



**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET
POPULAIRE
MINISTERE DE L'ENSEIGNEMENT SUPERIEUR ET DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE
UNIVERSITE DE BLIDA-1**

**FACULTE DE TECHNOLOGIE
DEPARTEMENT DE GENIE DES PROCEDES**

MEMOIRE

Présenté en vue de l'obtention du Diplôme de
MASTER EN GENIE DES PROCEDES

**Adsorption des métaux lourds sur charbon actif
obtenu à partir de *Stipa tenacissima* (L'halfa)**

Réalisé par :

BEN ALI ABDERRAHIM

Encadré par :

M^{eme}. N. BOUCHENAFSA -SAIB

Setenu le : 15 Octobre 2014

Dédicaces

*Tout d'abord je remercie mon Dieu tout puissant pour toutes les
bénédictions.*

&

*Je tiens à faire un dédicace exceptionnelle pour une personne qu'elle
est la plus chère au monde ma mère. Tu m'as tellement donné aussi que
je n'ai pas assez de mots pour t'exprimer, tout d'abord ma
reconnaissance et ma plus profonde tendresse.*

*Je dédie aussi ce modeste travail à mon père, je veux dire que tu es
l'homme que j'aime le plus au monde je prie Dieu le tout puissant de
vous garder au près de nous et de vous donner la santé et la force
pour terminer jusqu'au bout.*

A mes chers frères

A mes chères sœurs

A mes amis

A tous ceux que j'aime et qui m'aime et toute la promotion de master

« TM » 2013 - 2014.

Abderrahim

remerciement

*Tout d'abord je remercie mon Dieu tout puissant pour toutes les
bénédictions.*

*Je tiens également à exprimer tous mes sincères remerciements à madame
N. BOUCHENAFIA-SAIB, professeur à l'université de Blida pour avoir dirigé
ce mémoire. Ses compétences scientifiques, ses encouragements dans mes moments
de doute et la confiance qu'elle m'a accordée m'ont permis de mener à bien ce
travail. Je tiens encore à lui exprimer ma profonde gratitude pour son aide et
tous ses précieux conseils.*

*Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Melle MADANI NESSRINE
pour m'avoir accueilli au sein de son laboratoire et de m'avoir permis de préparer
mon master dans les meilleures conditions. Je tiens à le remercier tout
particulièrement pour tous ses efforts et pour le soutien qu'il m'a témoigné tout
au long de cette étude placée sous sa direction.*

*J'adresse mes sincères remerciements aux membres de jury d'avoir accepté de
m'honorer de leurs présence pour juger ce travail.*

*Je tiens également à remercier tout le personnel, techniciens et administrateurs
de l'université de Blida.*

الغرض الرئيسي من هذا البحث هو الدراسة التجريبية لأداء الكربون المنشط المحضرة من الاحتفاظ بالرصاص والنيكل الموجود في المياه الملوثة. أهمية الدراسة فاعلية الكربون في هذه الملوثات من الامتصاص من خلال تغيير معايير مختلفة مثل الرقم الهيدروجيني الأولية، والتركيز الأولي للملوثات وكتلة الفحم. وقد تبين أن الكربون المنشط المحضرة من ألقفا فعال في الامتزاز من الرصاص والنيكل مع ما يقرب من 60 دقيقة وقت التوازن. ومع ذلك تجدر الإشارة إلى أنه تم إجراء الدراسة وكانت فعالية الرصاص كبيرة مع مردود أكثر من 78.33%.

Résumé

Le but principal de la présente recherche expérimentale est l'étude de la performance du charbon actif préparé à partir de la rétention du plomb et de nickel présents dans les eaux polluées.

L'efficacité de ce charbon dans la sorption de ces polluants a été étudiée en faisant varier différents paramètres tels que. le pH initial, la concentration initiale du polluant et la masse du charbon.

Il a été montré que le charbon actif préparé à partir de l'alfa est performant dans la désorption du plomb et du nickel avec un temps d'équilibre proche de 60 min.

Toutefois il est à noter qu'il est plus performant vis à vis du plomb avec un rendement de 78.33%.

Abstract

The main purpose of this experimental research is to study the performance of activated carbon prepared from the retention of lead and nickel found in polluted waters.

The effectiveness of the carbon in these pollutants of sorption was studied by varying different parameters such as. the initial pH, the initial concentration of the pollutant and ground coal.

It has been shown that the activated carbon prepared from alfa is effective in the desorption of lead and nickel with a close to 60 min equilibrium time.

However it should be noted that it is more perform live in live lead with a yield of 78.33%.

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE	1
------------------------------------	---

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

I. Epuration des eaux usées.....	3
I.1. Définition	3
I.2. L'origine de la pollution des eaux	3
I.2.1. les polluants chimiques	3
I.2.2. les polluants biologiques	3
I.3. Généralités sur les métaux lourds	4
I.3.1. Sources des métaux lourds dans notre environnement.....	4
I.3.2. Forme des métaux lourds dans les eaux.....	6
I.4. Les sources de contaminations par les métaux	7
I.4.1. L'utilisation de métaux.....	7

Chapitre II : Le phénomène d'Adsorption

II. Généralités sur l'adsorption.....	9
II.1. Définition de l'adsorption	9
II.2. Types d'adsorption	9
II.2.1. L'adsorption physique (physisorption).....	9
II.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption).....	10
II.3. Description du mécanisme d'adsorption	10
II.4. La cinétique d'adsorption	11
II.4.1. Modélisation de cinétique d'adsorption.....	12
II.4.1.1. Modèle pseudo-ordre 1	12
II.4.1.2. Modèle pseudo-ordre 2	12
II.5. Applications d'adsorption.....	12
II.5.1. Adsorbants	12
II.5.2. L'eau.....	13
II.5.3. L'air	13
II.5.4. Porosité et surface spécifique.....	13
II.5.4.1. Porosité	13

II.5.4.2. Surface spécifique	13
II.6. Principaux adsorbants	14
II.7. Capacité d'adsorption	14
II.8. Concept et classification des isothermes d'adsorption	15
II.8.1. Types d'isothermes.....	17
II.8.1.1. Isotherme de Langmuir	17
II.8.1.2. Isotherme de Freundlich	18

Chapitre III : Présentation de l'ALFA

III.1. La connaissance de l'alfa.....	19
III.1.1. Définition.....	19
III.1.2. Quelques autres espèces	20
III.2. Milieu physique et écologique.....	20
III.2.1. Caractéristiques botanique.....	20
III.2.2. Ecologie	21
III.3. Végétation de l'Alfa	21
III.4. Différentes utilisations de l'Alfa	21
III.4.1. Artisanale.....	21
III.4.2. Domestique	21
III.4.3. Les yâtes de papiers	22
III.4.4. Les cires	22
III.4.5. La lignose	22
III.4.6. Les amendements du sol.....	22
III.4.7. Les boues de forage	22
III.5. Le choix d'Alfa comme matière première.....	22
III.5.1. L'aspect économique.....	22
III.5.2. L'aspect chimique.....	22
III.5.2.1. La constitution chimique de l'Alfa.....	23
III.6. Valorisation des fibres cellulosiques d'origine locale (alfa).....	24
III.7. Les adsorbants	24

Chapitre IV : Le charbon actif

IV. Charbon actif	25
IV. 1. Différentes formes du charbon actif.....	25
IV .2. Le choix de la matière première	27

IV.3. Préparation des charbons actifs	27
IV.3.1. Le premier type (l'activation physique)	28
IV.3.2. L'activation chimique.....	28
IV.4. Les propriétés du charbon actif	29
IV.4.1. Les propriétés texturales.....	29
IV.4.1.1. La surface spécifique.....	30
IV.4.1.2. La surface externe	31
IV.4.2. Les caractéristiques physiques	31
IV.4.2.1. La granulométrie	31
IV.4.2.2. La dureté.....	31
IV.4.2.3. La masse volumique.....	32
IV.4.3. Caractéristiques chimiques.....	32
IV.4.3.1. Composition globale du charbon actif.....	32
IV.4.3.2. Les fonctions de surface d'un charbon actif.....	32
IV.5. Application du charbon actif	33
IV.5.1. En milieu aqueux.....	33
IV.5.2. En milieu gazeux	33

Chapitre V : méthode et matérielle

Introduction	36
V.1. Préparation du charbon actif à base de l' <i>Alfa</i>	36
V.1.1 Echantillonnage et lavage	36
V.1.2. Préparation des charbons actifs par activation chimique.....	36
V.2. Détermination des sites acides de surface	38
V .3. Détermination du point de charge nulle.....	38
V .4. Etude de l'adsorption des métaux lourds.....	38
V .4.1. Variation de la masse du charbon actif.....	38
V.4.2. Variation du pH	38
V.4.3. Variation de la concentration en polluant sur la Cinétique d'adsorption	39

Chapitre VI : Résultats et discussions

VI.1.Caractérisation texturale	39
VI.1.1.Titrage de masse.....	39
VI.2.Application à l'adsorption	39

VI.2.1. La courbe d'étalonnage	39
VI.3. La cinétique d'adsorption	40
VI.4. Effet de la masse sur le rendement d'adsorption	42
VI.5. Effet du pH sur le rendement d'élimination :.....	43
IV.6. Effet de la concentration sur la quantité adsorbée maximale	44
VI.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption	45
VI.8. Isotherme d'adsorption	46
VI.8.1. Equation du modèle de Langmuir :	48
VI.8.2. Equation du modèle de Freundlich :.....	49
Conclusion générale	
Références	
Annexes	

Listes des figures

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

Figure I.1. Pollution par les déchets industriels.	3
Figure I.2. Contamination par les composantes des batteries.	7
Figure I.3. pollution par les matériaux de construction.	8

Chapitre II : Le phénomène d'Adsorption

Figure II.1. Schématisation de la physisorption.	10
Figure II.2. Schématisation de la chimisorption.	10
Figure II.3. Mécanisme du transport d'un adsorbat au sein d'un grain du solide.	11
Figure II.4. Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.	16

Chapitre III : Présentation de l'ALFA

Figure III.1. Représentation la plante de l'alfa.	20
Figure III.2. Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) du glucose (cellulose).	23
Figure III.3. structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu.	24

Chapitre VI : Le charbon actif

Figure IV.1. L'aspect du charbon actif extrudé.	25
Figure IV.2. L'aspect du charbon actif en poudre.	26
Figure II.3. L'aspect du charbon actif en grain.	27
Figure IV.7. Représentation schématique d'un grain de charbon actif.	30
Figure IV.8. Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.	31

Chapitre V : méthode et matérielle

Figure V.1. Installation de prétraitement de l'alfa.	36
Figure V.2. Four tubulaire.	37
Figure V.3. Préparation du charbon actif.	38
Figure V.4. agitations des solutions de (Ni) et de (Pb).	39

Chapitre VI : Résultats et discussions

Figure VI.1. Courbe d'étalonnage nickel.	39
Figure VI.2. Courbe d'étalonnage plomb.	40
Figure VI.3. Cinétique d'adsorption du nickel.	41

Figure VI.4. Cinétique d'adsorption du plomb.	41
Figure VI.5. Effet de la masse sur le rendement d'élimination du nickel.	42
Figure VI.6. Effet de la masse sur le rendement d'élimination du plomb.	43
Figure VI.7. Effet du pH sur le rendement d'élimination du nickel.	43
Figure VI.8. Effet du pH pour le plomb.	44
Figure VI.9. Effet de la concentration du Nickel sur la quantité adsorbée.	45
Figure VI.10. Effet de la concentration du plomb sur la quantité adsorbée.	46
Figure VI .11. Pseudo ordre 1 Nickel.	46
Figure VI.13 . Pseudo ordre 2 Nickel.	46
Figure VI.12. Pseudo ordre 1 plomb.	46
Figure VI .14. Pseudo ordre 2 plomb.	46
Figure VI.15. Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour Nickel.	48
Figure .VI.16. Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour le plomb.	48
Figures .VI.17. Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du Nickel.	50
Figures VI.19. Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Nickel sur les charbons actifs.	51
Figures VI.20. Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption plomb.	51

Liste des tableaux

Chapitre I : Généralités sur les métaux lourds

Tableau.I.1. Conséquences de l'absence de certains métaux dans l'organisme humain.	5
Tableau.I.2. Absorption moyenne de quelques métaux lourds par l'homme.....	5
Tableau.I.2. les différentes formes sous lesquelles on trouve lesmétaux lourds dans les eaux	6

Chapitre II : Le phénomène d'Adsorption

Tableau II.1. Caractérisation des principaux adsorbants industriels.....	14
---	----

Chapitre III : Présentation de l'ALFA

Tableau III.1. Quelques autres espèces de l'alfa	20
---	----

Chapitre IV : Le charbon actif

Tableau. IV.1. Propriété du charbon actif [1].	27
---	----

Chapitre VI : Résultats et discussions

Tableau .VI.1. Les valeurs du point de charge nulle des deux types de charbon actif.	39
Tableau VI.2. Les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents métaux pour le Nickel et le plomb.	48
Tableau VI.3. Les constantes de Freundlich pour le (Ni) et le (Pb).....	51

Conclusion

L'objectif principal de ce présent travail étant de tester la capacité et l'efficacité du charbon actif de l'halfa sur la dépollution des eaux chargées en polluants métalliques.

A l'issue de ce travail, nous pouvons conclure que :

Le charbon actif préparé à base de l'alfa a un caractère acide ($\text{pH}=5.79$) à l'inverse du charbon actif commercial qui a un caractère basique ($\text{pH}=8.43$).

Ceci se traduit par la formation de sites acides sur la surface de notre charbon actif, qui a été activé chimiquement avec H_3PO_4 .

Les résultats montrent un pourcentage d'élimination de 58.03% et 78.43% respectivement pour le nickel et le plomb pendant la premières 60 min.

Aussi le taux d'élimination est très rapide au début de l'expérience (la première 25 min) et s'amointrit au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

Ceci montre que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

D'après l'étude de l'influence du pH on déduit que le pH optimal semble se situer autour de $\text{pH}=6$, aussi à une pH inférieurs à cette valeur, le rendement d'élimination est assez faible et atteint environ 35% et 23 % pour le plomb et le nickel respectivement.

En effet à ce pH (inférieure au pH optimale), la surface du charbon est chargée positivement et en faveur de la fixation des espèces ioniques chargées négativement. Ainsi à une pH supérieurs au pH optimale l'adsorption s'améliore puis rechute sensiblement.

L'étude de l'effet de la concentration indiquent une augmentation assez rapide de la capacité de rétention avec l'élévation de la concentration initiale.

Ceci est du à l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et les métaux lourds.

L'évolution est linéaire pour les deux métaux lourds.

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre montrent une adsorption de type (L) suivant le modèle de Langmuir, qui indique saturation la monocouche.

Le charbon actif préparé est performant en adsorption de métaux lourds. Toutefois, il adsorbe mieux le nickel avec une quantité maximale 191 mg/g et qui représente 2.5 fois la quantité du plomb adsorbée.

A.1. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage de plomb :

C (mg/l)	0	5	10	15	20	30
Abs	0	4.23	9.66	16.11	21.46	29.78

A.2. Tableau récapitulatif de la courbe d'étalonnage de Nickel :

C (mg/l)	0	5	10	15	20	30
Abs	0	5.44	11.18	14.33	19.49	28.93

A.3. Effet du pH sur l'adsorption de Nickel :

pH	1,58	3,23	5,2	8	11
R%	23.9	37.23	65.36	62.16	45.9

A.4. Effet du pH sur l'adsorption de plomb :

pH	1	3	5,6	8	11
R%	35.8	59.63	78.5	75.23	60.9

A.5. Effet de concentration Nickel :

C(mg/l)	0	30	50	80	100	150
Q (mg/g) 60(min)	0	40	60.3	96.11	121.86	187.7

A.6. Effet de concentration Plomb :

C(mg/l)	0	30	50	80	100	150
Q(mg/g) 60(min)	0	47	72.64	108.32	132.3	175.89

A.7.Effet du temps Nickel :

temps	0	2	5	10	15	20	25	30	45	60	90
R%	0	32.6	40.63	53.26	53.66	56	56	93.91	57.56	57.96	58.03

A.8.Effet du temps Plomb :

temps	0	2	5	10	15	20	25	30	45	60	90
R%	0	28.9	41.32	63.86	68.8	71.86	73.76	75.56	77.73	78.33	78.43

A.9.Effet de la masse de Nickel :

m(g)	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1
R%	76.56	78.5	83.26	88.03	96.26

A.10.Effet de la masse de Nickel :

m(g)	0,01	0,025	0,05	0,075	0,1
R%	58.26	64.03	75.43	80.06	83.4

B.1. Tableaux récapitulatifs de l'isotherme d'adsorption Nickel :

C_i (mg/l)	0	30	50	80	100	150
C_e (mg/l)	0	8,13	27,02	33,28	35,15	54,5
Q_e (mg/g)	0	43,74	45,96	93,44	129,7	191

B.2. Tableaux récapitulatifs de l'isotherme d'adsorption Plomb :

C_i (mg/l)	0	30	50	80	100	150
C_e (mg/l)	0	6,44	11,21	41,4	61,3	112
Q_e (mg/g)	0	47,12	55	77,2	77,4	76

B.3. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Langmuir de Nickel :

1/C _e (l/mg)	0,02286237	0,02175805	0,01070205	0,0077101	0,0052356
1/Q _e (g/mg)	0,12300123	0,03700962	0,03004808	0,0284495	0,01834862

B.4. Tableaux récapitulatifs de linéarité de Langmuir de Plomb :

1/C _e (l/mg)	0,02122241	0,01288992	0,01295337	0,0129199	0,01315789
1/Q _e (g/mg)	0,1552795	0,08920607	0,02415459	0,01631321	0,00892857

B.5. Tableaux représentatifs de linéarité de Freundlich Nickel :

Ln C _e	1.25734209	4,53731952	4,86522409	5,25227343
Ln Q _e	1.98326544	3,50495662	3,55962462	3,9982007

B.6. Tableaux représentatifs de linéarité de Freundlich Plomb:

Ln C _e	3.8526975	4,34639946	4,34898678	4,3307333
Ln Q _e	0.4939020	3,72328088	4,11577984	4,7184988

SYMBOLES ET ABREVIATIONS

CA : Charbon actif

Pb : plomb

Ni: Nickel

PZC : Point de charge nulle.

