

UNIVERSITE BLIDA 1

Faculté de Technologie

THESE DE DOCTORAT

En chimie industrielle

PREPARATION DE CHARBON MESOPOREUX ACTIF A BASE DE
POLYMERES SYNTHETIQUES ET DERIVES LIGNO-CELLULOSIQUES ET
APPLICATION DANS L'ADSORPTION DES POLLUANTS ORGANIQUES

Par

M^{me} Zohra ABDELLATIF née CHENNOUF

Devant le jury composé de:

M ^r A. Aouabed	Professeur, U.Blida1	Président
M ^{me} Z. Chemat	MCA, U.Blida1	Examinatrice
M ^{me} O. Cherifi	Professeur, USTHB	Examinatrice
M ^r Y. Boucheffa	Professeur, USTHB	Examineur
M ^r S. Hanini	Professeur, U. Médéa	Examineur
M ^{me} N. Bouchenafa-Saib	Professeur, U.Blida1	Rapporteur

Blida, 2017

La connaissance s'acquiert par l'expérience, tout le reste n'est que de l'information

Albert Einstein

*Afin d'être reconnaissante envers ceux qui m'ont
encouragée à terminer ce travail de recherche, Je dédie
cette thèse à ma mère*

Mes sœurs AKILA, SALIHA

Mes enfants FARAH, TARIK

Mon mari ABDEL

REMERCIEMENTS

Par ces quelques lignes, je tiens à remercier toutes les personnes qui ont participé de près ou de loin au bon déroulement de cette thèse, en espérant n'avoir oublié personne...

*J'ai eu le grand plaisir d'être encadrée pendant toutes ces années par le Professeur madame **BOUCHENAFSA-SAIB NAIMA**, je la remercie profondément pour avoir été, non seulement ma directrice de thèse, mais aussi une amie. Elle a été une personne incontournable dans ce succès. Merci pour tes conseils opportuns, pour ta confiance, pour ton appui inconditionnel dans les moments difficiles et pour ta compréhension dans tous les sens du terme. C'est une étape de ma vie que je ne pourrai jamais oublier.*

*J'exprime toute ma gratitude au Professeur **A.AOUABED** en qualité de président de jury. Je remercie également les Professeurs **O.CHERIFI**, **Y.BOUCHEFFA**, **S.HANINI** ainsi que **Z.CHEMAT**, qui m'ont fait l'honneur de participer à l'évaluation de mon travail.*

*Un grand merci au Professeur **O.MOHAMMEDI**, pour m'avoir accueilli dans le laboratoire de chimie physique moléculaire et macromoléculaire (LCPMM).*

*Je remercie avec amitié sincère **O.CHEKNANE** et **F.ZERMANE** avec qui j'ai tissé au fil des jours une relation franche et agréable qui m'ont toujours soutenu et encouragé, très reconnaissante pour leur écoute, leur disponibilité et leurs conseils scientifiques.*

*J'attire une grande attention à **A.HADJ SADOK** sur l'analyse des données et des plans d'expériences, pour ses explications fructueuses.*

*Je voudrais remercier les services de la coopération Algéro-belge dans le cadre de la Wallonie qui m'a permis d'effectuer un stage à l'Université catholique de Louvain(Belgique) et plus précisément à l'unité de catalyse et chimie des matériaux divisés sous la direction du Professeur **ERIC GAIGNEAUX**. Je saisis l'occasion pour lui témoigner ma profonde gratitude pour les nombreuses discussions scientifiques enrichissantes que nous avons eues.*

*J'adresse mes vifs remerciements à toute l'équipe CATA et en particulier à **D. DEBECKER**, **P. ELOY**, **C. CELLIER** et **F. SOMERS** pour leurs aides et disponibilités tout le long de mon séjour en Belgique.*

*Je voudrais marquer une reconnaissance particulière à **PASCAL VALVASSORI**, pour son aide précieuse lors de la mise en place du four programmable et ses conseils pour assurer la bonne marche des expériences correspondantes.*

Un grand merci à mes amies qui ont eu confiance en moi et qui, par leur présence et leur soutien, m'ont aidée à surmonter certains moments difficiles et m'ont encouragée à toujours aller de l'avant.

Finalement, je voudrais remercier ma famille qui m'a apporté tout son appui pendant tout ce temps.

ملخص

تتناول هذه الأطروحة تهمين المخلفات الزراعية و الاصطناعية لإعداد الكربون المنشط على أساس بوليمرات اصطناعية و مشتقات ليجنوسيلولوزية و تطبيقها كإمتزازات للملوثات العضوية. يتم إعداد الكربون المنشط من مواد تركيبية (الإطارات) و ليجنوسيلولوزية (جوهر التمر) بطرق مختلفة: كيميائية (H_3PO_4)، فيزيائية (CO_2) و بطريقة مشتركة (H_3PO_4 / CO_2).

نظرا للعدد الكبير من التجارب لهذا العمل، تقرر لأسباب إقتصادية (الوقت، المنتجات و غيرها...) بإستخدام أسلوب التصميم التجريبي الذي يهدف إلى دراسة أثار العوامل و تحسين النظام مع عدد قليل من الإختبارات، إستنادا إلى أداة رياضية لندمجة استجابات النظام القائم بناء على عوامل السيطرة و اتسمت المواد الناتجة عن طريق وسائل مختلفة (تحليل العناصر، **MEB ، TPD ، XPS** و جرعة بوهم).

نتائج المساحات التي تم الحصول عليها هي 1030 متر مربع / غ و 770 متر مربع / غ مع (H_3PO_4) على التوالي جوهر التمر و الإطارات في هذا العمل و من أجل إختبار خصائص الإمتزازية للمواد المسامية، تم وضع التطبيق إمتزاز اثنين من الأصباغ (رودامين و الميثيل البرتقالي) كملوثات عضوية و قد أجرت دراسة مقارنة مع الكربون المنشط التجاري و استخدمت الإختبارات التي تواجه نماذج إمتزازية لوصف عملية الإمتزاز كعملية عفوية و حركية القريبة من الدرجة الثانية.

الكلمات المفتاحية: كربون منشط، الاطارات، جوهر التمر، تصميم التجارب، تفعيل الكيميائية، أصباغ، إمتزاز.

RESUME

Cette thèse traite de la valorisation des déchets agricoles et synthétiques et ce par, la préparation des charbons actifs à base de polymères synthétiques et dérivés lignocellulosiques et leur application comme adsorbants de polluants organiques. Les charbons actifs sont préparés à partir de matériaux synthétiques (Pneus) et lignocellulosiques (Noyaux de dattes) et par différentes méthodes: chimique (H_3PO_4), physique(CO_2) et méthode combinée (H_3PO_4/CO_2).

Vu le nombre important d'expériences effectuées pour ce travail, il a été décidé et pour des raisons économiques (temps, produits etc.) d'utiliser la méthode des plans d'expériences qui est destinée à étudier les effets des facteurs et à optimiser le système étudié avec un nombre minimal d'essais, en se basant sur un outil mathématique qui permet de modéliser les réponses du système en fonction des facteurs de contrôle.

Les matériaux obtenus ont été caractérisés par différentes méthodes (Analyse élémentaire, XPS, TPD, MEB et Dosage de Boehm). Les résultats des surfaces spécifiques obtenus sont de $1030\text{ m}^2/\text{g}$ et $770\text{ m}^2/\text{g}$ avec l' H_3PO_4 , respectivement pour les noyaux de datte et le pneu.

Dans ce travail et afin de tester les propriétés adsorptionnelles des matériaux poreux préparés, l'application a été portée sur l'adsorption de deux colorants (RhB, MO) comme polluants organiques. Une étude comparative avec le charbon actif commercial a été entreprise. Des essais confrontés à des modèles d'adsorption ont permis de décrire l'adsorption comme un processus spontané et de cinétique de pseudo second ordre.

Mots Clés: Charbons actifs, pneus, noyaux de dattes, plans d'expériences, activation chimique, colorants, adsorption.

ABSTRACT

This thesis deals with the valorization of agricultural and synthetic wastes by preparing activated carbons based on synthetic polymers and lignocellulosic derivatives and their application as adsorbents of organic pollutants. Active carbons are prepared from synthetic materials (tires) and lignocellulosics (date pits) and by different methods: chemical (H_3PO_4), physical (CO_2) and combined (H_3PO_4/CO_2).

Given the large number of experiments carried out for this work, it was decided, for economic reasons (time, products etc.), to use the experimental design method which is designed to study the effects of factors and to optimize the system studied with a minimum number of tests, based on a mathematical tool that allows to model the responses of the system according to the control factors.

The materials obtained were characterized by different methods (Elementary Analysis, XPS, TPD, SEM and Boehm dosage). The results of the specific surfaces obtained are $1030\text{ m}^2/\text{g}$ and $770\text{ m}^2/\text{g}$ with H_3PO_4 , respectively for the date pits and the tire.

In this work and in order to test the adsorption properties of the porous materials prepared, the application was carried out on the adsorption of two dyes (RhB, MO) as organic pollutants. A comparative study with commercial activated carbon was undertaken. Experiments with adsorption models allowed us to describe adsorption as a spontaneous process and pseudo-second order kinetics.

Keywords: Activated carbons, tires, date pits, experimental design, chemical activation, coloring, adsorption.

TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION GENERALE.....	15
CHAPITRE I: SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE.....	17
INTRODUCTION.....	17
I.1. PRECURSEUR : NOYAU DE DATTE.....	18
I.1.1 Introduction.....	18
I.1.2 La datte.....	19
I.1.3 Les noyaux de dattes	20
I.1.4 Caractéristiques physico-chimiques des noyaux de dattes.....	21
I.1.4.1Caractéristiques physiques du noyau de datte.....	21
I.1.4.2Composition biochimique du noyau de datte.....	21
I.1.4.3Composition chimique du noyau de datte.....	22
I.1.4.4 Actions pharmacologiques.....	22
I.1.4.5 Production des charbons actifs.....	23
I.2. PRECURSEUR : LE PNEU.....	30
I.2.1 Introduction.....	30
I.2.2 Généralités.....	36
I.2.3 Définition du pneu.....	37
I.2.3.1 Principaux constituants d'un pneu.....	37
I.2.3.2 Caractéristiques physiques des pneus.....	38
I.2.3.3 Valorisation est domaine d'application des pneumatiques	39
I.3. LE CHARBON ACTIF.....	40
I.3.1 Introduction.....	40

I.3.2 Définition.....	41
I.3.3 Principales voies de productions.....	43
I.3.3.1 La carbonisation.....	43
I.3.3.2 Activation.....	43
I.3.4 Propriétés physico-chimiques et caractérisations.....	43
I.3.4.1 Propriétés texturales.....	44
I.3.4.2 Propriétés chimiques.....	45
I.3.4.3 Fonctions de surface.....	45
I.4. LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES.....	47
I.4.1 Introduction à la méthode des plans d'expériences.....	47
I.4.1.1 Historique.....	47
I.4.1.2 Performances et limites de la méthode.....	48
I.4.1.3 Terminologie.....	49
I.4.1.4 Phases de mise en œuvre d'un plan d'expériences.....	50
I.5. ADSORPTION.....	52
I.5.1 Introduction.....	52
I.5.2 Recherche bibliographique.....	53
I.5.3 Généralités sur l'adsorption.....	65
I.5.4 Isothermes d'adsorption.....	66
I.5.5 Isothermes d'adsorption des corps purs.....	66
I.5.6 Cinétiques d'adsorption.....	71
I.5.6.1 Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren.....	72
I.5.6.2 Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren.....	73
I.6 LES COLORANTS.....	73
I.6.1 Introduction.....	73
I.6.2 Les colorants synthétiques.....	74

I.6.3 Les colorants textiles.....	74
I.6.4 Classification des colorants.....	75
I.6.4.1 Classification chimique des colorants.....	75
I.6.4.1.1 Colorants azoïques.....	76
I.6.4.1.2 Colorants anthraquinones.....	76
I.6.4.2 Classification tinctoriale	76
CHAPITRE II : MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES.....	78
II.1. Introduction.....	78
II.2 Préparation des charbons actifs.....	78
II.2.1 Echantillonnage.....	79
II.2.2 Préparation des charbons actifs par activation chimique.....	79
II.2.3 Préparation des charbons actifs par voie physique.....	79
II.3 Caractérisation physico-chimique des charbons actifs.....	80
II.3.1 Mesure texturales (Surface spécifique).....	80
II.3.2. Volume poreux des solides.....	82
II.3.3 Analyse élémentaire.....	82
II.3.4 La spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS).....	82
II.3.5 Observation au Microscopie Electronique à Balayage (MEB).....	83
II.3.6 Analyse thermique par TPD (Temperature Programmed Desorption).....	84
II.3.7 Mise en oeuvre des propriétés acides.....	85
II.3.7.1 Point de charge nulle.....	85
II.3.7.2 Détermination de la charge de surface par dosage volumétrique (Dosage de Boehm).....	85
II.4 Application des plans d'expériences.....	86
II.5 Méthodologie de la planification expérimentale.....	87
II.6 Application à l'adsorption	89

II.6.1 Aperçu sur les adsorbats utilisés.....	90
II.6.2 Préparation des solutions.....	91
II.6.3 Méthodes de dosage.....	91
II.6.4 Protocoles expérimentaux d'adsorption.....	92
II.6.4.1 Cinétique d'adsorption.....	92
II.6.4.2 Isothermes d'adsorption.....	93
II.5.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	94
CHAPITRE III : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....	96
III.1 Préparation des charbons actifs.....	96
III.1.1 Effet de la température d'activation.....	96
III.1.2 Rendement (perte de masse).....	96
III.1.3 Surface spécifique et volume poreux.....	100
III.2 Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés.....	107
III.2.1 Composition élémentaire.....	108
III.2.2 Composition chimique de surface(XPS).....	108
III.2.3 Microscopie électronique à balayage (SEM).....	110
III.2.4 Analyse par thermodésorption de CO et CO ₂	112
III.2.5 Analyse par voie de titrage.....	113
III.3 Optimisation des conditions opératoires.....	116
III.3.1 Phase de criblage.....	116
III.3.2 Phase d'optimisation.....	122
III.3.3 Etude des courbes iso-réponses de la BET.....	123
III.3.4 Conclusion.....	125
III.4 Résultats de l'adsorption.....	126
III.4.1 Cinétique d'adsorption.....	126
III.4.2 Effet des paramètres affectant l'adsorption.....	127

III.4.3 Ordre cinétique de l'adsorption.....	135
III.4.4 Isothermes d'adsorption.....	140
III.4.5 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	142
CONCLUSION.....	146
REFERENCES.....	149
LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS.....	165

LISTE DES ILLUSTRATIONS GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Datte et noyau du palmier dattier Belgued.....	20
Figure 1.2	Le fruit de datte et le noyau.....	20
Figure 1.3	Coupe transversale d'un pneu Michelin.....	38
Figure 1.4	Structure du charbon actif vue sous un microscope électronique.....	41
Figure 1.5	Aspect des charbons actifs : (a) Poudre, (b) granulé, (c) extrudé.....	42
Figure 1.6	Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b)	44
Figure 1.7	Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [95].....	46
Figure 1.8	Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif.....	46
Figure 1.9	Classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.....	67
Figure 3.1	Effet de la température d'activation sur le rendement des CA, (CAP, 800µm).....	96
Figure 3.2	Effet de la température d'activation sur le rendement des CA, (CAP, 2000µm).....	97
Figure 3.3	Effet de la température d'activation sur le rendement des CA, (CAN, 800µm).....	98
Figure 3.4	Effet de la température d'activation sur le rendement des CA, (CAN, 2000µm).....	99
Figure 3.5	Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des CA (CAP, 800µm).....	100
Figure 3.6	Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des CA (CAP, 2000µm).....	101
Figure 3.7	Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des CA (CAN, 800µm).....	104
Figure 3.8	Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des CA (CAN, 2000µm).....	105
Figures 3.9, 3.10	Spectre XPS des charbons actifs préparés par H ₃ PO ₄ CAP et CAN.....	109
Figures 3.11 (a,b)	Photographies de microscopie des charbons préparés par H ₃ PO ₄ à 550°C, (a) CAP, (b) CAN.....	110
Figure 3.12 (a,b)	Graphe de thermo-désorption de CO, CO ₂ des charbons actifs CAP et CAN.....	112
Figure 3.13	L'évolution du pH en fonction de la masse cumulée des trois CA (CAP, CAN, CAC).....	113
Figure 3.14	Dosage des fonctions superficielles des charbons actifs CAP et CAN à 550°C.....	114
Figure 3.15	Courbe de tendance Asp. = log (Vmés/Vtot) Pneu.....	116
Figure 3.16	Courbe de tendance Asp. = log (Vmés/Vtot) Noyau de datte.....	116
Figure 3.17	Effet de la température sur la réponse pour le pneu(a), ND(b).....	120

Figure 3.18	Effet de la taille des particules sur la réponse pour le pneu(a), noyau de datte (b).....	120
Figure 3.19	Courbe d'iso –réponse pour l'agent H ₃ PO ₄ pour le pneu.....	122
Figure 3.20	Courbe d'iso –réponse pour l'agent H ₃ PO ₄ pour noyau de datte.....	123
Figure 3.21 (a,b)	Courbes représentant les quantités adsorbées en fonction du temps de contact du MO et de la Rh B sur les trois adsorbants CAC, CAN et CAP utilisés.....	125
Figure 3.22 (a,b)	Courbes représentant la quantité adsorbée en fonction de la masse pour les deux polluants :(a) RhB, (b) MO sur les trois charbons actifs (CAP, CAN, CAC).....	127
Figure 3.23	Effet du pH sur l'adsorption des deux polluants (Rh B et le MO) sur les trois charbons actifs (CAN, CAP, CAC).....	128
Figure 3.24	Effet de la concentration de la Rhodamine B sur le Charbon actif préparé à base de déchet agricole (Noyau de datte).....	131
Figure 3.25	Effet de la concentration du MO sur le Charbon actif préparé à base de déchet agricole (Noyau de datte).....	131
Figure 3.26	Effet de la concentration de la Rhodamine B sur le Charbon actif préparé à base de déchet synthétique (Pneu).....	132
Figure 3.27	Effet de la concentration du MO sur le Charbon actif préparé à base de déchet synthétique (Pneu).....	133
Figure 3.28	Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAN.....	140
Figure 3.29	Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAP.....	140
Figure 3.30	Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAC.....	141
Photo 1	Secoueur thermoregulé	92
LISTE DES TABLEAUX		
Tableau 1	Répartition de la production mondiale.....	19
Tableau 2	Composition biochimique des noyaux de dattes.....	21
Tableau 3	Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes.....	22
Tableau 4	Constitution moyenne en masse des pneus (VL) en Europe.....	39
Tableau 5	La composition chimique d'un pneu	39
Tableau 6	Les principaux groupes chromophores et auxochromes.....	75
Tableau 7	Groupes fonctionnels de surface et leur décomposition par TPD.....	84
Tableau 8	Matrice d'expériences en fonction des variables centrées réduites.....	88
Tableau 9	Matrice d'expérience codée -1et +1.....	89
Tableau 10	Les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces deux adsorbats.....	90
Tableau 11	Etude de la température sur la surface spécifique des CA (CAP).....	102
Tableau 12	Effet de la température sur la surface spécifique des CA(CAN).....	106
Tableau 13	La composition élémentaire des charbons actifs préparés.....	108

Tableau 14	Composition chimique de surface(XPS).....	108
Tableau 15	Les valeurs du point de charge nulle des deux types de CA.....	113
Tableau 16	Valeurs des paramètres statistiques de l'ANOVA (phase criblage).....	117
Tableau 17	Valeurs des paramètres statistiques de l'ANOVA (phase optimisation).....	131
Tableau 18	La quantité maximale adsorbée (Qmax) CAN.....	132
Tableau 19	La quantité maximale adsorbée (Qmax) CAP.....	133
Tableau 20	Constantes cinétiques d'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif CAP pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	136
Tableau 21	Constantes cinétiques d'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif CAC pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	136
Tableau 22	Constantes cinétiques d'adsorption de Méthyle orange sur le charbon actif CAP pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	137
Tableau 23	Constantes cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif commercial CAC pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	137
Tableau 24	Constantes cinétiques d'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif CAN pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	138
Tableau 25	Constantes cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif CAN pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.....	139
Tableau 26	Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption de la rhodamine B sur les trois charbons actifs.....	142
Tableau 27	Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption du méthyle orange sur les trois charbons actifs.....	142
Tableau 28	Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption de la rhodamine B sur les trois charbons actifs.....	143
Tableau 29	Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption du méthyle orange sur les trois charbons actifs.....	143

INTRODUCTION GENERALE

Les déchets sont de la matière abandonnée, considérée comme inutilisables et sans valeur, voire à valeur négative, par une société, dans un contexte donné et à une période bien déterminée de sa marche évolutive. Or, la matière étant elle-même source de matière, celle constitutive des déchets, composée de molécules complexes et organisées, représente-elle *a priori* une ressource potentiellement valorisable.

C'est dans ce contexte que l'on observe un intérêt grandissant pour la valorisation de la biomasse, en particulier les résidus ligno-cellulosiques (noyaux de datte, d'olive, de pêche, d'amande etc..), ainsi que les déchets synthétiques tel que les pneus qui sont constitués essentiellement de 75 % carbone et de 5 % à 15 % d'acier et contiennent en outre des substances toxiques qui peuvent se libérer au fil du temps et diffuser dans l'environnement: zinc, chrome, plomb, cuivre, cadmium...Ces déchets sont largement disponibles et constituent par nature une source d'énergie renouvelable respectueuse de l'environnement. Ainsi, une attention particulière doit être accordée aux déchets agricoles tels que les noyaux de dattes et déchets synthétiques comme les pneus.

Une des options envisagées pour la valorisation de ces ressources est la production des charbons actifs par différentes méthodes chimiques ou physique. Les charbons actifs sont très utilisés dans les stations d'épuration et de traitement d'eau. Ce sont de très bons adsorbants qui peuvent capter plusieurs polluants tels que les matières organiques, les pesticides, les métaux lourds, des entités biologiques, des colorants, et d'autres matières minérales.

Par ailleurs les changements climatiques, la disparition de certaines espèces végétales ou animales sont les premiers signes des conséquences d'une pollution de plus en plus croissante qui entraîne un déséquilibre de notre écosystème.

La pollution de l'environnement par de multiples substances chimiques, reste une préoccupation majeure pour l'homme. C'est pourquoi, des solutions appropriées pour y remédier sont recherchées au cours des dernières années et demeurent un impératif. La pollution des eaux ou le rejet des effluents toxique dans la nature par les industries peut être stoppée en adoptant des traitements physico-chimiques à faible coût comme l'utilisation des charbons actifs.

Ce travail s'inscrit donc dans la valorisation de ces déchets qui peut donc présenter une activité économique intéressante permettant la production de nouveaux matériaux

poreux et leurs applications dans plusieurs domaines particulièrement dans la dépollution des eaux contaminées par certains polluants organiques tels que les colorants. Ces derniers sont souvent utilisés en excès pour améliorer la teinture ; de ce fait les eaux de rejet se trouvent fortement concentrées en colorants dont la faible biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables. Ce qui constitue un double objectif de notre recherche.

L'efficacité d'élimination de ces polluants organiques a été portée sur deux colorants, tels que la rhodamine B et le méthyle orange présents dans les effluents des usines textiles par adsorption sur nos charbons actifs préparés à partir des noyaux de dattes et pneus. Toutes les caractérisations physico-chimiques ainsi que les applications seront comparés à un charbon actif commercial Darco G60 ayant subi les mêmes traitements.

