



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



**Université Abdelhamid Ibn Badis de Mostaganem**

**Faculté des Sciences et de la Technologie**

**Département de Génie des Procédés**

**Thèse présentée pour l'obtention du**  
**DIPLOME DE DOCTORAT EN SCIENCES**  
**SPECIALITE : GENIE DES PROCEDES**

**PAR**

**M<sup>me</sup> : BELAYACHI Amel**

**Etude de la fonctionnalisation de la surface de quelques  
supports adsorbants**

Date de soutenance : 03/03/2016 à 09h00

Jury

Président: Mr BENDERDOUCHE Nouredine	Pr	Université de Mostaganem
Examineur: Mr SASSI Mohamed	MC A	Université de Tiaret
Examineur: Mr HADJ SAID Aissa	MC A	Université de Tiaret
Encadreur: Mr BESTANI Benaouda	Pr	Université de Mostaganem
Co-encadreur: Mr BENDRAOUA Abdelaziz	MC A	USTO Oran

## ***REMERCIEMENTS***

*Au terme de ce modeste travail, je voudrais exprimer ma gratitude et mes reconnaissances à toutes les personnes qui, de près ou de loin, ont contribué à sa réalisation, par les encouragements, leur aide si précieuse et par leur soutien matériel et moral.*

*Mes vifs remerciements et ma gratitude vont à :*

*\*Monsieur le professeur Benaouda BESTANI, directeur de thèse pour ces compétences scientifiques, ces conseils ainsi que Monsieur le professeur A. BENDRAOUA pour la confiance qu'il m'a accordé. Ils m'ont permis de mener à bien ce travail. Une reconnaissance pour leurs orientations, leur conseils judicieux et pour les encouragements qui n'ont cessés de me prodiguer tout en long de ce travail.*

*Je tiens également à exprimer ma reconnaissance et mes sincères remerciements aux membres du jury : Monsieur SASSI Mohamed et HADJ SAID Aissa maîtres de conférences de l'université de Tiaret pour avoir accepté d'honorer de leur présence et de leur compétence la soutenance de mon mémoire, sans oublier Monsieur BENDERDOUCHE Noureddine, professeur à l'université de Mostaganem d'avoir accepté de présider le jury.*

*Je tiens aussi à remercier mes collègues et amies de laboratoire de l'université USTOMB.*

*J'apprécie particulièrement le soutien de mon époux, qui a su écouter patiemment mes « histoires de laboratoire » tout le long des années de la réalisation de cette thèse. Je ne saurais jamais remercier assez mes parents et ma famille.*

## ملخص

عولج الفحم المنشط تجاري مارك بهدروكسيد البوتاسي(و10بالمئة) و بحمض الكبريت (96بالمئة) و كربونات البوتاسيم(30بالمئة), الفحم المنشط ريدل دهاين نهديروكسيد الصوديوم (2ن), حمض السيترك (2م) و اوكسالات الامونيوم (10بالمئة) بدرجات حرارة و اوقات مختلفة ثم اجريت تجارب الاضمصاص على النيكل, الازرق المثيلين والازرق البيماسيد.

تمت دراسة الخصائص الكيميائية للفحم المنشط المعالج الذي اعطى اعلى نسبة ازالة بعد تجارب الاضمصاص, والفحم الغير المعالج, بالاشعة الضوئية تحت الحمراء, الاشعة السينية و بقياس نقطة الشحن المعدومة. البنية المسامية تمت دراستها بالمسح بالاشعة الالكترونية ومؤشر اليود و بقياس المساحة عن طريق الازرق المثيلين.

دراسة اضمصاص النيكل, الازرق المثيلين والازرق البيماسيد بنظام الغير المتواصل مع دراسة حموضة المحلول, الوقت و الجرعة المستعملة من الفحم.

تطبيق النماذج المعروفة من لونغمير, فراندليش وتمكين في درجة الغرفة مكن من وصف اضمصاص النيكل, الازرق المثيلين والازرق البيماسيد بشكل صحيح و بنسبة تحسن ب82 بالمئة للنيكل, 12 بالمئة للازرق المثيلين و 25 بالمئة للازرق البيماسيد.

اظهرت الدراسة الحركية للاضمصاص انها تتماشى مع الحركية من الدرجة الثانية اكل من النيكل مع الفحم مارك المعالج بحمض الكبريت, الازرق المثيلين مع الفحم مارك المعالج بهدروكسيد البوتاسيوم و الازرق البيماسيد مع الفحم ريدل دهاين المعالج بمهيدروكسيد الصوديوم.

كلمات البحث: الكربون المنشط, تعديل السطح, الاضمصاص, والأصباغ, المعادن الثقيلة

## Résumé

Le charbon actif de Merck a été traité avec KOH (10%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) et K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30%) et le charbon Riedel de Haên avec NaOH (2N), acide citrique (1M) et oxalate d'ammonium (10%) à différentes températures et temps d'imprégnation, puis des tests d'adsorption ont été effectués sur le nickel et le bleu de méthylène pour le charbon de Merck et le bleu bemacid pour le charbon Riedel de Haên.

Les charbons actifs traités présentant un pourcentage d'élimination le plus élevée après les tests d'adsorption par rapport le charbon non traité ont été caractérisés, pour leur chimie de surface par spectroscopie infrarouge, la diffraction des rayons X et le pHzpc et pour leur structures poreuse et la morphologique par microscopie électronique à balayage (MEB), indice d'iode et la surface spécifique par la méthode du bleu de méthylène.

Les charbons actifs de Merck et Riedel de Haên traités ont été comparés à ceux non traité pour l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid, les expériences menées en régime discontinu et étudiées en fonction du pH de la solution, du temps de contact et de la dose de l'adsorbant.

Les isothermes d'adsorption ont été étudiées à la température ambiante sur chacun des adsorbants, les données expérimentales obtenues et reproduites en simulant les équations des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin par leur modèle linéaire. Le modèle de Langmuir typique d'une adsorption monocouche est celui qui reproduit mieux les isothermes d'adsorption expérimentales avec des taux d'amélioration de 82, 12 et 25% pour le nickel, le bleu de méthylène et le bleu bemacid respectivement.

Le modèle pseudo second d'ordre représente mieux l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le bleu du méthylène avec le charbon traité avec KOH et non traité et l'adsorption du bleu bemacid avec le charbon actif de Riedel de Haên traité avec NaOH et non traité.

Mots clés : charbon actif, modification de surface, adsorption, métaux lourds colorants.

## Abstract

The commercial activated carbon of Merck was treated with KOH (10%), H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) and K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (30%) and the commercial activated carbon of Riedel de Haen with NaOH (2N), citric acid (1M) and ammonium oxalate (10%) at different temperatures and time of impregnation and adsorption tests were performed on nickel and methylene blue by treated and untreated activated carbon of Merck and blue bemacid E-TL by treated and untreated activated carbon of Riedel de Haen for coal.

Activated carbon treated with a higher percentage of the disposal after the adsorption tests compared untreated coal were characterized for their surface chemistry by infrared spectroscopy, X-ray diffraction and their structures and pH<sub>zpc</sub> and porous morphology by scanning electron microscopy (SEM), iodine index and the specific surface area by the methylene blue method.

Activated carbon from Merck and Riedel de Haen were treated compared to untreated for adsorption of nickel, methylene blue and blue bemacid, experiments and studied in a batch system as a function of pH of the solution, time contacting and the dose of the adsorbent.

Adsorption isotherms were studied at room temperature on each of the adsorbents, the experimental data obtained and reproduced by simulating the equations of Langmuir isotherms, Freundlich and Temkin their linear model. The typical Langmuir adsorption monolayer is one that best matches the experimental adsorption isotherms with improvement rates 82, 12 and 25% for nickel, methylene blue and blue bemacid respectively.

The pseudo second order model better represents the adsorption of nickel by Merck activated carbon treated with H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and methylene blue with coal treated with KOH and untreated blue adsorption with activated charcoal bemacid HR NaOH treated and untreated.

Keywords: activated carbon, surface modification, adsorption, heavy metals, dyes.

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1</b> : Principaux groupements chromophores et auxochromes.....	08
<b>Tableau 2</b> : Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.....	19
<b>Tableau 3</b> : Principales industries de rejets.....	22
<b>Tableau 4</b> : Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels.....	23
<b>Tableau 5</b> : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds.....	24
<b>Tableau 6</b> : Quelques propriétés physico-chimiques du nickel.....	25
<b>Tableau 7</b> : Distinctions entre la chimisorption et la physisorption.....	28
<b>Tableau 8</b> : Chaleur d'immersion $h^0_i$ (mJ/m <sup>2</sup> ) de divers adsorbants dans quelques liquides. ....	29
<b>Tableau 9</b> : Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants.....	40
<b>Tableau 10</b> : Demande de charbon actif aux Etats-Unis d'Amérique (tonnes).....	48
<b>Tableau 11</b> : Distribution de la taille des pores.....	68
<b>Tableau 12</b> : les charbons actifs choisis pour l'étude de l'adsorption des différents polluants.	71
<b>Tableau 13</b> : Les résultats d'analyse de l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck	71
<b>Tableau 14</b> : Les résultats d'analyse du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.	71
<b>Tableau 15</b> : Les résultats d'analyse du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.....	72
<b>Tableau 16</b> : Détermination des temps d'équilibre de charbons actifs.....	89
<b>Tableau 17</b> : Détermination des doses de charbons actifs étudiés pour l'adsorption des substances.....	92
<b>Tableau 18</b> : Valeurs des pH de la solution pour l'adsorption du bleu de méthylène, du bleu bemacid E-TL et du nickel.....	96
<b>Tableau 19</b> : Etude préliminaire d'adsorption.....	96
<b>Tableau 20</b> : Equations et constantes de Langmuir de l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck.....	99
<b>Tableau 21</b> : Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck.....	100
<b>Tableau 22</b> : Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du nickel (II) par le charbon actif de Merck.....	101
<b>Tableau 23</b> : Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.....	103
<b>Tableau 24</b> : Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.....	104
<b>Tableau 25</b> : Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.....	105
<b>Tableau 26</b> : Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.....	107
<b>Tableau 27</b> : Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.....	108
<b>Tableau 28</b> : Constantes de Temkin pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.....	108
<b>Tableau 29</b> : Résultats de la cinétique d'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0=100\text{mg/L}$ ).....	112
<b>Tableau 30</b> : Résultats de la cinétique d'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0=200\text{mg/L}$ ).....	114
<b>Tableau 31</b> : Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0=1200\text{mg/L}$ ).....	117
<b>Tableau 32</b> : Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0=1500\text{mg/L}$ ).....	119
<b>Tableau 33</b> : Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif de Riedel de Haên traité et non traité. ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).....	122
<b>Tableau 34</b> : Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif de Riedel de Haên traité et non traité. ( $C_0=2000\text{mg/L}$ ).....	124

<b>Tableau 35:</b> La courbe d'étalonnage du nickel.....	139
<b>Tableau36:</b> La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	139
<b>Tableau 37:</b> La courbe d'étalonnage du bleu bemacid E-TL.....	139
<b>Tableau 38:</b> Les valeurs de pH obtenues pour la mesure du $pH_{zpc}$ pour le charbon actif de Merck.....	140
<b>Tableau 39:</b> Détermination de l'indice d'iode du charbon actif de Merck.....	141
<b>Tableau 40:</b> Les valeurs de la surface spécifique des charbons actifs de Merck traité et non traité.....	142
<b>Tableau 41:</b> Les valeurs de pH obtenues pour la mesure du $pH_{zpc}$ pour le charbon actif de Riedel de Haën.....	143
<b>Tableau 42:</b> Détermination de l'indice d'iode du charbon actif de Riedel de Haën.....	143
<b>Tableau 43:</b> Les valeurs de la surface spécifique des charbons actifs de Riedel de Haën traité et non traité.....	144
<b>Tableau 44:</b> Effet du temps sur l'adsorption du Nickel. ( $C_0= 100$ mg/L).....	145
<b>Tableau 45:</b> Effet du temps sur l'adsorption du bleu de m éthylène. ( $C_0= 1000$ mg/L).....	146
<b>Tableau 46:</b> Effet du temps sur l'adsorption du bleu Bemacid E-TL. ( $C_0= 1000$ mg/L).....	147
<b>Tableau 47:</b> Effet de la dose du charbon sur l'adsorption du nickel. ( $C_0 = 100$ mg/L).....	148
<b>Tableau 48:</b> Effet de la dose du charbon sur l'adsorption du bleu de méthylèn. ( $C_0=1000$ mg/L).....	149
<b>Tableau 49 :</b> effet de la dose du charbon Riedel-de Haën sur l'adsorption du bleu bemacid E-TL ( $C_0=1000$ mg/L).....	150
<b>Tableau 50:</b> Effet du pH de la solution sur l'adsorption du nickel. ( $C_0 = 100$ mg/L).....	151
<b>Tableau 51:</b> Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène. ( $C_0 = 1200$ mg/L).....	152
<b>Tableau 52:</b> Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu bemacid E-TL. ( $C_0 = 1000$ mg/L).....	153
<b>Tableau 53:</b> Isotherme d'adsorption du Nickel.....	154
<b>Tableau 54:</b> Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.....	155
<b>Tableau 55:</b> Isotherme d'adsorption du bleu bemacid E-TL.....	156
<b>Tableau 56 :</b> Etude cinétique l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck non traité... ..	157
<b>Tableau 57:</b> Etude cinétique l'adsorption du nickel par le charbon actif traité avec $H_2SO_4$ .....	158
<b>Tableau 58:</b> Les équations des modèles cinétiques étudiés.....	159
<b>Tableau 59 :</b> Résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck non traité.....	160
<b>Tableau 60 :</b> Les résultats de 'étude cinétique de l'adsorption du leu de méthylène par le charbon actif de Merck traité avec KOH.....	161
<b>Tableau 61:</b> Les équations des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption du bleu de méthylène.....	162
<b>Tableau62 :</b> Etude cinétique de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel-de Haën sans traitement.....	163
<b>Tableau63 :</b> Etude cinétique de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbonactif Riedel-de Haën avec traitement.....	164
<b>Tableau64 :</b> Les équations cinétiques des modèles étudiés.....	165

## Liste des Figures

<b>Figure 1:</b> Structure du bleu de méthylène hydraté.....	18
<b>Figure 2:</b> Structure du charbon actif.....	35
<b>Figure 3:</b> Charbon actif en poudre.....	36
<b>Figure 4:</b> Charbon actif granulé.....	38
<b>Figure 5 :</b> application du charbon actif en phase gazeuse.....	43
<b>Figure 6:</b> Méthode de préparation du charbon actif traité avec l'hydroxyde de potassium ou le carbonate de potassium.....	57
<b>Figure 7:</b> Méthode de préparation du charbon actif traité avec l'acide sulfurique.....	57
<b>Figure 8:</b> Méthode de préparation du charbon actif traité avec de NaOH, acide citrique ou l'oxalate d'ammonium.....	58
<b>Figure 9:</b> Spectrophotomètre simplifié.....	64
<b>Figure 10 :</b> Spectre DRX du charbon actif de Merck traité avec KOH (10%, 24h, T <sub>ambiante</sub> ).....	72
<b>Figure 11:</b> Spectre DRX du charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%, 2h, 80°C)	73
<b>Figure 12 :</b> Spectre DRX du charbon actif de Merck sans traitement.....	73
<b>Figure 13 :</b> Spectre DRX du charbon actif Riedel de Haên traité avec NaOH (2N, 1h, T <sub>ambiante</sub> ).....	74
<b>Figure 14 :</b> Spectre DRX du charbon actif Riedel de Haên non traité.....	74
<b>Figure 15:</b> Spectre IRTF du charbon actif de Merck traité avec KOH (10%) pendant 24heures à la température ambiante.....	76
<b>Figure 16 :</b> Spectre IRTF du charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) pendant 2heures à 80°C.....	76
<b>Figure 17 :</b> Spectre IRTF du charbon actif de Merck non traité.....	77
<b>Figure 18:</b> Spectre IFTR du charbon actif Riedel de Haên traité avec NaOH (2N, 1h, T <sub>ambiante</sub> ).....	78
<b>Figure 19 :</b> Spectre IFTR du charbon actif Riedel de Haên non traité.....	79
<b>Figure 20:</b> MEB du charbon actif de Merck traité avec l'hydroxyde de potassium.....	79
<b>Figure 21:</b> MEB du charbon actif de Merck traité avec l'acide sulfurique.....	80
<b>Figure 22:</b> MEB du charbon actif de Merck non traité.....	80
<b>Figure 23:</b> MEB du charbon actif de Riedel de Haên traité avec NaOH (2,1h, T <sub>ambiante</sub> ).....	80
<b>Figure 24 :</b> MEB du charbon actif de Riedel de Haên non traité.....	81
<b>Figure 25:</b> Représentation graphique du pH <sub>Zpc</sub> du charbon actif de Merck.....	81
<b>Figure 26:</b> Représentation graphique du pH <sub>Zpc</sub> du charbon actif de Riedel de Haên.....	82
<b>Figure 27:</b> Représentation graphique de l'indice d'iode du charbon actif de Merck non traité et traité avec l'acide sulfurique et l'hydroxyde de potassium.....	83
<b>Figure 28:</b> Représentation graphique de l'indice d'iode du charbon actif de Riedel de Haên non traité et traité avec l'hydroxyde de sodium.....	83
<b>Figure 29 :</b> Représentation graphique de la surface spécifique du charbon actif de Merck.....	84
<b>Figure 30 :</b> Représentation graphique de la surface spécifique du charbon actif de Riedel de Haên.....	85
<b>Figure 31:</b> Courbe d'étalonnage du nickel.....	86
<b>Figure 32:</b> Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.....	86
<b>Figure 33:</b> Courbe d'étalonnage du bleu bemacid E-TL.....	86
<b>Figure 34:</b> Taux d'élimination du nickel en fonction du temps de contact(C <sub>0</sub> =100mg/L).	87

<b>Figure 35:</b> Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps de contact ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).....	88
<b>Figure 36:</b> Taux d'élimination du bleu bemacid E-TL en fonction du temps de contact ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).....	89
<b>Figure 37:</b> Taux d'élimination du nickel en fonction de la dose ( $C_0=100\text{mg/L}$ ).....	90
<b>Figure 38:</b> Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la dose ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).....	91
<b>Figure 39:</b> Taux d'élimination du bleu bemacid E-TL en fonction de la dose ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).....	91
<b>Figure 40:</b> Taux d'élimination du nickel en fonction de la dose ( $C_0=100\text{mg/L}$ ).....	92
<b>Figure 41:</b> Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du pH ( $C_0=1200\text{mg/L}$ ).....	94
<b>Figure 42:</b> Taux d'élimination du bleu bemacid E-TL en fonction du pH ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).....	95
<b>Figure 43:</b> Isotherme d'adsorption du Nickel (II) par le charbon actif Merck.....	98
<b>Figure 44:</b> Isotherme de Langmuir linéarisée d'adsorption du Nickel par le charbon actif Merck.....	99
<b>Figure 45:</b> Isotherme de Freundlich linéarisée d'adsorption du Nickel (II) par le charbon actif Merck.....	100
<b>Figure 46:</b> Isotherme de Temkin linéarisée d'adsorption du Nickel par le charbon actif Merck.....	101
<b>Figure 47:</b> Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.....	101
<b>Figure 48 :</b> Isotherme de Langmuir linéarisée d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.....	103
<b>Figure 49:</b> Isotherme de Freundlich linéarisée d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.....	104
<b>Figure 50:</b> Isotherme de Temkin linéarisée d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.....	105
<b>Figure 51:</b> Isotherme d'adsorption du bleu bemacid E-TL.....	106
<b>Figure 52 :</b> Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên.....	106
<b>Figure 53 :</b> Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên.....	107
<b>Figure 54 :</b> Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên.....	108
<b>Figure 55 :</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du nickel par le charbon actif Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule. $C_0=100\text{mg/L}$ .....	111
<b>Figure 56:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule. $C_0=200\text{mg/L}$ .....	113
<b>Figure 57:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule. $C_0=1200\text{mg/L}$ .....	116
<b>Figure 58 :</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule. $C_0=1500\text{mg/L}$ .....	118
<b>Figure 59:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel de Haên (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule. $C_0=1000\text{mg/L}$ .....	121
<b>Figure 60:</b> Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel de Haên (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule.....	123

$C_0=2000\text{mg/L}$ .....	
-----------------------------	--

# SOMMAIRE

<b>Introduction générale</b> .....	1
<b>Chapitre I : Les polluants</b>	
I-1- Définition de la pollution.....	5
I-2- Classification de la pollution.....	5
I-2-1- Pollution physique.....	5
I-2-2- Pollution chimique.....	6
I-2-3- Pollution biologique.....	6
I-2-4- Pollution domestique.....	6
I-2-5- Pollution urbaine.....	6
I-2-6- Pollution agricole.....	6
I-2-7- Pollution industrielle.....	7
<b>I-3- Pollution par les colorants</b> .....	7
I-3-1- Introduction.....	7
I-3-2- Les colorants synthétiques.....	8
I-3-3- Classification des colorants.....	9
I-3-3-1- Classification chimique.....	9
I-3-3-1-1- Les colorants azoïques.....	9
I-3-3-1-2- Les colorants anthraquinoniques.....	9
I-3-3-1-3- Les colorants du diphénylamine et triphénylamine.....	10
I-3-3-1-4- Les colorants au soufre.....	10
I-3-3-1-5- Les colorants d'alambic.....	10
I-3-3-1-6- Phtalocyanines.....	10
I-3-3-1-7- Les colorants quinoléiques.....	11
I-3-3-1-8- Colorants indigoïdes.....	11
I-3-3-1-9- Les colorants Xanthènes.....	11
I-3-3-1-10- Les colorants nitrés et nitrosés.....	11
I-3-3-2- Classification tinctoriale.....	12
I-3-3-2-1- Colorants réactifs.....	12
I-3-3-2-2- Colorants directs.....	12
I-3-3-2-3- Colorants dispersés.....	12
I-3-3-2-4- Colorants acides ou anioniques.....	13
I-3-3-2-5- Colorants basiques ou cationiques.....	13
I-3-4- Toxicité des colorants.....	13
I-3-4-1- Toxicité des colorants azoïques.....	14
I-3-4-2- Toxicité des colorants triphénylméthane.....	14
I-3-4-3- Toxicité des colorants indigoïdes.....	14
I-3-4-4- Toxicité des colorants xanthènes.....	15
I-4- Colorants textiles, environnement et santé.....	15
I-4-1- Dangers potentiels.....	16
I-4-2- Dangers à long terme.....	16
I-5- méthodes de traitement des effluents textiles.....	17
<b>I-6- Le bleu de méthylène</b> .....	18
<b>I-7- Le bleu bemacid E-TL</b> .....	19
<b>I-8- Les métaux lourds</b> .....	20
I-8-1- Introduction.....	20
I-8-2- Définition.....	20
I-8-3- Source d'émission.....	21
I-8-3-1- Source d'origine naturelle.....	21
I-8-3-2- Source d'origine humaine.....	21
I-8-4- Principales industries de rejets de métaux lourds.....	22
I-8-5- Normes et réglementations.....	22

I-8-5-1- Normes algériennes.....	22
I-8-6- Toxicologie de métaux lourds.....	23
I-8-7- Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds.....	24
<b>I-9- Le Nickel</b> .....	25

## **Chapitre II : Mode d'élimination des polluants**

<b>II-1- Adsorption</b> .....	27
II-1-1- Définition.....	27
II-1-2- Principe.....	27
II-1-3- Les différents types d'adsorption.....	27
II-1-3-1- Adsorption physique.....	28
II-1-3-2- Adsorption chimique.....	28
II-1-4- Phénomènes à l'interface solide-liquide.....	29
II-1-5- Facteurs influençant l'adsorption.....	29
II-1-5-1- Concentration.....	30
II-1-5-2- Vitesse d'adsorption.....	30
II-1-5-3- Nature de l'adsorbant.....	30
II-1-5-4- Nature de l'adsorbat.....	31
II-1-6- Isothermes d'adsorption.....	32
II-1-6-1- Modèle de Freundlich.....	32
II-1-6-2- Modèle de Langmuir.....	32
II-1-6-3-Modèle de Freundlich-Langmuir.....	33
II-1-7- Cinétique d'adsorption.....	33
II-1-7-1- Modèle pseudo premier ordre.....	34
II-1-7-2- Modèle pseudo second ordre.....	34
<b>II-2- Les adsorbants</b> .....	34
II-2-1- Introduction.....	34
II-2-2- Charbon actif.....	35
II-2-3- Charbon actif en poudre.....	36
II-2-3-1- Utilisation du charbon actif en poudre.....	36
II-2-3-2- Avantages du charbon actif en poudre.....	37
II-2-3-3- Inconvénients du charbon actif en poudre.....	37
II-2-4- Charbon actif en grain.....	37
II-2-4-1- Utilisation du charbon actif granulé.....	37
II-2-4-2- Avantage du charbon actif granulé.....	38
II-2-4-3- Inconvénient du charbon actif granulé.....	39
II-2-5- Les adsorbants hors charbon actif.....	39
II-2-6- Propriétés du charbon actif.....	40
II-2-6-1- Composition.....	40
II-2-6-2- Source de production.....	41
II-2-7- Utilisation spécifique.....	41
II-2-8- Source de charbon actif.....	44
II-2-9- Transformation chimique et physico-chimique pendant la pyrolyse.....	45
II-2-9-1- La pyrolyse.....	45
II-2-9-2- Les cendres.....	46
II-2-10- Activation d'un matériau végétale.....	46
II-2-11- Méthodes de préparation du charbon actif.....	46
II-2-12- Structure poreuse du charbon actif.....	48
II-2-13- Réactivité de surface.....	48
II-2-14- Groupements de surface.....	50
II-2-15- Caractérisation du charbon actif.....	51
II-2-15 -1-Introduction.....	51
II-2-15 -2- Détermination de la surface spécifique.....	51
II-2-15 -2-1- Méthode Brunaur- Enamett- Teller.....	51
II-2-15 -2-2- Indice d'iode.....	53

II-2-15 -2-3- Indice du bleu de méthylène.....	53
II-2-15 -2-4- Indice de phénol.....	54
II-2-16- Méthode de Bohem.....	54
II-2-17- La spectrométrie infrarouge.....	54
II-2-17-1- Définition.....	55
II-2-17-2- origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge.....	55
<b>Chapitre III : Matériels et Méthodes</b>	
III-1- Introduction.....	56
III-2- préparation des charbons actifs.....	56
III-3- Caractérisation des charbons actifs.....	58
III-3-1- Analyse IFTR.....	58
III-3-2- Analyse de diffraction des rayons X .....	59
III-3-3- Microscopie électronique à balayage MEB.....	59
III-3-4- le point de charge nulle $pH_{zpc}$ .....	60
III-3-5- Indice d'iode.....	60
III-3-5-1- Définition.....	60
III-3-5-2- Méthode iodométrie.....	61
III-3-5-3- Préparation des solutions.....	61
III-3-6- Indice du bleu de méthylène .....	62
III-4- préparation des adsorbats.....	63
III-5- Dosage par spectrophotométrie .....	63
III-5-1- Etablissement des courbes d'étalonnage.....	65
III-6- Adsorption du bleu de méthylène, du bleu bemacid et du nickel.....	67
III-6-1- Détermination du temps d'équilibre de contact.....	68
III-6-2- effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption des polluants.....	68
III-6-3- Effet du pH sur l'adsorption des substances.....	69
III-6-4- Isotherme d'adsorption.....	69
III-6-5- Cinétique d'adsorption.....	70
<b>Chapitre IV : résultats et discussions</b>	
IV-1- Introduction.....	71
IV-2- Tests d'adsorption.....	71
IV-3- Caractérisation des charbons actifs de Merck et Riedel de Haëin.....	72
IV-3-1- DRX.....	72
IV-3-2- IFTR.....	75
IV-3-3- Microscopie électronique à balayage.....	79
IV-3-4- Point de charge nulle $pH_{zpc}$ .....	81
IV-3-5- Indice d'iode.....	82
IV-3-6- Détermination de la surface spécifique accessible au bleu de méthylène.....	84
IV-4- Etude de l'adsorption du nichel du bleu de méthylène et du bleu bemacid E-TL.....	85
IV-4-1- Effet du temps de contact.....	87
IV-4-2- Effet de la dose de l'adsorbant.....	90
IV-4-3- Effet du pH de la solution.....	92
IV-4-4- Isotherme d'adsorption des substances chimiques.....	96
IV-4-4-1- Isotherme d'adsorption du nickel.....	97
IV-4-4-2- Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.....	102
IV-4-4-3- Isotherme d'adsorption du bleu bemacid E-TL.....	105
IV-5- Cinétique d'adsorption.....	109
IV-5-1- Cinétique d'adsorption du nickel.....	109
IV-5-2- Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène.....	115
IV-5-3- Cinétique d'adsorption du bleu bemacid E-TL.....	120
<b>Conclusion</b> .....	125
<b>Références bibliographiques</b> .....	128
<b>Annexe</b> .....	139

## INTRODUCTION

L'urbanisation rapide est un phénomène mondial. Selon les perspectives de l'urbanisation mondiale, plus de la moitié des 6,9 milliards d'habitants de la planète vivent dans des zones urbaines, probablement en hausse de 68,7% en 2050 [1].

Les milieux urbains deviennent donc suprêmement importants à l'égard de la santé humaine et le bien-être [2]. Depuis un siècle, les sociétés humaines prélèvent, transforment, dégradent massivement leurs territoires, mais bien au-delà, jusqu'à porter atteinte aux cycles essentiels à travers lesquels se reproduisent les conditions de la vie sur terre. La relation entre les sociétés humaines et leur environnement a atteint un seuil critique de dégradation de ce dernier. Cette criticité est due au fait que la vitesse d'assimilation par la nature des déchets générés par l'humanité est restée constante, alors que celle de sa dégradation a augmenté d'une manière exponentielle. Le déséquilibre étant en faveur de la pollution, il est évident que l'on s'achemine vers des phénomènes d'irréversibilité.

Les innovations successives qu'a connues le monde depuis la fin du dix neuvième siècle ont permis de rehausser le niveau de vie de l'homme. Ce pendant, même si cette technologie a permis de faciliter nos tâches quotidiennes par l'invention de nouvelles molécules chimiques et des machines en augmentant les rendements de production que ce soit dans l'agriculture, ou l'industrie, elle a en contre partie généré des problèmes dont les conséquences sont néfastes pour notre santé voir à long terme pour notre survie [3].

Les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales en sont les premiers signes. Ils sont les résultats d'une pollution de plus en plus croissante qui entraine un déséquilibre de notre écosystème [3].

La prise de conscience actuelle des problèmes liés à la croissance industrielle et à la pollution provoquée par le développement économique a engendré une demande sociale en faveur de la préservation et de la restauration des écosystèmes [4].

Parmi ces cycle essentiel à la vie, le cycle de l'eau. Cette matière qui représente 75% de notre planète, elle constitue l'élément le plus important de toutes les activités vitales des hommes, des animaux et des microorganismes. C'est une ressource limitée et sa disponibilité diminue sous l'effet de plusieurs facteurs, notamment les changements climatiques, la baisse des nappes phréatiques et la dégradation de l'environnement, cela est dû au fait de la consommation anarchique de cette matière et le développement de l'industrie avec ces divers domaines (chimique, pétrochimique, textile et tanneries) [5].

En ce début du XXI<sup>e</sup> siècle, la Terre et ses formes de vie diverses et abondantes - notamment ses 7 milliards d'êtres humains, sont confrontées à une grave crise de l'eau. Tous les signes suggèrent que cette crise s'intensifie et que la situation continuera d'empirer tant qu'aucune action corrective ne sera menée elle en résulte essentiellement de nos modes de gestion inadaptés [6].

La pollution des eaux et des sols, accidentellement ou volontairement, par certains produits chimiques d'origine industrielle (hydrocarbures, phénols, colorants,...) ou agricole (pesticides, engrais,...) constitue une source de dégradation de l'environnement et suscite à l'heure actuelle un intérêt particulier à l'échelle internationale [7].

L'importance de plus en plus grande qu'on attache aujourd'hui à la protection des milieux naturels et à l'amélioration de la qualité des eaux ne cesse de croître et les différentes instances internationales chargées d'inspecter et de surveiller l'environnement, comme l'Agence de Protection de l'Environnement (aux U.S.A), ou certaines organisations non gouvernementales, sonnent l'alarme à l'occasion de chaque catastrophe et proposent des réglementations de plus en plus strictes [7].

Le contrôle de la pollution de l'eau se présente comme un des domaines majeurs de l'activité scientifique. Les actions engagées se font par une gestion globale des effluents en privilégiant les actions de réduction de la pollution, notamment par la mise en place de techniques telles que la décoloration par exemple. Et, bien que les composés organiques colorés ne constituent qu'une fraction mineure de la charge organique des eaux usées, leur couleur les rend esthétiquement inacceptables. Par ailleurs, cette forte coloration des eaux est

néfaste puisqu'elle provoque une eutrophisation des eaux et donc une asphyxie des microorganismes.

Les colorants sont une source de pollution aquatique majeure dans plusieurs pays émergents ayant une forte activité textile comme le Vietnam, le Maroc, la Tunisie et l'Algérie. Environ  $7.10^5$  tonnes de colorants sont produites annuellement dans le monde, la plupart rejetée comme effluent est estimée à 15% de ce total [8].

Les effluents des industries textiles chargés de molécules de colorants causent de sérieux problèmes environnementaux, du fait de leurs compositions chimiques, de leurs stabilités et leurs résistances aux traitements chimiques ou microbiologiques (84% des colorants ne sont pas biodégradables) [9] donc, le traitement des ces effluents s'avère très essentielle.

Les métaux lourds tels que le plomb, le cadmium, le cuivre, le zinc, et le mercure ne peuvent pas être biodégradés et donc persistent dans l'environnement pendant de longues périodes. De plus, ils sont continuellement rajoutés dans les sols par diverses activités; en agriculture par l'application de boues d'épuration ou dans l'industrie métallurgique. L'accumulation des métaux lourds dans l'environnement peut se répercuter sur la santé des êtres humains et des animaux [10].

La pollution des sites et des sols par les métaux lourds représente un risque important de santé publique en raison des pathologies variées que peuvent engendrer ces éléments. L'exposition aux métaux lourds prend en effet deux formes : l'inhalation de particules, et l'ingestion, directe (de poussières) ou par l'intermédiaire d'aliments contaminés [4].

Même à faibles doses, les métaux lourds qui ne possèdent ni odeur ni couleur, constituent une menace majeure. Les technologies courantes pour nettoyer les sols contaminés par les métaux lourds utilisent l'excavation et l'enfouissement dans des terrains appropriés [11].

L'application du charbon actif en poudre dans le domaine de la production d'eau potable a commencé à se développer après la seconde guerre mondiale. Utilisé initialement durant la première moitié du siècle pour assurer la déchloration des eaux, le charbon actif a

ensuite été employé pour ses propriétés adsorbantes dans le but d'éliminer les substances organiques dissoutes [12].

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé pour réduire la concentration des substances chimiques dans l'eau, du fait de sa surface spécifique (entre 1000 -1500 m<sup>2</sup>/g), sa structure poreuse et les groupements fonctionnels présents dans sa structure [13]. Récemment, des études ont été menées vers la modification de la surface d'un charbon actif pour améliorer son affinité vis-à-vis des ions métalliques ou/des colorants. Des méthodes chimiques et thermiques sont utilisées pour ce but [14].

L'objectif de ce travail est d'évaluer la capacité d'adsorption de deux charbons actifs commerciaux fonctionnalisés par des agents chimiques. De ce fait, notre présent travail est subdivisé en deux grandes parties :

Une partie théorique contenant quatre chapitres, où nous présentons des rappelles sur la pollution, les colorants, les métaux lourds, le charbon actif et le phénomène d'adsorption.

Une partie expérimentale, contenant deux chapitres :

Un chapitre décrivant le matériel et les procédures expérimentales. Les modes opératoires, les réactifs, les appareils utilisés y seront présentés.

Un chapitre exposant les résultats expérimentaux obtenus ainsi que leurs interprétations. Cette partie est divisée en trois sections : la première section examine la préparation des charbons actifs traités chimiquement avec les différents agents oxydants et leur caractérisation par quelques paramètres physico-chimique tels que l'indice d'iode, la surface accessible au bleu de méthylène, pHzpc, IFTR, MEB et la DRX. La deuxième section est consacrée à l'application de charbons actifs traités à l'adsorption de substance organique telle que le bleu de méthylène et le bleu bemacid et de substance inorganiques telle que le nickel. La troisième section consiste en l'étude cinétique d'adsorption des polluants par l'application des modèles tels que le pseudo premier ordre, le pseudo second ordre et le modèle de diffusion intra-particule aux résultats expérimentaux obtenus.

## CHAPITRE I : LES POLLUANTS

### I-1-Définition de la pollution

La pollution est l'introduction ou la présence d'un altéragène dans un milieu et le résultat de son action. Cette pollution est essentiellement attribuée aux activités humaines, mais quand on analyse les différentes pollutions produites, on s'aperçoit qu'en dehors de l'homme qui est au centre de cette responsabilité, il y a aussi des causes naturelles telles que les volcans, les orages, les tremblements de terre, etc. Plusieurs définitions ont été proposées pour le terme « **pollution** » parmi lesquelles :

- La pollution est une dégradation d'un milieu naturel par des substances chimiques et des déchets industriels ou naturels (à l'exemple des ordures ménagères).

Définition admise par le comité scientifique officiel de la Maison-Blanche pour la protection de l'environnement en 1965.

- La pollution est une modification défavorable du milieu naturel qui apparaît en totalité ou en partie comme le sous-produit de l'action humaine, au travers d'effets directs ou indirects altérant les modalités de répartition des flux d'énergie, des niveaux de radiation, de la constitution physico-chimique du milieu naturel et de l'abondance des espèces vivantes. Ces modifications peuvent affecter l'homme directement ou au travers des ressources en produits agricoles, en eau et autres produits biologiques. Elles peuvent aussi l'affecter en altérant les objets physiques qu'il détient, les possibilités régénératrices du milieu ou encore en enlaidissant la nature.

La pollution de l'eau est due essentiellement aux activités humaines ainsi qu'aux phénomènes naturels. Elle a des effets multiples qui touchent aussi bien la santé publique que les organismes aquatiques, ainsi que la flore et la faune terrestre.

### I-2- Classification de la pollution

Il existe plusieurs manières de classer la pollution. Selon le type de polluant, on peut la classer en trois catégories : pollution physique, pollution chimique et pollution biologique.

#### I-2-1- Pollution physique

On parle de ce type de pollution quand le milieu pollué est modifié dans sa structure physique par divers facteurs. Elle regroupe la pollution mécanique (effluents solides), la pollution thermique (réchauffement de l'eau) et la pollution nucléaire (retombées de

radioéléments issus des explosions d'armes nucléaires, résidus des usines atomiques et accidents nucléaires).

### **I-2-2- Pollution chimique**

Elle est due au déversement des rejets industriels apportant de grandes quantités de substances chimiques dont certaines sont non dégradables.

### **I-2-3- Pollution biologique**

Il s'agit de la pollution par les micro-organismes (bactéries, virus, parasites, champignons, efflorescences planctoniques, etc. [15].

Selon l'origine de la pollution, on distingue quatre catégories : pollution domestique, urbaine, agricole et pollution industrielle.

### **I-2-4- Pollution domestique**

Elle est due principalement aux rejets domestiques (eaux de lavage, huiles de vidange, matières fécales, etc.)

### **I-2-5- Pollution urbaine**

Ce sont les eaux des habitations et des commerces qui entraînent la pollution urbaine de l'eau. Les polluants urbains sont représentés par les rejets domestiques, les eaux de lavage collectif et de tous les produits dont se débarrassent les habitants d'une agglomération notamment des rejets industriels rejetés par les entreprises en quantités variables selon l'importance de l'agglomération et son activité.

Le « tout -à- l'égout » est une expression significative; elle exprime cette diversité. On trouve les excréments, les restes d'aliments, les déversements d'abattoirs et hospitaliers, les lessives, les détergents, les insecticides, les hydrocarbures, les déchets de la petite industrie et divers produits toxiques.

### **I-2-6- Pollution agricole**

L'agriculture, l'élevage, l'aquaculture et l'aviculture sont responsables du rejet de nombreux polluants organiques et inorganiques dans les eaux de surface et souterraines. Ces contaminants comprennent à la fois des sédiments provenant de l'érosion des terres agricoles, des composés phosphorés ou azotés issus des déchets animaux et des engrais commerciaux, notamment nitrates et phosphates. Les pesticides sont utilisés en agriculture pour protéger les

cultures et les récoltes contre les insectes prédateurs afin d'augmenter les rendements. Le lessivage de ces produits phytosanitaires utilisés en agriculture entraîne la contamination des eaux par des substances toxiques (pesticides) [16]. Par ailleurs, les pesticides ne sont pas biodégradables.

### **I-2-7- Pollution industrielle**

Le développement accéléré des techniques industrielles modernes a engendré une pollution très importante. En effet, celle-ci est devenue plus massive, plus variée et plus insidieuse. Devant l'extrême diversité de ces rejets, une investigation propre à chaque type d'industrie est nécessaire : il est donc primordial d'être parfaitement informé sur les procédés de fabrication et le circuit des réactifs et des produits [17]. Il est évident que les effluents déversés sans traitements appropriés entraînent des changements indésirables dans le milieu récepteur et des pollutions très néfastes.

### **I-3- Pollution par les colorants**

#### **I-3-1- Introduction**

Les peintures rupestres, les hiéroglyphes égyptiens, les enluminures et étoffes du moyen âge, attestent de l'importance de la couleur dans toutes les époques de l'histoire. Un **colorant** proprement dit est une substance qui possède deux propriétés spécifiques, indépendantes l'une de l'autre, la **couleur** et l'**aptitude à être fixée sur un support** tel qu'un textile [18].

Les colorants furent, pendant très longtemps, extraits du milieu naturel : plantes, animaux et minéraux. Le coût d'obtention était souvent très élevé et les procédés d'application plus ou moins reproductibles et très fastidieux. Les premiers colorants synthétiques datent du milieu du 19ème siècle. L'évolution de l'industrie des colorants a été étroitement liée au développement de la teinture synthétique et de la chimie en général [18].

L'industrie des colorants synthétiques est née en 1856 quand le chimiste Anglais William Henry Perkin, dans une tentative de synthèse de la quinine artificielle pour soigner la malaria, a obtenu la première matière colorante synthétique qu'il appela « mauve » (aniline, colorant basique). Perkin a breveté son invention et il a installé une chaîne de production, qui serait bientôt suivie par d'autres. De nouveaux colorants synthétiques commencent à apparaître sur le marché. Ce processus a été stimulé par la découverte de la structure

moléculaire du benzène en 1865 par Kekulé. En conséquence, au début du 20ème siècle, les colorants synthétiques ont presque complètement supplantés les colorants naturels [19].

Les colorants synthétiques représentent un groupe relativement large de composés chimiques rencontrés pratiquement dans notre vie quotidienne. La production mondiale est estimée à  $7 \cdot 10^5$  tonnes/an, dont 140000 tonnes/an sont rejetées dans les effluents au cours des différentes étapes d'application et de confection [20, 21]

### I-3-2- Les colorants synthétiques

Les colorants possèdent des groupements qui lui confèrent la couleur : appelés chromophores et des groupements qui permettent sa fixation : auxochrome.

La molécule colorante est un chromogène, plus la libération d'un électron par le groupement chromophore est facile, plus la couleur est intense.

D'une manière générale, les colorants consistent en un assemblage de groupes chromophores, auxochromes et de structures aromatiques conjuguées (cycles benzéniques, anthracène, perylène, etc.). Lorsque le nombre de noyaux aromatiques augmente, la conjugaison des doubles liaisons s'accroît. L'énergie des liaisons  $\pi$  diminue tandis que l'activité des électrons  $\pi$  ou  $n$  augmente et produit un déplacement vers les grandes longueurs d'onde. De même, lorsqu'un groupe auxochrome donneur d'électrons (amino, hydroxy, alkoxy...) est placé sur un système aromatique conjugué, ce groupe se joint à la conjugaison du système  $\pi$ , il peut y avoir hyper conjugaison et la molécule absorbe dans les grandes longueurs d'onde et donne des couleurs plus foncées [22].

Le tableau 1 représente les groupements chromophores et auxochrome par intensité décroissante [23, 24, 25, 26]

**Tableau 1** : Principaux groupements chromophores et auxochromes.

Groupements chromophores	Groupements auxochromes
Azo (-N=N-)	Amino (-NH <sub>2</sub> )
Nitroso (-NO ou -N-OH)	Méthylamino (-NHCH <sub>3</sub> )
Carbonyl (=C=O)	Diméthylamino (-N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> )
Vinyl (-C=C-)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO <sub>2</sub> ou =NO-OH)	Alkoxy (-OR)
Sulphure (>C=S)	Groupements donneurs d'électrons

L'utilisation des colorants doit répondre à certains critères tels que la résistance à l'abrasion, la résistance à l'oxydation chimique et aux attaques microbiennes et la stabilité photolytique des couleurs [27]. Les colorants sont utilisés dans le domaine de textile à 60%, papier 10%, matières plastiques 10%, cuirs et fourrures 3%.

### **I-3-3- Classification des colorants**

Les colorants synthétiques sont classés selon leur structure chimique (classification chimique) leur méthode d'application sur différents substrats (textiles, papier, cuir, matières plastiques, etc.) et de la couleur qui dépend du groupement auxochrome (classification tinctoriale).

#### **I-3-3-1- Classification chimique**

##### **I-3-3-1-1 Les Colorants azoïques**

C'est en 1863 que Mitscherlich découvre l'azobenzène  $C_6H_5-N=N-C_6H_5$ , mais c'est Peter Griess qui effectue les premiers travaux systématiques à partir de 1858 en donnant la méthode de préparation très générale de ces produits. Le groupement chromophore (-N=N-) a été découvert par P. Griess en 1858 [28]. Suivant le nombre de chromophores « *azo* » rencontrés dans la molécule, on distingue les mono-azoïques, les diazoïques et les polyazoïques.

Les colorants azoïques sont caractérisés par la présence au sein de la molécule d'un groupement azoïque (-N=N-) reliant deux noyaux benzéniques. Cette catégorie de colorants est actuellement la plus répondue sur le plan de l'application, puisqu'ils représentent plus de 50% de la production mondiale de matières colorantes [29, 30]. Les colorants azoïques se répartissent en plusieurs catégories ; les colorants basiques, acides, directs et réactifs solubles dans l'eau, et les azoïques dispersés et à mordant non-ioniques insolubles dans l'eau. On estime que 10-15% des quantités initiales sont perdues durant les procédures de teinture et sont évacuées sans traitement préalable dans les effluents [30]. Or ces composés organiques cancérogènes sont réfractaires aux procédés de traitements habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [31].

##### **I-3-3-1-2- Les colorants anthraquinoniques**

Les colorants anthraquinoniques sont d'un point de vue commercial, les plus importants, après les colorants azoïques. Leur formule générale dérivée de l'anthracène montre que le chromophore est un noyau quinonique sur lequel peuvent s'attacher des

groupes hydroxyles ou amino. Ces produits sont utilisés pour la coloration des fibres polyester, acétate et tri acétate de cellulose. Ils constituent en effet la classe de colorants présentant la plupart du temps les meilleures stabilités à la lumière et aux agents chimiques. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le groupe chromophore carbonyle ( $=C=O$ ) sur un noyau quinonique, qui est le chromogène [32].

#### **I-3-3-1-3- Les colorants du diphénylamine et du triphénylméthane**

Les colorants triphénylméthanes dérivent du triphénylméthane, qui est un hydrocarbure possédant trois cycles phényle liés à un carbone central. On retrouve cette structure de base dans un grand nombre de composés organiques colorés. Les colorants triphénylméthanes et leurs dérivés hétérocycliques constituent la plus ancienne classe de colorants synthétiques. Actuellement bien moins importants que les colorants azoïques et anthraquinoniques, ils ont conservé une certaine valeur commerciale, car ils permettent de couvrir la totalité de la gamme de nuances. Les triphénylméthanes sont utilisés intensivement dans les industries papetières et textiles pour teindre le nylon, la laine, la soie et le coton. Leur utilisation ne se limite pas à l'industrie. On les retrouve également dans le domaine médical comme marqueurs biologiques et comme agents antifongiques chez les poissons et la volaille.

#### **I-3-3-1-4- Colorants au soufre**

Ce sont des colorants de haut poids moléculaire, obtenus par la sulfuration de combinaisons organiques. Ils sont transformés en leuco dérivé sodique par réduction à l'aide de sulfure de sodium. Les colorations obtenues ont une bonne résistance à la lumière ainsi qu'à l'eau ; par contre, ces colorants ne sont pas résistants au chlore [32].

#### **I-3-3-1-5- Les colorants d'alambic**

Ces colorants donnent une couleur bleue (bleu ciel intense), stable à la lumière et à différentes actions chimiques et thermiques. Ayant des groupements carbonyles, ils sont insolubles dans l'eau. La forme énolique est appelée leuco-composé et, sous l'action d'une base, se transforme en forme soluble, alors utilisable [33].

#### **I-3-3-1-6- Phtalocyanines**

Ils ont une structure complexe basée sur l'atome central de cuivre. Les colorants de ce groupe sont obtenus par réaction du dicyanobenzène en présence d'un halogénure métallique

(Cu, Ni, Co, Pt, etc.). Le plus utilisé est la phtalocyanine de cuivre, qui est le plus stable. Ils sont largement utilisés dans le domaine des pigments [32].

#### **I-3-3-1-7- Les colorants quinoléiques**

La structure principale des colorants quinoléiques est basée sur les aryles substitués de n-quinoléine et n-quinoldiamine. Cependant, les deux produits sont insolubles seulement lors de la substitution de l'hydrogène des groupements imino par les radicaux suivie de l'acquisition d'une coloration à l'action des acides et des bases [33]. On les utilise dans le domaine de l'industrie du cuir et de la fourrure (tanneries).

#### **I-3-3-1-8- Colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes tirent leur appellation de l'indigo dont ils dérivent. Ainsi, les homologues sélénisés, soufrés et oxygénés du bleu indigo provoquent d'importants effets hypsochromes avec des coloris pouvant aller de l'orange au turquoise. Un colorant indigoïde est celui dont la coloration est une variante de l'indigo (bleu-violet). Les colorants indigoïdes sont utilisés comme colorants textiles, comme additifs en produits pharmaceutiques en confiserie, ainsi que dans les diagnostics médecine [34].