INTRODUCTION

Ces dernières années, un intérêt croissant du public et des organismes gouvernementaux a été observé, à l'échelle internationale, concernant la pollution aquatique par les métaux toxiques provenant directement des activités humaines. Dans les pays à forte concentration industrielle, les métaux lourds rejetés dans la nature sont une source importante de toxicité pour l'écosystème aquatique, ce qui engendre beaucoup d'inquiétudes parmi la population. En effet ces métaux lourds sont la cause de nombreux problèmes de santé.

Les eaux usées qui contiennent des métaux lourds proviennent de plusieurs sources. L'industrie de traitement de surface (galvanoplastie) est celle qui relâche la plus grande quantité de métaux lourds en solution. Elle génère les plus grands volumes d'eaux usées contenant des concentrations de chrome, de nickel de cuivre, de zinc, de fer et de cadmium supérieures à 1 mg/L.

D'autres industries sont également responsables de la contamination des eaux usées par les métaux lourds: les fonderies, les raffineries de pétrole, l'industrie de la peinture, de l'encre et des produits associés,

Dû au contrôle strict des rejets des eaux usées contenant des ions métalliques lourds dans l'environnement, des solutions pratiques s'imposent. Pour pallier à ces problèmes, des chercheurs ont concentré leurs efforts aux développements de méthodes de traitements (procédés physico-chimiques et biologiques) et de disposition de ces déchets toxiques. Les méthodes de traitements telles que la précipitation chimique, l'électrodéposition, l'échange d'ions, les séparations par membranes, l'osmose inverse, l'oxydation-réduction, l'évaporation et l'extraction par solvant ont toutes été appliquées jusqu'à aujourd'hui. Les techniques de dépollution, en particulier celles utilisant des résines chélatantes permettant la fixation sélective des métaux lourds, ont été aussi largement démontrées et vantées comme des technologies applicables (Yang et al., 1984).

L'utilisation des microorganismes pour enlever les ions métalliques en solution a été également étudiée depuis longtemps. Selon la nature des effluents aqueux, des débits ou des concentrations des ions métalliques, l'application industrielle de ces procédés est restreinte, soit en raison des coûts d'opérations ou soit à cause de l'inefficacité de la technique à atteindre un degré d'épuration respectant les normes de la qualité des eaux.

L'apparition de nouvelles technologies dites 'propres' permet de résoudre une grande partie de tous les problèmes inhérents au traitement des eaux usées contenant des métaux. Des biomasses, comme *l'Alfa* peuvent être utilisées comme adjuvant de coagulation ou floculation. Ces composés étant biodégradables, les boues produites non toxiques seront facilement digérées par les micro-organismes.

Le but principal de la présente recherche expérimentale est l'étude de la performance de *charbon actif de l'Alfa* pour la rétention du plomb et de nickel dans les eaux polluées.

L'efficacité de *charbon actif de l'Alfa* pour l'enlèvement du plomb et du nickel a été testée sur divers pH initiaux des eaux, de masse du charbon actif, de la concentration initiale de polluant et de temps du traitement.

Les objectifs de cette recherche sont de vérifier l'hypothèse selon laquelle le *charbon actif de l'Alfa* agit comme un dépolluant pour le traitement des eaux, de démontrer le potentiel et la viabilité du *charbon actif de l'Alfa* pour l'élimination du plomb et de nickel des eaux, et comprendre les mécanismes chimiques qui entrent en jeu entre le *charbon actif de l'Alfa* et les métaux.

Le présent mémoire comporte six chapitres principaux. Une revue littéraire présente une généralité sur les métaux lourds, les différents phénomènes d'adsorption, un rappel sur l'Alfa et le charbon actif, Ensuite la méthodologie de la recherche expérimentale est expliquée. L'ensemble des résultats expérimentaux sont analysés, discutés et commentés.

Une brève conclusion sur l'efficacité de *charbon actif de l'Alfa* comparée à celle de *charbon actif commerciale* donne les perspectives de son utilisation future comme dépolluant pour le traitement des eaux.

Sommaire

Introduction
Générale

Chapitre I
Généralités sur
les métaux
lourds

Chapitre II

Le phénomène d'Adsorption

Chapitre III
Présentation
de l'ALFA

Chapitre IV

Le charbon

actif

Chapitre V
Méthode et
matérielle

Chapitre VI
Résultats et
discussions

*Conclusion
Générale*

Annexes

I. Epuration des eaux usées**I.1.Définition**

Une eau est considérée comme "eau usée" lorsque son état physique ou chimique ou sa composition, sont modifiés par les actions anthropiques et qui l'empêchent de servir à l'état naturel.

I.2.L'origine de la pollution des eaux

En effet, l'accroissement de la population mondiale a provoqué une augmentation de l'utilisation des eaux et par conséquent des déchets humains qui sont à l'origine de la pollution organique et biologique. De même, l'intensification de l'agriculture avec des produits chimiques tels que les engrais, pesticides est l'une des origines de l'introduction de polluants chimiques (métaux lourds, micropolluants), dangereux pour l'environnement. On distingue globalement deux groupes de polluants des eaux :



Figure I.1. Pollution par les déchets industriels.

I.2.1. les polluants chimiques

Dans cette famille, on peut distinguer d'une part, les polluants organiques qui sont généralement biodégradables (matière organique, les graisses) sauf les composés synthétiques (ex. les diphényles polychlorés), d'autre part les polluants inorganiques qui sont généralement plus toxiques et non biodégradables comme des métaux lourds (Cd, Zn, Pb, Cr, Cu) provenant des activités industrielles, ainsi que des particules agricoles appartenant à cette catégorie [2].

Actuellement, on parle des micropolluants qui se définissent comme étant des composés présents dans les eaux usées, dans les boues ou dans les eaux naturelles à des concentrations extrêmement faibles de l'ordre de microgramme ou de nano gramme par litre.

I.2.2. les polluants biologiques

Ce sont essentiellement les bactéries pathogènes, certains virus et protozoaires qui peuvent infecter l'homme et lui causer des maladies telles que la salmonellose, la shigellose, la poliomyélite. Généralement ces agents proviennent des excréta des porteurs sains ou des malades.

I.3. Généralités sur les métaux lourds

Dans la convention de Genève, le protocole relatif aux métaux lourds désigne, par le terme "métaux lourds" les métaux qui ont une masse volumique supérieure à 4,5 g/cm³. L'expression "métaux toxiques" convient mieux que celle utilisée habituellement de "métaux lourds".

Elle englobe l'ensemble des métaux et métalloïdes présentant un caractère toxique pour la santé et l'environnement : plomb, mercure, arsenic, cadmium, nickel, zinc, manganèse, Les métaux lourds les plus souvent considérés comme poisons pour l'homme sont le plomb, le mercure, l'arsenic et le cadmium. D'autres comme le cuivre, le zinc, le chrome pourtant nécessaire à l'organisme en petites quantités, peuvent devenir toxiques à doses plus importantes [3].

I.3.1. Sources des métaux lourds dans notre environnement

La principale source de contamination provient de l'émission aérienne par combustion des végétaux, du pétrole, extraction de minerais, processus industriels, incinérateurs – élimination des déchets miniers et industriels – industrie agro-alimentaire (utilisation à long terme de certains composés chimiques pour la protection des plantes a mené à l'augmentation des quantités de cuivre, de mercure, de cadmium et de plomb dans les sols, contaminant alors les aliments). Ils se retrouvent généralement au niveau des particules (sauf le mercure qui est principalement gazeux)[3].

Ils peuvent se trouver dans l'eau, dans l'air et dans le sol. Aux faibles concentrations, certains métaux sont essentiels pour le métabolisme cellulaire des organismes vivants tel le

vanadium (5,96 g/cm³), le zinc (7,14 g/cm³), le chrome (7,2 g/cm³), le fer (7,86 g/cm³), le cobalt (8,9 g/cm³) et le cuivre (8,92 g/cm³). Ces éléments à l'état de traces sont appelés oligo-éléments, ils participent à l'activité biologique normale et leur absence dans l'organisme humain provoque les conséquences résumées dans le tableau suivant :

Tableau (I.1). Conséquences de l'absence de certains métaux dans l'organisme humain.

élément	Constituant de..	conséquence
Cr	Facteur de tolérance du glucose	diabète
Co	Vitamine B12	anémie
Fe	Hémoglobine	Diminution de la distribution d'O ₂
Cu	Tyrosinase	Suppression de la formation de pigments

En revanche, leur présence en excès dans l'organisme humain peut avoir de graves conséquences. Aussi, un équilibre doit être trouvé entre un excès et un défaut de ces métaux lourds.

Le tableau 2 donne l'absorption moyenne quotidienne de quelques métaux lourds par l'homme ainsi que le temps de demi-vie biologique.

D'autres métaux lourds qui n'interviennent pas dans l'activité biologique cellulaire comme le mercure (13,59 g/cm³), le plomb (11,34 g/cm³) et le cadmium (8,65 g/cm³) mais qui sont toxiques même à l'état de traces. Tableau (II.2)[16].

Tableau. (I.2). Absorption moyenne de quelques métaux lourds par l'homme.

Métal	Absorption (mg)	Temps de demi-vie biologique
Hg	0,003	1 année (a) dans le cerveau
Cd	0,03	>10 a dans le foie et les reins
Cr	0,25	1,7 ans
Mo	0,3	5 jour
Pb	0,35	15...30 j dans le sang ; 2a dans les os
Co	0,4	9,5 jours
Cu	1,3	80 jours
Mn	4,4	17 jours
Zn	14500	2,6 ans
Fe	15000	2,3 ans

On les retrouve principalement dans les eaux usées industrielles et municipales (Cd, Cu, Pb, Zn), les précipitations atmosphériques, et les eaux provenant de l'activité agricole (Hg, Cu, Pb).

Les aliments, légumes, céréales, fruits, poissons peuvent être contaminés par accumulation du produit toxique à partir du sol ou de l'eau.

I.3.2. Forme des métaux lourds dans les eaux

La composition des eaux usées est très hétérogène. Ces eaux renferment de nombreuses substances organiques ou minérales qui se trouvent en suspension ou dissoutes. Les métaux lourds dans les eaux peuvent se manifester sous les formes suivantes :

- ✓ Colloïdale
- ✓ Soluble
- ✓ En suspension.

Le tableau qui suit indique les différentes formes sous lesquelles on trouve les métaux lourds dans les eaux [10].

Tableau.I.2. les différentes formes sous lesquelles on trouve les métaux lourds dans les eaux .

METAUX LOURDS	SYMBOLE CHIMIQUE	FORME DES METAUX DANS LES EAUX	
Plomb	Pb	- Pb en suspension (phosphate, carbonate, hydroxyde, sulfure) -Pb dissous Pb^{+2}	
Nickel	Ni	- Ni en suspension [$Ni(OH)_2$, Cyanure de Ni, carbonate]	
		-Ni dissous	-Ni ionique Ni^{+2}
			-Ni complexe (Cyanure, EDTA,...)

I.4. Les sources de contaminations par les métaux

I.4.1. L'utilisation de métaux

Les métaux lourds étaient et sont encore utilisés à grande échelle pour toutes sortes d'applications

- Matériaux de construction (zinc, plomb, cuivre). (Fig. I.3).
- Protection de la surface de métaux (galvanisation, chromage, nickelage)
- Batteries (accumulateurs au plomb, zinc, cadmium, nickel, mercure). (Fig. I.2)
- Pigments (plomb, zinc, cadmium, etc.)
- Catalyseurs (entre autres nickel, cobalt, molybdène et vanadium)
- Conservation du bois (arsenic, cuivre, chrome, également du mercure dans le passé)
- Antifouling (cuivre, étain) ;
- Protection des cultures (arsenic, mercure, cuivre)
- Stabilisateurs dans PVC (notamment du plomb).



Figure I.2. Contamination par les composantes des batteries.



Figure I.3. pollution par les matériaux de construction.

Des émissions dans l'environnement peuvent apparaître par l'utilisation directe des produits ou par le passage des produits au stade de déchets. Beaucoup d'émissions sont également des produits secondaires accidentels de processus de synthèse, Ces dernières dizaines d'années, beaucoup d'applications utilisant des métaux toxiques ont été stoppées ou fortement réduites. Des systèmes de collecte ont été mis en place pour certains produits, tels que les piles, Grâce à ces mesures, les émissions directes du : mercure, plomb et cadmium ont fortement baissé.

En voici quelques exemples :

- ✓ Arrêt de l'utilisation de plomb comme produit antidétonant dans l'essence ;
- ✓ Forte réduction de l'utilisation de cadmium et de mercure dans les piles ;
- ✓ Remplacement de pigments ;
- ✓ Interdiction d'utiliser du mercure et de l'arsenic dans des produits de protection des cultures.

De plus, les exigences posées aux rejets d'eaux usées et aux émissions de gaz résiduaux sont devenues beaucoup plus strictes, les processus de production ont été modifiés et les produits ont été améliorés. Il subsiste néanmoins un certain nombre de sources diffuses difficiles à appréhender, par exemple les émissions dues à la circulation et la corrosion de matériaux de construction.

En outre, la charge historique peut se traduire en de nouvelles émissions, par exemple par élutriation de métaux ou par déplacement du sédiment.

II. Généralités sur l'adsorption

- **préambule**

Malgré les récents développements dans le domaine des traitements des eaux usées, et malgré les nouvelles technologies modernes qui sont apparues dans ce domaine, l'adsorption reste encore une procédure fiable pour l'enlèvement des substances toxiques comme les métaux lourds des eaux usées. En effet, l'adsorption des métaux sur la phase solide est le processus chimique le plus important, affectant leur comportement et leur biodisponibilité. Ajouté à cela, son utilisation est assez large en raison de sa facilité d'emploi. L'adsorption va se traduire par une diminution de la mobilité et de l'accessibilité du polluant. Pour être utilisable à des fins séparatives, elle doit être réversible.

II.1. Définition de l'adsorption

L'adsorption est le phénomène qui consiste en, l'accumulation d'une substance à l'interface entre deux phases (gaz-solide, gaz-liquide, liquide-solide, liquide-liquide, solide-solide). Il a son origine dans les forces d'attraction moléculaires, de nature et d'intensité variées, qui sont responsables de la cohésion des phases condensées (liquides ou solides) [45]. La surface de la phase qui attire les constituants de l'autre phase sera appelée l'adsorbant, les molécules ainsi adsorbées constituent l'adsorbat. Si les conditions énergétiques ou cinétiques permettent à la molécule de se fixer à la surface de la phase adsorbante, il y aura donc adsorption.

L'adsorption peut être physique ou chimique.

II.2. Types d'adsorption

Selon les catégories des forces attractives, l'énergie et la nature des liaisons mises en jeu, on peut distinguer deux types d'adsorption : l'adsorption physique et l'adsorption chimique.

II.2.1. L'adsorption physique (physisorption)

L'adsorption physique qui est un processus mettant en jeu des forces non spécifiques (forces de van der Waals) ; il n'y a aucune altération chimique des molécules adsorbées, et la chaleur d'adsorption est faible, du même ordre de grandeur que la chaleur de condensation (40 kJ/mol).

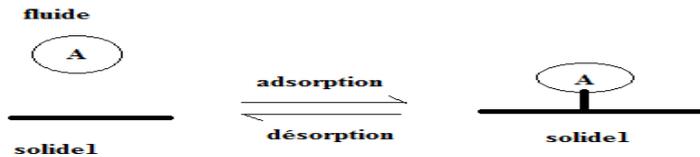


Figure II.1. Schématisation de la physisorption.

II.2.2. L'adsorption chimique (chimisorption)

Dans le cas de l'adsorption chimique, le processus résulte d'une réaction chimique avec formation de liens chimiques entre les molécules d'adsorbat et la surface d'adsorbant [46]. Des modifications ont lieu dans les structures moléculaires, libérant une énergie comprise entre 40 et 200 kJ/Mol.

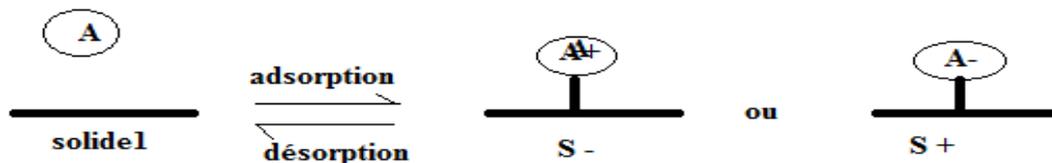


Figure II.2. Schématisation de la chimisorption.

II.3. Description du mécanisme d'adsorption

Il existe plusieurs mécanismes d'adsorption d'un soluté sur la surface d'un solide. Parmi ces mécanismes, nous pouvons citer :

- L'adsorption par échange d'ions.
- L'adsorption mettant en jeu une paire d'électrons.
- L'adsorption par polarisation des ponts d'hydrogène.
- L'adsorption mettant en jeu l'attraction électrostatique.

L'adsorption se produit principalement en quatre étapes. La figure N°03 représente un matériau (adsorbant) avec les différents domaines dans lesquels peuvent se trouver les molécules organiques ou inorganiques qui sont susceptibles de rentrer en interaction avec le solide.

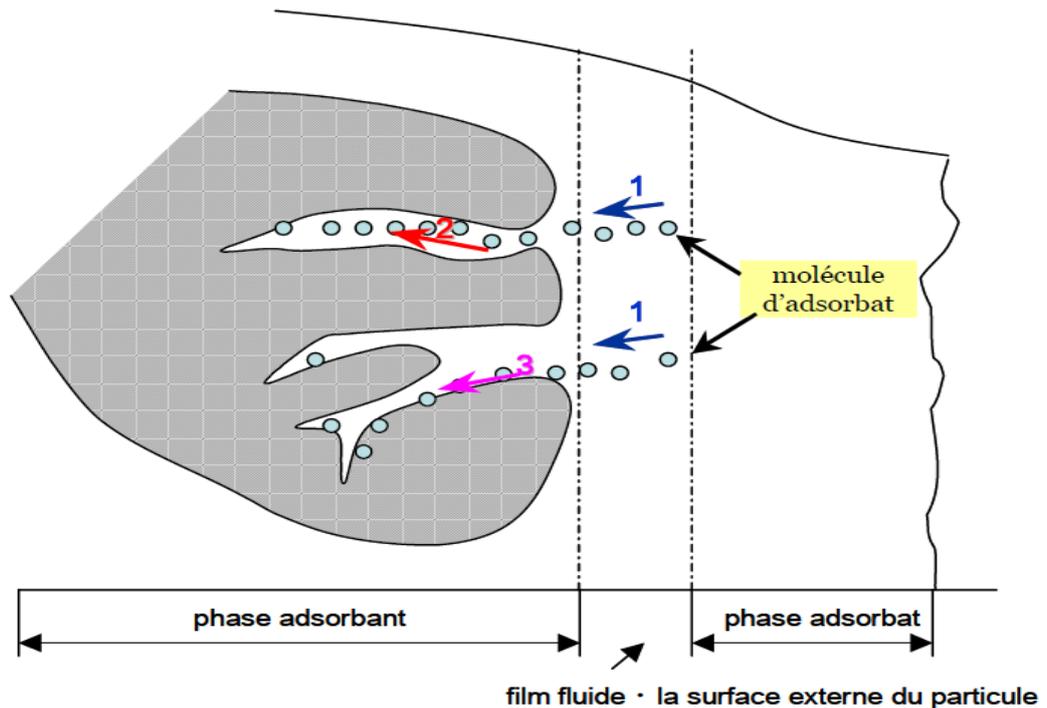


Figure II.3. Mécanisme du transport d'un adsorbant au sein d'un grain du solide.