Ainsi, notre travail est structuré en trois chapitres :

- ✓ Le premier chapitre, est consacré à une recherche bibliographique sur les charbons actifs, l'adsorption ainsi que sur la démarche d'optimisation. Les matériaux adsorbants et les colorants utilisés y sont décrits aussi.
- ✓ Dans le deuxième chapitre sont décrits outre le protocole opératoire, la méthode d'analyse employée ainsi que la caractérisation des différents adsorbants.
- ✓ Le troisième chapitre présente les différents résultats obtenus ainsi que leurs analyses, interprétations et discussions.

Enfin, nous terminons par une conclusion générale où sont consignés les principaux résultats de cette étude ainsi que les perspectives.

CHAPITRE I

SYNTHESE BIBLIOGRAPHIQUE

INTRODUCTION

Les matériaux carbonés poreux sont connus et utilisés par l'homme depuis des siècles [1]. La purification de l'eau par adsorption des polluants par le charbon remonte à l'Ancienne Égypte. Les propriétés adsorbants des charbons et des matériaux carbonés issus de la pyrolyse de substances organiques d'origine végétale ou animale ont été utilisées dans divers domaines, notamment en médecine ou dans le raffinage de produits alimentaires.

C'est avec la première guerre mondiale, et la mise au point des masques à gaz, que naissent les procédés industriels de fabrication de charbons poreux. Les premiers charbons possédant des propriétés d'adsorption contrôlées ont été préparés en traitant des copeaux de bois pyrolysés avec du chlorure de zinc de manière à développer la texture poreuse. Depuis, les charbons poreux ont trouvé de nombreuses voies d'application, notamment dans la purification des gaz et des liquides en pétrochimie.

L'industrie du charbon a mis au point une large gamme de matériaux destinés à des applications spécifiques en phase liquide ou gazeuse. Le traitement permettant l'augmentation de la porosité des charbons, l'activation, peut être effectuée par divers moyens, avec de la vapeur d'eau ou du dioxyde de carbone par exemple. Les matériaux très poreux ainsi obtenus ont été nommés 'charbons activés' (ou 'charbons actifs') en référence à l'augmentation de leurs propriétés adsorbants.

Durant ces trente dernières années, l'intérêt pour les diverses formes de charbon poreux et leurs applications s'est accrue, notamment en réponse à la demande croissante de technologies liées à la protection de l'environnement.

La production annuelle de charbon actif est estimée à environ 800 000 tonnes [2], dont 80% est utilisée dans des applications en phase liquide et le reste, sous forme de carbone extrudé principalement, en phase gazeuse [3].

L'intérêt mondial porté à la préservation de l'environnement des déchets solides induits par les différentes activités et transformations humaines, a suscité l'attention des chercheurs à trouver les moyens techniques pour valoriser ces déchets [4-10]. Élaborer des

charbons actifs à partir des déchets végétaux est intéressant du point de vue économique car c'est à partir de transformations simples qu'est effectuée une application directe de ces matériaux [11].

I.1 PRECURSEUR: NOYAU DE DATTE

I.1.1 Introduction

Les noyaux de dattes représentent 10% du poids de la datte [12]. Les sous- produits du palmier dattier (feuilles, tronc, noyaux, pédicelles,...etc.) ont diverses utilisations dans les régions sahariennes. Les noyaux de dattes, en particulier, sont destinés à l'alimentation du bétail quand ils ne sont pas carrément jetés [13].

Le palmier dattier est un arbre fruitier emblématique des oasis sahariennes, il est originaire des zones arides du Proche et du Moyen-Orient. Cet arbre peut s'adapter à de nombreuses conditions climatiques grâce à sa grande variabilité [14].

Depuis plusieurs siècles, les dattes constituent l'alimentation de base du bédouin. Au fil des siècles, différentes variétés de palmiers dattiers ont vu le jour afin de permettre aux habitants du désert, qui consommaient des dattes au quotidien, de varier les plaisirs. Après avoir peu à peu séduit toute l'Afrique du Nord, la datte connaît désormais un franc succès sur les marchés européens

L'Algérie avec son patrimoine en palmier dattier aussi riche que diversifié, se classe comme l'un des pays les plus importants producteurs de dattes avec plus de 13 millions de palmiers et 940 cultivars sont recensés avec une production totale de dattes évaluée à 8.5millions de quintaux pour l'année 2013 dont la variété *Deglet-Nour* représente 50% et qui est une variété commerciale par excellence tandis que les variétés communes sont de moindre importance économique (Ghars, Degla-Bayda...).

Septième producteur mondial de dattes, l'Algérie exporte 15000 tonnes chaque année dans tous les pays du monde via la France. Le tableau ci-dessous représente la répartition de la production mondiale (FAO 2011).

Tableau1 : Répartition de la production mondiale

Production en tonnes. Chiffres 2011 Données de FAOSTAT (FAO)		
Egypte	1373570	18%
Arabie saoudite	1122820	15%
Iran	1016610	14%
Emirats arabes unis	900000	12%
Algérie	690000	9%
Irak	619182	8%
Pakistan	557279	7%
Oman	268011	4%
Tunisie	180000	2%
Libye	165948	2%
Chine	150000	2%
Maroc	119473	2%
Autres pays	342091	5%
Total	7504984	100%

Quantitativement l'Algérie représente 9% de la production mondiale mais du point de vue qualitatif, elle occupe le premier rang grâce à la variété *Deglet-Nour*, la plus appréciée mondialement.

I.1.2 La datte

La datte, fruit du palmier dattier, est une baie, généralement de forme allongée, oblongue ou arrondie, elle est composée d'un noyau, ayant une consistance dure entourée de chaires.

La partie comestible de la datte est dite chaire ou pulpe, est constituée:

- D'un péricarpe, enveloppe cellulosique fine (peau)

- D'un mésocarpe, généralement charnu, de consistance variable selon sa teneur en sucre et de couleur soutenue.
- D'un endocarpe de teint plus clair et de texture fibreuse, parfois réduit à une membrane parcheminée entourant le noyau.

Le noyau est entouré d'un endocarpe parcheminé, il est de forme allongée plus ou moins volumineux, lisse ou pourvu de protubérances latérales en arêtes ou ailettes, avec un sillon ventral; l'embryon est dorsal, sa consistance est dure et cornée [15]. La figure ci-dessous représente une coupe longitudinale d'une datte.

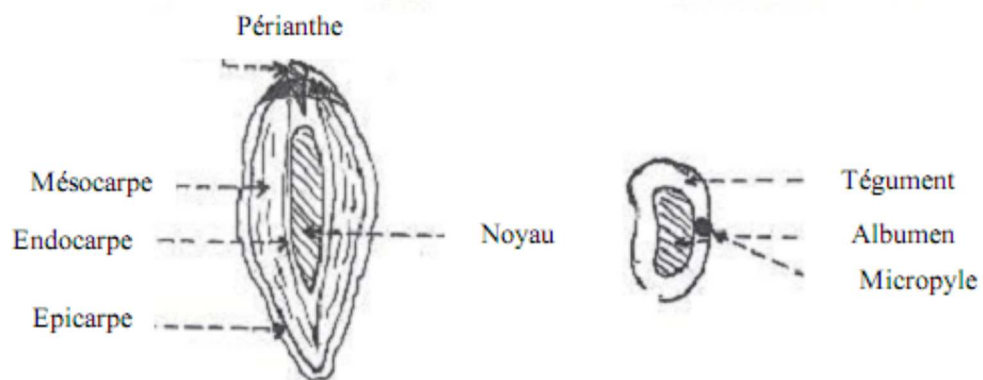


Figure 1.1: Datte et noyau du palmier dattier Belgued [16]

I.1.3 Les noyaux de dattes

Le noyau représente 7 à 30% de la datte entière. La connaissance approfondie de sa composition lui ouvre d'autres perspectives industrielles notamment en cosmétique, en alimentation, en médecine et dans la production de charbon actif.



Figure 1.2 : Le fruit de datte et le noyau

I.1.4 Caractéristiques physico-chimiques des noyaux de datte

La caractérisation physico-chimique est nécessaire pour une meilleure compréhension des aptitudes technologiques des noyaux de dattes.

I.1.4.1 Caractéristiques physiques du noyau de datte

Les travaux de recherche entreprise par [Acourene \[17\]](#) relèvent une différence significative sur le diamètre, le poids et la longueur du noyau d'un arbre à un autre, même si les palmiers pris en compte proviennent d'une même exploitation.

Selon [Khelifa \[18\]](#), cette différence peut être due par les types de pollen utilisés par les phoeniculteurs et qui pourraient avoir un effet significatif sur les caractères morphologiques du noyau.

Les études effectuées par [Acourene \[17\]](#), ont montré que le poids du noyau de la datte algérienne peut varier d'un cultivar à un autre selon différents paramètres:

- Poids : de 0,6 à 1,69 g;
- Diamètre : de 0,58 à 1 cm;
- Longueur : de 2,9 à 3,15 cm.

I.1.4.2 Composition biochimique du noyau de datte

Plusieurs auteurs ont étudié la composition biochimique des noyaux de dattes [\[19,22\]](#). Le tableau 2 ci-dessous montre la composition chimique des noyaux de dattes.

Tableau 2: Composition biochimique des noyaux de dattes

Constituants	Munier, 1973	Besbes et al, 2004
Eau	6,46	8,6-9,4
Glucides	62,51	81-83.1
Protides	5,22	5,17-5,56
Lipides	8,49	10,19-12,67
Cellulose	16,20	-
Cendre	1,12	1,12-1,15

Les noyaux constituent un sous-produit intéressant. En effet, de ces derniers, il est possible d'obtenir une farine dont la valeur fourragère est équivalente à celle de l'orge. Le noyau de datte contient jusqu'à 13,2% de matière grasse. Cette dernière contient 14 types

d'acides gras alors que seulement 8 d'entre eux sont présents dans la pulpe et encore à des teneurs très faibles [23,16].

I.1.4.3 Composition chimique du noyau de datte

L'analyse des éléments minéraux, montre que le potassium est le plus abondant dans le noyau de datte suivi par le phosphore, le magnésium puis le calcium et enfin le sodium. Alors que parmi les micros éléments, le fer a la teneur la plus élevée [24]. Le tableau 3 donne la composition des éléments des noyaux de dattes.

Tableau 3 : Composition en éléments minéraux des noyaux de dattes

Eléments	mg/100g de matière sèche
Potassium	230-290
Magnésium	50-60
Calcium	30-40
Phosphore	60-70
Sodium	10-11
Fer	2-2,5

I.1.4.4 Actions pharmacologiques

La connaissance approfondie de la composition biochimique du noyau ouvre d'autres perspectives industrielles quant à son utilisation notamment en médecine, en cosmétique, en alimentation et dans la production des charbons actifs.

-En médecine:

Les noyaux de dattes provoquent des actions très bénéfiques contre le stress et les symptômes secondaires. Les différentes études ont montré que les extraits des noyaux de dattes ont l'aptitude de reconstituer les fonctions normales des foies empoisonnés [25] et qu'ils les protègent aussi contre l'hépatotoxicité. Une faible quantité en extrait acétonique (100-1000µg/ml) est capable d'inhiber les états infectieux [26]. Ce même extrait possède des fonctions cosmétologiques et a été utilisé comme antioxydant (antirides) pour le visage en tant que produit cosmétique [27].

-En alimentation:

Les différentes études rapportent que de la poudre des noyaux de différentes variétés de dattes additionnée à l'aliment du bétail (bovin, mouton, volailles, ...etc.) est mise en vente [28] ainsi qu'elle possède une propriété qui contribue à l'augmentation des œstrogènes et ou des testostérones dans le plasma [26].

I.1.4.5 Production des charbons actifs

Les propriétés des charbons actifs semblent liées à l'existence d'un réseau très développé de micropores qui sont à l'origine de leur pouvoir adsorbant alors que les macropores et les mésopores constituent des voies d'accès pour les fluides vers la surface interne [29].

Plusieurs travaux de recherche sont consacrés à la valorisation des noyaux de dattes sous forme de charbon actif, selon Girgis et al. [30], les noyaux de dattes sont des sous-produits à faible coût et peuvent donc être testés en tant que précurseurs pour la production des charbons actifs par activation chimique (acide phosphorique). Le matériau brut a été imprégné avec des concentrations croissantes de H_3PO_4 (30 à 70 vol. %), suivie par une pyrolyse à 300, 500 ou à 700°C. Les caractéristiques texturales des produits ont été déterminées par adsorption de N_2 à 77 K. Les résultats obtenus montrent que ces charbons activés entre 500 °C et 700°C sont d'excellents adsorbants et atteignent une meilleure porosité développée à 700°C. Ils peuvent éliminer les polluants des effluents liquides et sont sans doute beaucoup plus efficaces pour les petites molécules des flux gazeux.

Il a été démontré que les déchets lignocellulosiques ont un excellent potentiel comme matériaux de base pour la préparation des charbons actifs. Ces derniers ont été préparés par activation chimique (acide phosphorique à 85% massique) à 500°C avec un taux d'imprégnation de 2% et par le chlorure de zinc à 600°C avec un ratio de 1 dans une atmosphère inerte. Les études ont montré que la surface spécifique atteint 720 m²/g avec un volume poreux de 0,63cm³/g pour le premier agent chimique activant et 1322 m²/g avec un volume de 0,81cm³/g pour le second. Les résultats des tests ont prouvé que ces charbons actifs peuvent être utilisés comme des supports catalytiques dans les réactions d'hydrogénation [31].

Dans ses travaux [Haimour et al. \[32\]](#) arrive à la conclusion que les noyaux de dattes sont d'excellents précurseurs pour la production de charbon actif. Ces derniers ont été activés chimiquement par H_3PO_4 . Les résultats auxquels aboutissent les travaux montrent que la valeur maximale de l'indice d'iode du charbon actif produite est d'environ 495 dans les conditions suivantes:

- Taux d'imprégnation: 0,4;
- Temps d'activation: 60 minutes ;
- Température d'activation: $800^\circ C$;
- Taille de particule: 0,60 mm.

Le nombre maximal d'iodes est supérieur à l'indice d'iode obtenu par d'autres chercheurs utilisant $ZnCl_2$. De plus il a été relevé que l'indice d'iode augmente sensiblement avec l'augmentation de la température d'activation et le taux d'imprégnation. Cependant, le rendement obtenu avec le H_3PO_4 est plus faible que le rendement obtenu lors de $ZnCl_2$.

L'utilisation d'un nouveau charbon actif mis au point à partir de déchets de graines de palmier dattier a été suivie par [El Nemr et al. \[33\]](#). Les expériences ont été réalisées afin de déterminer la capacité d'adsorption d'une eau usée en Cr^{+6} . La cinétique et l'équilibre d'adsorption, deux paramètres, ont été relevés à différentes concentrations absorbantes. L'équilibre est atteint en 180 min. La capacité maximale d'adsorption est de 120,48 mg/g.

Les travaux de [S. Hazourli et al \[34\]](#) ont été porté sur la valorisation d'un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif préparé à base de déchets végétaux 'noyaux de dattes' du sud algérien. Après la préparation de la matière première comme substrat, on s'est focalisé sur l'étude de trois types de charbon: le premier, un charbon carbonisé à $600^\circ C$, les deux autres sont prétraités chimiquement l'un à l'acide nitrique à 10% et l'autre à l'acide phosphorique (1/1) suivi tous les deux d'une carbonisation à $600^\circ C$. Les différents résultats de caractérisation (taux humidité et cendre, surface spécifique, volume poreux, etc.) ont montré que les charbons obtenus sont comparables à ceux fabriqués industriellement et pourraient alors être essayés par exemple dans les filières de traitement des eaux.

La production a la carbonisation des noyaux de dattes (dérivés lignocellulosiques) conduit à des charbons actifs qui pourraient avoir diverses applications, en particulier élimination des phénols [El-Hamed et al. \[35\]](#). Les études cinétiques de l'adsorption du

phénol sur charbon actif (CA) ont été effectuées en utilisant quatre tailles différentes (1,47; 0,8; 0,45 et 0, 225 mm), et une concentration initiale du phénol de 200 et 400 ppm. Il a été constaté que la cinétique d'adsorption du phénol peut être très bien représentée par une équation du pseudo second ordre. La vitesse initiale diminue avec l'augmentation du diamètre des particules. Les courbes de percée obtenues ont été très bien ajustées en utilisant un modèle de dispersion axiale (coefficient de corrélation de 0,997), ce qui a permis la détermination du coefficient de dispersion axiale et le nombre de Péclet (Pe). Il a été également démontré que le coefficient de transfert de masse du film obtenu à partir de l'analyse des courbes de percée pour de petites tailles de particules correspond bien avec ceux obtenu par la littérature.

La valorisation d'un déchet agroalimentaire (le grignon d'olives et le noyau de datte) dans le domaine du traitement des effluents liquides industriels ont été étudiée par Babakhouya N. [36]. Les deux matériaux de départ ont été activés chimiquement par H_3PO_4 puis analysés par fluorescence X et IFTR. Des essais d'adsorption sur des substances en solution synthétiques ont été réalisés (phénol et iode). Les résultats obtenus ont montré que les adsorbants ont des caractéristiques physico-chimiques proches de celles des charbons actifs commercialisés notamment l'indice d'iode (entre 113,03 et 7870 mg/g) et l'indice de phénol (entre 22,86 et 58,42 mg /g) et que l'élimination du cadmium pour les différentes proportions d'adsorbants est meilleure aux pH compris entre 5 et 7 et que la capacité maximale d'adsorption est de l'ordre de 1,207 mg / g obtenu pour les GON et de 1,231 mg / g pour le cas des GOI.

C. Bouchelta et al. [37] ont consacré leurs études à un sous-produit naturel de la biomasse (le noyau de datte). Ce dernier a été valorisé afin de produire un nouveau matériau adsorbant par pyrolyse et activation physique sous flux de N_2/H_2O . La pyrolyse a été effectuée à 700 °C pendant 1 h, avec une vitesse de chauffage de 10°C/min, et un débit d'azote de 150 cm³/min, suivie par une activation de 4 heures. Les matériaux à l'état naturel ainsi que les matériaux synthétisés ont été caractérisés par différentes méthodes à savoir la méthode de mesure de la surface BET par adsorption d'azote à 77 K, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier et la microscopie électronique à balayage. Ces techniques ont montré que la porosité, la surface spécifique et les propriétés adsorbantes du matériau synthétisé augmentent après pyrolyse et se développent encore plus après activation. Les essais d'adsorption du plomb sur le charbon préparé ont

confirmé les résultats de caractérisation effectués ce qui concourt à militer pour l'efficacité de cet adsorbant.

La valorisation de sous-produits naturels en l'occurrence les noyaux de dattes a été aussi décrite dans les travaux de [Bouchemal \[38\]](#). Les noyaux ont été activés par la méthode combinée ($\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$) puis caractérisés par diverses méthodes d'analyse (BET ; MEB/EDX ; FTIR). On constate que la texture poreuse des charbons actifs s'est considérablement développée. Par ailleurs, l'activation combinée par ($\text{ZnCl}_2/\text{CO}_2$) conduit à un charbon essentiellement mésoporeux dont les valeurs de la surface spécifique et du volume mésoporeux avoisinent respectivement les valeurs de $1587 \text{ m}^2/\text{g}$ et $0,912 \text{ cm}^3/\text{g}$. La caractérisation a permis de mettre en évidence la relation entre les propriétés physico-chimiques du charbon et ses performances en adsorption et oxydation catalytique d'un colorant (Orange G) en milieux aqueux.

L'élimination de l'arsenic (III) contenu dans une eau, par adsorption sur du charbon activé, préparé à partir d'un déchet naturel ligno-cellulosique « noyaux de dattes » a été étudié par [Ziati M. et al \[39\]](#). L'efficacité de l'adsorption a été évaluée pour la matière première carbonisée à 600°C et après activation à 900°C . Les résultats des essais d'adsorption, ont donné une capacité d'adsorption de l'ordre de 21 mg/g pour la matière activée tandis que celle de la matière carbonisée n'atteint guère les 2 mg/g . Les conditions opératoires satisfaisantes ont été réalisées à pH avoisinant la neutralité et une température ambiante de 20°C . L'adsorption optimale de l'arsenic (III) suit les modèles de Langmuir et de Freundlich. La cinétique d'adsorption est lente, du second ordre, avec une valeur constante d'adsorption k_{ads} égale à $1,16 \cdot 10^{-2} / \text{h}$.

L'étude de [H. Hadouna et al. \[40\]](#) a porté sur la texture, la morphologie ainsi que les différentes caractéristiques d'un charbon actif préparé à partir des tiges de dattes pour être utilisé comme adsorbant en phase aqueuse. Le précurseur de départ a été activé chimiquement à différentes températures (450 , 550 et 650°C) par l'acide phosphorique comme agent déshydratant à raison de (2/1) taux d'imprégnation. La transformée de Fourier, étude de la spectroscopie infrarouge a été réalisée pour identifier les groupements de surfaces des charbons actifs. La structure microscopique a été analysée par adsorption d'azote à 77K . Les résultats des surfaces spécifiques et des volumes poreux sont de 682.1 ;

455; 1319 m²/g et de 0,343; 1,045 et 0,735 cm³/g, pour les charbons actifs préparés à 450, 550 et 650 °C respectivement.

D'autres recherches ont été menées pour la fabrication des charbons actifs en utilisant d'autres déchets lignocellulosiques.

[Gharib et al. \[41\]](#) ont étudié la valorisation d'un sous-produit de l'industrie d'extraction de l'huile d'olive en Tunisie à partir des grignons d'olives. Parmi les voies de valorisation de ce sous-produit, ils se sont intéressés à sa transformation en charbon actif par une voie thermochimique en utilisant l'acide phosphorique comme agent d'activation. L'influence des principaux paramètres opératoires tels que : le taux et la concentration de la solution d'imprégnation de H₃PO₄, la durée d'imprégnation, la température d'activation et le temps de séjour dans le réacteur ont été étudiés. La surface spécifique du produit atteint 1230 m²/g mesurée selon la méthode BET. L'allure de l'isotherme d'adsorption de l'azote ainsi que son analyse par les méthodes de BJH et de DR montrent que le charbon actif est essentiellement microporeux avec un volume spécifique des micropores de 0,52cm³/g pour un volume poreux total de 0,55cm³/g.

En 2007, un autre substrat avec une préparation à base de riz a fait l'objet de l'étude de [R.M. Suzuki et al. \[42\]](#) dont les travaux ont porté sur une étude d'une préparation de charbon actif à base de son de riz, avec ou sans l'étape de traitement à l'acide avant le processus d'activation. L'influence du temps d'activation sur la structure des charbons actifs a été évaluée. Le charbon actif obtenu est de nature mésoporeuse (environ 55%) et présente une surface spécifique de 652 m²/g et un volume poreux de 0,137cm³/g. Les résultats expérimentaux sont favorables à l'utilisation possible de son de riz en tant que précurseur dans le procédé de préparation de charbon actif, ce qui représente un matériau économiquement prometteur.