#### **I-3-3-1-9- Les colorants xanthènes**

Ce sont des composés qui constituent les dérivés de la fluorescéine. Ils sont dotés d'une intense fluorescence. Peu utilisés en tant que teinture, leur faculté de marqueurs lors d'accidents maritimes ou de traceurs d'écoulement pour des rivières souterraines est malgré tout bien établie. Ils sont aussi utilisés comme colorants alimentaires, cosmétiques, textiles et impression [35, 36].

#### **I-3-3-1-10- Les colorants nitrés et nitrosés**

Ils forment une classe de colorants très limitée en nombre et relativement ancienne. Ils sont actuellement encore utilisés, du fait de leur prix très modéré lié à la simplicité de leur structure moléculaire caractérisée par la présence d'un groupe nitro (-NO<sub>2</sub>) en position ortho d'un groupement électro-donneur (hydroxyle ou groupes aminés).

### **I-3-3-2- Classification tinctoriale**

#### **I-3-3-2-1- Colorants réactifs**

Les colorants réactifs constituent la dernière classe de colorant apparue sur le marché. Leur utilisation est très importante, notamment dans le domaine de l'habillement (la solidité à la lumière n'est suffisante que pour des applications en ameublement). Ce sont des colorants de synthèse constitués d'une partie colorante chromogène (groupe chromophore) sur laquelle est (sont) fixé(s) un (ou plusieurs) groupement (s) réactif(s) électrophile(s) destiné(s) à former une liaison chimique stable, covalente, solide avec les fonctions hydroxyles de la cellulose et les NH<sub>2</sub> et NH des polyamides, voire plus rarement avec les fonctions amines ou sulfures des protéines de la laine [37]. La réaction entre le colorant et la cellulose est obtenue par l'action d'un agent alcalin (soude caustique, carbonate de sodium,...etc.) qui absorbe l'atome ou le groupement réactif électronégatif du colorant pendant que l'ion coloré se lie à la cellulose [38].

#### **I-3-3-2-2- Colorants directs**

Ce sont des colorants à caractères anioniques (R-SO<sub>3</sub>Na); ils sont solubles dans l'eau et utilisés en solution aqueuse. La solubilité de ces colorants dans l'eau est réduite par l'addition des sels neutres de métaux alcalins (sulfate de sodium, chlorure de sodium, etc. Ceux d'entre eux qui sont les moins stables à la lumière sont utilisés dans la teinture des tissus de doublures, des fils de laine, des tapis et pour beaucoup d'articles à bon marché [38].

#### **I-3-3-2-3- Colorants dispersés**

Les colorants dispersés (ou dispersifs) donnent des couleurs stables à la lumière, aux acides, au formaldéhyde et aux actions thermiques. Ils sont non-ioniques, insolubles dans l'eau et sont utilisés pour la coloration sous forme de dispersion aqueuse. Ils sont solubles dans la phase organique des fibres dépourvues de groupement acides ou basiques (fibres synthétiques telles que polyester, polyamide, polyacrylonitrile...). Ils sont importants pour la teinture de l'acétate de cellulose et des fibres synthétiques et ne renferment pas de groupement solubilisant (-SO<sub>3</sub>Na). Les colorants dispersés sont essentiellement adsorbés sur la fibre polyamide par une attraction sur des sites polaires en nombre limité et le mécanisme de dissolution est en réalité presque marginal.

**I-3-3-2-4- Les colorants acides ou anioniques**

Ils sont solubles dans l'eau grâce à leurs groupements sulfonates ou carboxylates, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide. L'affinité colorant-fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupements amino des fibres textiles.

**I-3-3-2-5- Les colorants basiques ou cationiques**

Les colorants basiques ou cationiques sont des sels d'amines organiques, ce qui leur confère une bonne solubilité dans l'eau. Les liaisons se font entre les sites cationiques des colorants et les sites anioniques des fibres. En phase de disparaître dans la teinture de la laine et de la soie, ces colorants ont bénéficié d'un regain d'intérêt avec l'apparition des fibres acryliques, sur lesquelles ils permettent des nuances très vives et résistantes.

**I-3-4- Toxicité des colorants**

La toxicité des colorants vient de l'ignorance des chercheurs ou des utilisateurs de leurs structures chimiques qui diffèrent d'un type à un autre. Ainsi que du mode de l'emploi lors de l'utilisation. Beaucoup d'études [39,40] ont montré les effets toxiques et/ou carcinogéniques des colorants azoïques, ce qui signifie que les effluents contenant ces colorants doivent être traités avant d'être rejetés en milieu naturel. Leur toxicité est en fait due à la teneur en groupements cancérigènes tels que les groupements aromatiques, phtalogènes, cyanurés, sel de baryum et de plomb. Ces groupements cancérigènes (sous forme électrophile ou radicalaire) attaquent les bases pyrimidiques de l'ADN et de l'ARN et causent par conséquent, une altération du code génétique avec mutation et risque de cancer [41]. Miller [42] s'est intéressé particulièrement à la toxicité des colorants azoïques, lesquels sont caractérisés par la présence de groupe azo ( $-N=N-$ ). La rupture des liaisons azoïques de ces dernières entraîne la formation d'amines primaires qui causent la méthémoglobinémie, caractérisée par un empêchement du transport d'oxygène dans le sang. L'allergie respiratoire aux colorants réactifs a été rapportée pour la première fois en 1978 par Alanko [43] chez des sujets employés à la pesée et au mélange de ces colorants en poudre depuis deux ans et présentant un asthme et / ou rhinite d'origine professionnelle.

#### **I-3-4-1- Toxicité des colorants azoïques**

La toxicité des azoïques par exposition aux colorants et à leurs métabolites n'est pas un fait nouveau. Dès 1895, l'augmentation du nombre de cancers de la vessie observés chez des ouvriers de l'industrie textile, est reliée à leur exposition prolongée aux colorants azoïques [44]. Depuis, les travaux effectués sur ces colorants ont démontré que ces composés chimiques présentaient des effets cancérigènes pour l'homme et l'animal [29, 45, 46].

L'azobenzène est reconnu pour être un composé génotoxique au même titre que l'amarante, la tartrazine et le rouge cochenille qui figurent parmi les colorants azoïques les plus dangereux pour l'homme [44] et ils ont été retirés des listes de colorants alimentaires dans la plupart des pays. Les effets cancérigènes des composés azoïques s'expriment par leurs dérivés amines [45]. La toxicité des azoïques est accrue par la présence de substituants sur le noyau aromatique notamment des groupes nitro (-NO<sub>2</sub>) et halogènes (particulièrement Cl). Selon l'EPA [44], l'estimation des risques de cancer impose de fixer une concentration limite de 3,1µg/L en colorant azoïque dans l'eau potable.

#### **I-3-4-2- Toxicité des triphénylméthanes**

Les composés de la famille des triphénylméthanes sont des composés reconnus comme étant génotoxiques pour les cellules bactériennes et mammifères [45, 46]. Cho et al. [47], Fernandes et al. [48], Rao [49] et Culp et al. [50] ont établi que le vert malachite, colorant couramment utilisé en industrie et comme antifongique, est un composé fortement cytotoxique pour les mammifères. La nature cancérigène des triphénylméthanes se manifeste principalement par voie bactérienne [51] ou levure [52, 53]. Dans le cas du vert de malachite, c'est suite à l'exposition à son métabolite, le leuco-(vert malachite), que le nombre de cancer chez les rats et les souris augmente [50]. Son homologue, le cristal violet, est dégradé par digestion bactérienne en une cétone de Michler et p-diméthylaminophenol [54]. Or ces composés sont facilement convertis par biodégradation en amines cancérigènes et mutagènes [55]. Par conséquent le traitement par voie biologique de tels composés est susceptible de rendre la solution plus toxique que celle de départ.

#### **I-3-4-3- Toxicité des colorants indigoïdes**

Les colorants indigoïdes sont considérés très toxiques et leur contact peut causer des irritations de peau et d'œil, Ils peuvent également causer des dommages permanents à la cornée et sa conjonctive. La consommation de ses colorants peut être fatale, car ils sont

cancérogènes et peuvent produire et/ou développer une toxicité neuronale aigüe [56]. On a également établi que ces colorants provoquent des tumeurs à l'emplacement de leur application [57]. L'indigo carmine, en injection intraveineuse pour le diagnostic du système urinaire, peut causer des hypertensions graves, des effets cardiovasculaires et respiratoires pour les patients [58, 59]. Il peut également causer des irritations gastro intestinales avec nausées, vomissements et diarrhée [58, 60]. Des essais de toxicité du colorant ont indiqué une toxicité à long terme chez les souris [61] et une toxicité à court terme chez le porc [62].

#### **I-3-4-4- Toxicité des colorants xanthènes**

Les colorants xanthènes sont toxiques pour un large spectre d'insectes [63, 64]. Ces études ont été étendues aux nématodes gastro-intestinaux bovins par Burg et al [65] et Hawkins et al [66, 67]. Quand ils ont démontré que l'érythrosine B, un colorant xanthène décrit chimiquement comme tetraiodofluorescéine, était phototoxique pour le troisième stade des larves (L3) de ces parasites. Plus récemment, les colorants xanthènes ont été utilisés pour rehausser l'activité antivirale de quelques composés spécifiques [68]. Le mécanisme fondamental par lequel les colorants xanthènes ont un effet toxique sur les organismes vivants est la réaction de photooxydation légère dépendante [25], précédemment connu sous le nom d'action photodynamique [69, 70].

#### **I-4- Colorants textiles, Environnement et santé**

Le principal problème environnemental qui se pose dans l'industrie textile est celui des quantités d'eau rejetées et de leurs charges chimiques. Les autres questions importantes sont la consommation énergétique, les émissions dans l'atmosphère, les déchets solides et les odeurs qui peuvent représenter des nuisances significatives dans certains traitements. Les émissions dans l'atmosphère sont habituellement captées à la source. Comme elles sont contrôlées depuis longtemps dans différents pays. On dispose de bonnes données historiques sur les rejets atmosphériques pour chaque procédé spécifique. Ce n'est pas le cas pour les émissions dans l'eau.

En effet, les flux provenant des différents procédés sont mélangés et donnent un effluent final dont les caractéristiques résultent d'une combinaison complexe de facteurs, tels que les types de fibres et les présentations de matières traitées, les techniques mises en œuvre et les types de produits chimiques et d'adjuvants utilisés.

#### I-4-1- Les dangers potentiels

**Eutrophisation** : est la modification et la dégradation d'un milieu aquatique, lié en général à un apport excessif de substances nutritives (azote provenant surtout des nitrates agricoles et des eaux usées, et secondairement de la pollution automobile, et phosphore, provenant surtout des phosphates et des eaux usées) [71], qui augmentent la production d'algues et d'espèces aquatiques. Sous l'action des microorganismes, les colorants libèrent des nitrates et des phosphates dans le milieu naturel. Ces ions minéraux introduits en quantité trop importante peuvent devenir toxiques pour la vie piscicole et altérer la production d'eau potable. Leur consommation par les plantes aquatiques accélère leur prolifération anarchique et conduit à l'appauvrissement en oxygène par inhibition de la photosynthèse dans les strates les plus profondes des cours d'eau et des eaux stagnantes [72].

**Sous-oxygénation** : lorsque des charges importantes de matière organique sont apportées au milieu via des rejets ponctuels, les processus naturels de régulation ne peuvent plus compenser la consommation bactérienne d'oxygène. Manahan [73] estime que la dégradation de 7 à 8 mg de matière organique par des microorganismes suffit pour consommer l'oxygène contenu dans un litre d'eau.

**Couleur, turbidité, odeur** : l'accumulation des matières organiques dans les cours d'eau induit l'apparition de mauvais goûts, prolifération bactérienne, odeurs pestilentielles et colorations anormales. Willmott *et al.* [74] ont évalué qu'une coloration pouvait être perçue par l'œil humain à partir de  $5 \cdot 10^{-6}$  g/L. En dehors de l'aspect inesthétique, les agents colorants ont la capacité d'interférer avec la transmission de la lumière dans l'eau, bloquant ainsi la photosynthèse des plantes aquatiques.

#### I-4-2- Les dangers à long terme

**La persistance** : les colorants organiques synthétiques sont des composés impossibles à épurer par dégradations biologique naturelle [75]. Cette persistance est due principalement à leur réactivité chimique :

- Les aromatiques sont plus persistants que les alcanes,
- Les composés saturés sont plus persistants que les insaturés,
- La persistance des aromatiques augmente avec le nombre de substituant,
- Les substituants halogènes augmentent plus la persistance des colorants que les groupements alkyles.

**La bioaccumulation** : désigne la capacité des organismes à absorber et concentrer dans tout ou une partie de leur organisme (partie vivante ou inerte telle que l'écorce ou le bois de l'arbre, la coquille de la moule, la corne, etc..) certaines substances chimiques, éventuellement rares dans l'environnement (oligoéléments utiles ou indispensables, ou toxiques indésirables). Chez un même organisme, cette capacité peut fortement varier selon l'âge et l'état de santé, ou selon des facteurs externes (saison, teneur du milieu en nutriments ou cofacteurs). Certaines substances non ou peu dégradables comme les colorants sont persistantes dans les organismes (bio-persistance) vivants, car elles ne sont pas métabolisées. Leur possibilité d'accumulation est d'autant plus importante que les organismes n'ont pas d'autres alternatives que de les éliminer (processus long) ou de les stocker.

**Cancer** : Si la plupart des colorants ne sont pas toxiques directement, une portion significative de leurs métabolites l'est [75]. Leurs effets mutagènes, tératogènes ou cancérogènes apparaissent après dégradation de la molécule initiale en sous produits d'oxydation: amine cancérogène pour les azoïques [76] et leuco-dérivé pour les triphénylméthanes [50].

### **I-5- Méthodes de traitement les effluents textiles**

Au cours des différentes étapes de teintures, des quantités plus ou moins importantes de colorants sont perdues par manque d'affinité avec les surfaces à teindre ou à colorer. Ces rejets organiques sont toxiques et nécessitent une technique de dépollution adaptée. Le traitement des rejets textiles, compte tenu de leur hétérogénéité de composition, conduira toujours à la conception d'une chaîne de traitement assurant l'élimination des différents polluants par étapes successives. La première étape consiste à éliminer la pollution insoluble par l'intermédiaire de prétraitements (dégrillage, dessablage, déshuilage..) et/ou de traitements physiques ou physico-chimiques assurant une séparation solide - liquide.

Les techniques de dépollution intervenant le plus couramment en deuxième étape dans les industries textiles d'après Barclay et Buckley [77], Kurbus *et al.* [78], ces techniques se divisent en trois types: (physique, chimique et biologique).

➤ **Physique :**

Méthode de précipitation (coagulation, floculation et sédimentation).

Adsorption.

Osmose inverse et filtration.

Incinération.

➤ **Chimique :**

Oxydation (oxygène, ozone, oxydation tels que NaOCl et H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

Réduction (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>4</sub>).

Méthode de complexation.

Résine échangeuse d'ions.

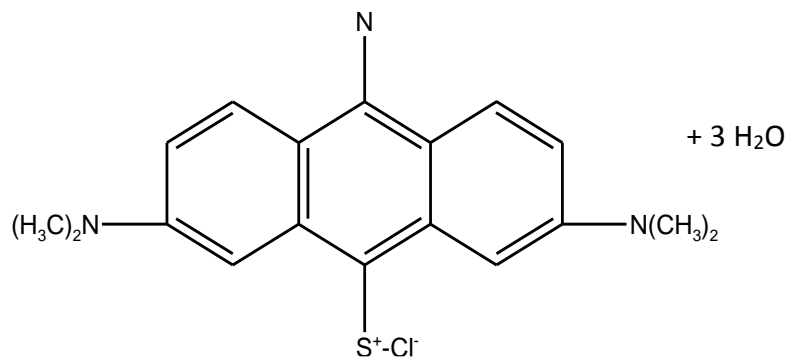
➤ **Biologique :**

Traitement aérobie.

Traitement anaérobie.

### I-6- Le bleu de méthylène

La nomenclature chimique du bleu de méthylène est le chlorure de méthylthionium ou thiazine, et sa formule brute est C<sub>16</sub>H<sub>18</sub>Cl.N<sub>3</sub>S, et sa formule chimique est :



**Figure 1:** Structure du bleu de méthylène hydraté.

Le bleu de méthylène est un colorant réagissant spécifiquement avec une muqueuse, il permet d'une part de connaître un épithélium intestinal de siège anormal sur l'estomac ou l'œsophage d'autre part de mieux dessiner la muqueuse intestinale. On trouve le bleu de méthylène dans toutes les bonnes pharmacies, on peut l'avoir en cristaux (ça se conserve indéfiniment) ou en solution [79].

Le bleu de méthylène est un antiseptique à faible action bactéricide et fongique, c'est un antidote contre l'empoisonnement à l'ammoniac et au nitrate. C'est aussi un antistress, une goutte, lors de l'introduction de nouveau poissons, peut éviter l'apparition de maladies dues au stress (nous remarquons que lors du stress des points blancs apparaissent sur le poisson).

**Tableau 2** : Les propriétés physico-chimiques du bleu de méthylène.

	Masse molaire (g/mol)	Couleur	Odeur	Température de fusion (°C)	Densité apparente (kg/m <sup>3</sup> )	Solubilité (g/L) à 20 °C	
						Dans l'eau	Dans l'éthanol
Bleu de méthylène	319,86	Bleu foncé	Inodore	180	400 à 600	50	10

Le bleu de méthylène est largement utilisé dans le domaine des textiles comme colorant, et spécialement dans les décors. On peut l'utiliser en prévention contre toutes les maladies dues à un champignon (par exemple l'ichtyophiriose et points blancs). On peut aussi l'utiliser pour protéger les poissons contre les changements de température qui provoquent souvent l'apparition de maladies dues à des champignons. La dose à utiliser est de 0,15 à 0,2 mg/L, la dose toxique pour les poissons est de dix fois la précédente, ce qui le rend le produit peu dangereux à manipuler [79].

De même, de nombreux colorants susceptibles de fixer les ions H<sup>+</sup> peuvent être utilisés pour des extractions donnant ainsi des composés colorés qui facilitent des dosages spectrophotométriques. Les colorants les plus utilisés sont: La rhodamine B, le vert brillant, le violet de méthyle, le violet cristallisé, la fuchsine, le bleu de méthylène, la safranine T, et le vert de malachite [80, 81]. Autres informations toxicologiques: L'ingestion de quantités élevées provoque l'apparition d'irritation des voies respiratoires. Dans des conditions de manipulation appropriées un danger n'est cependant pas probable.

### I-7- Le bleu bemacid E-TL

Les colorants Bemacid sont des colorants industriels de synthèse destinés à la teinture des textiles chimiques de nature polyamide et qui sont utilisés par la SOITEX de Tlemcen (Algérie) ont été classés en groupes E, N ou F en fonction de leurs propriétés tinctoriales et de leurs solidités. Le colorant utilisé dans ce présent travail est le bleu bemacid E-TL, appartenant au groupe E qui se distingue par un niveau élevé de solidité à la lumière, un bon pouvoir de migration, un bon pouvoir couvrant les striures d'origine cinétique, une bonne

combinabilité, un épuisement rapide même à basse température et une fixation rapide à la vapeur saturée. [[www.bezema.com](http://www.bezema.com)] de formule brute  $C_{31}H_{26}N_3NaO_6S$  (Cas EINECS 267-224-0) et masse molaires de 591,65 g/mol.

## **I-8- Les métaux lourds**

### **I-8-1- Introduction**

Parmi les polluants pouvant contaminer les eaux, l'accent est mis, ces dernières années sur les micropolluants métalliques, plus précisément, les métaux lourds. Ces éléments, souvent considérés comme peu toxiques par rapport à un certain nombre de composés organo halogénés présentent toutefois l'inconvénient majeur de ne pas être biodégradables.

En raison de leur persistance, les métaux lourds ne peuvent être réduits ou éliminés mais sont seulement transformés, c'est pourquoi leurs rejets dans les eaux et les sols constituent à long terme une menace particulière sur l'environnement [82]. L'industrie reste dans sa quasi-totalité, le seul responsable des rejets de métaux lourds dans l'eau. La nécessité de réduire ces rejets n'est plus à discuter [83].

### **I-8-2- Définition**

On appelle "métal lourd" tout métal de densité supérieure à 5 000 Kg/m<sup>3</sup>, de numéro atomique élevé et présentant un danger pour l'environnement et/ou pour l'homme [84]. Dans les sciences environnementales, les métaux lourds associés aux notions de pollution et de toxicité sont généralement : l'arsenic (As), le cadmium (Cd), le chrome (Cr), le cuivre (Cu), le mercure (Hg) et le plomb (Pb) [85]. Il serait par ailleurs d'usage aujourd'hui de parler de métaux toxiques et non de métaux lourds.

Les métaux lourds peuvent être également définis comme :

- Tout métal ayant un numéro atomique élevé, en général supérieur à celui de sodium (Z=11).
- Tout métal pouvant être toxique pour les systèmes biologiques

Il y a certaines caractéristiques communes à l'ensemble des métaux lourds et qui les rendent dangereux pour les systèmes vivants :

- Ils sont non biodégradables au cours du temps.
- Ils sont toxiques à de très faibles concentrations.
- Ils ont tendance à s'accumuler dans les organismes vivants et à se concentrer au cours des transferts de matière dans les chaînes trophiques.

### I-8-3- Les sources d'émission

Chaque année, une quantité importante de métaux lourds est introduite dans l'environnement par l'intermédiaire de sources naturelles et humaines. Cette contamination à plusieurs origines.

#### I-8-3-1- Sources d'origine naturelle

Elles sont dues essentiellement aux éruptions volcaniques, aux météorites, à l'érosion des roches, aux infiltrations ainsi qu'à la biolixiviation [86].

#### I-8-3-2- Sources d'origine humaine

Les principales origines d'émission des métaux lourds sont les secteurs industriels. Ils sont nombreux et variés. On pense immédiatement aux industries d'extraction et de traitement de ces métaux. Celles-ci rejettent en effet des eaux usées inévitablement chargées en métaux tel que : Le cadmium, le chrome, le cuivre, le zinc, le plomb, etc.

Elles sont cependant loin d'être les seules concernées et d'ailleurs différents secteurs de l'industrie chimique occupent une place de choix dans cette problématique des rejets métallifères avec par exemple, l'utilisation de catalyseurs métalliques est des procédés d'électrolyse pour la préparation du chlore et de la soude. Les teneurs des principaux métaux lourds (valeurs moyennes des émissions) de sources naturelles et artificielles en (tonnes /an) dans le monde sont représentées dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Valeurs moyennes des émissions des métaux lourds dans le monde [87].

Métaux	Valeur moyenne des émissions (Tonnes/an)	
	Source naturelle	Source artificielle
Chrome	44,00	30,77
Cuivre	28,00	38,19
Nickel	30,00	55,64
Plomb	12,00	331,85
Zinc	45,00	131,82

#### I-8-4- Principales industries de rejets de métaux lourds

L'eau est évidemment un élément particulièrement important pour les polluants en général et les métaux lourds en particulier car l'eau va entraîner des réactions chimiques liées à l'acidité, l'alcalinité, la température, l'oxygénation...etc. Les principales industries responsables de ces effluents sont illustrées dans le tableau 3.

**Tableau 3:** Principales industries de rejets [87].

Types d'industrie	Types de métaux rejetés
Traitement de surface	chrome, cadmium, nickel, cuivre
Production de peinture	zinc, cadmium, cuivre
La tannerie	Chrome
Production d'insecticides et d'herbicides	cuivre, mercure, zinc, manganèse
La fermentation	cuivre, zinc.
Les engrais	cadmium, cuivre, nickel, zinc, plomb
Carburants	nickel, cuivre, cadmium, mercure, manganèse

#### I-8-5- Normes et réglementations

Après s'être intéressés à la mesure en continu des polluants majeurs, les nouvelles réglementations se sont penchées sur les problèmes des métaux lourds. Ceci s'explique par le fait que leurs effets sur l'homme et l'environnement ne cessent d'être mis en lumière, voire prouvées pour certains [85].

##### I-8-5-1- Normes Algériennes

Le décret N°93-165 du dix juillet 1993, relatif aux rejets d'effluents liquides industriels [6] fixe un certain nombre de seuils à ne pas dépasser quant à l'émission de métaux lourds dans l'environnement. Les valeurs maximales sont fixées pour une température de 30°C et un pH qui doit être compris entre 5,5 et 8,5.

**Tableau 4 :** Les normes Algériennes des rejets d'effluents liquides industriels [88].

Eléments	Valeurs maximales (mg/L)
CN	0,1
Al	5,0
Cd	0,2
Cr <sup>3+</sup>	3,0
Cr <sup>6+</sup>	0,1
Fe	5,0
Mn	1,0
Hg	0,01
Ni	5,0
Pb	1,0
Cu	3,0
Zn	5,0
Phénol	0,5

#### I-8-6- Toxicologie des métaux lourds

Quand ils ne contaminent pas les eaux souterraines par lessivage, les éléments traces métalliques, non dégradables dans le sol, s'y accumulent puis pénètrent dans les plantes que les animaux consomment ensuite, l'homme y compris. On estime ainsi que les végétaux récoltés stockent environ 1 % des métaux présents dans l'horizon de surface [89]. Pour l'homme, l'inhalation de poussières et d'aérosols reste la principale source d'intoxication, mais les risques liés à l'absorption de métaux lourds par ingestion d'eau ou de nourriture ne sont toutefois pas négligeables. Des exemples historiques montrent qu'une contamination accidentelle massive par ingestion peut avoir des conséquences dramatiques à l'échelle de toute une population. C'est ce qui s'est produit lors de la catastrophe tristement célèbre de la baie de Minamata, au Japon, dans les années 50 [90] : une usine de produits chimiques déversait dans la mer le mercure alors employé comme catalyseur. Les coquillages et les poissons, largement consommés par la population locale, furent fortement contaminés et des teneurs en mercure furent mesurées jusqu'à deux ordres de grandeur au-dessus des normes établies par l'OMS. Près de 2000 personnes furent contaminées et la pêche fut interdite pendant 40 ans dans la baie.

Il existe une troisième voie d'introduction des polluants dans l'organisme, la voie dermique, qui intervient en cas de contact direct avec les substances. Cependant, quel que soit

le mode de contamination, les éléments s'accumulent dans l'organisme (sang, foie, cerveau, reins...) et ne sont éliminés que très lentement.

La directive européenne 99/45/CE a défini dans son article 2 les catégories de danger des substances. Ci dessous nous reprenons celles s'appliquant à la toxicité des métaux lourds :

- *Irritantes* : si, n'étant pas corrosives, par contact immédiat, prolongé ou répété avec la peau ou les muqueuses, elles peuvent provoquer une réaction inflammatoire.
- *Nocives* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent entraîner la mort ou nuire à la santé de manière aiguë ou chronique.
- *Mutagènes* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent entraîner des défauts génétiques héréditaires ou en augmenter la fréquence.
- *Cancérogènes* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent induire le cancer ou en augmenter la fréquence.
- *Toxiques pour la reproduction* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée, elles peuvent produire ou augmenter la fréquence d'effets nocifs non héréditaires dans la progéniture (substances tératogènes) ou porter atteinte aux fonctions ou capacités reproductives mâles ou femelles.
- *Très toxiques* : si, par inhalation, ingestion ou pénétration cutanée en très petites quantités, elles entraînent la mort ou nuisent à la santé de manière aiguë ou chronique.

#### I-8-7- Procédés de traitement des eaux chargées en métaux lourds

D'après le rapport 261 (2000-2001) de l'office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques [91], les méthodes de traitement des eaux chargées en métaux lourds sont données dans le tableau 5.

**Tableau 5** : Méthodes de traitement des principaux métaux lourds [91].

Métaux lourds	Les solutions de traitement
Arsenic Mercure Plomb Zinc Vanadium Argent Nickel Chrome III Chrome VI	Coagulation Filtres à sable Filtration Charbon Actif Préchloration Electrodialyse Echangeurs d'ions Osmose inverse Hautes concentration

**I-9- Le nickel**

Le nickel peut se présenter sous la forme massive d'un métal blanc- bleuâtre, brillant, ou sous la forme d'une poudre grise, est un oligo élément rencontré en quantité assez importante dans la nature. Le minerai de nickel existant à l'état naturel ne présente pas de danger significatif. En revanche les produits de synthèse présentent un potentiel de risque considérable [92]. Les principaux composés du nickel sont :

- Le nickel tetracarbonyl ((Ni(CO)<sub>4</sub>) : liquide incolore très toxique dont les mélanges avec l'air sont explosifs et qui sert de matériau de base pour la fabrication du nickel pur.
- Le monoxyde de nickel (NiO) : poudre gris vert insoluble dans l'eau, utilisé pour la coloration des verres.
- Dichlorure du nickel (NiCl<sub>2</sub>) : utilisé pour la coloration des céramiques, pour la fabrication des catalyseurs au nickel et pour le nickelage galvanique.

**Tableau 6:** Quelques propriétés physico-chimiques du nickel.

<b>Propriétés physico-chimiques</b>	
Formule brute	Ni
Numéro atomique	28
Masse atomique (g/mol)	58,71
Masse volumique (g/cm <sup>3</sup> à 25°)	8,9
Point de fusion (°C)	1455
Point b'ébullition (°C)	2730
Solubilité	Insoluble dans l'eau, soluble dans l'acide chlorhydrique et l'acide sulfurique, ainsi que dans l'acide nitrique dilué.

#### Normes admissible

Les doses limites admissibles pour éviter l'exposition au nickel carbonyle [93].

Nickel métallique	1mg/m <sup>3</sup>
Composés solubles en nickel	0,1mg/m <sup>3</sup>
Sulfure de nickel gris, fumé et poussière en nickel	1mg/m <sup>3</sup>
Nickel carbonyle	0,35 à 0,5

L'absorption de quantités trop importantes de nickel peut avoir les conséquences suivantes:

- ✓ Plus de risque de développer un cancer des poumons, du larynx et de la prostate.
- ✓ Nausées, vomissements et vertige après une exposition au gaz.
- ✓ Echec respiratoire.
- ✓ Echec de naissance.
- ✓ Asthme et bronchite chronique.
- ✓ Réactions allergiques telles que des éruptions cutanées (principalement avec les bijoux).
- ✓ Problèmes cardiaques.

L'intoxication aiguë par voie orale provoque essentiellement des troubles digestifs (nausée, vomissement, diarrhée, douleur abdominale). L'ingestion chez plusieurs personnes de 15 à 45 mg/kg de nickel sur 24 heures (sous forme de chlorure et de sulfate) a entraîné également, dans quelque cas, une petite élévation de la bilirubinémie [94 à 103].

De nombreux cas d'asthme sont liés à une exposition à des composés soluble de nickel, des crises pouvant apparaître dans les minutes qui suivent l'exposition ou bien plusieurs heures après [94 à 103].

Chez les travailleurs de raffinerie de nickel, des rhinites et des sinusites chronique, des polyposes nasales, de l'anosmie et dans certains cas des perforations de la cloison nasale [96 - 103].

## **CHAPITRE II : MODE D'ELIMINATION DES POLLUANTS**

### **II-1- Adsorption**

#### **II-1-1- Définition**

L'adsorption est un phénomène physico-chimique se traduisant en particulier par une modification de concentration à l'interface de deux phases non miscibles. L'adsorption, phénomène de surface, est donc à distinguer de l'absorption phénomène de profondeur. Le processus inverse de l'adsorption est appelé désorption. Il existe cinq types d'interfaces, selon la nature des deux phases contiguës : gaz/solide, gaz/liquide, liquide/ liquide, liquide/solide et solide/solide, et pour chacun de ces types d'interface, on peut distinguer le cas où ces phases sont pures de celui où elles constituent des mélanges [104]. Le solide qui est le siège de cette adsorption est appelé solide adsorbant et le composé gazeux ou liquide qui subit l'adsorption est appelé adsorbat.

#### **II-1-2- Principe**

L'adsorption est un phénomène de fixation de molécules sur la surface d'un solide. Ce phénomène est utilisé pour récupérer les molécules indésirables de fluide dispersées dans un solvant. La fixation provient de l'établissement entre le solide et les molécules, de liaisons de Van der Waals (liaisons de type électrostatique de faible intensité avec des énergies d'interaction variant entre 5 et 40 kJ/mol) [105].

L'affinité de l'adsorbant vers l'adsorbat est due à deux types de liaisons : chimique ou physique, on parle de l'adsorption physique, pour la différencier de l'adsorption chimique qui met en jeu des forces de plus grandes intensités (du type liaison covalente), et qui modifie la structure moléculaire du soluté (contrairement à l'adsorption physique); ce qui rend en général le processus irréversible.

#### **II-1-3- Les différents types d'adsorption**

Les forces agissant à la surface d'un solide qu'il soit catalyseur ou pas proviennent d'une insaturation. Quand un solide est exposé à un gaz, la concentration de ce gaz à la surface du solide est très supérieure à celle en phase gazeuse. Cette concentration très importante des molécules de gaz est appelée l'adsorption, selon la force de cette adsorption et la nature des liaisons qui unissent les molécules adsorbées au solide. Il est possible de distinguer deux types d'adsorption : chimique (chimisorption) et physique (physisorption).

### II-1-3-1- Adsorption physique

L'adsorption est dite physique ou physisorption lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physique entre les atomes, ou groupement d'atome du solide et les molécules de gaz ou liquide [106]. Ces forces ne détruisent par l'individualité des molécules adsorbées, elles correspondent à des énergies faibles. La physisorption est normalement un processus instantané même aux températures basses. Elle ne nécessite donc pas d'énergie d'activation, et les molécules de gaz ou liquide sont retenues par la surface presque aussi rapidement qu'elles l'atteignent.

### II-1-3-2- Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'adsorption peuvent être de l'ordre de 200 kJ/mol (10 fois supérieur que dans le cas de l'adsorption physique) [106].

En général, l'adsorption chimique est plus lente est très sensible à la température. Elle nécessite pour la désorption des gaz une température plus élevée que l'adsorption physique. Plus la température est basse plus l'équilibre est atteint rapidement.

L'adsorption a lieu jusqu'à l'établissement d'un équilibre entre les molécules adsorbées et celles en phase gazeuse ou liquide. L'équilibre s'établit à une vitesse qui dépend de la température, de la pression et des forces qui entrent en jeu entre l'adsorbat et l'adsorbant.

Le tableau ci dessous résume la différence entre la chimisorption et la physisorption.

**Tableau 7:** Distinctions entre la chimisorption et la physisorption.

Paramètres	Physisorption	Chimisorption
Adsorbant	Tous les solides	Quelques solides
Adsorbat	Tous les gaz au dessous de la température critique	Quelques gaz réactifs chimiquement
Domaine de température	Basse température	En général, haute température
Chaleur d'adsorption	Basse ( $\Delta H_{ads} = \Delta H_{con}$ )	Elevée ( $\Delta H_{adsorption} = \Delta H_{réaction}$ )
Vitesse	Rapide	Moyenne
Energie d'activation	Energie faible	Energie élevée
Recouvrement	Multicouche possible	Une monocouche
Réversibilité	Très réversible	Souvent irréversible
Importance	Détermination de la surface spécifique et de la taille des pores	Détermination et l'explication de la cinétique d'adsorption

La physisorption est toujours exothermique, la chimisorption est usuellement exothermique, cependant il est possible de rencontrer des phénomènes de chimisorption endothermique.

#### II-1-4- Phénomène à l'interface solide-liquide

Si l'adsorption d'un gaz-solide est un phénomène facile à mettre en évidence, il n'est pas de même pour un liquide pur. On ne met que très difficilement en évidence la phase adsorbée à l'interface entre un solide et un liquide pur, car les propriétés de cette phase adsorbée sont généralement trop peu différentes de celles de la phase liquide.

La seule manifestation mesurable lors de la formation d'une interface solide-liquide en dehors des phénomènes de mouillage et de non mouillage, est un phénomène thermique appelé chaleur de mouillage ou plus exactement chaleur d'immersion [107]. Cette chaleur provient de la disparition de la surface libre du solide et de son remplacement par l'interface solide-liquide.

Soit  $h_i^0$  la chaleur d'immersion par unité de masse de solide, elle est exprimée en joules par gramme, et si  $a_0$  est la surface spécifique de l'adsorbant, la chaleur d'immersion par l'unité de surface du solide est  $h_i^0$  qui égale au rapport  $h_i$  (chaleur d'immersion par gramme de solide) sur  $a_0$  c'est à dire :

$$h_i^0 = \frac{h_i}{a_0} \quad (1)$$

Le tableau 8 donne la chaleur d'immersion de quelques systèmes.

**Tableau 8:** Chaleur d'immersion  $h_i^0$  (mJ/m<sup>2</sup>) de divers adsorbants dans quelques liquides.

Substances	Gel de silice	Charbon actif
Benzène	85- 130	110 -170
Ethanol	200 -250	120 -160
Eau	200 -250	50 – 90

#### II-1-5- Facteurs Influençant l'adsorption

La théorie de l'adsorption des liquides par les solides est beaucoup moins complète que celle de l'adsorption des gaz ou des vapeurs par les solides. Ceci est, sans aucun doute, dû aux nombreux facteurs qui rendent l'étude de tels phénomènes beaucoup plus difficile à

interpréter avec certitude que l'adsorption en phase gazeuse. Des connaissances, on peut toutefois dégager quelques données qui mettent en évidence l'influence de facteurs divers sur l'évolution de l'adsorption.

### II-1-5-1- Concentration

Pour les faibles concentrations de produit a dissous, on observe, en général, que le taux d'adsorption en fonction de la concentration de substance dissoute suit la loi de Freundlich qui peut alors s'écrire pour les solutions :

$$\frac{x}{m} = k_f C_{eq}^{\frac{1}{n}} \quad (2)$$

Avec

x: Masse de la substance adsorbée (g).

m: Masse de la substance adsorbante (g).

$C_{eq}$ : Concentration à l'équilibre de la substance dissoute dans la solution (mg/L).

K et n: Constantes. n (intensité d'adsorption) prend une valeur supérieur à 1, en général comprise entre 2 et 10, qui dépendent de la nature de l'adsorbat, de l'adsorbant et de la température.

On observe fréquemment qu'avec l'accroissement de la concentration, l'adsorption passe par un maximum puis décroît pour devenir négative.

### II-1-5-2- Vitesse d'adsorption

Alors que l'adsorption physique des gaz ou des vapeurs par les adsorbants solides est extrêmement rapide, l'adsorption en phase liquide est beaucoup moins rapide, un exemple sur l'adsorption des gaz, c'est la purification de l'air renfermant un gaz toxique par passage au travers d'une cartouche de masque à gaz ne dure qu'une fraction de seconde. La viscosité de la solution doit être un facteur agissant sur la vitesse d'adsorption, et il est vraisemblable qu'en diminuant la viscosité, par chauffage, on accroît la vitesse. C'est une des raisons pour les quelles on effectue à température élevée la décoloration de solutions par adsorbants solides.

### II-1-5-3- Nature de l'adsorbant

Etant donné que la substance à adsorber doit se mouvoir dans un solvant plus ou moins visqueux, l'adsorbant travaillant en phase liquide a, en général, des caractéristiques

différentes de celles des adsorbants utilisés en phase gazeuse. Dans ce dernier cas, une grande capacité d'adsorption est liée à une surface interne très développée, et le diamètre des capillaires qui engendrent cette surface doit être juste suffisant pour permettre la pénétration des molécules dans ces capillaires. Les adsorbants travaillant en milieu liquide agissent tout d'abord par leur surface externe. L'adsorption en volume qui est la plus importante en phase liquide, l'adsorption a lieu le plus souvent par mélange, l'adsorbant étant introduit dans la solution à l'état pulvérulent, est ensuite séparé par filtration. Certains adsorbants ont une action spécifique caractérisée. Le gel de silice, par exemple, est un adsorbant énergique de l'eau et des alcools, le charbon actif, au contraire, est un adsorbant médiocre de l'eau et il est souvent classé comme hydrophobe. La polarité de la surface correspond à l'affinité avec l'eau ou l'alcool. Les adsorbants polaires sont ainsi appelés « hydrophiles » et les aluminosilicates tels que les zéolithes, l'alumine poreuse, le gel de silice sont des exemples d'adsorbants de ce type. D'autre part, les adsorbants non polaires sont, en général, « hydrophobes ». Les adsorbants polymériques et les adsorbants carbonés, sont des exemples d'adsorbants non polaires qui ont moins d'affinité pour l'eau [108, 109].

#### **II-1-5-4- Nature de l'adsorbat**

Le taux d'adsorption d'une substance par un adsorbant donné restera sensiblement le même, à partir de ses solutions dans différents solvants, si le rapport de la concentration de cette substance dans un solvant donné à sa solubilité dans le même solvant reste le même d'un solvant à l'autre. Par exemple, on peut vérifier cette règle par l'adsorption de l'iode par du charbon actif, à partir de solution d'iode dans le sulfure de carbone, le chloroforme ou le tétrachlorure de carbone. L'adsorption est la même en quantité si le rapport des concentrations dans ces trois solvants est 4,5; 2; et 1. C'est-à-dire très voisin du rapport des solubilités dans ces trois solvants ; 4,8 ; 1,8 et 1.

Plus une substance est polaire, plus grande est son adsorption sur une surface polaire, toutes choses égales par ailleurs. De même, moins une substance est polaire plus grande est son adsorption sur une surface non polaire. La réduction de la concentration de l'adsorbat sur la surface de l'adsorbant entraîne l'enlèvement d'une plus grande quantité d'adsorbat à partir de la solution. Les isothermes d'adsorption sont établies en fonction de la concentration à l'équilibre entre le liquide et le solide englobant les effets cumulés de l'adsorption à la surface totale du solide (externe et interne).

### II-1-6- Isotherme d'adsorption

L'étude de l'adsorption d'un liquide ou d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et de la structure poreuse du solide. La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe que l'on appelle « isotherme d'adsorption ». La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre. Ces isothermes sont décrites par quelques modèles d'adsorption ci-dessous:

#### II-1-6-1- Modèle de Freundlich

En 1909, Freundlich a observé que l'adsorption des corps dissous par le récipient qui les contient ne semble pas conduire à des couches d'épaisseur dépassant celle d'une molécule, et a proposé une relation décrivant bien l'équilibre représenté par l'équation (2).

La constante  $k_f$  est égale à la valeur de  $x/m$  lorsque la concentration à l'équilibre est égale à 1. Le modèle de Freundlich implique que la distribution d'énergie pour les sites d'adsorption est exponentielle [110]. Les vitesses d'adsorption et de désorption varient avec l'énergie d'adsorption des sites et plusieurs couches sont possibles. Ce modèle ne suppose pas que lorsque la concentration augmente, le recouvrement de surface approche une valeur limite correspondant à une monocouche complète. Il est utilisé pour modéliser l'adsorption des eaux de rejet. La représentation graphique de  $\log(x/m)$  en fonction de  $\log(C_{eq})$  est une droite de pente  $1/n$  et d'ordonnée à l'origine  $\log(k_f)$ .

#### II-1-6-2- Modèle de Langmuir

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

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

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_{eq}}{1 + K_L C_{eq}} \quad (3)$$

Où :

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

$X/m$ : Quantité de substance adsorbée par unité de masse de l'adsorption. (mg/g)

$K_L$ : Constante correspondant à l'énergie d'adsorption.

$b$ : Capacité maximale d'adsorption. La représentation graphique de  $C_{eq} / (x/m)$  en fonction de  $C_{eq}$  est donc une droite d'ordonnée à l'origine  $1/k_L b$ , et de coefficient angulaire  $1/b$ .

### II-1-6-3- Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a trois paramètres à la forme suivante :

$$\frac{X}{m} = \frac{K_L b C_{eq}^{1/n}}{1 + K_L C_{eq}^{1/n}} \quad (4)$$

Connu aussi par l'équation de Sips [111]. Elle a été utilisée pour l'adsorption du benzène et le toluène des solutions aqueuses sur les charbons actifs granulés [112].

### II-1-7- Cinétique d'adsorption [11]

La connaissance de la cinétique de l'adsorption présente un intérêt pratique considérable pour la mise en œuvre optimale d'un adsorbant dans une opération industrielle fondée sur les phénomènes d'adsorption, ainsi que pour connaître les facteurs qu'il faut optimiser pour fabriquer ou améliorer un adsorbant conduisant à la cinétique la plus rapide possible. Il est admis, en général, que le processus dynamique de l'adsorption, tant en phase gazeuse qu'en phase liquide d'ailleurs, peut être divisé en trois étapes :

- Le transfert de masse externe, étape qui implique le transfert de l'adsorbat de la phase gazeuse à la surface de la particule d'adsorbant.
- Le transfert de masse interne, impliquant la pénétration de l'adsorbat dans le système poreux de l'adsorbant.
- L'adsorption proprement dite, cette dernière étape est considérée comme extrêmement rapide en cas des gaz, et lente en cas des liquides.

Divers modèles de la cinétique d'adsorption sont utilisés pour examiner le mécanisme d'adsorption telle que la réaction chimique, la diffusion et le transfert de masse [113].

**II-1-7-1- Le modèle pseudo premier ordre [114]**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_1 \cdot (q_e - q_t) \quad (5)$$

L'intégration de cette équation donne

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2,303} \cdot t \quad (6)$$

Avec :

$q_e$  : La capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : La capacité d'adsorption à t (mg/g).

$k_1$  : La constante de vitesse ( $h^{-1}$ ).

**II-1-7-2- Le modèle de pseudo deuxième ordre [115-116] :**

$$\frac{dq_t}{dt} = k_2 \cdot (q_e - q_t)^2 \quad (7)$$

L'intégration de cette équation aux conditions initiales, nous donne :

$$\frac{t}{q_t} = \frac{t}{k_2 q_e^2} + \frac{1}{q_e} \quad (8)$$

Avec :

$q_e$  : Capacité d'adsorption à l'équilibre (mg/g).

$q_t$  : Capacité d'adsorption à t (mg/g).

$k_2$  : Constante de vitesse ( $g / (mg / h)$ ).

$h$  : Vitesse d'adsorption initiale  $h = k_2 q_e^2$  ( $mg / (g h)$ ).

**II-2- Les adsorbants****II-2-1- Introduction**

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la

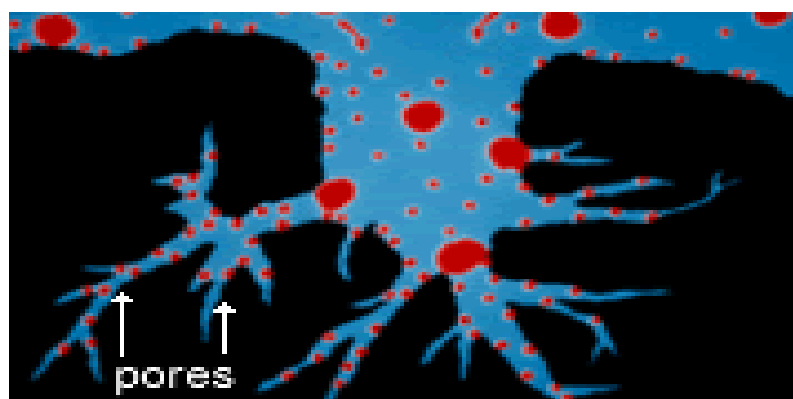
purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [117].

### II-2-2- Le charbon actif

Le charbon actif est l'adsorbant le plus utilisé dans le domaine de piégeage de polluants car il possède une excellente capacité d'adsorption [118]. Il est le plus ancien adsorbant fabriqué industriellement, il peut être obtenu à partir d'un grand nombre de matériaux contenant du carbone organique d'origine animale, végétale ou minérale, y compris (les matières bitumineuses et lignite), la tourbe, le bois ou les coques. Le principe est de créer une structure rigide et poreuse. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et pour dégager un réseau de pores. Il y a deux procédés pour la fabrication de charbon actif : la carbonisation et l'activation.

La carbonisation inclut le séchage et ensuite le chauffage pour séparer les sous-produits tels que les goudrons et les autres hydrocarbures du matériau de base, ainsi que pour dégager les gaz produits. La carbonisation est opérée en chauffant le matériau à une température de 400 à 600 °C dans une atmosphère pauvre en oxygène qui ne soutiendrait pas une combustion.

En général, les particules carbonisées sont « activées » en les exposant à un agent activant tel que la vapeur d'eau à haute température de (700 à 1200 °C). La vapeur d'eau enlève les produits de décomposition provenant de la phase de carbonisation dont le résultat est une structure de réseau de graphite tridimensionnelle. La réaction se développe plus facilement suivant des directions où le carbone est moins dense, elle crée des « tunnels » ce qui développe la taille des pores. Des temps d'exposition plus longs aboutissent à des tailles de pores plus grandes [11]. La figure 2 représente la structure du charbon actif :



**Figure 2:** Structure du charbon actif.

Le charbon actif est de plus en plus utilisé pour de nombreux usages, par exemple pour la purification de l'eau, la décoloration des huiles, la décoloration du sucre, la récupération des solvants volatils et la purification des gaz [119] et aussi employé dans le cas d'intoxication [120-121]. Le charbon actif possède des propriétés d'adsorber les matières organiques ou minérales dans l'eau [122-123].

### **II-2-3- Charbon actif en poudre (CAP)**

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains, 95-100 % de ces particules traverseront un tamis de maille donnée. Par exemple la norme ASTM D5158 classe les particules de diamètre inférieur ou égal à 0,177 mm comme CAP.



**Figure 3:** Charbon actif en poudre.

#### **II-2-3-1- 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 flocculant. 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'une inter-oxydation est alors réduite. La principale conséquence est que le nombre de sous-produits d'ozonation diminue.

**II-2-3-2- 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.

**II-2-3-3- 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 à 80 mg/L.

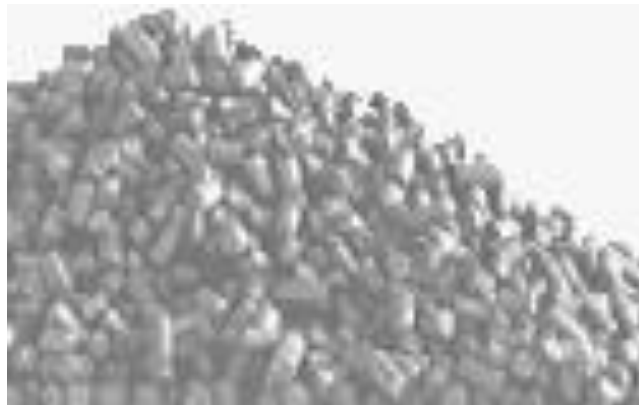
**II-2-4- Charbon actif granulé (CAG)**

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 [11]. 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.