II.4. La cinétique d'adsorption

Le phénomène d'adsorption est contrôlé par la diffusion des molécules et atteint son équilibre relatif assez rapidement. Toutefois il peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion des molécules dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules du fluide. Les étapes de transfert d'adsorbant vers l'adsorbant sont : [4]

Le transfert de masse externe (diffusion externe) qui correspond au transfert d'adsorbant du sein de fluide à la surface externe des particules.

Transfert de masse interne dans les pores (diffusion interne) qui a lieu dans le fluide remplissant les pores, les molécules se propagent de la surface des grains vers leur centre à travers les pores.

Diffusion de surface pour certains adsorbants, il peut exister également une contribution de la diffusion des molécules adsorbées le long des surfaces des pores à l'échelle d'un grain d'adsorbant.

La réaction (physique ou chimique) des adsorbats à la surface interne de l'adsorbant, généralement dans les micropores.

II.4.1. Modélisation de cinétique d'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité de soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, a pour but l'identification des mécanismes contrôlant la vitesse de l'adsorption [5].

II.4.1.1. Modèle pseudo-ordre 1

L'expression du modèle cinétique du pseudo-premier ordre, développée par Lagergren [6], est de la forme:

$$q = q_e (1 - e^{-Kt})$$

Où

q_e et q (mg/g) représentent respectivement les quantités de colorant adsorbées à l'équilibre et à l'instant « t » ; k_1 (min⁻¹) représente la constante cinétique de la réaction chimique.

II.4.1.2. Modèle pseudo-ordre 2

L'expression du modèle cinétique du pseudo-deuxième ordre dérivé de l'équation de Ho [7] est la suivante :

$$q = (q_e)^2 K_2 t / 1 + q_e K_2 t$$

Où

k_2 (mg/g. min) représente la constante cinétique du deuxième ordre de la réaction d'adsorption.

II.5. Applications d'adsorption

II.5.1. Adsorbants

Les adsorbants utilisés dans divers traitements doivent avoir les qualités suivantes :

- Haute capacité d'adsorption ;
- Grande efficacité pour adsorber des substances de faible concentration ;
- Sélectivité élevée ;
- Aptitude à être facilement régénérés et utilisés de nouveau ;
- Prix peu élevé.

Les capacités d'adsorption particulièrement élevées des adsorbants sont en partie liées à leur structure poreuse très développée et à leur grande surface spécifique.

II.5.2. L'eau

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau.

C'est un très bon adsorbant qui peut stabiliser le pH, capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques [8,9], les métaux lourds [10,11], les micropolluants [12], les colorants [13] et d'autres matières minérales (le chlore, les nitrates...), à condition que ces matières soit en faibles quantités puisque le charbon nécessite une régénération coûteuse et fréquente après saturation [14].

II.5.3. L'air

L'adsorption est également utilisée pour dépolluer l'air et de nombreux gaz émis de l'industrie. Le gaz doit parfois être prétraité par filtration, afin d'enlever les particules les plus grosses, risquant d'obstruer le lit adsorbant. Les applications principales sont l'élimination des odeurs désagréables provenant de la fabrication de produits alimentaires, de fabriques de cuirs et de textiles, et des installations de gaz naturel, et celles des solvants volatils. Aussi les charbons actifs sont utilisés pour dépolluer l'air de vapeurs d'essence, ce qui a une application immédiate en automobile, pour améliorer la qualité de l'air au niveau de l'habitable.

II.5.4. Porosité et surface spécifique**II.5.4.1. Porosité**

La classification d'IUPAC, définit trois types de porosité :

- les pores de largeur excédant 50 nm appelés macropores .
- les pores de largeur comprise entre 2 et 50 nm appelés mesopores .
- les pores de largeur inférieure à 2 nm appelés micropores .

La présence de micropores dans un adsorbant a pour effet d'augmenter considérablement sa capacité d'adsorption (volume libre V_0 par unité de masse). De plus, le recouvrement des champs de force généré par les parois des nanopores conduit à une augmentation du potentiel d'adsorption à l'intérieur de ces cavités. Par conséquent, l'adsorption dans les nanopores est beaucoup plus grande que sur la surface des mesopores. L'adsorption sur la surface des macropores est souvent négligeable par rapport à celle dans les nano et mesopores.

II.5.4.2. Surface spécifique

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

II.6. Principaux adsorbants

Les principaux adsorbants employés dans l'industrie sont les charbons actifs, les zéolithes, les gels de silices et les alumines activées dont les caractéristiques sont récapitulées dans le Tableau II.1.

Tableau II.1.Caractérisation des principaux adsorbants industriels.

Caractérisation des principaux adsorbants industriels				
Adsorbants	Surface spécifique (m^2/g)	Taille des pores (nm)	Porosité interne	Masse volumique apparente (kg/m^3)
Charbons actifs	400 à 2500	1.0 à 4.0	0.4 à 0.8	300 à 600
Tamis moléculaires carbonés	300 à 600	0.3 à 0.8	0.35 à 0.5	500 à 700
Zéolithes	500 à 800	0.3 à 0.8	0.3 à 0.4	600 à 750
Gels de silice	600 à 800	2.0 à 5.0	0.4 à 0.5	700 à 800
Alumines activées	200 à 400	1.0 à 6.0	0.3 à 0.6	800 à 950
Adsorbants à base de polymère	100 à 700	4.0 à 20	0.4 à 0.6	400 à 700

II.7.Capacité d'adsorption

La capacité d'adsorption d'un adsorbant est définie comme étant la quantité de substrat adsorbée par unité de poids d'adsorbant à une température donnée [14]. Elle nécessite la prise en compte de nombreux paramètres aussi bien pour l'adsorbat (taille des molécules, solubilité dans l'eau, etc...) que pour l'adsorbant (surface spécifique, structure et type de particules, le constituant etc...) [15]. Elle peut être généralement exprimée par

la relation suivante:

$$Q_e = (C_0 - C_t) \cdot V/m$$

Sachant que :

Q : La capacité d'adsorption en ($\text{mg} \cdot \text{g}^{-1}$)

C_0 : Concentration initiale du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$)

C_t : Concentration du substrat ($\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$) à l'instant t du processus d'adsorption.

V : Volume de la solution (L).

m : Masse du support (g).

II.8. Concept et classification des isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption sont des courbes expérimentales qui représentent les variations (masse ou volume) du substrat adsorbé (gaz ou liquide) par unité de masse d'adsorbant en fonction de la concentration (en phase liquide) ou de la pression (en phase gazeuse) à température constante. Elles sont exprimées généralement sous formes d'équations mathématiques, non cinétiques, lesquelles sont obtenues à partir d'expériences réalisées en réacteur statique. Elles permettent essentiellement :

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

Cependant, il convient de mentionner que les isothermes d'adsorption n'expliquent pas les mécanismes d'adsorption. Ils conduisent seulement à une comparaison de différents systèmes entre eux.

Tous les systèmes adsorbant-adsorbât ne se comportent pas de la même manière. Expérimentalement, on distingue quatre classes principales nommées : **S** (Sigmoide), **L** (Langmuir), **H** (Haute affinité) et **C** (partition Constante). La figure I.5 présente cette classification.

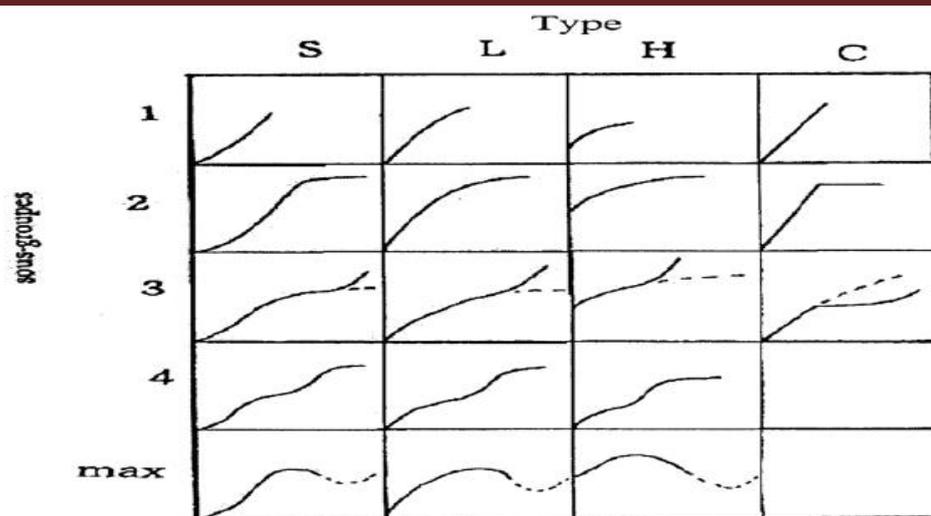


Figure II.4. Classes des isothermes d'après Gilles et Coll.

S : Sigmoide ; **L** : Langmuir ; **H** : Haute affinité ; **C** : partition Constante

Après cette description nous abordons l'interprétation des différentes classes d'isothermes. Nous commençons par la plus fréquente : l'isotherme de Langmuir.

a - Classe L

Les isothermes de classe L présentent, aux faibles concentrations de la solution, une concavité tournée vers le bas qui traduit une diminution des sites libres au fur et à mesure de la progression de l'adsorption. Ce phénomène se produit lorsque les forces d'attraction entre les molécules adsorbées sont faibles. Elle est souvent observée quand les molécules sont adsorbées à plat, ce qui minimise leur attraction latérale. Elle peut également apparaître quand les molécules sont adsorbées verticalement et lorsque la compétition d'adsorption entre le solvant et le soluté est faible. Dans ce cas, l'adsorption des molécules isolées est assez forte pour rendre négligeable les interactions latérales [24].

b- Classe S

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

Ce comportement est favorisé, d'une part, quand les molécules de soluté sont adsorbées verticalement comme c'est le cas des molécules possédant un seul groupe fonctionnel et

d'autre part, quand les molécules se trouvent en compétition d'adsorption forte avec le solvant [24].

c- Classe H

La partie initiale de l'isotherme est presque verticale, la quantité adsorbée apparaît importante à concentration quasiment nulle du soluté dans la solution. Ce phénomène se produit lorsque les interactions entre les molécules adsorbées et la surface du solide sont très fortes. L'isotherme de classe H est aussi observée lors de l'adsorption de micelles ou de polymères formées à partir des molécules de soluté [24].

d- Classe C

Les isothermes de cette classe se caractérisent par une partition constante entre la solution et le substrat jusqu'à un palier. La linéarité montre que le nombre de sites libres reste constant au cours de l'adsorption. Ceci signifie que les sites sont créés au cours de l'adsorption. Ce qui implique que les isothermes de cette classe sont obtenues quand les molécules de soluté sont capables de modifier la texture du substrat en ouvrant des pores qui n'avaient pas été ouverts préalablement par le solvant [24].

II.8.1. Types d'isothermes

Plusieurs lois ont été proposées pour l'étude d'adsorption, elles expriment la relation entre la quantité adsorbée et la concentration en soluté dans un solvant à une température donnée, nous citons ci-dessous les deux principaux types.

II.8.1.1. Isotherme de Langmuir

La théorie de Langmuir (1918) a permis l'étude de l'adsorption de molécules de gaz sur des surfaces planes. Elle repose sur les hypothèses suivantes : [14]

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

L'isotherme de Langmuir est difficilement utilisable pour des systèmes naturels où l'adsorption en couche simple sur un seul type de site est rarement rencontrée.

L'isotherme est représentée par l'équation suivante:

$$q_e = q_m \cdot K_L \cdot C_e / (1 + K_L \cdot C_e)$$

Ou :

q_m représente la capacité maximale d'adsorption et K_L correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption.

II.8.1.2. Isotherme de Freundlich

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

$$q_e = K_f (C_e)^{(1/n)}$$

q_e et C_e étant la capacité d'adsorption en *mg. g-1* et la concentration du substrat en adsorbat à l'équilibre (*L-1.mg*) respectivement. K_f et n , constantes de Freundlich, sont indicatives de l'intensité et de la capacité d'adsorption. Il est à noter que $(1/n)$ doit être compris entre 0 et 1.

III.1. La connaissance de l'alfa

Parmi les espèces les plus fréquentes et les plus représentatives de la formation végétale des hautes plaines algériennes, l'ALFA (*stipa tenacissima*) reste la plus importante. En effet les groupements de l'ALFA s'étendent sur près de 3.5 millions d'hectares répartis sur les hautes plaines, sur les mi- versants et les versants ainsi que sur les piémonts de l'atlas saharien et des Aurès [52].

III.1.1. Définition

L'Alfa est une graminée vivace. C'est une ressource naturelle importante tant sur le plan écologique dans la lutte contre la désertification, économique que social (dans la fabrication de la pâte à papier). Elle constitue l'élément essentiel dans l'équilibre pastoral de la steppe.

Elle occupe d'énormes étendues comprises entre l'Atlas tellien et l'atlas saharien. L'Alfa, dont le nom arabe est halfa, est une graminée caractérisée par une tige droite, qui peut atteindre 1 m de hauteur, et des feuilles effilées et disposées en touffes.

Nom scientifique : *Macrohloa tenacissima*. Kunth (synonyme : *stipa tenacissima*), famille des poacées.

L'Alfa pousse spontanément sur les terrains secs et arides. Il est particulièrement répandu en Afrique du nord dont il constitue une des richesses.

Dans certaines régions, il s'étend à perte de vue. On le trouve aussi en Espagne au Maroc, en Tunisie et en Libye.

La récolte de l'Alfa se fait généralement au mois d'Aout pour ne pas arracher la tige et recueillir exclusivement les feuilles d'Alfa.

Les plus jeunes feuillies d'Alfa peuvent être pâturées par les chevaux, les chameaux, la plante est utilisée pour ses fibres. On en tire une pâte à papier recherchée. Ces feuilles peuvent s'employer pour la fabrication de cordages et d'objets de sparterie.

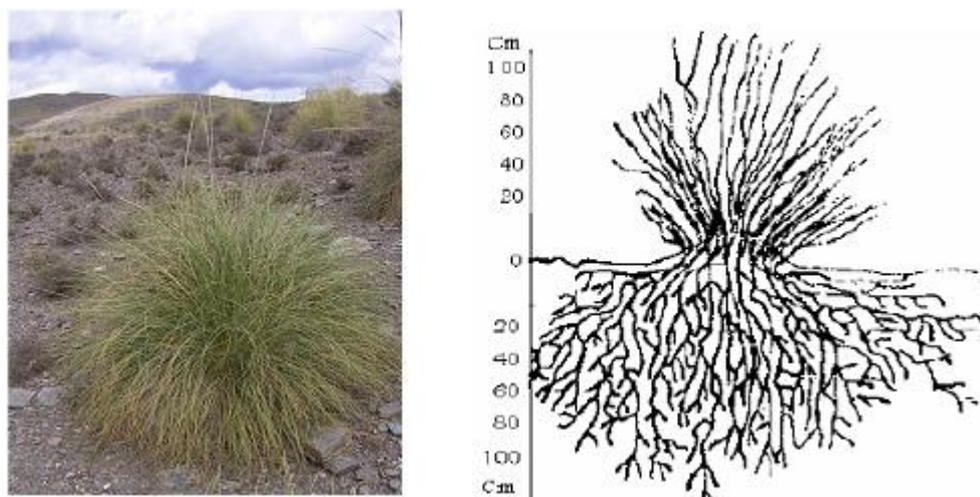


Figure III.1. Représentation la plante de l'alfa.

III.1.2. Quelques autres espèces

Tableau III.1. Quelques autres espèces de l'alfa :

Espèce	Hauteur des touffes (m)	Hauteur des épis (m)	Pays
Stipa arundinacea	0.5	1	Nouvelle-Zélande
Stipa barbata	0.1	1	Europe
Stipa brachytricha	0.4	1	Europe
Stipa Calamagrostis	0.4	1.2	Europe
Stipa capillata	0.3	0.9	Europe du sud et asie
Stipa pennata	0.3	0.75	Europe du sud et asie
Stipa pulcherrima	0.5	1.5	Ouest américain
Stipa ramosissima	0.5	2.4	Asie centrale, Sibérie, chili
Stipa tenuifolia	0.5	1.4	Europe
Stipa tirsia	0.4	1	Europe centrale et méridionale

III.2. Milieu physique et écologique

III.2.1. Caractéristiques botanique

L'Alfa appartient à la famille des graminées, tribu des stipées, genre stipa, section macrochaloa Khunt. L'Alfa rentre dans la catégorie des végétaux toujours verts et parmi les graminées dans le groupe physiologique des graminées de steppes.

III.2.2. Ecologie

L'écologie de l'Alfa est surtout conditionnée par le facteur climatique. C'est une plante très résistante à la sécheresse. Elle ne supporte pas la moindre stagnation d'eau au niveau de sa racine ainsi que l'humidité atmosphérique non plus. Au point de vue thermique ; elle résiste très bien au froid et supporte des températures très élevées. Au point de vue sol, l'Alfa est indifférent à la composition chimique de celui-ci et pousse sur le calcaire comme sur le sable, mais surtout sur les alluvions quaternaires si communes sur les hauts plateaux. Le sol argileux ne lui convient pas, son terrain préféré paraît être un sol léger formé de silice avec peu d'argile et recouvert de pierrailles calcaires.