[Suat Uçar et al. \[43\]](#) ont utilisé les graines de grenade, un sous-produit de l'industrie des jus de fruit, en tant que précurseur pour la préparation de charbon actif par activation chimique avec le ZnCl₂. L'influence des paramètres, tels que la température de carbonisation et le taux d'imprégnation sur les propriétés texturales et chimiques de la surface des charbons actifs ont été étudiées. Lors de l'utilisation du rapport d'imprégnation égale à 2, on obtient une surface spécifique maximale d'une valeur de 978,8 m²/g à 600°C. Cette dernière a été fortement influencée par le taux d'imprégnation et la température de

carbonisation subséquente. Les charbons actifs produits à partir de graines de grenade peuvent être utilisés comme adsorbants pour diverses applications environnementales, y compris l'élimination de composés dangereux à partir de gaz résiduels industriels ou des eaux usées

Un autre déchet à base d'épi de maïs a été utilisé pour préparer des charbons actifs, cette étude a été réalisée par [Narges Bagheri](#) et al. [44]. Initialement le précurseur a été activé chimiquement par de l'hydroxyde de potassium. Le produit final qui a été obtenu dans des conditions optimales, on peut citer: la taille variant entre 0,05 et 0,177 mm, un temps d'imprégnation du mélange (précurseur, agent chimique) de 24 heures à une température de 110°C, puis porté dans un four avec une montée de 10°C à 550°C pendant un temps d'activation de 60 minutes; ce qui a donné un charbon actif avec une grande surface spécifique de l'ordre de 1320 m²/g.

Quant aux auteurs [Qing-Song Liu](#) et al. [45], eux ils ont préparé des charbons actifs à base de bambou par un procédé d'activation induit par micro-ondes avec de l'acide phosphorique comme agent d'activation. Les conditions d'activation optimaux ont été déterminées: puissance de micro-ondes de 350W, le temps d'irradiation de 20min et un rapport d'imprégnation de 1:1 d'acide phosphorique sur charbon actif, dans lequel ce dernier a développé une surface de 1432 m²/g et un rendement en carbone de 48%. Les propriétés chimiques de surface ont été caractérisés par plusieurs méthodes, y compris le titrage acide-base, ainsi que le point de charge nulle (pH pzc), les spectres FTIR et XPS. Une grande quantité de groupements acides sur la surface des charbons actifs ont été prouvés. Les auteurs sont arrivés à la conclusion que le processus d'activation produit par les micro-ondes, est un processus très rapide et efficace pour l'obtention des charbons actifs avec des surfaces spécifiques et un rendement en carbone très élevé comparativement au processus classique.

[Wimonrat Tongpoothorn](#) et al. [46] ont préparé des charbons actifs à base de coquilles de fruits d'une plante appelée *Jatropha curcas*. Les précurseurs ont été activés chimiquement par NaOH avec un rapport d'imprégnation égale 4 à la température de 800°C et ce pendant 120 min. Les charbons actifs obtenus ont été caractérisés par la microscopie électronique à balayage (MEB), diffraction des rayons X (XRD) et par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier (FT-IR). Ces charbons actifs possèdent

une grande surface spécifique de 1873 m²/g, un volume poreux total de 1,312 cm³/g) et avec un diamètre moyen des pores de 28,0 nm. Par conséquent, il peut être employé comme adsorbant de faible coût et considéré comme une alternative à un charbon actif commercial. Son utilisation comme substitut au charbon actif peut contribuer à résoudre les problèmes de pollution qui se posent à l'environnement.

Les auteurs [Hassan M. Al-Swaidan](#) et al. [47] se sont penchés sur les possibilités d'utilisation des feuilles du palmier dattier comme matière première pour la production du charbon actif et pour ce faire ils ont réussi à étudier la caractérisation de ce matériau. Les résidus des feuilles du palmier dattier ont été pyrolysés en utilisant une analyse thermogravimétrique à 400 °C durant 3 heures. La surface spécifique de 1139 m²/g a été obtenue pour une concentration de 60% de H₃PO₄ utilisé comme agent d'activation. Les résultats de FTIR montrent que le charbon actif préparé présente des similitudes avec le charbon actif commercial.

[Madani N.](#) et al. [48] ont étudié la réaction d'hydrogénation du para-chloronitrobenzène en phase liquide par le palladium déposé sur un charbon actif à base de l'Alfa dérivé lignocellulosique. Ce précurseur a été utilisé pour la préparation du charbon actif en employant l'acide phosphorique et l'hydroxyde de potassium comme agents chimiques activateurs. Les charbons actifs résultants sont caractérisés par différentes techniques à savoir : la physisorption d'azote, la microscopie électronique à balayage, la spectroscopie Raman ainsi que le dosage de Boehm. Il a été montré que dans la plage des températures étudiée, la surface spécifique développée est très intéressante et atteint 1080 m²/g et 1460 m²/g avec un volume total des pores de 0,6 cm³/g et 0,7 cm³/g respectivement lorsque les agents chimiques utilisés sont l'H₃PO₄ et le KOH. Ces deux propriétés texturales confèrent en fait au charbon actif un bon potentiel comme support catalytique.

La production des charbons actifs à partir d'un précurseur original, alfa, par activation avec du dioxyde de carbone est l'objet de l'étude faite par [J.M. Valente Nabais](#) [49]. Les résultats montrent que les matériaux produits ont des propriétés intéressantes, à savoir la surface BET apparente et le volume des pores sont de l'ordre de 1122 m²/g pour la surface et de l'ordre de 0,46 cm³/g pour le volume. Il est à remarquer que les charbons actifs ont des caractéristiques de base avec des points de charge nulles entre 9, 25 et 10, 27.

L'utilisation de l'alfa pour la production de charbon actif peut créer un surplus économique précieux pour les agriculteurs, ce qui est remarquable en ce temps de crise économique.

Ghouma I. et al. [50] ont préparé à partir de noyaux d'olives par activation physique sous vapeur d'eau à 750°C des charbons actifs. Les propriétés texturales, morphologiques et la chimie de surface des charbons actifs ont été déterminées par (adsorption à l'azote, MEB, IRTF, TPD-MS).

La caractérisation par adsorption à l'azote montre que ce matériau poreux est obtenu avec une surface spécifique de 807 m²/g et un volume microporeux de 0,30 m³/g. Cependant une macroporosité hétérogène a été observée avec des tailles de pores de moins de 1mm. L'analyse des matériaux non organiques par Energie Dispersive de rayons X (EDX) montre la présence du Ca sur la surface du charbon alors que les K, Si, Mg, Na, S et P sont bloqués dans la structure de celui-ci. Les analyses de la TPD-MS et FTIR montrent la présence de différents groupements de surfaces sur le charbon actif tel que le carboxyle, le carbonyle anhydride, l'éther et les groupements quinoniques.

I.2 PRECURSEUR : LE PNEU

I.2.1 Introduction

De tout temps, les déchets synthétiques (pneus) sont considérés comme des produits polluants et sont considérés comme un problème écologique qui se pose avec acuité. Ces derniers représentent de par leur volume et leur durée de vie une source d'inquiétudes environnementales importante dans le monde entier, puisque les mêmes propriétés qui les rendent si utiles à l'homme, font également que leur retraitement soit très difficile, ils sont presque immunisés contre la dégradation biologique. Les pays industrialisés dont l'Union européenne, les Etats-Unis et le Japon sont à eux seuls responsables des rejets de plus de 5 millions de tonnes de déchets de pneus par an [51].

Le stockage et l'élimination des pneumatiques usagés sont devenus des préoccupations primordiales pour l'environnement à travers le monde. Chaque année des centaines de millions de pneus usagés, sont entreposés et cumulés dans les États-Unis et de nombreux autres pays à travers le monde [52-54].

L'Algérie depuis 2004 importe en moyenne 49,62 milliers de tonnes de pneumatiques en caoutchouc par an, selon l'Agence Nationale de Promotion du Commerce

Extérieur. Sachant que chaque pneu neuf vendus avec le temps il se transforme en un pneu usagé, et tenant compte de la perte de masse due à l'usure du pneu une fois usé, annuellement on se retrouve avec environ 45,65 milliers de tonnes de pneus usagés. Les filières classiques de valorisation des pneus usagés qui nécessitent souvent une technologie avancée, sont généralement concentrées dans les pays riches [55]. On enregistre partout dans le monde un déficit en nouvelles filières de valorisation de pneus usagés [54].

La préservation de l'environnement est une responsabilité commune. Les pneumatiques usagés représentent un déchet encombrant, polluant et préoccupant. Les auteurs Trouzine H. [56] se sont attardés sur la problématique du pneu usé en Algérie et ils ont proposé un modèle d'estimation du gisement des pneus usagés en Algérie. Les résultats semblent en bonne concordance avec les quantités de pneus importées chaque année par le pays. Une proposition de lecture de la réglementation algérienne sur la gestion des déchets solides a été proposée, complétée par une enquête sur les différentes filières de valorisation des pneus usagés existantes.

Dans ce contexte plusieurs recherches ont été faites dans le but de valoriser ces déchets synthétiques (pneus) [57,58]. Leur potentiel en tant qu'adsorbants des différents polluants s'est avéré très concluant. Ces charbons actifs sont utilisés comme combustibles, et ont été employés pour adsorber des phénols, des colorants basiques et des métaux [59], des phénols et des p-chlorophénols [60], le butane [61] et le gaz naturel [62].

Les déchets synthétiques (pneus) ont une teneur élevée en carbone [63] ce qui les rend très intéressants, non seulement comme carburant pour la production de l'énergie [64] ou dans le processus d'hydrogénation [65] mais également dans la pyrolyse [66] pour obtenir différentes fractions des produits solides, liquides, et gazeux. Le solide obtenu par la pyrolyse, environ 30- 40% du caoutchouc du pneu peut être un précurseur approprié pour la production de charbon actif. La valorisation de ces déchets synthétiques est très intéressante du point de vue économique.

La littérature rapporte que la pyrolyse du pneu, conduit à une augmentation des volumes microporeux et mésoporeux. Les déchets des pneus traités avec l'acide chlorhydrique (1M) à la température ambiante suivie par l'activation à la vapeur d'eau dans laquelle un mélange de vapeur/azote (77 : 23, v/v) ont été employés. Le charbon actif

obtenu a une superficie spécifique de 1119 m² et un volume mésoporeux de 1,62 cm³/g [67].

La taille des particules de déchets de pneu influe sur la porosité du charbon actif. La surface ainsi que le volume des micropores du charbon actif produit à partir du caoutchouc en poudre de pneu (taille < 0,42 mm) sont de 5 à 40% plus élevés que les charbons préparés à partir des particules dont la taille est plus grande (taille < 2,0 mm) [68].

De nombreuses recherches attestent que les petites particules ont permis une meilleure diffusion des molécules de vapeur dans la structure, menant à une activation plus homogène du précurseur carbonisé.

La littérature rapporte aussi que le déchet de pneu activé par la vapeur d'eau et sous azote avec les proportions (80:20 v/v) à la température de 900°C pendant 11 heures, produit une surface spécifique et un volume microporeux respectivement de 1070 m²/g et 0,50cm³/g [68].

Cependant, il faut noter que d'autres auteurs sont arrivés à une conclusion différente et suggèrent que la taille des particules limite l'effet du développement de la surface dans l'activation par le CO₂ [69].

Par contre nombreux sont ceux qui pensent que l'oxygène semble être inefficace dans le développement de la porosité, suite à l'étude d'un déchet de pneu qui a été carbonisé à la température de 900°C sous un débit d'azote pendant 1 heure suivie par une activation à l'oxygéné (O₂) car l'activation utilisant la vapeur d'eau à 900°C pendant 3 h a produit un charbon actif avec une surface spécifique seulement de 302 m²/g [59].

D'après certaine recherche, le gaz carbonique est considéré comme étant l'agent potentiel dans la production du charbon actif du pneu. Le charbon actif obtenu par l'activation physique (CO₂) à la température de 900 °C donne une superficie de 813 m²/g [69].

D'autres travaux ont été consacrés à la valorisation de pneus usagés et de leurs caractéristiques.

Ariyadejwanicha P. et al. [70] ont valorisé un déchet de pneu en le carbonisant à 500° C sous atmosphère inerte ensuite, en l'activant à la vapeur à 850°C. Le produit obtenu

possède une surface spécifique de $737 \text{ m}^2/\text{g}$ et un volume de mésopores de $1,09 \text{ cm}^3/\text{g}$. Pour améliorer encore les propriétés poreuses de ce charbon actif, ils l'ont traité avec du HCl (1M) à température ambiante pendant 1 jour avant l'activation à la vapeur. Ce traitement a développé une surface spécifique et un volume de mésopores de $1119 \text{ m}^2/\text{g}$ et de $1,62 \text{ cm}^3/\text{g}$ respectivement. Le matériau obtenu a montré une capacité d'adsorption de colorant plus grande que le charbon commercial en raison de son plus grand volume mésoporeux.

Dans les travaux réalisés par [Zabaniotou A.A.](#) et al. [71], la partie en caoutchouc des pneus de voitures d'occasion a été transformée par pyrolyse sous atmosphère. Les expériences ont été réalisées dans un réacteur à pression atmosphérique (sous atmosphère d'hélium). L'effet de la température sur le rendement des produits a été étudié. L'activation a été effectuée dans un réacteur tubulaire en acier inoxydable. Il a été montré que les caractéristiques des pneus présentent une réactivité plus élevée à la vapeur qu'avec le CO_2 et présentent des surfaces spécifiques de l'ordre de $1100 \text{ m}^2/\text{g}$, comparables à ceux des charbons actifs disponibles dans le commerce.

Dans une autre étude faite par [Mingbo Wu](#) et al. [72], des fibres de carbone sont produites à partir de précurseurs à base de polyacrylonitrile (PAN) activé chimiquement par l'hydroxyde de potassium (KOH) à titre de réactif actif. Les fibres obtenues possèdent une très grande surface spécifique entre $2500\text{-}3000 \text{ m}^2/\text{g}$. Les paramètres optimaux du procédé sont les suivants: le rapport en poids de KOH sur la matière de départ est d'environ 75%, la température d'activation est de 1073 K , le temps d'activation est de 30 min. Il a été montré que les tendances de la variation de la capacité d'adsorption du benzène vis à vis de la surface spécifique sont presque identiques.

Dans un autre laboratoire et à la même époque [A. Zabaniotou](#) et al. [73], des charbons actifs ont été préparés à partir de pneus usagés. Une procédure d'activation en deux étapes consistant à une : pyrolyse à 800°C dans une atmosphère inerte pendant 45 min suivie d'une activation avec de la vapeur en présence de CO_2 à 970°C dans un réacteur à l'échelle du laboratoire. La technique d'adsorption et la SEM ont été utilisés pour caractériser les charbons actifs produits. La surface spécifique atteint la valeur de $432 \text{ m}^2/\text{g}$ pour un temps d'activation de 150 min et les photos de SEM montrent principalement des mésopores. Les résultats ont été comparés à ceux rapportés dans la littérature et le charbon commercial au NORITGL50.

Hayashi J. et al. [74] ont préparé un charbon actif ayant une surface spécifique élevée à partir d'une mousse de polyuréthane par activation chimique avec K_2CO_3 et l'influence de quelques paramètres telle que la température de carbonisation, le taux d'imprégnation et la structure des pores du charbon actif préparé a été étudiée. Ils ont constaté que la surface spécifique du charbon actif prend valeur maximale (environ $2800\text{m}^2/\text{g}$) à une température de carbonisation de 1073 K et à un taux d'imprégnation de 1,0. La capacité d'adsorption de trois polluants organiques tels que : benzène, l'acétone, et l'octane sur ces charbons actifs est très grandes que celles étudiées sur des charbons actifs obtenus sur des coquilles de noix de coco.

Les auteurs Gonzalez et al. [75] ont préparé des charbons actifs à partir de pneus usés par gazéification avec de la vapeur et du dioxyde de carbone sous différentes températures et temps d'activation. Une procédure en deux étapes, activation (pyrolyse à 800°C sous gaz inerte suivie d'une activation à la vapeur ou du dioxyde de carbone). Ils ont étudié l'effet de la température d'activation de (750 à 900°C) et le temps d'activation de (1-3 h). Ils ont constaté que les volumes des mésopores, micropores et l'aire de la surface augmentent presque linéairement avec le degré d'activation. Les valeurs des surfaces spécifiques de la BET sont de $1317\text{ m}^2/\text{g}$ et $496\text{ m}^2/\text{g}$ pour les charbons actifs obtenus par la vapeur et du dioxyde de carbone, respectivement. Ces résultats ont prouvé que la vapeur est un meilleur agent activant comparé au CO_2 .

Murillo R. et al. [76] ont étudié la valorisation des pneus usés par le procédé de pyrolyse, ils ont montré qu'il pourrait se faire au-dessus de 500°C et que les rendements en huile étaient toujours supérieurs à 40%. Ils ont remarqué que la durée de la réaction et la vitesse de chauffage n'influent aucunement sur le rendement et sur la conversion des huiles observées dans l'intervalle étudié. Les matériaux obtenus après pyrolyse des pneus sont principalement des matériaux mésoporeux avec une surface faible, mais aptes à être utilisés comme adsorbants dans les processus d'activation. En raison de la haute valeur calorifique contenue dans ces résidus solides, ils pourraient être une bonne source d'énergie obtenue par combustion.

Une autre étude faite par Lopez G. et al. [77] pour préparer des charbons actifs en utilisant la vapeur en tant qu'agent d'activation, l'effet de temps de température et l'activation a été étudiée. Les échantillons de carbonisation utilisés dans l'activation ont été

obtenus par pyrolyse dans un réacteur à 500°C. L'activation a été effectuée à 850 et 900°C dans un réacteur à lit fixe. Pendant le processus, une structure mésoporeuse du charbon actif est développée, avec un diamètre de pore prédominant de l'ordre de 500 Å et des surfaces BET supérieures à 500 m²/g pour les deux températures étudiées. En outre, la teneur en soufre diminue considérablement lors de l'activation. Cette réduction de la teneur peut être la clé pour l'application industrielle des charbons dérivés des pneus, soit comme les charbons actifs ou comme des noirs de carbone pour la fabrication de pneumatiques.

Il est possible d'obtenir un charbon actif avec une surface de 414 m²/g pour des déchets de pneus sans l'étape de pyrolyse à la température de 900°C, l'étude a été effectuée par [Betancur M. et al \[78\]](#) avec un débit volumétrique de 150 ml/ min de CO₂ pour un temps d'activation de 180 min dans un réacteur à lit fixe. Ce travail a été fait sans une étape de dégazage, montrant que les propriétés texturales du précurseur peuvent être comparées aux valeurs de la surface spécifique des charbons actifs subissant une étape de pyrolyse préliminaire. Dans ce sens, le processus en une étape peut être avantageux lorsque sa mise en œuvre à l'échelle industrielle est considérée, parce que les investissements et les coûts d'opération peuvent être réduits en comparaison avec le processus en deux étapes.

L'élimination des pneus usagés pose un problème sérieux dans la gestion environnementale. En raison de la haute teneur en carbone présent dans les déchets de pneu, il est possible de convertir ces derniers en un produit valorisé tel que le charbon actif pour des applications environnementales. C'est dans cette perspective que les travaux de [Edward L.K. et al \[79\]](#) ont été faites, en effet ils ont montré que le traitement à l'acide nitrique est capable d'éliminer certaines matières minérales telles que Ca, K et Na, qui affectent la réactivité des réactions solide-gaz dans le processus d'activation physique (CO₂ comme agent d'activation). Celui-ci a développé une surface spécifique élevée (plus de 1000 m²/g) avec un volume mésoporeux de 0,855 cm³/g. La nature de ce charbon actif lui confère une structure favorable à l'adsorption des molécules de colorants de grande taille.

D'autres travaux ont été menés par [Baghel A. et al \[80\]](#) pour l'obtention des sphères de charbons actifs à base de résine prétraitée à l'acide, composé de polystyrène sulfoné de divinylbenzène. La carbonisation et l'activation ont été effectuées simultanément pour différentes gammes de températures allant de 200 à 900°C pendant 4h. Les charbons actifs préparés ont été caractérisés par microscope électronique à balayage, par thermo analyseur

gravimétrique, et par analyse CHNS. Les valeurs de la surface spécifique et du volume poreux sont respectivement de 976 m²/g de 0,68 ml /g. Les sphères de charbon actif ont montré leur applicabilité pour l'élimination des CN (50%) et de divers métaux lourds tels que Pb(II), Mn (II), Hg (II), Cu (II), Cd (II), Zn (II) et Ni (II) (50-90%) à partir de leur solution contaminée.

Lopez F.A. et al. [81] ont préparé des charbons actifs par thermolyse des pneus usés. La carbonisation de ce déchet a été faite dans le but d'éliminer les alcalins ou les acides aussi pour réduire son contenu en cendres, en zinc, en soufre, et en silice. La teneur des impuretés la plus faible a été obtenue avec un traitement de H₂O et de HNO₃. Le produit de carbonisation résultant a été déminéralisé puis soumis à une activation par KOH ou CO₂. La surface spécifique du charbon actif traité par de KOH est de 242 m²/ g, alors que celle activée par du CO₂ est de 720 m²/ g. Les propriétés texturales de ce dernier produit, sont semblables à celles de certains charbons actifs commerciaux. L'utilisation de charbon dérivé de pneus comme un précurseur de carbone poreux pourrait rendre le traitement thermolytique de pneus usés économiquement plus attractif.

I.2.2 Généralités

Un pneu de voiture ou d'engin est composé principalement d'un mélange de caoutchouc, de noir de carbone, d'aciers et de textile divers. Les pneus usés ne sont pas catégorisés comme déchets toxiques ou dangereux, mais en cas d'incendie un dépôt de pneus présente un danger pour la santé et l'environnement. Mis en décharge, les pneus provoquent une instabilité du sol de la décharge, se dégradant très lentement et créant des lieux propices à la nidification des moustiques et des rats. De plus, cela constitue un énorme gaspillage vu qu'un pneu a un pouvoir calorifique élevé. Une directive européenne interdit la mise en décharge de pneus entiers à partir de 2003 [82].

A cet effet, il est grandement intéressant de savoir qu'il est difficile et coûteux à la fois d'assurer une bonne gestion des déchets et ce quelle que soit sa nature et en particulier les pneus, tout en respectant l'environnement. La création des entreprises homologuées devient une nécessité incontournable pour collecter les pneus usés afin de les valoriser. Jusqu'à la décade précédente, le développement et la protection de l'environnement étaient des tendances qui apparaissaient comme de grande contradiction idéologique, c'est ainsi que dans les années quatre-vingts, un certain nombre de catastrophes aux conséquences

graves comme les forêts mortes, les lacs atrophiés, les accidents dans les entreprises chimiques et la disparition de certaines espèces animales, ont fini par attirer et changer l'opinion publique mondiale. On commençait alors à reconnaître que les investissements en faveur de la protection de l'environnement, ne sont plus des pertes pour la communauté et peuvent constituer une contribution positive dans le développement économique (réalisation de profit en termes de bilan) et la protection sociale (lutte contre le chômage) [82].

Dans cet ordre d'idée de développement économique et de la promotion sociale, à une échelle réduite, l'exemple de la wilaya de Ouargla est frappant en ce sens que les statistiques faites au niveau de la zone d'activité industrielle de cette wilaya très importante, parce qu'elle couvre le secteur des hydrocarbures qui a lui seul assure la totalité du budget national. Le parc roulant qui est estimé à un chiffre global toutes catégories confondues de l'ordre de 60,000 pneus, chiffres arrêté au 31/11/2003 par les services de mines de la wilaya, on peut conclure qu'elle présente une source intarissable de pneus usagés et qui demande une prise en charge urgente avec une gestion rationnelle pour en tirer profit [82].

I.2.3 Définition d'un pneu

Le pneu est un composite, c'est-à-dire un assemblage solidaire de matériaux aux propriétés très diverses dont la confection requiert une grande précision, il est composé de plus de 200 constituants d'origines:

- Végétale (caoutchouc naturel et rayonne), donc renouvelable;
- Minérale (silice, renforts métalliques);
- Pétrolière (élastomères synthétiques, noir de carbone, produits chimiques) [73].