**II-2-4-1- Utilisation du charbon actif granulé**

Le charbon actif granulé est utilisé dans le système de traitement des eaux pour la réduction des oxydants chlorés résiduels et une très faible élimination de certains sous-produits de désinfection tels que les bromates et les chlorates, et aussi utilisé pour enlever la turbidité et pour dissoudre des composés organiques, l'odeur, les taches et les colorants. Le traitement au charbon actif granulé est reconnu comme étant le procédé le plus efficace contre les goûts et les odeurs. Ce composé de faible poids moléculaire favorise une durée de vie prolongée. Le charbon actif granulé est utilisé pour l'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique sous forme de carbone dissous.

Il est utilisé en filtration pour des traitements de finition, car il permet l'amélioration de nombreux paramètres liés à la matière organique naturelle (MON) tels que: la couleur, le goût, l'odeur, demande en désinfectant. En outre, son utilisation en filtration biologique permet d'obtenir des rendements d'élimination du carbone organique biodégradable (CODB) pouvant aller jusqu'à 80 % à 18 °C, mais ne dépassant pas 30 % à 8 °C.



**Figure 4:** Charbon actif granulé.

#### **III-2-4-2- Avantages du charbon actif granulé**

- La durée de vie du charbon actif granulé dépend de l'abattement de la matière organique et du lissage des points de pesticide. Le choix du type de charbon actif est également déterminant sur le rendement de l'élimination.
- Le charbon actif granulé a une capacité d'adsorber une partie de presque toutes les vapeurs.
- Il a une grande capacité d'adsorption pour les substances organiques en particulier les solvants.
- Il retient un grand nombre de substances chimiques en même temps.
- Il fonctionne bien dans un domaine large de température et d'humidité.
- Il est inerte et on peut l'utiliser en toute sécurité.
- Il est facilement disponible et de bon marché.

**II-2-4-3- Inconvénients du charbon actif granulé**

- Durée de vie limitée.
- Pré-filtration: Les carburants dissous et matières en particules peuvent rapidement encrasser le charbon, nécessitant un prétraitement dans la plupart des cas.
- Coût: Le besoin de remplacer régulièrement le charbon épuisé rend le charbon actif granulé plus cher que le stripping pour des concentrations élevées de contaminants.
- Déchets dangereux : tout le charbon doit être finalement jeté, puisque il ne peut être régénéré qu'un certain nombre de fois, ou pas du tout dans le cas de l'adsorption de métaux ou de résidus d'explosifs. Selon les caractéristiques du charbon épuisé, il peut être jeté comme déchet dangereux, ce qui augmenterait le coût et la responsabilité.

**II-2-5- Les adsorbants hors charbon actif**

Des milieux adsorbants, autres que les matériaux carbonés, sont en service de nos jours, pour la récupération de constituants organiques, des flux de vapeur ou de liquides. Les argiles organiquement modifiées, les adsorbants polymériques et les tamis moléculaires sont des adsorbants primaires hors charbons actifs présentement utilisés dans le traitement des rejets toxiques. D'autres matériaux adsorbants sont l'alumine activée produite à partir de l'alumine hydratée, la silice, et les zéolithes. L'alumine activée est utilisée pour extraire les matières oxygénées et les mercaptans des hydrocarbures et les fluorures de l'eau. Elle est utilisée comme support de catalyseurs ou comme dessiccateur dont la surface varie entre 200 et 400 m<sup>2</sup>/g. La silice est utilisée pour séparer les hydrocarbures (surface de 300 à 900 m<sup>2</sup>/g). Les zéolithes sont des aluminosilicates. Ils sont cristallins et contiennent des micropores de dimensions uniformes. Ce sont des tamis moléculaires en raison de leur capacité à discriminer entre les molécules dont la taille est très légèrement différente. Ils sont utilisés dans les différents domaines tels la pétrochimie, la purification du gaz naturel, les industries de fabrication des détergents et des peintures et autres ; ainsi le domaine d'application des zéolithes est très vaste [124], et sa surface spécifique (de 500 à 600 m<sup>2</sup>/g) [125].

Les facteurs influençant la capacité d'un adsorbant comprennent la surface spécifique, la taille des pores, et la porosité. Quelques données concernant la surface spécifique et la porosité d'adsorbants usuels sont présentées dans le tableau 9.

**Tableau 9:** Porosité et surface spécifique de quelques adsorbants.

Adsorbant	Porosité interne (%)	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Alumine activée	25-30	235
Gel de silice	Variable	300-800
Montmorillonites (argile)	30-50	50-300
Zéolithes	20-60	300-600
Charbon de coque	50-80	800-1500
Charbon de tourbe	55	500-1600
Charbon de houille	55-80	500-1500
Charbon de bois	30-75	600-1500

## II-2-6- Propriétés du charbon actif

### II-2-6-1- Composition

La composition chimique du charbon actif dépend de la nature de la matière première initiale ainsi que des traitements qu'elle peut subir (activation). Il peut renfermer en dehors du carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène, de l'azote ou du phosphore. Le charbon actif est le terme générique employé pour décrire une famille des adsorbants carbonés avec une forme fortement cristalline. Le carbone est arrangé en forme quasi graphitique en particules de petites tailles. Une grande variété de produits de charbon actif est disponible exhibant des caractéristiques nettement différentes dépendant de la technique de matière première et l'activation utilisée dans leur production. En choisissant un charbon actif, il est important d'avoir une compréhension claire des caractéristiques adsorptives et physiques du matériau afin d'optimiser les disponibilités d'exécution.

Le charbon actif est un matériau solide, sans goût [126]. Il est un adsorbant à très large spectre, la plupart des molécules organiques se fixent à sa surface, les plus mal fixées étant les molécules les plus courtes, c'est à dire celles qui contiennent moins de trois atomes de carbone (exemples : alcool simple, premier acide organique et les substances moins polaires). Il contient un nombre considérable de cavités ou pores ce qui lui confère une surface de contact considérable comprise entre 700 et 1500 m<sup>2</sup>/g. Le charbon actif se distingue du carbone élémentaire par l'élimination de toutes les impuretés non carbonées et l'oxydation de sa surface [125].

### **II-2-6-2- Sources de production**

L'adsorbant carboné peut être préparé à partir de nombreuses sources par une grande variété de méthodes. L'index de Merck divise ces méthodes en quatre formes de base :

- Noir animal obtenu en calcinant les os, le sang, la viande, etc.
- Noir de fumée obtenu par une combustion incomplète de gaz naturel.
- Noir lampant obtenu en brûlant des matières telles que les graisses, des huiles, de résines, etc.
- Charbon actif préparé à partir du bois et des matières végétales [126].

### **II-2-7- Utilisations spécifiques**

Le charbon actif est utilisé dans la purification des gaz (atmosphère confinée) ou les liquides alimentaires (huiles, sucres, eau potable). En effet, il est déjà utilisé couramment dans le traitement des gaz à grande échelle, notamment pour capter du CO<sub>2</sub> dans le contexte de production de l'hydrogène pur, et précisément par procédé PSA [127]. Il présente une bonne adsorptivité du CO<sub>2</sub>, une adsorptivité relativement faible du CO, de N<sub>2</sub> et d'O<sub>2</sub>, et très faible pour H<sub>2</sub> [99]. En principe le charbon actif est un agent décolorant, désodorisant. Il peut aussi être utilisé pour extraire l'éthylène des installations de stockage de fruits [128]. L'utilisation primaire du charbon actif est le traitement de l'eau y compris l'eau potable (24 % de l'utilisation), des eaux de rejet (21 %) et le traitement de l'eau souterraine (4 %) ; ce qui représente approximativement la moitié de toutes les applications aux Etats-Unis [129].

Le charbon actif est utilisé dans la séparation moléculaire pour la pharmacie, le stockage de gaz, la catalyse etc., et est aussi utilisé dans le domaine médical. Il peut diminuer l'efficacité de certaines médications prescrites par ailleurs. Il est donc, toujours préférable, de prendre celles-ci avec un intervalle d'environ deux heures avant ou après la prise de charbon actif et en cas de doute, d'interroger son médecin traitant. L'adsorption de la substance ingérée diminuant ainsi son absorption gastro-Intestinal. Le charbon actif le plus utilisé dans ce domaine est le charbon actif végétal, habituellement utilisé en forme de poudre (en boîte ou en gélule), comprimés et granulés. Il peut aussi être utilisé pour la filtration de la fumée de tabac. Le charbon actif a aussi de nombreuses autres applications pour fixer les pesticides [130], dans les masques à gaz, dans les dispositifs de contrôle de pollutions tels que les convertisseurs catalytiques et la désulfuration de gaz de cheminée [131]. Le charbon actif peut être utilisé comme adsorbant pour l'extraction des matières toxiques de l'eau (ions

métalliques, substances organiques, etc.), et de l'air (SO<sub>2</sub>, NO, Cl<sub>2</sub> etc.) et utilisé dans l'industrie minérale pour la récupération de l'or des solutions appauvries [132].

Le charbon actif est largement utilisé dans les filtres à air, dans des applications industrielles et aussi pour le conditionnement de l'air. Les composés organiques volatils (COV) peuvent créer des problèmes environnementaux inacceptables s'ils sont rejetés dans l'atmosphère. Dans le domaine de métaux lourds, le charbon actif est de plus en plus utilisé. Les métaux lourds tels que le cuivre, le nickel, le cadmium, le plomb, le mercure sont extraits par ce moyen dans le traitement des effluents industriels. Les besoins en charbon actif dans tous les domaines de traitement de gaz et de liquides ne cessent de croître. Les multiples défis rencontrés dans la pollution inquiétante de l'environnement à travers le monde entier et qu'il faut relever par tous les moyens faits que la demande en charbon actif deviendra très importante à l'avenir. A titre d'exemple, le tableau 11 regroupe la demande en charbon aux Etats-Unis d'Amérique.

La demande mondiale de charbon actif devrait augmenter de 8,1 pour cent par an à 2,1 millions de tonnes en 2018, tirée par resserrement de la réglementation de la pollution et de la hausse de l'activité industrielle. Amérique du Nord restera le plus grand marché du carbone activé, tandis que la région Asie / Pacifique sera légèrement dépasser et dépassera l'Amérique du Nord d'ici 2023[137].

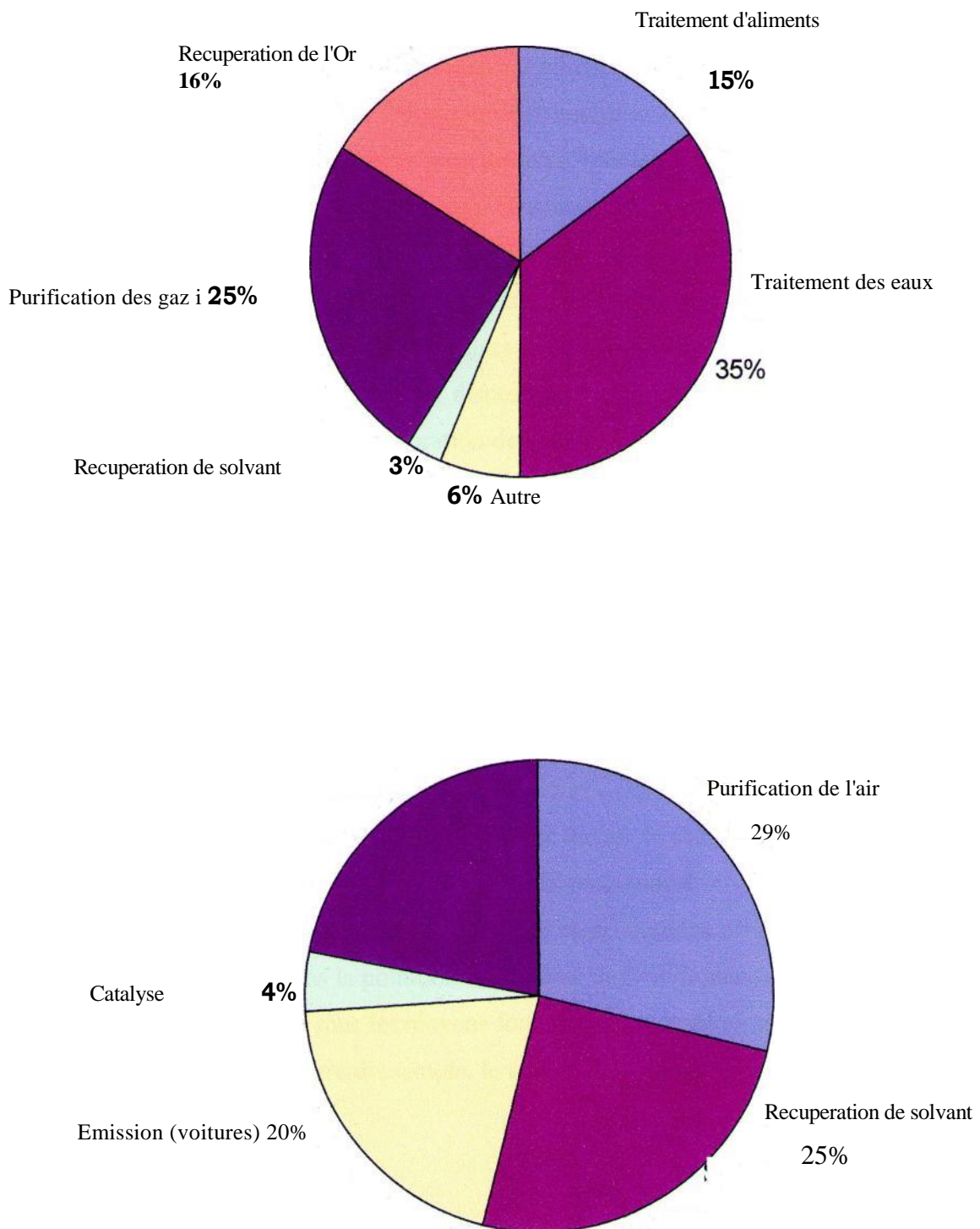


Figure 5 : application du charbon actif en phase gazeuse [137].

**Tableau 10:** Demande de charbon actif aux Etats-Unis d'Amérique (tonnes) [137].

Demande par type	1997	2002	2004	2007	2009	2014
Total	154000	199320	195045	258210	256279	532970
Charbon actif en granulé (C.A.G)	815400	108720	/	144960	/	/
Charbon actif en poudre (C.A.P)	72460	90600	/	113250	/	/
Demande par application	1997	2002	2004	2007	2009	2014
Phase liquide	120000	152661	148778	194790	163293	229064
Phase gazeuse	34000	46659	46266	63420	92986	303906

### II-2-8- Sources du charbon actif

Le charbon actif obtenu à partir de biomasses ou de sous-produits agricoles qui coûtent moins cher que les charbons actifs issus de matières fossiles, peut être fabriqué à partir de beaucoup de substances ayant une grande teneur en carbone comme les coques de grains, les déchets de maïs, les coques de noix [134]. A l'heure actuelle la demande croissante de matériaux adsorbants pour les procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons actifs à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets végétaux [135].

Parmi les matières de base (précurseurs) utilisées aujourd'hui pour fabriquer le charbon actif, figurent la sciure de bois, la tourbe, la lignite, la houille, la cellulose [136], les résines échangeuses d'ions épuisées telles que les polymères styrène-divinyle benzène [137], les résines phénol formaldéhyde [138], les pneus automobiles usagés [139,140], les boues [141] et le marc de café [142]. Le charbon actif préparé à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressant du point de vue économique, comme l'ont montré différentes études [143, 135, 144].

Les matériaux les plus effectifs et commercialement viables sont les coques de noix, les noyaux de fruits, les coques d'amande [145, 146, 147], les noyaux d'olives, les noyaux de pêches [146] et le coque de pécan [147, 148]. Les sous produits agricoles de grains d'haricots

et de coton sont aussi des sources pour la production de charbon actif. Par exemple : l'épi de maïs [149], cosses de riz et cosses de graines de soja [147] sont disponibles facilement dans beaucoup d'endroits. Le charbon actif peut être préparé à partir d'une diversité de matrices carbonées [119,121 ,150].

Des chercheurs ont mis au point un procédé efficace pour la préparation du charbon actif à partir des sciures de bois Ntola (*Gossweilerodendron balsamiferam*) et Lifaki (*entadrophragma*) et de la Bagasse de canne à sucre (*Saccharum officinarum*) par imprégnation de ces sciure dans l'acide phosphorique ou la soude caustique [151].

## **II-2-9- Transformation chimique et physico-chimique pendant la pyrolyse**

### **II-2-9-1- La pyrolyse**

La pyrolyse, un processus dans lequel un échantillon est soumis à des températures élevées sous atmosphère inerte, sert à dégager l'humidité et les matières volatiles telles que le monoxyde de carbone, l'hydrogène, le méthane et d'autres hydrocarbures, dont le résultat est un résidu solide à haute teneur en carbone avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation. La pyrolyse mène aussi à une ouverture initiale de la structure carbonée du précurseur. Les principaux paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement du pyrolysât sont :

- La vitesse du chauffage du four (°C/min).
- La température finale de pyrolyse (°C).
- Le temps de résidence dans le four (h ou min).
- La nature du matériau de départ.

La vitesse de chauffage influe sur le processus de pyrolyse, pour une vitesse assez douce on obtient peu de composés volatils et on retient, dans une certaine mesure, la structure originale [149]. La température finale détermine la perte de masse [152] et l'aspect de la surface du charbon. Le volume du produit présente alors une microporosité maximale à une température fixe, mais différente pour chaque matériau [152, 153].

En conclusion, le temps de résidence minimum nécessaire correspond à la durée d'égalisation de la température entre l'intérieur et l'extérieur de la particule en question. Le but d'un traitement préalable du matériau est d'obtenir un carbone avec des caractéristiques thermiques différentes, des groupes fonctionnels différents à la surface, ou un contenu en cendres plus faible.

### II-2-9-2- Les cendres

La cendre est un résidu inorganique de matières minérales obtenu par combustion complète du charbon ou d'un autre combustible solide. Il contient surtout de la silice, de l'alumine, de l'oxyde de fer et de la chaux. On exprime la composition des cendres en pourcentage du poids initial. Cette quantité de masse (entre 0 et 15 %) sera toujours présente dans les produits. Le produit obtenu par la pyrolyse ne possède qu'une porosité rudimentaire et ne peut pas être employé comme adsorbant sans une activation supplémentaire.

### II-2-10- Activation d'un matériau végétal

Le charbon actif peut être produit de tout précurseur carboné. On calcine le matériau pour obtenir un solide en carbone amorphe et on réalise une « activation ». Pour dégager un réseau de pores et de produit de masse inférieure. Cette perte de masse indique le degré d'activation (ou taux d'activation), habituellement appelé « burn-off ».

$$\text{burn - off}(\%) = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (9)$$

Le taux de « burn-off » augmente avec la durée de la réaction d'activation.

### II-2-11- Méthode de préparation du charbon actif

La méthode fréquemment utilisée pour la préparation des charbons actifs implique la pyrolyse du précurseur dans une atmosphère inerte suivie d'une activation. Il y a deux procédés d'activation, en l'occurrence, l'activation physique ou la gazéification partielle du carbonisat avec des gaz oxydants tels que la vapeur d'eau ou dioxyde de carbone, ou l'activation chimique en présence d'un additif tel que le chlorure de zinc ou l'acide phosphorique, pendant ou après la carbonisation. L'activation chimique implique une seule étape de chauffage et l'activation se produit à des températures plus basses.

Le but du processus d'activation est d'augmenter le volume et, dans une certaine mesure, d'élargir les pores créés durant le processus de pyrolyse. La nature du matériau de départ ainsi que les conditions de pyrolyse prédéterminent la structure et la largeur des pores [154]. L'activation supprime les structures carbonées désorganisées, exposant ainsi les

feuillet aromatiques aux agents d'activation. La structure interne du composé ainsi obtenu est constituée d'un assemblage aléatoire de « cristallites » de type graphitique [106].

L'activation physique consiste en une oxydation à haute température (750-1000 °C) du carbonisât par un agent oxydant gazeux. Les gaz principalement utilisés, seuls ou en mélange, faiblement oxydant, sont la vapeur d'eau et le dioxyde de carbone. Le niveau de température joue un rôle important dans le processus d'activation. En effet, à basse température, la cinétique d'oxydation est faible et l'activation conduit à une distribution de la taille de pore homogène dans tout le volume du matériau. Quand la température augmente, la vitesse de réaction croît plus rapidement que la diffusion du gaz oxydant. Le procédé est donc limité par le transport du gaz oxydant au sein du matériau, ce qui conduit à une perte d'homogénéité de la porosité.

L'application des radiations de microondes offre un avantage par rapport la méthode conventionnelle (oxydation à haute température), incluse une augmentation rapide de la température, une distribution uniforme de la température et la réduction du temps et de l'énergie [155]. La différence entre l'activation avec des microondes et l'activation physique est dans la manière de générer la chaleur, dans l'activation physique le transfert de chaleur se fait par conduction et pour le chauffage par microonde, l'énergie est fournie directement au carbone au niveau moléculaire et converti en chaleur par une rotation de dipôle et friction à l'intérieur de la matrice. Les charbons actifs préparés à partir des graines de citrouille, les feuilles du bananier, les grains de tamarin et la peau des mangues par les radiations des microondes ont donnés de très bons résultats [156,157, 158, 159, 160].

L'activation chimique est un procédé alternatif qui met en jeu un agent chimique tel que l'acide phosphorique favorisant la déshydratation, puis une réorganisation structurale à des températures plus faibles que dans le procédé d'activation physique. Le précurseur est imprégné avec  $H_3PO_4$  afin d'améliorer le développement d'une structure poreuse à la suite d'un traitement thermique [161]. L'activation par l'acide phosphorique a donné de meilleurs résultats pour l'obtention de grandes surfaces en comparaison avec l'activation physique pour certains précurseurs [161].

Un inconvénient de l'activation chimique est l'incorporation d'impuretés dans le charbon lors de l'imprégnation, ce qui peut affecter les propriétés chimiques. Le réactif chimique peut être récupéré par lavage du charbon actif produit, l'utilisation de l'acide phosphorique produit un charbon de micropores plus larges [7].

### II-2-12- Structure poreuse du charbon actif

Les pores sont classés selon leur diamètre, en trois types de porosité [7], représenté dans le tableau 11.

**Tableau 11:** Distribution de la taille des pores.

Dénomination	Diamètre
Micropores	< 2 nm
Mésopores	2 – 50 nm
Macropores	> 50 nm

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre  $W_0$  par unité de masse). Les micropores et mésopores sont produits par des burn-off inférieurs à 50 %, au delà de ce degré d'activation les macropores se forment au détriment des micro et mésopores. Par conséquent, l'adsorption dans les micropores est beaucoup plus grande que sur la surface des mésopores. La surface spécifique dépend directement de la porosité : plus la microporosité est grande et plus la surface spécifique est importante [7]. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les micro et les mésopores.

### II-2-13- Réactivité de surface

Bien que la surface spécifique et la porosité jouent un rôle primordial dans les capacités d'adsorption et de catalyse du charbon ce sont les groupements fonctionnels présents à la surface du charbon qui influencent majoritairement ces capacités. Une bonne connaissance de la chimie de surface du matériau et de ses sites actifs permet donc de mieux comprendre les réactions susceptibles de se produire en surface du charbon [162].

L'importante réactivité de surface est liée aux atomes de carbone délocalisés qui ont des valences résiduelles et qui constituent par conséquent des sites très réactifs. Ces atomes de carbone montrent de grandes tendances de chimisorption vis à vis d'hétéroatomes tels que l'oxygène, l'hydrogène ou l'azote [163, 164, 165]. Des recherches ont été faites pour identifier la nature de ces sites actifs qui sont à l'origine du pouvoir catalytique et d'adsorption du charbon.

Les groupements fonctionnels de surface les plus couramment identifiés sont des fonctions oxygénées. Les complexes fonctionnels oxygénés se forment lorsque le charbon est traité par un agent oxydant. Il est maintenant admis que cette oxydation est réalisée lors de l'activation du matériau [163, 166]. Ces groupements sont de trois sortes : acides, basiques ou neutres. Les plus fréquemment identifiés sont les groupements acides [167]. Les groupes fonctionnels basiques de surface sont à ce jour moins connus [168].

La nature des groupements fonctionnels ainsi que les propriétés qui en découlent (acidité, basicité, polarité) sont dépendantes de la composition du précurseur et du processus de fabrication (carbonisation / activation). Ces groupements fonctionnels peuvent cependant être traités en post-production par l'utilisation de différents réactifs chimiques. A titre d'exemples, une nitrogénéation entraîne la formation de groupements basiques, une chloration celle de groupements polaires et une oxydation permet la formation de groupes acides [169, 168, 170, 171].

Une étude faite par POLANIA-L et all. [168] montre qu'il est possible de modifier sensiblement la teneur en groupements oxygénés de surface des carbones activés. Cela peut se faire par un traitement thermique sous gaz N<sub>2</sub>, un traitement acide, une estérification avec du méthanol ou une oxydation. Ces traitements entraînent l'augmentation ou la diminution du nombre des groupes acides ou basiques.

Les charbons actifs subissent souvent une oxydation, électrochimique (oxydation anodique) ou chimique (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>...) qui a pour but d'augmenter le nombre de groupements oxygénés en surface, car il a été montré que ces groupements fonctionnels amélioreraient le taux d'adsorption de certains composés chimiques [170, 172, 173, 165, 174, 175]. Le type de traitement d'oxydation appliqué affecte la quantité relative d'oxydes de surface [173].

L'oxydation améliore l'activité de surface en augmentant la surface spécifique par création d'ultramicropores et par création de groupes contenant de l'oxygène [176]. Après un tel traitement, il est possible de trouver jusqu'à 29 % d'oxygène parmi l'ensemble des groupements présents à la surface des pores du matériau [177].

Une oxydation importante du charbon permet également d'améliorer l'adsorption de polluants environnementaux spécifiques tels que l'acétone, l'ammoniac, le phénol... [177]. Grâce à cette oxydation poussée du charbon actif, il est envisageable de régénérer *in situ* le matériau en appliquant un chauffage par une résistance électrique [177]. Ce traitement oxydatif fait varier le caractère acide ou basique des groupements de surface. Ces changements de groupements de surface entraînent des modifications des propriétés d'adsorption du carbone activé [171].

#### II-2-14- Groupements de surface

Les charbons actifs prennent un caractère acide quand ils sont exposés à de l'oxygène ou à des oxydants tels que le peroxyde d'hydrogène, l'acide nitrique ou à des mélanges d'acides sulfuriques entre 200 et 700°C. Les processus d'oxydation augmentent la concentration en surface de ces groupes chimique [171].

Les principaux groupements acides faisant partie de la composition de surface du charbon actif de carbone activé sont les fonctions carbonyle, lactone, hydroxyle/phénol, quinone, carboxyle et ester [178, 179, 176, 173, 180]. Les trois groupes dominants sont les groupes acides carboxyliques, quinones et hydroxyles. La prédominance de ces trois fonctions peut être expliquée par les étapes d'oxydation successives. En effet la première réaction d'oxydation donne naissance à un groupement hydroxyle à partir d'un groupe -CH, celui-ci est ensuite oxydé en fonction carbonyle puis carboxyle [177].

Des groupements basiques sont également présents en surface des charbons actifs. Ils ont des structures de type pyrone ou chromène. Cette basicité est conférée par la présence de doublets. Cette propriété augmente avec un traitement thermique sous atmosphère inerte. Un traitement thermique permet l'élimination de l'oxygène or les groupements basiques se développent suite à cette disparition. Non seulement le matériau est plus basique mais il est aussi plus polaire. Par contre dès que le matériau est remis au contact de l'atmosphère donc de l'oxygène, la basicité diminue [171, 180, 165].

## II-2-15- CARACTERISATION DU CHARBON ACTIF

### II-2-15-1- Introduction

La surface spécifique disponible pour l'adsorption dans la structure poreuse du charbon actif peut être mesurée par plusieurs méthodes. Le poids des différentes substances standards telles que l'azote, iode, la mélasse, le phénol, ou le bleu de méthylène peut être utilisé pour mesurer la surface spécifique dans certaines fractions de tous les pores [181]. L'adsorption de l'azote par le modèle de Brunauer-Emmett-Teller (BET) mesure la surface spécifique du charbon actif, elle est utilisée comme un premier indicateur de niveau d'activité, elle est basée sur le principe que plus la surface spécifique est grande, plus le nombre des sites d'adsorption est disponible. Les autres adsorbats sont utilisés pour mesurer la surface spécifique liée à la taille donnée des pores. L'iode est adsorbé dans les pores relativement petits (micropores) et est ainsi une mesure approximative de la surface spécifique totale, par contre le phénol et le bleu de méthylène sont adsorbés dans les macropores et les mésopores.

### II-2-15-2- Détermination de la surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse. Elle est généralement exprimée en  $\text{m}^2/\text{g}$ . Son estimation est conventionnellement fondée sur des mesures de la capacité d'adsorption  $N_{\text{am}}$  de l'adsorbant en question, correspondant un adsorbat donné ; la molécule adsorbée doit avoir une surface connue et acceptable. Il suffit à cet effet, de déterminer la valeur de la capacité de la monocouche à partir de l'isotherme d'adsorption [182].

#### II-2-15-2-1- Méthode de Brunauer-Emmett-Teller

L'hypothèse de BET repose sur la formation de plusieurs couches de molécules adsorbées, ainsi les molécules se posent les unes sur les autres pour donner une zone interfaciale qui peut contenir plusieurs épaisseurs de molécules adsorbées. La première couche d'adsorbat se comporte comme un substrat pour une adsorption ultérieure et libère une chaleur différentielle  $H_J$  constante, tandis que pour les molécules de toutes les autres couches, la chaleur d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction  $H_L$  (chaleur latente). L'isotherme de Brunauer-Emmett-Teller (BET) peut être mise à profit pour estimer la surface spécifique d'un adsorbant ou son aire spécifique. L'isotherme BET est donnée par la relation :

$$\frac{P}{V(P_0-P)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{C-1}{V_m C} \frac{P}{P_0} \quad (10)$$

ou

$$\frac{V}{V_m} = \frac{C \cdot P}{(P_0 - P) \left[ 1 + (C-1) \frac{1}{P} \right]} \quad (11)$$

où V est le volume de gaz adsorbé, P la pression du gaz, P<sub>0</sub> la pression de vapeur au dessus de plusieurs couches de molécules adsorbées et V<sub>m</sub> le volume nécessaire pour former une couche mono moléculaire complète sur la surface d'un gramme de solide.

C est la constante donnée par l'expression :

$$C = \exp\left(\frac{H_J - H_L}{RT}\right) \quad (12)$$

où H<sub>J</sub> : chaleur différentielle (cal).

H<sub>L</sub> : chaleur latente d'évaporation (cal).

En traçant P/V·(P<sub>0</sub>-P) en fonction de P/P<sub>0</sub>, on doit obtenir une droite de pente C-1/C·V<sub>m</sub> et d'ordonnée à l'origine 1/C·V<sub>m</sub>. Ceci est calculé dans la zone d'application où P/P<sub>0</sub> est compris entre 0,05 et 0,35.

On calcule le volume correspondant à un recouvrement total V<sub>m</sub>, par la relation :

$$V_m = \frac{1}{a+b} \quad (13)$$

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

La surface spécifique A<sub>sp</sub> peut être directement calculée de V<sub>m</sub> en utilisant la relation suivante :

$$A_{sp} = \frac{P_m V_m}{RT_m} \times 6,023 \times 10^{23} \times \sigma_0 \quad (14)$$

où :

P<sub>m</sub> et T<sub>m</sub> sont la pression et la température du gaz adsorbé, et σ<sub>0</sub> la surface occupée par une molécule. σ<sub>0</sub> peut être exprimée par la relation suivante :

$$\sigma_0 = 1,09 \times \left[ \frac{M}{6,023 \times 10^{23} \times \rho} \right]^{2/3} \quad (15)$$

où :

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

### II-2-15-2-2- Indice d'iode

L'indice d'iode est la masse de l'iode (mg de  $\text{I}_2$ ) adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre est 0.02 normale (ASTM D4607, LAS 2752). Il est aussi est une mesure du volume poreux présent pour le domaine de diamètre de 10 à 28 Angstrom. 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 avec la surface spécifique dans les pores avec des diamètres moins de  $10 \text{ \AA}$ . 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 (micropores).

### II-2-15-2-3- Indice de bleu de méthylène

L'indice du bleu de méthylène est le nombre de milligrammes du bleu de méthylène adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du bleu de méthylène est égale à 1 mg/L [183]. 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  $119 \text{ \AA}^2$  [79]. Il existe une relation permettant la détermination de la surface spécifique par adsorption du bleu de méthylène sur les charbons actifs :

$$A_{sp} = \frac{1}{319,87} \cdot \frac{1}{200} (0,5 \cdot N) A_v \cdot A_{MB} \cdot \frac{1}{10} \quad (16)$$

où N est l'indice du bleu de méthylène,  $A_v$  et le nombre d'Avogadro ( $6,023 \times 10^{23}$ ), et  $A_{MB}$  la surface occupée par une molécule du bleu de méthylène ( $119 \text{ \AA}^2$ ). L'accessibilité du bleu de méthylène qui indique la mésoporosité de charbon actif, généralement pour les substances de

taille  $\leq 130 \text{ \AA}^2$ . Des valeurs de l'indice du bleu de méthylène variant entre 190 et 260 mg/g épuisées de la littérature [182].

#### II-2-15-2-4- Indice de phénol

L'indice du phénol est le nombre de milligrammes du phénol adsorbé par un gramme de charbon actif lorsque la concentration à l'équilibre du phénol est égale à 1 mg/L. Le phénol utilisé comme une première espèce pour simuler certains produits chimiques toxiques dans l'étude de l'adsorption en phase solide-liquide, et ainsi que pour mesurer la porosité du charbon actif.

#### II-2-16- Méthode de Boehm

La détermination des groupements acido-basiques à la surface du charbon actif peut être faite par l'utilisation de la méthode de Boehm [79]. Les groupements fonctionnels oxygénés présente à la surface du charbon actif sont de différente acidité qui pourrait être évaluée par titrage avec des solutions basiques de force différente. Une base d'une certaine force neutralisée seulement les acides de pKa supérieur ou égal à celui de la base [184]. Les bases utilisées dans la méthode de Boehm sont : le bicarbonate de sodium,  $\text{NaHCO}_3$  (pKa = 6,37) ; carbonate de sodium,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (pKa = 10,25) ; hydroxyde de sodium,  $\text{NaOH}$  (pKa = 15,74) ; et éthoxyde de sodium,  $\text{NaOC}_2\text{H}_5$  (pKa = 20,58) [185]. Le bicarbonate est supposé neutraliser seulement les croupes carboxyliques, le carbonate de sodium ; les groupes carboxyliques et les lactones, la soude ; les groupes phénoliques en plus de deux derniers et enfin l'éthoxyde de sodium est supposé réagir avec toutes les espèces oxygénées (de pKa > 20,58 acide extrêmement faible).

#### II-2-17- La spectrométrie infrarouge

La découverte de la région du proche infrarouge peut être attribuée à William Herschel pour son travail présenté en avril 1800 « Experiments on the Refrangibility of the invisible Rays of the sun » [153-186] en plaçant le thermomètre avant et après les limites du spectre visible il observe une élévation de température dans la zone proche du rouge, il mesura par la suite l'absorption de cette radiation par différentes substances eau de mer, eau distillée et d'autres solutions.

**II-2-17-1- Définition**

La spectrométrie infrarouge recouvre plusieurs méthodes d'identification et de dosage basées sur l'absorption (ou la réflexion) par l'échantillon du rayonnement électromagnétique. De longueur d'onde comprise entre 1 et 50 $\mu$ m. Cette bande spectrale est divisée en proche infra rouge de 1 à 2,5  $\mu$ m et en moyen infrarouge de (2,5 – 50  $\mu$ m). Le domaine du proche infrarouge a une grande importance dans l'analyse quantitative.

La partie la plus riche en information et la plus accessible expérimentalement est celle du moyen infrarouge (2,5 – 50  $\mu$ m). Les absorptions dans ce domaine constituent une signature des composés examinés et permettent de déduire des particularités de structure. Dans la gamme de longueur d'onde citée plus haut, on peut en déduire des informations sur la nature des liaisons chimiques présentes dans un composé. Chaque type de liaison (*e.g.* C=C ; C=O ; C-O) présente une absorption du rayonnement électromagnétique dans une bande de longueur d'onde relativement étroite. Cette dernière peut être légèrement modifiée par l'environnement de la liaison. ***La spectrométrie infrarouge est donc une méthode d'identification.***

**II-2-17-2 Origine de l'absorption lumineuse dans l'infrarouge**

Dans le proche et le moyen infra rouge, l'absorption de la lumière a pour origine l'interaction entre les radiations de la source lumineuse et les liaisons chimiques. L'absorption de rayonnement dans ce domaine provoque les vibrations et les rotations moléculaires. Ces vibrations sont essentiellement localisées dans les groupements fonctionnels mais n'atteignent pas le reste de la molécule ; de tels groupements fonctionnels peuvent ainsi être identifiés par leur bande d'absorption [187, 188].

## **CHAPITRE III : MATERIELS ET METHODES**

### **III-1- Introduction**

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour la protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication de charbon actif [189]. Les charbons actifs peuvent être traités suivant une attaque chimique par des agents déshydratants, ou une attaque thermique afin de les valoriser d'avantage. Dans le cadre de notre travail, le charbon actif commercial de Merck a été traité avec de l'acide sulfurique, l'hydroxyde de potassium et le carbonate de potassium, en variant la température ou le temps de contact. Puis une série de test est faite sur la fixation du nickel et du bleu de méthylène afin d'élucider l'effet de ces traitement chimiques sur les performances de fixation de ces polluants. Pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL la même procédure a été appliquée en utilisant un autre charbon commercial en l'occurrence le charbon actif Riedel de Haên, les différents traitements sont faits en utilisant de l'acide citrique, de l'hydroxyde de sodium et de l'oxalate d'ammonium.

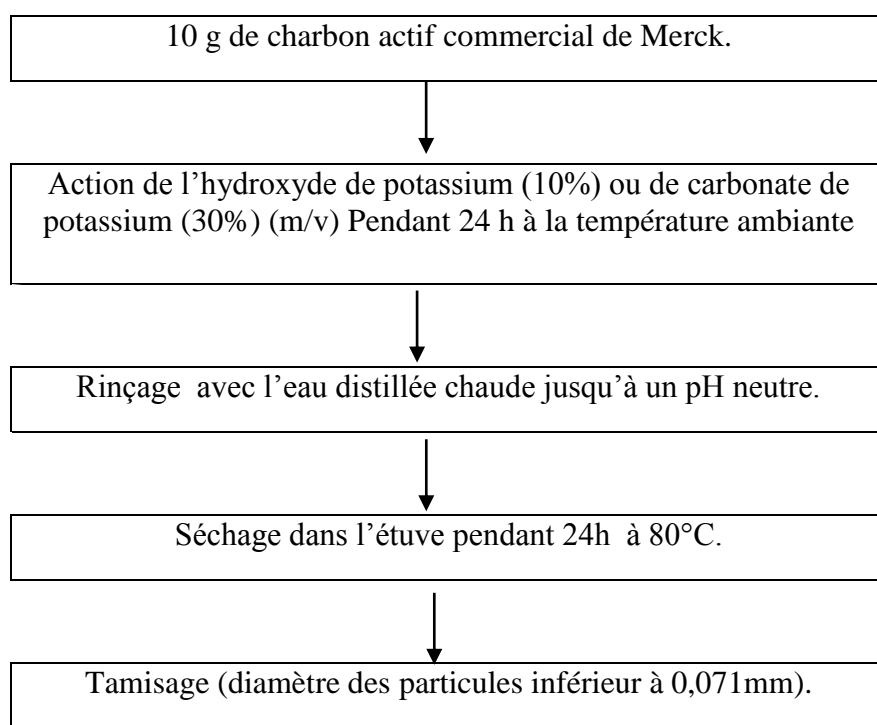
Une caractérisation des charbons actifs traité et non traité s'avère très importante afin de pouvoir comparer les deux charbons au niveau de la structure et des groupements fonctionnels. Finalement, une étude cinétique a été réalisée.

Notre travail consiste à traiter chimiquement les charbons actifs commerciaux (Merck, et Riedel de Haên) par des agents oxydants et de comparer leurs performances par rapport à leurs états non traités.

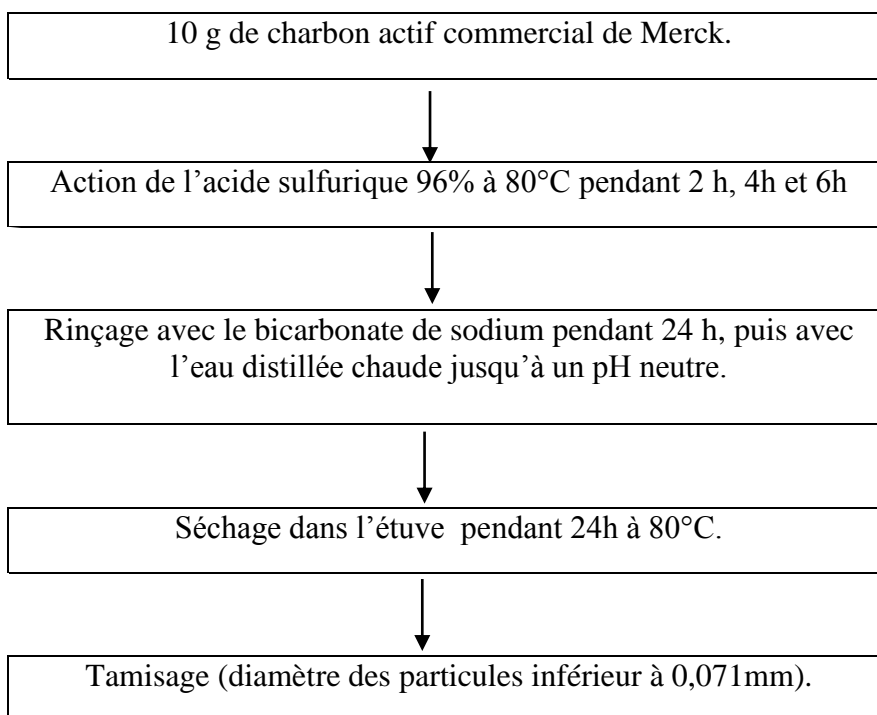
### **III-2- Préparation des charbons actifs**

Le charbon actif de Merck à été traité par l'hydroxyde de potassium, le carbonate de potassium [190] et l'acide sulfurique concentré [191-192-193] suivant le protocole présenté sur les figure 6 et 7.

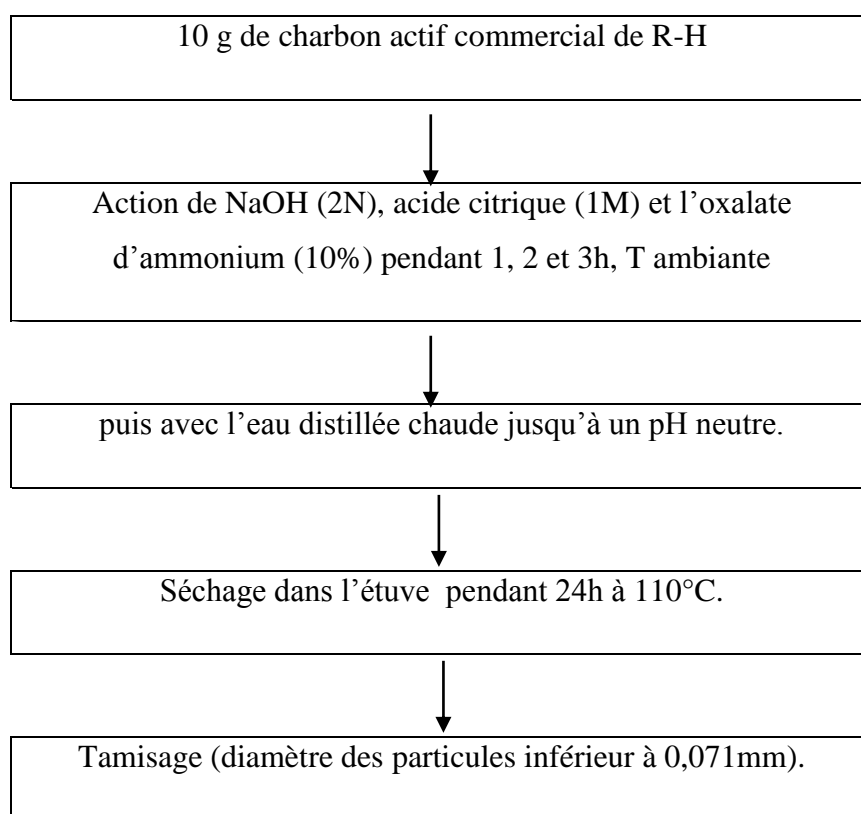
Le charbon actif Riedel de Haên a été préparé selon le protocole expérimental [194-195-196] représenté sur la figure 8.



**Figure 6:** Méthode de préparation du charbon actif traité avec l'hydroxyde de potassium ou le carbonate de potassium.



**Figure 7:** Méthode de préparation du charbon actif traité avec l'acide sulfurique.



**Figure 8:** Méthode de préparation du charbon actif traité avec de NaOH, acide citrique ou l'oxalate d'ammonium.

### III-3- Caractérisation des charbons actifs

La caractérisation des charbons actifs obtenus après les tests effectués sur les molécules choisies est fort souhaitable pour connaître les groupements fonctionnels, la surface spécifique et la porosité de ces derniers. Les analyses suivantes ont été effectuées pour caractériser les échantillons préparés.

#### III-3-1- Analyse IFTR

La spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption de l'échantillon des radiations électromagnétiques de longueur d'onde  $\lambda$  entre 1 et 1000 $\mu\text{m}$ , soit un nombre d'onde  $\nu = (1/\lambda)$  compris entre 1 et 10<sup>-3</sup> m<sup>-1</sup>.

1mg de substance solide est pulvérisé est mélangé finement avec l'huile. La pâte obtenue transformée en comprimée entre deux plaques de chlorure de sodium.

Pastillage dans du bromure de potassium : la substance solide est mélangée intimement à une quantité de bromure de potassium de 10 à 100 fois plus élevée et finalement comprimée dans une presse hydraulique sous vide. C'est la technique la plus souvent utilisée pour les solides, son avantage consiste dans le fait que le bromure de potassium n'induit pas de bandes IR additionnelles.

### **III-3-2- Analyse par diffractions de rayons X [197]**

La diffraction des rayons X est une technique d'analyse idéale pour l'étude d'échantillons solides cristallisés. A chaque phase cristalline correspond un ensemble caractéristique de pics de diffraction (diffractogramme). Cette signature unique permet donc une caractérisation et une identification de toutes les phases. Il existe trois grands types d'application :

\* Détermination très précise de structures cristallines à partir des diffractogrammes : les positions atomiques à l'intérieur de la maille cristallographique peuvent ainsi être obtenues avec une précision de l'ordre de  $10^{-3}$  nm.

\* Détermination des constituants cristallisés d'un mélange : le diffractogramme d'un mélange est le résultat de la superposition des diffractogrammes de chacune des phases en présence; la comparaison avec la base de données permet de mettre en évidence la présence de chacun des constituants du mélange.

\*Suivi de l'évolution d'une structure cristalline en fonction de différents types de traitements (thermique, chimique,...), lorsque ces traitements influent sur la structure.

Les domaines d'application sont très variés : chimie, physique, métallurgie, géologie,...

### **III-3-3- Microscopie électronique à balayage (M.E.B)**

La microscopie électronique à balayage fournit des informations sous forme d'images lumineuses, résultant de l'interaction d'un faisceau d'électrons avec un volume microscopique de l'échantillon étudié. Il est constitué d'une enceinte où un faisceau électronique est mis en forme par des lentilles électromagnétiques pour exciter l'objet à étudier. Les électrons étant très fortement absorbés par l'air, l'intérieur du microscope, et par conséquent l'échantillon lui-

même, sont sous un vide secondaire poussé. L'observation se fait sur des échantillons massifs qui doivent être rendus conducteurs (génération d'électrons secondaires).

Ce traitement s'effectue par évaporation ou pulvérisation cathodique (« sputtering ») sous vide, d'un métal lourd (or, platine...) formant un film de quelques dizaines de nanomètres épousant la surface de l'échantillon. L'échantillon est balayé par un faisceau d'électrons issu d'un filament en tungstène parcouru par un courant électrique. Le faisceau d'électrons est focalisé sur la surface de l'échantillon sous forme d'une tache (spot), déplacée ligne par ligne de façon à balayer une surface rectangulaire. Le wehnelt, plaque percée d'un orifice et portée à une tension positive de quelques centaines de Volts, est placée à proximité de la pointe du filament. L'accélération des électrons est réalisée par une deuxième plaque percée également d'un orifice, et portée à un potentiel ajustable. Le flux d'électrons est ensuite limité par les diaphragmes et focalisé sur l'échantillon à l'aide de différentes bobines électromagnétiques.

#### **III-3-4- Le point de charge nulle $pH_{zpc}$**

$pH_{zpc}$  c'est le pH où la surface totale du charbon chargée négativement [198], à ce propos, des volumes de 50 mL d'une solution de NaCl (0,01M) sont placés dans des béchers, puis le pH de la solution est ajusté de 2 à 12, en ajoutant de l'acide chlorhydrique ou de l'hydroxyde de sodium 0,1N. Une masse 0,15 g de charbon actif est introduite dans la solution, le mélange est agité pendant 48h après on prélève le pH final.

#### **III-3-5- Indice d'iode**

##### **III-3-5-1- Définition**

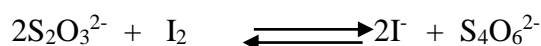
La capacité d'un charbon actif à adsorber un colorant peut être évaluée à travers l'adsorption d'iode dans une solution aqueuse. Cette indication est en relation avec la surface spécifique d'un charbon actif (les micropores). Généralement, un adsorbant avec un indice d'iode élevé a une surface spécifique élevée et susceptible d'adsorber des molécules de petites tailles [199]. D'après la littérature, Un bon charbon actif est celui qui a un indice d'iode supérieur à 900mg/g. La concentration en iode est déterminée par la méthode volumétrique, en utilisant une concentration de 0,05mol/L de thiosulfate de sodium avec le thyodène comme indicateur à la concentration résiduelle d'iode de 0,01mol/L conformément à la méthode standard d'ASTM D64 [200].