III.3. Végétation de l'Alfa

Les phases de végétation de l'Alfa peuvent se diviser en deux :

Au printemps les feuilles persistantes entrent en activité lorsque la température est favorable.

En automne des graines sortent depuis les jeunes feuilles ébauchées.

L'Alfa se produit des bourgeons dormant.

Il faut 5-6 ans pour que les feuilles aient une hauteur de 1 m et ce n'est qu'au bout de 15 ans que les nouvelles souches sont assez étendues pour être exploitables.

Les essais de germination au laboratoire n'ont fait ressortir qu'un pré trempage à l'eau distillée pendant 24 heures à une température de 25°C, ainsi que la scarification, qu'elle soit mécanique ou chimique (trempage dans l'acide sulfurique durant 10min) améliore la capacité de germination de ces semences. Cette capacité de germination varie également en fonction de l'âge.

III.4. Différentes utilisations de l'Alfa

L'Alfa a été tout le temps utilisé à des fins domestiques ; corde à Alfa, couffins, Nattes Etc. Ce n'est que vers la fin du 19 ième siècle que l'Alfa a vu son utilisation à d'autres fins qui sont les suivantes :

III.4.1. Artisanale

L'Alfa fournit des matières premières pour les objets d'artisanat tels que les paniers, nattes, paravents, cordes, sac et couffins, tamis à couscous, casier de Bouteilles Etc.

III.4.2. Domestique

Signalons que l'Alfa est aussi utilisé comme combustible pour la cuisson des aliments, et le chauffage lors des hivers froids.

III.4.3. Les yates de papiers

L'Alfa possède des fibres d'excellente qualité papetière. Elles sont aisément transformables en pâte, blanchie -avec des produits tels que le peroxyde d'hydrogène. Ce type de pâte est doté de propriétés supérieures à celles des pâtes de bois résineux et de feuillus, et promet un avenir reluisant, dû à la rareté des fibres ligneuses prévues pour la prochaine décennie et aux nouvelles percées de la biologie végétale [52].

III.4.4. Les cires

L'Alfa contient près de 3 % de cire, c'est-à-dire que l'on peut tirer 30 Kg de cire d'une tonne d'Alfa les cires sont très recherchées en industrie cosmétique pour les vernies, les cirages, et parfois elles sont utilisées comme isolant pour les câbles. Cette donnée reste à l'état du projet, aucune réalisation n'est connue pour nous donner une évaluation précise du produit.

Notons que la cire est recueillie comme résidu, actuellement les résidus obtenus à partir du traitement de l'Alfa, sont recueillis et vendus [53].

III.4.5. La lignose

La lignose peut être transformée à une matière plastique dite résine. La lignose est peu utilisée, mais dans l'avenir elle peut se révéler intéressante, puisqu'elle possède des propriétés d'une des premières résines phénoliques mises sur le marché [53].

III.4.6. Les amendements du sol

Les fibres de l'Alfa peuvent aussi être utilisées comme agent d'aération et de libération lente des amendements du sol et remplacer la mousse de tourbe.

III.4.7. Les boues de forage

Les pulpes ou copeaux de l'Alfa se sont introduites sur les marchés restreints mais à forte valeur ajoutée aux boues des forages.

III.5. Le choix d'Alfa comme matière première

L'Alfa a été choisi comme matière première pour deux raisons :

III.5.1. L'aspect économique

Puisque l'Algérie possède une grande nappe alfatique, son cout est donc très bas, ce qui représente un avantage pour la fabrication d'une nouvelle génération du charbon actif à un faible coût avec des propriétés remarquables. C'est dans ce contexte que le sujet de notre travail s'inscrit.

III.5.2. L'aspect chimique

Si on parle de la composition chimique, l'Alfa contient :

- Entre 53 et 57% de cellulose
- Entre 7 et 11% de lignine
- Entre 29 et 33% d'hemicellulose
- Entre 1 et 4% d'eau

Ces pourcentages varient selon la nature du sol et le climat de la région steppique et lui confèrent un bon potentiel comme précurseurs de charbons actifs.

III.5.2.1. La constitution chimique de l'Alfa

Cellulose : une structure polymérique composée de glucose (entre 300 et 3000) lié par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques.

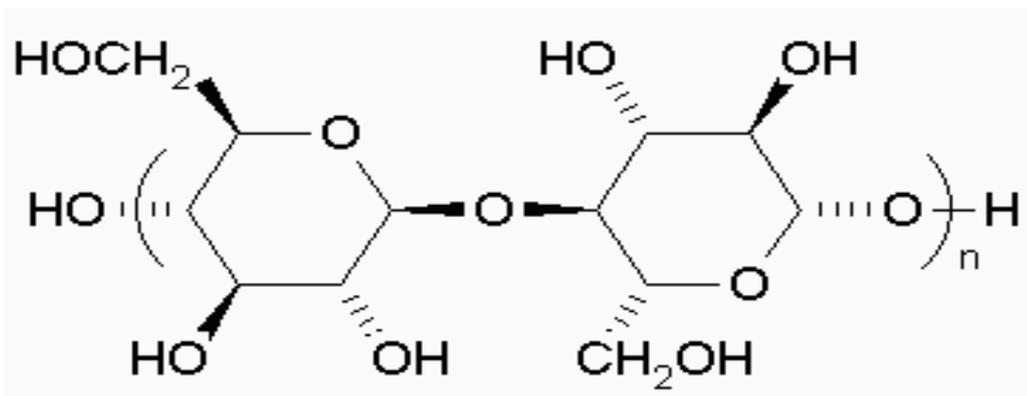


Figure III.2. Représentation schématique d'une liaison β (1 \rightarrow 4) du glucose (cellulose)

Hemicellulose : constituée d'environ de 50 unités de sucres simples (le xylane est le majoritaire) liés par des liaisons β (1 \rightarrow 4) glucosidiques l'Hemicellulose est liée à la cellulose par des liaisons d'Hydrogène.

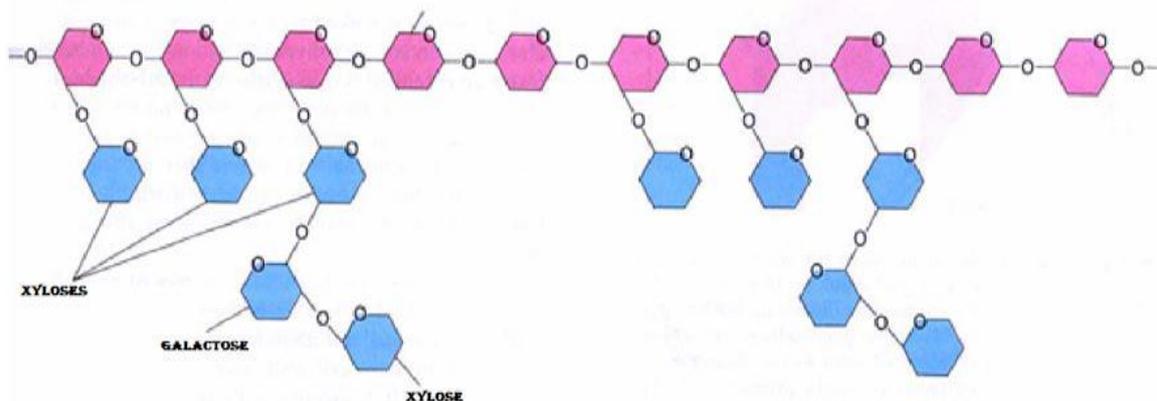


Figure III.3. structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu.

III.6. Valorisation des fibres cellulosiques d'origine locale (alfa)

La valorisation des fibres cellulosiques peut développer d'autres applications potentielles de ce matériau autre que la pâte à papier et l'artisanat ; deux orientations ont été entreprises :

La première exploite les propriétés mécaniques des fibres cellulosiques ainsi que leur caractère fibrillaire pour élaborer des matériaux composites à renfort cellulosique et à matrice polymérique.

La deuxième orientation concerne l'exploitation des fibres d'Alfa en tant que nouveau support pour le piégeage des micropolluants métalliques présents dans l'eau à travers un processus d'adsorption et qui est le but de ce mémoire.

Pour cette dernière application certains travaux de recherches ont été initiés, mais aucune publication des résultats de ces recherches n'a été faite.

III.7. Les adsorbants

Applications possibles dans l'extraction des métaux toxiques :

Le nettoyage des déversements d'hydrocarbures et les produits d'hygiène personnelle l'Alfa est aussi utilisé dans la fabrication des textiles et du biocarburant (La taille du marché mondial des fibres textiles est tout juste d'un peu plus de 45 000 millions de kilogrammes.).

IV. Charbon actif

Il existe plusieurs types d'adsorbants tels les argiles, les apatites, la silice, l'alumine, les zéolithes [30] et quelques roches [31]; mais le charbon actif reste de loin le plus utilisé dans l'industrie [1].

• Quelques applications du charbon actif

Les charbons sont couramment utilisés dans le traitement des eaux par l'adsorption de certains colorants organiques des rejets liquides des industries tels que : textile, papier, plastique,...etc.

Il existe d'autres utilisations du charbon actif qui sont :

- La récupération des solvants (tunnels de peinture) ou d'essence;
- La dessiccation des gaz ou des liquides;
- L'élimination des polyphénols et des métaux lourds;
- Utilisation en pharmacie pour l'adsorption des gaz intestinaux.

IV. 1. Différentes formes du charbon actif

Les formes du charbon actif les plus utilisés sont :

✓ Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0.8 mm à 5mm. Il est principalement utilisé pour des applications en phase gazeuse à cause de sa faible perte de charge, de sa grande résistance mécanique et de sa faible teneur en poussières.



Figure IV.1.L'aspect du charbon actif extrudé.

✓ Le charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 μ m avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 μ m. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide.



Figure IV.2.L'aspect du charbon actif en poudre

✓ Le charbon actif en grain

La forme granulaire du charbon est caractérisée par une taille des particules supérieure à 1mm, un faible diamètre des pores, une grande surface interne et une externe relativement faible. Il en résulte que les phénomènes de diffusion à l'intérieur des pores prennent une grande importance dans le processus d'adsorption.



Figure IV.3.L'aspect du charbon actif en grain.

Tableau. IV.1. Propriété du charbon actif [1].

Propriétés physiques	Charbon actif	
	Grains	Poudre
Surface spécifique m ² /g	600 à 1500	800 à 1500
Diamètre effectif	0,55 à 1,05 mm	95 % < 150 mm (10 mm)
Coefficient d'uniformité	1,6 à 1,8	
Masse volumique	0,2 à 0,6	0,5 à 0,6
Masse volumique des particules	1,4 à 1,55	1,4 à 1,5

IV .2. Le choix de la matière première

Les matériaux choisis doivent être peu coûteux, contenant un fort pourcentage en carbone et un faible pourcentage en matière inorganique.

Les propriétés des charbons actifs dépendent d'une manière importante de la nature du précurseur dont ils dérivent.

Plusieurs types de matières premières ont été utilisés pour la fabrication de charbon actif, résidu du café, noix de coco [33], résidus ligno-cellulosiques : noyaux de dattes [34], d'olives [35]...etc, et des plantes comme les fibres de Luffa [36], la *stipatenacissima* (Alfa) [37, 38, 39]...etc et d'autres.

IV .3. Préparation des charbons actifs

Les charbons actifs (CA) sont des matériaux de carbone poreux produits à partir de matières premières végétales ou minérales par activation chimique ou physique [40]. La figure II-2 présente le schéma du processus le plus usuel pour la production d'un charbon actif.

N'importe quel produit bon marché ayant un taux élevé de carbone et de faibles taux en composés inorganiques peut être utilisé comme source de matière première. Cependant, l'utilisation des charbons actifs en traitement des eaux fait appel à plusieurs qualités de produits pour répondre aux différentes exigences. Ces qualités varient selon la matière première. Les principales sources sont le bois, la noix de coco, la lignite et la tourbe. Une grande partie des efforts de recherche actuels portent sur la possibilité d'utiliser de nouveaux

précurseurs de charbons actifs comme des co-produits agricoles (noyaux de fruits ou d'olives, coquilles d'amandes ...) ou des « déchets » industriels (bouteilles d'eau, pneus ...).

La qualité d'un CA dépend également de son mode de production, en particulier des conditions de carbonisation et du mode d'activation utilisée. Le processus de carbonisation est normalement réalisé dans une atmosphère inerte à des températures inférieures à 800 °C. Il a comme objectif l'élimination des composés volatils pour donner un matériel carboné avec une structure poreuse rudimentaire appelé carbonisat. Cette structure poreuse est ensuite développée dans la phase d'activation. Les méthodes utilisées pour réaliser l'activation sont classées en deux grands types : l'activation physique et l'activation chimique.

IV .3.1. Le premier type (l'activation physique)

Concerne la gazéification partielle du carbonisat par oxydation avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone à des températures entre 850 et 1100 °C [39]. La porosité est développée par réarrangement structural et oxydation du carbone (création, ouverture, élargissement de pores). Ce procédé est notamment appliqué à des coquilles de noix de coco, de la houille ainsi que des fibres de carbone [41]. Les rendements de ce mode de préparation sont généralement de l'ordre de 10 %, soit plus faibles que pour l'activation chimique.

IV .3.2. L'activation chimique

La carbonisation et l'activation sont normalement réalisées à des températures plus basses, à travers la décomposition thermique de la matière première imprégnée d'agents chimiques activants comme l'acide phosphorique, le chlorure de zinc ou l'acide sulfurique. Ces agents activants agissent en même temps comme agents déshydratants et oxydants. Ces traitements d'activation ont pour but de développer et de moduler la structure poreuse du charbon et conduisent à une très forte augmentation de sa surface spécifique BET (S_{BET}). Cette surface spécifique est l'aire de la surface développée totale par unité de masse, déterminée par la méthode usuelle proposée par Brunauer, Emmet et Teller. Les charbons actifs commerciaux les plus utilisés possèdent une S_{BET} (surface spécifique BET), élevée de l'ordre de 800-1500 m² g⁻¹ [41].

L'activation chimique concerne plutôt les précurseurs tels que le bois, des noyaux de fruits. Les traitements sont réalisés à des températures inférieures à 700 °C en présence d'un agent chimique (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Cet agent chimique favorise, de façon catalytique, la déshydratation, la carbonisation ainsi que la réorganisation structurale du produit.

Cette réorganisation développe des micro et mésopores, tout en gardant partiellement la porosité initiale du précurseur. La nature de l'atmosphère gazeuse (vapeur d'eau, CO₂, CO, gaz inertes) peut également jouer un rôle important dans les mécanismes d'activation, en particulier pour le bois [42].

La distribution poreuse du produit final dépend largement du degré d'imprégnation du matériau brut. Bansal et al. [34] citent également le sulfure de potassium, les carbonates de métaux alcalins, les chlorures de calcium, de magnésium et de fer ferrique.

Dans ce mode de préparation, la carbonisation et l'activation se font en une seule étape ce qui permet d'obtenir des rendements de production de l'ordre de 40 %.

Les principaux paramètres de l'activation chimique sont [43] :

- L'agent activant utilisé
- Le taux d'imprégnation
- La température
- La durée de l'activation

Les avantages de ce type d'activation sont :

- Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à une température comprise entre 400 et 800°C, une valeur inférieure aux températures usuelles de l'activation physique.
- L'activation chimique facilite le contrôle de la distribution de la taille des pores.
- les rendements sont meilleurs que ceux de l'activation physique.

IV .4. Les propriétés du charbon actif

IV .4.1. Les propriétés texturales

Un charbon actif est un matériau poreux, dont les parois des pores sont responsables d'une augmentation de l'aire spécifique. L'étendue de l'interface existant entre un solide poreux et une phase fluide doit tenir compte de l'aire latérale de tous les pores appelée surface interne par opposition à la surface externe qui est l'enveloppe des particules. La somme de la surface externe et de la surface interne est la surface totale [30].

Plusieurs paramètres permettent de caractériser le charbon actif :

Un solide poreux peut être défini à partir du volume de substance adsorbée nécessaire pour saturer tous les pores ouverts d'un gramme de ce solide. Un pore ouvert débouche à la surface du grain et est donc accessible au fluide. Ce volume poreux est donc caractéristique de la porosité ouverte uniquement. Il est habituellement exprimé en centimètres cube par gramme d'adsorbant, il varie généralement pour les charbons actifs

entre 0.2 jusqu'à 1.2 cm³/g [41].

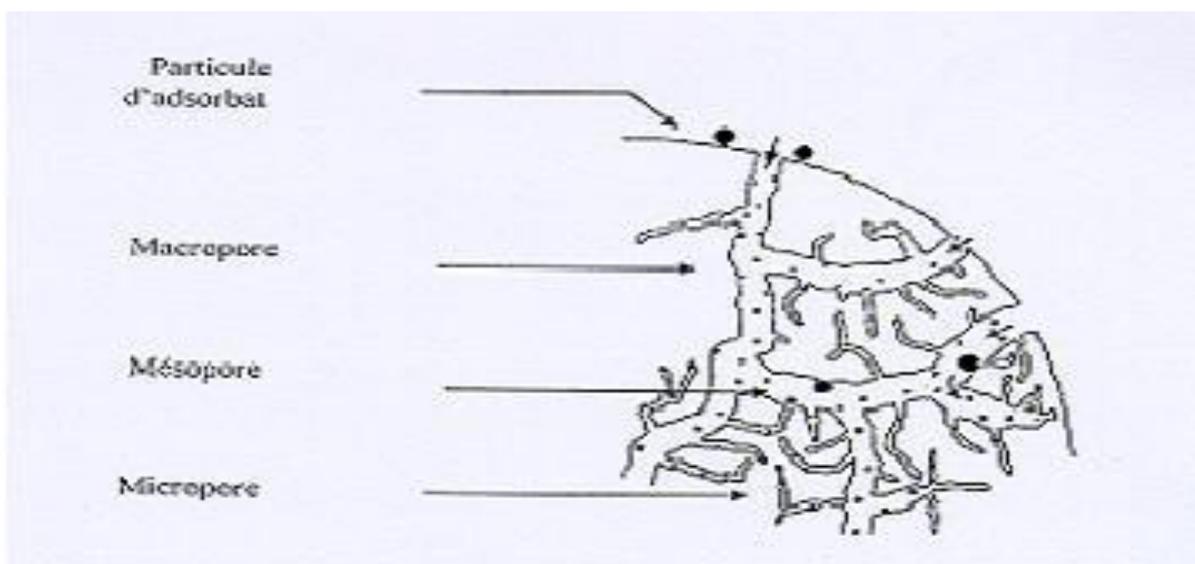
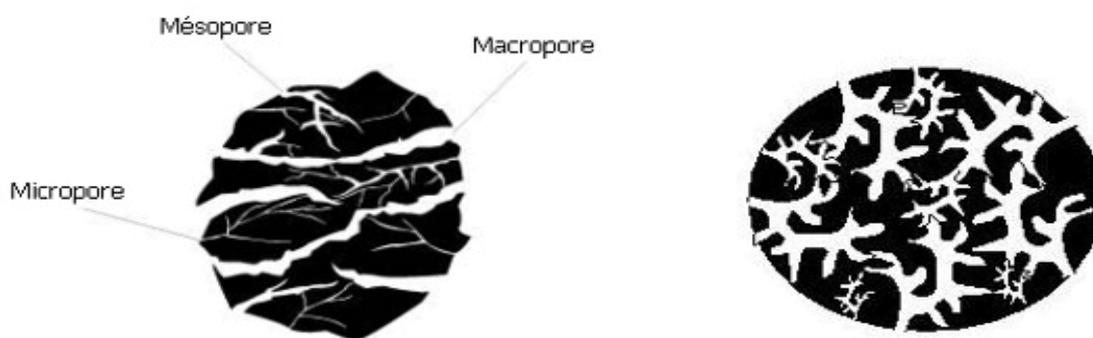


Figure IV.7.Représentation schématique d'un grain de charbon actif.