I.2.3.1 Principaux constituants d'un pneu

Si on effectue une coupe, d'un pneumatique de type radial, dans le sens transversal (Figure1.3), sa complexité, par le nombre de constituants, apparaît avec beaucoup plus de netteté, on distingue alors : (www.michelin.fr)

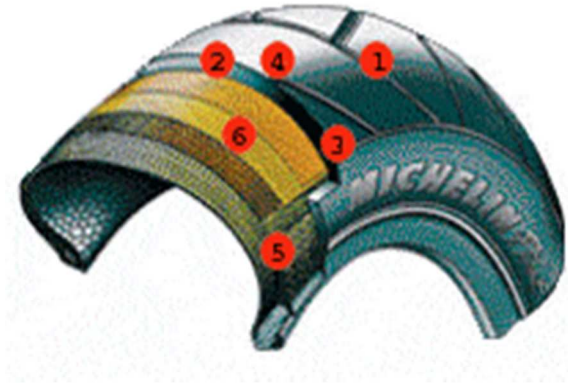


Figure 1.3 Coupe transversale d'un pneu Michelin (www.michelin.fr).

- 1- Une feuille d'un caoutchouc synthétique
- 2- La nappe carcasse
- 3- Un bourrage zone basse
- 4- Les tringles
- 5- Les nappes sommets.
- 6- La bande de roulement.

Il reste ensuite à réaliser les sculptures et à vulcaniser l'ensemble pour rendre cet assemblage parfaitement solidaire.

I.2.3.2 Caractéristiques physiques des pneus

Sur le plan chimique, un pneu est un mélange à base de caoutchouc synthétique ou naturel, dans lequel sont ajoutés des éléments améliorant les qualités de résistance et de sécurité, tels les plastifiants, les charges renforçant (noir de carbone), et les agents vulcanisant (dont le soufre).

D'autres composés chimiques sont ajoutés pour rendre plus performante la délicate opération de vulcanisation (accélérateur ultra accélérateur, activateurs, oxyde de zinc-odorants) [82]. Cependant, il faut savoir que la composition réelle des pneus est largement gardée secrète par les manufacturiers, rendant par là même, leurs recyclages plus difficiles. Le tableau 4, donne les différents constituants d'un pneu pour véhicule léger en Europe.

Tableau 4: Constitution moyenne en masse des pneus(VL) en Europe [82]

Substances	Proportion pondérale (%)
Elastomères	47
Noir de carbone	21,5
Acier	16,5
Textile	5,5
Oxyde de zinc	1,0
Soufre	1,0
Autres	7,5

Le tableau 5, présente la composition chimique d'un pneu

Tableau 5: La composition chimique d'un pneu [83]

Eléments /composé	Teneur (%)	Eléments /composé	Teneur
Carbone	70	Acide stéarique	0,3%
Fer	16	Halogènes	0,1%
Hydrogène	7	Liaisons cuprifères	200 mg/kg
Oxygène	4	Cadmium	10 mg/kg
Oxyde de zinc	1	Chrome	90 mg/kg
Soufre	1	Nickel	80 mg/kg
Azote	0,5	Plomb	50 mg/kg

I.2.3.3 Valorisation est domaine d'application des pneumatiques

Les problèmes engendrés par la dispersion de déchets de pneus rendent difficiles leur collecte et leur valorisation. Ces déchets constituent alors une menace de nuisance pour notre environnement : dépôts sauvages, émission de fumées toxiques dues au brûlage; la mise en décharge constitue un gaspillage de matière et d'énergie. Cependant les pneus usagés peuvent suivre différentes filières de valorisation :

- Le réemploi : rechapage, revente d'occasion, réutilisation en ensilage par les agriculteurs.
- La valorisation énergétique : le caoutchouc à un pouvoir calorifique élevé. Les déchets de pneus peuvent donc servir de combustible de qualité dans les cimenteries et chaudières industrielles.
- La valorisation en matière : broyage en poudrette pour une utilisation en revêtement de sol.

- La valorisation en travaux publics : le broyage de pneus utilisés comme : remblais, confortement de digue et le recyclage sous forme de déchiquetés, granulats dans les applications du type enrobés, etc. [83].

I.3. LE CHARBON ACTIF

I.3.1 Introduction

Le charbon, classiquement utilisé comme combustible, est actuellement utilisé pour ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme adsorbant. C'est un matériau solide résistant aux hautes températures avec une capacité d'adsorption qui est définie par le volume poreux et les groupes fonctionnels, principalement oxygénés, qui se trouvent à la surface.

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières qui ne sont pas classiques, concrètement à partir des déchets synthétiques et agricoles.

Les charbons actifs sont les premiers matériaux adsorbants utilisés à l'échelle industrielle notamment pour la décoloration de sirop de sucre en Angleterre dès 1794. Suite à la première guerre mondiale (usage du masque à gaz) et à l'évolution industrielle du XX^{ème} siècle, ils ont fait l'objet de nombreuses recherches leur permettant de devenir un produit industriel conventionnel, mais aussi de haute technologie [84]. Ils sont utilisés pour le traitement de l'eau potable; l'élimination des polluants organiques et inorganiques de l'effluent (gaz et liquide); la récupération des solvants et des hydrocarbures; la catalyse; la purification de l'air; la séparation de mélanges gazeux (de tamis moléculaire); stockage de gaz naturel et de l'hydrogène; stockage d'énergie dans les super condensateurs et récupération des métaux nobles [85,86]. Aujourd'hui les charbons actifs sont de plus en plus performants et sont commercialisés. Cependant, l'utilisation à outrance de ces matériaux les rend plus coûteux en raison de leurs coûts de production élevés, les scientifiques ont cherché d'autres alternatives et de nombreuses études exploitées à partir des déchets de la biomasse comme précurseurs pour réduire le coût de production.

I.3.2 Définition

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

La structure du charbon actif est proche de celle du graphite, ordonnée sous la forme d'un empilement de couches successives planes d'atomes de carbone disposés en hexagones réguliers [87].

Le charbon actif est un adsorbant non spécifique avec une structure poreuse bien développée formée majoritairement par des micropores et des mésopores de différents diamètres [88], comme représenté sur la figure 1.4.

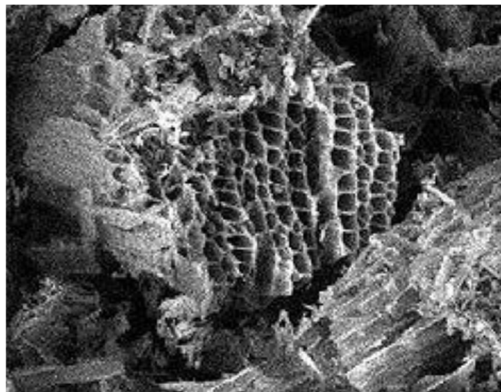


Figure 1.4 Structure du charbon actif vue sous un microscope électronique [87].

Selon leurs applications, les charbons actifs sont disponibles soit en poudre, soit en grains, soit sous forme extrudée [87].

I.3.2.1 Le charbon actif en poudre

Les charbons actifs en poudre présentent une granulométrie inférieure à 100 µm avec un diamètre moyen situé entre 15 et 25 µm. Ils ont une large surface externe et une faible profondeur de diffusion, ce qui engendre une vitesse d'adsorption très rapide. Ce charbon est principalement employé dans des applications en phase liquide et pour le traitement des flux gazeux.

I.3.2.2 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. Ce type de charbon est utilisé pour des applications en phase liquide et gazeuse.

I.3.2.3 Le charbon actif extrudé

Le charbon actif extrudé est de forme cylindrique avec des diamètres allant de 0,8 à 5mm. Il est principalement recommandé 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.

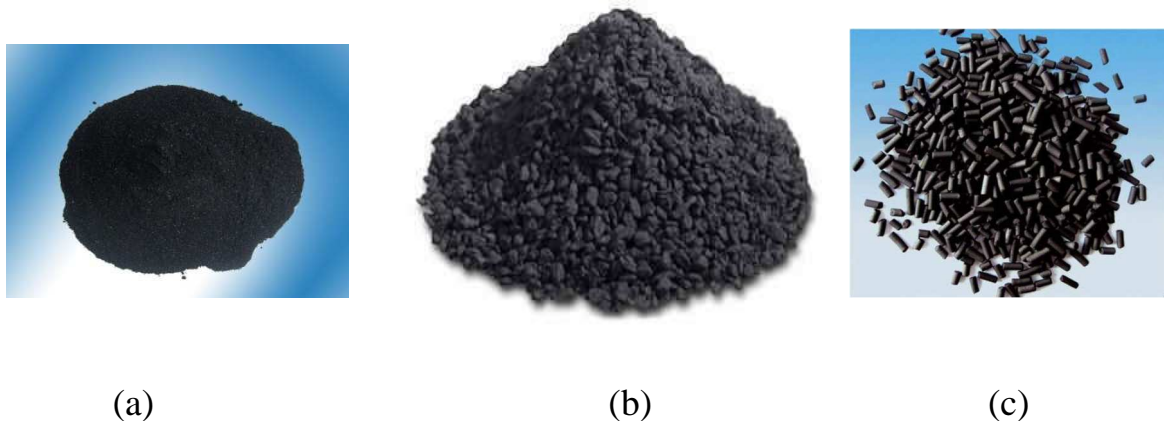


Figure 1.5 Aspect des charbons actifs: (a) Poudre, (b) granulé, (c) extrudé

Depuis quelques années, les fibres de carbone suscitent un intérêt grandissant car elles présentent des cinétiques et des capacités d'adsorption supérieures aux charbons en grains et en poudre (Moreno-Castilla, 2004) [89].

Dans des applications plus spécifiques, les charbons actifs peuvent subir des traitements supplémentaires : imprégnation de substituant variés à des fins catalytiques (Piccione, 1966)[90] recouvrement par un polymère biocompatible pour donner un revêtement lisse et perméable sans bloquer les pores (Fennimore, 1978)[91] ou mise en œuvre sous forme de tissus (Suzuki, 1990)[92].

I.3.3 Principales voies de productions

I.3.3.1 La carbonisation

La carbonisation est la décomposition thermique des matières carbonées : les espèces autres que le carbone sont éliminées. Cette étape s'effectue à des températures comprises entre 600 et 800°C en présence de sels métalliques et sous un courant continu de gaz inerte (absence d'oxygène). La carbonisation est généralement effectuée à une vitesse de montée en température suffisamment grande pour minimiser le contact entre les produits carbonisés et les produits volatils. Elle fournit des matériaux ayant une structure poreuse limite (surface spécifique d'environ 10 m²/g) et qui n'ont donc pas une forte capacité d'adsorption. La structure poreuse est ensuite étendue durant le processus d'activation.

I.3.3.2 Activation

L'activation consiste à développer la structure poreuse en éliminant les goudrons qui obstruent les pores, et à créer des fonctions de surface (généralement oxydées) qui sont à l'origine des interactions entre le solide et les molécules adsorbées. Elle peut être physique ou chimique.

L'activation physique permet de développer les pores existants et d'en créer d'autres. Elle est réalisée entre 800°C et 1000°C en présence d'un gaz faiblement oxydant (air), de vapeur d'eau, de CO₂, ou encore d'un mélange de ces gaz.

L'activation chimique consiste à imprégner le matériau de départ avec une solution concentrée d'agents très oxydants et/ou déshydratant (acide phosphorique, chlorure de zinc...). Le matériau subit ensuite une pyrolyse entre 400°C et 800°C à l'abri de l'air, puis il est lavé et séché. Le charbon actif est ainsi obtenu en une seule étape. C'est le degré d'imprégnation du matériau en matière oxydante qui définit la structure poreuse finale.

Suite à l'activation, le charbon actif acquiert une structure poreuse poly dispersée : les pores sont de formes et dimensions différentes. La répartition poreuse dépend de la nature de la matière première, mais aussi des conditions de l'activation. Les propriétés physico-chimiques d'un charbon peuvent donc varier pour un même précurseur.

I.3.4 Propriétés physico-chimiques et caractérisations

De par ses origines variées, ses procédés de fabrications divers, le charbon actif est connu pour être un matériau de structure et composition hétérogènes. Afin de mieux définir ses propriétés, différentes techniques analytiques ont été développées.

I.3.4.1 Propriétés texturales

La structure interne du composé active est constituée d'un assemblage aléatoire de «cristallites» polyaromatiques, appelés Unités Structurales de Base (USB), composés d'un empilement de graphènes (Figure 1.6a). Comme l'ordre dans lequel les graphènes sont empilés est moins parfait que dans le cas du graphite (Figure 1.6b), on parle d'une structure turbostratique que l'on retrouve dans les noirs de carbone. L'espace libre entre ces feuillets constitue la microporosité du matériau.

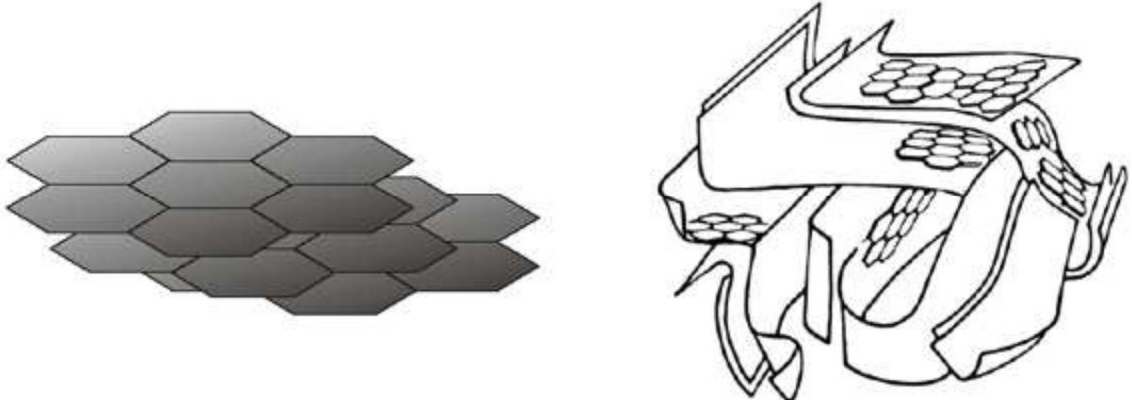


Figure 1.6 Représentations d'un modèle d'USB (a) et d'une microstructure de charbon actif (b) [93]

La structure d'un charbon est donc caractérisée par son volume poreux, la taille et la forme de ses pores. C'est ce qui est à l'origine de sa surface spécifique, c'est-à-dire de la surface développée accessible aux molécules par unité de masse de charbon.

Le charbon actif est connu pour avoir une grande surface spécifique, généralement comprise entre 800 et 2500 m²/g. Il présente également une distribution de tailles de pores très variées, incluant à la fois des micropores (de diamètre $\varnothing < 2$ nm), des mésopores ($2 < \varnothing < 50$ nm) et des macropores ($\varnothing > 50$ nm).

Ce sont ces propriétés texturales qui confèrent au charbon ses capacités d'adsorbant de multiples espèces chimiques [Stuber et coll. \[94\]](#). Généralement ce sont les micropores (voire les mesopores) qui constituent les sites d'adsorption, tandis que les macropores interviennent dans le transport des molécules jusqu'à la structure interne.

Le volume poreux et la taille des pores sont déterminés à partir d'isothermes d'adsorption-désorption d'azote à 77K.

I.3.4.2 Propriétés chimiques

Bien que le carbone soit l'élément majoritaire, il existe d'autres composés (oxygène, hydrogène, soufre, azote, minéraux,...) qui sont aussi présents et influent fortement sur les propriétés d'adsorption et de catalyse du charbon actif.

Durant le processus d'activation, des liaisons chimiques s'établissent entre ces hétéroatomes et le squelette carboné, et celle liant les atomes de carbone les uns aux autres, il existe des liens chimiques entre l'oxygène et le squelette carboné. Ils créent une fonction importante et diversifiée à la surface du solide. Ces fonctions chimiques peuvent être de caractère acide ou basique qui dépendra du nombre et de la force de chacun des types de fonctions de surface présentes.

Plusieurs travaux ont été consacrés à la caractérisation des groupements oxygénés de surface et envisagent aussi bien des techniques instrumentales (la spectroscopie infra rouge, la spectroscopie électronique de rayons x, la thermo désorption programmée de CO et CO₂,...), que les méthodes non instrumentales (la neutralisation acido-basique,...).

I.3.4.3 Fonctions de surface

La surface très développée fait des charbons actifs, des matériaux aux propriétés physiques très intéressantes. Ces éléments présents peuvent provenir du précurseur, du catalyseur d'oxydation ou des traitements postérieurs et deviennent partie intégrante de la structure chimique du matériau.

L'hétérogénéité chimique du charbon actif est donc principalement associée aux différentes fonctions de surface, surtout les groupements oxygénés, qui lui confèrent son caractère acido-basique et déterminent, selon l'environnement (pH de la solution) sa charge électrique comme l'illustre la figure ci dessous.

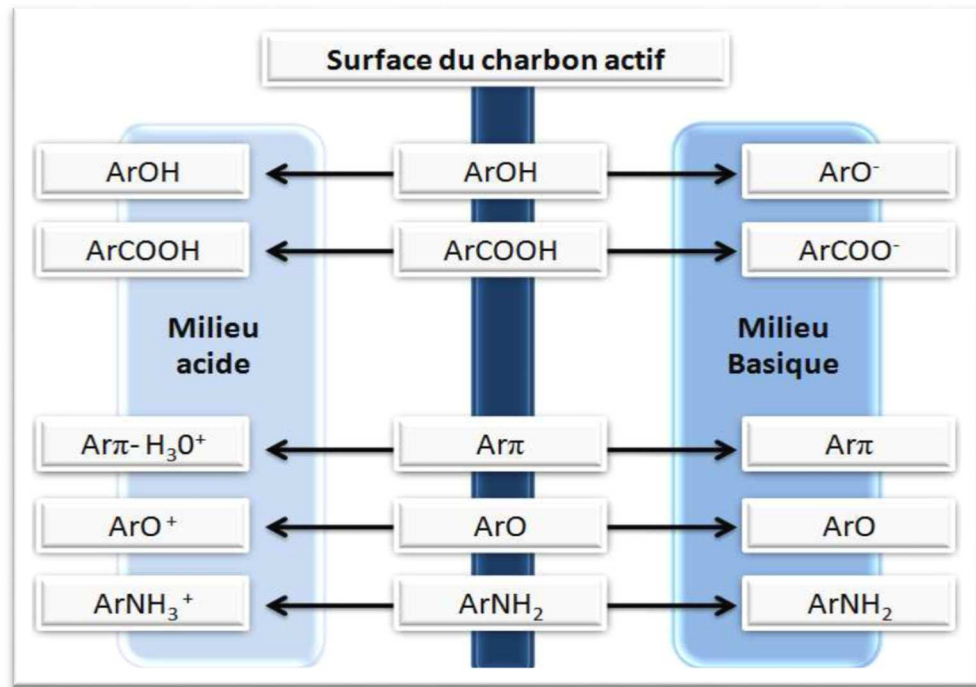


Figure 1.7 Influence des groupements fonctionnels présents en surface du charbon sur sa charge électrique [95].

Les premiers travaux s'intéressant à l'identification et la quantification des fonctions de surface ont été réalisés par Boehm [96] et Donnet [97] dans les années 1960. Globalement, il y a une majorité de groupements acides qui prédominent à la surface des pores, telles que des fonctions de types carboxyliques, phénoliques, laconiques et anhydrides. Toutefois, on peut retrouver également des groupements basiques de type chromène et pyrone. Comme indiqué sur la figure 1.8.

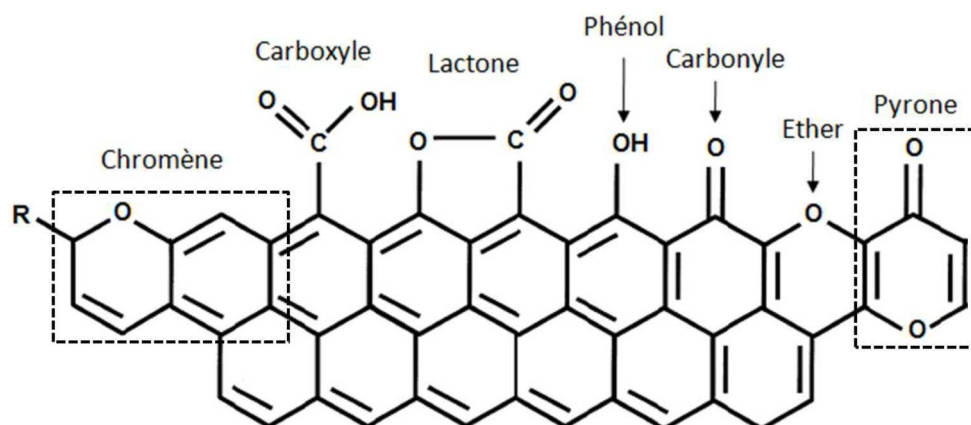


Figure 1.8 Exemples de fonctions oxygénées présentes sur la surface d'un charbon actif [98]

Les propriétés de surface du charbon peuvent être qualifiées et parfois même quantifiées par différentes analyses : mesure du pH au point de charge nulle, calorimétrie d'immersion, spectroscopie infrarouge, désorption programmée en température, méthode de Boehm... etc.

I.4. LA METHODE DES PLANS D'EXPERIENCES

I.4.1 Introduction à la méthode des plans d'expériences

I.4.1.1 Historique

Le terme plan d'expériences vient de l'anglais (Design of experments) qui se traduit par (Conception des expériences). La méthode des plans d'expériences englobe aussi bien la séquence d'essais à réaliser que l'analyse algébrique et statistique des résultats.

L'efficacité d'un plan d'expériences en terme d'informations acquises et de la fiabilité de ces informations, est supérieure à toute autre séquence d'essais non structurée de même volume.

En effet, les plans d'expériences servent à optimiser l'organisation des essais. Cette organisation permet de maximiser le ratio informations recueillies / nombre d'essais réalisés. Elle permet aussi d'obtenir la meilleure précision possible sur la modélisation des résultats.

Cette méthode est basée sur des règles mathématiques strictes, et exige une démarche rigoureuse de la part de l'expérimentateur. Elle encourage le travail de groupe, et la mise en commun et la synergie du savoir et du savoir-faire, et la réflexion préalable à l'action.

L'histoire de la méthode remonte au début des années 30. C'est en cherchant à résoudre le problème de la minimisation des erreurs expérimentales dans le domaine de l'agronomie, que le statisticien anglais sir [Ronald Aylmer. Fisher](#), établit les fondements des plans d'expériences.

Après 1945, les recherches et publications de statisticiens comme: [Yate](#), [Youden](#), [Cochran](#), [Plackette](#) et [Burman](#), [Box](#) et [Hunter](#) et bien d'autres [99], enrichissent et propagent la méthode. A partir des années 50, les deux Japonais, [Taguchi](#) et [Masuyama](#),

élaborent des tables permettant de construire des plans orthogonaux adaptés aux problèmes industriels. Ils ont ainsi contribué à une méthodologie facile à appliquer.

Ainsi, initialement difficile d'accès, la méthode des plans d'expériences se laisse apprivoiser, adapter et vulgariser, pour conquérir un cercle d'utilisateurs de plus en plus large, et des domaines d'application de plus en plus divers: l'agronomie, la chimie, la mécanique, le marketing et même dans la qualité. Elle l'est d'autant plus de nos jours, avec l'existence de logiciels destinés à la construction des plans d'expériences et à l'analyse des résultats.