**III-3-5-2- Méthode iodométrique**

L'analyse par iodométrie est basée sur les phénomènes d'oxydo- réduction liés à la transformation de l'iode élémentaire en ions I<sup>-</sup>, ou inversement:



Si l'on ajoute de l'iode libre à une solution de thiosulfate de sodium, il se produit la réaction suivante:



L'ion thiosulfate (réducteur) est oxydé par l'iode moléculaire.

**III-3-5-3- Préparation des solutions**

- **Solution d'iode**

Pour préparer une solution d'iode de concentration 0,1N, il faut: 12,69 g d'iode. Peser 30 g de d'iodure de potassium cristallisé et le dissoudre dans la quantité d'eau la plus faible possible. Peser maintenant 12,69 g d'iode sublimé et le rajouter à KI se trouvant dans une fiole de 1 litre, mettre le couvercle puis agiter jusqu'à ce que l'iode se dissolve. Compléter avec de l'eau distillée jusqu'au trait de jauge. Laisser la solution à l'abri de la lumière avant son utilisation.

- **Solution de thiosulfate de sodium**

Pour préparer une solution de thiosulfate de sodium Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 5H<sub>2</sub>O de concentration 0,1N, il en faut 24,82 g transmettre dans une fiole jaugée de 1L. Ajouter un peu d'eau distillée jusqu'à ce que le thiosulfate se dissolve puis compléter au trait de jauge.

- **Dosage de la solution d'iode par la solution titrée de thiosulfate de sodium**

Prendre 20 mL de la solution d'iode étudiée dans un erlenmeyer de 250 mL, mettre le thiosulfate de sodium dans la burette, verser le thiosulfate goutte à goutte dans la solution d'iode jusqu'à ce que la couleur devienne jaune pâle. Ajouter 2 à 3 mL d'empois d'amidon (ou thyodene) et continuer le dosage jusqu'à ce que la solution d'iode devienne transparente (incolore). Lire le volume de thiosulfate versé et on déduire la normalité.

- **Détermination de l'Indice d'iode**

Pour déterminer l'indice d'iode de chaque charbon actif, il faut:

1–une solution de HCl de concentration (5% v/v).

2–une solution d'iode 0.1N = 0,05 mol/L.

3–une solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> de concentration 0,1N = 0,1 mol/L.

Peser 1.00g de l'échantillon qui a été séché auparavant (150±3°C) pendant 3 heures, le transposer dans un flacon, ajouter 10 cm<sup>3</sup> de HCl concentré et remuer doucement jusqu'à ce que l'échantillon soit complètement mouillé, laisser bouillir pendant 30 secondes, enlever le flacon de la plaque chauffante et laisser refroidir à température ambiante; transposer 100 cm<sup>3</sup> de la solution d'iode dans le flacon, boucher le flacon immédiatement et agiter pendant 30 secondes vigoureusement, 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 la solution de Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> jusqu'à ce que la solution devienne pâle, ajouter 2 cm<sup>3</sup> d'empois d'amidon (ou thyodene) 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:

$$R = V' \times 0,001 \quad (17)$$

Lorsque R n'appartient pas à l'intervalle [0,004 – 0,0017M] la procédure doit être répétée. Si R est dans l'intervalle [0,004 – 0,0017M], calculer le facteur de correction (D) qui est donné par la relation suivante:

$$D = \left[ \frac{0,01}{R} \right]^{0,165} \quad (18)$$

L'indice d'iode est calculé à partir de l'équation suivante :

$$indice\ d'\ iode = \left[ \frac{1269,1 - (V' \cdot 27,92) \cdot D}{m_0} \right] \quad (19)$$

### III-3-6- Indice du bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un colorant type qui sert à calculer la surface spécifique d'un adsorbant, de ce fait une masse 0,1 g de charbon actif de Merck traité et non traité est agitée avec 25 mL de solution en bleu de méthylène à des concentrations différentes, le mélange est

filtré et analysé.

La capacité maximale d'adsorption est obtenue à partir de l'isotherme de Langmuir linéarisée et la surface spécifique est calculée par l'équation suivante :

$$S_s = \frac{b \cdot N \cdot S}{MM} \quad (20)$$

Avec :

$S_s$ : Surface spécifique ( $m^2/g$ ).

$b$ : Capacité maximale ( $mg/g$ ).

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

$S$ : Surface occupée par une molécule de bleu méthylène ( $119 \text{ \AA}^2$ ).

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

### III-4 Préparation des adsorbats

Le choix de ces molécules a été motivé, par leur caractère nocif pour l'environnement. Le bleu de méthylène est facile à doser dans l'eau, il constitue en outre un colorant exemplaire pour la caractérisation et l'étude de la performance des charbons actifs en déterminant leur surface spécifique en particulier leur mésoporosité). Le bleu benacid est largement utilisé dans l'industrie textile et le nickel est utilisé dans la production d'acier inoxydable car la présence du nickel améliore les propriétés mécaniques et leurs résistances à la corrosion et la chaleur, la préparation d'alliage non ferreux, la fabrication de pièces de monnaies, d'outils, d'ustensiles de cuisine [134].

### III-5 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. De la proportion d'intensité lumineuse absorbée par la solution, on déduit la concentration de la substance absorbante. Dans l'analyse spectrophotométrie, on utilise une lumière sensiblement monochromatique.

L'absotiométrie a pris une importance plus grande que la volumétrie, c'est aujourd'hui la méthode d'analyse la plus utilisée. Ses principaux avantages sont les suivants :

- Elle est d'un emploi très général. Si le corps à doser est peu absorbant 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 colorimétrie 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. 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

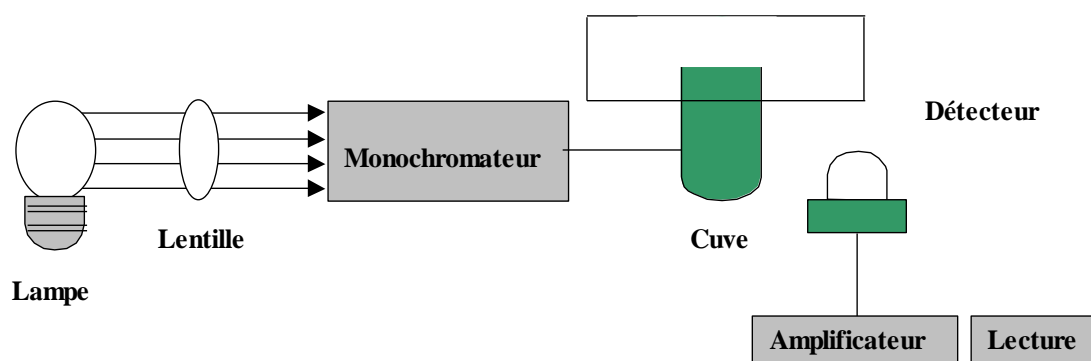


Figure 9: Spectrophotomètre simplifié.

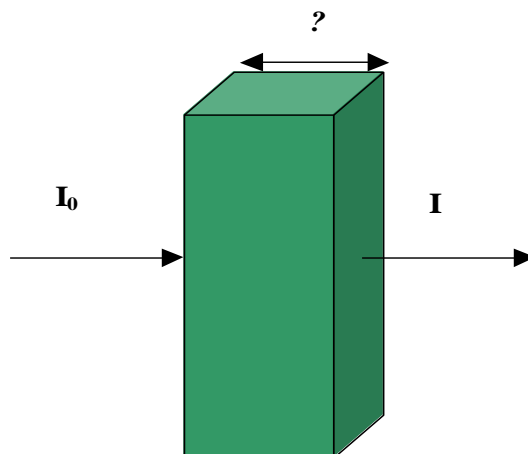
- **Loi d'absorption**

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.

- **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  $\ell$  l'épaisseur de la cuve.



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

$$A = \log(I_0/I) = \log(1/T) = k C \ell \quad (21)$$

avec :

T: Facteur de transmission ou transmittance.

A: Absorbance ou densité optique.

C: Concentration massique du composé dosé.

I,  $I_0$ : Intensité du faisceau émergent et incident.

k: Coefficient spécifique d'absorbance.

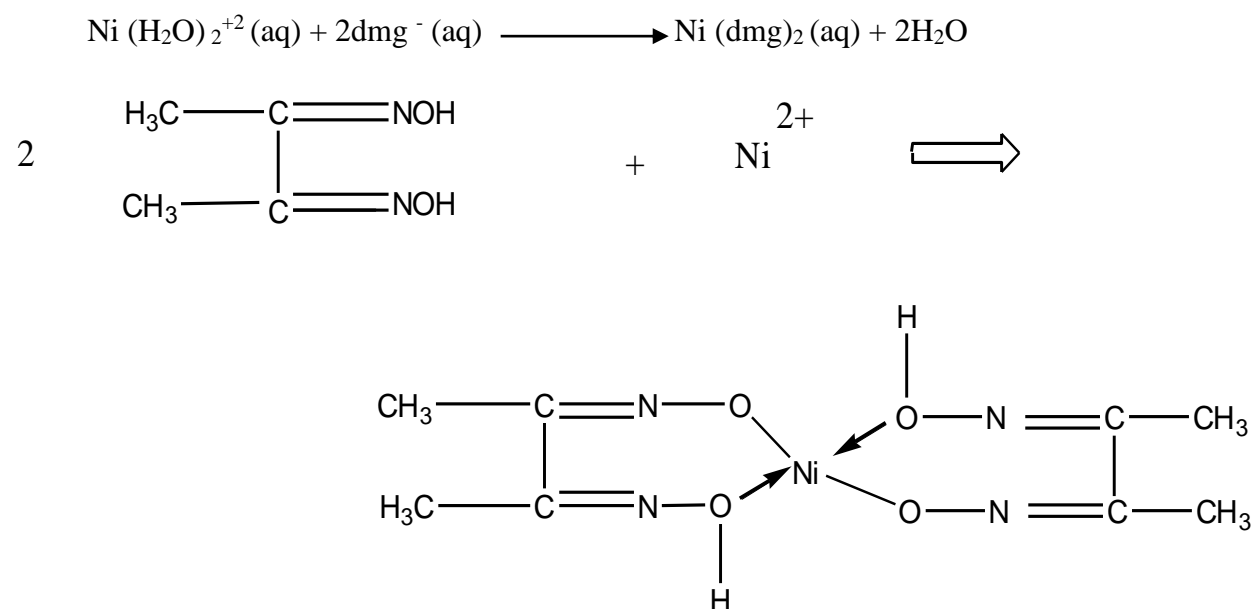
$\ell$ : épaisseur de la cuve.

### III-5-1 Etablissement des courbes d'étalonnages

Avant d'établir les courbes d'étalonnage du bleu de méthylène, du bleu bemacid et du nickel par spectrophotométrie, un balayage est fait afin de déterminer les longueurs d'onde maximales d'absorption qui sont de 665nm pour le bleu de méthylène, 602 nm pour le bleu bemacid et de 465 nm pour le nickel.

Pour tous les composés étudiés, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer d'abord une solution mère I (SMI) de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Nous établissons ainsi la droite de la courbe d'étalonnage du bleu de méthylène, du bleu bemacid et du nickel.

Le dosage du nickel par spectrophotométrie se fait en présence de diméthylglyoxime et d'un oxydant ( $\text{Br}_2$ ,  $\text{I}_2$ , ou  $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ) en milieu alcalin donnant des composés rouge vineux correspondant à un degré d'oxydation supérieur du nickel. La réaction entre deux molécules de diméthylglyoxime et un cation  $\text{Ni}^{2+}$  est la suivante :



Le mode opératoire est comme suit :

12mL de la solution du  $\text{Ni Cl}_2$ .

3mL de  $\text{HCl}$  0,5 M.

2mL de diméthylglyoxime (2,5%) dans  $\text{NaOH}$  (10%).

0,3mL de persulfate d'ammonium (10%).

1mL d'hydroxyde de sodium 10M.

Mettre ces réactifs dans des fioles de 25 mL, attendre 10 minutes puis compléter jusqu'à 25 mL avec de l'eau distillée.

L'équation de la droite de l'absorbance en fonction de la concentration en bleu de méthylène est de  $A = 0,1955 C$  avec un coefficient de régression de 0,9948 ; ce qui représente un très bon ajustement linéaire. Cette équation est donc utilisée pour remonter aux concentrations inconnues.

Pour le bleu bemacid E-TL, nous avons suivi le protocole cité précédemment pour obtenir une droite avec  $A = 0,184 C$  et un coefficient de régression de 0,998.

En ce qui concerne le nickel, l'équation de la droite de la courbe d'étalonnage est de  $A = 0,0287 C$  avec un coefficient de 0,9944.

Les résultats obtenus sont regroupés dans les tableaux 36, 37 et 38 dans l'annexe et représentés graphiquement sur les figures 31, 32 et 33.

### **III-6- Adsorption du bleu de méthylène, du bleu bemacid et du nickel**

L'adsorption des deux colorants et du métal sur les charbons actifs étudiés ont été effectués en régime discontinu, des tests préliminaires de l'adsorption du bleu de méthylène et du nickel par le charbon actif de Merck et le bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haën pour déterminer le traitement adéquat à un pourcentage d'élimination maximum.

L'affinité adsorbant-adsorbat est influencée par le temps de contact entre ces derniers, par la dose de l'adsorbant et par le pH de la solution, de ce fait l'étude ces paramètres pour l'adsorption du bleu de méthylène, du bleu bemacid et du nickel sur charbons actifs est nécessaire afin d'optimiser la fixation des polluants.

Après le calcul des pourcentages d'élimination des tests préliminaire, les charbons étudiés pour l'adsorption des colorants et du métal sont présentés dans le tableau suivant :

**Tableau 12** : les charbons actifs choisis pour l'étude de l'adsorption des différents polluants.

Polluants	Charbons étudiés
Bleu de méthylène	Charbon de Merck non traité Charbon de Merck traité avec KOH (10%), 24h, T <sub>amb</sub>
Bleu bemacid E-TL	Charbon Riedel de Haên non traité Charbon Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, T <sub>amb</sub>
Nickel	Charbon Merck non traité Charbon Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%), 2h, 80°C

### III-6-1- Détermination des temps d'équilibre d'adsorption

Le temps d'équilibre c'est le temps de contact entre l'adsorbant et l'adsorbé nécessaire pour établir un équilibre d'adsorption. Cette étude a été menée de manière à déterminer la quantité fixée du bleu de méthylène, le bleu bemacid et du nickel depuis leur mise en contact jusqu'à 480min d'agitation. Pour cela, une masse de 0,1g de charbons actifs étudiés est introduite avec 25 ml de solution de bleu de méthylène, de bleu bemacid et du nickel de concentration initiale de 1000mg/L pour les deux colorants et 100mg/L pour le nickel. Après la séparation par centrifugation pendant 20 minutes à 4000 rpm la solution est analysée par spectrophotométries et les concentrations résiduelles sont calculées en utilisant les équations des courbes d'étalonnage déterminées précédemment. Les différents résultats sont représentés graphiquement sous la forme  $((C_0 - C_{eq})/C_0) \times 100 = f(t)$ . Chaque manipulation est refaite au moins deux fois.

### III-6-2- Effet de la dose de l'adsorbant sur l'adsorption des polluants

Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré d'adsorption et peut être utilisée pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Un volume de 25 ml de solution de chaque polluant des mêmes concentrations initiales que l'effet de temps est agité avec 0,05 ; 0,1; 0,2, 0,4 et 0,6 g de charbon actif traité et non traité pendant le temps d'équilibre obtenu de l'étude précédente, après filtration la solution est analysée et en calculant la concentration résiduelle, nous obtiendrons la dose pour une élimination quasi-totale.

### **III-6-3- Effet du pH de la solution sur l'adsorption des substances**

Le pH de la solution et de l'adsorbant joue un grand rôle dans l'adsorption. Beaucoup d'études [201, 202] indiquent que le pH de la solution et de l'adsorbant est un facteur important pour déterminer le potentiel d'adsorption des composés cationiques et/ou anioniques.

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du bleu de méthylène, du bleu bémacid et du nickel par les charbons actifs traités et non traités est effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH entre 2 et 12. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ces polluants. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide chlorhydrique concentrés. En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [203].

Nous avons étudié la variation de la quantité fixés par les charbons actifs en fonction du pH. Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction du pH sont représentés sous forme d'histogramme. Pour le nickel, nous n'avons pas étudié les pH basique du fait que le nickel se précipite sous forme de  $\text{Ni}(\text{OH})_2$ .

### **III-6-4- Isotherme d'adsorption**

La quantité d'adsorption fixée par l'adsorbant en fonction de sa concentration dans la solution est représentée par une courbe liant à une température fixée appelée « isotherme d'adsorption ». La capacité d'adsorption est maximale, lorsqu'on atteint la saturation, c'est-à-dire lorsque la concentration d'adsorbat dans la solution reste constante à l'équilibre. Outre son rôle indispensable dans le dimensionnement d'un lit fixe, son allure permet de conclure que l'adsorption est sur une monocouche ou multicouche, interaction moléculaire ou latérale.

Nous obtiendrons les quantités des polluants fixées sur les charbons actifs, en calculant suivant le bilan de matière représenté par l'équation (22):

$$\frac{x}{m} = \frac{(C_o - C_{eq})}{m \times 1000} \times V \quad (22)$$

où

$C_o$  : Concentration initial de l'adsorbat (mg/L).

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

$m$ : Masse d'adsorbant (g).

$V$  : Volume d'adsorbat (mL).

Dans cette partie, la dose optimale obtenue pour chaque polluant est introduite avec 25 ml de solution de concentrations initiales connues en ajustant le pH dans le cas échéant, l'ensemble est agité pendant le temps d'équilibre étudié puis filtré et analysé.

Les isothermes d'adsorption sont modélisées par les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin pour avoir les quantités maximales d'adsorption et les différents paramètres des modèles.

### III-6-5- Cinétique d'adsorption

La cinétique d'adsorption du bleu de méthylène, bleu bemaacid et du nickel est étudiée pour deux concentrations différentes afin de connaître le modèle adéquat avec nos polluants et nos charbons étudiés.

- **Protocole expérimentale**

Afin de déterminer la cinétique d'adsorption du cation métallique et des colorants, le protocole est réalisé à un pH donné et des concentrations étudiées, pour cela un volume de 25mL de solution à étudier est mis en contact avec la dose optimale déterminée préalablement à des temps inférieurs aux temps de contact optimal. Le pH choisi pour l'adsorption du métal doit être inférieur au pH de précipitation pour que la forme hydroxyde intervienne le moins possible dans le processus.

## CHAPITRE IV: RESULTATS ET DISCUSSIONS

### IV-1- Introduction

Le traitement de charbons actifs commerciaux par des agents chimiques est une méthode facile à réaliser pour introduire des groupements fonctionnels nouveaux et modifier la porosité afin d'améliorer la capacité d'adsorption. La caractérisation des charbons actifs avant et après traitement nous permet de tirer des conclusions sur l'efficacité des traitements, L'adsorption de composés organiques et inorganiques dépend de plusieurs paramètres tels que le temps de contact, la dose de l'adsorbant, le pH du milieu et la température.

### IV-2- Tests d'adsorption

Après la modification de la surface des charbons actifs étudiés, et les tests préliminaires effectués sur les molécules choisies, nous avons opté pour les charbons présentant un pourcentage élevé par rapport aux charbons non traités. Les tableaux suivants 13, 14 et 15 montrent les pourcentages obtenus pour les concentrations initiales de 1g/L pour les colorants et 500mg/L pour le nickel.

**Tableau 13:** Les résultats d'analyse de l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck.

	Charbon non traité	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) 2h, 80°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) 4h, 80°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96 %) 6h, 80°C	KOH (10%) 24h, T <sub>ambiante</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (30%) 24h, T <sub>ambiante</sub>	KOH et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 24h, T <sub>ambiante</sub>
Absorbance	0,69	0,57	0,60	0,63	0,60	0,60	0,59
C <sub>eq</sub> (mg/L)	481,77	396,81	419,74	440,41	415,33	418,12	409,06
x/m (mg/g)	4,56	25,78	20,08	14,89	21,16	20,47	22,73
(C <sub>0</sub> -C <sub>eq</sub> )/C <sub>0</sub> (%)	3,64	20,64	16,05	11,92	16,93	16,38	18,19

**Tableau 14:** Les résultats d'analyse du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.

	Charbon non traité	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) 2h, 80°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) 4h, 80°C	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) 6h, 80°C	KOH (10%) 24h, T <sub>ambiante</sub>	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (30%) 24h, T <sub>ambiante</sub>	KOH et K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> 24h, T <sub>ambiante</sub>
Absorbance	0,77	0,37	0,67	0,37	0,34	0,26	0,33
C <sub>eq</sub> (mg/L)	197,11	95,73	170,33	95,06	65,39	88,24	85,24
x/m (mg/g)	200,72	226,07	207,42	226,23	233,65	227,94	228,69
(C <sub>0</sub> -C <sub>eq</sub> )/C <sub>0</sub> (%)	80,29	90,43	82,97	90,49	93,46	91,18	91,46

**Tableau 15:** Les résultats d'analyse du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.

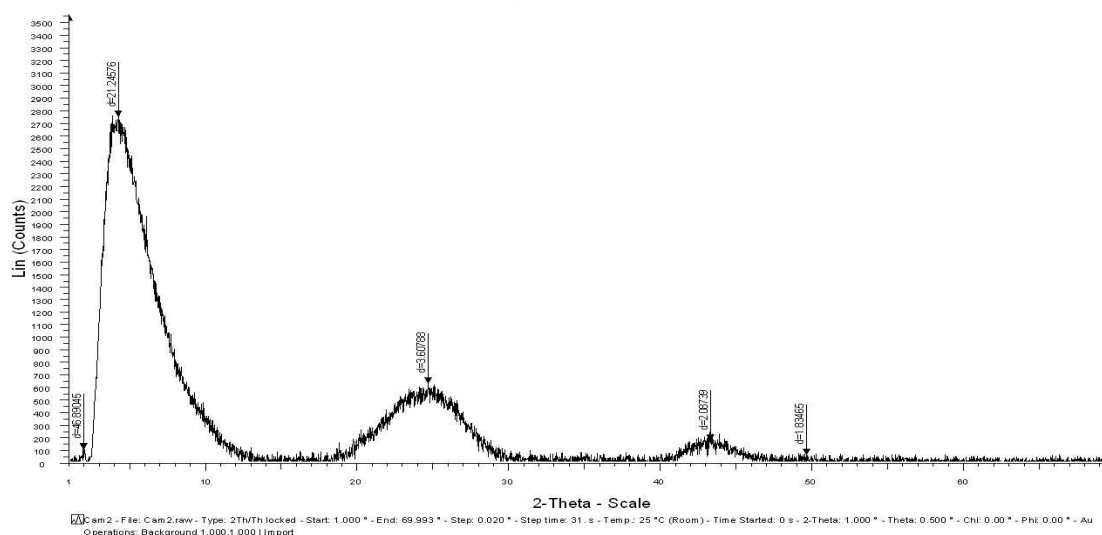
	Charbon non traité	NaOH(2N) 1h, T <sub>ambiante</sub>	NaOH(2N) 2h, T <sub>ambiante</sub>	NaOH(2N) 3h, T <sub>ambiante</sub>	NaOH(2N) 4h, T <sub>ambiante</sub>	Acide citrique (1M), 4h	Oxalate d'ammonium (10%), 4h
Absorbance	0,265	0,16	0,12	0,19	0,23	0,26	0,15
C <sub>eq</sub> (mg/L)	144,02	8,69	64,13	103,53	127,45	145,38	83,42
x/m (mg/g)	213,99	247,83	233,97	224,12	218,14	213,66	229,14
(C <sub>0</sub> -C <sub>eq</sub> )/C <sub>0</sub> (%)	85,6	98,9	93,59	89,65	87,26	85,46	91,65

### IV-3 Caractérisation des charbons actifs de Merck et Riedel de Haên

La caractérisation est effectuée sur les charbons actifs présentant un pourcentage élevé de fixation des polluants considérés dans cette étude, comme obtenus par les tests d'adsorption.

#### IV-3-1- DRX

Les figures 10, 11 et 12 représentent la diffraction des rayons X pour les charbons actifs de Merck traité avec KOH (10%) pendant 24heurs à la température ambiante, traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) pendant 2heures à 80°C et le charbon de Merck non traité respectivement, et les figures 13 et 14 représentent les spectres DRX du charbon actif Riedel de Haên traité avec NaOH (2N) pendant 1heure à la température ambiante et non traité respectivement.



**Figure 10 :** Spectre DRX du charbon actif de Merck traité avec KOH (10%, 24h, T<sub>ambiante</sub>)

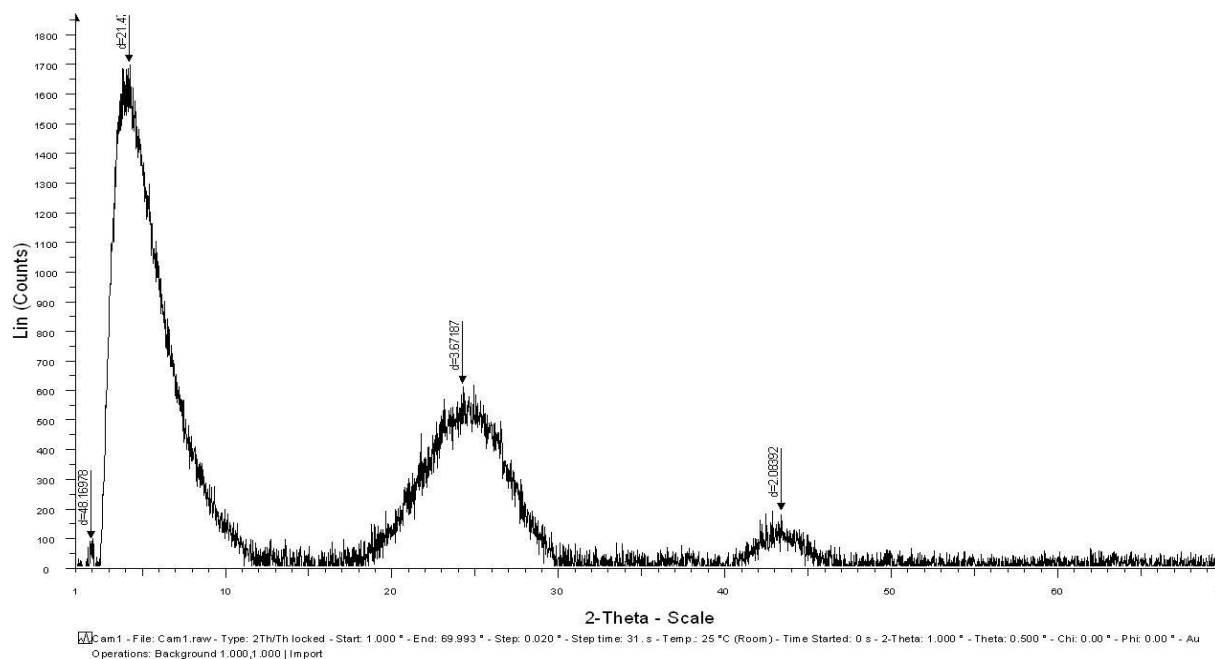


Figure 11: Spectre DRX du charbon actif de Merck traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%, 2h, 80°C)

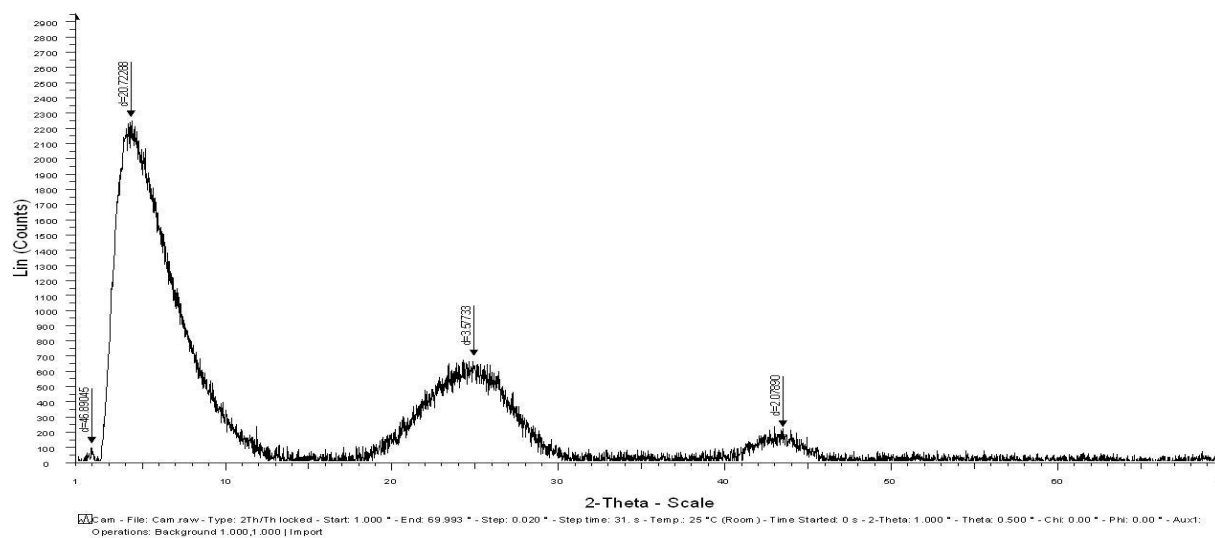


Figure 12 : Spectre DRX du charbon actif de Merck sans traitement.

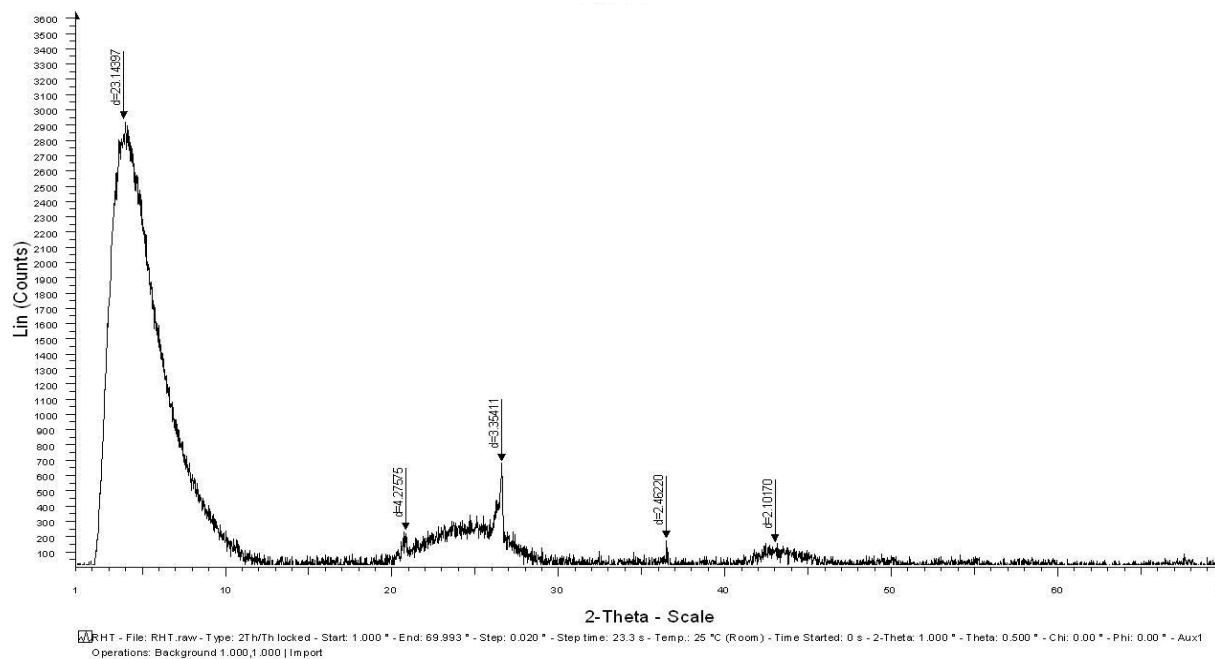


Figure 13 : Spectre DRX du charbon actif Riedel de Haên traité avec NaOH (2N, 1h, T<sub>ambiante</sub>).

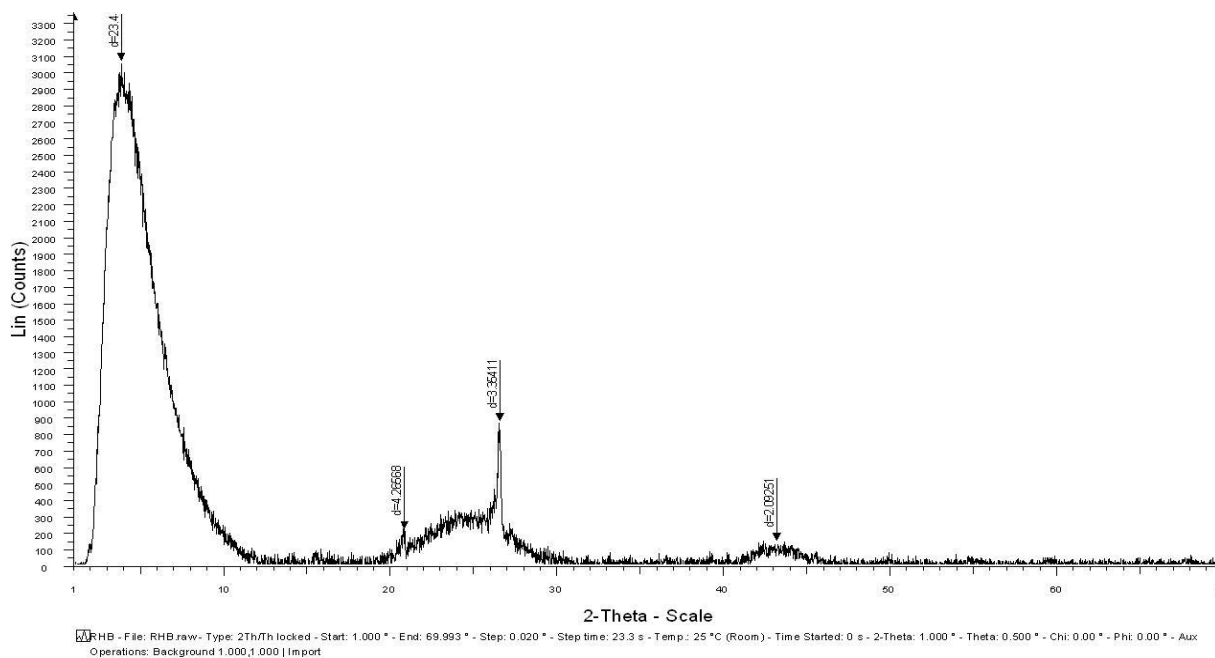


Figure 14 : Spectre DRX du charbon actif Riedel de Haên non traité.

La microstructure du charbon actif est développée lors du traitement et la taille et la forme des pores sont contrôlées par la taille de la cristallite et de l'empilage [204], Les deux échantillons ont deux pics au alentour de  $2\Theta=22$  et  $43^\circ$  qui peuvent être attribués à un plan graphitique désordonné (chevauchement des plan 100 et 101). Ces résultats montrent que le charbon actif a une structure turbo statique faite avec un graphite comme microcristallite [205], Les pics à  $2\Theta=26$  et  $44$  correspondent à des pores créés lors de la décomposition de la structure du charbon le long de la direction  $a$  de la structure graphique [206].

### IV-3-2- Infrarouge Transformer de Fournier

L'analyse des spectres montre la présence de nombreuses fonctions à la surface des charbons actifs étudiés. Pour le charbon actif de Merck traité avec KOH (10%) pendant 24heures à la température ambiante, l'interprétation possible du spectre présenté sur la figure 15 est comme suit :

- 2325,99 et 2042,74  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation C-H aromatique.
- 1508,80 et 1736,01  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation du groupement C=O d'un acide carboxylique, C=C aromatique et N-H.
- 1107,49  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation C-O d'un acide carboxylique et groupement C-N,
- 500,99 et 418,79  $\text{cm}^{-1}$  : groupement S-S.

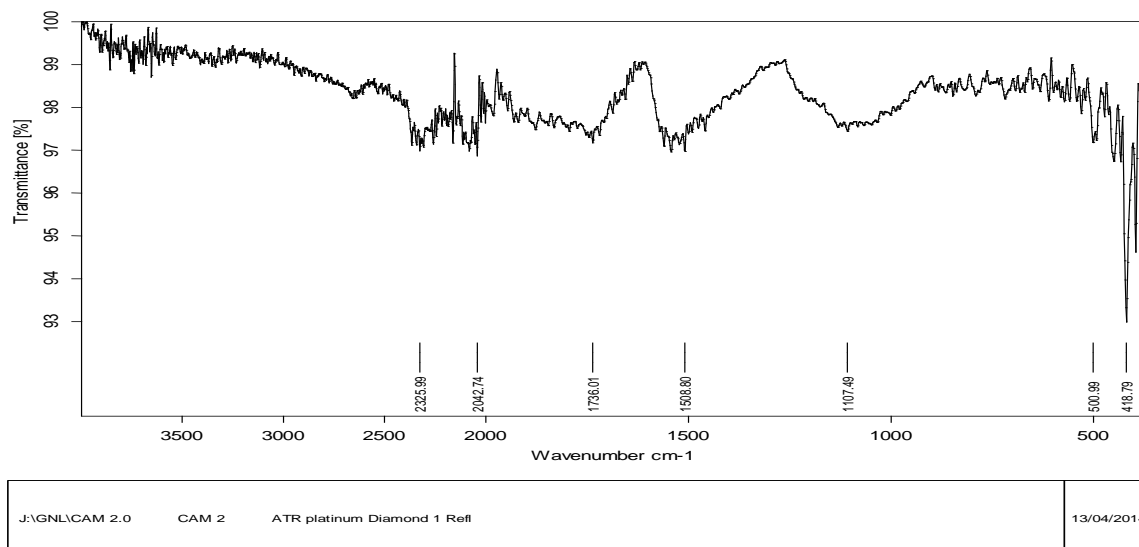
Pour le charbon actif de Merck traité avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  pendant 2heures à  $80^\circ\text{C}$ , la figure 16 montre le spectre IR dont l'interprétation possible est :

- 3645,83 et 3742,03  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation d'un groupement O-H d'un acide carboxylique, phénol ou bien alcool.
- 2324,47 et 2074,80  $\text{cm}^{-1}$  :  $\text{CO}_2$  moléculaire dont la présence est due au traitement et les groupements N=C=O, N=C=S, N=C=N, C=C=O.
- 1731,62 et 1538,51  $\text{cm}^{-1}$  : groupement  $\text{NH}_2$  et vibration d'élongation de C=O d'un aldéhyde ou cétone.
- 1135,61  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation C-O d'un acide carboxylique.
- 609,17 et 666,34  $\text{cm}^{-1}$  : vibration de déformation C-H.

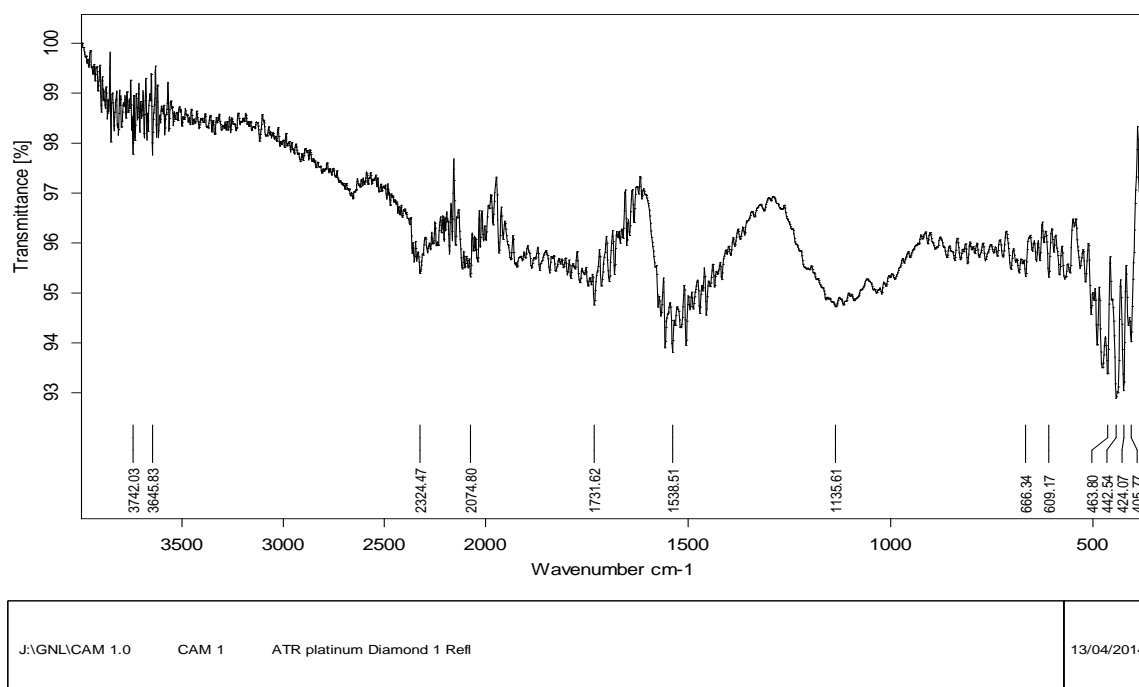
Pour le charbon de Merck non traité, le spectre présenté sur la figure 17 montre :

- 3747  $\text{cm}^{-1}$  : vibration d'élongation O-H d'un alcool ou phénol.
- 2024,03 et 2099,91  $\text{cm}^{-1}$  : groupements C=C, C=N, -N=C=O, N=C=S, N=C=N et C=C=O.

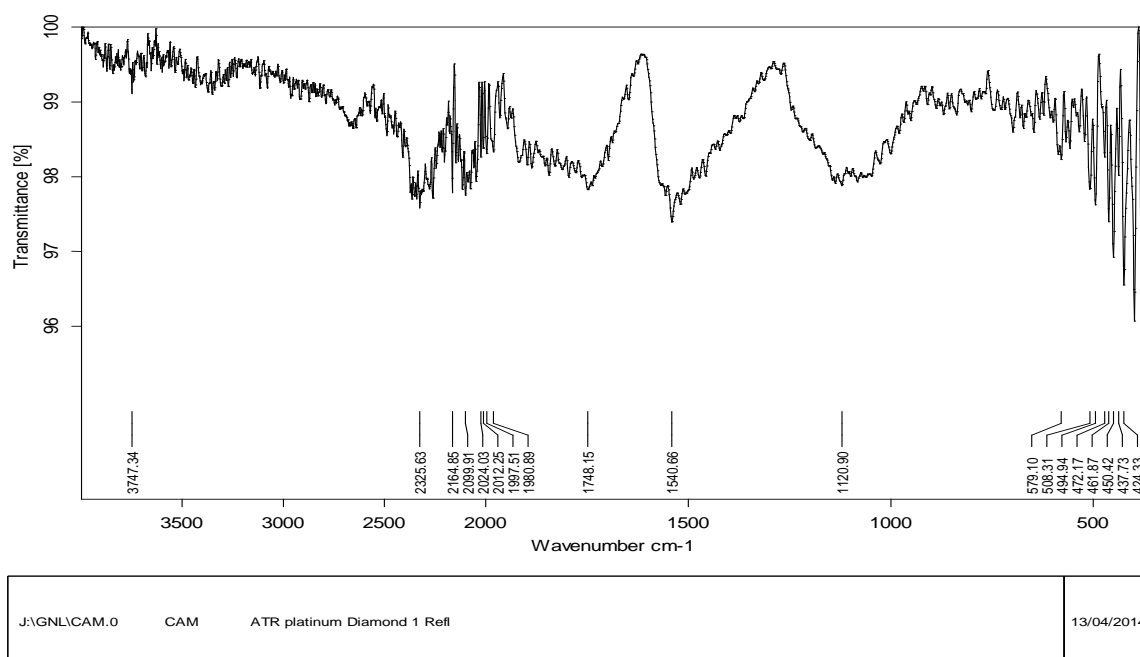
- 1540,66 et 1748,15  $\text{cm}^{-1}$  groupement N-H et vibration d'élongation de C=O d'un acide carboxylique.
- 1120,9  $\text{cm}^{-1}$  : Vibration d'élongation C-O, groupement amide, groupement éther C-O-C et ester et 508,31 et 579,10  $\text{cm}^{-1}$  : groupement S-S.



**Figure 15:** Spectre IRTF du charbon actif de Merck traité avec KOH (10%) pendant 24heures à la température ambiante.



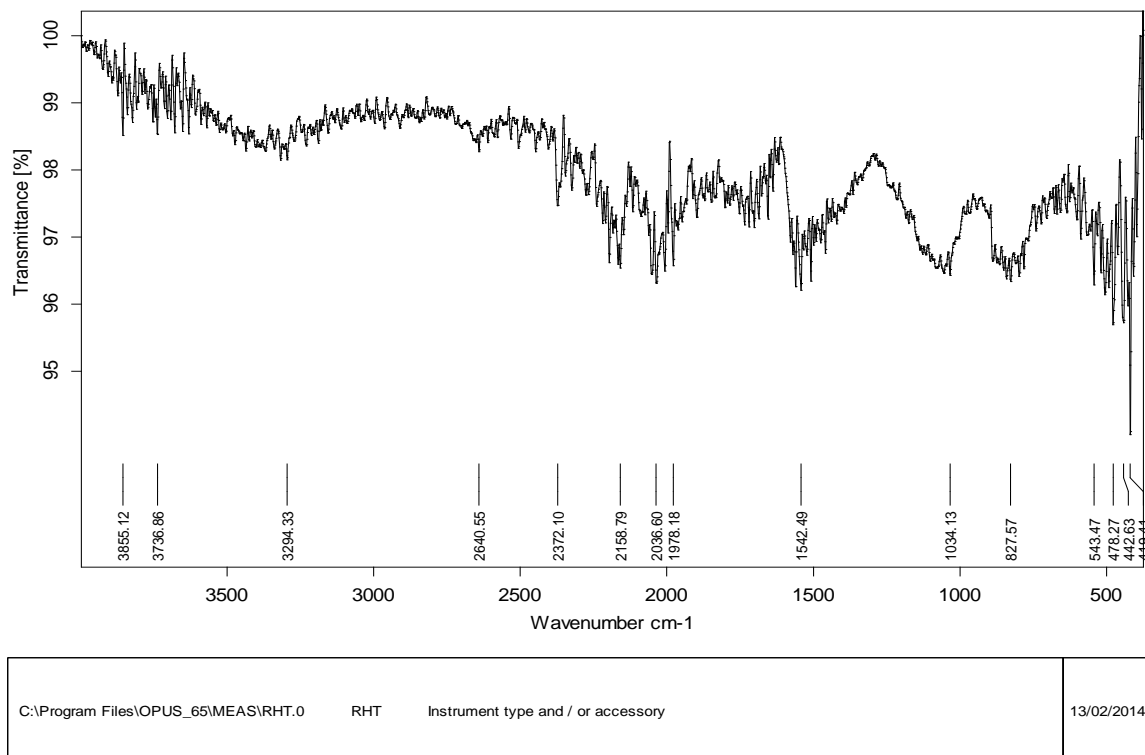
**Figure 16 :** Spectre IRTF du charbon actif de Merck traité avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) pendant 2heures à  $80^\circ\text{C}$ .



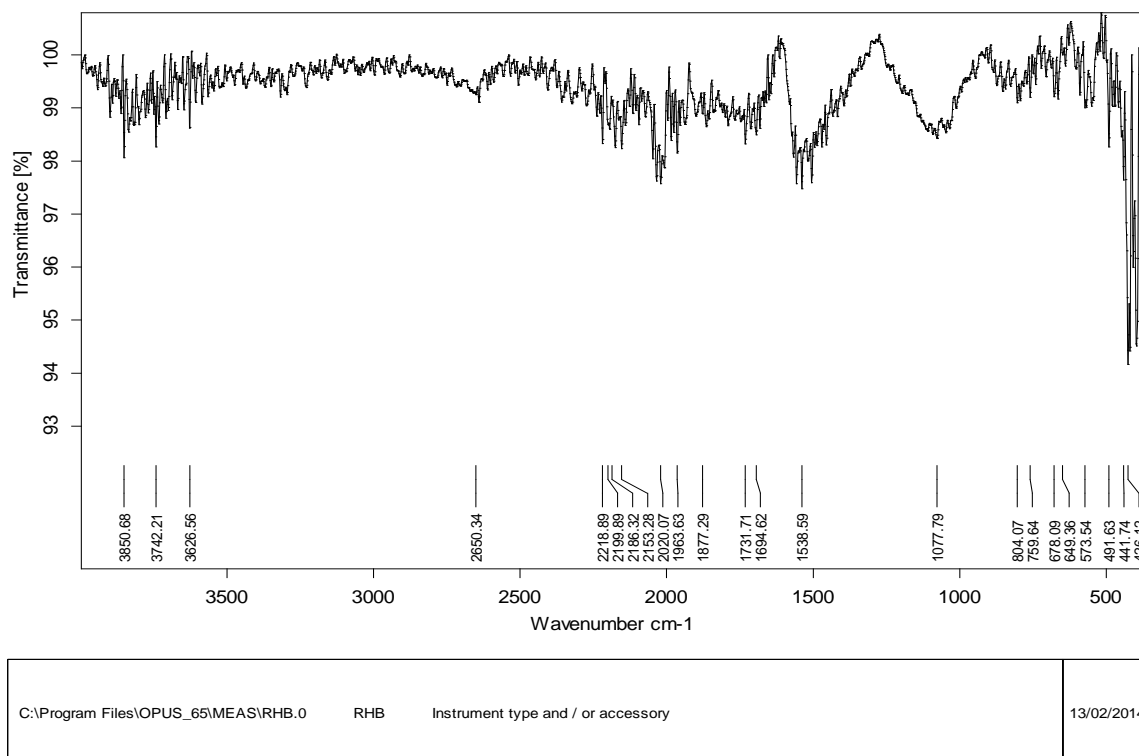
**Figure 17** : Spectre IRTF du charbon actif de Merck non traité.