Les macropores permettent au fluide d'accéder à la surface interne du charbon actif, les mésopores favorisent le transport de ce fluide et les micropores sont les sites de l'adsorption.

La présence de macropores crée une résistance au transfert de matière, généralement c'est un facteur limitant dans le cas des adsorbants en grain [31].

IV.4.1.1. La surface spécifique

Par définition, la surface spécifique d'un adsorbant est une surface par unité de masse, généralement exprimée en m².g⁻¹[32], représentant l'aire disponible pour adsorber une monocouche de molécules. Pour un charbon actif, cette aire spécifique est comprise entre 500 et 2600 m².g⁻¹. Ce sont essentiellement les micro- et méso- pores qui créent la surface. Plus la surface d'adsorption est grande, plus la quantité de matière adsorbée est importante [41].

IV.4.1.2. La surface externe

Il est important de bien différencier l'adsorption due à la microporosité (surface interne) de celle obtenue sur la surface externe [17]. La surface externe est non microporeuse et comprend les mésopores, les macropores et la surface des feuillets aromatiques. Il est donc intéressant de comparer la valeur de la surface spécifique BET à celle de l'aire externe. En effet, une adsorption multicouche peut se produire sur la surface externe du matériau poreux.

En général, la surface externe varie entre 10 et 200 $\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ pour un charbon actif [41].

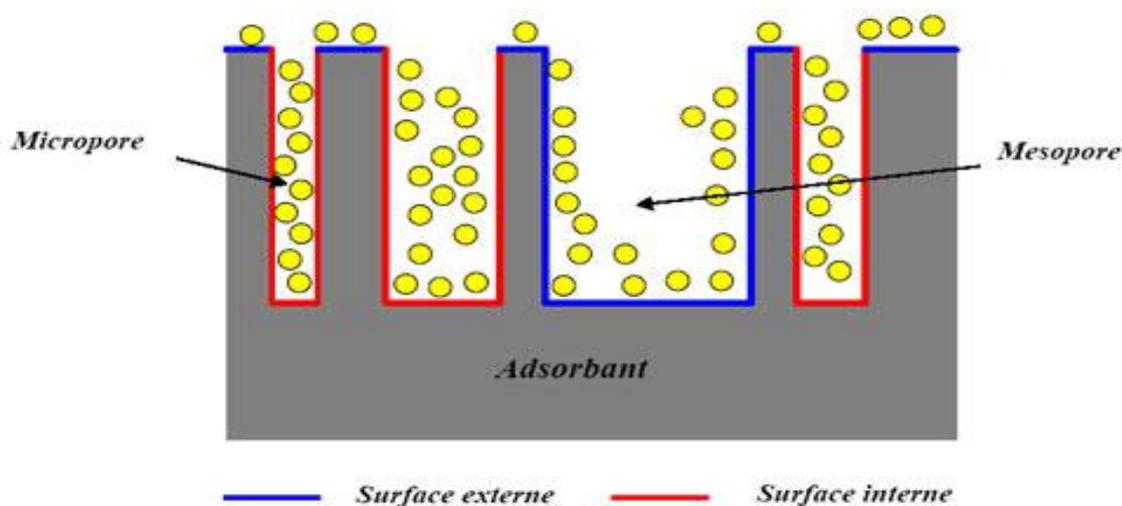


Figure IV.8. Représentation schématique de la surface externe et interne d'un matériau poreux.

IV.4.2. Les caractéristiques physiques

IV.4.2.1. La granulométrie

Elle conditionne la vitesse d'adsorption, plus le grain est petit plus le transfert vers le centre est rapide [18].

IV.4.2.2. La dureté

Elle exprime la résistance du charbon actif à l'abrasion, l'usure, au tassement, à l'attrition et aux vibrations. C'est un facteur important dans le design du système de traitement et sa durée de vie puisqu'il permet d'évaluer la formation de fines (poussières) nuisibles au fonctionnement des installations (colmatage du lit, dépôt dans les vannes et tuyaux...). Il dépend de la matière première et du niveau d'activation [19].

IV.4.2.3. La masse volumique

Pour le charbon actif la masse volumique varie entre 0.2 et 0.6 g/cm³. Une masse volumique plus élevée fournit une plus grande activité de volume et indique que le charbon actif est de meilleure qualité [20].

IV.4.3. Caractéristiques chimiques

IV.4.3.1. Composition globale du charbon actif

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire du charbon actif, d'autres éléments (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux...etc) sont aussi présents, et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse [22].

Le taux de cendre d'un charbon actif présente sa partie inorganique, c'est un paramètre important qui affecte ses performances et qui varie énormément en fonction de la matière première employée de 1 à 10%.

On peut obtenir le taux de cendre par la mesure de la masse de résidu solide après combustion entre 600 et 800°C suivie d'une lixiviation des éléments de charbons brut ou dissolution du résidu de composition. Enfin la solution est analysée chimiquement par spectrométrie de fluorescence X ou spectrométrie d'émission optique....[23].

IV.4.3.2. Les fonctions de surface d'un charbon actif

L'hydrogène et les hétéroatomes présents (O, N, S...) sont à l'origine de groupes fonctionnels (acides carboxyliques, cétones, amines...) situés aux extrémités des unités polyaromatiques constituant le charbon. Ces groupes fonctionnels nommés aussi sites actifs déterminent l'affinité (l'activité) de charbon actif vis-à-vis du solvant et les molécules en solution [23].

Les groupements oxygénés sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants (activation). Ces traitements créent trois types de fonctions à la surface : acides, basiques ou neutres [31].

IV.4.3.2.1. Les caractères acides de la surface du charbon actif

Une charge négative en surface du charbon résulte de la présence de groupements carboxyliques (Ar-COOH), phénoliques (Ar-OH) et carbonyles (Ar-C=O).

Ces fonctions donnent au charbon un caractère acide et des propriétés hydrophiles.

Les groupements carboxyliques et lactoniques ont tendance à polariser la surface,

diminuant l'adsorption de composés organiques non polaires en solution aqueuse [22].

IV.4.3.2.2. Les caractères basiques de la surface du charbon actif

Pour certains charbons, la surface se charge positivement en milieu acide à cause de la présence des régions riches en électrons π des cycles aromatiques des couches de graphène, ou à la présence de complexes oxygénés de type hétérocycles (pyrone ou chromène). Ces sites riches en électrons agiraient comme des bases de Lewis en acceptant des protons.

Certains charbons prennent leur caractère basique à cause de la chimisorption du dioxygène sur la surface formant alors un peroxyde (O_2^{2-}).

La réactivité de surface peut être modifiée après synthèse en utilisant des réactifs chimiques tels que l'ammoniac, l'hydrogène, le chlore, des agents oxydants [22].

IV.5. Application du charbon actif

Le charbon actif est d'un très grand intérêt en industrie. En effet, son utilisation pour la gestion et le contrôle des déchets polluants aqueux et gazeux est une méthode très efficace par rapport à d'autres procédés.

IV.5.1. En milieu aqueux

Le charbon actif est très utilisé dans les stations d'épuration et de traitement de l'eau [44] C'est un très bon adsorbant qui peut stabiliser le pH [45], capter plusieurs types de polluants tels les matières organiques [46], les métaux lourds [47], les pesticides [48], les entités biologiques, les colorants [49] et d'autres matières minérales, le chlore et les nitrates en l'occurrence [50].

L'élimination par adsorption sur le charbon actif est destinée à traiter les polluants qui se trouvent à l'état de traces ou à de faibles concentrations, car dans le cas contraire, de fortes concentrations en polluants entraînent rapidement la saturation de la surface adsorbante. Ce qui nécessite des réactivations fréquentes qui peuvent s'avérer coûteuses.

Le charbon actif est un matériau noble qui n'intervient qu'au niveau tertiaire dans les chaînes de traitement des eaux et de raffinage ou pour extraire et récupérer les métaux lourds des eaux résiduelles industrielles.

IV.5.2. En milieu gazeux

A l'instar de la large utilisation du charbon actif en milieu aqueux, ce dernier a aussi une très large utilisation en milieu gazeux. Le but est de purifier les gaz émis dans certaines

industries comme celle de l'agroalimentaire qui dégage des odeurs désagréables, tout comme dans les manufactures du cuir et du textile ou encore dans les installations pétrochimiques, de gaz naturel et de gaz de combustion [51].

L'utilisation du charbon actif dans le traitement des gaz vise l'élimination de certains gaz nocifs comme les gaz soufrés (H_2S , SO_2) [25], les gaz nitrés (NH_3 , NO_2) [26], les gaz chlorés ainsi que certains solvants organiques volatiles. On en fabrique des monolithes qu'on place dans les cheminés afin de filtrer les gaz dégagés par les industries polluantes. Il sert aussi comme garniture des masques à gaz, des hottes et dans les réfrigérateurs industriels.

Il existe d'autres applications du charbon actif, pour usage médical et agroalimentaire [27] par exemple, ou encore comme support de catalyseur hétérogène en milieu liquide [28] et en milieu gazeux [29]. Mais ces applications restent relativement peu utilisées par rapport au traitement de l'eau ou de l'air.

VI.1. Caractérisation texturale :

Le PZC est la valeur du pH pour lequel la surface du matériau est neutre (le point de charge nul).

VI.1.1. Titrage de masse

La méthode consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M.

Dans chaque matras, nous ajoutons 0,15 g d'adsorbant.

Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final.

Le pHPZC est le point où la courbe $\text{pH}_{\text{final}} = \text{pH}_{\text{initial}}$ intercepte la ligne $\text{pH}_{\text{final}} = f(\text{pH}_{\text{initial}})$.

Les points de charge nulle sont reportés sur le tableau VI.1 suivant :

Tableau VI.1. Les valeurs du point de charge nulle des deux types de charbon actif.

Echantillon	CAP	CAC
PZC	5.79	8.43

Le charbon actif préparé à base de l'alfa a un caractère acide (pH=5.79). Ceci se traduit par la formation de sites acides sur la surface de notre charbon actif, qui a été activé chimiquement avec H₃PO₄.

A l'inverse, le charbon actif commercial est de caractère basique (pH=8.43), il est du type pyrone et donc probablement préparé par activation physique ou chimique avec une base.

VI.2. Application à l'adsorption**VI.2.1. La courbe d'étalonnage**

La courbe d'étalonnage de chaque polluant représentant l'absorbance en fonction de la concentration du polluant métallique : $\text{abs} = f(C)$, est représentée dans les figures VI.1, VI.2. suivantes :

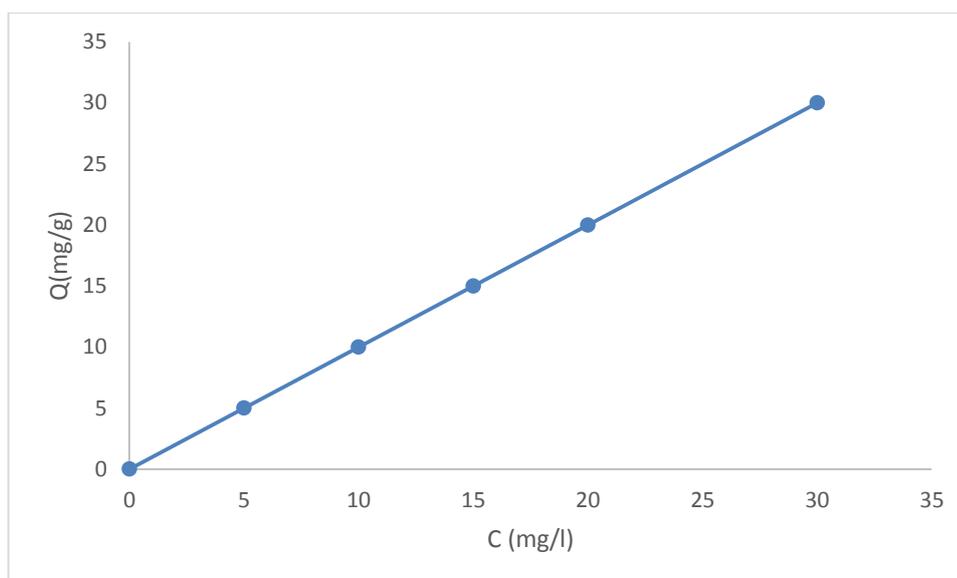


Figure VI.1. Courbe d'étalonnage du Ni à T=25°C.

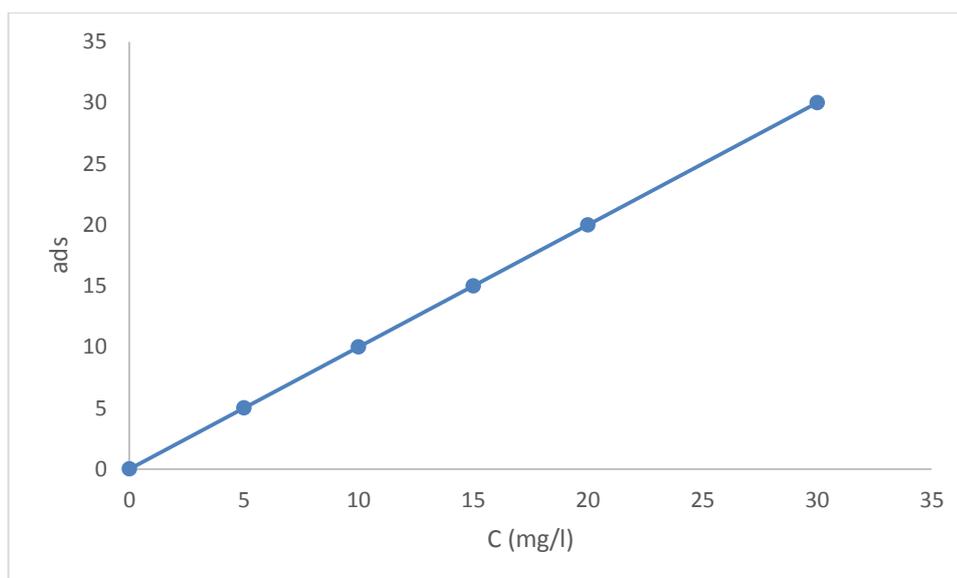


Figure VI.2. Courbe d'étalonnage du Pb à T=25°C.

VI.3. La cinétique d'adsorption :

L'étude de l'évolution du rendement d'adsorption en fonction du temps s'impose afin de connaître le temps d'équilibre. Ce temps correspond à la saturation, se traduisant par une concentration constante dans le temps.

La masse de charbon activé utilisée vaut (0.1g).

Le phénomène étudié consiste en un transfert de polluant de la phase liquide vers la phase solide, sans réaction aucune en apparence. L'étude consiste à la mise en contact, en

batch, du polluant et l'adsorbant, en suivant les variations de la concentration de la phase liquide au cours du temps.

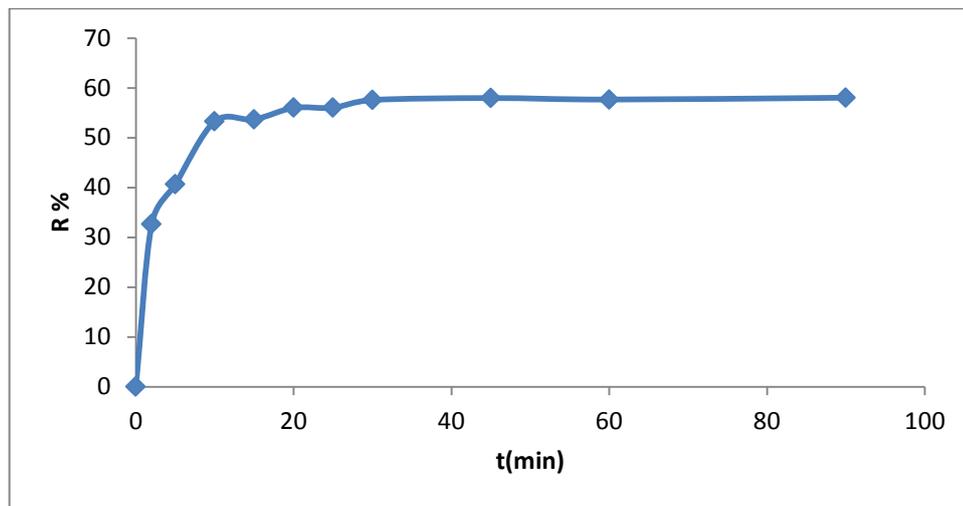


Figure VI.3. Cinétique d'adsorption du nickel.
 $C_0=30\text{mg/l}$, $m=0.1\text{g}$.