I.4.1.2 Performances et limites de la méthode

La démarche traditionnelle d'expérimentation qui consiste à faire varier les facteurs étudiés l'un après l'autre, présente les failles suivantes:

- ✓ Les essais sont réalisés d'une manière séquentielle, sans planification préalable de l'ensemble, et l'interprétation des résultats se fait pas à pas. Cela conduit à une campagne expérimentale d'une durée longue et aléatoire, et jette le doute sur la solution retenue.
- ✓ Les facteurs sont variés l'un après l'autre, un facteur à la fois, ce qui ne permet pas la mise en évidence des interactions (couplage des effets) entre ces facteurs.
- ✓ La difficulté de la mise en évidence de la variabilité naturelle des grandeurs étudiées (réponses) occasionnée par les différentes sources de fluctuations. Cela entache les résultats, les prévisions et les conclusions d'une incertitude qui peut être importante.

Dans la méthode des plans d'expériences, la réflexion profonde dans la planification des essais, permet de réfléchir moins et de se poser moins de questions après la réalisation de ces essais. La méthode puise son efficacité dans l'utilisation de deux outils complémentaires:

- L'outil algébrique qui permet de faire varier tous les facteurs en même temps (à la fois) pour tenir compte de leurs couplages. Cela permet de gagner de la précision dans les résultats, la modélisation et les prévisions.
- L'outil statistique permet de faire la part de ce qui est dû à la variabilité naturelle, et de ce qui est dû aux effets réels des facteurs, car les résultats d'essais ne sont jamais parfaitement reproductibles (grandeurs aléatoires).

Cette méthode permet de répondre aux questions suivantes :

- Parmi les facteurs retenus à priori, quels sont ceux qui ont une influence réelle sur la réponse étudiée ? (Criblage).
- Parmi les facteurs ayant une influence réelle, quels sont ceux qui sont réellement importants ? (Hiérarchisation)
- Quelles valeurs (nominale ou tolérance) donner aux facteurs influents pour que la réponse soit optimisée ? (Optimisation)
- Comment minimiser, voir neutraliser les effets indésirables de facteurs non maîtrisables ou coûteux à maîtriser (facteurs bruit) ? (Robustesse)

I.4.1.3 Terminologie

La méthode des plans d'expériences utilise une terminologie bien adaptée dont les éléments les plus courants sont :

-Système : Le système à étudier peut être un produit, un processus ou un dispositif quelconque. Il est considéré comme une boîte noire

-Réponses : Ce sont les grandeurs qui intéressent l'expérimentateur, et qui sont mesurées à chaque essai. Elles sont notées (y_i).

-Facteurs : Les facteurs sont les variables ayant à priori une influence sur une ou plusieurs des réponses étudiées. Ils sont notés A, B, C, \dots, Z en coordonnées d'origine (dans la modélisation discontinue), et par la lettre x en coordonnées centrées réduites. Des indices (i, j) permettent de distinguer le facteur et son niveau. Les niveaux d'un facteur sont les valeurs qu'il peut prendre dans son domaine de variation.

Le passage entre ces deux types de coordonnées se fait par :

$$x = \frac{A - (A_{+1} + A_{-1})/2}{(A_{+1} - A_{-1})/2} \quad \text{Eq. 1.1}$$

Avec :

A_{-1} , A_{+1} sont respectivement la borne inférieure et la borne supérieure du domaine de variation du facteur A auxquelles correspondent les niveaux -1 et $+1$ en coordonnées centrées réduites.

- Interactions : Deux facteurs A et B sont en interaction si les effets de l'un dépendent du niveau de l'autre et réciproquement. Elle est notée AB , et son nombre de niveaux est le produit des nombres de niveaux de A et B . Seules les interactions d'ordre 2 (entre deux facteurs) sont prises en compte.
- Modèle : Les lois de comportement du système sont représentées par des modèles empiriques de la forme.

$$y = f(x_1, x_2, \dots, x_n) + h(w) \text{ où } y = g(A, B, \dots, Z) + h(w) \quad \text{Eq.1.2}$$

Avec :

y : la réponse étudiée

A, B, C, \dots, Z où x_i : les facteurs

w : Variable aléatoire

Il est décomposé en deux parties :

f, g : la part déterministe décrivant l'influence (les effets) des facteurs et leurs interactions. Elle est modélisée algébriquement.

h : la part aléatoire modélisée statistiquement par une loi de probabilité caractérisant la variabilité naturelle du système. L'écart type sera une caractéristique de sa dispersion.

I.4.1.4 Phases de mise en œuvre d'un plan d'expériences

La conduite d'une expérimentation obéit à une démarche précise qui est facilitée par l'application de la méthode des plans d'expériences. Celle-ci met à profit une réflexion collective approfondie qui balise la préparation de l'expérimentation et prépare l'interprétation des résultats. Les principales étapes de la méthode sont: l'instruction du problème, la construction du plan, la préparation et la réalisation des essais, l'analyse des résultats, la validation de la solution, et enfin l'interprétation et les conclusions.

L'instruction du problème doit être traitée avec la plus grande minutie car elle constitue la base du travail à réaliser.

I.4.1.4.1 L'instruction du problème

La première étape est l'observation des faits. Elle consiste à documenter d'une manière objective l'ensemble des questions susceptibles d'apporter une description exhaustive du problème. La formalisation du problème constitue la deuxième grande étape de l'instruction.

I.4.1.4.2 Formalisation du problème

Cette étape consiste successivement en:

-La définition des objectifs et des contraintes de l'étude

Les objectifs de l'étude doivent être formulés sous forme de cahier des charges qui précisera le thème de l'étude et les objectifs, de préférences quantifiées, à atteindre. Les contraintes sont le plus souvent liées aux facteurs coût et durée de l'étude.

-La définition des réponses

Suivant le type de l'étude, il s'agit de décliner les objectifs en grandeurs à modéliser ou à optimiser ou autres, auxquelles seront associées une ou plusieurs réponses. Ces dernières doivent être caractéristiques de l'objectif, quantitatif, économique, facile et rapide à mesurer.

-Choix de la stratégie d'expérimentation

Ce choix dépend essentiellement de la nature du problème, des objectifs à atteindre des connaissances initiales sur le problème, et des contraintes de réalisation du plan. Il permettra de définir la quantité de facteurs à retenir, le type de la modélisation et du plan d'expériences, ainsi que la séquentialité de l'enchaînement de l'étude.

Il existe trois types de stratégies:

- la prévision / optimisation (P);
- la quantification (Q);
- la robustesse (R).

▪ La stratégie (Q) est qualifiée de screening, débroussaillage, criblage ou tamisage. Elle s'applique surtout pour identifier les facteurs influents et ceux qui ne le sont pas,

hiérarchiser les facteurs selon l'importance de leurs effets, et la recherche d'extremums. Elle conduit généralement à choisir un modèle d'ordre 1 où toutes les interactions sont négligées, sauf celles connues comme étant très importantes. On prend généralement deux niveaux pour chaque facteur.

- La stratégie (*P*) répond à un objectif de recherche de valeur nominale ou à la nécessité de déterminer le modèle précis d'une loi de comportement pour la prévision et/ou l'optimisation. Elle conduit à choisir un modèle d'ordre 2 (avec interactions) avec généralement plus de deux niveaux pour chaque facteur. Ce modèle permet de prévoir avec précision la valeur de la réponse pour n'importe quelle combinaison du plan complet ou même dans tout le domaine d'étude si le modèle est continu.
- La stratégie (*R*) est complémentaire aux deux précédentes. Elle est adoptée dans le cas où l'on cherche une solution robuste au problème, c'est à dire une solution qui soit la moins sensible à la variabilité naturelle occasionnée par les facteurs de bruit mal maîtrisés. Le principe est de chercher à positionner les facteurs bien maîtrisés à des niveaux susceptibles de neutraliser au mieux les effets des facteurs de bruit, et en même temps, atteindre les autres objectifs de l'étude.

I.5. ADSORPTION

I.5.1 Introduction

La problématique de l'environnement se pose avec acuité et fait désormais partie intégrante des stratégies de développement conçues et mises en œuvre dans chaque pays. Les activités industrielles représentent une source de pollution très importante et contribuent d'une façon certaine à la détérioration de l'environnement et par de là nuisent à la santé publique.

Les rejets de l'industrie du textile constituent d'énormes nuisances pour la santé humaine, en particulier les différents colorants qui sont utilisés en excès pour améliorer la teinture. De ce fait les eaux des rejets se trouvent fortement concentrées en colorants dont le faible taux de biodégradabilité rend les traitements biologiques difficilement applicables voire inopérant, ce qui constitue une source de dégradation de l'environnement [100].

La dégradation de certains colorants utilisés, produit des substances cancérigènes et des produits toxiques, par conséquent leur traitement ne doit pas dépendre uniquement de la dégradation biologique, mais nécessite des études plus élaborées.

Des procédés physiques et chimiques ont été largement étudiés pour éliminer les métaux lourds, polluants des eaux usées à des concentrations élevées. Certains de ces procédés sont la coagulation-floculation [101], la précipitation chimique, l'ultrafiltration, la méthode électrochimique et tout dernièrement l'électrocoagulation [102]. L'utilisation du charbon actif dans le processus d'adsorption est très sollicitée. Le charbon actif présente une grande capacité d'adsorption due essentiellement à sa grande surface spécifique toutefois ce procédé reste très coûteux.

Les recherches se sont alors orientées vers les procédés de traitement utilisant les matériaux naturels tels que les argiles, les matières agricoles (sciures de bois, déchets agricoles, charbons actifs...) et certains rejets industriels en raison de leur disponibilité et de leurs faibles coûts [103,104].

I.5.2 Recherche bibliographique

De nombreux travaux scientifiques sur l'adsorption ont été réalisés dans différents laboratoires de différents horizons. C'est ainsi que plusieurs types d'adsorbants d'origine naturelle (charbons actifs, zéolites, tufs, argiles etc.) ou synthétique (argiles pontées, gels de silice, résines etc.) ont été testés dans l'adsorption de plusieurs micropolluants organiques phénols [105], acides humiques [106], pesticides [107], colorants [107,108] et inorganiques notamment les métaux lourds [109].

Les travaux de Zermane et al.[110] ont porté sur l'adsorption en systèmes monocomposés simples du Jaune Basique 28 (JB28), du 4-nitrophénol (4-NP), des acides humiques (AH) et du cadmium (Cd) comme polluant inorganique modèle sur trois argiles organophiles pontées au fer, à l'aluminium ou au titane et deux oxyhydroxydes ferriques (goethite α -FeOOH et hydroxyde de fer amorphe HFO). Des essais d'adsorption en mélanges binaires de quatre couples d'adsorbats (JB28/4-NP); (JB28/AH); (JB28/Cd) et (AH/4-NP) ont été réalisés en examinant les effets du pH, du rapport massique adsorbat/co-adsorbat et de la nature des solutés en termes de taille, solubilité, polarité et de structure. Les quantités adsorbées du JB28 dans les trois couples d'adsorbats correspondants augmentent avec l'augmentation des rapports massiques notamment dans le cas des oxyhydroxydes ferriques par effet synergétique. Les quantités adsorbées du 4-

NP dans les deux couples (JB28, 4-NP) et (AH, 4-NP) augmentent considérablement lorsque les molécules JB28 et/ou AH sont présentes dans les mélanges comme co-adsorbats. Dans les mélanges binaires (JB28/AH) et 5AH/4-NP) les quantités adsorbées des AH augmentent à cause de l'effet synergétique. Les résultats expérimentaux obtenus dans les systèmes en mélanges binaires ont été modélisés. Le modèle de Freundlich est le plus représentatif avec un coefficient d'ajustement de l'ordre de 0,98.

L'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels a été réalisée par Aksas et al.[111], l'objectif étant d'étudier le potentiel d'utilisation des matériaux naturels (mélange homogène de noyaux de dattes et de grignons d'olives) issus de l'activité agricole pour le traitement des eaux usées chargées en polluant métalliques (le chrome). L'adsorption a été étudiée en milieu dispersé (batch) et dynamique (colonne). Les résultats ont montré que l'adsorption est maximale pour un p H =5,6 et qu'elle croît avec la température et avec la concentration initiale du chrome dans la solution. Le modèle de Langmuir représente mieux les isothermes d'adsorption du chrome que d'autres modèles étudiés. Finalement leurs travaux ont montré que l'adsorption du chrome augmente avec l'augmentation du taux de grignon d'olives dans le mélange (grignon d'olives et noyau de datte).

Dans leurs travaux Thouraya Bohli et al. [112] rapportent que les performances d'un charbon actif microporeux préparé par voie chimique à partir de noyaux d'olives pour éliminer les espèces Cu(II), Cd(II) et Pb(II) à partir de solutions aqueuses simples et binaires ont été étudiées en batch. Le charbon actif obtenu a été caractérisé par BET, SEM, DRX, FTIR et titrage de Boehm. L'effet du pH initial et le temps d'équilibre ont été étudiés. Les cinétiques d'adsorption ont été jugées très rapides et le modèle du second ordre représente parfaitement les données expérimentales de la cinétique d'adsorption des métaux étudiés. Les isothermes d'adsorption reflètent parfaitement le modèle de Redlich–Peterson et les quantités adsorbées maximales déterminées par le modèle de Langmuir sont dans l'ordre suivant : Pb(II) > Cd(II) > Cu(II). De même les isothermes d'adsorption binaire ont montré l'importance de l'affinité du Cu(II), en présence du Cd(II) ou Pb(II) à la surface du charbon actif. Un phénomène d'adsorption compétitive antagoniste a été observé. Les expériences de désorption ont indiqué que 59,5 % environ du Cu (II) et 23 % du Cd (II) sont désorbés avec une solution d'acide sulfurique diluée.

L'étude de [Leandro Vinicius Alves Gurgel et al. \[113\]](#) a porté sur l'adsorption de Cu (II), Cd (II) et Pb(II) à partir de solutions aqueuses contenant le triéthylènetétramine. Pour cela ils ont préparé deux nouveaux matériaux, MMSCB 3 et 5, provenant de la bagasse de canne à sucre. Les quantités de MMSCB 3 et 5 ont été synthétisés à partir d'une MMSCB1 utilisant deux méthodes différentes, comme celles décrites par [Gurgel et Gil \(2009\)](#). Dans le premier procédé, le MMSCB 1 a été activé avec du 1,3-diisopropylcarbodiimide et dans le second avec de l'anhydride acétique (pour former un anhydride interne), puis ils les ont fait réagir à la fois avec le triéthylènetétramine, afin d'obtenir le MMSCB 3 et 5. Les nouveaux matériaux obtenus ont été caractérisés par FTIR, et par analyse élémentaire. Les résultats de l'adsorption ont montré que la capacité de MMSCB 3 et 5 pour adsorber Cu^{2+} , Cd^{2+} , et Pb^{2+} à partir de solutions aqueuses d'ions métalliques unique a été évaluée à différents moments de contact pour différents pH avec des concentrations initiales d'ions métalliques. Les isothermes d'adsorption ont été ainsi représentées par le modèle de Langmuir. La capacité maximale d'adsorption de MMSCB 3 et 5 pour Cu^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} est respectivement 59,5 , 69,4 et 86,2 pour le MMSCB3 et 106,4, 158,7 et 222,2 mg / g, pour le MMSCB5.

L'étude de l'adsorption du phénol sur charbons actifs obtenus à partir de coquilles d'œufs a été étudiée par [Liliana Giraldo et al. \[114\]](#). Les résultats obtenus montrent que les solides poreux sont obtenus avec des surfaces spécifiques importantes, ce qui permet l'adsorption de phénol. Trois modèles ont été appliqués pour l'étude des isothermes d'adsorption à savoir Freundlich, Langmuir et Toth. La valeur négative de ΔS° montre la stabilité du processus d'adsorption, ou les résultats de ΔH° et ΔG° indiquent la nature exothermique du procédé d'adsorption sur la surface de tous les échantillons synthétisés. Les résultats ont montré que ce nouveau adsorbant est peu coûteux, disponible et peut-être appliqué pour l'élimination du cuivre contenu dans des effluents industriels. Enfin, la capacité d'adsorption du phénol sur charbon actif préparé à partir de coquille d'œufs est de 192 mg/g.

L'adsorption des ions des métaux lourds sur un charbon actif a été étudiée par [R. Baccar et al. \[115\]](#). Afin d'améliorer la capacité d'adsorption de ce charbon, une modification des caractéristiques chimiques de la surface de matière de sorption a été réalisée, en utilisant comme oxydant KMnO_4 . L'efficacité de ce traitement a été évaluée compte tenu de l'adsorption des ions Cu^{2+} en tant que modèle pour les espèces métalliques.

Des tests d'adsorption sur colonne ont montré la forte capacité d'adsorption du charbon actif afin de réduire KMnO_4 insoluble en oxyde (MnO_2). Les résultats révèlent que la capacité d'adsorption est maximale et dépasse 37,9 mg de Mn /g d'adsorbant. Une nette augmentation de la capacité d'absorption de cuivre sur charbon activé modifié a été observée. Ainsi, ils sont arrivés à la conclusion que la capacité d'adsorption du cuivre peut être triplée si on modifie le charbon actif produit par traitement du permanganate dans des conditions spécifiées.

Le potentiel d'élimination des ions Pb (II) des systèmes de traitement des eaux usées a été étudié par adsorption sur charbons actifs préparés à base de tiges de maïs brute et traité. Cette étude a été menée par Upenyu Guyo et al. [116]. Des expériences de traitement par lots ont été réalisées et l'étude de quelques paramètres tels que le pH (2-8), la concentration de dosage (2-30 g /L), le temps de contact (5-180 min), la température (20-45°C) et les concentrations d'ions de métal (10 à 50 mg/L) ont été réalisées. Où l'étude a montré que les résultats d'adsorption dépendent de la valeur du pH, et le maximum a été obtenu à pH 5. Les capacités de sorption des eaux brutes et traitées sont respectivement de 19,65 et 27,10 mg/g. Les données d'adsorption reconduisent favorablement pour le modèle de l'isotherme de Langmuir. Des études cinétiques ont révélé que le processus d'adsorption suivi est du type pseudo-second ordre. Les paramètres thermodynamiques calculés ont montré que l'adsorption du Pb (II) était spontanée et de nature exothermique. Par conséquent, cette étude a démontré que les deux types de tiges de maïs pourraient être utilisés comme adsorbants pour le traitement de Pb (II) à partir des eaux usées industrielles.

Le charbon actif dérivé des déchets de noix de coco a été étudié comme un adsorbant approprié pour l'élimination des ions de métaux lourds tels que Pb (II), Hg (II) et Cu (II) à partir d'effluents industriels par procédé d'adsorption par lots [117]. Le charbon a été caractérisé par analyse élémentaire, spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, diffraction des rayons X, microscopie électronique à balayage, analyse thermique gravimétrique et thermique différentielle ainsi que par analyseur de surface et de titrages potentiométriques. Les différents paramètres tels que la concentration initiale du métal, le temps de contact, le pH et la dose d'adsorbant sur l'adsorption d'ions métalliques ont été étudiés. L'adsorbant a révélé un bon potentiel d'adsorption pour Pb (II) et Cu (II) à pH 6,0 et de l'Hg (II) à pH 7,0. Les données cinétiques expérimentales révèlent un meilleur

ajustement avec l'équation du pseudo second ordre plutôt que le pseudo premier ordre. Le modèle de l'isotherme de Freundlich a été jugé plus approprié pour représenter les résultats expérimentaux des isothermes d'équilibre pour les trois métaux.

Les capacités d'adsorption du charbon actif diminuent dans l'ordre: Pb (II) > Hg (II) > Cu (II).

Les auteurs [Ghouma Imen](#) et al. [118] ont centré leurs travaux sur l'adsorption de NO₂ sur des charbons actifs préparés à partir des noyaux d'olives activées physiquement. Dans cette étude l'adsorption de NO₂ a été examinée à différentes concentrations et à différentes températures. Le NO₂ peut s'adsorber directement sur les groupements oxygénés de surface et il peut également se réduire en NO. La TPD-MS a mis en évidence l'existence de plusieurs types de sites d'adsorption. La capacité d'adsorption de NO₂ obtenue est supérieure aux valeurs relevées pour des carbones issus de biomasses lignocellulosiques. La réduction de NO₂ en NO diminue avec l'augmentation de la concentration d'oxygène. Toutefois, une diminution de la capacité d'adsorption est observée avec l'augmentation de la température. Les charbons actifs préparés dans cette étude sont des adsorbants efficaces pour l'élimination de NO₂ des effluents gazeux.

Dans ses recherches, l'élimination du Pb (II) en utilisant des ions γ -alumine a été révélée par [Adarsh Bhat](#) et al. [119]. γ -alumine utilisé dans la présente étude a été préparée par un procédé de combustion de gel. La diffraction des rayons X a révélé que la particule a été synthétisée en phase amorphe et l'image MEB a montré une surface très poreuse qui est une propriété caractéristique d'un bon adsorbant.

Les effets du pH, concentration de plomb initiale, dosage de l'adsorbant et le temps de contact ont été étudiés. Le spectromètre d'absorption atomique (AAS) a été utilisé pour déterminer la concentration de plomb après adsorption. La capacité d'élimination du Pb(II) par γ -alumine est maximale à pH 7. L'isotherme d'adsorption de Langmuir montre une capacité maximale du Pb (II) par γ -alumine de ($Q_0 = 65,67$ mg / g). Par rapport à d'autres oxydes métalliques γ -alumine a montré une capacité d'adsorption nettement plus élevée. Bien que Pb (II) montre une adsorption dès les 35 minutes de temps de contact, au moins 90 min pour atteindre l'équilibre. Le Modèle expérimental fondé sur des statistiques telle que Box-Behnken Méthode (BBM) a été utilisé pour étudier l'effet des variables sur l'adsorption. Les résultats suggèrent que γ -alumine est un adsorbant efficace pour l'élimination du plomb.

Omar Bouras et al. [120] ont étudié l'adsorption de l'herbicide diuron et ses trois produits de dégradation: 3- (3,4-dichlorophényl) -1-méthylurée, le 1- (3,4-dichlorophényl) urée et le 2,4-dichloroanilin sur trois organo- inorgano minéraux argileux. Ces argiles à piliers modifiés par ces tensions actifs(SMPC) ont été préparées par intercalation de polycations de l'aluminium (III), le fer (III) ou de titane (IV) dans l'espace inter lamellaire de montmorillonite, suivi par la co-adsorption de bromure de cétyltriméthylammonium. La capacité d'adsorption de ces nouveaux solides microporeux a été considérablement améliorée en particulier avec Ti ou Fe-SMPC. Les isothermes d'adsorption de diuron et ses dérivés à différents pH ont été réalisés sur chaque SMPC. Ces isothermes sont généralement du type S et ont suggéré un mécanisme d'adsorption hydrophobique. Une étude comparative de l'adsorption des quatre composés sur chaque adsorbant de SMPC montre la grande capacité d'adsorption du diuron en comparaison avec ses produits de dégradation. Cette nouvelle génération d'adsorbants peut donc être considérée comme de puissants concurrents au charbon actif pour le traitement de l'eau des effluents industriels en milieu acide.

L'étude similaire de Salam A.H. Al-Ameri et al. [121] a également porté sur l'adsorption de trois complexes de Cr (III), Mn (II), et Co (II) sur charbon actif et sur une résine (Purolite S-930) du type H et Na. Les résultats montrent une forte adsorption pour le Cr(III) sur la Purolite S-930 en raison de l'interaction d'échange d'ions comparativement aux ions complexes neutres Mn (II) et Co (II) qui montre une forte adsorption sur le charbon actif. Le tracé linéaire de $(\log Q_e)$ en fonction du logarithme, montre que l'isotherme d'adsorption de ces trois complexes sur le charbon actif et la Purolite S-930 avec ces deux formes obéit au modèle de Freundlich et est du type «S» selon la classification de Giles. Les valeurs de la régression indiquent que les données d'adsorption pour ces complexes suivent les isothermes de Freundlich pour les concentrations étudiées. L'exactitude et la précision des mesures des concentrations de ces complexes ont été déterminées par la préparation d'échantillons de laboratoire standard, les résultats montrent une erreur relative comprise entre $\pm 1/8$ à $5/31$, $\pm 1,04$ à $4,82$ et $\pm 0,28$ à $3,09$ et l'écart type relatif ne dépasse pas $\pm 6,23$, $\pm 2,77$ et $\pm 4,38\%$ pour les complexes A1, A2 et A3, respectivement.