De nombreuses études ont fait l'objet de la présence de groupements fonctionnels sur la surface d'un charbon actif [194], de se fait les spectres IFTR enregistrés pour le charbon actif Riedel-de Haën traité avec NaOH et non traité (figures 18 et 19) montrent des bandes d'absorbance presque similaire indiquant les mêmes groupements fonctionnels à la surface, dans le domaine  $3500-4000\text{cm}^{-1}$  des pics plus en moins intense à  $3736$  et  $3855\text{cm}^{-1}$  pour le charbon traité avec NaOH et  $3626$  et  $3742\text{cm}^{-1}$  pour le charbon non traité sont attribués à des vibration d'élongation de liaison O-H d'un alcool ou phénol, ainsi qu'un pic  $3294\text{cm}^{-1}$  pour le charbon traité. Entre  $2000$  et  $2500\text{cm}^{-1}$ , plusieurs pics apparaissent pour les deux charbons, pour le charbon traité, une bande à  $2372\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration d'élongation de C=N et  $2158\text{cm}^{-1}$  pour les N=C=O, N=C=S, N=C=N, C=C=O, pour le charbon non traité, des vibration d'élongation des liaisons C=C à  $2153\text{cm}^{-1}$  et des liaisons O-H d'un acide carboxylique à  $2650\text{cm}^{-1}$ . Dans l'intervalle de  $1500-2000\text{cm}^{-1}$ , deux bandes à  $1542$  et  $1978\text{cm}^{-1}$  correspond à des vibrations d'élongation des N-H des amines secondaires et des liaisons C=C respectivement, pour le charbon non traité plusieurs pics apparaissent par exemple celui à une absorbance de  $1694\text{cm}^{-1}$  attribuer à une vibration d'élongation de C=O d'un carbonyle qui appartient aux différents groupements fonctionnels [207],  $1034\text{cm}^{-1}$  pour le charbon actif avec NaOH c'est une vibration d'élongation d'un amide C-N.

A  $827\text{ cm}^{-1}$  vibration de déformation C-H aromatique, groupement alcène C=C-H et deux atomes voisins de H, pour le charbon actif non traité, un pic à  $1077\text{ cm}^{-1}$  correspond à une vibration d'élongation asymétrique C-Cl, groupement ester =C-O-C.



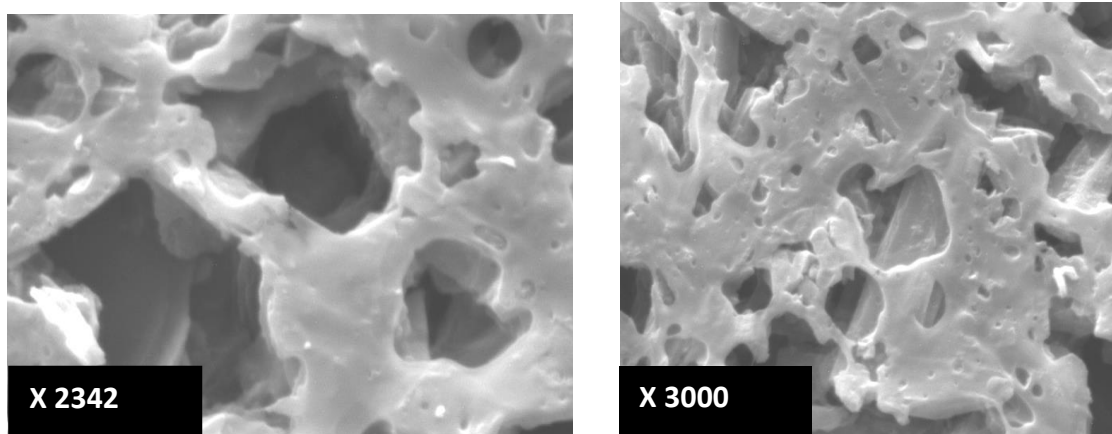
**Figure 18:** Spectre IFTR du charbon actif Riedel de Haën traité avec NaOH (2N, 1h, T<sub>ambiante</sub>).



**Figure 19** : Spectre IFTR du charbon actif Riedel de Haên non traité.

### IV-3-3- Microscopie électronique à balayage

Les figures de 20 à 24 montrent les clichés obtenus de la microscopie électronique à balayage des charbons actifs de Merck et de Riedel de Haên avant et après traitement. Il est démontré qu'il y a des cavités et des fissures à la surface des charbons étudiés, formant un réseau compliqué de pores. En comparant les clichés de charbon de Merck et Riedel de Haên traités et non traités, nous constatons que la modification avec  $H_2SO_4$ , KOH pour le charbon de Merck et NaOH pour le charbon Riedel de Haên n'a pas changé la morphologie à la surface des charbons.



**Figure 20**: MEB du charbon actif de Merck traité avec l'hydroxyde de potassium.

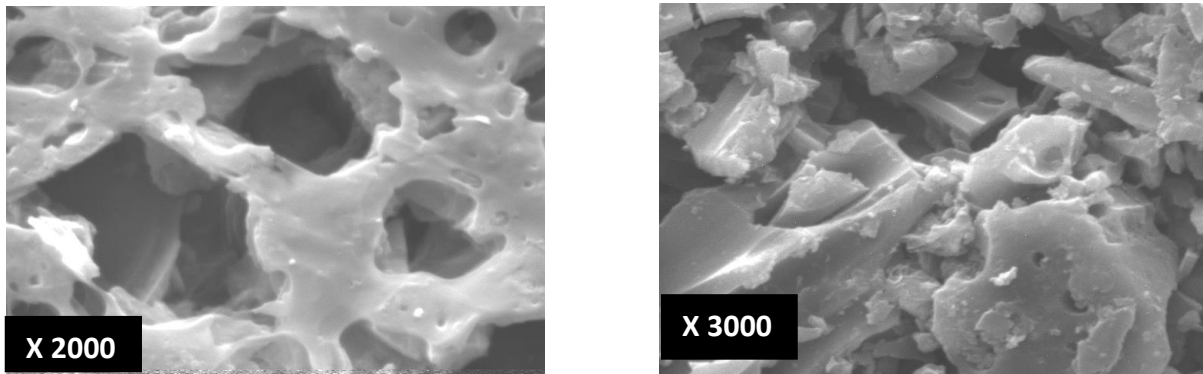


Figure 21: MEB du charbon actif de Merck traité avec l'acide sulfurique.

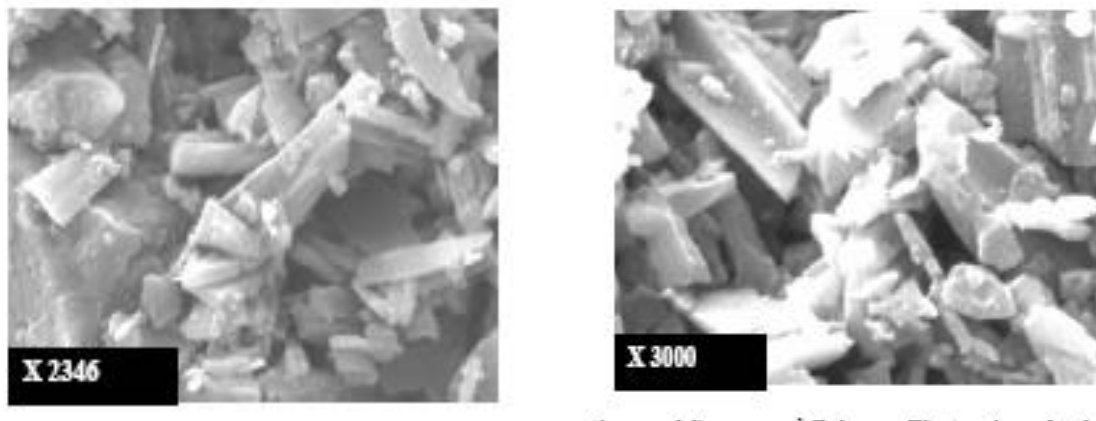


Figure 22: MEB du charbon actif de Merck non traité.

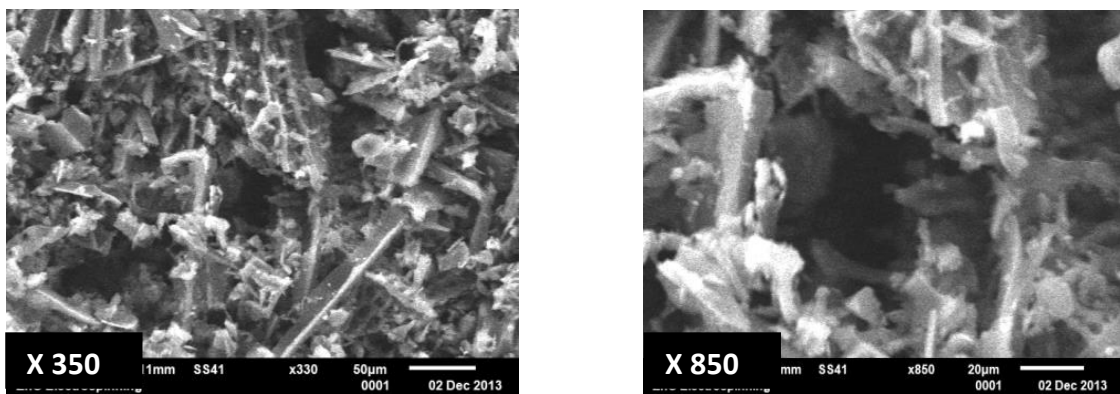


Figure 23: MEB du charbon actif de Riedel de Haën traité avec NaOH (2,1h, Tambiante).

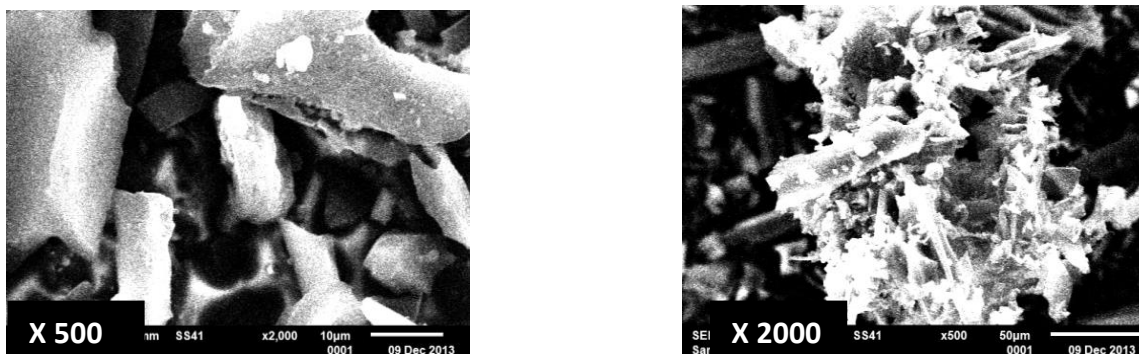


Figure 24 : MEB du charbon actif de Riedel de Haën non traité.

#### IV-3-4- Point de charge nulle $pH_{zpc}$ des charbons actifs étudiés

Étant donné que l'adsorption d'un soluté sur un adsorbant dépend du pH de la solution ainsi que du  $pH_{zpc}$  des adsorbants, les figures 25 et 26 représentent le  $pH_{zpc}$  des charbons actifs Merck et Riedel de Haën étudiés.

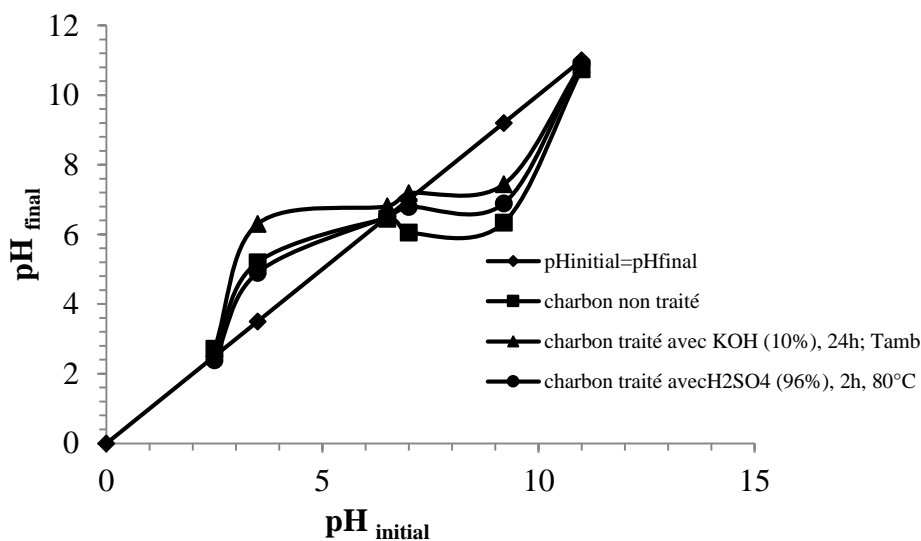
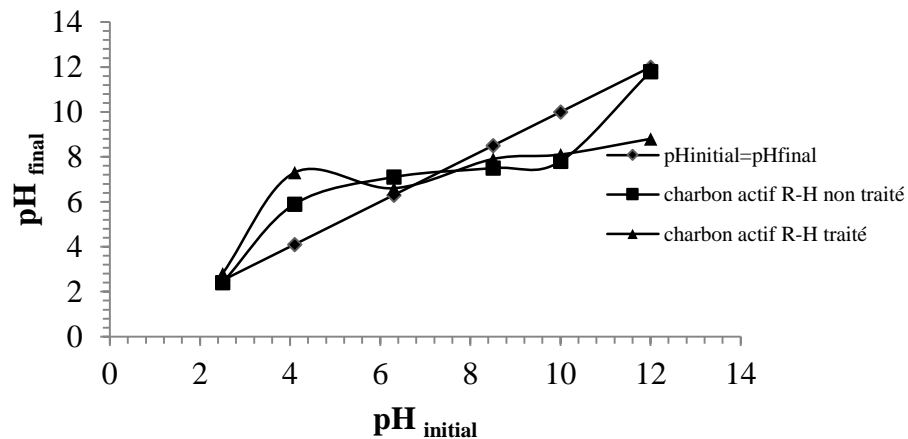


Figure 25: Représentation graphique du  $pH_{zpc}$  du charbon actif de Merck.

L'intersection entre la droite obtenue à partir du tracé  $pH_{initial} = f(pH_{final})$  du charbon actif représente le  $pH_{zpc}$  de ce dernier. Nous remarquons que le  $pH_{zpc}$  du charbon actif de Merck non traité est de 6,45, mais celui du charbon traité avec KOH est légèrement basique (7,7), pour le charbon de Merck traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> il est de 6,2.



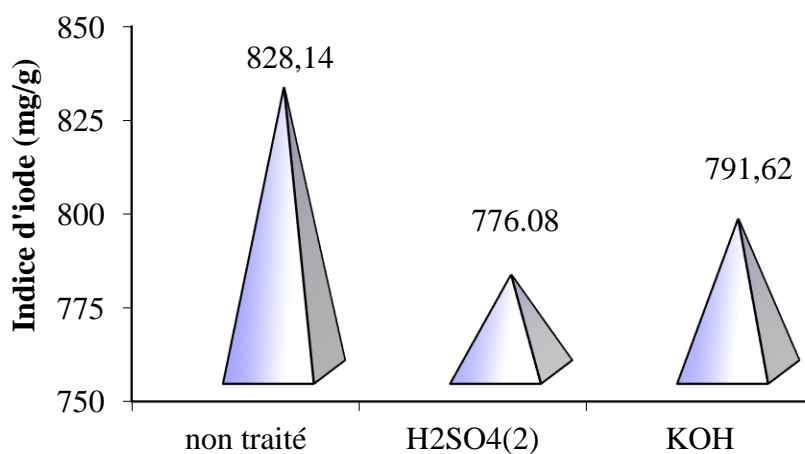
**Figure 26:** Représentation graphique du pH<sub>zc</sub> du charbon actif de Riedel de Haên.

Pour le charbon actif Riedel de Haên le pH<sub>zc</sub> est de 7,2 et 6,8 pour le charbon traité et non traité respectivement. De ce fait, le facteur qui contrôle la charge produite à la surface chimique du charbon actif est l'agent oxydant, quoi que le processus est mené sur une phase sec ou humide, le traitement avec un acide fort tel que HNO<sub>3</sub> ou H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, favorise la formation des groupements oxygénés acides [208].

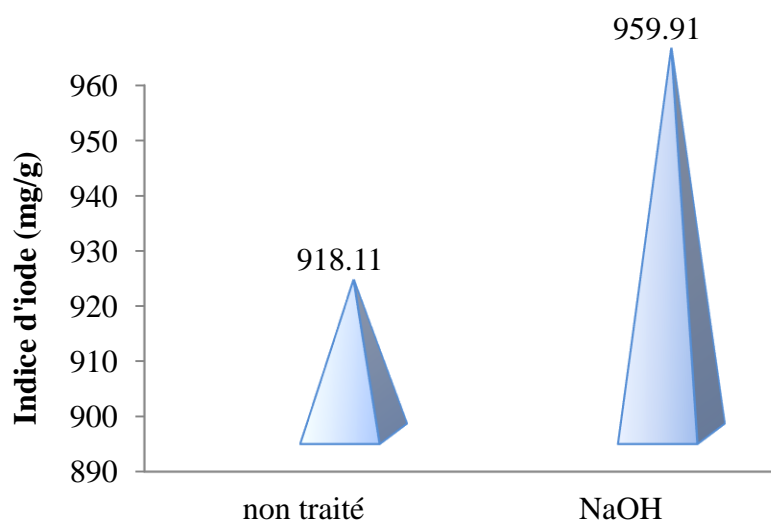
#### IV-3-5- Indice d'iode

L'indice d'iode est un paramètre très important dans la caractérisation des charbons actifs car il correspond aux micropores existant dans leurs surfaces. Les figures 27 et 28 représentent les valeurs des indices d'iodes des charbons étudiés. Les charbons actifs Merck et Riedel-de Haên ont un indice d'iode de 828 et 918 mg/g respectivement, par contre le charbon actif de Riedel-de Haên traité avec NaOH (2N) pendant 1heure à T<sub>ambiante</sub> a augmenté par rapport à celui non traité. Concernant le charbon de Merck traité avec KOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, leurs indices d'iode ont diminué par rapport au charbon de Merck non traité.

Cela peut être expliqué par le fait que le nombre de micropores existant dans la surface du charbon a augmenté, car il a été montré que le traitement d'un charbon actif avec des agents oxydants augmente le nombre des groupements fonctionnels a la surface du charbon [162], ce qui conduit dans certains cas à l'élimination des micropores.



**Figure 27:** Représentation graphique de l'indice d'iode du charbon actif de Merck non traité et traité avec l'acide sulfurique et l'hydroxyde de potassium.



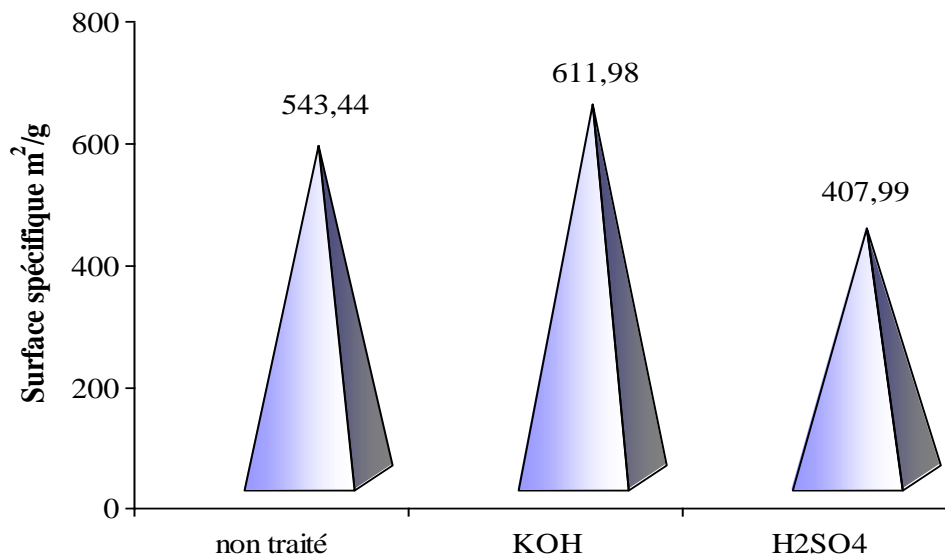
**Figure 28:** Représentation graphique de l'indice d'iode du charbon actif de Riedel de Haên non traité et traité avec l'hydroxyde de sodium.

#### IV-3-6- Détermination de la surface spécifique accessible au bleu de méthylène

La détermination de la surface spécifique (mésoporosité) d'un solide utilisant la méthode de l'adsorption du bleu de méthylène est largement utilisée pour le charbon actif et les argiles [209, 210].

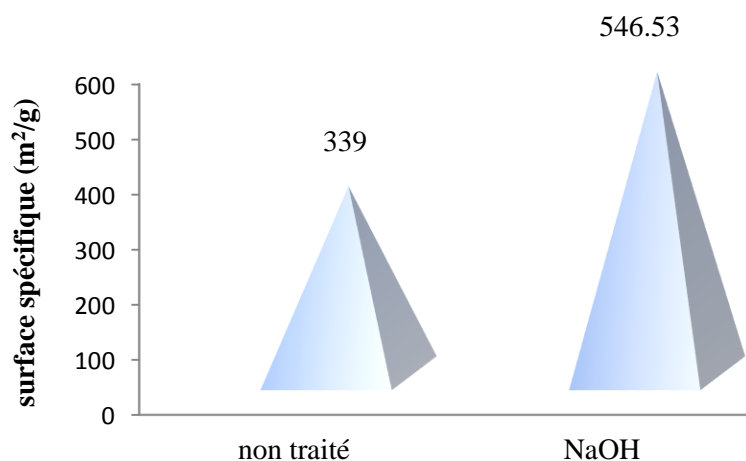
La figure 29 représente la surface spécifique occupée par la molécule du bleu de méthylène telle qu'elle est décrite par le modèle Langmuir pour le charbon actif de Merck traité avec KOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et le charbon non traité. Nous remarquons que le charbon traité avec KOH présente une surface en mésopores plus importante que les deux autres avec des valeurs de 612 m<sup>2</sup>/g pour le charbon traité avec KOH, 543 m<sup>2</sup>/g pour le charbon non traité et 408 m<sup>2</sup>/g pour le charbon traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Le traitement du charbon actif de Merck avec de l'acide sulfurique a diminué la microporosité et la macroporosité, par conséquent la surface spécifique a diminué, mais pour celui traité avec de l'hydroxyde de potassium, elle est importante du fait peut être des mesopores excitant à la surface du charbon.



**Figure 29** : Représentation graphique de la surface spécifique du charbon actif de Merck.

Pour le charbon actif Riedel de Haên, la surface calculée est montrée sur la figure 30 ou nous observons que le traitement avec NaOH a favorisé la formation des mésopores d'où la valeur de  $547 \text{ m}^2/\text{g}$  contre  $339 \text{ m}^2/\text{g}$  pour le charbon non traité. Pour les deux charbons commerciaux (Merck et Riedel de Haên), le traitement avec une base forte a augmenté les mésopores existants à la surface de ces derniers.



**Figure 30** : Représentation graphique de la surface spécifique du charbon actif de Riedel de Haên.

D'après les résultats obtenus des indice d'iode et de la surface spécifique obtenue par la méthode du bleu de méthylène, nous pouvons dire de la qualité poreuse de nos charbons actifs sont de type méso et microporeux [211].

Les résultats obtenus pour la détermination de l'indice d'iode et de la surface spécifique des charbons actifs de Merck et Riedel de Haên sont regroupés dans les tableaux 40,41, 42 et 43 dans l'annexe.

#### **IV-4- Etude de l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Merck et Riedel de Haên**

Cette partie est consacrée aux résultats obtenus des différentes études de deux colorants et un métal lourd. Rappelant que pour le nickel, l'étude est mené sur le charbon actif de Merck traité avec  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (96%) pendant 2h à  $80^\circ\text{C}$  et non traité. Pour le bleu de méthylène, l'adsorption a été réalisée en utilisant le charbon de Merck traité avec KOH (10%) pendant 24h à  $T_{\text{ambiante}}$  et non traité et enfin l'adsorption du bleu bemacid a été faite sur le charbon Riedel de Haên traité avec NaOH (2N) pendant 1h à  $T_{\text{ambiante}}$ .

Les concentrations à l'équilibre sont calculées à partir des courbes d'étalonnage représentées sur les figures 31, 32 et 33.

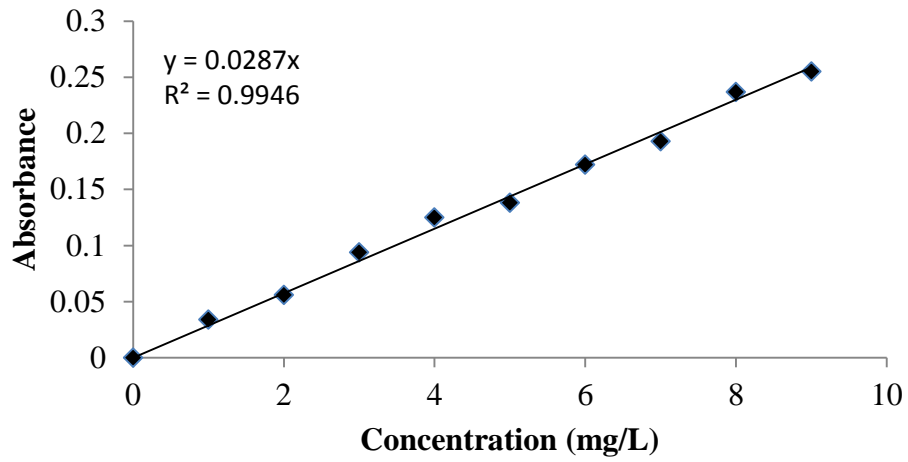


Figure 31: Courbe d'étalonnage du nickel.

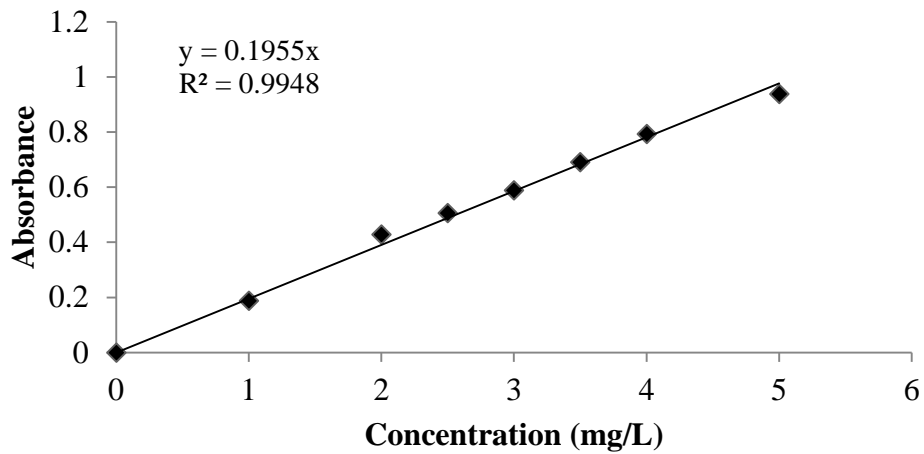


Figure 32: Courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

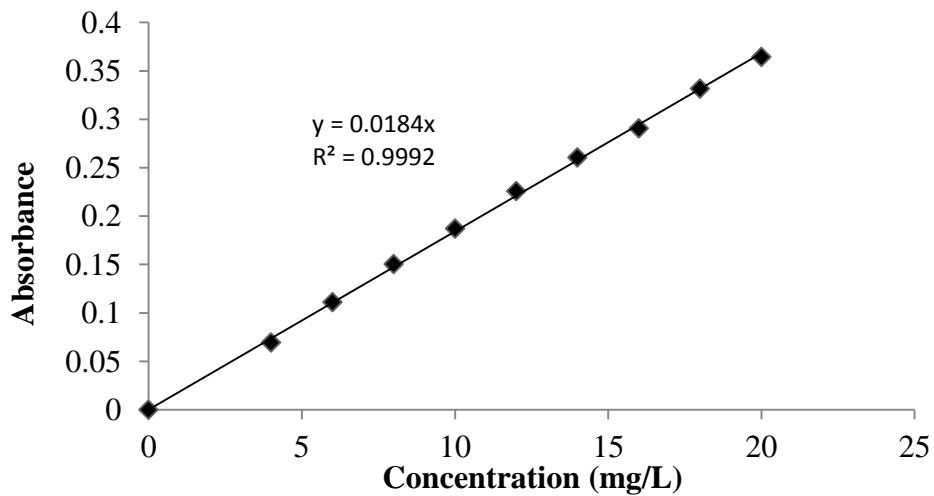
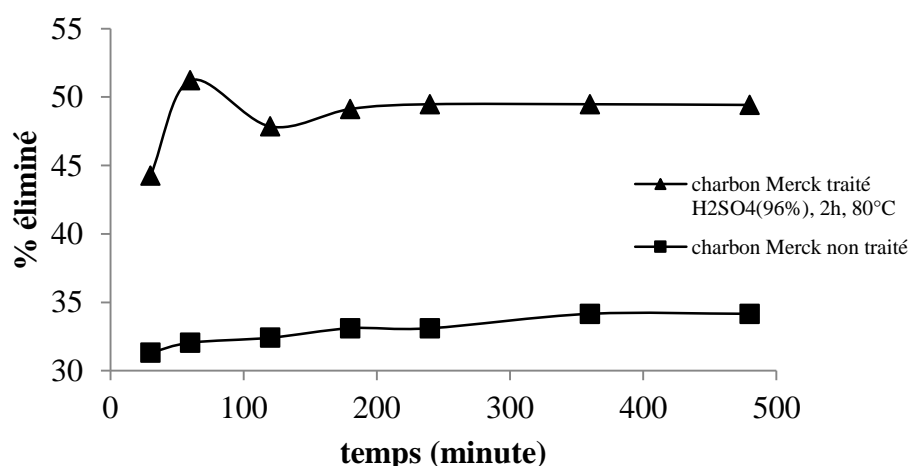


Figure 33: Courbe d'étalonnage du bleu bemacid E-TL.

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

Dans un premier temps, il convient de déterminer le temps de contact nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption du système liquide –solide étudié. Rappelons que le phénomène d'adsorption peut être considéré localement comme très rapide, mais qu'en réalité dans un adsorbant poreux c'est la migration de l'espèce adsorbée qui induit une certaine cinétique dite d'adsorption, en fait due à la diffusion dans les pores (et/ou de surface). Les figures 34, 35 et 36 montrent les résultats obtenus pour le nickel, le bleu de méthylène et le bleu bemacid E-TL respectivement. Le pourcentage d'élimination de ces substances augmente au cours du temps jusqu'à atteindre une valeur constante, caractéristique de l'état d'équilibre entre le charbon actif et la substance présente dans la solution.

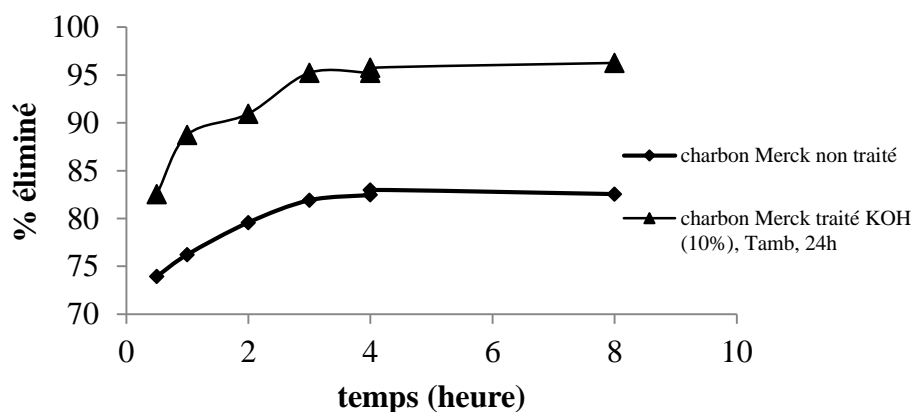
Pour le nickel (figure 34), au bout de 2heures d'agitation, le pourcentage d'élimination atteint 50% et 30% pour le charbon de Merck traité avec  $H_2SO_4$  et non traité respectivement. Ces résultats montrent aussi que le traitement a augmenté la quantité du métal fixée par le charbon actif. L'équilibre est atteint au bout de 3heures pour le charbon de Merck traité avec un pourcentage de 50% et de 6heures pour le charbon de Merck non traité. D'autres travaux ont montré que l'équilibre d'adsorption du nickel par le charbon actif à base de noyaux d'olive était de 3heures et par celui d'Aldrich, il était de 4heures [212].



**Figure 34:** Taux d'élimination du nickel en fonction du temps de contact ( $C_0=100\text{mg/L}$ ).

La figure 35 montre que le pourcentage éliminé du bleu de méthylène est presque total (96%) au bout de trois heures par le charbon actif traité. Une étude a montré que le temps d'équilibre de l'adsorption du bleu de méthylène est au bout de 3 heures et que le temps nécessaire pour de fortes concentrations est de 24h [213].

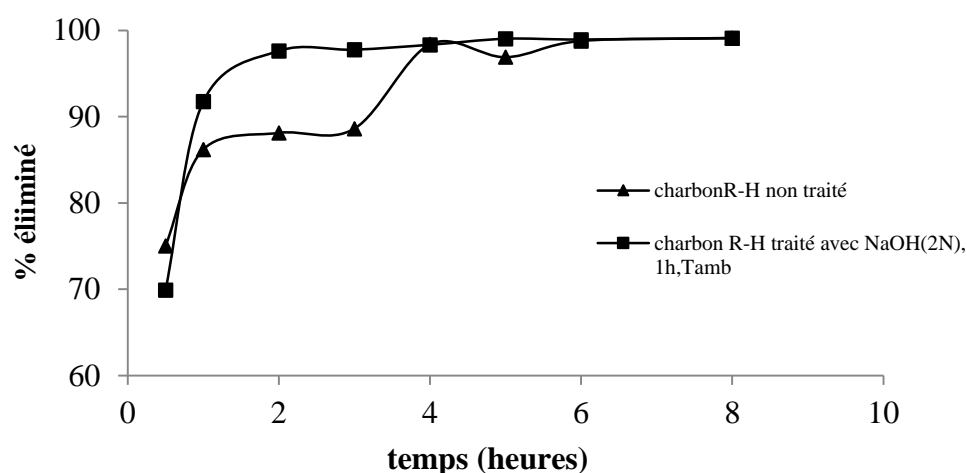
Un travail est fait sur un charbon actif à base de noyaux d'olive montrant que l'équilibre est atteint au bout de 2heures [212]. Yunus onal a aussi démontré que même à différente température le pourcentage d'élimination du bleu de méthylène atteint 100% au de la de 60 minutes pour un charbon actif préparé a base de déchets d'abricot [113]. Par contre Un temps d'équilibre de 90 minutes a été jugé amplement suffisant pour l'adsorption du bleu de méthylène par un charbon actif à base d'une plante du Sahara algérien [211].



**Figure 35:** Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du temps de contact ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).

Les tests sont effectués en régime discontinu pour déterminer le temps d'équilibre nécessaire à l'adsorption du colorant bleu bemacid, Pour cela le système charbon actif-bleu bemacid est agité magnétiquement de 30 à 480min, après centrifugation, le surnageant est analysé par spectrophotométrie pour déterminer la concentration. L'analyse des résultats reportés sur la figure 36 montrent que la qualité de colorant adsorbé augmente en règle générale avec le temps. Toutefois, cette influence ne se manifeste pas de la même intensité sur les diverses parties de la courbe car le pourcentage d'élimination du colorant augmente avec le temps jusqu'à atteindre 99%. Après 30min d'agitation, la capacité d'adsorption était de 174 et 189 mg/g pour le charbon actif Riedel-de Haën traité avec NaOH et non traité respectivement. Par contre, la capacité

d'adsorption d'une bentonite et un kaolin pour un même temps est de 16 mg/g [214]. Un pourcentage de 99% est atteint au bout de 2heures pour le charbon actif traité avec NaOH et 4heures pour le charbon non traité. Ces résultats préliminaires des temps de contacts obtenus sont utilisés pour assurer l'équilibre d'adsorption. Pour deux colorants de la même famille (rouge bemacid CL-BN200 et le jaune bemacid CM-3R), un pourcentage d'élimination de 74% et 80% sont obtenus en utilisant la bentonite de Maghnia brute et sodique respectivement au bout de 4h [215].



**Figure 36:** Taux d'élimination du bleu bemacid E-TL en fonction du temps de contact ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).

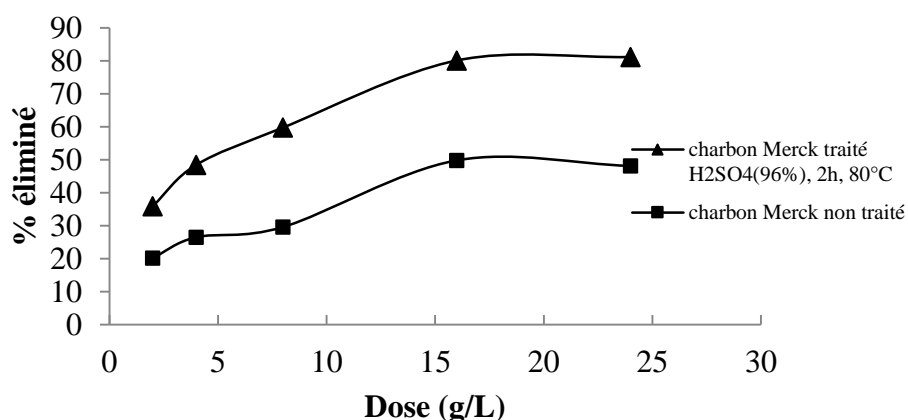
**Tableau 16:** Détermination des temps d'équilibre de charbons actifs.

Polluants	Charbons étudiés	Temps (min)
Bleu de méthylène	Charbon de Merck non traité	180
	Charbon de Merck traité avec KOH (10%), 24h, $T_{\text{amb}}$	180
Bleu bemacid E-TL	Charbon Riedel de Haên non traité	240
	Charbon Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, $T_{\text{amb}}$	120
Nickel	Charbon Merck non traité	360
	Charbon Merck traité avec $\text{H}_2\text{SO}_4$ (96%), 2h, 80C	180

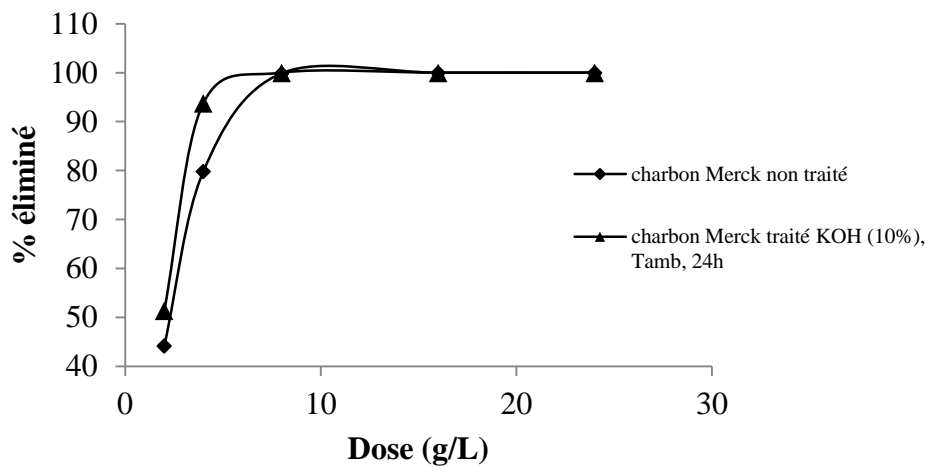
Pour chaque substance, un temps supposé amplement suffisant pour atteindre l'équilibre a été considéré. Tous les résultats obtenus concernant cette étude sont reportés dans les tableaux 44, 45 et 46 dans l'annexe.

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

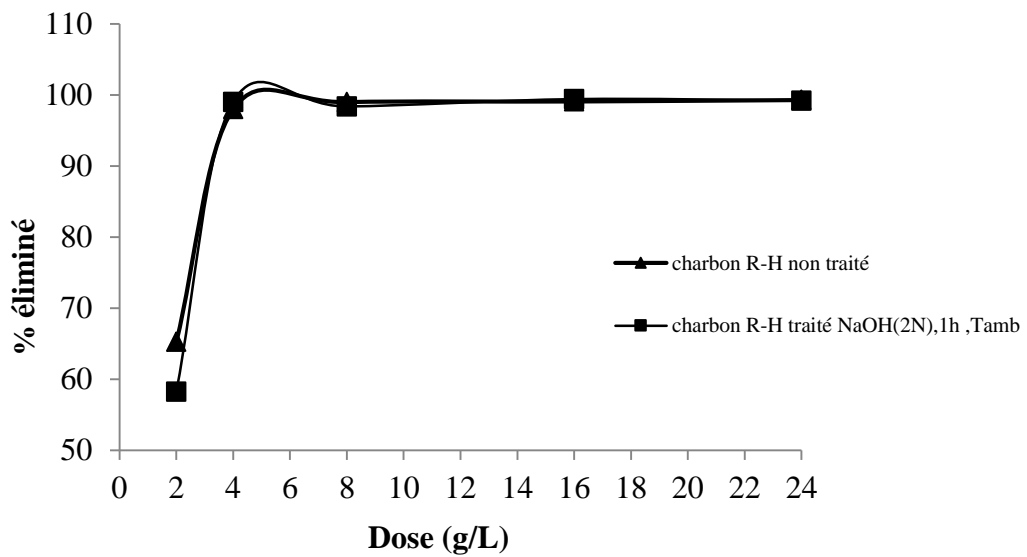
Parmi les facteurs influençant les propriétés de l'adsorption, la dose du charbon actif est particulièrement importante parce qu'elle détermine le degré de l'adsorption et peut aussi être utilisé pour prédire le coût du charbon actif par unité de solution traitée. Les figures 37, 38 et 39 représentent graphiquement les données des tests effectués dans les mêmes conditions de température et de vitesse d'agitation, et sont reportés sur les tableaux 48, 49 et 50 dans l'annexe. Nous remarquons que le pourcentage d'élimination des substances étudiées augmente avec l'augmentation de la dose du charbon actif. Des doses de 16g/L, 8g/L et 4g/L ont été utilisées pour l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid respectivement.



**Figure 37:** Taux d'élimination du nickel en fonction de la dose ( $C_0=100\text{mg/L}$ ).



**Figure 38:** Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction de la dose ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).



**Figure 39:** Taux d'élimination du bleu bemacid E-TL en fonction de la dose ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).

Le tableau suivant résume les doses trouvées pour chaque système étudié.

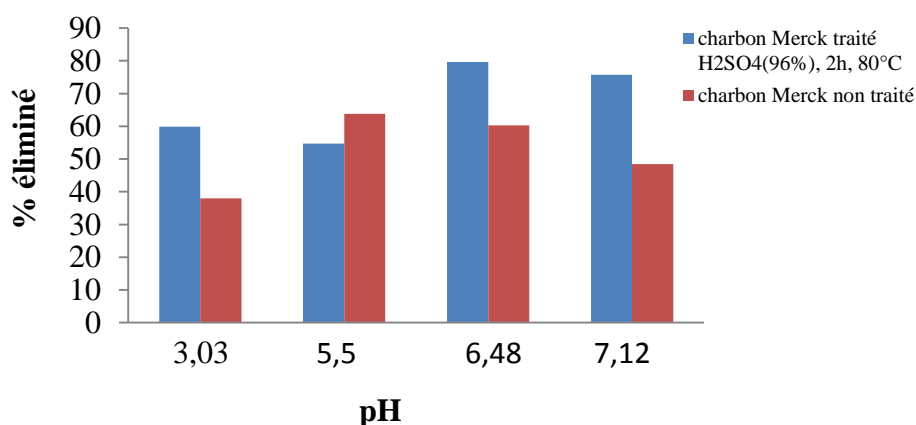
**Tableau 17:** Détermination des doses de charbons actifs étudiés pour l'adsorption des substances.

Polluants	Charbons étudiés	Dose (g/L)
Bleu de méthylène	Charbon de Merck non traité	8
	Charbon de Merck traité avec KOH (10%), 24h, Tamb	8
Bleu bemacid E-TL	Charbon Riedel de Haên non traité	4
	Charbon Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, Tamb	4
Nickel	Charbon Merck non traité	16
	Charbon Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%), 2h, 80°C	16

#### IV-4-3- Effet du pH de la solution

Le pH est un facteur très important dans un phénomène d'adsorption, beaucoup d'études ont montrés que le pH détermine le potentiel d'adsorption des colorants cationiques et anioniques [216, 217].

Afin d'examiner l'évolution du pourcentage d'élimination des trois polluants avec les charbons actifs, nous avons étudié la quantité fixée du polluant en fonction du pH de la solution, en le variant d'un pH acide à un pH basique, Les résultats d'adsorption de ces composés en fonction du pH sont tabulés dans l'annexe et résumés dans le tableau 19. Les figures 40, 41 et 42 résumement graphiquement les données des résultats trouvés de cette étude.

**Figure 40:** Taux d'élimination du nickel en fonction du pH (C<sub>0</sub>=100mg/L).

Dans notre travail, l'étude de l'adsorption du nickel par les charbons actifs de Merck traité et non traité est effectuée, selon les cas pour les valeurs de pH entre 3,03 et 7,12. Cette gamme de pH a été choisie afin d'examiner l'évolution de l'adsorption de ce polluant. Ce dernier est ajusté le cas échéant avec l'hydroxyde de sodium ou avec de l'acide chlorhydrique concentrés. En général, les espèces acides s'adsorbent mieux à pH faibles tandis que les espèces basiques le font mieux à pH plus élevé. Les études électrostatiques ont montré que les charbons actifs avec une prédominance de groupements fonctionnels basiques présentent un groupement fonctionnel positif par opposition à un potentiel de surface négatif pour les charbons actifs avec une prédominance en groupes fonctionnels acides [217].

Nous avons étudié quatre valeurs de pH pour l'adsorption du nickel pour une concentration initiale de 100 mg/L. On peut observer sur la figure 40 que la quantité maximale adsorbée du nickel est obtenue à pH égal à 6,48 pour le charbon actif de Merck traité tandis que pour le charbon actif non traité, cette dernière est observée à une de 5,5. Ceci peut être expliqué sur la base du point de charge zéro pour les adsorbants utilisés, pour le charbon actif non traité, au pH inférieur à ce point, les protons  $H^+$  sont en concurrence avec les ions  $Ni^{2+}$ .

A un pH plus élevé, la charge à la surface du charbon actif change et devient négative, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des cations du polluant, menant à une adsorption plus élevée pour le nickel. Lorsque le pH devient de en plus basique, il y a une compétition entre les ions  $OH^-$  dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi l'adsorption [218].

A des pH inférieur à 3, il y a une protonation excessive de la surface du charbon ce qui provoque la diminution du pourcentage éliminé du nickel, lorsque le pH de la solution est supérieur à 3, le pourcentage éliminé augmente et devient quantitatif à des pH entre 3 et 6. Cela peut être expliqué par la diminution de la compétition entre les protons  $H^+$  et la charge positive à la surface du charbon [219].

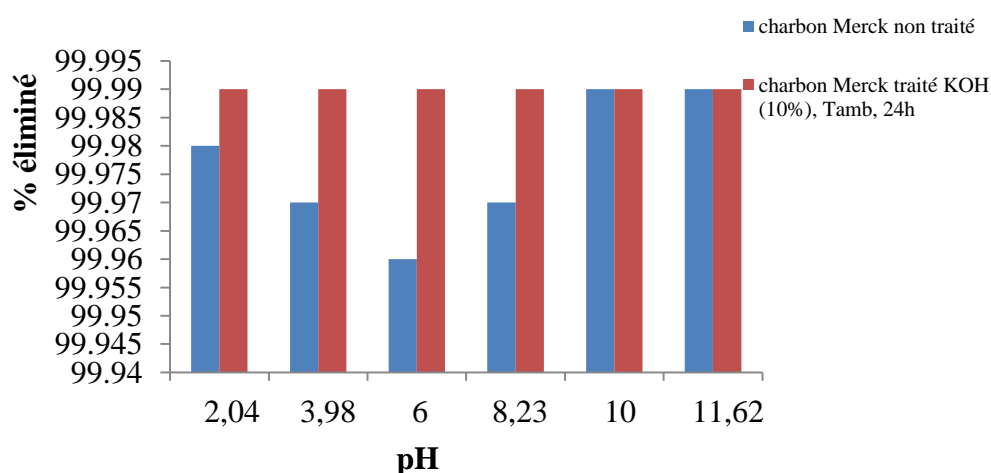
Au delà du pH 3 la prépondérance des ions  $OH^-$  génère une compétition entre les  $OH^-$  et l'ion métallique, le pourcentage éliminé du métal augmente à un pH supérieur à 3 peut être expliqué par la rétention du  $M(OH)_2$  dans les pores du charbon [220].

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



Où M est un ion métallique, Riedel de Haën est un groupe fonctionnel acide, n est le nombre de groupes fonctionnels (ligands) interagissant avec un ion métallique, et z est la charge de l'ion métallique [221].

Les groupes fonctionnels acides sur la surface des charbons agissent comme des sites d'échange d'ions pour les métaux. Pour permettre la sorption des cations, le pH de la solution doit s'approcher des valeurs de pKa des groupes fonctionnels. Le comportement au pH de l'adsorption des ions de nickel suggère qu'il existe des groupes faiblement acides dans les charbons qui sont responsables de la fixation d'ion. Le groupe carboxylique peut bien être cet agent, car il commence à se dissocier à des valeurs de pH 4-6 dans l'échange ionique faiblement acide [218].



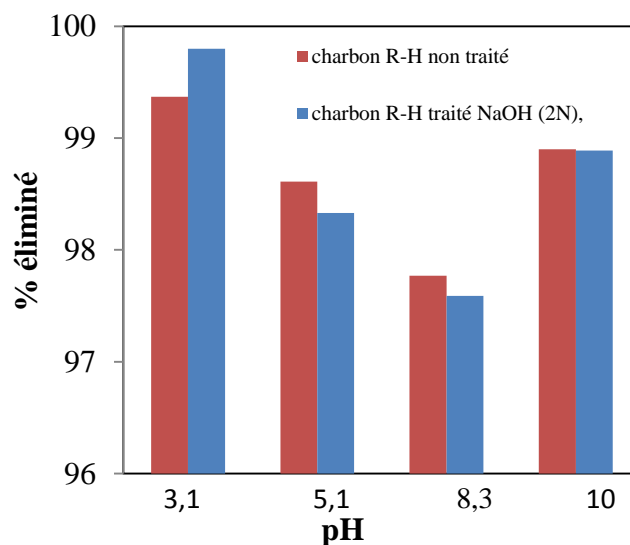
**Figure 41:** Taux d'élimination du bleu de méthylène en fonction du pH ( $C_0=1200\text{mg/L}$ ).