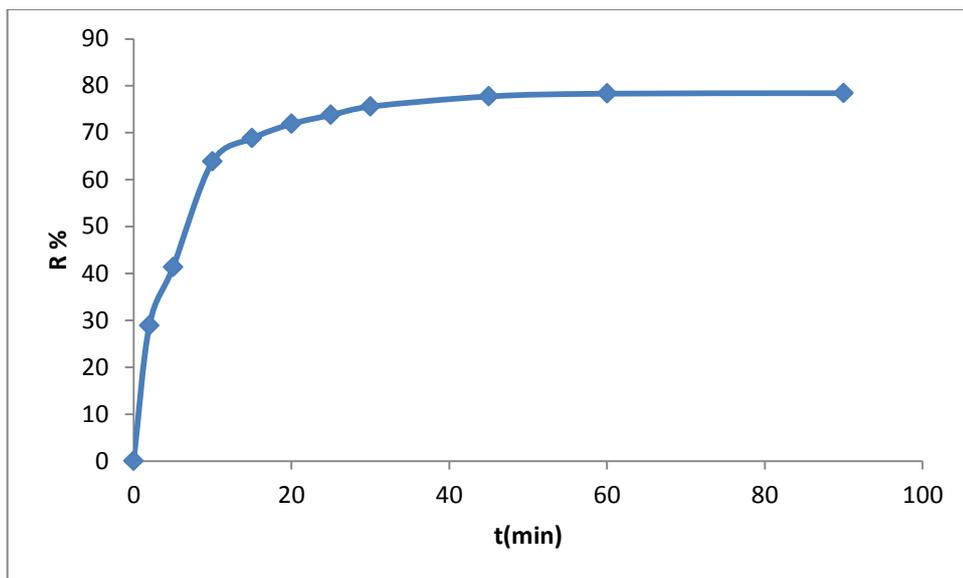


Figure VI.4. Cinétique d'adsorption du plomb.
 $C_0=30\text{mg/l}$, $m=0.1\text{g}$.

La figure .VI.4.montre que :

Les résultats montrent un pourcentage d'élimination de 58.03 à 78.43% respectivement pour le nickel et le plombs à 60 min. Les courbes montrent également que le

taux d'élimination est très rapide au début de l'expérience et s'amointri au fur et à mesure qu'on avance dans le temps.

L'examen des courbes montre clairement que le rendement d'adsorption sur les différents types des charbons actifs utilisés croit exponentiellement au fur et à mesure que le temps de contact augmente jusqu'à atteindre une valeur constante qui représente l'état d'équilibre entre l'adsorbant et l'adsorbat.

De façon générale, les courbes cinétiques se subdivisent en trois zones :

La première zone, située entre 0 à 25 min montre que l'adsorption est rapide.

La deuxième zone, située entre 25 et 60 min, montre une adsorption lente et enfin, la dernière zone, entre 60 et 120 min, l'adsorption est constante et apparait sous forme de palier.

Ceci suggère que la saturation est atteinte.

VI.4. Effet de la masse sur le rendement d'adsorption :

On travail a une concentration de 30mg/l, et une température de 25°C pour les deux charbons actifs, et les deux métaux. Le tableau de l'annexe A montré les résultats obtenus.

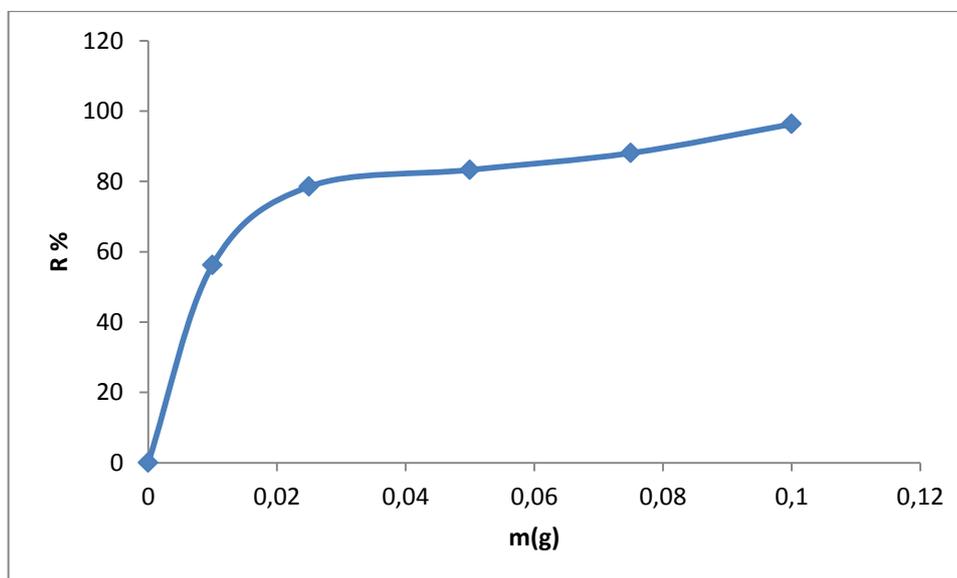


Figure VI.5.Effet de la masse sur le rendement d'élimination du nickel.
 $C_0=30\text{mg/l}$, $t=60\text{min}$.

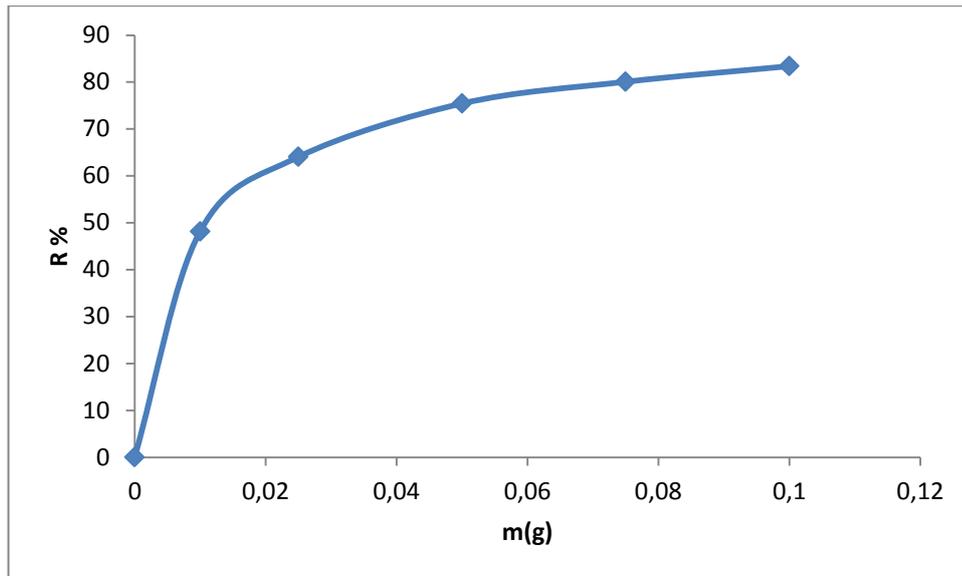


Figure VI.6. Effet de la masse sur le rendement d'élimination du plomb.
 $C_0=30\text{mg/l}$, $t=60\text{min}$.

VI.5. Effet du pH sur le rendement d'élimination :

On a travaillé dans les conditions de 25°C , et une concentration de 30mg/l , avec une masse de 0.1g .

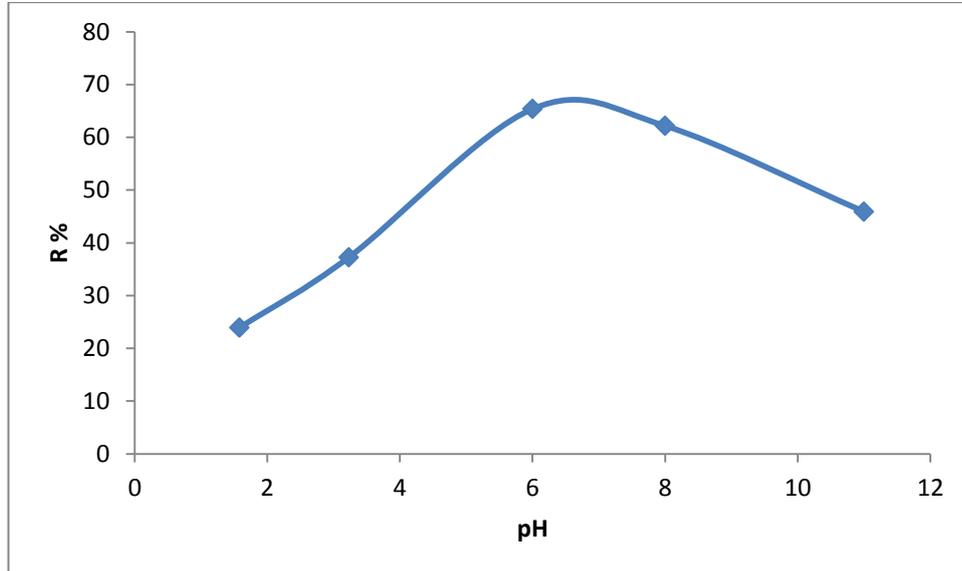


Figure VI.7. Effet du pH sur le rendement d'élimination du nickel.
 $m=0.1\text{g}$, $C_0=30\text{mg/l}$, $t=60\text{min}$.

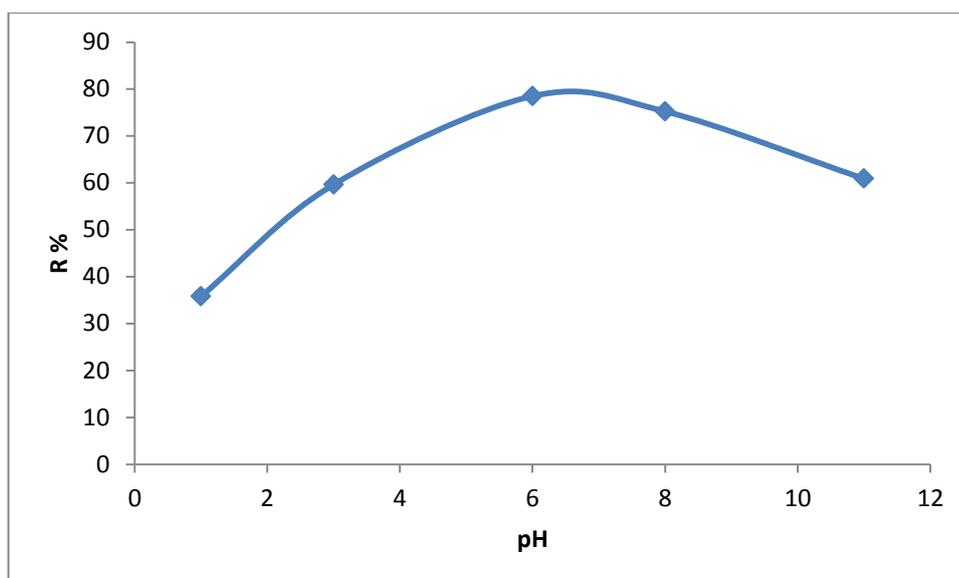


Figure VI.8. Effet du pH pour le plomb.

$m=0.1\text{ g}$, $C_0=30\text{ mg/l}$, $t=60\text{ min}$.

Dans les deux cas, le pH optimal semble se situer autour de $\text{pH}=6$.

Aux pH inférieurs à cette valeur, le rendement d'élimination est assez faible et atteint environ 35 % et 23 % respectivement pour le plomb et nickel.

En effet à ce pH, la surface du charbon est chargée positivement et en faveur de la fixation des espèces ioniques chargées négativement.

Pour des pH supérieurs l'adsorption s'améliore puis rechute sensiblement.

IV.6. Effet de la concentration sur la quantité adsorbée maximale :

On prend 5 concentrations des deux polluants (30, 50, 80, 100, 150 mg/l), et on étudie leur effet sur l'adsorption sur le charbon actif préparé, à une température de 25°C . Les résultats pour les deux métaux sont résumés dans les tableaux de l'annexe A et représentés sur les graphes VI.9 et VI.10.

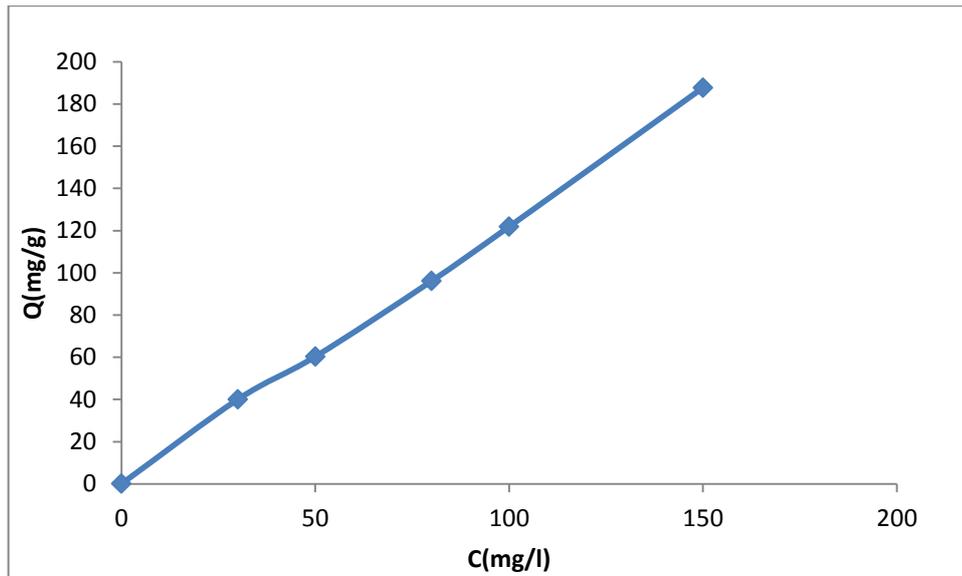


Figure VI.9. Effet de la concentration du Nickel sur la quantité adsorbée.
 $m=0.1g$, $pH=6$, $t=60min$.

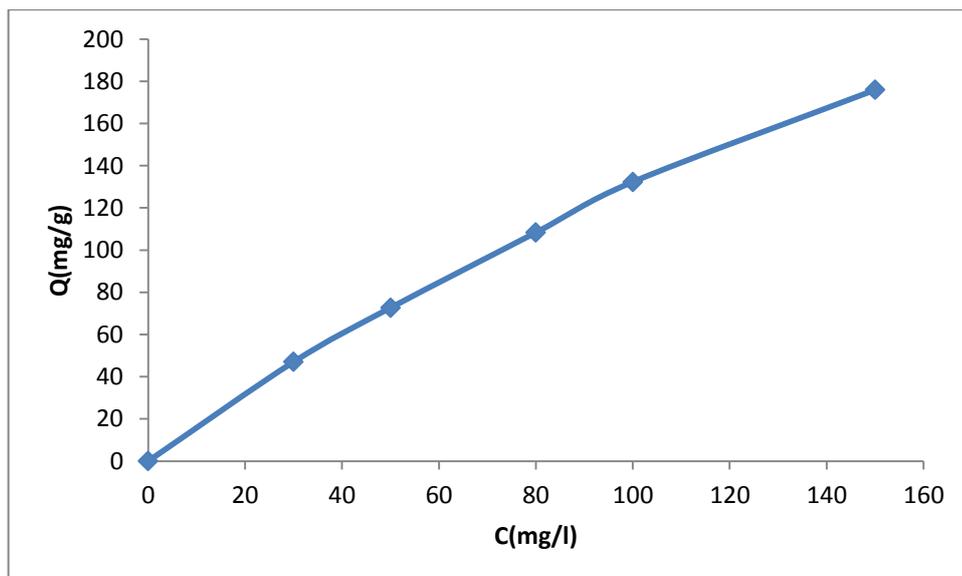


Figure VI.10. Effet de la concentration du plomb sur la quantité adsorbée.
 $m=0.1g$, $pH=6$, $t=60min$.

Ces figures indiquent une augmentation de la capacité de rétention avec l'élévation de la concentration initiale indiquant l'existence des forces d'attractions entre la surface d'échange et les métaux lourds. L'évolution est linéaire pour les deux métaux lourds.

VI.7. Modélisation des cinétiques d'adsorption :

L'étude expérimentale de l'adsorption du Nickel et du plomb sur le charbon actif préparé, nous a permis de traiter les résultats d'adsorption à l'aide du modèle de Langmuir et celui de Freundlich.

Les résultats sont résumés dans les l'annexe A et les représentations graphiques sont les suivants :

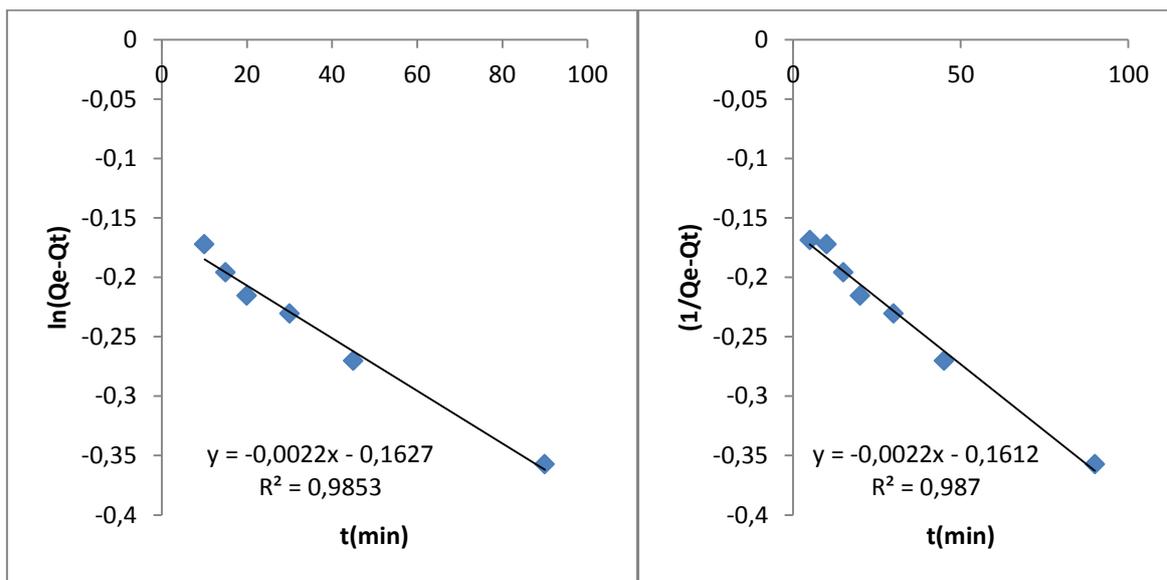


Figure VI .11.Pseudo ordre 1 Nickel.