Un charbon actif commercial a été testé comme un adsorbant par Riaz Qadeer et al. [122] pour l'élimination du phénol à partir de solutions aqueuses. Les conditions optimales

pour l'adsorption maximale en termes de durée d'agitation, la quantité de l'adsorbant et la concentration de l'adsorbat ont été identifiés. Les données d'adsorption ont été obtenues par l'équation de l'isotherme de Langmuir dans toute la gamme des concentrations. L'adsorption de l'acide picrique, le pyrogallol et l'acide salicylique à des conditions sélectionnées pour le phénol ont également été étudiés. Les études d'évolution pour récupérer le phénol adsorbé à partir de charbon actif ont été effectuées avec de l'eau distillée et des solutions de NaOH et de HCl.

Les auteurs [Loredana Elena Vijan et al. \[123\]](#) ont étudié l'influence des groupements -OH et -NH₂ liés au noyau benzénique et leurs adsorptions sur un charbon actif en grains. La capacité d'adsorption des deux composés aromatiques sur ce dernier a été mesurée en régime statique avec une même quantité de charbon actif (2g) et de concentrations allant de 25 mg /L à 2000 mg /L dans des solutions de phénol et de 25 mg/L à 900 mg /L dans des solutions d'aniline. Des essais expérimentaux ont été effectués à température ambiante et à faible pH basique. Les isothermes d'adsorption obtenues dans les mêmes conditions ont montré que le phénol est mieux adsorbé que l'aniline sur le charbon actif en grains ayant une surface spécifique de 1376 m²/ g.

Les données d'adsorption en régime statique (les capacités d'adsorption statiques, les concentrations finales des solutions après adsorption) ont été traitées en utilisant les équations de Freundlich et Langmuir. L'analyse des résultats de la régression des données d'équilibre d'adsorption des deux composés aromatiques montre que les isothermes d'adsorption sont du type Langmuir.

Afin d'évaluer l'utilisation possible d'un charbon à base de déchets agro-activé préparé à partir des résidus des racines du *Hemidesmus Indicus* (HIC) comme adsorbant, les chercheurs [V. Srihari et al. \[124\]](#) ont étudié sa capacité d'adsorption dans le phénol. L'effet de la variation de divers facteurs sur la capacité d'adsorption, à savoir le pH, la concentration adsorbat initiale, le dosage d'adsorbant et le temps de contact ont été entrepris. Les résultats ont été comparés à ceux obtenus à partir de l'adsorption du phénol sur un charbon actif commercial (CAC). Les données d'adsorption ont été modélisées avec les isothermes de Langmuir et Freundlich. Les modèles cinétiques ont également été appliqués pour le pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, la diffusion intra-particules et les coefficients de diffusion. Cependant, HIC a été jugée légèrement meilleur que le CAC par les deux modèles de pseudo-premier ordre et de pseudo-second ordre. En outre, il

a été constaté que l'effet de la couche limite et du coefficient de diffusion dans les pores pour le HIC est presque le double à 1,5 fois que le CAC, respectivement.

[Boucheta A.](#) et al. [125] ont étudié l'élimination du phénol par adsorption sur un charbon brut et activé avec NaOH, ZnCl₂ et H₃PO₄ dans la région de Béchar (sud-ouest de l'Algérie). Les résultats ont clairement montré que l'activation de la houille améliore grandissement la fixation de phénol. Le taux de phénol adsorbé par charbon actif est beaucoup plus élevé que celui obtenu à partir de charbon brut à travers sa capacité de rétention. La porosité du charbon activé avec NaOH est beaucoup plus élevée que celui obtenue à partir de charbon activé par ZnCl₂ et H₃PO₄. Ils ont montré que le charbon activé peut être un moyen efficace dans les sites d'élimination industriels, en évitant la migration des polluants organiques contenus dans ces déchets dans les eaux souterraines par le phénomène d'adsorption. L'isotherme d'adsorption obtenue à partir de charbons traités peut être représentée par les équations de Langmuir et de Freundlich pour le phénol en soluté.

Deux colorants, la rhodamine B (RhB) et le méthyle orange (MO) ont fait l'objet d'étude de [Jian-Han Huang](#) et al. [126] de l'adsorption sur un polymère fonctionnalisé avec des groupements formaldéhyde carbonyle (HJ-1) en solution aqueuse. L'équation de vitesse de pseudo-second ordre était appropriée pour décrire les courbes cinétiques d'adsorptions et de la diffusion du film et intra-particules limitant l'étape de la vitesse. Les paramètres thermodynamiques de l'adsorption indiquent que l'adsorption suit un processus spontané exothermique. Le ΔH de la RhB adsorbé sur le HJ-1 est de -51,5277 à -13,7888 kJ/ mol avec une capacité d'adsorption de l'ordre de 25-55 mg /g, et celui du MO est de -24,2769 à -11,0992kJ/ mol avec une capacité d'adsorption de 20 à 50 mg / g.

[Lili Ding](#) et al. [127] ont également étudié l'adsorption de la rhodamine B(RhB) sur du charbon actif à base d'écale de riz traité. L'influence de quelques paramètres à savoir la concentration, la température et le pH sur l'adsorption de ce colorant ont été analysés. La concentration initiale de la RhB et la température ont joué un rôle important dans ce processus d'adsorption, vis-à-vis du pH qui a eu moins d'effet sur cette dernière. La cinétique d'adsorption et la thermodynamique ont été réalisées. Les résultats ont démontré que l'équation du pseudo-second ordre représente mieux la cinétique d'adsorption de la RhB. Les effets d'adsorption à l'équilibre ont été bien décrits par les paramètres du model des isothermes de Langmuir. Les paramètres thermodynamiques tels que, l'énergie libre de

la Gibbs (ΔG), le changement d'enthalpies standard (ΔH) et le changement d'entropie standard (ΔS), ont révélé que ce processus d'adsorption était spontané et endothermique. Par conséquent, on peut conclure que le charbon actif à base d'écale de riz traité est un adsorbant prometteur.

D'autres travaux relatifs à l'adsorption en systèmes binaires ont mis l'accent principalement sur les influences de certains paramètres comme la solubilité, le pH, la température, la nature de l'adsorbat et les caractères hydrophobiques et organophiliques des différents adsorbants utilisés.

Les premiers travaux relatifs à l'adsorption en mélanges binaires réalisés par [Pirbazari](#) et [Weber](#) [128,129] ont montré que les adsorptions des polychlorobiphényles (PCB) et la dieldrine dans des systèmes en compétition sur charbon actif sont affectées par la présence de substances humiques utilisées comme co-adsorbats.

Les recherches de [Fabre](#) [130] relatives à l'adsorption, en mélanges binaires de certains pesticides (comme l'atrazine, le pentachlorophénol et le lindane) en présence de substances humiques (SH) comme co-adsorbats, sur un charbon actif en poudre indiquent clairement que ces SH gênent considérablement les rétentions de ces molécules organiques principales.

En examinant les effets de l'ajout de certains tensioactifs sur l'adsorption des acides humiques (AH) sur un charbon actif commercial CAP du type F400, a été faite par [Mahi](#) et son équipe [131]. En s'appuyant sur les différents résultats obtenus, ces auteurs ont constaté que la vitesse d'adsorption du DSS reste toujours supérieure à celle des AH qu'ils ont attribuée à l'effet compétiteur entre les molécules de DSS et celles des AH envers les mêmes sites d'adsorption.

Dans un autre laboratoire, [Cathalifaud](#) et al. [132] se sont intéressés à examiner l'influence des ions d'aluminium sur l'adsorption de certaines molécules organiques de types phénoliques sur un charbon actif en poudre commercial (CAP). Les expérimentations effectuées à pH4 et pH6 ont montré que les ions Al^{3+} qui pourrait former des complexes avec les acides salicyliques ou tanniques selon le soluté ciblé, semblent ne pas affecter les rétentions des molécules.

[Sorial](#) et son équipe [133] ont conclu que la présence de la matière organique en tant que co-adsorbat dans des mélanges binaires diminue considérablement les capacités d'adsorption du charbon actif CAP vis-à-vis du chloroforme, du chlorobenzène et du dibromochloropropane qu'ils ont attribué à l'éventuelle formation d'agglomérats de molécules.

Dans une autre étude consacrée à l'adsorption compétitive de plusieurs couples d'ions métalliques sur une goethite, [Paras Trevidi](#) et son équipe [134] ont conclu que le type d'adsorption des cations Ni^{2+} , Zn^{2+} et Ca^{2+} est chimique. Ils sont arrivés à la conclusion que les affinités métal-goethite restent toujours inversement proportionnelles au degré d'hydratation multiplié par le nombre des particules d'eau dans la sphère de solvatation selon la séquence suivante: ($\text{Zn} > \text{Ni} > \text{Ca}$).

Pour leur part, [Monneyron](#) et ses collaborateurs [135] se sont intéressés à étudier des mélanges binaires à base de phénol, de l'acide benzoïque et du p-chlorophénol dont les solubilités sont respectivement égales à 95 ; 2,9 et 28 g/L. Globalement, ils ont conclu que le caractère hydrophobique de ces trois molécules reste le paramètre le plus déterminant dans l'adsorption compétitive notamment pour le couple (phénol/acide benzoïque) où le coefficient de partage (*octanol/eau*) reste le plus élevé.

Pour leur part, [Lu](#) et [Sorial](#), [136] ont observé que les effets de compétition s'inversent avec l'augmentation de la concentration totale. C'est ainsi que pour un mélange de couples (p-crésol/m-ethylphénol), le p-crésol s'adsorbe préférentiellement sur le charbon actif à faibles concentrations contrairement aux concentrations fortes où cette tendance semble s'inverser complètement.

Dans le même axe de recherche, [Singh](#) et [Yenkie](#) [137] ont étudié l'adsorption compétitive d'un mélange binaire (p-nitrophénol/phénol) et ont montré que le p-nitrophénol, le moins soluble, s'adsorbe beaucoup plus et en grande quantité que le phénol.

De leur côté, [Noroozi](#) et al. [138] ont réalisé des expérimentations relatives à l'adsorption en mélange du couple d'adsorbats à base de deux colorants cationiques (bleu basique 41 / rouge basique 18) sur un charbon actif granulé CAG commercial (F400) et un adsorbant naturel (chrysalide du ver à soie).

À travers les résultats de la modélisation basée sur les modèles de Freundlich, Myers et IAST (Ideal Adsorbed Solution Theory), il a été montré que les types de rétentions sont physiques et chimiques respectivement pour le CAG et la chrysalide du ver à soie. De plus, il a été conclu que le processus d'adsorption semble être affecté par le poids moléculaire, la taille et la nature des groupements fonctionnels de chaque molécule du colorant étudié.

À la même époque, [Shaobin](#) et [Ariyanto \[139\]](#) ont orienté leurs travaux sur l'adsorption compétitive en mélange binaire du couple d'adsorbats (vert malachite / Pb) sur des zéolites naturelles. Au terme de leur étude, ils ont montré que les cinétiques d'adsorption de chaque soluté (Pb^{2+} ou vert malachite VM), utilisés en systèmes monocomposés simples, sont toujours de premier ordre. Ils sont arrivés à la conclusion que le Pb s'adsorbe de manière diffusionnelle en suivant une seule étape contrairement au colorant dont la rétention s'effectue en deux étapes. En revanche dans le système binaire, les capacités d'adsorption de chaque soluté principal (Pb ou VM) semblent être affectées par la présence de co-adsorbat puisqu'elles diminuent dans tous les cas de 10 à 20 %.

De son côté, [Leclerc \[140\]](#) a réalisé des expérimentations sur trois types de charbon actif en poudre (F400, picazine, acticarbon de Ceca) pour étudier les effets des cations divalents (Ca^{2+} , Cu^{2+} , Ba^{2+} et Mg^{2+}) sur l'adsorption de certains pesticides. Ses recherches effectuées à $\text{pH}=5,5$, ont montré que les cations divalents n'ont aucun effet sur l'adsorption de l'atrazine, contrairement au diuron où l'adsorption semble être légèrement affectée par cet ajout, dans son étude il attribue cela à la formation de complexes avec les métaux très solubles. De plus il constate que les capacités d'adsorption de ces trois charbons actifs sont classées selon l'ordre suivant Ceca, Pica et F400.

[Newcombe et al. \[141\]](#) ont noté que l'adsorption de la molécule organique naturelle (MON) a un effet significatif, à la fois, sur la réduction de surface et sur le changement de distribution du volume poreux du charbon. En présence de molécules organiques naturelles, la diminution de l'adsorption de micropolluants, gouvernée par l'exclusion de taille, est expliquée par trois phénomènes distincts et complémentaires:

- la formation d'un complexe entre le micropolluant et la MON,
- la compétition directe pour les sites d'adsorption,
- le blocage des micropores par les molécules de hauts poids moléculaires.

M. R. Samarghandi et al. [142] ont étudié l'adsorption d'un colorant mono azoïque le méthyle orange (MO) sur un charbon actif préparé à base de grains de pomme (GPAC) dans des solutions aqueuses dans un système discontinu. Ils ont utilisé les sept modèles à deux paramètres à savoir les isothermes de Langmuir, Freundlich, Dubinin- Radushkevich, Temkin, Halsey, Jovanovic et Hurkins-Jura pour vérifier les données expérimentales. Les résultats ont révélé que le modèle de Jovanovic avec ($X^2 = 1,374$) > Langmuir > Dubinin-Radushkevich > Temkin > Freundlich > Halsey > Hurkins-Jura. La modélisation de l'isotherme d'adsorption a montré que l'interaction du colorant avec la surface du charbon actif est en monocouche. Une comparaison des modèles cinétiques a été faite par les modèles Elovich et Lagergren pour le pseudo-second ordre. Le modèle de Lagergren du premier ordre est en accord avec les données expérimentales ($X^2 = 9,231$).

Les études de comparaison d'adsorption ont été menées par Reffas, A. et al. [143] et ont porté sur l'adsorption d'un charbon actif préparé à partir du marc de café avec un charbon actif commercial pour leurs propriétés d'adsorption du bleu de méthylène, et d'un colorant anionique « rouge Nylosan N-2RBL ». Des expériences d'adsorption ont été effectuées en fonction du pH (entre 2 et 12), de la force ionique, du temps de contact, de la masse d'adsorbant, et de la concentration en « rouge Nylosan N-2RBL ». Une loi de second ordre est bien adaptée pour représenter les cinétiques d'adsorption du colorant sur les charbons actifs. L'ajout d'agent tensio-actif (SDS : sulfate dodécylque de sodium) affecte peu l'élimination du colorant sur le charbon obtenu au rapport d'imprégnation de 180%, mais diminue pratiquement l'élimination de « rouge Nylosan » sur les autres charbons car une adsorption compétitive favorable à SDS est observée. Ils ont montré que la capacité d'adsorption de ce colorant (à pH=4) est corrélée au volume mésoporeux des charbons (diamètre des pores > 3 nm) évalués par des simulations DFT des isothermes d'adsorption d'azote à 77K. Les isothermes d'adsorption du « Rouge Nylosan » ont été étudiées à une température de 25°C sur chacun des adsorbants. Le modèle de Langmuir, typique d'une adsorption monocouche, est celui qui reproduit le mieux les isothermes d'adsorption expérimentales.

Arrivé à ce stade de notre recherche bibliographique, il apparaît clairement et dans la plupart des études évoquées que les charbons actifs sous leurs différentes formes (CAP, CAG ou CAF) restent les plus utilisés dans le domaine de la dépollution des eaux. Malgré la grande efficacité de ces supports adsorbants, aussi bien envers les composés organiques

que les métaux, ils restent confrontés, néanmoins, au coût exorbitant et à leurs pertes par oxydation pendant les cycles de régénération.

I.5.3 Généralités sur l'adsorption

La technologie de séparation par adsorption constitue aujourd'hui une des technologies de séparation les plus importantes. Elle est largement utilisée pour la séparation et la purification des gaz et des liquides dans des domaines très variés, allant des industries pétrolières, pétrochimiques et chimiques, aux applications environnementales et pharmaceutiques.

L'adsorption est le processus au cours duquel des molécules d'un fluide (gaz ou liquide), appelé adsorbat, viennent se fixer sur la surface d'un solide, appelé un adsorbant. Par la surface du solide, on sous-entend les surfaces externes et internes engendrées par le réseau de pores et cavités à l'intérieur de l'adsorbant.

Il existe deux types de processus d'adsorption : adsorption physique (ou physisorption) et adsorption chimique (ou chimisorption).

- La physisorption est une adsorption du type physique, où la fixation des molécules d'adsorbat sur la surface d'adsorbant se fait essentiellement par les forces de Vander Waals et les forces dues aux interactions électrostatiques. L'adsorption physique se produit sans modification de la structure moléculaire et elle est parfaitement réversible.

- La chimisorption est une adsorption du type chimique, qui résulte des forces de liaison de nature chimique, nettement supérieures aux forces de Van der Waals avec mise en commun ou transfert d'électrons ; Il y a donc des ruptures et des créations de liaisons chimiques en surface entre le réactif et les sites actifs de l'adsorbant. Le processus est beaucoup moins réversible et même parfois irréversible. Les procédés d'adsorption industriels font intervenir généralement les propriétés de l'adsorption physique.

Les applications industrielles typiques sont la production des gaz industriels (oxygène, azote, hydrogène), la séparation des hydrocarbures, les traitements de l'air, des eaux et des effluents pour l'élimination de polluants, le séchage ... [144].

L'adsorption, dans la majorité des cas, est un processus exothermique qui se produit donc avec un dégagement de chaleur, ce qui peut conduire à un échauffement du solide et à une réduction des quantités adsorbées. Les variations de température sont souvent importantes dans les procédés industriels d'adsorption et peuvent constituer un des principaux facteurs de la dégradation des performances. L'exothermicité d'un système d'adsorption est caractérisée par les chaleurs d'adsorption qui peuvent être mesurées par des techniques calorimétriques ou estimées à partir des isothermes d'adsorption à différentes températures.

Les nombreuses applications techniques de l'adsorption résultent de trois caractéristiques qui la différencient des autres procédés de séparation à savoir [145]

- la rétention de très petites particules, comme par exemple les colloïdes ;
- la rétention des composants à très faible concentration, par exemple des impuretés ou des molécules et ions métalliques qui confèrent aux produits couleurs, odeurs ou saveurs désagréables, voire une toxicité ;
- la sélectivité de l'adsorbant par rapport à certains constituants du mélange [146].

I.5.4 Isothermes d'adsorption

I.5.5 Isothermes d'adsorption des corps purs

Les capacités des adsorbants à adsorber les différents constituants d'un mélange constituent le facteur le plus déterminant pour les performances de la majorité des procédés d'adsorption. Il est par conséquent essentiel de bien connaître les propriétés d'équilibre adsorbat-adsorbant pour pouvoir concevoir et dimensionner correctement les procédés d'adsorption.

Les quantités adsorbées à l'équilibre pour un système adsorbat – adsorbant sont généralement caractérisées par des isothermes d'adsorption déterminées à une température donnée :

$$q_i = f(p_i, p_j, T) \text{ ou } q_i = f(c_i, c_j, T) \quad \text{Eq.1.3}$$

Avec :

- ✚ q_i est la quantité adsorbée du constituant i généralement exprimée en nombre de moles ramenée à l'unité de masse d'adsorbant (mol kg^{-1}),

- ✚ p_i et p_j sont les pressions partielles (Pa),
- ✚ T est la température (K),
- ✚ c_i et c_j sont les concentrations dans la phase fluide ($mol\ m^{-3}$).

Pour un système gaz-solide, on peut utiliser soit les concentrations, soit les pressions partielles tandis que pour un système liquide-solide, les concentrations sont utilisées.

Les isothermes d'adsorption sont souvent connues expérimentalement en utilisant des méthodes gravimétriques, volumétriques ou chromatographiques [147,148]. Ces données expérimentales sont ensuite corrélées par des modèles mathématiques qui doivent représenter au mieux les isothermes d'adsorption expérimentales dans une plage étendue de concentrations et de températures. En pratique, il est toujours recommandé de rechercher et d'utiliser des modèles ayant à la fois des significations physiques, des consistances aux lois fondamentales thermodynamiques et des facilités de traitement numérique. Le dernier aspect est particulièrement important pour les simulations des procédés d'adsorption.

La majorité des isothermes d'adsorption observées peuvent être classées en cinq types voire figure 1.9.

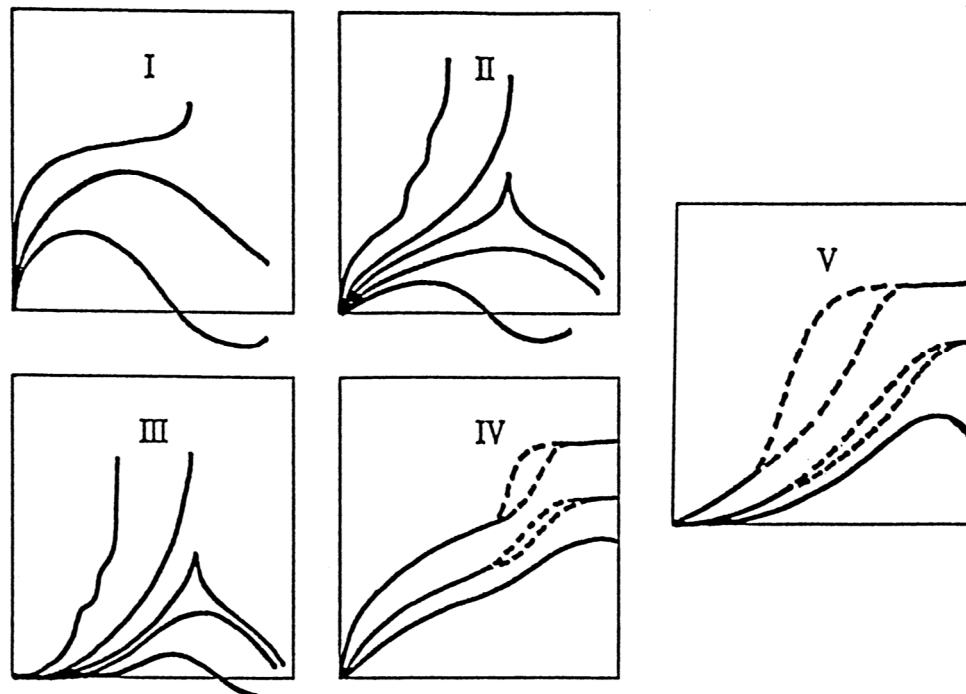


Figure 1.9 Nouvelle classifications des isothermes d'adsorption observées pour les systèmes d'adsorption gazeux.

- Les isothermes du type I sont généralement obtenues dans le cas des adsorbants microporeux avec une saturation progressive des sites d'adsorption sensiblement équivalents.
- Les isothermes du type II et III sont observées avec les adsorbants ayant des distributions larges des tailles de pores avec une transition continue de l'adsorption en monocouche à l'adsorption en multicouche jusqu'à la condensation capillaire.
- Une isotherme du type IV peut résulter de la formation de deux couches successives d'adsorbant à la surface du solide quand les interactions entre les molécules d'adsorbant et la surface du solide sont plus fortes que les interactions entre les molécules adsorbées. Dans ce cas, les sites d'adsorption de la seconde couche ne commencent à se remplir que quand la première couche est à peu près complète.
- Enfin l'isotherme du type V traduit l'existence d'interactions intermoléculaires importantes. L'interaction entre les molécules d'adsorbant et le solide étant faible.