Les quantités fixées du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité en fonction du pH sont montrés dans le tableau 51 dans l'annexe. La variation du pH n'a pas d'influence sur l'adsorption du bleu de méthylène d'après l'histogramme représenté sur la figure 41 c'est-à-dire qu'il peut s'adsorber à des pH acide et basique.

À un pH plus élevé, la charge à la surface du charbon actif change et devient négative, ce qui provoque une attraction électrostatique supérieure des colorants cationiques menant à une adsorption plus élevée pour le bleu de méthylène. Lorsque le pH devient de plus en plus basique, il y a une compétition entre les ions  $\text{OH}^-$  dans la solution et la charge négative du charbon actif diminuant ainsi le taux d'adsorption. Cela peut être expliqué par la nature de la surface du charbon actif utilisé. Les caractéristiques de ces adsorbants utilisés en termes de la surface

spécifique, la micro et la mésoporosité, et les groupements fonctionnels à la surface doivent être prises aussi en compte. Le pourcentage éliminé du bleu de méthylène par le charbon traité atteint son maximum à un pH de 10 (99,99%) mais on peut travailler avec le pH initial puisque le pourcentage est de 99% pour tout les pH, il est de même pour le charbon non traité, le maximum est observé à un pH de 11,62 mais le pourcentage est de 99% pour tous les pH. Donc, le pH initial de la solution a été considéré dans toutes les expériences d'adsorption du bleu de méthylène.

Certains chercheurs ont montré que l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif (Norit) a atteint la capacité maximale autour d'une valeur de pH 3 à 4 [222]. Ce domaine de pH correspond au pH de point de charge zéro. D'autres ont observé que l'adsorption du bleu de méthylène s'effectue mieux à un pH de 3,2 pour un charbon actif à base de noyaux d'olive, pour un  $pH_{zpc}$  de 2,7 [212]. Cherifi *et al.* a constaté que l'adsorption du bleu de méthylène sur charbon actif végétal n'est pas influencée par le pH de la solution [223].



**Figure 42:** Taux d'élimination du bleu bevacid E-TL en fonction du pH ( $C_0=1000\text{mg/L}$ ).

Les résultats de des pourcentages d'élimination du bleu bevacid par le charbon actif sont représentés sur la figure 42 ou nous observons à un pH 8,3 (97%) le pourcentage diminue par rapport le pH 3,1 pour les deux charbons actifs. Des études ont été faites sur deux colorants de la même firme (bezema) le rouge bevacidCL-BN200 et le jaune bevacid CM-3R, qui s'adsorbent mieux à des pH acides (2 et 4) avec un pourcentage de 99% par une bentonite [207].

**Tableau 18:** Valeurs des pH de la solution pour l'adsorption du bleu de méthylène, du bleu bemacid E-TL et du nickel.

Polluants	Charbons étudiés	pH
Bleu de méthylène	Charbon de Merck non traité	11,62
	Charbon de Merck traité avec KOH (10%), 24h, Tamb	6,12
Bleu bemacid E-TL	Charbon Riedel de Haên non traité	3,10
	Charbon Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, Tamb	3,10
Nickel	Charbon Merck non traité	5,50
	Charbon Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%), 2h, 80°C	6,48

#### IV-4-4- Isotherme d'adsorption des substances chimiques

Avant de commencer l'étude des isothermes d'adsorption de nos substances, nous avons jugé nécessaire de faire une bibliographie récente de l'adsorption des polluants sur quelques types d'adsorbant et nous pouvons remarquer que la quantité d'adsorption varie avec l'adsorbant utilisé mais les quantités fixes par nos matériaux ne sont pas négligeables. Le tableau 19 résume quelques travaux effectués sur l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid sur différents types d'adsorbants.

**Tableau 19:** Etude préliminaire d'adsorption.

Adsorbat	Adsorbants	b (mg/g)	Reference
Bleu de méthylène	Coque de cacahuete	68,0	[224]
	Charbon de fibre de jute	22,6	[225]
	Charbon à partir de noix de coco	450,5	[226]
	Dechet de coton	277,7	[227]
	Charbon de marc de café	181,8	[228]
	Feuille d'artichaut	780,0	[229]
	Charbon à base de noyaux d'olive	555,0	[212]
	Plante saharienne	130,0	[211]
	Charbon actif à base de bomboo	224	[14]
Nickel	Plante saharienne salsola	144,0	[10]
	Charbon actif de cosse d'amande	30,7	[230]
	Charbon actif de noyaux d'abricot	27,2	[219]
	Sciure de bois modifié avec la soude	10,4	[231]
	Charbon actif de noyaux d'olive	25	[212]
	Fibre de charbon actif à base de poix	15 et 10	[194]
	Charbon actif en grain	7,03	[232]

L'isotherme est caractéristique de l'équilibre thermodynamique entre l'adsorbant et l'adsorbat. Elle exprime la quantité d'adsorbat présent sur l'adsorbant  $q_e$  (exprimé en mg par g d'adsorbant) en fonction de quantité d'adsorbat restant dans la solution  $C_{eq}$  exprimé en mg/L. Rappelons que les isothermes d'adsorption sont étudiées dans les conditions optimales obtenues précédemment.

#### IV-4-4-1- Isotherme d'adsorption du nickel

Dans une série de béchers, on introduit successivement 0,4 g des charbons actifs traité et non traité qui sont mis en contact avec 25 mL de la solution du nickel de concentration initiale  $C_0$  variant de 10 mg/L à 500 mg/L. L'ensemble est agité pendant un temps de contact de 3 heures pour le charbon actif traité et 6 heures pour le charbon actif non traité, puis le filtrat est analysé et la quantité  $q_e$  (masse adsorbée par gramme d'adsorbant) est ensuite calculée.

Les résultats d'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité et non traité sont tabulés dans l'annexe et représentés graphiquement sur la figure 43 ou nous pouvons observé que l'adsorption du nickel passe par trois étapes, la première étape ou l'adsorption se fait totalement due fait que les sites d'adsorption sont largement disponibles, la deuxième étape ou le phénomène se ralentisse avec la diminution des pores sur la surface du charbon puis la dernière étape qui est l'étape de saturation ou le palier est presque parallèle à l'axe des abscisses.

Comme nous pouvons voir clairement d'après la figure 43, une nette amélioration de la capacité d'adsorption par le charbon de Merck traité avec  $H_2SO_4$  par rapport au charbon non traité. L'accroissement de la capacité d'adsorption en fonction de la concentration initiale est due en fait qu'en présence d'une concentration élevée en adsorbat (masse en adsorbant élevée), les forces de diffusion du soluté vers l'adsorbant deviennent nettement plus élevées [233, 234], Il y a donc un effet de masse, plus la masse de soluté en solution est élevée plus grande est l'adsorption.

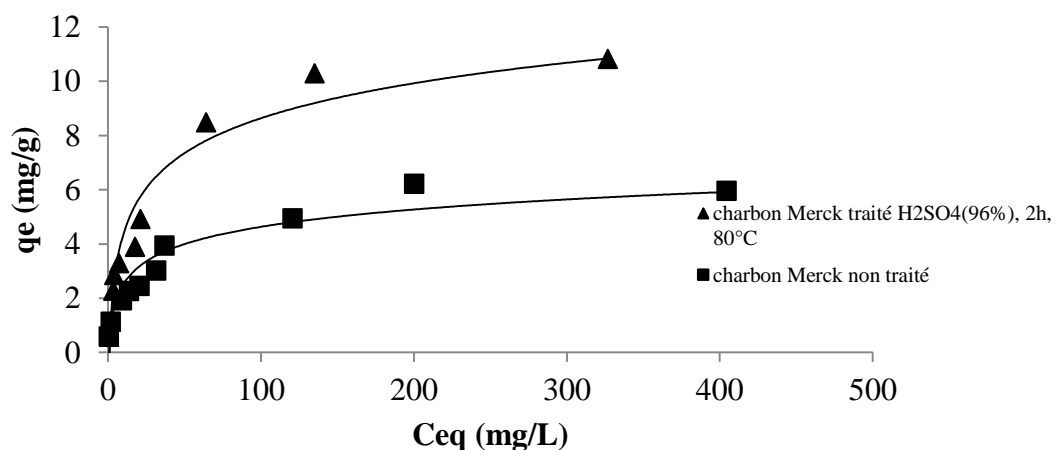
L'adaptation du modèle de Langmuir pour notre système est représentée sur la figure 44 avec un coefficient de régression  $R^2 \geq 0,9$ . Les résultats ont été traités grâce à la linéarisation de ce modèle avec les constantes  $b$  (mg/g) et  $K_L$  (L/mg) déterminées par la pente et l'ordonnée à l'origine.  $K_L$  prend les valeurs de 0,0504 et 0,0515 pour le charbon actif de Merck non traité et traité avec  $H_2SO_4$ . La capacité d'adsorption pour les charbons actifs de Merck traité et non traité est respectivement de 11,47 et 6,30 mg/g. Ces capacités d'adsorption montrent qu'une amélioration de 82% par rapport le charbon non traité a été obtenue. Pour ce qui est du modèle de

Freundlich adapté, les valeurs des coefficients de corrélation sont respectivement 0,92 et 0,97 pour les charbons actifs traité et non traité, ce qui indique une certaine hétérogénéité du charbon actif. Le facteur  $R_L$  qui est utilisé pour prédire si l'adsorption est favorable ou défavorable est défini par l'équation suivante :

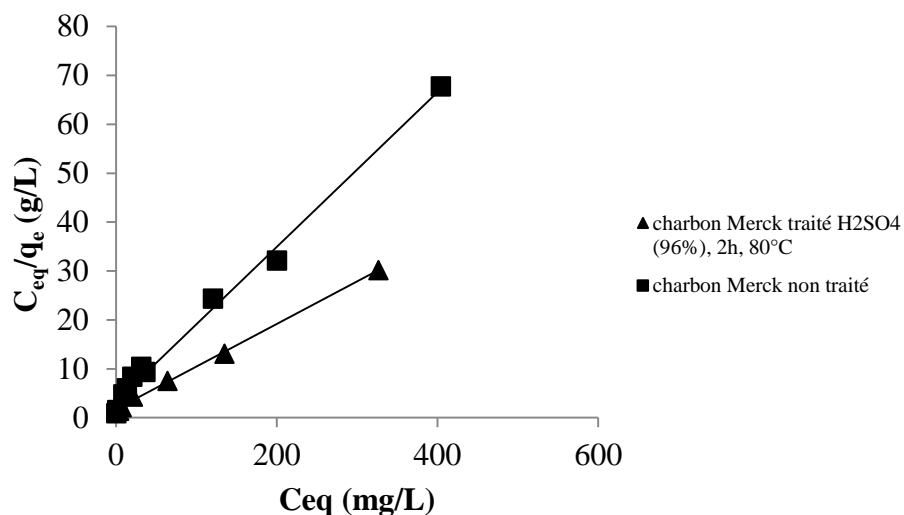
$$R_L = 1 / (1 + K_L C_0) \quad (23)$$

$K_L$  est la constante d'équilibre d'adsorption obtenue à partir de l'équation de Langmuir (L/mg) et  $C_0$  est la concentration initiale maximale en corps dissous (mg/L). L'adsorption est défavorable lorsque  $R_L > 1$ , elle est linéaire lorsque  $R_L = 1$ , elle est favorable lorsque  $0 < R_L < 1$  et elle est irréversible lorsque  $R_L = 0$ . Pour le système nickel-charbon de Merck, l'adsorption est favorable puisque  $0 < R_L < 1$ .

Isotherme de Temkin considère qu'il existe une chimisorption entre l'adsorbant et l'adsorbat [235]. D'après le tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  de nos données expérimentales, les coefficients  $R^2$  sont supérieurs de 0,90 (0,97 pour le charbon non traité et 0,92 pour le charbon traité) donc nous avons peut-être une chimisorption entre le charbon actif de Merck et le Nickel. Les équations ainsi que les constantes calculées des modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin sont regroupés dans les tableaux 21, 22 et 23. L'ensemble des données expérimentales ainsi que les calculs effectués pour l'adsorption du nickel par le charbon de Merck sont regroupés dans le tableau 54 dans l'annexe.



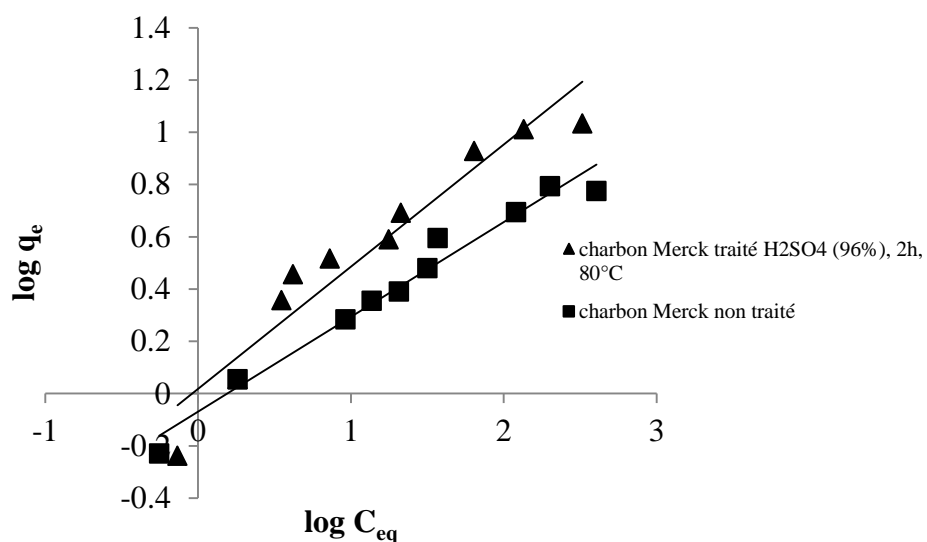
**Figure 43:** Isotherme d'adsorption du Nickel (II) par le charbon actif Merck.



**Figure 44:** Isotherme de Langmuir linéarisée d'adsorption du Nickel par le charbon actif Merck.

**Tableau 20:** Equations et constantes de Langmuir de l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck.

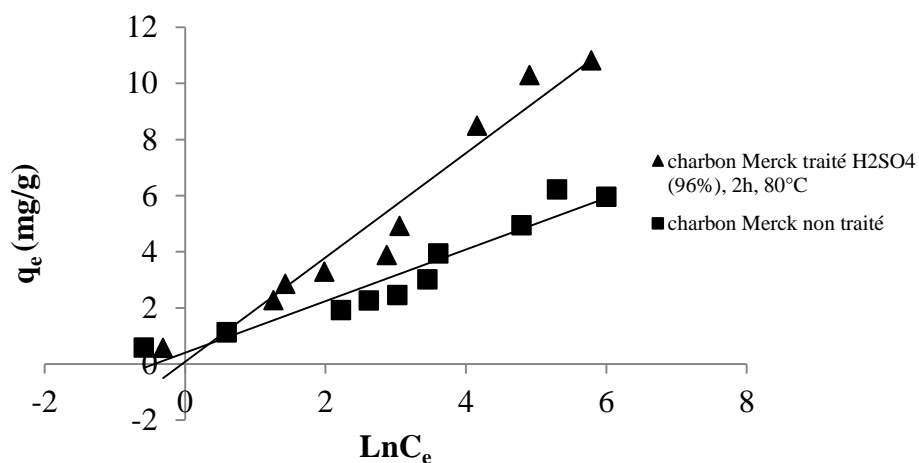
Système	L'équation de Langmuir	R <sup>2</sup>	b (mg/g)	K (L/mg)	R <sub>L</sub>
Charbon actif de Merck non traité	$y=0,1587x+3,1514$	0,99	6,30	0,050	0,0381
Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 80°C pendant 2h	$y=0,0872x+1,6925$	0,99	11,47	0,051	0,0373



**Figure 45:** Isotherme de Freundlich linéarisée d'adsorption du Nickel (II) par le charbon actif Merck.

**Tableau 21:** Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck.

Système	L'équation de Freundlich	R <sup>2</sup>	N	K <sub>f</sub>
Charbon actif de Merck non traité	$y=0,3596x-0,0614$	0,97	2,80	0,87
Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 80°C pendant 2h	$y=0,4696x+0,0133$	0,93	2,13	1,03



**Figure 46:** Isotherme de Temkin linéarisée d'adsorption du Nickel par le charbon actif Merck.

**Tableau 22:** Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du nickel (II) par le charbon actif de Merck.

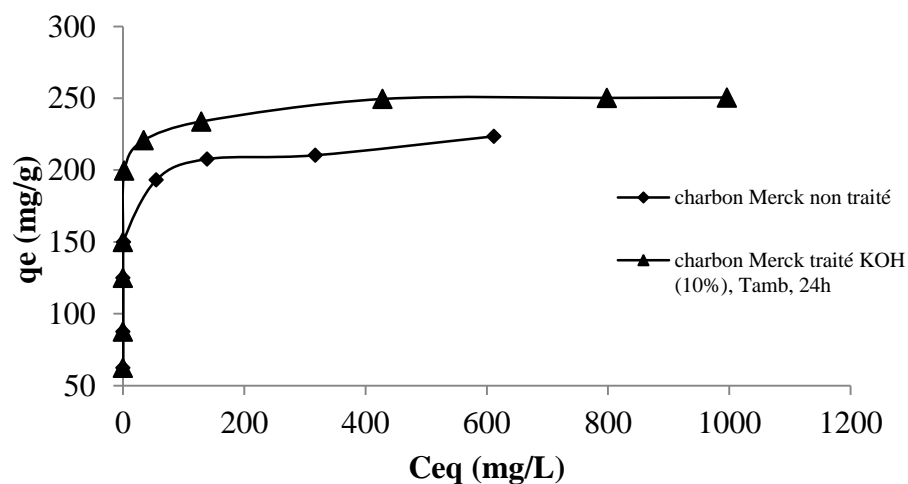
Système	L'équation de Temkin	R <sup>2</sup>	B	lnA <sub>T</sub>
Charbon actif de Merck non traité	Y=1,5894x+0,072	0,91	2691,94	0,43
Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> à 80°C pendant 2h	y=0,4696x+0,0133	0,95	1332,45	0,04

#### IV-4-4-2- Isotherme d'adsorption du bleu de Méthylène

L'isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité avec KOH et non traité a été mesurée à la température ambiante. Afin de déterminer le mécanisme d'adsorption, les constantes des isothermes de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été évaluées.

Les paramètres de ces isothermes ont été déterminés par régression linéaire et reportés sur les tableaux 23, 24 et 25.

Les concentrations initiales choisies, les concentrations à l'équilibre calculées et les quantités adsorbées du bleu de méthylène par les charbons actifs de Merck traité et non traité sont montrées sur le tableau 55 dans l'annexe.

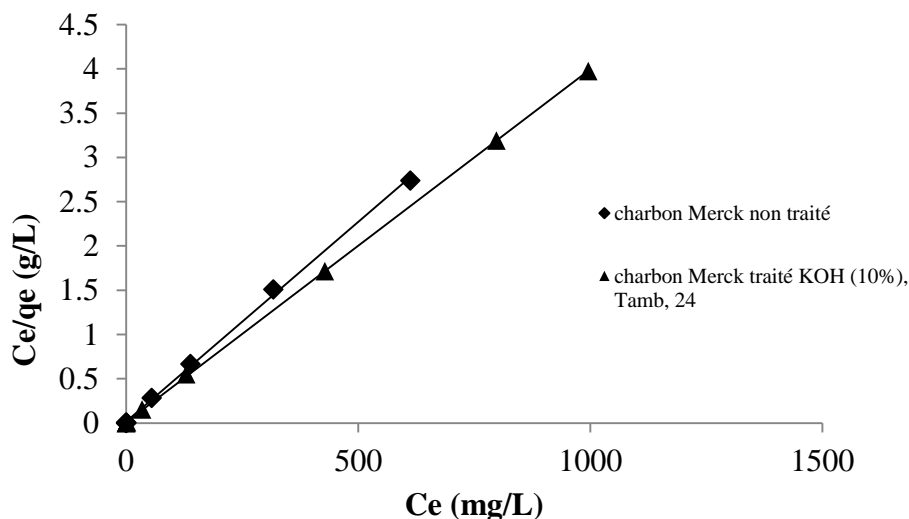


**Figure 47:** Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.

La figure 47 représente le tracé des données expérimentales de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck ou nous pouvons observer un domaine dans lequel la quantité adsorbée augmente avec la concentration à l'équilibre, puis un palier pour lequel la quantité adsorbée devient presque constante.

Ces isothermes sont de type L dans la classification de Giles et al [236, 237]. Ce type d'isotherme est associé habituellement à une adsorption ionique en solution.

L'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs de Merck traité et non traité suit parfaitement le modèle de Langmuir avec des coefficients de corrélation de 0,99 (figure 48) avec des capacités d'adsorption de 222mg/g et 250mg/g donnant ainsi une amélioration de 12%.

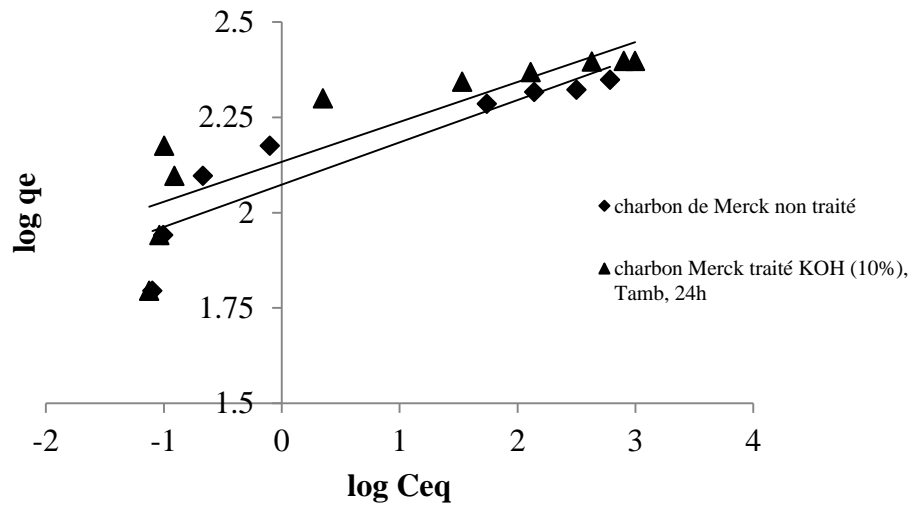


**Figure 48 :** Isotherme de Langmuir linéarisée d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.

**Tableau 23 :** Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.

Système	L'équation de Langmuir	R <sup>2</sup>	b (mg/g)	K (L/mg)	R <sub>L</sub>
Charbon actif de Merck non traité	$y=0,0045x+0,0175$	0,99	222,20	0,26	$1,62 \cdot 10^{-3}$
Charbon actif de Merck Traité KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>	$y=0,004x+0,0094$	0,99	250,00	0,43	$7,81 \cdot 10^{-4}$

L'adsorption du bleu de méthylène par les charbons actifs de Merck traité et non traité représentée sur la figure 49 n'obéit pas au modèle de Freundlich du fait que les coefficients de corrélation sont inférieurs à 0,90.

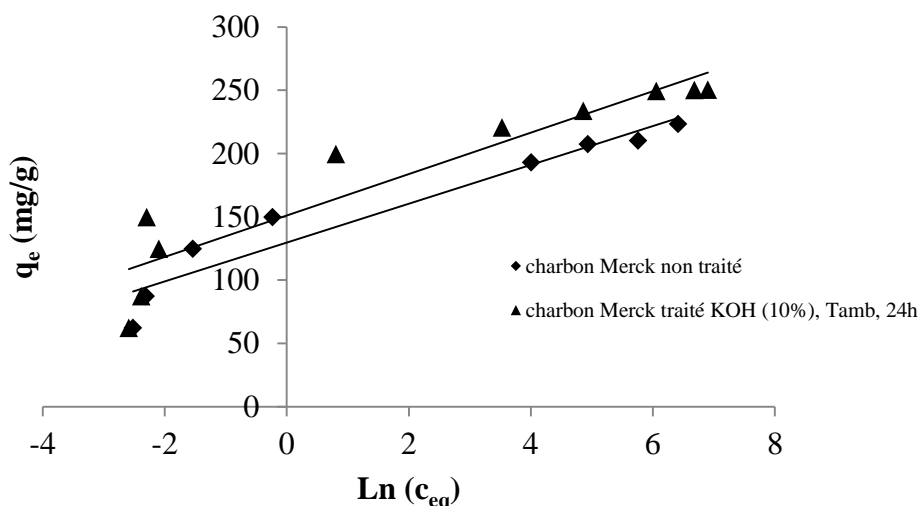


**Figure 49:** Isotherme de Freundlich linéarisée d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.

**Tableau 24:** Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.

Système	L'équation de Freundlich	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>
Charbon actif de Merck non traité	Y=0,1109x+2,0733	0,83	9,02	118,36
Charbon actif de Merck traité KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>	Y=0,1046x+2,1333	0,73	9,56	135,92

Pour l'adaptation de l'isotherme de Temkin à l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon de Merck, la figure 50 représente le tracé des quantités adsorbées en fonction de Ln Ce.



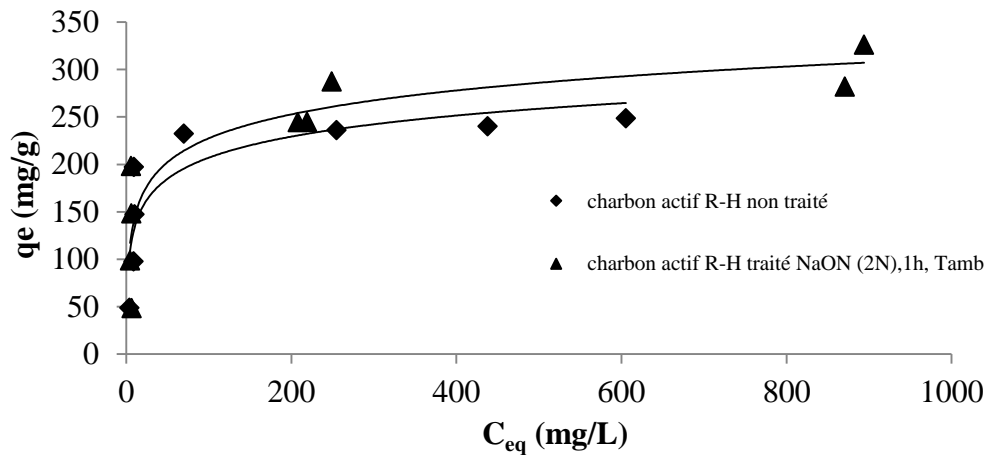
**Figure 50:** Isotherme de Temkin linéarisée d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif Merck.

**Tableau 25:** Equations et constantes de Temkin pour l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck.

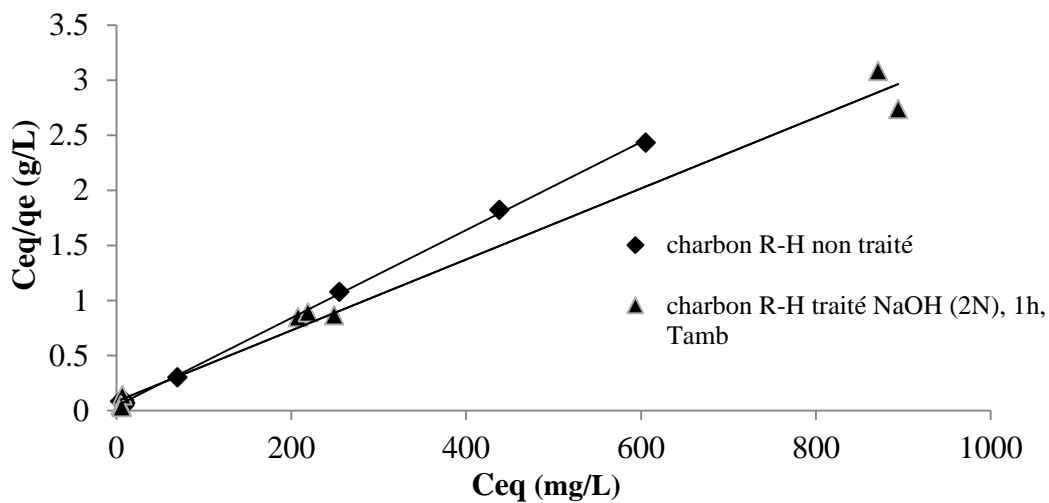
Système	L'équation de Temkin	R <sup>2</sup>	B	lnA <sub>T</sub>
Charbon actif de Merck non traité	Y=15,33x+129,62	0,92	161,63	8,46
Charbon actif de Merck traité avec KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>	y=16,348x+151,1	0,87	151,55	9,24

#### IV-4-3 Isotherme d'adsorption du bleu bemacid E-TL

La distribution du soluté entre la phase liquide et le charbon actif est mesurée par la position d'équilibre dans le processus d'adsorption. Généralement, il peut être expliqué par un ou plusieurs modèles d'adsorption [238]. Trois modèles ont été utilisés pour étudier l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haën dont les données expérimentales sont représentées graphiquement sur les figures de 51 à 54 Les paramètres calculés à partir des modèles étudiés sont tabulés dans les tableaux 26, 27 et 28.



**Figure 51:** Isotherme d'adsorption du bleu bemacid E-TL.



**Figure 52 :** Isotherme de Langmuir linéarisée pour l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên.

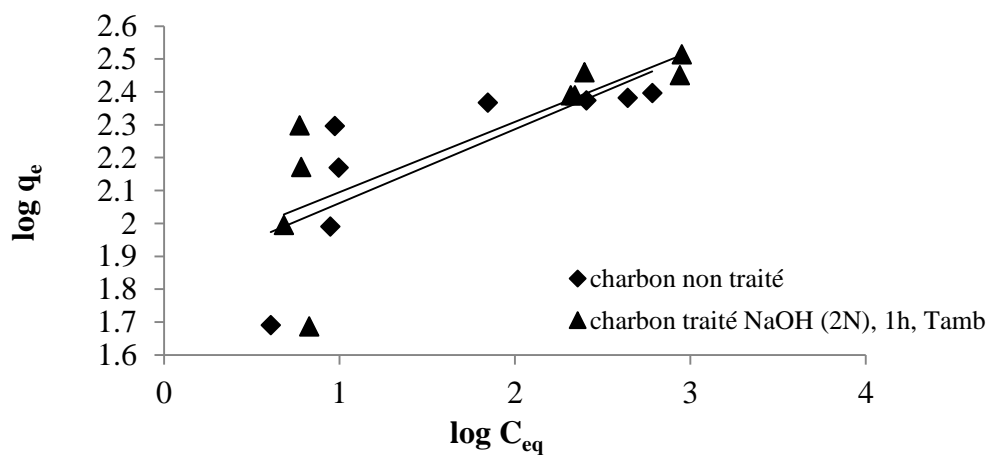
Le modèle de Langmuir est le plus simple et le plus utilisé pour présenter une adsorption liquide – solide [249]. Ce modèle suppose que l'adsorption se fait sur une monocouche, la capacité d'adsorption des charbons actifs traité et non traité calculés à partir de ce modèle linéarisé sont des 312,5 et 250,0 mg/g respectivement, ce qui nous donne un taux d'amélioration de 25%.

**Tableau 26:** Equations et constantes de Langmuir pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.

Système	L'équation de Langmuir	R <sup>2</sup>	b (mg/g)	K (L/mg)	R <sub>L</sub>
Charbon actif de Riedel de Haên non traité	Y=0,004x+0,0404	0,99	250	0,10	0,005
Charbon actif de Riedel de Haên Traité NaOH (2N), 1h, T <sub>ambiante</sub>	Y=0,0032x+0,0815	0,99	312,5	0,04	0,011

Pour l'isotherme de Freundlich linéarisée représentée sur la figure 53, l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên n'obéit pas à ce modèle car les coefficients de corrélation sont inférieurs à 0,90, ce qui confirme que l'adsorption s'effectue sur une monocouche. Les constantes de Freundlich sont regroupés dans le tableau 28.

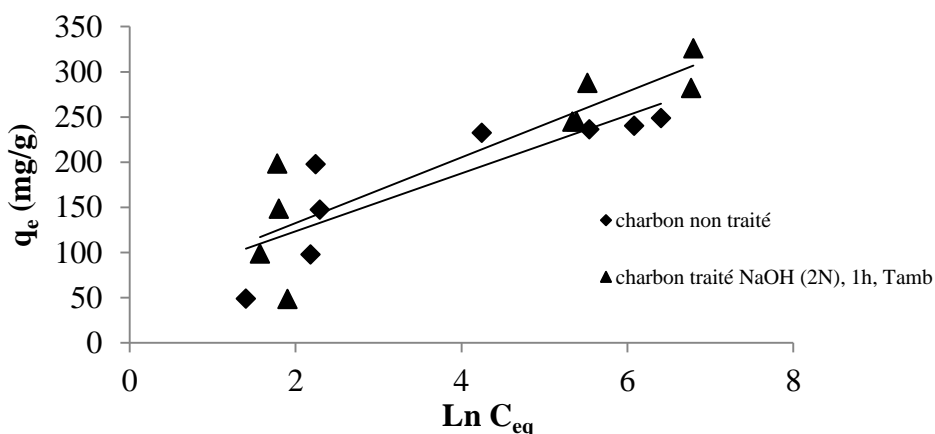
L'isotherme de Temkin suppose que la décroissance de la chaleur d'adsorption avec le taux de recouvrement est linéaire plutôt que logarithmique [235]. L'application de ce modèle a été appliqué pour nos résultats expérimentaux en traçant q<sub>e</sub> en fonction de ln(C<sub>eq</sub>) (figure 54) n'obéissant pas ce modèle (R<sup>2</sup> < 0,9). La constant de Temkin A<sub>T</sub> qui est la constant de liaison à l'équilibre et la constant B liée à la chaleur d'adsorption sont montrées sur le tableau 29.



**Figure 53 :** Isotherme de Freundlich linéarisée pour l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên.

**Tableau 27:** Equations et constantes de Freundlich pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.

Système	L'équation de Freundlich	R <sup>2</sup>	n	K <sub>f</sub>
Charbon actif de Riedel de Haên non traité	Y=0,2244x+1,8374	0,61	4,46	68,77
Charbon actif de Riedel de Haên traité NaOH (2N), 1h, T <sub>ambiante</sub>	Y=0,2135x+1,8817	0,61	4,69	77,12



**Figure 54 :** Isotherme de Temkin linéarisée pour l'adsorption du bleu bemacid par le charbon actif Riedel de Haên.

**Tableau 28:** Constantes de Temkin pour l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif de Riedel de Haên.

Système	L'équation de Temkin	R <sup>2</sup>	B	lnA <sub>T</sub>
Charbon actif de Riedel de Haên non traité	Y=32,044x+59,517	0,73	77,318	1,857
Charbon actif de Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, T <sub>ambiante</sub>	Y=36,341x+60,11	0,79	68,176	1,654

D'après les isothermes d'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid E-TL, nous pouvons dire que les charbons actifs traités ont donné de bon résultats par rapport à ceux non traités, et nous appuyons nos travaux par des études qui ont été déjà faites. A titre d'exemple, la capacité d'adsorption du nickel par d'un charbon actif commercial granulé modifié par les bromates de potassium est de 5,81mg/g par rapport 2,87mg/g pour le charbon non traité [231]. Un charbon actif imprégné par 8-hydroxyquinoline a amélioré la capacité d'adsorption du cadmium, fer et le zinc [240] et la capacité d'adsorption du cuivre sur un charbon actif traité avec 3-méthyl-1-phényl-pyrazolone-5 a été augmenté de 50% [241]. Tandis qu'une augmentation de 70% a été obtenue pour l'adsorption du bleu de méthylène par un charbon actif à base de bambou modifié avec des microondes [14].

#### **IV-5 Cinétique d'adsorption**

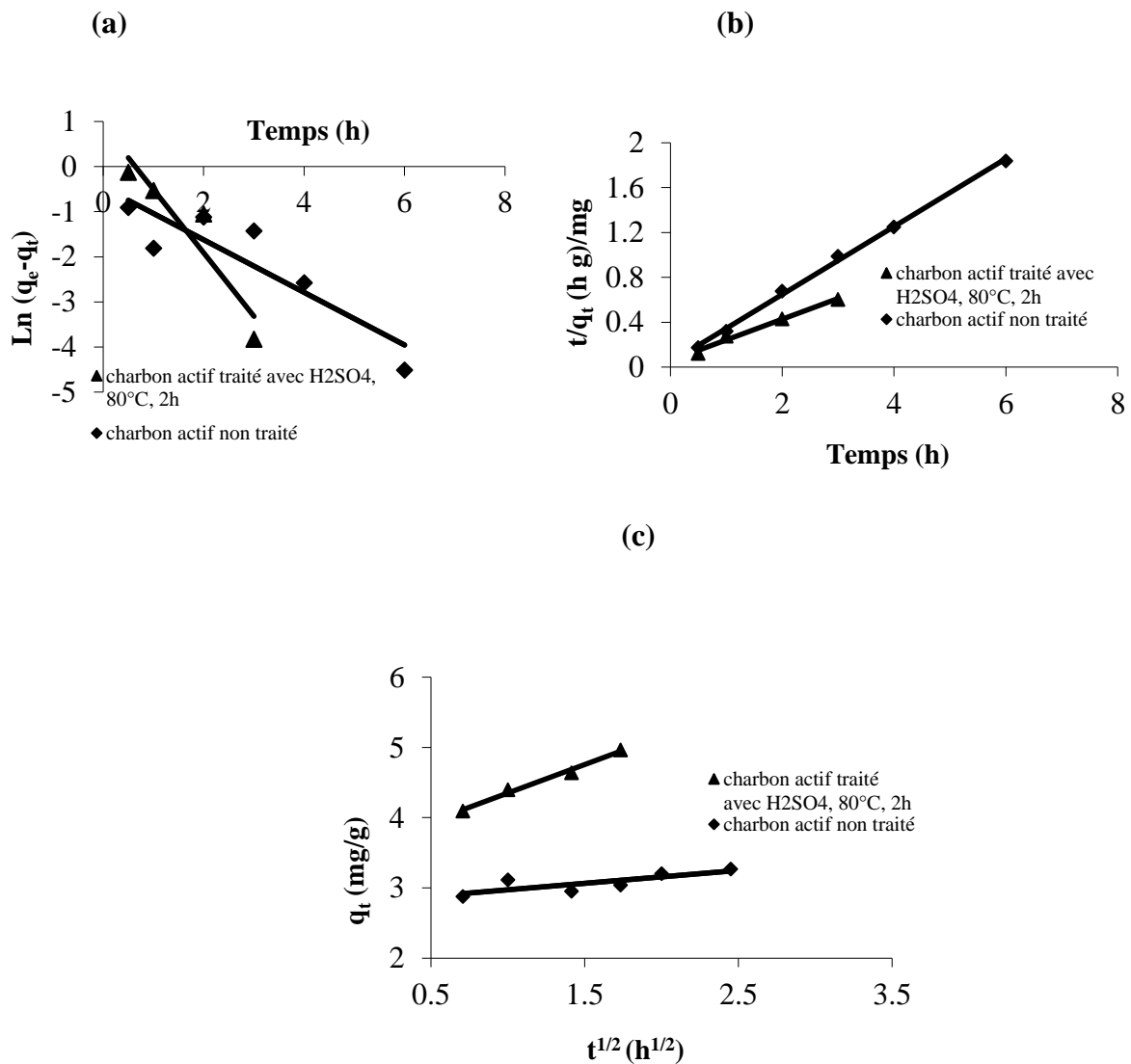
Trois modèles cinétiques sont pris en considération afin d'étudier le processus d'adsorption du métal et des colorants. Il s'agit d'effectuer les tests d'adsorption en respectant les paramètres optimums trouvés des études précédentes. Tous les résultats obtenus pour l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid sont regroupés dans les tableaux 57 à 65 dans l'annexe. Les cinétiques d'adsorption peuvent être gouvernées par plusieurs phénomènes dans les matériaux solides : le transfert de matière externe, le transfert de matière macroporeuse, le transfert de matière interne microporeux et le phénomène d'adsorption physique. L'importance des phénomènes de transfert externe et interne est directement liée à la taille de la particule. Le transfert externe dépend de la surface externe de l'adsorbant et le transfert interne dépend de la porosité et la taille des particules.

##### **IV-5-1 cinétique d'adsorption du nickel**

La cinétique d'adsorption du nickel sur les charbons actifs de Merck traité et non traité a été étudiée en appliquant les modèles de Lagrange premier et second d'ordre et le modèle de diffusion intraparticule pour deux concentrations initiales de 100 et 200mg/L. Les résultats de la cinétique sont représentés graphiquement sur les figures 55 et 56. L'ajustement linéaire de  $\log(q_e - q_t)$  ne convient pas en vu des coefficients de corrélation bas et aux valeurs très différentes de  $q_{cal}$  et  $q_{exp}$  par contre le tracé de  $t/q_t$  en fonction du  $t$  donne une bonne droite avec des coefficients de 0,99 pour le charbon de Merck traité avec  $H_2SO_4$  et non traité, confirmant l'adaptation de cette équation. Les quantités d'adsorption calculées à partir du modèle cinétiques et trouvées expérimentalement sont presque identiques. La constante de vitesse de l'adsorption du nickel par

le charbon de Merck est supérieure à celle du charbon non traité donc le traitement a amélioré la cinétique d'adsorption du charbon de Merck.

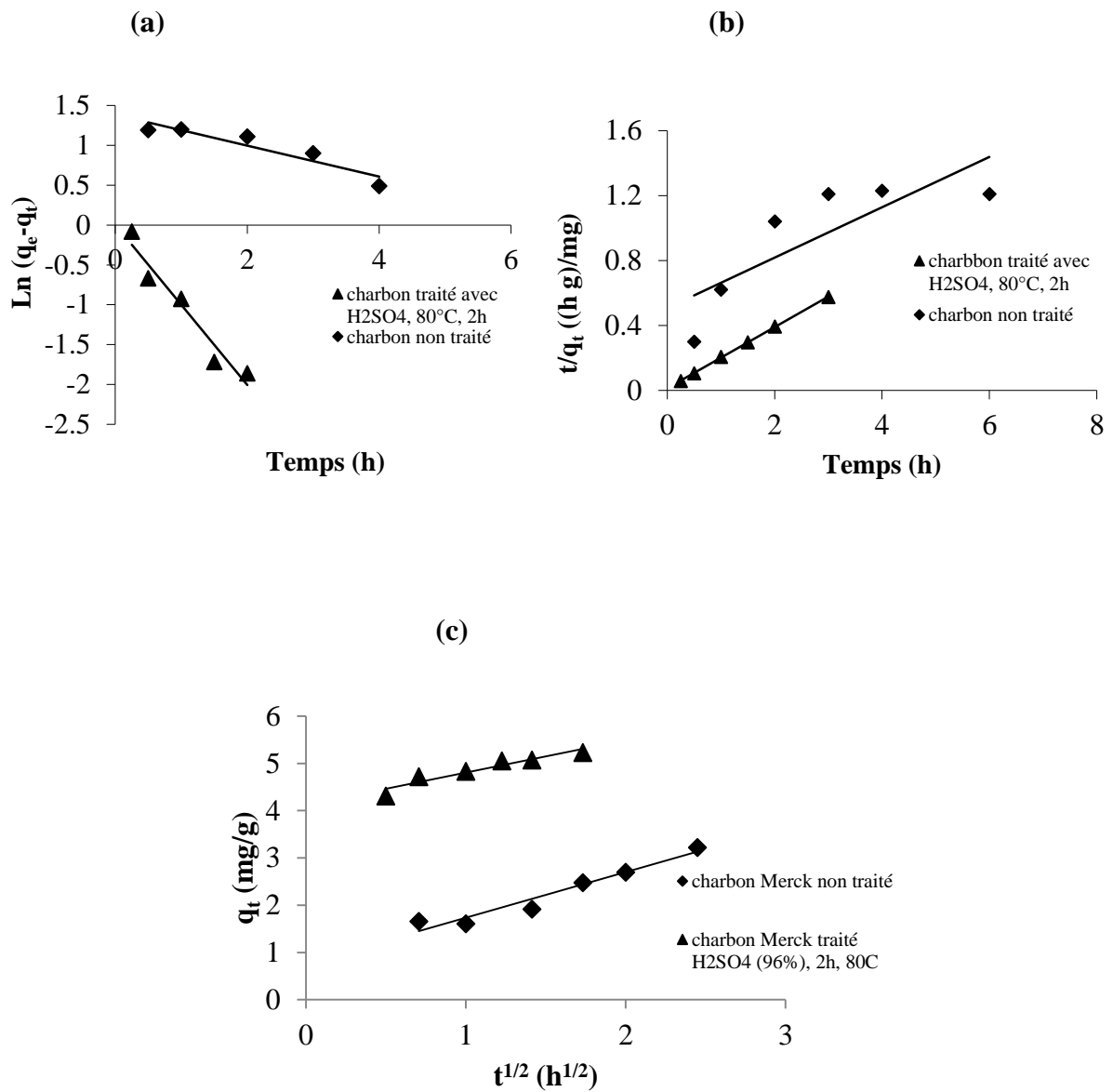
L'adaptation de l'équation de la cinétique de diffusion intra particule a donnée une droite avec un coefficient de corrélation de 0,99 pour le charbon de Merck traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> mais pour le charbon non traité, un coefficient inférieur à 0,9 a été obtenu. L'utilisation d'une deuxième concentration initiale été nécessaire pour confirmer que l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité et non traité obéit aux modèles de Lagergren second ordre et de diffusion interparticule.



**Figure 55 :** Modèles cinétiques de l'adsorption du nickel par le charbon actif Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule.  $C_0=100\text{mg/L}$ .

**Tableau 29:** Résultats de la cinétique d'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0 = 100\text{mg/L}$ ).

Système	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g) calculée	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>e</sup> ordre				Diffusion intraparticule		
			$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$ ( $h^{-1}$ )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_2$ g/ (mg h)	$h$ mg/ (h g)	$R^2$	$k_{init}$ mg/(gh <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$
Charbon actif de Merck traité	100	4,99	02,48	3,25	0,87	5,01	2,03	51,02	0,99	0,81	3,54	0,99
Charbon actif de Merck non traité	100	3,28	0,63	1,34	0,79	3,33	1,92	21,32	0,99	0,18	2,78	0,65



**Figure 56:** Modèles cinétiques de l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule. C<sub>0</sub>=200mg/L.

**Tableau 30:** Résultats de la cinétique d'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0 = 200$  mg/L).

Système	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g) calculée	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>e</sup> ordre				intraparticule		
			$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_2$ g/ (mg h)	$h$ mg/ (h g)	$R^2$	$k_{init}$ mg/(gh <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$
Charbon actif de Merck traité	200	5,23	1,00	0,99	0,94	5,31	2,55	71,90	0,99	0,69	4,12	0,90
Charbon actif de Merck non traité	200	3,22	3,99	3,00	0,93	3,62	0,08	1,02	0,96	0,97	0,76	0,95

#### IV-5-2 Cinétique d'adsorption du bleu de méthylène

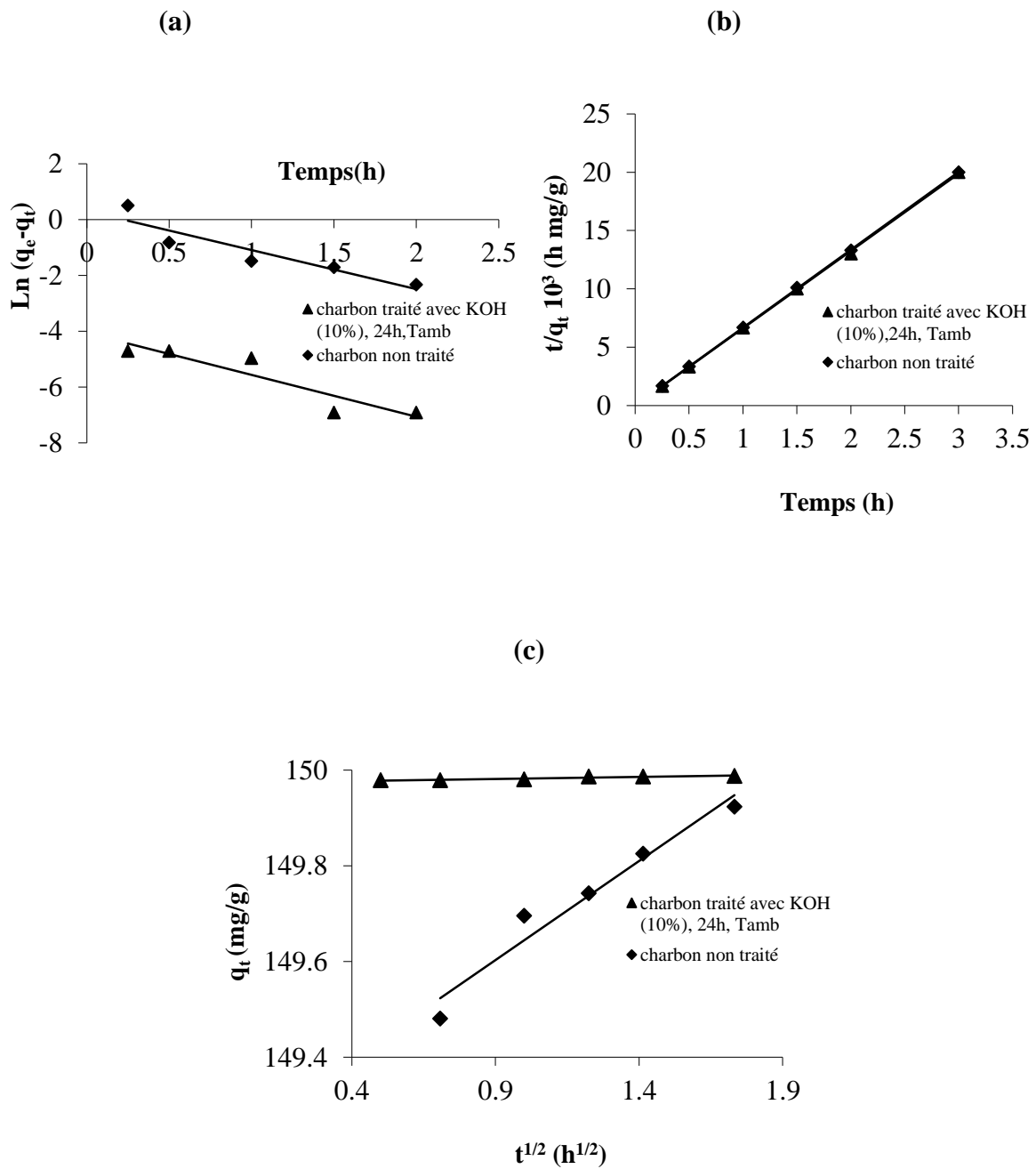
L'application des modèles cinétiques pour l'adsorption du bleu de méthylène est montrée sur les figures 57 et 58 pour les concentrations initiales en bleu de méthylène de 1200 et 1500 mg/L et dans les conditions optimales de la dose du charbon actif et du pH déterminées précédemment.