Figure VI.12.Pseudo ordre 2 Nickel.

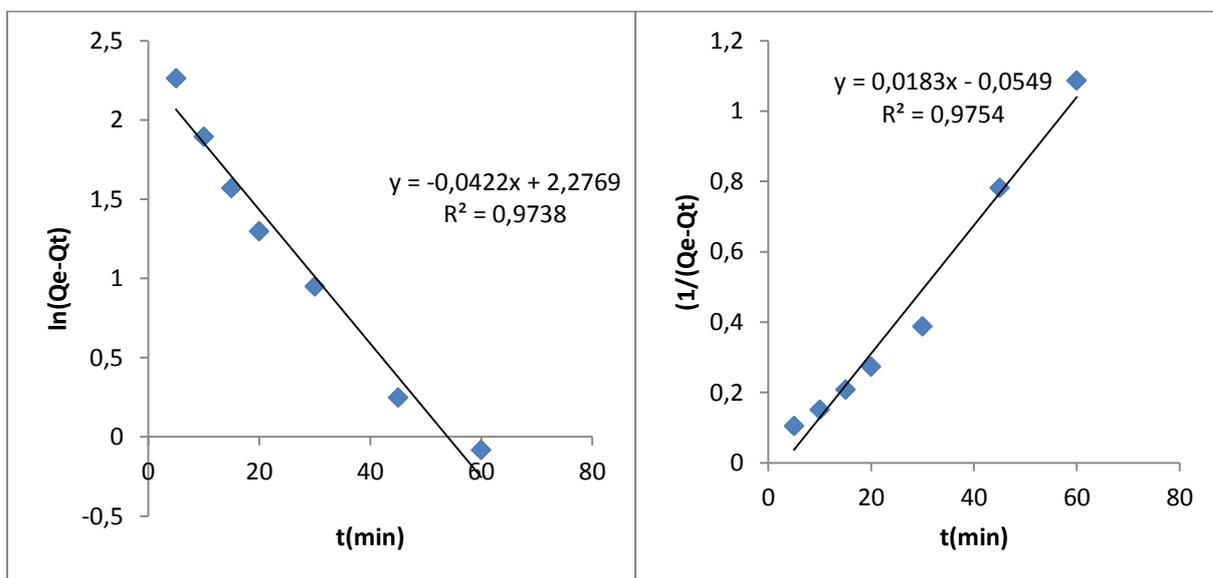


Figure VI.13 .Pseudo ordre 1 Plomb.

Figure VI .14.Pseudo ordre 2 Plomb.

VI.8. Isotherme d'adsorption :

Les isothermes d'adsorption jouent un rôle important dans la détermination des capacités maximales d'adsorption.

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

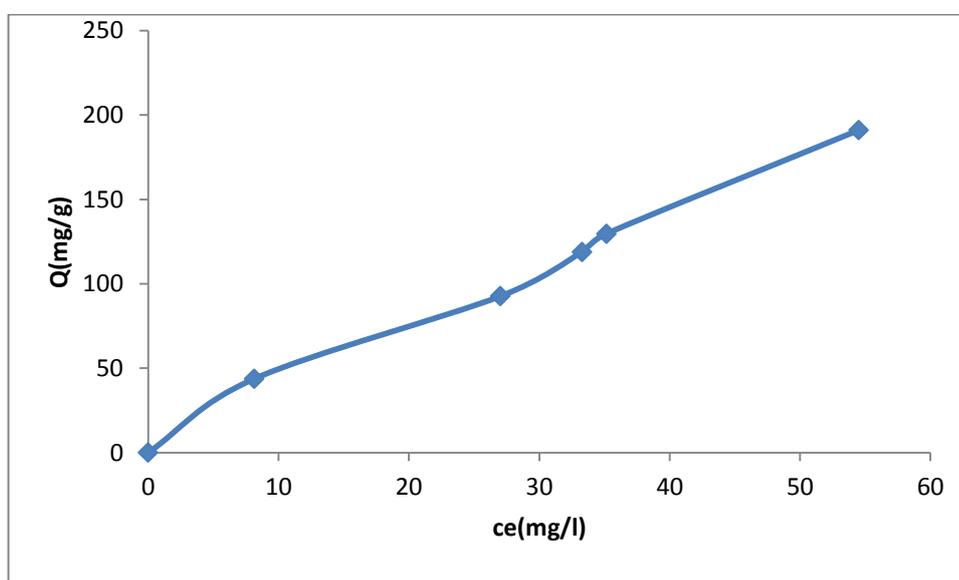


Figure VI.15. Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour Nickel.

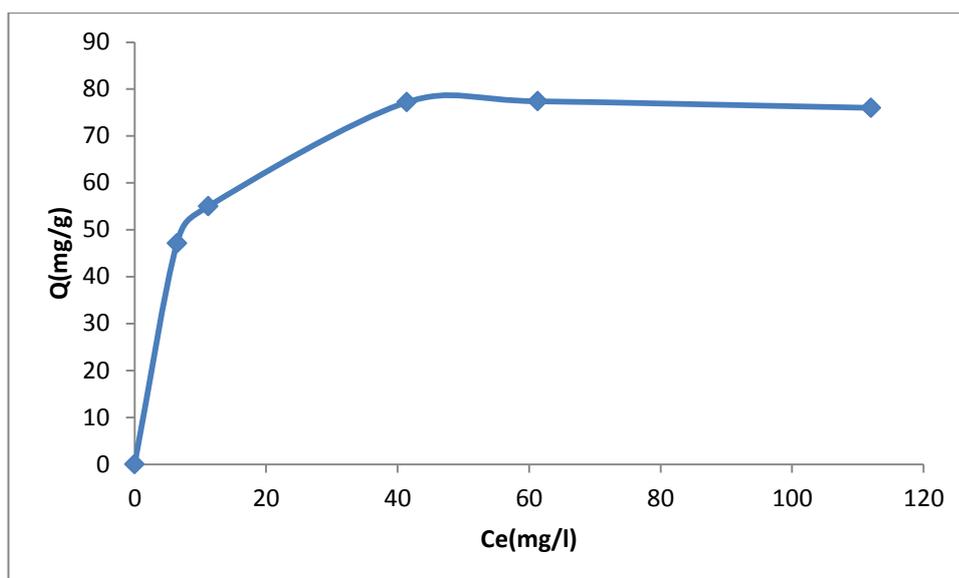


Figure .VI.16. Isotherme d'adsorption $Q=f(C_e)$ pour le plomb.

Les résultats obtenus à partir des essais sur l'adsorption à l'équilibre présentés sur les figures précédentes, montrent une adsorption de type (L) suivant le modèle de Langmuir, qui indique une adsorption à saturation de monocouche.

VI.8. 1. Equation du modèle de Langmuir :

L'équation qui caractérise le modèle de Langmuir est donnée par la formule suivante :

$$Q_e = (Q_m * K * C_e) / (1 + K * C_e)$$

- La linéarisation est donnée :

$$1/Q_e = 1/(Q_m * K) * \left(\frac{1}{C_e}\right) + 1/Q_e$$

Avec ;

Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée par le modèle de Langmuir (mg/g).

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

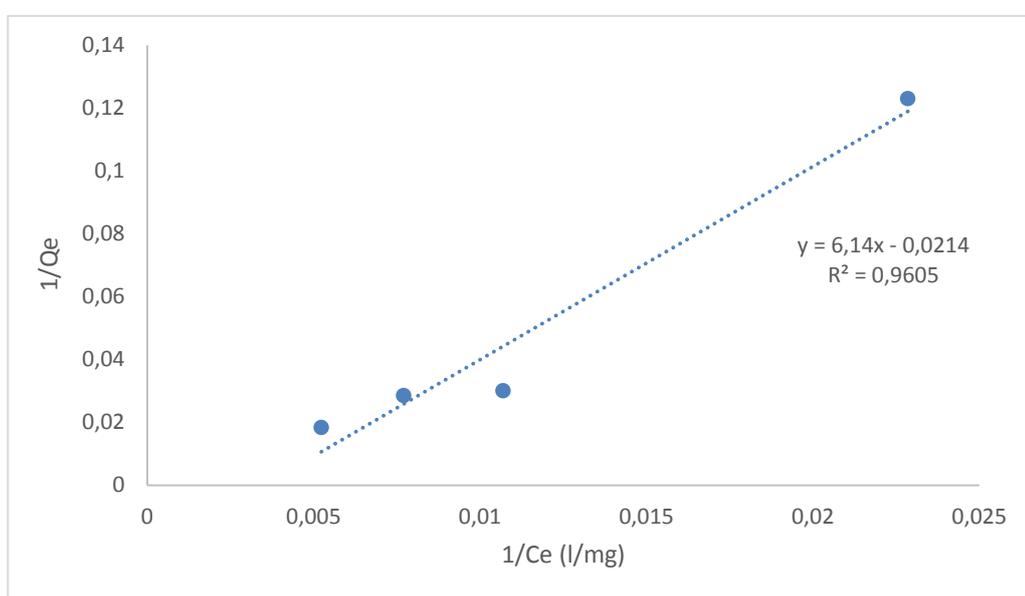
K : constante relative à l'énergie d'adsorption.

Les figures V.13 et V.14 mettant en évidence une parfaite linéarité avec un facteur de corrélation appréciable. Ces résultats ont permis de calculer les coefficients de Langmuir résumés sur le tableau V.3 suivant :

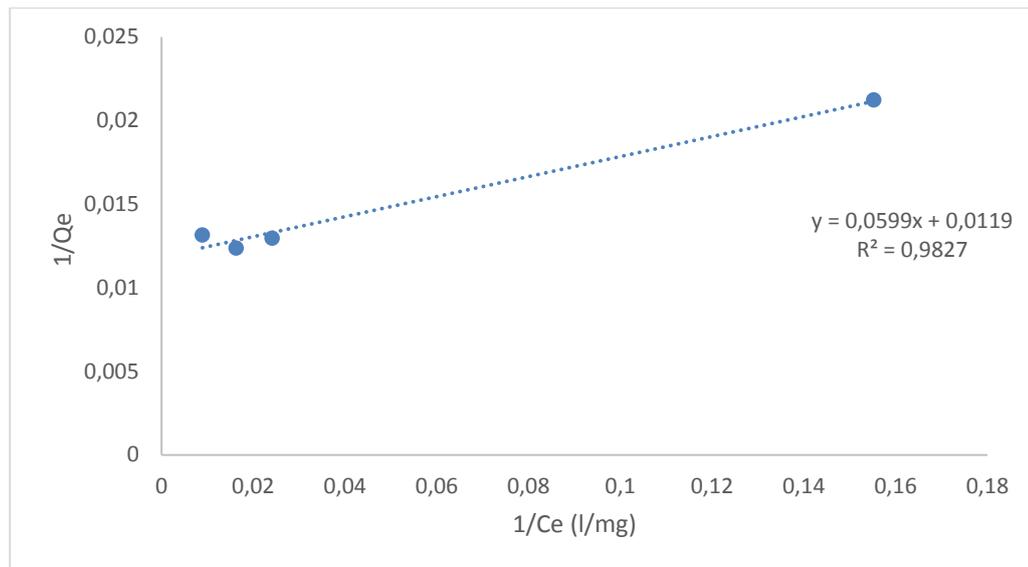
Tableau V.2. Les constantes de Langmuir et les coefficients de corrélations des différents métaux pour le Nickel et le plomb.

Q _m (mg/g)		K		R ²	
Ni	Pb	Ni	Pb	Ni	Pb
191	76	1.48	0.98	0.9605	0.9827

Le charbon actif préparé est performant en adsorption de métaux lourds. Toutefois, il adsorbe mieux le nickel avec une quantité maximale 191 mg/g et qui représente 2.5 fois la quantité du plomb adsorbé.



Figures .VI.17. Linéarisation par le modèle de Langmuir d’adsorption du Nickel.



Figures .VI.18. Linéarisation par le modèle de Langmuir d'adsorption du plomb.

VI.8. 2. Equation du modèle de Freundlich :

L'équation qui caractérise le modèle de Freundlich est donnée par la formule suivante :

$$Q_e = \left(K * c_e^{\frac{1}{n}} \right) \text{ avec } 0 < \frac{1}{n} < 1$$

$$Q_e = k * C_e^{1/n} \quad (0 < 1/n < 1)$$

La linéarisation donne : $\ln Q_e = \ln k + 1/n \ln C_e$ avec

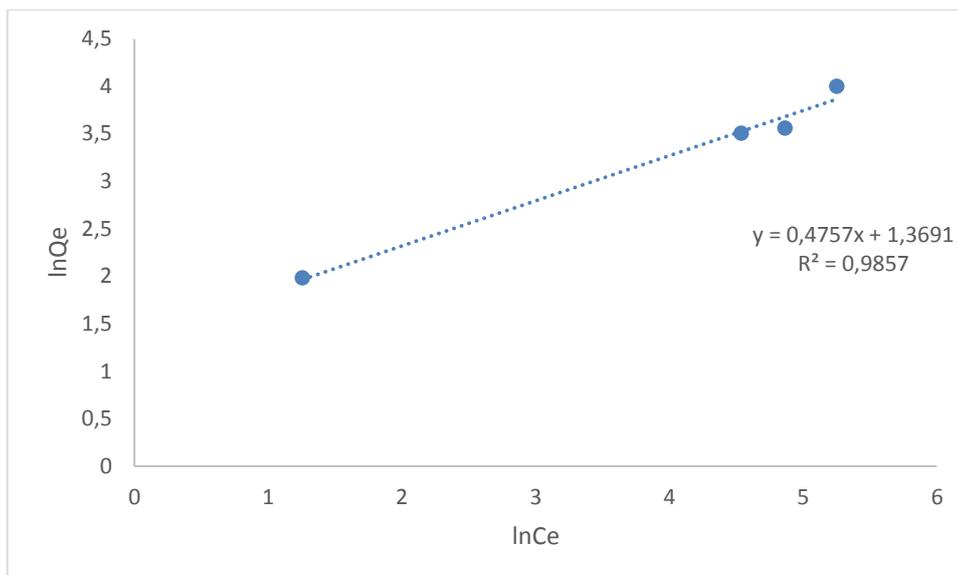
Q_e : la quantité adsorbée à l'équilibre calculée le modèle Freundlich (mg/g).

K : constant de Freundlich associée à la capacité d'adsorption.

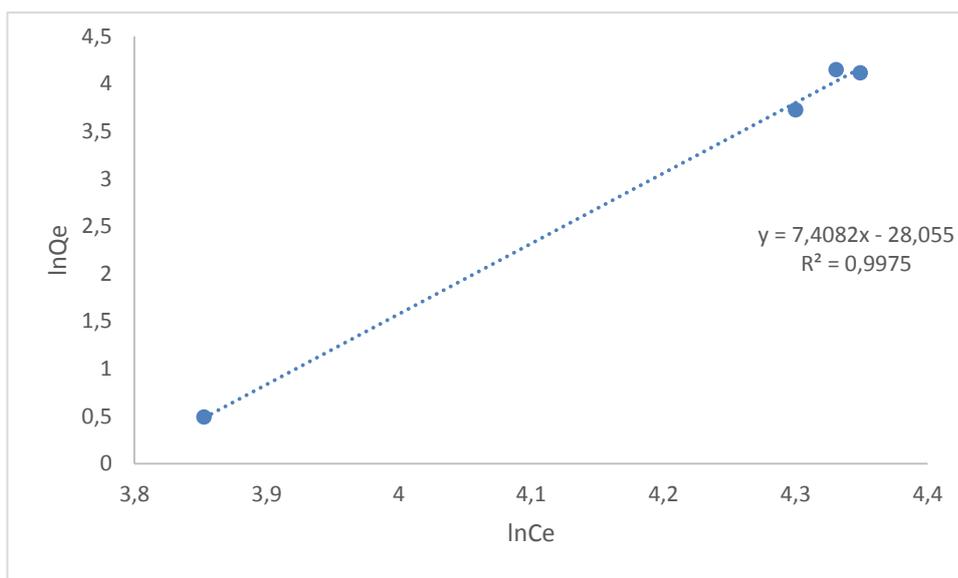
$1/n$: constant de Freundlich associée à l'affinité de l'adsorption.

C_e : concentration à l'équilibre (mg/l).

Les figures V.15 et V.16 montrent les droites de la linéarisation de Freundlich ce qui a permis de calculer ses constantes K et $1/n$ résumés sur le tableau V.4



Figures VI.19. Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption du Nickel sur les charbons actifs.



Figures VI.20. Linéarisation par le modèle de Freundlich de l'adsorption plomb.

Tableau VI.3. Les constantes de Freundlich pour le (Ni) et le (Pb).

Ni	Ni	Pb	Pb
1/n	K	1/n	K
0.447	4.57	0.213	11

$0 < 1/n < 1$ et donc l'adsorption est bien en monocouche.

Introduction

Différentes techniques peuvent être proposées pour le traitement des eaux usées tels que l'ozonation, résines échangeuses d'ions...etc, mais la technique la plus efficace, reste encore l'adsorption et en particulier sur le charbon actif. Celle-ci s'est avérée être l'une des techniques physico-chimiques les plus efficaces. Toutefois, les charbons actifs disponibles dans le commerce sont coûteux. C'est pourquoi la valorisation de la biomasse en charbon actif suscite un grand intérêt et fait l'objet de nombreux travaux. Cette stratégie permet de tirer parti de l'exceptionnel potentiel agricole.

Cette présente étude porte sur l'adsorption du polluant sur un matériau carboné poreux, de texture contrôlée préparé à partir de la biomasse *stipa tenacissima* par un procédé chimique.

V.1. Préparation du charbon actif à base de l'Alfa

V.1.1 Echantillonnage et lavage

Des branches d'alfa sont lavées abondamment à l'eau, afin d'éliminer les impuretés, séchées dans une étuve, puis broyées. Les particules récupérées sont tamisées. Seule la fraction inférieure à 100 μm est retenue[53].

V.1.2. Préparation des charbons actifs par activation chimique

La poudre d'alfa est imprégnée à l'acide phosphorique (H_3PO_4) avec un rapport de 2ml /g, le mélange est portée à reflux pendant 3h (ce temps est estimé suffisant pour que l'agent chimique activant puisse occuper toute la surface du substrat et amorcer la digestion du matériau lignocellulosique) à 85°C.



