 (1995) 179-186.
- [53] B.Bestani, N.Benderdouche, B.Benstaali, M.Belhakem, A.Addou, «Methylene blue and iodine adsorption into an activated desert plant», *journal of bioresource technology*, 2008.
- [54] TERMOUL, 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, Département de Chimie, Faculté des Sciences et sciences de l'ingénieur, Algérie. (2009).
- [55] Benharrat, L « Adsorption de colorant textile par une bentonite activée », mémoire de fin étude .Université de Mostaganem 2004-2005.
- [56] GOUMIDI, F et HADRI, Z « pyrolyse d'une plante saharienne pour l'adsorption de corps organiques et métaux lourds», université de Mostaganem 2000-2001.

## Références bibliographiques

---

- [57] Benderdouche, N. Activation d'un précurseur naturel en vue de l'adsorption de cuivre, Nickel et acide acétique, Ph.D. Thèse, Département de Chimie, Université des Sciences et Technologie d'Oran (USTOMB), Algérie. (2004).
- [58] A. Nanane, A. Mekarzia, K. Benrachedi, N. Belhaneche-Bensemra, A. Hellal. Dermination of the adsorption capacity of activated carbon made from coffee grounds chemical activation with ZnCl<sub>2</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. *Journal of Hazardous Materials*, B119, 189-194. (2005).
- [59] BESTANI BENAOUA, « Amélioration du pouvoir d'adsorption d'un plante saharienne en vue de l'élimination de substances organiques et inorganiques », thèse de doctorat, **2005**.
- [60] B.H. Hameed, A.L. Ahmad, K.N.A. Latiff. Adsorption of basic dye (methylene blue) onto activated carbon prepared from rattan sawdust. *Dyes Pigments*, 75, 143–149. (2007).
- [61] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).
- [62] DOUARA.N, « Etude de la fixation des colorants par un déchet solide modifié chimiquement en mode batch», mémoire de Magister, Université de Mostaganem, **2008**.
- [63] 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.
- [64] W.L.Du, Z.R.Xu, X.Y. Han, Y. L.Xu, Z.G.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.
- [65] K.G. Bhattacharyya, A. Sharma, Kinetics and thermodynamics of methylene blue adsorption on neem (*Azadirachta indica*) leaf powder, *Dyes Pigm.* 65 51-59. (2005)
- [66] 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(2004).
- [67] S.Ozcan, and A.Ozcan, Adsorption of acid dyes from aqueous solutions onto acid-activated bentonite. *Journal of Colloid and Interface Science.* 276, 39-46. (2004).
- [68] Martin R.J. and Iwugo K.O. Selection criteria for commercial activated carbons in wastewater treatment. *Publ. Hlth Engr*, 982, 16, 73 – 82.

## Références bibliographiques

---

- [69] D.Duong, Adsorption Analysts: Equilibria and Kinetics. Series on chemical engineering Imperial College, London, (1998)
- [70] Y.S.Ho. and G.McKay, Sorption of dyes and copper ions onto biosorbents Process Biochemistry. 38, 1047-1061. (2003)
- [71] Y.S.Ho, and G.McKay, Pseudo second-order model for sorption processe. Process Biochem 34, 451–465. (1999).
- [72] M.S.El-Geundi, Colour removal from textile effluents by adsorption techniques. Water research. 25, 271. (1991).
- [73] C.Ming-Shen, H.Pang-Yen, and L.Hsing-Ya. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads .Dyes and Pigments. **60**, 69-84. (2004).
- [74] Y.Bulut, and H.Aydın, Adsorption of acid dyes in aqueous solutions by shells of bittim (Pistacia khinjuk Stocks). Desalination. 196, 259. (2006)
- [75] F.E. Okieimen, and F.Orhororo, Binding Cadmium and Copper Ions with Chemically Modified Cellulosic Materials. Int. J. Environ. Anal. Chem. 24, 319(1986).
- [76] G.Mckay, and V.G.Poots, Kinetics and diffusion processes in colour removal from effluent using wood as an adsorbent. J. Chem. Technol. Biotechnol. 30, 279. (1980).
- [77] G.Mckay, and V.J.Poots, J. Journal. Colloid Interface Sci. 29, 16. (2006).
- [78] A.Rodríguez, , J.García, G.Ovejero, M.Mestanza, Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbon from aqueous solutions: Equilibrium and kinetics Journal of Hazardous Materials. 172, Pages 1311–1320. (2009).
- [79] X.S.Wang, N.Zhu, , B.Yin, Preparation of sludge-based activated carbon and its application in dye wastewater treatment Journal of Hazardous Materials. 153, 22-27. (2008)
- [80] A.A.Ahmad, B.H.Hameed, and N.R.Aziz,. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modeling Journal of Hazardous Materials. 141, 70-76. **(2007)**
- [81] L.B.McCarty, Activated charcoal for pesticide deactivation Universityof Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). (2002).

## Références bibliographiques

---

- [82] Z. Al-qodah, *Water. Res.* 34(17) (2000) 4295-4303.
- [83] T.S. Anirudhan, P.S. Suchithra, P.G. Radhakrishnan, *Applied clay Science* 43 (2009) 342.
- [84] L.Wang, A. Wang, *Journal Hazardous Materials* 160 (2008) 180.
- [85] 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.
- [86] B.H. Hameed, A.T.M. Din, A.L. Ahmad. Adsorption of methylene blue onto bamboo-based activated carbon: kinetics and equilibrium studies. *J. Hazard. Mater*, 141, 819–825. (2007).
- [87] A.A. Ahmad, B.H. Hameed, N. Aziz. Adsorption of direct dye on palm ash: Kinetic and equilibrium modelling. *J. Hazard. Mater*, 141, 70–76. (2007).
- [88] J.M. Chem, C.Y. Wu, *Water Research* 35 (2001) 4159.