La linéarisation de l'équation de Lagergren pseudo premier ordre pour la concentration de 1200 mg/L a donné des coefficients bas et la quantité fixée calculée est différente à celle obtenue expérimentalement pour le charbon actif de Merck traité avec KOH et non traité. A la concentration de 1500 mg/L, les coefficients sont supérieurs à 0,90 mais le modèle n'est pas applicable du fait que  $q_{ecal}$  est différent de  $q_{e\ exp}$ .

Le tracé de  $t/q_t$  en fonction  $t$  a donné une droite avec des coefficients de corrélation de 0,99 et 1 pour les mêmes concentrations en bleu de méthylène, confirmant ainsi l'adaptation de l'équation de Lagergren pseudo second ordre sur la cinétique du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité. Les résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène dans d'autres travaux et avec d'autres systèmes montrent que le pseudo second ordre est bien représenté conformément aux données expérimentales dans beaucoup de cas, [242, 243, 244, 245, 223, 246]. Les valeurs de  $q_e$  calculées à partir du modèle pseudo second d'ordre sont proches à celles trouvées expérimentalement, cela révèle une étape limitante du processus d'adsorption et que le mécanisme d'adsorption est caractérisé par le transfert de masse à la surface de l'adsorbant [247, 248]. Les grandes valeurs de  $k_2$  ont été observées pour le charbon actif de Merck traité avec KOH pour les deux concentrations (1200 et 1500 mg/L).

L'équation de la diffusion intraparticule a été appliquée aux résultats expérimentaux. Nous avons tracé  $q_t$  en fonction de  $t^{1/2}$  pour les deux concentrations, d'après les résultats obtenus, nous pouvons dire qu'il y a trois étapes linéaires. Au début de l'adsorption, il y a une région linéaire qui présente le recouvrement rapide de la surface, suit une deuxième étape linéaire qui présente la diffusion dans les pores et finalement une région linéaire horizontale qui présente l'équilibre d'adsorption. Les paramètres  $K_{int}$  et  $C$  sont déterminés à partir de la deuxième région,  $C$  est proportionnel à l'épaisseur de la couche limite.

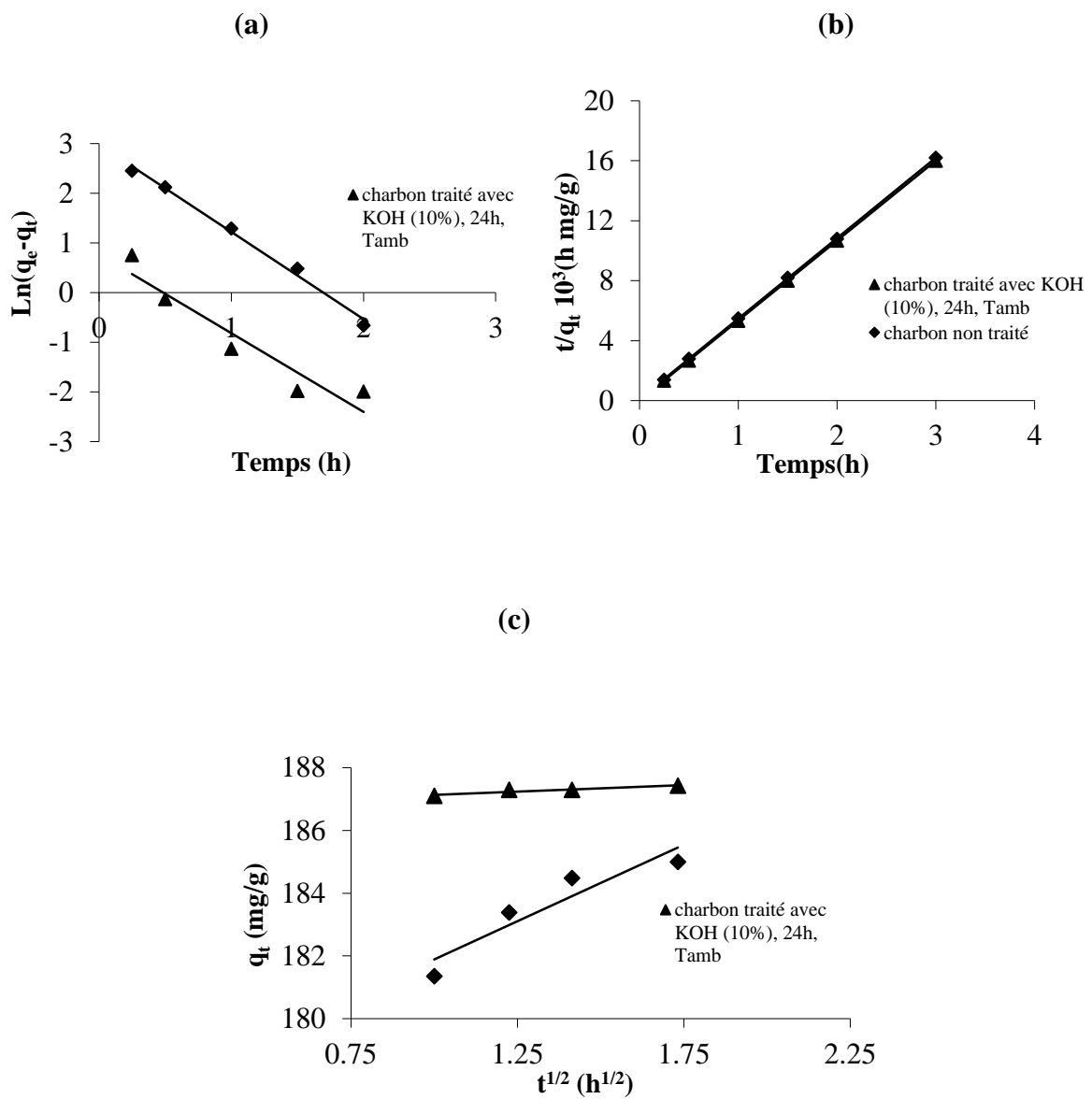
Les tableaux 32 et 33 montrent que ce modèle décrit légèrement l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité et que les valeurs de  $C$  et  $K_{int}$  augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale en colorant.



**Figure 57:** Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule.  $C_0=1200\text{mg/L}$ .

**Tableau 31:** Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0 = 1200$  mg/L).

système	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g) calculée	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>e</sup> ordre				Diffusion intraparticule		
			$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_2$ g/ (mg h)	$h$ mg/ (h g)	$R^2$	$k_{init}$ mg/(gh <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$
Charbon actif de Merck traité	1200	149,99	58,55	1,49	0,848	151,51	109	$2,4 \cdot 10^6$	0,99	0,01	149,97	0,88
Charbon actif de Merck non traité	1200	149,92	1,354	1,4	0,85	149,25	2,24	$4,9 \cdot 10^4$	0,99	0,41	149,23	0,95



**Figure 58 :** Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule.  $C_0=1500\text{mg/}$ .

**Tableau 32 :** Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité. ( $C_0 = 1500$  mg/L)

système	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g) calculée	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>e</sup> ordre				Intraparticule		
			$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_2$ g/ (mg h)	$h$ mg/ (h g)	$R^2$	$k_{init}$ mg/(gh <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$
Charbon actif de Merck traité	1500	187,42	2,17	1,59	0,90	188,68	2,81	$10^5$	1,0	0,41	186,72	0,90
Charbon actif de Merck non traité	1500	185	19,70	1,75	0,99	185,18	0,29	$9,99 \cdot 10^3$	1,0	4,86	177,03	0,87

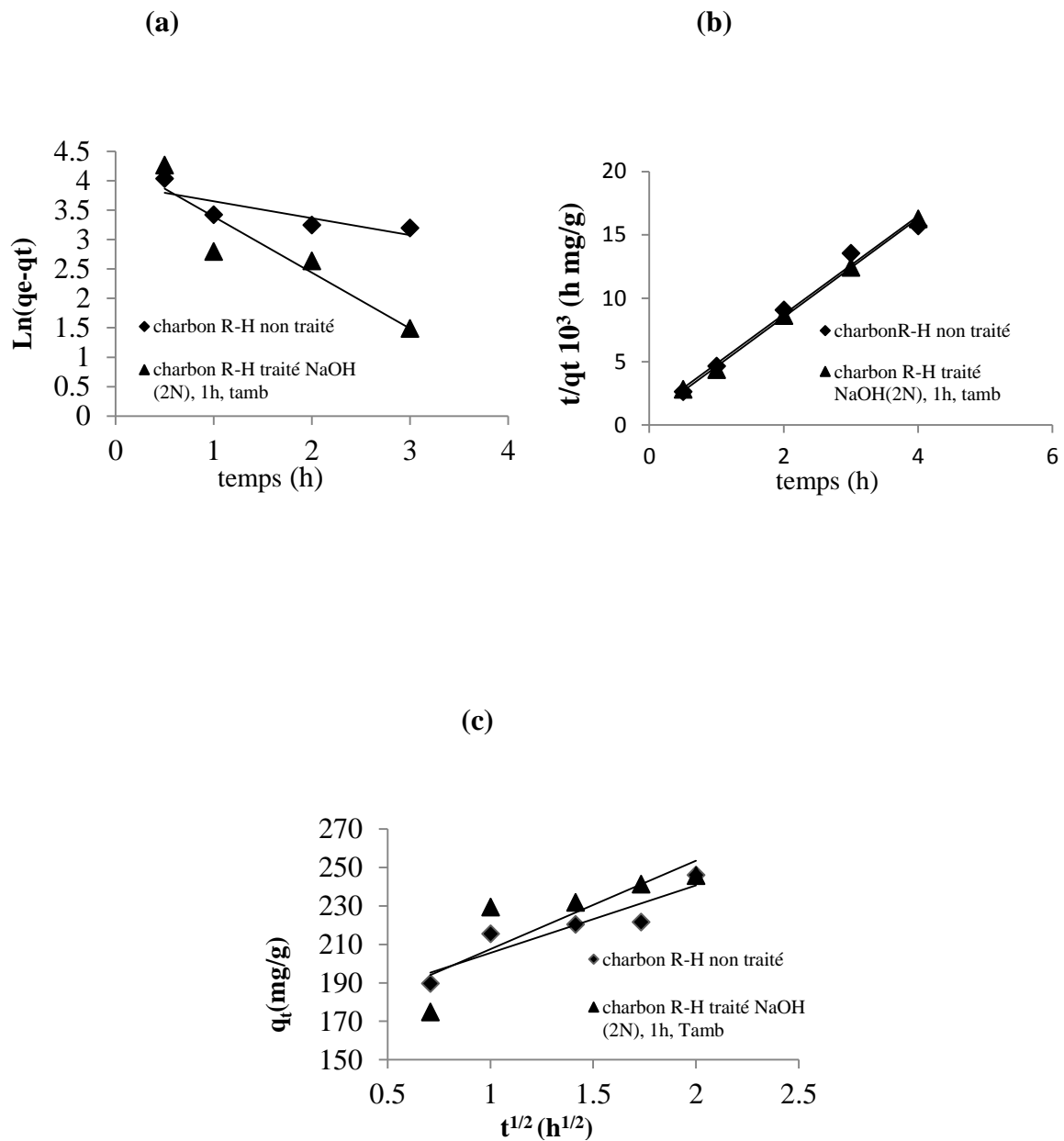
### **IV-5-3 Cinétique d'adsorption du bleu bemacid E-TL**

Les concentrations initiales choisies pour l'étude de la cinétique d'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel de Haên sont de 1000 et 2000 mg/L, l'adaptation des modèles pseudo premier et second d'ordre et de diffusion intraparticule ainsi que les calculs des constantes de vitesse et  $q_e$  sont présentés sur les figures 59 et 60 et résumés sur les tableaux récapitulatifs 33 et 34.

Le tracé de  $\log (q_{e\text{exp}}-q_{e\text{cal}})$  en fonction de temps a donné un mauvais ajustement due fait des coefficients de corrélation bas et les quantités fixées calculées à partir du modèle sont différentes à celles obtenues expérimentalement pour le charbon Riedel de Haên traité et non traité, pour les deux concentrations utilisées.

L'allure des courbes du tracé  $t/q_t$  en fonction de  $t$  sont des droites avec des coefficients de 0,99 donc l'adsorption du bleu bemacid avec le charbon Riedel de Haên traité et non traité suit parfaitement le modèle pseudo second ordre, le calcul de  $q_e$  confirme nos résultats puisque les quantités trouvées expérimentalement et calculées sont presque égales, Les constantes de vitesse augmentent avec l'augmentation de la concentration initiale et la constante de vitesse du charbon traité est supérieure à celle du charbon non traité.

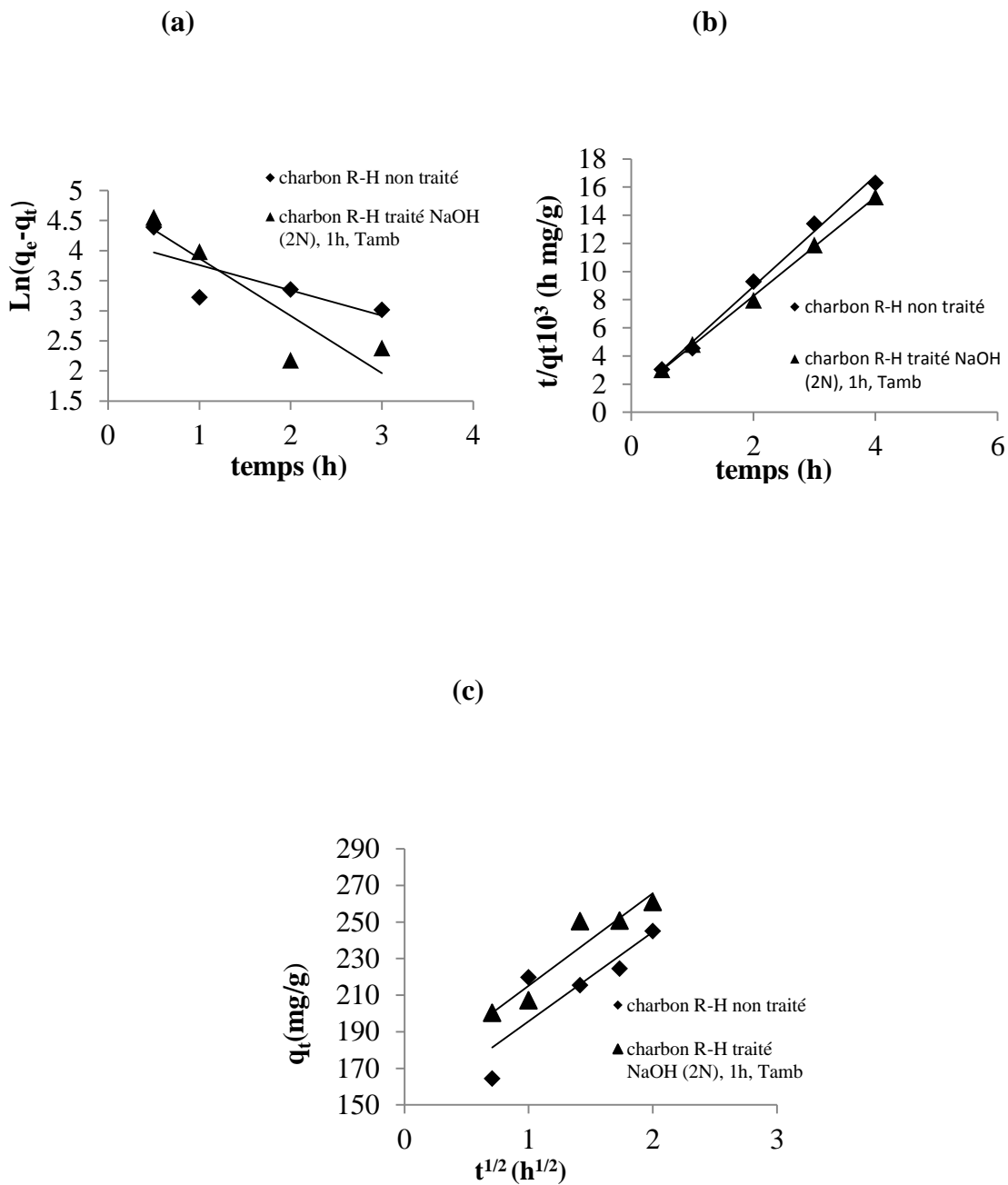
Pour le modèle de la diffusion intraparticule, la cinétique de l'adsorption du bleu bemacid n'obéit pas à ce modèle puisque  $R^2$  est inférieur à 0,9.



**Figure 59:** Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel de Haên (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule.  $C_0=1000\text{mg/L}$ .

**Tableau 33:** Les résultats de la cinétique d'adsorption du bleu bemaicd par le charbon actif de Riedel de Haên traité et non traité. ( $C_0 = 1000$  mg/L)

système	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g) exp	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>e</sup> ordre				Diffusion intraparticule		
			$q_e$ (cal) (mg/g)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (cal) (mg/g)	$k_2$ g/ (mg h)	$h$ mg/ (h g)	$R^2$	$k_{init}$ mg/(gh <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$
Charbon actif de Riedel de Haên traité	1000	245,74	76,83	2,19	0,86	257,35	2,01	1,33 10 <sup>6</sup>	0,99	46,09	161,41	0,745
Charbon actif de Riedel de Haên non traité	1000	245,98	51,40	0,66	0,69	258,08	1,53	1,02 10 <sup>6</sup>	0,99	35,04	170,56	0,84



**Figure 60:** Modèles cinétiques de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel de Haên (a) premier ordre (b) second ordre (c) diffusion intraparticule.  $C_0=2000\text{mg/L}$ .

**Tableau 34:** Résultats de la cinétique d'adsorption du bleu bemaicd par le charbon actif de Riedel de Haên traité et non traité ( $C_0 = 2000$  mg/L)

système	$C_0$ (mg/L)	$q_e$ (mg/g) calculée	1 <sup>er</sup> ordre			2 <sup>e</sup> ordre				Diffusion intraparticule		
			$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_1$ (h <sup>-1</sup> )	$R^2$	$q_e$ (exp) (mg/g)	$k_2$ g/ (mg h)	$h$ mg/ (h g)	$R^2$	$k_{init}$ mg/(gh <sup>1/2</sup> )	C	$R^2$
Charbon actif de Riedel de Haên traité	2000	260,87	124,59	2,20	0,81	285,71	0,01	694,14	0,99	50,60	164,72	0,90
Charbon actif de Riedel de Haên non traité	2000	244,92	65,22	0,97	0,58	256,00	0,01	827,80	0,99	48,90	146,77	0,74

## CONCLUSION

Ce présent travail s'inscrit dans le cadre général de la protection de l'environnement; plus exactement dans le domaine de la dépollution des eaux issues de l'industrie. Il porte sur l'étude de la rétention de deux colorants textile et un métal par procédé d'adsorption sur certains charbons actifs commerciaux traités chimiquement en comparaison avec leurs états initiaux. Ces traitements acides ou basiques ont pour but d'améliorer leurs pouvoirs de fixation des substances polluantes choisies.

Cette étude est faite en trois grandes parties :

La première partie a fait l'objet d'une caractérisation des charbons actifs de Merck traité avec KOH (10%) pendant 24h à la température ambiante, traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) pendant 2h à 80°C et non traité, et le charbon Riedel de Haën traité avec NaOH (2N) pendant 1h à la température ambiante et non traité.

Pour le charbon actif de Merck, une caractérisation par IFTR a révélé la présence de groupements oxygénés à la surface du charbon traité avec KOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> et non traité avec une morphologie plus en moins hétérogène. Le charbon actif de Merck possède une microporosité supérieure à celles des charbons traités avec une valeur de 828 mg/g d'iode contre 791,62mg/g pour le charbon traité avec KOH et 776,08 pour le charbon traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Une surface accessible à la molécule du bleu de méthylène importante de 543, 61 et 409 m<sup>2</sup>/g pour le charbon non traité, traité avec KOH et traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement.

Pour le charbon actif Riedel de Haën, le traitement avec NaOH n'a pas changé véritablement les groupements fonctionnels existant à la surface du charbon du fait des spectres obtenus par DRX et IR et qui sont généralement des fonctions carboxyliques, phénoliques et/ou lactoniques et parfois des fonctions esters et/ou éthers. Un léger changement pour le p*H*<sub>zpc</sub> a été constaté mais au niveau de la surface, le traitement a amélioré le nombre des micro et mésopores (surface accessible à la molécule du bleu de méthylène) ou l'indice d'iode du charbon traité avec NaOH est de 959,91 contre 918,11 mg/g d'iode pour le charbon non traité et la surface spécifique accessible à la molécule du bleu de méthylène est de 546,53 et 339 m<sup>2</sup>/g pour le charbon traité et non traité respectivement.

La deuxième partie consacrée à une étude complète et comparative de l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid entre les charbons

actifs traités et non traités avec la détermination des conditions optimales d'adsorption des trois polluants.

Les isothermes de Langmuir, de Freundlich et de Temkin ont été utilisés pour modéliser les résultats obtenus.

Pour le nickel : le traitement du charbon actif de Merck avec  $H_2SO_4$  a réduit le temps de contact de 360mn pour le charbon non traité à 180mn. L'étude de l'effet de la dose a donnée une valeur de 16g/L pour le charbon traité et non traité. L'adsorption du nickel est influencée par le pH de la solution puisque nous avons remarqués que le pH est de 5,05 pour le charbon non traité et de 6,48 pour le charbon traité.

Ces paramètres optimaux trouvés ont été utilisés pour l'établissement de l'isotherme d'adsorption réalisée à une température de  $25\pm 2^\circ C$  ou il s'avère que le modèle de Langmuir présente mieux les données expérimentales avec des facteurs de corrélation s'approchant de l'unité et de l'indices  $R_L$  traduisant la nature favorable de l'adsorption. Les quantités maximales déduites à partir de ce modèle sont de 6,30 et 11,48 pour le charbon de Merck non traité et traité respectivement. Cela révèle que la capacité d'adsorption du nickel a été nettement améliorée par ce traitement. La modélisation des modèles de Freundlich et de Temkin est moins représentative pour l'adsorption du nickel.

L'effet de la masse du charbon et le pH de la solution n'a pas été influencé par le traitement du charbon de Merck avec KOH.

L'adaptation de l'isotherme de Langmuir à l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck traité et non traité a donnée des coefficients de corrélation supérieurs à 0,99 traduisant un bon ajustement avec une constante  $k_L$  qui donne une indication sur l'affinité de l'adsorbat pour l'adsorbant de 0,426 L/mg pour le charbon traité et 0,257 L/mg pour le charbon non traité. La quantité en bleu de méthylène fixée par le charbon de Merck traité avec KOH est nettement supérieure à celle fixée par le charbon non traité avec un taux d'amélioration de 82%.

Pour le bleu bemacid E-TL : l'étude du processus d'adsorption du colorant par le charbon actif Riedel de Haën a permis de tirer un certain nombre de renseignements tels que l'élévation du temps de contact qui a provoqué l'augmentation du taux d'adsorption du colorant.

Les modèles de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour décrire l'adsorption du bleu bemacid E-TL sur charbon actif Riedel de Haên traité et non traité, le modèle Langmuir possède généralement un meilleur coefficient de corrélation par rapport les deux autres modèles.

La dernière partie a pour but de déterminer lesquels de ces modèles cinétiques, pseudo premier ordre, pseudo second ordre et/ou le modèle de diffusion intraparticule présente mieux l'adsorption du nickel, du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck et le bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel de Haên.

Pour tous les systèmes étudiés, la linéarisation du modèle pseudo second ordre a donné des coefficients de corrélation proche et/ou égale à l'unité pour deux concentrations initiales choisies en substances étudiées, cela est confirmé par les quantités d'adsorption obtenues expérimentalement et ceux calculées à partir du modèle sont proches.

Les constantes de vitesse  $k_2$  pour les charbons actifs traités sont supérieures à celles des charbons actifs non traités, indiquant que le traitement du charbon actif de Merck traité avec  $H_2SO_4$  et KOH et le charbon Riedel de Haên traité avec NaOH a amélioré la vitesse d'adsorption du nickel, du bleu de méthylène et du bleu bemacid respectivement.

Pour le nickel à une concentration de 100mg/L la constante de vitesse  $k_2$  a passé de 1,92 à 2,03g/(mg h) pour le charbon de Merck non traité et traité respectivement, pour le bleu de méthylène,  $k_2$  est de 2,24 g/(mg h) pour le charbon non traité et de 109 g/(mg h) pour le charbon de Merck traité, pour une concentration initiale de 1200mg/L et enfin pour le bleu bemacid E-TL  $k_2$  est de 2,031 g/(mg h) pour le charbon Riedel de Haên traité et de 1,53 g/(mg h) pour le charbon non traité.

Comme conclusion finale et perspective, un charbon actif commercial peut être valorisé d'avantage par simple modification de surface en utilisant des agents chimiques pour la purification des effluents d'industrie textile.

## REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1]United Nations. (2010). World urbanization prospects: the 2009 revision. Washington, D.C.: United Nations Department of Economic and Social Affairs/Population Division.
- [2]Davydova S. Heavy metals as toxicants in big cities. *Microchem J*;79:133–6. (2005).
- [3]A. Aklil, M. Mouflih, S. sebti, Removal of heavy metal ions from water by using calcined phosphate as a new adsorbent, *Journal of Hazardous Materials*, Volume 112, Issue 3, 30 August 2004, Pages 183–190.
- [4]BENHADDYA M. L, Gestion et traitement de la pollution au niveau de la zone industrielle HASSI MESSAOUD, these de doctorat, Université des Sciences et de la Technologie d’Oran Mohamed Boudiaf, 2014.
- [5]Sirianun Lapiboon, P. Srisornsak, Removal of Disperses Dyes From Textile Waste water using Biosludge. *Biosource Technology* 98 (2007)1057-1066.
- [6]Water sanitation and Health, electronic library ,5eme édition, unesco 2003
- [7]Omar BOURAS, PROPRIETES ADSORBANTES D’ARGILES PONTEES ORGANOPHILES : SYNTHÈSE ET CARACTERISATION, THESE DE DOCTORAT, L’UNIVERSITE DE LIMOGES, 2003
- [8]Galini,P. Jacque, A. kalt, *Chemosphere*, volume45, issue 6, 997-1005, 2001
- [9]Shaffiqu, T. S., J. J. Roy, R. Aswathi, and T. E. Abraham Degradation of Textile Dyes Mediated by Plant Peroxidases. *Appl. Biochem. Biotechnol.* (2002). 102-103: 315-326
- [10]Wang XS, Qin Y Some characteristics of the distribution of heavy metals in urban topsoil of Xuzhou, China. *Environ Geochem Hlth* (2007). 29:11–19.
- [11]Benderdouche, N. Activation d’un précurseur naturel en vue de l’adsorption de cuivre, nickel et acide acétique, Thèse de doctorat, Département De Chimie, Université de L’U.S.T-ORAN.2004.
- [12]OUBAGHA. N, DECONTAMINATION DES EAUX CONTENANT LESCOLORANTS TEXTILES ET LES ADJUVANTS PAR DES MATERIAUX NATURELS ET SYNTHETIQUE, MEMOIRE DE MAGISTER, UNIVERSITE MOULOU D MAMMERI TIZI OUZOU, 2011.
- [13]H. March and F. Rodríguez-Reinoso, *Activated carbon*, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- [14]Qing-Song Liu, Tong Zheng, Nan Li, Peng Wang, Gulizhaer Abulikemu, **Modification of bamboo-based activated carbon using microwave radiation and its effects on the adsorption of methylene blue**, *Applied Surface Science*, *Volume 256, Issue 10, 1 March 2010, Pages 3309-3315*.
- [15]F.Harrelkas, Couplage des procédés membranaires aux techniques physico-chimiques microbiologiques pour traitement des rejets liquides de l’industrie textile. Thèse de doctorat. Université Marrakech (Maroc) (2008).
- [16]H.Roques, *Fondements théoriques du traitement biologique des eaux*. Volume I. Technique et Documentation, Paris. (1979).
- [17] Dégremont. *Memento . Technique de l’eau*. 7èmeEdition Dunod, Paris (France). (1984).
- [18]Perrin, R, Scharff, J.-P, 1993, *Chimie industrielle 1* MASSON, PARIS.
- [19]P *Blanquez.*, N Casas., X Font., XGarbarrell., MSarra., GCaminal., TVicent, Mechanism of textile metal dye biotransformation by *Trametes versicolor*. *Water Research*, 2166-2172. (2004)
- [20]H. Zollinger, *color chemistry, syntheses, properties and application of organic dyes and pigments*. VCH, 1987.
- [21]P. cooper, *colour in dyestuff effluent*, the society of dyers and colourists, Oxford Aden Press, 1995.
- [22]L.Zhenwang, L.Zhenluc, L.jranjan. The pt dye molecular structure and its chromophoric luminescences mechanism. 15th word conference on non-destructive testing15-21 october 2000, rome

- [23]R. Perrin, J. Pschaff, « chimie industrielle » 2eme Edition Dunod, Paris, 1999, pp 661-679.
- [24]Vander Zeef. P, anaerobic azo dye reduction, thèse de doctorat, wagening en University, The Netherlands 2002.
- [25]zille. A, Laccase Reaction for Textile Application, these de doctorat, university of Engenharia (2005).
- [26]Bizani. E, Fytianos. K, Poullos. I, Tsidiris. V, Photocatalytic Decolorization and degradation of dye Solution and Wastewater in the presence of Titanium Dioxide, Journal Hazardous Materials, 136, (2006) pp85-94.
- [27]E. Z. Guivarch, traitement des polluants organiques en milieux aqueux par procédé électrochimique d'oxydation avancée 'electron-fenton' application à la minéralisation des colorants synthétiques, thèse de doctorat, Université de Marne La Vallée, 2004.
- [28]R. Perrin., J.P. Scharef. *Chimie industrielle*. Tome 2.Edition Masson Paris, 1995.
- [29]DEPA (Danish Environmental Protection Agency), Survey of azo-colorants in Denmark, Toxicity and fate of azo dyes, (2000).
- [30]C. Bauer, P. Jacques, A. Kalt, J. Photochem. Photobiol. A: chem. 140(2001),87-92.
- [31]M. Capon, V. Courilleu, C. Valette, Chimie des couleurs et des odeurs, Nantes, Culture et technique, (1999).
- [32]M. Stolte, M. Vieth, Acta Endosc. 31 (2) (2001)125–130.
- [33]C.F.I. Jabs, H.P. Drutz, Am. J. Obstet. Gynecol. 185 (6) (2001) 1368–1373.
- [34]S. Moncada, R.M. Palmer, E.A. Higgs, Pharmacol. Rev. 43(1991) ;109–142.
- [35]A. Colin. *Chimie organique*. Tome 2 éditions paris. (1970).
- [36]E.R. Nestmann, G.R. Douglas, T.I. Matula, C.E. Grant, D.J. Kowbel, Cancer Res. 39(1979). 4412-4417.
- [37]N. Rosenberg, X. Rousselin. *Rhinite et asthme professionnels aux colorants réactifs. Document pour le médecin de travail*, vol 34, pp111-114. 1988
- [38]M. Hedyatullah. *Les colorants synthétiques*. 4ème trimestre, 1ère édition, 1976.
- [39]A. Anliker. *Ecotoxicology of dyestuffs – A joint effort by industry*. Ecotoxicol. Environ.Safety, vol 3, pp 59-74. 1979
- [40]K.T.Chung., G.E. Fulk., A.W. Andrew. *Mutagenicity testing of some commonly used dyes*.Appl. Environ. Microbiol., vol 42, pp 641-648. 1981
- [41]H. Zollinger. *Color Chemistry – syntheses, proprieties and applications of organic dyes and pigments*. VCH Publications, New York, N.Y(1991).
- [42]L'industrie au Regard de l'environnement. Site électronique : <http://www.nord-pas-de-calais.drivre.gouv.fr/environnement/ire2005/Introduction.pdf>.
- [43]EPA, Integrated Risk Information System, Azobenzene CASRN 103-33-3, 1998
- [44]IARC (International Agency for research on cancer), Monographs on the evaluation of the carcinogenic risk of chemicals to human 29 Lyon, France. (1982)
- [45]S.Tsuda., N.Masusaka. H.Madarama. The comet assay in eight mousses organisms result with 24 azo compounds. Mutations research 465(2000) 11-26.
- [46]R.D. Combes., R.B. Haveland-Smith. Mutation Research/Reviews in genetic toxicology, 98(2) 101-243. (1982).
- [47]B.P. Cho., T. Yang., L.R. Blankenship, Chem. Res. Toxicol. 16(2003), 285-294.
- [48]C. Fernandes, V.S. Lalitha, K.V.K. Rao, Carcinogenesis 12, 839-845. (1991).
- [49]K.V.K. Rao., Toxicol. Lett. 81 (1995), 107-113.
- [50]S.J. Culp, F.A. Beland, R.H. Heflich, Mutation research (506/507) (2002)55-63.
- [51]C. Yatome, T. Ogawa, D. Koga, E. Idaka, J. Soc. Dyers Colour 97 (1981),166-168.
- [52]K. Kwasniewska., Bull. Environ. Contam. Toxicol. 34(1985), 323-330.
- [53]J.A. Bumpus., B.J. Brock, Appl. Environ. Microbiol. 54(1988), 1143-1150.
- [54]W. Azmi, R.K. Sani, U.C. Banerjee, Enz. Microbioal Techn. 22 (1998), 185-191.

- [55]W. Au, S. Parhak, C.J. Collie, T.C. Hsu, *Mutation Research* 58(1978), 269-276.
- [56]C.L. Jenkins, *Arch. Environ. Health* 40 (5) (1978)7–12.
- [57]O. Yoshida., T. Harada., M. Miyagawa., T. Kato., *Igaku No. Ayumi* 79 (1971) 421–422.
- [58]D.L. Jeffords, P.H. Lance, W.C. Dewolf, *Urology* 9 (2) 1977) 180–181.
- [59]W.F. Kennedy, K. Wirjoatmadja, T.J. Akamatsu, J.J. Bonica, *J. Urol.* 100 (1968).775–778.
- [60]T.Y. Ng, T.D. Datta, B.I. Kirimli, *J. Urol.* 116 (1976) 132–133. .
- [61]K. Ikeda, Y. Sannohe, S. Araki, S. Inutsuka, *Endoscopy* 14 (4) 119–123. (1982).
- [62]J. Hooson, I.F. Gaunt, I.S. Kiss, P. Grasso, K.R. Butterworth, *Food Cosmet. Toxicol.* 13 (2) (1975), 167–176.
- [63]I.F. Gaunt, P. Grasso, I.S. Kiss, S.D. Gangolli, *Food Cosmet. Toxicol.* 7(1969), 17–24.
- [64]J.R. Broome, M.F. Callaham, J.R. Heitz, *Environ. Entomol.* 4(1975) , 883-886.
- [65]J.G. Burg., J.D. Webb. F.W. Knapp., A.H. Cantor., *J. Econ. Entomol.* 82 (1989) 171-174.
- [66]J.A. Hawkins, In: J.R. Heitz and K.R. Downum (Editors), *Proceedings of a Symposium sponsored by the Division of Agrochemicals at the 192nd meeting of the ACS, 7-12 September 1986, at Anaheim, CA. USA. Washington DC, pp. 1-339. (1987)*
- [67]J.A. Hawkins, M.C. Healey, M.H. Johnson-Delivorias, J.R. Heitz, *Vet. Parasitol.* 16 (1984) 35-41.
- [68]J.A. Hawkins., R.R. Evans., T.J. Newby, M.H. Johnson-Delivorias T.D.L. Tyler, *Vet.Parasitol.* 17 (1985),229-238.
- [69]J.M. Jamison., K. Krabill., A. Hatwalkar., E. Jamison, C. Tsai, *Cell. Biol. Int. Rep.* 14 1075-1084. (1990).
- [70]J.D. Spikes, R. Straight, *Annu. Rev. Phys. Chem.* 18 (1967), 409-436.
- [71]T.P. Yoho, J.E. Weaver, L. Butler, *Environ. Entomol.* 2 , (1973)1092-1096.
- [72]*UNITED STATES GEOLOGICAL SURVEY (USGS)*; Toxicity substances hydrology program, valable sur le site Internet: <http://toxics.usgs.gov>. (2006).
- [73]S.E. Manahan, *Environmental chemistry*, Ed (6), Lewis publisher, U.S.A., (1994).
- [74]N.J. Willmott, J.T. Guthrie, G. Nelson, *JSDC*, 114 (1998) 38-41.
- [75]R. Ganesh, *Fate of azo dye in sludges. Th : Chim.: Virginia polytechnic institute and state university*, (1992) p.193.
- [76]M.A. Brown, S.C. Devito, *Critical review in Environ. Sc. Techn.* 12(3) (1993) 405-414.
- [77]S. Barclay, C. Buckley, (2000), *Waste minimization guide for the textile industry, a step towards cleaner production*, The pollution research group, University of Natal Durban, South Africa, For the south African. Water Research Commission, 1 (2000).
- [78]T. Kurbus, Y.M. Slokar, A.M. Le Marechal, *Dyes Pigments* P 67-78. (2002)
- [79]Meenakshi Goyal, Sukhmehar Singh and Roop C. Bansal. D 2004. *Equilibrium and Dynamic Adsorption of Methylene Blue from Aqueous Solutions by Surface Modified Activated Carbons. Journal of Carbon Science* Vol. 5, pp. 170-179.
- [80]G. CHARLOT *Dosages Absorptiométriques des Eléments Minéraux*, 1978, p448.
- [81]*Catalogue des Normes Antipollution, Manuel sur l'environnement, Documentation pour l'Etude et l'Evaluation des Effets de l'Environnement, volumen 2, ED. viewg, 1996.*
- [82]G. MIMANE, A. BENGHALEM, M. ZAOAOUI RABAH, " *Etude comparative de l'adsorption de polluants métalliques sur tissus de carbone activé et sur bentonite sodée* ". Université de Sidi Bel- Abes, 2000.
- [83]www. *Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. SENAT.org*, Mai 2006.
- [84]M. POPESCU, J.M. BLANCHARD, J. CARRÉ, " *Analyse et traitement physico-chimique des rejets atmosphériques industrielles, émissions, fumées, odeurs et poussières* ". New York, 1998.

- [85]M. DINETTO, " Méthodes spectrométriques d'analyse et de caractérisation, Dossier SAM-les métaux lourds " Ecole Nationale Supérieure des Mines de Saint Etienne, 1997.
- [86]N. BODRIES, " Biosorption des métaux lourds sur une biomasse mycélienne ". Thèse de Magister. Ecole Nationale Polytechnique, 2000.
- [87]M. CRINE, " Le traitement des eaux industrielles chargées en métaux lourds. Situation actuelle et perspectives développement ". Laboratoire de Génie chimique, Institut de Chimie. Belgique, 2003.
- [88]Journal Officiel. Décret exécutif N° 93-160 v, réglementant les rejets d'effluents liquides industriels du 10 Juillet 1993.
- [89]Baize, D. Teneurs totales en éléments traces métalliques dans les sols (France). Références et stratégies d'interprétation. INRA Ed., Paris, (1997). 410 pp.
- [90]Miquel, G. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé. Rapport de l'Office parlementaire d'évaluation des choix Scientifiques et Technologiques. (2001).
- [91]Office parlementaire d'évaluation des choix scientifiques et technologiques. Rapport 261 (2000 - 2001).
- [92]Catalogue des Normes Antipollution, Manuel sur l'environnement, Documentation pour l'Etude et l'Evaluation des Effets de l'Environnement, volumen 2, ED. viewg, 1996
- [93]site web <http://www.nickel.com>
- [94]FRIBERG L et coll. Handbook on Toxicology of Metals. Amsterdam, Elsevier/ North-Holland Biomedical press, 1979, pp 541-553.
- [95]CLAYTON G. D, CLAYTON F. E – Patty's Industrial Hygiene and Toxicology, vol IIA New York, John Wiley and sons. 1981, pp 1820-1841.
- [96]HAGUENOER J. M, FURON D –Toxicologie et Hygiène Industrielle. Tome 2. Les Dérivés Minéraux. Paris, Technique et Documentation. 1982, vol II, pp 543-592.
- [97]PIERRE F et coll. Exposition Professionnelle aux Composés du Nickel. Pathologie. Bilan Des contrôles d'ambiance. Cahier de notes documentaires, 1982, 107, ND 1377.
- [98]RIGAUT J. P, Rapport Préparatoire sur les Critères de Santé pour le Nickel. Document CEE/LUX/V/24/83, 1983. 1009 p.
- [99]GRANDJEAN P. Health Effects Document on Nickel. Document Prepared Under Contract From the Occupational Health and Safety. Devison of the Ontario Ministry of Labour, 1986, 204 p.
- [100]Documentation of the Threshold Limit Values and Biological Exposure Indices, 5<sup>e</sup> édition. Cincinnati, ACGIH, 1986, 47, pp. 422-423.
- [101]MASTROMATTEO E. Nickel Am Ind Hyg. Assoc J, 1986, pp5589-601.
- [102]Sax N.I, Hazardous Chemicals Information Annual n° 1. New York. Van Nostrand Reinhold Information Service, 1986, pp. 697-710.
- [103]Suracuse Research Corporation, Toxicological Profile of Nickel. Oak Ridge, Draft report Prepared for Agency for Toxic Substances and Disease Registry and EPA. 1987. 106 p.
- [104]<http://www.Lycos.fr/> <http://www.Centren-Umontral.call> dugas. Département De Chimie, Université De Montréal.
- [105]J, Pepin Adsorption. Technique de l'ingénieur, J2730, J2731, J2734.
- [106]M. Mohammed Abdelbassat SLASLI. Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale. Thèse de doctorat. Institut De Chimie, Université De Neuchatel. 2002.
- [107]B, Bestani. Bensalah Belhakem. Amélioration du pouvoir d'adsorption de la sciure de bois pour la fixation du plomb (II) et de chrome (VI). I.N.E.S, CI, Mostaganem 1999-2000.
- [108]Slejko, F.L. *Adsorption Technology*, Marcel Dekker, .1985. New York.
- [109]Suzuki, M. *Adsorption Engineering*, Elsevier, 1990. Amsterdam.
- [110]Cooney, D.O., *Adsorption Design for Wastewater Treatment*. Lewis Publishers, Boca Raton, FL. 1999.

- [111] Sips, R. *J. Chem. Phys.* 1948.16, 490-495.
- [112] Hinderso, H., Ismadji, S., Wicaksana, F., Mudjijati, and Indraswati, N. Adsorption of Benzene and Toluene from Aqueous Solution onto Granular Activated Carbon. *Journal of Chemical Engineering Data*, 2001.46: 788-791.
- [113] Yunus.önal, kinetics of adsorption of dyes from aqueous solution using activated carbon prepared from waste apricot, *Journal of Hazardous Materials B* 137 (2006) 1719-1729.
- [114] P. E. P. Barratt, L. G. Joyner, P.P. Halenda, J. M, *Chem. Soc* 73 (1951) 373-380.
- [115] Y. S. HO, G. Mckay, *Chem Eng J* 70 (1998) 115-124.
- [116] Y. S. Ho, G. Mckay, *Process Biochem* 34 (1999) 451-465.
- [117] J. Avom, J. Ketcha Mbadcam, M.R.L. Matip, \*\*P. Germain, ADSORPTION ISOTHERME DE L'ACIDE ACÉTIQUE PAR DES CHARBONS D'ORIGINE VÉGÉTALE, *African Journal of Science and Technology (AJST) Science and Engineering Series Vol. 2, No. 2, pp. 1-7.*
- [118] S. Saiful Azhar, A. Ghaniev Liew, D. Suhardv, K. Farizul Hafiz, M. D Irfan Hatim, Dye Removal from aqueous solution by using adsorption on treated sugarcane ragasse, *American journal of applied science* 2 (11) : 1499-1503, 2005.
- [119] Kifurangi Kia Mayeko, Mukana Wa muanda, Noki vesituluta, Misibono eyul'anki, Nzuzi Panzi, Pungi Punzi, Kuyima Badibanga, adsorption du bleu de méthylène en solution aqueuse sur charbon actif obtenu à partir des sciures végétales : préparation et caractérisation du charbon actif, *Revue Congolaise des Science Nucléaire*, Vol20, N°1/2, 216-223, 2004.
- [120] Allali. Hassani M, Dusart O, Mazet M, élimination des micropolluants par adsorption sur charbon actif dans l'eau : cas d'un tension actif non inionique, influence de co-adsorbant, *wat. Res.* 1990, 24, 6, 699 – 708.
- [121] Haguenoer J.M, Furon D, toxicologie et hygiène industrielles, tome X, paris, 1983
- [122] J.V, Smith. Min, Soc, am ; Special Paper. 1962.
- [123] Opération technique - transfert de matière. DEUTSCHE GESELLSCHAFT - AFTEUR TECHNISCHE ZUSAMMENARBEITUNG (GTZ), Gmbh, ESCHBOR
- [124] J.V, Smith. Min, Soc, am ; Special Paper. 1963.
- [125] Mattson, J.S. and H.B. Mark, Jr.. *Activated Carbon*. New York : Dekker. 1971.
- [126] Budavari, S. *Merck index*. White house Station, NJ: Merck. 1996.
- [127] D, Tondeur. Combustion et capture de CO<sub>2</sub>. 2002-2004.
- [128] Reid, M.S. Ethylene in post-harvest technology, in A. Kadar (ed.) *Postharvest Technology of Horticultural Crops*. Oakland : University of California. 1985.
- [129] Baker, F.S., Miller C.E., Repik, A.J., and Tolles, E.D. *Activated Carbon*. *Kirk*
- [130] McCarty, L.B. 2002. Activated charcoal for pesticide deactivation University of Florida Cooperative Extension Service (<http://edis.ifas.ufl.edu/Body WG065>). 1992
- [131] Ashford, R.D. *Ashford's Dictionary of Industrial chemicals*. London. Wavelength .1994.
- [132] Cho, E.H., and Pitt, C.H. The adsorption of Gold and Silver Cyanide from Solution by Activated Charcoal, *Gold, Silver, Uranium, and Coal Geology, Mining, Extraction and the Environment, The American Institute of Mining, Metallurgical and Petroleum Engineers, Inc.*, New York, NY., 114-133. 1983.
- [133] Wisam abdelah, production and characterisation of activated carbon from sulphonated styrene divinylbenzene copolymer, thesis submitted to the graduation school of natural and applied science of the middle east technical university, august 2004.
- [134] Young, C.T. Nuts. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* 17: 521-579. 1996.
- [135] K. Gergova, N. Petrov, S. Eser. *Carbon* 32, 4 (1994) 693-702.
- [136] Lambiotte, A. Process of continuous carbonation of cellulosic materials. US Patent# 2,289,917. 1942.
- [137] Activated Carbon Markets, report AD 1577, The freedonia group, January 26-2011

- [138]Teng, H. and Wang, S-C. Preparation of porous carbons from phenolformaldehyde resins with chemical and physical activation. *Carbon* 38: 817-824. 2000.
- [139]Whittaker, M.PM and Grindstaff, L.I. Production of activated carbon from rubber and a carbonaceous binder. US Patent # 3,822,218. 1974.
- [140]Teng, C.L. and Wang F-S. Intermittent contiguous method for recovering refined activated carbon from waste tires and the like and the device therefor. US Patent # 5,976,484. 1999.
- [141]Khalili, N.R., Arastoopour, H., and Walhof, L.K. Synthesizing carbon from sludge. US Patent # 6,030,922. 2000.
- [142]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 Mterials*, B119 (2005) 189-194.
- [143]Laila B. Khalil. *Adsorption Sci. and Technol.*, Vol.17, No 9, (1999).
- [144]F. Rodriguez-Reinoso, J.M. Martin-Martinez, M. Molina-Sabio, I. Perz-Lledo, C. Prado-Burguete. *Carbon* 23, 1 (1985) 19-24.
- [145]Laine, J. and Calafat, A. Factors affecting the preparation of activated carbons from coconut shells catalyzed by potassium. *Carbon* 29 : 949-953. 1991
- [146]Mozammel, H.M. Marsahiro, O., and SC. B. Activated charcoal from coconut shell using ZnCl<sub>2</sub> activation. *Biomass and Bioenergy* 22 : 397-400. 2002.
- [147]Rodriguez-Reinoso, F.J. and Molina-Sabio, M. Activated carbons from lignocellulosic materials by chemical and/or physical activation : An overview. *Carbon* 30 :1992 .1111-1118.
- [148]Ahmadena, M. Marshall, W.E., and Rao, R.M. Granular Activated Carbons From Agricultural By-Products. Preparation, Properties, and Application in Cane Sugar Refining. Baton Rouge. *LSU Ag Center Bulletin* 809. 2001.
- [149] Shawabkeh, R., Rackstraw, D.A., and Bhada, R.K. Activated Carbon feedstock. US Patent # 6,225,256. 2001.
- [150]M.M. Tang and Roger Bacon. *Carbon* 2 (1964) 211-20.
- [151]Mukana W. M, Kikuani K. M, préparation des charbon actif à partir des sciure de bagasse de canne à sucre, des bois deNtola et lifaki imprégnés dans des solutions de soude caustique, Rev. Cong. Sci. Nucl 2000, 16, 1, 84-92.
- [152]C.E. Byrne and D.C. Nagle. *Carbon* 35, N°2 (1997) 267-273.
- [153]Strelko V., 1999. Selective Removal of Heavy Metals Using Novel Active Carbons, Ph.D. Thesis, Department of Chemical Engineering, Loughborough University.
- [154]E. Fernandez, T.A. Centeno, F. Stoeckli. *Ads. Sci. & Tech.* Vol.19, 8, (2001) 645-53.
- [155]K.Y. Foo, B.H. Hameed, Recent developments in the preparation and regeneration of activated carbons by microwaves, *Adv. Colloid Interface Sci.* 149 (2009) 19-27.
- [156]V.O. Njoku, B.H. Hameed, Preparation and characterization of activated carbon from corncob by chemical activation with H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> for 2,4-dichlorophenoxyacetic acid adsorption, *Chem. Eng. J.* 173 (2011) 391–399.
- [157]K.Y. Foo, L.K. Lee, B.H. Hameed, Preparation of banana frond activated carbon by microwave induced activation for the removal of boron and total iron from landfill leachate, *Chem. Eng. J.* 223 (2013) 604–610.
- [158]K.Y. Foo, B.H. Hameed, Textural porosity, surface chemistry and adsorptive properties of durian shell derived activated carbon prepared by microwave assisted NaOH activation, *Chem. Eng. J.* 187 (2012) 53-62.
- [159]K.Y. Foo, L.K. Lee, B.H. Hameed, Batch adsorption of semi-aerobic landfill leachate by granular activated carbon prepared by microwave heating, *Chem. Eng. J.* 222 (2013) 259–264.