Un grand nombre de modèles d'isothermes d'adsorption ont été développés, basés soit sur une approche de surface, soit sur une approche de volume en considérant que l'adsorption est un phénomène de remplissage de volume.

Le calcul de la capacité maximale d'adsorption est effectué à partir de modèles mathématiques élaborés par Langmuir, Freundlich, Dubinin-Redushkevich (D-R), Temkin, Frumkin, Harkins-Jura, Halsey-Henderson et Brunauer-Emmett-Teller (BET), rapportés dans la littérature. q_m est le paramètre retenu par Langmuir en vue de quantifier la capacité maximale d'adsorption d'un matériau. Compte tenu de ce modèle de Langmuir, l'un des plus utilisés, q_m a été retenu dans cette étude en tant que paramètre indicateur de la performance épuratoire des biosorbants et des charbons actifs. Sur cette base, le matériau le plus performant est celui qui présente la plus forte capacité maximale d'adsorption.

a/ Modèle de Langmuir

Tout comme le modèle de Freundlich, celui de Langmuir est prédictif quantitatif. Il est basé sur l'équilibre thermodynamique qui est atteint lorsque les vitesses d'adsorption et de désorption sont équivalentes pour la fixation d'une couche monomoléculaire du soluté à la surface de l'adsorbant [149].

Ce modèle repose sur les hypothèses suivantes:

- Adsorption de soluté en sites localisés et d'une seule molécule par site ;
- Adsorption de soluté en couche monomoléculaire ;
- Energies d'adsorption équivalentes pour tous les sites ;
- Absence d'interactions à la surface entre les molécules adsorbées.

Ainsi le modèle se traduit par l'équation suivante :

$$Q_e = Q_m \frac{k_L C_e}{1 + k_L C_e} \quad \text{Eq.1.4}$$

Où :

Q_m : représente la capacité maximale d'adsorption (mg/g) ;

K_L : correspond au rapport entre les constantes de vitesse d'adsorption et désorption (L/g).

Le modèle de Langmuir décrit les isothermes d'adsorption de type I avec une saturation vers une pression infinie et est conforme au modèle de Henry vers les basses pressions. Il est uniquement valable pour une surface d'adsorption énergétiquement homogène.

b/ Modèle de Freundlich

Ce modèle initialement empirique peut se démontrer en faisant intervenir différentes énergies des sites d'adsorption à la surface du solide [150]. Ces sites obéissent à une distribution exponentielle en fonction de la chaleur d'adsorption. La densité des sites varie de la même manière. Les hypothèses sont les suivantes:

- Adsorption de nature physique en sites localisés.
- Interactions possibles entre les molécules adsorbées.
- Surface hétérogène.

La description mathématique de cette isotherme est la suivante:

$$Q_e = K_F C_e^n \quad \text{Eq.1.5}$$

Le coefficient K_f ($\text{mg}^{1-n} \text{L}^n \cdot \text{g}^{-1}$) donne une information sur la capacité d'adsorption tandis que n est relié à l'hétérogénéité de la surface. Il est généralement admis que des faibles

valeurs de n ($0,1 < n < 0,5$) sont caractéristiques d'une bonne adsorption, alors que des valeurs plus élevées ($0,5 < n < 1$) révèlent une adsorption modérée ou faible ($n > 1$) [151].

c/ Modèle de Langmuir – Freundlich

L'expression dite de «Langmuir-Freundlich» à trois paramètres, pour un système monocomposé simple, est également citée dans la littérature scientifique [151,152]. Elle est de la forme :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{(K_L \times C_e)^n}{[1 + (k_L \times C_e)^n]} \quad \text{Eq.1.6}$$

A noter que ce modèle est cité par Limousin et al [153] sous une forme différente :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \times (C_e)^n}{1 + (k_L \times C_e)^n} \quad \text{Eq.1.7}$$

Où

K_L : représente la constante de Langmuir (en L/mg) ;

n : représente le coefficient de Freundlich

d/Modèle de Sips ou Koble-Corigan

Le modèle de Sips qui est très peu cité dans la littérature [151,154] est désigné parfois sous l'appellation «Koble-Corigan» [155]. Ce modèle qui est mieux validé lorsque $n > 1$ s'écrit généralement de la de la manière suivante :

$$\frac{Q_e}{Q_m} = \frac{K_L \times (C_e)^n}{(1 + k_L \times C_e^n)} \quad \text{Eq.1.8}$$

e/ Modèle de Redlich-Peterson

Ce modèle est utilisé dans les systèmes monosolutés simples à trois paramètres et le plus cité dans la littérature car il peut s'appliquer sur une large gamme de concentration [151, 152, 156, 157-159].

De plus, ce modèle empirique utilise la combinaison des paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich. Dans la publication initiale [160], le modèle a été appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme suivante [151, 158, 159] :

$$Q_e = \frac{A \times C_e}{[1 + k_L \times (C_e)^n]} \quad \text{Eq.1.9}$$

Où les paramètres suivants représentent:

A et K_L : les constantes de Redlich-Peterson ;

K_L : la constante de Langmuir (en L/mg) ;

n: le coefficient de Freundlich.

I.5.6 Cinétiques d'adsorption

Il est nécessaire de bien connaître les cinétiques d'adsorption quand on cherche à avoir des prévisions quantitativement correctes des performances des procédés. La maîtrise des cinétiques d'adsorption devient de plus en plus importante avec l'utilisation de cycles de plus en plus rapides des procédés industriels d'adsorption.

Les cinétiques d'adsorption des grains d'adsorbant peuvent être mesurées par des techniques microscopiques et des techniques macroscopiques.

Dans les deux cas, les mesures fiables des cinétiques et leurs interprétations ne sont pas souvent évidentes en raison des difficultés expérimentales et de la complexité des phénomènes physiques.

Du point de vue cinétique, les adsorbants peuvent être divisés en deux catégories:

- Les adsorbants de surface homogène dont la structure poreuse s'étale sur toute l'échelle d'un grain ;
- Les adsorbants de surface hétérogène à double porosité issue de l'agglomération des cristaux ou des microparticules.

Les gels de silice, les alumines activées et la plupart des charbons actifs font partie de la première catégorie.

D'une manière générale, la cinétique d'adsorption s'effectue selon les étapes suivantes:

- ✓ Transfert de masse externe (résistances de surface) : les molécules doivent traverser les couches limites autour des grains d'adsorbants pour arriver à la surface de ces derniers ;
- ✓ Transfert de masse interne macroporeux : les molécules se propagent de la surface des grains vers le centre à travers les macropores formés entre les cristallites ou les microparticules. Ces transferts s'effectuent généralement en phase fluide.
- ✓ Transfert de masse interne microporeux : les molécules adsorbées diffusent à travers des réseaux de micropores avec un mécanisme de processus activé (saut des molécules adsorbées entre les sites d'adsorption);
- ✓ Cinétique d'adsorption intrinsèque : les molécules s'adsorbent en surface avec une vitesse finie.

D'une façon générale, on peut supposer que la vitesse du processus cinétique est déterminée par la vitesse du processus le plus lent.

Deux modèles ont été largement utilisés pour décrire la cinétique d'adsorption :

I.5.6.1 Modèle cinétique du premier ordre de Lagergren

Selon ce modèle la cinétique d'adsorption peut être exprimée par l'équation suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_1(q_e - q) \quad \text{Eq.1.10}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci – dessous :

$$\log(q_e - q) = \log(q_e) - \frac{k_1}{2,303} \quad \text{Eq.1.11}$$

Avec : q_e et q : quantité d'adsorbat adsorbée sur 1g d'adsorbant (mg /g) à l'équilibre et au cours du temps.

k_1 : Constante de la vitesse de Lagergren pour un processus d'ordre 1 (min^{-1})

I.5.6.2 Modèle cinétique du deuxième ordre de Lagergren

Ce modèle est décrit par l'équation différentielle suivante :

$$\frac{dq}{dt} = k_2(q_e - q)^2 \quad \text{Eq.1.12}$$

L'intégration de cette équation donne l'équation linéaire ci-dessous :

$$\frac{t}{q} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq.1.13}$$

k_2 : Constante de vitesse de Lagergren de la réaction d'ordre 2 (mg/g min).

I.6. LES COLORANTS

I.6.1 Introduction

L'homme a mis des couleurs dans sa vie dès le début de son aventure : peintures rupestres d'Altamira et de Lascaux, céramiques mésopotamiennes, revêtements des tombes égyptiennes, décors corporels des populations primitives, etc. Il a d'abord utilisé les pigments des « terres colorées », puis ceux des fibres végétales et animales.

L'industrie des colorants constitue aujourd'hui un domaine capital de la chimie. Les colorants sont employés pour l'impression et la teinture des fibres textiles, des papiers, des cuirs, des fourrures, des bois, des matières plastiques et des élastomères. Ils servent aussi à préparer des peintures, des encres d'imprimerie, des vernis et, comme additifs, à colorer des produits alimentaires et pharmaceutiques. Ils sont utilisés dans l'industrie des cosmétiques, la coloration des métaux (aluminium anodisé), la photographie (sensibilisateurs), la biologie (coloration des préparations microscopiques), les indicateurs colorés, et certains d'entre eux sont employés en thérapeutique (antiseptiques, antimalariaires, etc.).

On distingue deux grandes familles de colorants : les colorants naturels (extraits de matières minérales ou organiques) et ceux issus de la synthèse chimique.

Les premiers colorants employés par l'homme semblent avoir été d'origine minérale (terres colorées). Quand celui-ci a maîtrisé la technique du tissage, il s'est servi de teintures d'origine végétale ou animale.

I.6.2 Les colorants synthétiques

Les colorants de synthèse ont progressivement supplanté les colorants naturels. Les recherches, menées depuis le milieu du XIXe siècle, ont débouché sur la fabrication de très nombreuses familles de colorants, où l'on trouve souvent des imitations de la structure chimique des colorants naturels. Cette recherche a joué également un rôle important dans l'essor de la chimie organique et dans la compréhension de la nature des molécules.

Les premiers colorants dits « azoïques » furent découverts en Grande-Bretagne en 1860. Ils évincèrent rapidement les colorants à base d'aniline, dont la résistance à la lumière était faible. Mais c'est à l'industrie allemande (Badische Anilinund Soda Fabrick : (BASF) que revient la contribution la plus importante à l'essor de l'industrie des colorants.

I.6.3 Les colorants textiles

Un colorant doit posséder, outre sa couleur propre, la propriété de teindre. Cette propriété résultant d'une affinité particulière entre le colorant et la fibre est à l'origine des principales difficultés rencontrées lors des traitements. En effet, selon le type d'application et d'utilisation, les colorants synthétiques doivent répondre à un certain nombre de critères afin de prolonger la durée de vie des produits textiles sur lesquels ils sont appliqués : résistance à l'abrasion, stabilité photolytique des couleurs, résistance à l'oxydation chimique (notamment les détergents) et aux attaques microbiennes [161].

Les matières colorantes se caractérisent par leur capacité à absorber les rayonnements lumineux dans le spectre visible (de 380 à 750 nm). La transformation de la lumière blanche en lumière colorée par réflexion sur un corps, ou par transmission ou diffusion, résulte de l'absorption sélective d'énergie par certains groupes d'atomes appelés chromophores. La molécule colorante est un chromogène. Plus le groupement chromophore donne facilement un électron, plus la couleur est intense. Le tableau 6 donne les groupements chromophores classés par intensités décroissantes. D'autres groupes d'atomes du chromogène peuvent intensifier ou changer la couleur due au chromophore, ils sont appelés les groupements auxochromes. Les chromophores sont des systèmes à liaisons π conjuguées ou des complexes de métaux de transition. Les colorants diffèrent les uns des autres par des combinaisons d'orbitales moléculaires. La coloration correspond aux transitions possibles après absorption du rayonnement lumineux entre ces niveaux d'énergie propres à chaque molécule [162].

Le tableau ci-dessous représente les principaux groupes chromophores et auxochromes classés par intensités croissantes:

Tableau 6 : Les principaux groupes chromophores et auxochromes

Groupes chromophores	Groupes auxochromes Groupes donneurs d'électrons
Azo (-N=N-)	Amino (-NH ₂)
Nitroso (-N=O)	Méthylamino (-NHCH ₃)
Carbonyle (>C=O)	Diméthylamino (-N(CH ₃) ₂)
Vinyle (-C=CH ₂) ou méthine (>C=)	Hydroxyle (-OH)
Nitro (-NO ₂)	Alkoxy (-OR)
Thiocarbonyle (>C=S)	

I.6.4 Classification des colorants

Les principes de classification les plus couramment rencontrés dans les industries textiles, sont basés sur les structures chimiques des colorants synthétiques et sur les méthodes d'application aux différents substrats (textile, papier, cuir, matière plastique etc...)

I.6.4.1 Classification chimique des colorants

Certains auteurs regroupent ces colorants d'après leur constitution chimique, en tenant compte de la nature des chromophores (INRS 2004).

I.6.4.1.1 Colorants azoïques

Ils ont pour chromophore le groupe (-N = N-) suivant le nombre chromophores azoïques rencontrés dans la molécule, on distingue le mono-azoïque, le bisazoïques et les polyazoïques. La classe de ces colorants est très développée et elle comporte plus de 1000

produits commercialisés et représente 50% environ de la production mondiale de colorants (INRS, 2004).

I.6.4.1.2 Colorants anthraquinoniques

Ils représentent, après les colorants azoïques, le plus important groupe de matières colorantes. Avec leurs nuances bleues et turquoise ils complètent les colorants azoïques jaunes et rouges. La molécule de base de ce groupe de colorants est l'anthraquinone qui présente le chromophore carbonyle $>C=O$ sur un noyau quinonique qui est le chromogène (INRS, 2004).

- Colorants indigoïdes

Le plus important des colorants indigoïdes est l'indigo servant principalement à la coloration des jeans, de formule chimique $C_{16}H_{10}N_2O_2$.

I.6.4.2 Classification tinctoriale

On distingue différentes catégories tinctoriales définies cette fois par les auxochromes.

- Les colorants acides ou anioniques : très solubles dans l'eau grâce à leurs groupes sulfonate ou carboxylate, ils sont ainsi dénommés parce qu'ils permettent de teindre les fibres animales (laine et soie) et quelques fibres acryliques modifiées (nylon, polyamide) en bain légèrement acide.

L'affinité colorant - fibre est le résultat de liaisons ioniques entre la partie acide sulfonique du colorant et les groupes amino des fibres textiles.

- Les colorants basiques ou cationiques : classe des colorants porteurs d'ions positifs et reconnus pour leurs nuances brillantes. Les colorants basiques se composent de grosses molécules et ce sont des sels solubles dans l'eau.
- Les colorants de cuve sont des colorants insolubles dans l'eau, appliqués sur la fibre après transformation par réduction alcaline en leuco-dérivés. La teinture se termine par la réoxydation *in situ* du colorant sous sa forme insoluble initiale. Réputés pour leur bonne résistance aux agents de dégradation (lavage, rayons solaires), les colorants de cuve sont largement utilisés sur le coton, le lin, la rayonne et autres fibres cellulosiques, à l'image de l'indigo pour la teinture des articles jean ou denim.
- Les colorants directs contiennent ou sont capables de former des charges positives ou négatives électrostatiquement attirées par les charges des fibres. Ils se distinguent par

leur affinité pour les fibres cellulosiques sans application de mordant, liée à la structure plane de leur molécule.

- Les colorants à mordants contiennent généralement un ligand fonctionnel capable de réagir fortement avec un sel d'aluminium, de chrome, de cobalt, de cuivre, de nickel ou de fer pour donner différents complexes colorés avec le textile.
- Les colorants réactifs contiennent des groupes chromophores issus essentiellement des familles azotiques, anthraquinones et phtalocyanine. Leur appellation est liée à la présence d'une fonction chimique réactive, de type triazinique ou vinylsufone assurant la formation d'une liaison covalente forte avec les fibres. Solubles dans l'eau, ils entrent dans la teinture du coton et de la laine [163].
- Les colorants développés ou azoïques insolubles, appelés aussi colorants au naphthol, sont formés directement sur la fibre. Au cours d'une première étape, le support textile est imprégné d'une solution de naphthol ou copulant. Les précurseurs de la molécule suffisamment petits pour se diffuser dans les pores et les fibres sont ensuite traités avec une solution de sel de diazonium qui, par réaction de copulation, entraîne le développement immédiat du colorant azoïque. Puisque le composé phénolique est dissous dans une solution basique, ces colorants ne sont utilisés que sur les fibres cellulosiques bien que d'autres fibres soient susceptibles d'être teintées en modifiant le procédé.
- Les colorants dispersés appelés aussi plastosolubles sont très peu solubles dans l'eau et sont appliqués sous forme d'une fine poudre dispersée dans le bain de teinture. Ils sont en mesure, lors d'une teinture à haute température, de se diffuser dans les fibres synthétiques puis de s'y fixer. Les colorants dispersés sont largement utilisés dans la teinture de la plupart des fibres manufacturées, surtout le polyester [163].

À l'issue du procédé de coloration, une quantité non négligeable (10 à 15 %) des colorants engagés se retrouvent dans les eaux usées [164]. Or ces composés organiques cancérigènes sont réfractaires aux procédés de traitement habituellement mis en œuvre et sont très résistants à la biodégradation [165].

CHAPITRE II

MATERIELS ET METHODES EXPERIMENTALES

II.1. Introduction

Le travail entrepris dans cette étude entre dans le cadre général de la valorisation des déchets synthétiques et agricoles; en l'occurrence, le pneu et les noyaux de dattes.

L'objectif de cette étude est la production des charbons actifs possédant des surfaces spécifiques très intéressantes par différentes méthodes d'activation (méthode chimique à l'acide phosphorique, physique et enfin combinée). Parmi les différentes propriétés que peuvent posséder les charbons actifs, on cite les (propriétés mécaniques comme la friabilité, propriétés chimiques de surface, propriétés texturales comme les surfaces spécifiques ou les volumes poreux. L'amélioration de ses propriétés est essentielle et fait l'objet de notre travail.

Les charbons actifs, grâce à leurs propriétés particulières de porosité et de surface, sont utilisés dans des applications très diversifiées, dont la purification des eaux, la séparation des gaz, le traitement des effluents gazeux et plus récemment dans des applications énergétiques comme le stockage de méthane ou la réfrigération solaire par l'utilisation du couple méthanol charbon actif [166].

Ainsi, le travail expérimental comporte trois parties principales: préparation et caractérisation des charbons actifs, optimisation des conditions opératoires et enfin l'application de charbons actifs élaborés dans l'adsorption de deux colorants organiques (Rhodamine B et le méthyle orange).

II.2 Préparation des charbons actifs

Les charbons actifs sont obtenus à partir de précurseurs d'origine naturelle (noyaux de datte) ou synthétique (pneu). Les précurseurs sont hautement carbonés, ce qui justifie leur choix. Ils sont obtenus par activation physique (CO_2), par activation chimique (H_3PO_4) et par la méthode combinée ($\text{CO}_2 / \text{H}_3\text{PO}_4$).

II.2.1 Echantillonnage

Les deux précurseurs sont abondamment lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 105°C pendant 24 heures [167]. Ils sont ensuite broyés et tamisés pour ne retenir que la fraction (800 et 2000 μ m).

II.2.2 Préparation des charbons actifs par activation chimique

a-Activation à l'acide phosphorique

Les particules de diamètre 800 et 2000 μ m ont été mélangés avec l'acide phosphorique concentré (85%) dans un rapport d'imprégnation de (1g de la fraction choisie /2ml d' H_3PO_4) [31].

Le mélange réactionnel est porté à reflux à une température de 85°C pendant un temps de contact de 2 heures, temps estimé suffisant pour que l'agent chimique activant puisse occuper toute la surface du substrat et amorcer la digestion du matériau. Celui-ci est ensuite placé à une température de 500 ° C dans un four tubulaire programmable, avec une montée de température de 10°C/mn [168,169], sous flux d'azote. L'activation est maintenue pendant 1h [170]. Les charbons obtenus sont lavés jusqu'à pH constant [171]. Les échantillons seront notés CAP ; CAN respectivement pour le pneu et le noyau de datte.

b-Activation combinée au H_3PO_4/CO_2

Dans le but d'améliorer la porosité, nous nous sommes proposé de procéder à une activation mixte selon le protocole de la référence [172]. Ainsi, les particules dont le diamètre est compris entre 800 et 2000 μ m sont imprégnées au H_3PO_4 avec différents rapports massiques. Ce rapport varie de 100 à 300 %. Une fois le mélange est déshydraté à l'étuve à 110°C pendant 12 heures, il est soumis à une montée de température de 10°/min jusqu'à 800 °C sous flux de gaz inerte avec un débit de 20l/h. Lorsque la température est atteinte, l'azote est remplacé par le CO_2 et l'activation se maintient durant 1 heure.

II.2.3 Préparation des charbons actifs par activation physique

a- Activation physique au CO_2

Les mêmes diamètres de particules choisis pour les deux précurseurs ont été utilisés dans cette activation. Une étape de carbonisation qui consiste en la décomposition thermique du dérivé a été entreprise, quant à l'activation, elle a été réalisée dans l'enceinte d'un four tubulaire préchauffé entre 600 – 850 °C sous flux contrôlé de gaz oxydant (le

dioxyde de carbone) qui favorise le développement de la microporosité. Cette température a été maintenue pendant une durée de 1 heure pour obtenir un résidu sec.

Il est à noter que la capacité oxydante du gaz carbonique a été utilisée, avec succès [173]. Les résidus éventuels de carbonisation sont éliminés par un lavage abondant à l'eau distillée sous reflux jusqu'à neutralisation de l'eau de rinçage par vérification régulière du pH. Ce protocole utilisé par Anundo Polania [174], a permis de nettoyer la microporosité d'un charbon actif à base de noix de coco. Le charbon ainsi traité est séché à l'étuve à 105°C pendant 48 heures.

II.3. Caractérisation physico-chimique des charbons actifs.

II.3.1. Mesure texturales (Surface spécifique)

Afin de caractériser un solide dans l'absolu, on définit la quantité spécifique de gaz adsorbée, rapportée à la masse du solide. La surface spécifique (exprimé en m²/g) d'un support catalytique est l'une des caractéristiques essentielles. Elle varie d'un support à un autre. Ainsi pour des solides poreux, tel que le charbon actif, cette grandeur peut atteindre 2500 m²/g [175]. Ce qui suggère, que l'essentiel de l'aire développée par le solide est dans ses pores. On parle alors de surface poreuse, par opposition à la surface externe ou géométrique.

La technique la plus couramment utilisée pour mesurer la surface spécifique d'un solide fait appel à la physisorption d'un gaz à la surface du solide considéré. La surface spécifique (S_{BET}) des échantillons a été calculée à partir de la théorie de Brunauer, Emmett et Teller [176].

La physisorption d'azote sur les charbons actifs est mesurée à l'aide d'un flow sorb de Micromeritics doté d'un logiciel ASAP 2010. Celui-ci permet d'accéder à la surface spécifique par la méthode de BET (P/P_0 variant de 0,05 à 0,35), la méthode de Langmuir (P/P_0 de 0,01 à 0,05) et le tracé des isothermes complètes d'adsorption-désorption.

Les solides (d'environ 50 mg) sont soumis à un dégazage à 200 °C sous vide pendant près de 2h après cela, l'analyse est lancée. L'adsorption et la désorption de l'azote à -196°C sont réalisées et le temps complet nécessaire à un cycle d'analyse est estimé entre 20 et 24 heures.