Figure V.1. Installation de prétraitement de l'alfa.

Celui-ci est ensuite placé à une température de 600° C dans un four tubulaire programmable, avec une montée de température de 10°C/mn, sous flux d'azote comme le montre la figure V.3.



Figure V.2. Four piroles.

L'activation est maintenue pendant 1h. Les charbons obtenus sont lavés à l'aide d'un soxhlet jusqu'à pH constant.

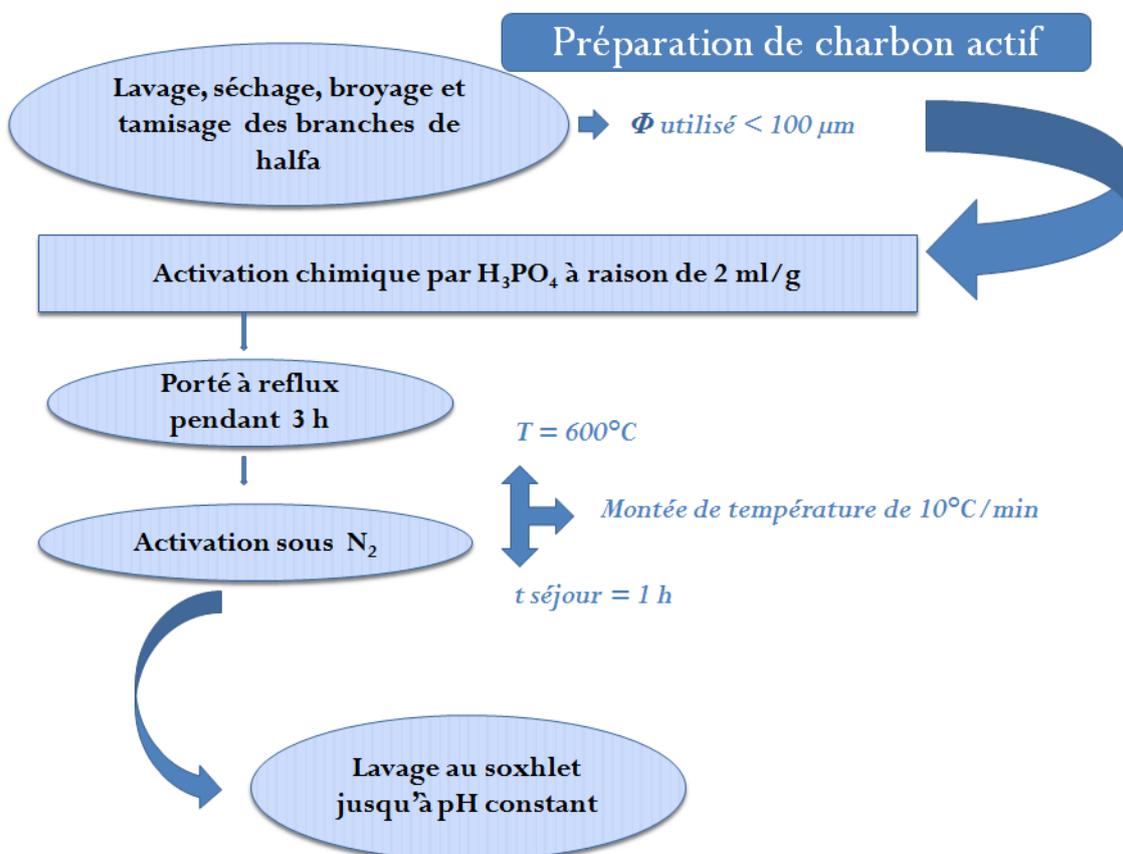


Figure IV.3. Préparation du charbon actif.

V.2. Détermination des sites acides de surface

La méthode consiste à mettre 0.5 g du matériau carboné dans 50 ml de NaOH à 0.05N pendant 24h. Le dosage en retour du filtrat avec HCl à 0.025N donne accès aux sites acides totaux de surface exprimés en meq/100g de charbon actif. (l'inverse permettra de donner le nombre de sites basiques totaux).

V.3. Détermination du point de charge nulle

La méthode consiste à placer 50 cm³ de solution de NaCl 0,01 M en matras fermés et d'ajuster le pH de chacun (valeurs comprises entre 2 et 12) par addition de solution de NaOH ou HCl 0,1 M. Dans chaque flacon, nous ajoutons 0,15 g d'adsorbant. Les suspensions doivent être maintenues en agitation constante, à température ambiante, pendant 48 h, afin de déterminer le pH final. Le pH_{pzc} est le point où la courbe $pH_{final} = f(pH_{initial})$ intercepte la ligne $pH_{final} = pH_{initial}$.

Comme l'indique l'exemple ci-contre.

V.4. Etude de l'adsorption des métaux lourds

V.4.1. Variation de la masse du charbon actif

Les essais sont réalisés par agitation de 100 mL de la solution du polluant à 20 mg/ L, avec différentes masses (0,025 – 0,400 g.) de charbon actif, dans des béchers de 250 mL, sous une agitation constante de 150 tr/ min, pendant 60 min, à 25 °C, au pH initial de 6.6. Des volumes de 2 mL de chaque échantillon sont soutirés, centrifugés et la concentration résiduelle de la solution polluante est déterminée à l'aide d'un spectrophotomètre d'absorption atomique.

V.4.2. Variation du pH

L'effet du pH est étudié en utilisant un pH-mètre. Des échantillons de charbon actif de masses toutes égales à 0,1 g sont mélangés avec des volumes 100 mL de solutions du polluant à 20 mg/ L, dans des béchers de 250 mL. Le pH des solutions est ajusté sur les valeurs suivantes : 3 ; 4 ; 5 ; 6 ; 7 ; 8 ; 9 ; 10 et 11 en ajoutant soit quelques gouttes de solutions concentrées de HCl ou NaOH 0,1 M. Les mélanges sont ensuite agités pendant 150 min à 150 tr/min, à 25°C, voire Figure. V.4. Les concentrations résiduelles de la solution polluante sont déterminées par (spectrophotométrie UV-Visible à la longueur d'onde/absorption atomique).



Figure V.4. agitations des solutions de (Ni) et de (Pb).

V.4.3. Variation de la concentration en polluant sur la Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique sont réalisés en mélangeant des volumes de 100 mL de la solution du polluant à des concentrations de 20 à 400 mg/L, avec des masses de 0,1 g de charbon actif dans des béchers de 250 mL à 25 °C au pH de 6,6. L'homogénéisation des mélanges est assurée par un agitateur à barreau magnétique avec une agitation constante de 150 tr/min. Des prélèvements sont effectués à différents intervalles de temps et après séparation adsorbant/adsorbat, la concentration de la solution du polluant est déterminée par spectrophotomètre d'absorption atomique.

[1] Article de Chemviron Carbon «Recyclage du charbon actif saturé par réactivation thermique», 2012.

- Cité par Ben ali and Madjene, Thèse D'Ingénieur << Récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Moringa Oleifera et Photocatalyse >>(2008)

[2] Giger, W: substances -traces dans l'environnement : De l'analyse environnementale aux études pratiques de chimiodynamique. *EAWAG news 40 f*, pp: 3-7. (1996).

- Cité par Ben ali and Madjene, Thèse D'Ingénieur << Récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Moringa Oleifera et Photocatalyse >>(2008)

[3] http://www.labosp.com/lib/documentation/INT_31.pdf.

[4] N.Barka «L'élimination des colorants de synthèse par adsorption pour un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO_2 supporté», Université d'Agadir, thèse de doctorat, Juillet 2008.

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algérienne >> 2013

[5] N.Barka, A.Nouah, A.assabbane, Y.Aitachou «L'adsorption des colorants textiles sur l'hydroxyapatite mal cristallisée», COVAPHOS II, vol 4 (2006).

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algérienne >> 2013

[6] Lagergren, S., "Zur theorie der sogenannten adsorption geïoster stoffe. Kunglinga Svenska Vetenskapsakademiens", *Handlingar.*, 24, (1898), 1–39.

- Cité par Ben ali and Madjene, Thèse D'Ingénieur << Récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Moringa Oleifera et Photocatalyse >>(2008)

[7] Ho, Y.S., McKay, G., The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat, *Can. J. Chemical. Eng.*, 76, (1998), 822–826.

- Cité par Ben ali and Madjene, Thèse D'Ingénieur << Récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Moringa Oleifera et Photocatalyse >>(2008)

[8] M.Kessoum, V.Caqueret, O.Chedville, B.Cagnon, S.Bostyn, C.porte «Etude de la cinétique et de la thermodynamique d'adsorption de composés phénoliques en mono-solutés et en mélange sur

charbon actif», Colaboration entre l'université d'Orléans et le laboratoire du génie des procédés pour l'environnement, 2009.

[9] J.Ayele, A.Mahi et M.Mazet «The influence of sodium dodecylsulfte on the adsorption of humic acids on to powdered activated carbon», revue des sciences de l'eau/ Journal of water Science, vol 3, n°4, 1990, pp 425-439.

- Cité par Ben ali and Madjene, Thèse D'Ingénieur << Récupération des métaux (Cu^{2+} et Ni^{2+}) par Moringa Oleifera et Photocatalyse >>(2008)

[10] H.Alioui «Effet de la modification du charbon actif commercial sur l'adsorption du Toluene et du Xylene», thèse de magister, université de Blida, Mai 2008.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[11] J.F.fiset, J.F.Balais, R.Ben cheikh, R.Dayal Tyagi «Review on metal removal from effluents by adsorption on sawdusts and wood barks», Revue des sciences de l'eau 13/3 (2000), pp 325-349.

[12] J.Avom, J.Ketcha Mbadkam, M.R.L.Matip, P.Germain «Adsorption isotherme de l'acide acétique par les charbons d'origine végétale», African Journal of Science and Technology Science and Engineering Series vol 2, n°2, pp 1-7.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[13] N.Bouchemal, Z.Merzougui, F.Addoun «Adsorption en milieu aqueux de deux colorants sur charbons actifs à base de noyaux de dattes», Journal de la Société Algérienne de Chimie, 2011, 21(1), 1-14.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[14] J.F.fiset, J.F.Balais, R.Ben cheikh, R.Dayal Tyagi «Review on metal removal from effluents by adsorption on sawdusts and wood barks», Revue des sciences de l'eau 13/3 (2000), pp 325-349.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[15] D.Hamane, Z.Bendjama «Adsorption de Pb (II) par la sciure de bois d'Eucalyptus», Récent progrès en génie des procédés, n°92-2005, Paris, France.

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algérienne >> 2013

[16] C. Bleifet, R. Perraud, Chimie de l'environnement Air, Eau, Sol, Déchets 1^{er} édition (2004).

théorique et expérimentales», thèse de doctorat; Université de Neuchâtel; Décembre 2002.

[17] F.Al Mardini «Etude de l'adsorption du pesticide Bromacil sur charbon actif en poudre en milieux aqueux effet compétiteur des matières organiques naturelles», thèse de doctorat, Université de Poitiers, Aout 2008.

[18] Bejamann «Charbon activé», journal of physics, 20 Février 2011.

[19] Conférence «Traitement de potabilisation des eaux de surface: adsorption sur charbon actif», Eau de Paris, 2006.

[20] M.Franz, H.A.Arafat «Effet of chemical surface heterogeneity on the adsorption mechanism of dissolved aromatics on activated carbon», 2000.

[21] Elena Fernandez, " Etude de la carbonisation et l'activation de précurseurs végétaux durs et mous" ; Université de Granada 2002, p3.

[22] C.Ayral «Elimination de polluants aromatiques par oxydation cathalytique sur charbon

[23] S.Moumenine «Elimination de polluants des eaux d'usines par adsorption sur charbon de chêne en combinaison avec un désinfectant», diplôme d'ingénieur d'état, Université de Tlemcen, Juillet 2011.

- Cité par Nedjma KHELIFA – BENSEBAA Thèse de magister <<adsorption de composés organiques et minéraux sur des matrices à base de diatomite-carbone>> USTHB (2006)

[24] R.Desjardins «Le traitement de l'eau», 2eme édition, revue et amélioration. L'école polytechnique de Montréal, 1990.

[25] J. Guo, A. C. Lua, Materials Letters 55 : 334 - 339 (2002).

[26] J. Guo, A. C. Lua, *Materials Chemistry and Physics* 80 : 114 - 119 (2003).,85 J. Guo, A. C. Lua, *Separation and Purification Technology* 18 : 47 - 55 (2000).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[27] « The used of powder activated carbon in the chemical, pharmaceutical and agro-food industries », Technical Document, Activated Carbon Department, CECA SA. (1996).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[28] C. Aguilar, M. R.Sun Kou, H. Zapata, O. Carmona, L. Valderrama, *TECNIA*, 8 : 2,17-22 (1998).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[29] S. Trnetschek, G. Busse, E. Sachmann, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : WO 2001/094261 (2001).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[30] Article de THERMYA «Le carbone sous toute ses formes», 2006.

[31] N.Lamri «Elimination du colorant orange II en solution aqueuse, par voie photochimique et par adsorption», thèse de magister, Université de Mentouri- Constantine, Décembre 2010.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[32] M.A.Slasli «Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches actif», thèse de doctorat, Université de Toulouse, Avril 2009.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[33] VSRK Prasad, S.Venkeswara Rao, L.Nageswara Rao, S.Feroz «Comparative studies on removal of cadmium metal ions from effluents using Coconut Shell Coke and commercial

activated charcoal», Golden Research Thoughts ISSN No 2031-5063, vol 1, Issue II/August 11, pp 1-4.

[30] K. S. Knaebel, Adsorption Selection, Adsorption Research, Inc, Dublin, Ohio 43016.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[31] A. Boukerroui, M. S. Ouali, Ann. Chim. Sci. Mat. 25 : 583 - 590 (2000).

[32] E. Windle Taylor, 1st sumposium de l'IWSA sur l'utilisation du charbon actif dans le traitement de l'eau, Bruxelles, (1979), Pergamon Press. D. G. Gager, R. D. Fulker, Water Treat. Exam. 1 : 41 (1968).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[34] N.Bouchenafa-Saib « Préparation de charbon actif à partir de noyaux de dattes; caractérisation et application comme support catalytique au palladium dans la réaction d'hydrogénation du nitrobenzène en phase liquide»; thèse de doctorat; USTHB; Septembre 2005.

[35] A.Ounas, N.Bergach, K.Ennaciri, A.Yacoubi, A.Bacaoui «Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole», Symposium international AGDUMED Agriculture durable en région Méditerranéenne, Rabat, Maroc, 14-16 Mai 2009, pp 393-397.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[36] L.Ghali, S.Msahli, M.Zidi, F.Sakli «Effect of pre-treatment of Luffa fibres on structural properties», Materials letters 63(2009), pp 61-63.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[37] J.Diaz-Teran, D.M.Nevskaia, A.J.Lopez-peinado, A.Jerez «porosity and adsorption properties of an activated charcoal», Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering aspects 187-188 (2001) 167-175.

[38] J.Diaz-Teran, D.M.Nevskaia, J.L.G.Fierro, A.J.Lopez-peinado, A.Jerez «Study of chemical activation process of a lignocellulosic material with KOH by XPS and XRD», Science Direct, Microporous and Mesoporous Materials 60 (2003) 173-181.

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[39] H.Nadji, P.N.Diouf, A.Benaboura, Y.Bedard, B.Riedl, T.Stevanovic «Comparative study of linins isolated from Alfa grass (Stippa tenacissima L)», Bioresource Technology 100 (2009) 3585-3592.

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[40] Bansal, R.C, Donnet, J.B., Stoeckli, F, 1988, *Active carbon*, New York, Marcel Decker.

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[41] H.Boulkrah «Etude comparative de l'adsorption des ions de plomb sur différents adsorbants», thèse de magister, Université de Skikda, 2008.

- Cité par KABOUYA, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[42] Conférence «Traitement de potabilisation des eaux de surface: adsorption sur charbon actif», Eau de Paris, 2006.

[43] A.Ounas, N.Bergach, K.Ennaciri, A.Yaacoubi, A.Bacaoui «Préparation des charbons actifs à partir des déchets de l'industrie oléicole», Symposium international AGDUMED "agriculture durable en région Méditerranéenne", Rabat, pp 393-397, Maroc 14-16 Mai 2009.

[44] T. Otowa, Y. Nojima, T. Miyazaki, Carbon, 35 : 9, 1315 - 1319 (1997).

[45] P. N. Wadhawa, M. T. Matviya, L. S. Kovacic, W. R. Farmer, B. L. Pinker, Demande de Brevet d'invention international, publication n° : 1997/029045(1997).

[46] C. M. Castilla, Carbon, 42: 83 - 94 (2004).76 Q. Zhang, K. T. Chuang, Advances in Environmental Research 3 : 251 - 258 (2001).

[47] S. I. Lyubchik, A. I. Lyubchik, O. L. Galushko, L. P. Tikhonova, J. Vital, I. M. Fonseca, S. B. Lyubchik, Colloids and Surfaces, 242 : 151 - 158 (2004).

[48] 78 I. M. Gullón, R. Font, *Water Research*, 35 : 2, 516 - 520 (2001).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[49] V. K. Garg, M. Amita, R. Kumar, R. Gupta, *Dyes and Pigments* 63 : 243 (2004), 80 C. Pelekani, V. L. Snoeyink, *Carbon*, 38 : 1423 - 1436 (2000).

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[50] Rajeshwarisivaraj, V. Subburam, *Bioresource Technology* 85 : 205 - 206 (2002).

[51] D. Van De Kleut, W. Adrianus, Demande de Brevet d'invention internationale.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[52] Z. Mehdadi, Z. Benaouda, A. Iatreche, H. Benhassaini, I. Bouchaour ; Contribution to the study of the natural regeneration of *Stipa tenacissima* L. in the hpgh steppe plains sidi bel abbés (western Algeria), *sechresse* 15(2)(2004)167-171.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013

[53] O. Akchiche, messoud K. Bouregghda; *Esparto Grass (stipa tenacissima L.)*, raw material of papermaking. First part, *Chimija rastitel'nogo syrja* 4(2007) 25-30.

- Cité par *KABOUYA*, << Modélisation de l'adsorption du rhodamine B et le methyl orange sur charbon actif préparé par activation chimique de l'alfa Algerienne >> 2013