- [160]K.Y. Foo, B.H. Hameed, Factors affecting the carbon yield and adsorption capability of the mangosteen peel activated carbon prepared by microwave assisted K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> activation, *Chem. Eng. J.* 180 (2012) 66-74
- [161]Blanco Castro, J. Bonelli, P.R. Cerella, E.G. and Cukierman, A.I. Phosphoric Acid Activation of Agricultural Residues and Bagasse From Sugar Cane: Influence of the Experimental Conditions on Adsorption Characteristics of Activated Carbons, *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 39, 2000. 4166-4172.
- [162]Hélène le pape, etude des propriétés germicides de fibres de carbones actifs : application à la décontamination de l'air en cabine d'avion, université de Limoge, 2003.
- [163]NIMALI, T. Rôles des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène. Thèse de Doctorat de Chimie, Paris VI (1996PA066827). (1996).
- [164]PRADHAN, B.K. et SANDLE, N.KEffect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* 37 : (1999) 1323-1332.
- [165]LI, P., QUINLIVAN, P.A. et KNAPPE, D.R.U. Effects of activated carbon surface chemistry and pore structure on the adsorption of organic contaminants from aqueous solution. *Carbon* 40 (12) (2002) : 2085-2100.
- [166]PARK, K.-K. et KIM, J.-H. Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites. *Carbon* 39 : (2001) 1741-1746.
- [167]JULIEN, F. Contribution à l'étude des mécanismes de l'adsorption de molécules organiques sur différents types de charbons actifs. Thèse de Doctorat de Chimie et Microbiologie de l'Eau, Poitiers (1994POIT2305). (1994).
- [168]POLANIA-L., A., PAPIRER, E., DONNET, J.B. et DAGOIS, G. (1993) Modification et interaction des fonctions oxygénées en surface des charbons actifs. *Carbon* 31 (3) : 473-479.
- [169]LISOVSKII, A., SHTER, G.E., SEMIAT, R. et AHARONI, C. (1997) Adsorption of sulfur dioxide by active carbon treated by nitric acid : II. Effect of preheating on the adsorption properties. *Carbon* 35 (10-11) : 1645-1648.
- [170]OSMOND, N.M. (2000) Activated carbon fibre adsorbent materials. *Ads Sci Technol.* 18 (6) : 529-539.
- [171]PARK, K.-K., PARK, B.-J. et RYU, S.-K. (1999) Electrochemical treatment on activated carbon fibers for increasing the amount and rate of Cr(VI) adsorption. *Carbon* 37 : 1223-1226.
- [172]RYU, Y.-K., KIM, K.-L. et LEE, C.-H. (2000) Adsorption and desorption of nhexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide. *Ind Eng Chem.* 39 : 2510-2518.
- [173]RONG, H., RYU, Z., ZHENG, J. et ZHANG, Y. (2002) Effect of air oxidation of rayon-based activated carbon fibers on the adsorption behaviour for formaldehyde. *Carbon* 40 : 2291-2300.
- [174]YUE, Z.R., JIANG, W., WANG, L., GARDNER, S.D. et PITTMAN, C.U.J. (1999) Surface characterization of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* 37 : 1785-1796.
- [175]MANGUN, C.L., BENAK, K.R., DALEY, M.A. et ECONOMY, J. (1999) Oxidation of activated carbon fibers: effect on pore size, surface chemistry, and adsorption properties. *Chem Mater.* 11 : 3476-3483.
- [176]LEE, P. et DAVIDSON, J. (1999) Evaluation of activated carbon filters for removal of ozone at the PPB level. *Am Ind Hyg Assoc J.* 60 (5) : 589-600.
- [177]PITTMAN, C.U., JIANG, W., YUE, Z.R., GARDNER, S., WANG, L., TOGHIANI, H. et LEON Y LEON, C.A. (1999) Surface properties of electrochemically oxidized carbon fibers. *Carbon* 37 : 1797-1807.
- [178]WAN, Y.Z., WANG, Y.L., HE, F. et LUO, H.L. (1998) X-ray photoelectron spectroscopy studies of ACF(Ag) before and after decomposition treatment. *J Mater Sci Lett.* 17 : 2051-2053.

- [179]LI, Z., KRUK, M., JARONEC, M. et RYU, S.-K. (1998) Characterization of structural and surface properties of activated carbon fibers. *J Colloid Interf Sci.* 204 (1) : 151-156.
- [180]CARROTT, P.J.M., NABAIS, J.M.V., RIBEIRO CARROTT M.M.L., R.-C. et MENENDEZ, J.A. (2001) Thermal treatments of activated carbon fibres using a microwave furnace. *Micropor Mesopor Mat.* 47 (2-3) : 243-252.
- [181]Michele Clements. F 2002. Granular activated carbon management at a water treatment plant. Magister Ingenieriae, Faculty of engineering, Rand Afrikaans University.
- [182]Proceeding of the International Symposium on Surface Area Determination, School of Chemistry, University of Bristol, U.K, (1969).
- [183]Ecologix Environmental systems LLC 120 Ansley way Roswell GA, 30075. *Glossary of termes commonly used with activated carbon.*
- [184]H.P. Boehm, E. Diehl, w. Heck, R. Sappok, Identification of functional groups in surface oxides of soot and other carbons, *Angew. Chem. Int. Ed* 3 (1966) 669.
- [185]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 (2000) 45–52.
- [186]Smith A.L.(1979).Applied infrared spectroscopy. John Wiley and sons, New York, 1-3.
- [187]Whetset KB (1991) The first fifty years of near-infrared spectroscopy.
- [188]Méthodes spectroscopique pour la chimie organique, Masson, paris, 1997 pour la traduction française.
- [189]E. Fernandez, Etude de la Darbonisation et l'Activation de Précurseur Végétaux Durs et Moux, PhD, these, institut de chimie, université de Granada, 2002.
- [190]W. T. Tsai, C.Y. Chang, S.Y. Wang, C. F. Chang, S. F. Chien, H. F. Sun, Preparation of Activated carbon from Corn Cob Catalysed by Potassium Salts and Subsequent Gazification With CO<sub>2</sub>, *Biosource Technology* 78 (2001) 203-208.
- [191]Arthur P. Terzyk, The Effect of Carbon Surface Chemical On Composition on the Adsorption of Acetanilide, *Journal of Colloid and Interface Science* 272 (2004) 59-75.
- [192] V. K. Garg, Renuka Gupta, Rakesh Kumar, R. K. Gupta, Adsorption of Chromium From Aqueous Solution on Treated Sawdust, *Biosource Technology* 92 (2004) 79-81.
- [193]S. Saiful Azhar, A. Ghaniev Liew, D. Suhardv, K. Farizul Hafiz, M. D Irfan Hatim, Dye Removal From Aqueous Solution by Using Adsorption on Treated Sugarcane Ragasse, *American Journal of Applied Science* 2 (11) : 1499-1503, 2005.
- [194]Jae Woon Shim, Soo Jin Park, Seung Kon Ryu, Effect of Modification with HNO<sub>3</sub> and NaOH on Metal Adsorption by Pitch Based Activated Carbon Fibers, *Carbon* 39, (2001), p 1635-1642.
- [195]J. Paul. Chen, Shunnian. Wu, Kai-Hau. Chong, Surface Modification on Granular Activated Carbon by Citric Acid for Enhancement of Copper Adsorption, *Carbon* 41 (2003), 1979-1986.
- [196]Jie. Liu, Yuli. Tian, Yujia. Chen, Jieying. Liang, Interfacial and Mechanical Properties of Carbon Fibers Modified by Electrochemical Oxidation in (NH<sub>4</sub>HCO<sub>3</sub>)/(NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O Aqueous Compound Solution, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6199-6204.
- [197]Centre de Recherche sur la Matière Divisée, Unité Mixte de Recherche 6619, CNRS Université d'Orléans.
- [198]Leon y Leon C, Solar J M, Calemma V, Radarc L R, *Carbon Source*, 1992, 30 : 797.
- [199]Noszko, L., Bota, A., Simay, A., Nagy, L. Preparation of Activated Carbon From the By-Products of Agricultural Industry. *Periodica Polytechnica. Chemical. Engineering* 28, 1984 293–297.
- [200]ASTM, Standard Test Method for Determination of Iodine Number of Activated Carbon, ASTM annual book, vol4, 1999, pp D4607-D4694, section 15.
- [201]Sastri, M. V. C. *Indian Instt. Science Quart. J.* 1942, 5, 162.

- [202]Dai, M. J. *Colloid Interface Science* 1994, 164, 223.
- [203]Gao, S.; Tonada, S.; Abe, I.; Kitagawa, M.; Matrubara, J. *Tanso* 1994, 163, 138.
- [204]Xiaojun Ma<sup>†</sup>, Fan Zhang, Junyan Zhu, Lili Yu, Xinyan Liu, Preparation of highly developed mesoporous activated carbon fiber from liquefied wood using wood charcoal as additive and its adsorption of methylene blue from solution, *Bioresource Technology* 164 (2014) 1–6.
- [205]Wang, L.L., Wang, X., Zou, B., Ma, X., Qu, Y., Rong, C., Li, Y., Su, Y., Wang, Z., 2011. Preparation of carbon black from rice husk by hydrolysis, carbonization and pyrolysis. *Bioresour. Technol.* 102, 8220–8224.
- [206]Y. Chang Hun, Y.H. Park, C.R. Park, *Carbon* 39 (4) (2001) 559–567.
- [207]E. Sabio, E. Gonzalez, J. F. Gonzalez, C. M. Gonzalez- Garcia, A. Ramiro, J. Ganan, Thermal Regeneration of Activated Carbon Saturated with p-Nitrophenol, *Carbon* 42 (2004) 2285-2293.
- [208]Josefa Jaramello, Pedro Modesto Alvarez, Vcente Gomez-Serrano, Oxidation of Activated Carbon by Dry and Wet methods Surface Chemistry and Textural Modifications, *Fuel Processing technology* 91 (2010) 1768-1775.
- [209]Kaewprasit, C., Hequet, E., Abidi, N., Gourlot, J.P., 1998. Application of Methylene Blue Adsorption to Cotton Fiber Specific Surface Area Measurement: Part I. Methodology. *The Journal of Cotton Science* 2, 164–173.
- [210]Chen, G., Pran, J., Han, B., Yan, H., 1999. Adsorption of Methylene Blue on Montmorillonite. *Journal of Dispersion Science and Technology* 20 (4), 1179– 1187
- [211]B. Bestani, N. Benderdouche, B. Benstaali, M. Belhakem, A. Addou, Methylene Blue and Iodine Adsorption onto an Activated Desert Plant, *Bioresource Technology* 99 (2008) 8441–8444
- [212]Termoul M, Préparation et Caractérisation d'un Charbon Actif à partir de Noyaux d'Olive pour l'Adsorption de Substance Organiques et Inorganiques, These de Doctorat, Université de Mostaganem, 2009.
- [213]B.H.Hameed, A.T.M.Din, A.L. Ahmed, Adsorption of Methylene Blue onto Bamboo Based Activated Carbon : Kinetics and Equilibrium Studies, Elsevier 2006
- [214]BOUAZZA F. Elimination des Polluants Organiques par des Argiles Naturelles et Modifiées. UNIVERSITE ABOU BEKR BELKAID – TLEMCEM. (2012).
- [215]Derroueche. f, Décoloration par Adsorption des Eaux Résiduaire Textiles Chargées en Colorants Acides par les Bentonites Locales, mémoire de magister, Université M'hamed Bougara Boumerdas, 2006-2007
- [216]M. J. Dai, *Colloid Interface Science*, 1994, 5, 162.
- [217]S. Gao, S. Tonoda, I. Abe, M. Kitagawa, J. Martuba, *Tanso*, 1994, 138-163.
- [218]Rivera-Utrilla, J. and Ferro-Garcia, M.A. 1987, Study of Cobalt Adsorption from Aqueous Solution on Activated Carbons from Almond Shells. *Carbon* 25, 645
- [219]M Kobya, E Demirbas, E Senturk, M ince, Adsorption of Heavy Metal Ions from Aqueous Solution by Activated Carbon Prepared from Apricot Stone, *Biosource Technology* 96 (2005) 1518 1521
- [220]Petrov, H., Budinova, T., Khovesov, I., Adsorption of Zinc, Cadmium, Copper and Lead Ions on Oxidised anthracite. *Carbon*, vol 30, N 02, 135-139, 1992.
- [221]Seco A., Marzal P., and Gabaldon C. 1999. Study of the Adsorption of Cd and Zn onto an Activated Carbon: Influence on pH, Cation Concentration, and Adsorbent Concentration. *Separation Science and Technology* 34, 1577.411.
- [222]Tamai, H.; Yoshida, T.; Sasaki, M.; Yasuda, H. *Activated Carbon* 1999, 37, 983.
- [223]Hakima Cherifi, Bentahar Fatihab, Hanini Salahb, Kinetic Studies on the Adsorption of Methylene Blue onto Vegetal Fiber Activated Carbons, *Applied Surface Science* 282 (2013) 52– 59.

- [224]Renmin, Gang. Meili, Chao. Yang, Yin zhi Sun, Jian Chen, Removal of Cationic Dyes From Aqueous Solution by Adsorption on Peanut Hull, *Journal of Hazardous Materials*, 2005.
- [225]S. Senthilkumar, P. R. Varadarajan, K. Porkodi, C. V. Subhuraam, Adsorption of Methylene Blue into Jute Fiber carbon: kinetics and equilibrium studies, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 78-82, 2005.
- [226]Shaobin Wang, Z. H. Zhua, Anthony Coomes, F. Haghseresht, G. Q. Luc, The Physical and Surface Chemical Characteristics of Activated Carbon and the Adsorption of Methylene Blue from Wastewater, *Journal of Colloid and Interface Science*, 284, 440-446, 2005.
- [227]G. Mckey, J. F. Porter, G. R. Prasad, The Removal of Dye Colours From Aqueous Solution by Adsorption on Low-Costmaterials, *Water, Air and Soil Pollution*, 114, 423-438, 1999.
- [228]Reffas Abdelbaki, Etude de l'Adsorption de Colorants Organiques (Rouge Nylosan et Bleu de Méthylène) sur des Charbons Actifs Préparés à partir du Marc de Café, These de Doctorat, Université de Constantine, 2010.
- [229]M. Benadjemia, L. Millière, L. Reinert, N. Benderdouche, L. Duclaux, Preparation, Characterization and Methylene Blue Adsorption of Phosphoric Acid Activated Carbons From Globe Artichoke Leaves, *Fuel Processing Technology* 92, (2011), 1203-1212.
- [230]Halil Hasar, Adsorption of Nickel (II) From Aqueous Solution onto Activated Carbon Prepared From Almond Husk, *Journal of Hazardous Materials*, B97, 49-57, 2003.
- [231]Rehman, H. Shakirullah, M. Ahmed, I. Shah, S. Hamidullah, Sorption Studies of Nickel Ions Into Sawdust of Dalbergia Sissoo, *J. Chin. Chem. Soc*, 53, 1045-1052, 2006.
- [232]D. Satapathy, G. S. Natarajan, Potassium Bromate Modification of the Granular Activated Carbon and Its Effect on Nickel Adsorption, *Adsorption* (2006) 12:147–154.
- [233]Martin R. J, and Iwugo K. O, Selection Criteria for Commercial Activated Carbons in Wastewater Treatment, *Publi, Hlth, Engr*, 16, 1982, 73-82.
- [234]Kifuni K. M, Mukana W. M, Ndolo D. P, Nsuadi F. et Mubo S, Caractérisation des Charbons de Bagasse Ntola et Lifakiobtenus Après Imprégnation des Sciures Végétales dans l'Acide Phosphorique et Activation Thermique, *Rev. Cong. Sci. Nucl*, 18, 135-144, 2002.
- [235]Biswas, K., Saha, S.K., Ghosh, U.C., 2007. Adsorption of Fluoride From Aqueous Solution by a Synthetic Iron (III) Aluminum (III) Mixed Oxide. *Industrial and Engineering Chemistry Research* 46 (16), 5346e5356
- [236]C. H. Giles, D. Smith, A. Huiston, *J. Colloid. Interf. Sci*, 47(3) (1974) 755-765.
- [237]C. H. Giles, T. H. Macewan, D. Smith, *J. Chem. Soc. XI* (1960) 3973-3993.
- [238]A. Uçer, A. Uyanik, S. F. Aygun, Adsorption of Cu (II), Cd (II), Zn (II), Mn (II) and Fe (II) ions by Tannic Acid Immobilized Activated Carbon, *Separation and Purification Technology* 47 (2006) 113-118.
- [239]Boddu. V. M, Abburi. K, Talbott. J. L, Smith. E. D, (2003) Removal of Hexavalent Chromium From Wastewater using a new Composite Chitosen Biosorbent, *Environ, Sci, Technol* 37, 4449-4456.
- [240]R avindran V, Stevens MR, Badriyha BN, Pirbazari Mi- d Modeling the sorption of toxic metals on chelant-impregnated adsorbent. *J AIChE* 1999;45:1135–46.
- [241]L akov L, Vassileva P, Peshev O. Sorption of heavy metals on the pyrazolone-containing carbon sorbents. *Carbon* 1999;37:1655–7.
- [242]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.
- [243]B. H. Hameed, A. L. Ahmed, K. N. A. Latiff, Adsorption of Basic Dye (Methylene Blue) onto Activated Carbon Prepared From Rattan Sawdust, *Dyes Pigments*, 75, 143-149, 2007.

- [244]A. A. Ahmad, B. H. Hameed, N. Aziz, Adsorption of Direct Dye on Palm Ash : Kinetics and Equilibrium Modelling, *J. Hazard. Mater*, 141, 70-71, 2007.
- [245]M. C. Ncibi, B. Mahjoub, M. Seffen, Kinetic and Equilibrium Studies of Methylene Blue Biosorption by *Posidonia Oceanica* (L) Fibres, *J. Hazard. Mater*, B139, 280-285, 2007.
- [246]M. Auta, B.H. Hameed, Optimized Waste Tea Activated Carbon for Adsorption of Methylene Blue and Acid Blue 29 Dyes Using Response Surface Methodology, *Chemical Engineering Journal* 175 (2011) 233– 243.
- [247]G. McKay, Y. S. Ho, The Sorption of Lead (II) on Peat, *Water Res*, 33, 578-585, 1999.
- [248]G. McKay, Y. S. Ho, Pseudo Second Order Model for Sorption Processes, *Process. Biochem*, 34, 451-465 1999.

**Tableau 36:** La courbe d'étalonnage du nickel.

Echantillon	Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration (mg/L)	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Absorbance	0	0,034	0,056	0,094	0,125	0,138	0,172	0,193	0,237	0,255

**Tableau37:** La courbe d'étalonnage du bleu de méthylène.

Echantillon	Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8
Concentration (mg/L)	0	0	1	2	2,5	3	3,5	4	5
Absorbance	0	0	0,188	0,429	0,506	0,589	0,691	0,794	0,939

**Tableau 38:** La courbe d'étalonnage du bleu bemacid E-TL.

Echantillon	Témoin	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration (mg/L)	0	4	6	8	10	12	14	16	18	20
Absorbance	0	0,069	0,111	0,150	0,187	0,226	0,260	0,290	0,332	0,364

**Tableau 39:** Les valeurs de pH obtenues pour la mesure du  $\text{pH}_{\text{zpc}}$  pour le charbon actif de Merck.

	pH initial	pH final
Charbon actif de Merck non traite	2,50	2,72
	3,50	5,20
	6,50	6,45
	7,00	6,05
	9,20	6,34
	11,00	10,74
Charbon actif de Merck traité avec $\text{H}_2\text{SO}_4$ (96%), 2h, 80°C	2,50	2,39
	3,50	4,90
	6,50	6,51
	7,00	6,79
	9,20	6,89
	11,00	10,91
Charbon actif de Merck traité avec KOH (10%), $T_{\text{ambiante}}$ , 24h	2,5	2,7
	3,5	6,3
	6,5	6,81
	7,0	7,18
	9,2	7,44
	11,0	10,88

**Tableau 40:** Détermination de l'indice d'iode du charbon actif de Merck.

	Charbon actif de Merck non traité	Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%), 2h, 80°C	Charbon actif de Merck traité avec KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>
Masse à peser (g)	1	1	1
Volume de Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> V' (mL)	15,20	15,55	15,10
Molarité R (M)	0,0152	0,0156	0,0151
Facteur de correction	0,933	0,929	0,934
Indice d'iode (mg/g)	828,14	776,08	791,62

**Tableau 41:** Les valeurs de la surface spécifique des charbons actifs de Merck traité et non traité.

	C <sub>0</sub> (mg/L)	Absorbance	C <sub>eq</sub> (mg/L)	x/m (mg/g)	L'équation de l'isotherme de Lamgmuir linéarisée	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Charbon actif de Merck non traité	500	0,017	0,080	62.49	$y=0,0045x+0,0175$	543,44
	700	0,019	0,099	87.488		
	1000	0,042	0,22	124.97		
	1200	0,155	0,79	149.90		
	1600	0,215	54,99	193.13		
	1800	0,543	138,86	207.64		
Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (96%) 2h, 80°C	100	0,012	0,06	24.98	$y=0,006x+0,0006$	407,99
	200	0,01	0,05	49.99		
	300	0,0135	0,07	74.98		
	400	0,0165	0,08	99.98		
	500	0,019	0,10	124.98		
	600	0,02	0,10	149.97		
	700	0,582	29,80	167.55		
Charbon actif de Merck traité avec KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>	500	0.0147	0,075	62.49	$y=0,004x+0,0094$	611,98
	700	0,018	0,092	87.49		
	1000	0,024	0,123	124.98		
	1200	0,0197	0,101	149.99		
	1600	0,439	2,244	199.72		
	1800	0,267	34,1	220.73		

**Tableau 42:** Les valeurs de pH obtenues pour la mesure du  $pH_{zpc}$  pour le charbon actif de Riedel de Haên.

	pH initial	pH final
Charbon actif de Riedel de Haên non traite	2,50	2,40
	4,10	5,90
	6,30	7,10
	8,50	7,50
	10,00	7,80
	12,00	11,80
Charbon actif de Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, $T_{\text{ambiante}}$	2,60	2,80
	4,10	7,30
	6,40	6,60
	8,50	7,90
	10,00	8,10
	12,00	8,80

**Tableau 43:** Détermination de l'indice d'iode du charbon actif de Riedel de Haên.

	Charbon actif de Riedel de Haên non traité	Charbon actif de Riedel de Haên traité avec NaOH (2N), 1h, $T_{\text{ambiante}}$
Masse à peser (g)	1,00	1,00
Volume de $Na_2S_2O_3$ $V'$ (mL)	14,30	11,30
Molarité R (M)	0,0143	0,0113
Facteur de correction	0,942	0,980
Indice d'iode (mg/g)	899,55	959,91

**Tableau 44:** Les valeurs de la surface spécifique des charbons actifs de Riedel de Haên traité et non traité.

	C <sub>0</sub> (mg/L)	Absorbance	C <sub>eq</sub> (mg/L)	x/m (mg/g)	L'équation de l'isotherme de Langmuir linéarisée	Surface spécifique (m <sup>2</sup> /g)
Charbon actif de non traité	100	0,024	0,28	24,93	Y=0,0066x+0,003	339,00
	400	0,044	0,50	99,87		
	500	0,068	0,77	124,8		
	600	0,364	2,50	149,37		
	1000	0,698	397,49	150,62		
	1200	0,934	523,34	169,16		
Charbon actif de traité avec NaOH (2N), 1h, Tambiante	100	0,028	0,32	24,92	Y=0,0041x+0,0058	546,53
	400	0,044	0,50	99,87		
	500	0,044	0,50	124,87		
	600	0,170	1,93	149,52		
	700	0,725	0,82	174,79		
	800	0,140	16,00	195,99		
	1000	0,422	48,00	237,99		

**Tableau 45** : Effet du temps sur l'adsorption du nickel. ( $C_0 = 100$  mg/L)

Temps (h)	0,5	1	2	3	4	6	8
<b>Charbon traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) pendant 2h à 80°C</b>							
Absorbances	0,160	0,155	0,149	0,146	0,146	0,145	0,148
Ceq (mg/L)	55,75	48,78	52,15	50,87	50,52	50,52	51,57
Ceq/C <sub>0</sub>	0,56	0,49	0,52	0,51	0,50	0,50	0,52
x/m	11,06	11,80	11,96	12,28	12,37	12,37	12,10
% éliminé	44,25	51,22	47,85	49,13	49,48	49,48	48,43
<b>Charbon non traité</b>							
Absorbances	0,197	0,195	0,194	0,192	0,192	0,189	0,188
Ceq (mg/L)	68,64	67,94	67,59	66,90	66,90	65,85	65,85
Ceq/C <sub>0</sub>	0,67	0,68	0,68	0,67	0,67	0,69	0,66
x/m	7,84	8,02	8,10	8,28	8,28	8,38	8,58
% éliminé	31,32	32,06	32,41	33,10	33,10	34,15	34,15

**Tableau 46 :** Effet du temps sur l'adsorption du bleu de méthylène. ( $C_0 = 1000$  mg/L).

Temps (h)	0,5	1	2	3	4	6	8
<b>Charbon traité avec KOH (10%) à la <math>T_{\text{ambiante}}</math> pendant 24h</b>							
Absorbances	0,686	0,4403	0,354	0,187	0,186	0,166	0,145
Ceq (mg/L)	175,45	112,62	90,53	47,74	47,65	42,46	37,08
Ceq/ $C_0$	0,17	0,11	0,10	0,05	0,05	0,04	0,04
x/m	206,13	221,84	227,37	238,06	238,08	239,37	240,73
% éliminé	82,45	88,74	90,95	95,23	95,23	95,75	96,29
<b>Charbon non traité</b>							
Absorbances	1,018	0,929	0,798	0,708	0,685	0,666	0,682
Ceq (mg/L)	260,53	237,68	204,18	180,99	175,28	170,25	174,42
Ceq/ $C_0$	0,26	0,24	0,20	0,18	0,18	0,17	0,17
x/m	184,87	190,58	198,95	204,75	206,18	207,44	206,39
% éliminé	73,95	76,23	79,58	81,90	82,47	82,97	82,54

**Tableau 47** : Effet du temps sur l'adsorption du bleu bemacid E-TL. ( $C_0 = 1000$  mg/L).

Temps (h)	0,5	1	2	3	4	5	6	8
<b>Charbon Riedel-de Haën traité avec NaOH (2N) pendant 1h à <math>T_{amb}</math></b>								
Taux de dilution	10	10	10	10	/	/	/	/
Absorbances	0,554	0,152	0,134	0,064	0,309	0,178	0,196	0,162
$C_{eq}$ (mg/L)	301,08	82,6	72,82	24,72	16,82	9,70	10,65	8,80
$C_{eq}/C_0$	0,30	0,08	0,02	0,04	0,02	0,01	0,01	0,01
x/m (mg/g)	174,73	229,35	231,80	241,32	245,79	247,58	247,33	247,8
$(C_0 - C_{eq})/C_0$ (%)	69,86	91,74	92,71	97,75	99,32	99,02	98,93	99,11
<b>Charbon Riedel-de Haën non traité</b>								
Taux de dilution	10	10	10	10	/	/	/	/
Absorbances	0,444	0,254	0,218	0,209	0,296	0,570	0,224	0,101
$C_{eq}$ (mg/L)	241,58	138,04	118,75	114,13	16,08	30,97	12,17	9,34
$C_{eq}/C_0$	0,24	0,14	0,12	0,01	0,02	0,03	0,01	0,01
x/m	189,60	215,49	220,31	221,54	245,98	242,25	246,6	247,62
$(C_0 - C_{eq})/C_0$ (%)	75,00	86,19	88,72	88,61	93,39	96,9	98,78	99,10

**Tableau 48:** Effet de la dose du charbon sur l'adsorption de nickel. ( $C_0 = 100$  mg/L)

Masse du charbon	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6
Dose (g/L)	2	4	8	16	24
<b>Charbon traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) pendant 2h à 80°C</b>					
Absorbances	0,184	0,148	0,115	0,057	0,054
Ceq (mg/L)	64,11	51,57	40,24	19,86	18,82
Ceq/C <sub>0</sub>	0,641	0,516	0,402	0,199	0,188
x/m	17,94	12,11	7,47	5,01	3,38
% éliminé	35,89	48,43	59,76	80,14	81,18
<b>Charbon non traité</b>					
Absorbances	0,229	0,211	0,202	0,144	0,149
Ceq (mg/L)	79,79	73,52	70,38	50,17	51,92
Ceq/C <sub>0</sub>	0,80	0,74	0,70	0,50	0,52
x/m	10,10	6,62	3,70	3,11	2,00
% éliminé	20,20	26,50	29,60	49,80	48,10

**Tableau 49:** Effet de la dose du charbon sur l'adsorption du bleu de méthylène.(C<sub>0</sub>=1000mg/L)

Masse du charbon	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6
Dose (g/L)	2	4	8	16	24
<b>Charbon traité avec KOH (10%) à la T<sub>ambiante</sub> pendant 24h</b>					
Absorbances	0,950	0,609	0,082	0,013	0,013
Ceq (mg/L)	486,10	62,37	0,016	0,066	0,064
x/m	256,95	234,41	124,99	62,49	41,66
% éliminé	51,39	93,76	99,99	99,99	99,99
<b>Charbon non traité</b>					
Absorbances	1,092	0,394	0,275	0,0337	0,0483
Ceq (mg/L)	558,39	201,66	1,41	0,17	0,25
x/m	220,80	199,72	124,82	62,49	41,66
% éliminé	44,16	79,83	99,85	99,99	99,99

**Tableau 50** : effet de la dose du charbon Riedel-de Haën sur l'adsorption du bleu bemacid E-TL ( $C_0=1000$  mg/L).

Masse du charbon	0,05	0,1	0,2	0,4	0,6
Dose (g/L)	2	4	8	16	24
<b>Charbon Riedel-de Haën traité avec NaOH (2N) pendant 1h à T<sub>amb</sub></b>					
Taux de dilution	20	/	/	/	/
Absorbances	0,384	0,182	0,300	0,136	0,139
Ceq (mg/L)	417,75	9,89	16,3	7,42	7,55
x/m	145,56	247,52	245,92	248,14	248,11
% éliminé	58,22	99,01	98,37	99,40	99,20
<b>Charbon Riedel-de Haën non traité</b>					
Taux de dilution	20	/	/	/	/
Absorbances	0,319	0,365	0,165	0,156	0,12
Ceq (mg/L)	347,101	19,83	8,967	8,48	6,52
x/m	163,22	245,04	247,75	247,88	248,39
% éliminé	65,29	98,02	99,01	99,10	99,30

**Tableau 51:** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du nickel. ( $C_0 = 100$  mg/L)

pH	3,03	5,5	6,48	7,12
<b>Charbon traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) pendant 2h à 80°C</b>				
absorbances	0,155	0,130	0,058	0,069
Ceq (mg/L)	40,07	45,30	20,38	24,22
Ceq/C <sub>0</sub>	0,40	0,45	0,20	0,24
x/m	3,74	3,41	4,98	4,74
% éliminé	59,93	54,70	79,62	75,78
<b>Charbon non traité</b>				
absorbances	0,178	0,104	0,114	0,148
Ceq (mg/L)	62,02	36,24	39,72	51,57
Ceq/C <sub>0</sub>	0,62	0,36	0,40	0,52
x/m	2,37	3,98	3,76	3,03
% éliminé	37,98	63,76	60,28	48,43

**Tableau 52:** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu de méthylène.(C<sub>0</sub> = 1200mg/L)

pH	2,04	3,98	6	8,23	10,00	11,62
<b>Charbon traité avec KOH (10%) à la T<sub>ambiante</sub> pendant 24h</b>						
Absorbances	0,009	0,007	0,007	0,005	0,001	0,011
Ceq (mg/L)	0,05	0,04	0,04	0,03	0,01	0,06
x/m	149,99	149,99	149,99	149,99	149,99	149,99
% éliminé	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99
<b>Charbon non traité</b>						
Absorbances	0,027	0,066	0,082	0,070	0,017	0,008
Ceq (mg/L)	0,14	0,34	0,42	0,40	0,09	0,04
x/m	149,98	149,95	149,94	149,95	149,98	149,99
% éliminé	99,98	99,97	99,96	99,97	99,99	99,99

**Tableau 53:** Effet du pH de la solution sur l'adsorption du bleu bemacid E-TL. $(C_0 = 1000\text{mg/L})$ 

pH	2,04	3,98	6	8,23	10,00	11,62
<b>Charbon traité avec KOH (10%) à la <math>T_{\text{ambiante}}</math> pendant 24h</b>						
Absorbances	0,009	0,007	0,007	0,005	0,001	0,011
Ceq (mg/L)	0,05	0,04	0,04	0,03	0,01	0,06
x/m	149,99	149,99	149,99	149,99	149,99	149,99
% éliminé	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99	99,99
<b>Charbon non traité</b>						
Absorbances	0,027	0,066	0,082	0,070	0,017	0,008
Ceq (mg/L)	0,14	0,34	0,42	0,36	0,09	0,04
x/m	149,98	149,95	149,94	149,95	149,98	149,99
% éliminé	99,98	99,97	99,96	99,97	99,99	99,99

Tableau 54: Isotherme d'adsorption du nickel.

C <sub>0</sub> (mg/L)	10	20	30	40	50	60	80	100	200	300	500
<b>Charbon traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (96%) pendant 2h à 80°C</b>											
Absorbance	0,021	0,052	0,092	0,101	0,120	0,209	0,508	0,061	0,184	0,388	0,938
C <sub>eq</sub> (mg/L)	0,73	1,81	3,20	3,52	4,18	7,28	17,70	21,25	64,11	135,19	326,83
x/m (mg/g)	0,58	1,14	1,68	2,28	2,86	3,30	3,89	4,92	8,49	10,30	10,82
C <sub>eq</sub> /(x/m)	1,26	1,59	1,91	1,54	1,46	2,21	4,55	4,32	7,55	13,12	30,20
log C <sub>eq</sub>	-0,14	0,26	0,51	0,55	0,62	0,86	1,25	1,33	1,81	2,13	2,51
log (x/m)	-0,24	0,06	0,22	0,36	0,46	0,52	0,59	0,69	0,93	1,01	1,03
<b>Charbon non traité</b>											
Absorbance	0,016	0,05	0,13	0,26	0,39	0,59	0,91	0,11	0,35	0,58	1,16
C <sub>eq</sub> (mg/L)	0,557	1,81	4,44	9,23	13,69	20,63	31,60	3,93	120,73	200,35	404,53
x/m (mg/g)	0,59	1,14	1,60	1,92	2,27	2,46	3,02	3,94	4,95	6,22	5,97
C <sub>eq</sub> /(x/m)	0,94	1,59	2,78	4,80	6,03	8,38	10,44	9,37	24,37	32,17	67,80
log C <sub>eq</sub>	-0,25	0,26	0,65	0,96	1,14	1,31	1,50	1,57	2,08	2,30	2,61
log (x/m)	-0,229	0,056	0,203	0,284	0,356	0,391	0,481	0,596	0,695	0,794	0,776

**Tableau 55** : Isotherme d'adsorption du bleu de méthylène.

C <sub>0</sub> (mg/L)	500	700	1000	1200	1600	1800	2000	2400	2800	3000
<b>Charbon traité avec KOH (10%) à la T<sub>ambiante</sub> pendant 24h</b>										
Absorbance	0,0147	0,018	0,024	0,0197	0,437	0,267	0,506	0,837	0,780	0,974
C <sub>eq</sub> (mg/L)	0,075	0,092	0,123	0,101	2,244	34,10	129,34	428,13	798,29	996,08
x/m (mg/g)	62,49	87,49	124,98	149,99	199,72	220,74	233,83	249,49	250,21	250,49
C <sub>eq</sub> /(x/m)	0,001	0,001	0,001	0,001	0,011	0,15	0,55	1,72	3,19	3,98
Log C <sub>eq</sub>	-1,12	-1,04	-0,91	-0,10	0,35	1,53	2,11	2,63	2,90	3,00
Log (x/m)	1,80	1,94	2,10	2,18	2,30	2,34	2,37	2,40	2,40	2,40
Ln C <sub>eq</sub>	-2,59	-2,39	-2,10	-2,29	0,81	3,53	4,86	6,06	6,68	6,90
<b>Charbon non traité</b>										
Absorbance	0,0157	0,019	0,042	0,155	0,215	0,543	0,621	0,598	/	/
C <sub>eq</sub> (mg/L)	0,0802	0,099	0,215	0,793	54,99	138,87	317,49	612,11	/	/
x/m (mg/g)	62,49	87,49	124,97	149,90	193,13	207,64	210,31	223,49	/	/
C <sub>eq</sub> /(x/m)	0,0013	0,001	0,002	0,005	0,28	0,67	1,51	2,74	/	/
Log C <sub>eq</sub>	-1,096	-1,00	-0,67	-0,10	1,74	2,14	2,50	2,79	/	/
Log (x/m)	1,80	1,94	2,10	2,18	2,29	2,32	2,32	2,35	/	/
Ln C <sub>eq</sub>	-2,52	-2,31	-1,54	-0,23	4,01	4,93	5,76	6,42	/	/

**Tableau 56** : isotherme d'adsorption du bleu bemacid E-TL

C <sub>0</sub> (mg/L)	200	400	600	800	1000	1200	1400	1600	2000	2200	2400
<b>Charbon Riedel-de Haën traité avec NaOH (2N) pendant 1h à T<sub>amb</sub></b>											
Absorbance	0,10	0,09	0,11	0,11	0,38	0,40	0,23	0,43	0,32	0,33	0,21
Ceq (mg/L)	5,71	4,81	6,03	5,92	20,76	219,02	248,91	588,31	870,92	894,02	1119,59
x/m (mg/g)	48,57	98,79	148,49	188,52	244,80	245,24	287,77	252,92	282,27	326,49	320,11
Ceq/(x/m)	0,14	0,05	0,04	0,03	0,85	0,89	0,86	2,33	3,08	2,74	3,50
log Ceq	0,83	0,68	0,78	0,77	2,32	2,34	2,40	2,77	2,94	2,95	3,05
log (x/m)	1,69	1,99	2,17	2,30	2,39	2,39	2,46	2,40	2,45	2,51	2,50
Ln (ceq)	1,90	1,57	1,80	1,79	5,33	5,39	5,52	6,34	6,77	6,80	7,02
<b>Charbon Riedel-de Haën non traité</b>											
Absorbance	0,075	0,163	0,182	0,173	0,128	0,469	0,403	0,445	/	/	/
Ceq (mg/L)	4,05	8,86	9,89	9,40	69,84	254,89	438,04	605,30	/	/	/
x/m (mg/g)	48,99	97,78	147,52	197,65	232,5	236,28	240,67	248,67	/	/	/
Ceq/(x/m)	0,08	0,09	0,07	0,05	0,30	1,08	1,82	2,43	/	/	/
log Ceq	0,61	0,95	1,00	0,97	1,84	2,41	2,64	2,78	/	/	/
log (x/m)	1,69	1,99	2,17	2,30	2,37	2,37	2,38	2,40	/	/	/
Ln (ceq)	1,40	2,18	2,29	2,24	4,25	5,54	6,08	6,40	/	/	/

**Tableau 57** : Etude cinétique l'adsorption du nickel par le charbon actif de Merck non traité.

Temps (h)	0,5	1	2	3	4	6
$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	0,71	1	1,41	1,73	2	2,45
<b>C<sub>0</sub> = 100 mg/L</b>						
$x/m=q_t$ (mg/g)	2,88	3,11	2,95	3,04	3,20	3,28
$q_e$ (calculée) (mg/g)	3,28	3,28	3,28	3,28	3,28	3,28
$\ln(q_e - q_t)$	-0,91	-1,81	-1,01	-1,43	-2,58	/
$t / q_t$	0,17	0,32	0,68	0,99	1,25	1,84
<b>C<sub>0</sub> = 200 mg/L</b>						
$x/m=q_t$ (mg/g)	1,66	1,611	1,92	2,48	2,70	3,22
$q_e$ (calculée) (mg/g)	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22	3,22
$\ln(q_e - q_t)$	0,44	0,47	0,26	-0,30	-0,65	/
$t / q_t$	0,30	0,62	1,04	1,21	1,48	186

**Tableau 58:** Etude cinétique l'adsorption du nickel par le charbon actif traité avec H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Temps (h)	0,25	0,5	1	1,5	2	3
$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	0,5	0,71	1	1,22	1,41	1,73
<b>C<sub>0</sub> = 100 mg/L</b>						
$x/m=q_t$ (mg/g)	3,86	4,09	4,99	4,01	4,64	4,99
$q_e$ (calculée) (mg/g)	4,99	4,99	4,987	4,987	4,987	4,987
Ln ( $q_e-q_t$ )	0,12	-0,11	-0,53	-0,02	-1,05	/
$t / q_t$	0,06	0,12	0,23	0,37	0,43	0,60
<b>C<sub>0</sub> = 200 mg/L</b>						
$x/m=q_t$ (mg/g)	4,31	4,72	4,834	5,052	5,074	5,23
$q_e$ (calculée) (mg/g)	5,23	5,23	5,23	5,23	5,23	5,23
Ln ( $q_e-q_t$ )	-0,083	-0,67	-0,926	-1,72	-1,86	/
$t / q_t$	0,06	0,10	0,21	0,30	0,39	0,57

**Tableau 59:** Les équations des modèles cinétiques étudiés.

Les modèles cinétiques	Modèle de Lagergren (pseudo premier ordre)	Modèle de Lagergren (pseudo deuxième ordre)	Modèle de Diffusion Intraparticule
<b>C<sub>0</sub> = 100 mg/L</b>			
Charbon actif de Merck non traité	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,5831t - 0,4572$	$t/q_t = 0,3004t + 0,0469$	$q_t = 0,1858 t^{1/2} + 2,7861$
Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80°C, 2h	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -1,4069 + 0,9090t$	$t/q_t = 0,1995t + 0,0196$	$q_t = 0,8116 t^{1/2} + 3,5394$
<b>C<sub>0</sub> = 200 mg/L</b>			
Charbon actif de Merck non traité	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,333t + 0,745$	$t/q_t = 0,275t + 0,3319$	$q_t = 0,9687 t^{1/2} + 0,7641$
Charbon actif de Merck traité avec H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , 80°C, 2h	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -1,0048t + 0,0032$	$t/q_t = 0,188t + 0,0139$	$q_t = 0,6857 t^{1/2} + 4,1166$

**Tableau 60** : Résultats de l'étude cinétique de l'adsorption du bleu de méthylène par le charbon actif de Merck non traité.

Temps (h)	0,25	0,5	1	1,5	2	3
$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	0,5	0,71	1	1,22	1,41	1,73
<b>C<sub>0</sub> = 1200 mg/L</b>						
x/m=q <sub>t</sub> (mg/g)	148,25	149,48	149,69	149,74	149,83	149,92
q <sub>e</sub> (calculée) (mg/g)	149,92	149,92	149,92	149,92	149,92	149,92
ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	0,510	-0,814	-1,48	-1,709	-2,32	/
t / q <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup>	1,70	3,30	6,70	10,10	13,30	20,00
<b>C<sub>0</sub> = 1500 mg/L</b>						
x/m=q <sub>t</sub> (mg/g)	173,40	176,66	181,66	183,39	184,48	185,00
q <sub>e</sub> (calculée) (mg/g)	185,00	185,00	185,00	185,00	185,00	185,00
ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	2,45	2,12	1,29	0,48	-0,63	/
t / q <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup>	1,40	2,80	5,50	8,20	10,80	16,2

**Tableau 61** : Les résultats de 'étude cinétique de l'adsorption du leu de méthylène par le charbon actif de Merck traité avec KOH.

Temps (h)	0,25	0,5	1	1,5	2	3
$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	0,5	0,71	1	1,22	1,41	1,73
<b>C<sub>0</sub> = 1200 mg/L</b>						
x/m=q <sub>t</sub> (mg/g)	149,979	149,979	149,981	149,987	149,987	149,988
q <sub>e</sub> (calculée) (mg/g)	149,99	149,99	149,99	149,99	149,99	149,99
ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	-4,710	-4,710	-4,962	-9,908	-9,908	/
t / q <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup>	1,67	3,33	3,37	10,00	13,00	20,00
<b>C<sub>0</sub> = 1500 mg/L</b>						
x/m=q <sub>t</sub> (mg/g)	185,30	186,55	187,10	187,29	187,29	187,43
q <sub>e</sub> (calculée) (mg/g)	187,43	187,43	187,43	187,43	187,43	187,43
ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	0,753	-0,130	-1,130	-1,980	-1,995	/
t / q <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup>	1,35	2,68	5,34	8,01	10,68	16,01

**Tableau 62:** Les équations des modèles cinétiques étudiés pour l'adsorption du bleu de méthylène.

Les modèles cinétiques	Modèle de Lagergren (pseudo premier ordre)	Modèle de Lagergren ( pseudo deuxième ordre)	Modèle de diffusion intraparticule
<b>C<sub>0</sub> = 1200 mg/L</b>			
Charbon actif de Merck non traité	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -1,3962t - 0,3033$	$t/q_t = 0,0067t + 2 \cdot 10^{-5}$	$q_t = 0,4144 t^{1/2} + 149,23$
Charbon actif de Merck traité avec KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -1,4949t - 4,0699$	$t/q_t = 0,0066t + 4 \cdot 10^{-7}$	$q_t = 0,0088 t^{1/2} + 149,97$
<b>C<sub>0</sub> = 1500 mg/L</b>			
Charbon actif de Merck non traité	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -1,7568t + 2,9807$	$t/q_t = 0,0054t + 0,0001$	$q_t = 4,8627 t^{1/2} + 177,03$
Charbon actif de Merck traité avec KOH (10%), 24h, T <sub>ambiante</sub>	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -1,5882t + 0,7723$	$t/q_t = 0,0053t + 10^{-5}$	$q_t = 0,4154 t^{1/2} + 186,72$

**Tableau63** : Etude cinétique de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel-de Haën sans traitement.

Temps (h)	0,5	1	2	3	4
$t^{1/2} (h^{1/2})$	0,707	1	1,41	1,73	2
<b><math>C_0 = 1000 \text{ mg/L}</math></b>					
$x/m=q_t(\text{mg/g})$	189,60	215,49	220,31	221,54	245,98
$q_e(\text{calculée}) (\text{mg/g})$	245,98	245,98	245,98	245,98	245,98
$\text{Ln} (q_e-q_t)$	4,03	3,42	3,24	3,20	/
$t / q_t 10^3$	2,64	4,64	9,08	13,54	15,69
<b><math>C_0 = 2000 \text{ mg/L}</math></b>					
$x/m=q_t (\text{mg/g})$	164,40	219,77	215,35	224,52	244,92
$q_e(\text{calculée}) (\text{mg/g})$	244,92	244,92	244,92	244,92	244,92
$\text{Ln} (q_e-q_t)$	4,39	3,22	3,36	3,02	/
$t / q_t 10^3$	3,04	4,55	9,29	13,40	16,30

**Tableau64** : Etude cinétique de l'adsorption du bleu bemacid E-TL par le charbon actif Riedel-de Haën avec traitement.

Temps (h)	0,5	1	2	3	4
$t^{1/2}$ (h <sup>1/2</sup> )	0,71	1	1,41	1,73	2
<b>C<sub>0</sub> = 1000 mg/L</b>					
x/m=q <sub>t</sub> (mg/g)	174,73	229,35	231,80	241,32	245,74
q <sub>e</sub> (calculée) (mg/g)	245,74	245,74	245,74	245,74	245,74
Ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	4,26	2,80	2,64	1,49	/
t / q <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup>	2,86	4,36	8,63	12,43	16,27
<b>C<sub>0</sub> = 2000 mg/L</b>					
x/m=q <sub>t</sub> (mg/g)	165,76	207,20	251,35	250,67	260,87
q <sub>e</sub> (calculée) (mg/g)	260,87	260,87	260,87	260,87	260,87
Ln (q <sub>e</sub> -q <sub>t</sub> )	4,56	3,98	2,25	2,39	/
t / q <sub>t</sub> 10 <sup>3</sup>	3,02	4,83	7,96	11,98	15,3

**Tableau65** : Les équations cinétiques des modèles étudiés.

Les modèles cinétiques	Modèle de Lagergren (pseudo premier ordre)	Modèle de Lagergren (pseudo deuxième ordre)	Modèle de diffusion intraparticule
<b>C<sub>0</sub>=1000mg/L</b>			
Charbon actif de Riedel-de Haën non traité	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,2875t + 3,9397$	$t/q_t = 3,8 \cdot 10^{-3}t + 0,9809$	$q_t = 35,04t^{1/2} + 170,56$
Charbon actif de Riedel-de Haën traité avec NaOH (2N) pendant 1h à T <sub>amb</sub>	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,9515t + 4,3417$	$t/q_t = 3,9 \cdot 10^{-3}t + 0,7502$	$q_t = 46,092t^{1/2} + 161,41$
<b>C<sub>0</sub>=2000mg/L</b>			
Charbon actif de Riedel-de Haën non traité	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,4195t + 4,1777$	$t/q_t = 3,9 \cdot 10^{-3}t + 0,0011$	$q_t = 48,898t^{1/2} + 146,77$
Charbon actif de Riedel-de Haën traité avec NaOH (2N) pendant 1h à T <sub>amb</sub>	$\text{Ln}(q_e - q_t) = -0,6778t + 4,2579$	$t/q_t = 4,1 \cdot 10^{-3}t + 0,0012$	$q_t = 35,04t^{1/2} + 170,56$