Brunauer, Emmett et Teller [176] ont décrit l'isotherme du type II par une théorie qui porte leurs noms (BET). Aux faibles pressions, l'isotherme du type II ressemble à l'isotherme de Langmuir, mais au lieu d'une évolution vers l'adsorption limite, un excès

d'adsorption apparaît et se développe jusqu'à l'apparition de la condensation. Ce modèle repose sur plusieurs hypothèses:

- La surface est uniforme du point de vue énergétique;
- Pas d'interactions latérales entre les molécules adsorbées;
- Le nombre de couche adsorbée est supposé infini;
- A partir de la deuxième couche, l'enthalpie d'adsorption est égale à l'enthalpie de liquéfaction du gaz adsorbé.

La forme mathématique du modèle de BET s'écrit:

$$\frac{Q}{Q_M} = \frac{C P}{1+(C-1)\frac{P}{P_0}} \times \frac{1}{(P_0-P)} \quad \text{Eq.2.1}$$

$$\text{Où } C = \exp \frac{\Delta H_{\text{ads}} - \Delta H_1}{RT} \quad \text{Eq.2.2}$$

Cette expression représente généralement de façon satisfaisante, l'isotherme classique du type II, du moins pour des pressions relatives (P/P_0) comprises entre 0.05 à 0.35.

La valeur de C dépend du couple adsorbant-adsorbé et définit la forme exacte de l'isotherme. En effet, le « coude » étant d'autant plus marqué que C est grand.

Si C est très grand, l'adsorption prend place à des pressions largement inférieures à P_0 . La condensation est donc négligeable et l'isotherme s'apparente alors au modèle de Langmuir. La littérature de l'isotherme de BET permet la détermination de C et Q_{ads} selon l'équation suivante :

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{Q(1-\frac{P}{P_0})} = \frac{1}{Q_M \cdot C} + \frac{C-1}{Q_M \cdot C} \left(\frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq.2.3}$$

Dans le cas où C est élevé, l'ordonnée à l'origine devient négligeable et l'expression devient :

$$\frac{Q_M}{Q} = \left(1 - \frac{P}{P_0}\right) \quad \text{Eq.2.4}$$

II.3.2. Volume poreux des solides

Les volumes poreux proviennent de l'exploitation des isothermes d'adsorption et de désorption. La forme de la boucle d'hystérésis apparaissant lors de la désorption, peut nous renseigner sur la forme des pores. Dans le cas des charbons actifs, cette boucle est souvent très plate et témoigne la présence de pores en forme de fentes.

II.3.3. Analyse élémentaire

Comme déjà indiqué, le charbon actif est un matériau carboné. Il est essentiellement constitué de carbone, d'oxygène, d'azote et parfois de soufre. La connaissance de la composition exacte de ces teneurs permet d'accéder au rapport (C/H). Ce rapport est caractéristique à chaque type de charbon actif et donne une indication sur son degré d'aromaticité. Le principe de cette analyse est basé sur la combustion totale de l'échantillon dans un four sous un flux de gaz vecteur (oxygène pur).

La composition élémentaire des charbons actifs a été obtenue par l'analyse des principaux éléments sur des analyseurs, utilisant une technique chromatographique. Les éléments C, H, N ont été déterminés sur un analyseur Exeter Analytical EA-440, alors que le soufre a été déterminé sur un analyseur Perkin Elmer 240. La teneur en oxygène est calculée par différence et l'erreur sur l'analyseur n'excède pas les 0.7 %.

II.3.4 La spectroscopie de photoémission par rayon X (XPS)

L'analyse XPS [177,178] fournit des informations sur la composition élémentaire de la surface. Le principe de la spectroscopie des photoélectrons repose sur l'excitation sous vide d'électrons dans un atome ou une molécule au moyen de rayon X. Le plus souvent, la source des rayons X est formée d'une anode en aluminium ou en magnésium [179]. Les photoélectrons éjectés possèdent une énergie cinétique E_{cin} exprimée par la relation:

$$E_{\text{cin}} = h\nu - E_B \quad \text{Eq.2.5}$$

Où :

$h\nu$: énergie des rayons X incident

E_B : énergie liant l'électron éjecté

Après un balayage complet et une identification des échantillons des charbons actifs, nous nous sommes particulièrement intéressée à la composition de surface en oxygène et en carbone. Le but de cette mesure était de corréler la quantité d'oxygène de surface, obtenue par cette technique, aux résultats fournis par le dosage de Boehm.

Le suivi de la concentration atomique de surface de l'oxygène, du carbone et du phosphore se fait sur les pics apparaissant à 532,1 ; 284,8 et 133,2 e V respectivement. Les analyses ont été obtenues grâce à un spectromètre SSX 100/206. Les spectres sont acquis sous une pression de 10^{-6} Pa avec une excitation de rayons X à 8 e V.

II.3.5. Observation au Microscopie Electronique à Balayage (MEB)

La Microscopie Electronique à Balayage est une technique d'imagerie qui permet également diverses analyses physiques et chimiques. L'échantillon à observer est placé sous vide sous un faisceau d'électrons qui balaye l'échantillon.

Sous l'impact des électrons, l'échantillon émet en réponse plusieurs types de rayonnements correspondant à plusieurs phénomènes :

✓ Les électrons secondaires sont les électrons du faisceau incident qui ont une pénétration très faible, et quasiment rebondissent à la surface de l'échantillon. Ils sont transformés en signal électrique servant à moduler le faisceau d'un tube d'oscilloscope (ou de télévision) dont le balayage est synchrone avec le faisceau incident. L'image est retransmise point par point et ne devient complète qu'après une période de balayage. L'image obtenue est celle de la surface en relief de l'échantillon, jusqu'à des échelles très petites. Des grossissements sont possibles jusqu'à 100 000 fois.

✓ Les électrons rétrodiffusés sont les électrons du faisceau incident qui ressortent après un court parcours dans l'échantillon. Leur énergie est fonction de la densité atomique de l'échantillon : l'image reconstituée comme pour les électrons secondaires donne alors une idée de la répartition des masses atomiques dans l'échantillon.

✓ Les photons X sont des radiations caractéristiques émises par les atomes constituant l'échantillon. Les photons X présentent un spectre énergétique composé d'un spectre continu et d'un spectre de raies caractéristiques des éléments de l'échantillon placé sous le faisceau. L'épaisseur de la zone d'émission de photons X sous l'impact du faisceau est d'environ 1 μm . Le système de détection, placé près de la zone d'impact, donne un signal proportionnel à l'énergie du photon X détecté. Ce signal, amplifié et digitalisé, est appliqué à l'entrée d'un analyseur multicanal.

Les échantillons du charbon actif ont été déposés dans des ports d'échantillons en aluminium; après un dégazage qui a duré 15 minutes, l'analyse est lancée. La morphologie externe a été visualisée sur des photos à l'aide d'un microscope LEO 982 GEMINI opérant sous une tension accélérée de 1 e V et un courant de 70 μA .

II.3.6 Analyse thermique par TPD (Temperature Programmed Desorption)

La technique de désorption thermique programmée donne des informations sur les composés légers tels que le H_2 , CO et le CO_2 désorbés en fonction de la température et détectés par spectroscopie de masses (MS). Leur nature chimique reflète la décomposition de groupes de surface spécifiques.

Tableau 7 : Groupes fonctionnels de surface et leur décomposition par TPD [180].

	CO			CO+CO ₂	CO ₂	
Température en °K	873-973	973-1173	973	~900 et 623-673	373-673	900 et 463-923
Groupement fonctionnel	Phénol	Carbonyle et Quinone	Ether	Anhydride	Carboxylique	Lactones

Un échantillon d'environ 200 mg, est placé dans un réacteur en quartz de 1 cm^3 équipé de deux thermocouples (Termocoax), qui mesurent la température de l'échantillon et la température du four respectivement. L'échantillon est chauffé jusqu'à 1000°C sous un courant d'hélium de 60 cm^3/min avec un gradient de 20 °C/min.

Les deux thermocouples sont liés à un contrôleur de la température Phillips, KS-20 et à un contrôleur de la puissance Watlow DA1V-1624-F000. L'analyse des gaz est assurée par un spectromètre de masse avec un système d'introduction capillaire chauffé à 110°C.

II.3.7 Mise en œuvre des propriétés acides

II.3.7.1 Point de charge nulle

- Principe

Un charbon actif présente les propriétés d'échange d'ions à sa surface. Une corrélation existe entre la capacité d'échange et la surface nette portée par le solide.

Le point de charge nulle (pH_{PZC}) est le pH de la solution pour lequel les charges positives sont compensées par les charges négatives à la surface du charbon actif, c'est-à-dire le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide a une charge de surface globalement nulle.

En effet, si le pH est inférieur au pH_{PZC} , le comportement sera basique, ce qui favorise l'adsorption des espèces anioniques. Mais si le pH est supérieur au pH_{PZC} la surface présente une charge négative, ce qui favorise l'adsorption des espèces cationiques [181].

- Mise en œuvre

Une quantité donnée de chaque échantillon de charbon actif a été ajoutée soigneusement et successivement à 50 ml de chlorure de sodium (NaCl) à 0.1 N.

Cette addition est effectuée d'une façon progressive à des intervalles de temps constant, les masses ajoutées sont de 0,1g, les suspensions ont été mises en agitation pendant 24 h, et les pH ont été mesurés après décantation du solide, par un pH mètre de modèle de « BECKMAN » équipé d'une électrode en verre.

II.3.7.2 Détermination de la charge de surface par dosage volumétrique (Dosage de Boehm)

Les groupements fonctionnels de surface du charbon actif peuvent présenter un caractère acide ou basique, voire amphotère, ces sites acides ou basiques de surface sont neutralisables une fois le charbon mis en suspension dans une solution basique ou acide.

Dans ce sens et afin d'estimer les propriétés acides de surface, Boehm [182] a proposé une méthode de neutralisation sélective des charbons, en présence d'excès de trois solutions basiques de forces différentes; il s'agit de la soude (NaOH), du carbonate de sodium (NaCO_3) et du bicarbonate de sodium (NaHCO_3). En effet d'après Boehm, la base forte (soude) neutralise toutes les fonctions acides de la surface: les sites carboxyliques (acides forts), les sites lactoniques (acides moyennement forts) et les sites phénoliques (acides faibles). Le carbonate de sodium neutralise les sites acides moyennement forts et forts (carboxyliques et lactoniques), tandis que le bicarbonate de sodium neutralise uniquement les fonctions acides fortes (carboxyliques).

Par titrage du filtrat, et par différence entre les résultats obtenus, on peut déduire le nombre de fonctions acides de surface de chaque type. On pourrait procéder de la même manière pour les fonctions basiques de surface en utilisant trois acides de forces différentes comme l'acide chlorhydrique et fluorhydrique.

Seule l'acidité totale est considérée dans notre étude. Les différentes suspensions sont constituées de 0,3 g de charbon dans 30 ml de solution basique NaOH à 0,05 N. L'agitation de la suspension est maintenue pendant 24 heures. On envisage ensuite un titrage en retour de 5 ml du filtrat par HCl à 0,025 N. Le point équivalent du titrage est déterminé au moyen d'un indicateur coloré acide-base tel que la phénolphthaléine. Cette procédure permet de donner le nombre total de sites acides de surface du charbon actif estimé en milliéquivalents par 100g de charbon actif.

II.4. Application des plans d'expérience

L'organisation des essais est basée sur la méthode des plans d'expériences. Celle-ci permet de réduire le nombre d'essais à réaliser afin de pallier aux contraintes de durée et/ou de coût, et d'assurer au préalable des critères de qualité pour la modélisation.

Les déchets de pneus utilisés dans ce travail proviennent des pneus usés d'une même voiture (Michelin 17565R1482T) et le noyau de datte est une variété du sud algérien (Deghlet-Nour collecté en l'an 2010) sont utilisés comme précurseurs de charbons actifs par activation physique au CO₂, chimique à l'H₃PO₄ [183] et par la méthode combinée (CO₂ /H₃PO₄). Ses différents protocoles sont appliqués sur des précurseurs préalablement divisés en particules de diamètre variant entre 800 et 2500µm.

La surface spécifique déterminée, représente la réponse utilisée dans le plan d'expériences, dont l'objectif est de déterminer son maximum.

Une stratégie de débroussaillage a été entreprise, en vue de faire ressortir les facteurs les plus importants à partir desquels, se fera une modélisation en surface de réponse (MSR), pour l'optimisation.

Par conséquent, les plans d'expériences utilisés sont des plans optimaux associés pour chaque réponse à un modèle quadratique tenant compte de toutes les interactions entre les facteurs retenus. Pour chacun de ses plans, les essais sont réalisés selon un ordre aléatoire.

Le recours aux logiciels de plans d'expériences et statistiques (MODDE 6.0) permet le choix judicieux de la séquence d'essais à réaliser et surtout un traitement plus exhaustif des résultats et une meilleure exploitation.

II.5 Méthodologie de la planification expérimentale

La méthode des plans d'expériences est destinée à étudier les effets des facteurs et à optimiser le système étudié avec un nombre minimal d'essais, en se basant sur un outil mathématique qui permet de modéliser les réponses du système en fonction des facteurs de contrôle. La qualité des modèles est analysée statistiquement par la méthode de l'analyse de la variance, ANOVA [184].

Les facteurs de contrôles expérimentaux les plus influents sur l'activation des charbons sont caractérisés comme suit:

✚ La température d'activation varie dans le domaine 450°C et 850°C, est considérée comme un facteur de contrôle quantitatif et est associée à la variable centrée réduite X_1 , comprise entre -1 et +1.

✚ L'agent activant, de type: H_3PO_4 ou combiné H_3PO_4/CO_2 ou CO_2 , est considéré comme un facteur de contrôle qualitatif à plusieurs niveaux et est associé à X_2 qui est un vecteur à trois niveaux:

$$\mathbf{X}_2 = \begin{bmatrix} H_3PO_4 \\ H_3PO_4/CO_2 \\ CO_2 \end{bmatrix} \quad \text{Eq.2.6}$$

✚ Le facteur, diamètre des particules (800µm - 2000µm), est quantitatif et est associé à X_3 comprise entre -1 et +1.

Pour mettre en évidence l'influence de l'agent d'activation (facteurs discontinus, multilevel et qualitatif), un plan d'expériences de type criblage s'impose en premier lieu, pour répondre à ce type de donnée. Puis un deuxième plan d'expériences sera dédié à l'optimisation, en fonction des deux autres facteurs, à savoir, la température et le diamètre des particules.

Pour le criblage, la matrice d'expériences qui répond à ce type de stratégie est le D-optimal à 18 essais, dont trois sont de reproductibilité. Le tableau 8 représente cette matrice d'expériences, en fonction des niveaux des variables centrées réduites. À noter que le modèle mathématique du type polynomial, associé au plan d'expériences est linéaire avec interaction d'ordre 1:

$$Y = a_0 + a_1X_1 + a_2X_2 + a_3X_3 + a_4X_1X_2 + a_5X_1X_3 + a_6X_2X_3 \quad \text{Eq. 2.7}$$

Où:

Y est la réponse sous forme d'un vecteur colonne à trois niveaux,

Tableau 8 : Matrice d'expériences en fonction des variables centrées réduites

N° d'expérience	X1	X2	X3
1	-1	-1	-1
2	1	-1	-1
3	-1	0	-1
4	1	0	-1
5	1	0	-1
6	-1	+1	-1
7	-1	+1	-1
8	1	+1	-1
9	-1	-1	1
10	-1	-1	1
11	1	-1	1
12	-1	0	1
13	1	0	1
14	-1	+1	1
15	1	+1	1
16	0	+1	1
17	0	+1	1
18	0	+1	1

Le deuxième plan d'expériences, associé à la deuxième phase d'optimisation, consiste à réaliser une modélisation en surfaces de réponses, afin de maximiser la BET.

Pour ce faire, un Composite à Face Centrée (CCF) a été sélectionné de 11 essais, dont 3, de reproductibilité.

Les facteurs retenus sont la température dans le domaine [550°C – 600°C]: X_1 et le diamètre des particules dans le domaine [800 μm - 1000 μm]: X_2 . Le modèle mathématique proposé est du type polynomial de degré 02, avec interaction d'ordre 1. La matrice d'expériences répondant à cette stratégie est illustrée dans le tableau 9.

Tableau 9 : Matrice d'expérience codée entre -1et +1

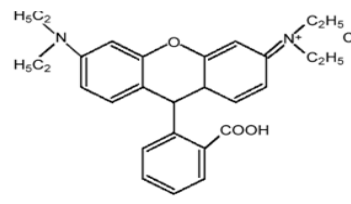
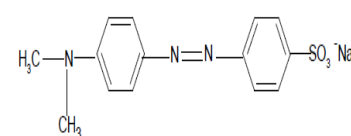
N°d'expériences	Pneu		Noyaux de dattes	
	X1	X2	X1	X2
1	-1	-1	-1	-1
2	1	-1	1	-1
3	-1	1	-1	1
4	1	1	1	1
5	-1	0	-1	0
6	1	0	1	0
7	0	-1	0	-1
8	0	1	0	1
9	0	0	0	0
10	0	0	0	0
11	0	0	0	0

II.6 Application à l'adsorption

Ce volet est lié à l'application de deux charbons actifs préparé en tant qu'adsorbants dans des systèmes simples.

Les adsorbats hydrosolubles utilisés sont: la rhodamine B et le méthyle orange. Ces deux polluants sont hydrosolubles et susceptibles de polluer les eaux notamment celles de surface. Le tableau 10 présente les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces deux adsorbants utilisés.

Tableau 10 : Les différentes caractéristiques physiques et chimiques de ces deux adsorbats.

Polluants organiques	Structure chimique	M.M (g/mole)	λ_{\max} (nm)	Provenance et pureté Merck	pKa	S (g/L)	C _o (mg /L)
RhodamineB (Rh B)	 <p style="text-align: center;">Rhodamine B C₂₈H₃₁N₂O₃Cl</p>	479,02	553	99,7%	3,7	50	50
Méthyle orange (MO)	 <p style="text-align: center;">C₁₄H₁₂N₃O₃NaS</p>	327,4	463	99,7%	3,4	5,2	50

II.6.1 Aperçu sur les adsorbats utilisés

Comme toutes activités industrielles, celles des matières colorantes et textiles polluent, par leurs rejets, l'environnement et engendrent donc des problèmes d'ordre toxicologique. La rhodamine B et le méthyle orange, composés modèles de cette étude.

🚦 La Rhodamine B : est un colorant basique de la classe des xanthènes se présentent sous forme de cristaux d'un vert sombre est largement utilisée comme colorant dans l'industrie textile et alimentaire, et comme traceur fluorescent dans l'eau pour déterminer la vitesse et la direction des écoulements des rivières souterraines [185].

C'est un colorant nocif en cas d'ingestion, irritant pour les voies respiratoires et la peau [186,187]. Elle peut provoquer des lésions oculaires graves en cas de contact avec les yeux [187]. En outre, elle est potentiellement génotoxique, neurotoxique et cancérigène

[188,189]. Les effets mutagènes de la rhodamine B sur les animaux, les bactéries et les insectes sont bien établis [187]. Des expériences faites sur des animaux de laboratoire ont montré que la rhodamine B peut provoquer des effets reproductifs et tumoraux [187].

✚ Le méthyl orange : l'hélianthine, autrement appelée méthylorange (MO), orangé III ou encore orangé de méthyl, est un indicateur coloré utilisé en chimie pour marquer la présence d'un milieu acide (il vire en rose-rouge) ou d'un milieu basique (il vire en jaune-orangé). Sa formule chimique est $C_{14}H_{14}N_3O_3SNa$ lorsqu'il est sous forme de sel. Le couple acide-base correspondant est $C_{14}H_{14}N_3O_2S-OH / C_{14}H_{14}N_3O_2S-O^-$.

II.6.2 Préparation des solutions

Les solutions aqueuses de MO ont été préparées à partir d'une dilution d'une solution concentrée ($[MO] = 50 \text{ mg/L}$). Les solutions mères, si elles ne sont pas utilisées au bout d'une semaine, sont jetées et re préparées.

Les concentrations exactes des solutions ont été déterminées par spectrophotomètre d'absorption UV visible à l'aide d'une courbe d'étalonnage.

En fonction du volume du réacteur et de la concentration souhaitée, un volume donné de solution mère est prélevé, dilué dans une fiole jaugée et ensuite placée dans le réacteur.

II.6.3 Méthodes de dosage

La détermination des concentrations des deux polluants organiques (Rh B, MO) est effectuée par dosage spectrométrique UV-visible. Le spectrophotomètre utilisé dans cette étude est du type "Shimadzu 1700 Pharmaspec".

Dans ces analyses, nous avons utilisé des cuves en quartz d'épaisseur ($l = 1 \text{ cm}$). Les longueurs d'onde maximales d'absorption de ces trois solutés sont obtenues directement par balayage automatique entre 200 et 800 nm. Cette méthode rapide et reproductible permet une analyse immédiate et fiable des échantillons qui sont dosés au fur et à mesure de leurs prélèvements pour éviter toute éventuelle photodégradation.

Au préalable, des courbes d'étalonnage ont été réalisées en fonction de la concentration de chaque polluant ainsi que du pH.

Le pH des solutions a été mesuré à l'aide d'un pH-mètre à microprocesseur du type *HANNA HI 8521*. L'étalonnage de l'appareil a été effectué avec des tampons commerciaux de pH 4, 7 et 10.

Le pH a été ajusté à différentes valeurs pour les milieux acides en utilisant l'acide chlorhydrique (HCl à 0,01N) et en utilisant la soude (NaOH à 0,01N) pour les milieux basique.

II.6.4 Protocoles expérimentaux d'adsorption

II.6.4.1 Cinétique d'adsorption

Les essais de cinétique d'adsorption des deux solutés utilisés, au pH du milieu aqueux, sont réalisés, à température ambiante, en mélangeant des volumes de 100 mL de solutions des colorants à des concentrations de 5, 25, 50, 100, et 150 mg/L, avec des masses de 0,1 g du charbon actif tout en protégeant les échantillons contre les effets de la lumière.

L'homogénéisation des mélanges est assurée l'aide d'un secoueur du type «Edmund Bühler GmbH SM-30» sur lequel sont placés plusieurs flacons de capacité de 250 mL (voir figure 2.1).

Des prélèvements ont été effectués à différents intervalles de temps (1, 2, 3, 4, 5, 10, 30, 60, 180, 240, et 360 min), et après séparation de l'adsorbat par filtration, la concentration du colorant a été déterminée par spectrophotométrie avec leurs longueurs d'onde ($\lambda = 553$ nm pour le rhodamine et $\lambda = 463$ nm pour le méthyle orange). L'objectif étant de déterminer les temps de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbat.

Le contrôle du pH est effectué, pour chaque prélèvement, grâce à un pH-mètre préalablement étalonné avant chaque mesure.



Photo1: Secoueur thermoregulé

II.6.4.2 Isothermes d'adsorption

Pour chaque adsorbat, nous avons utilisé la même méthode qui consiste à préparer plusieurs suspensions en faisant varier les masses des charbons actifs à savoir le charbon actif à base de pneu(CAP) et le charbon actif à base de noyau de datte (CAP) de 0,02-0,15g avec un volume de 50 mL de chaque adsorbat (RhB et MO) de concentration 50 mg/L.

Le pH de chaque suspension est ajusté au besoin par l'ajout de quelques gouttes d'acide chlorhydrique (0,01 N) ou de l'hydroxyde de sodium (0,01N). Les suspensions ainsi obtenues sont agitées grâce à un secoueur à oscillations (200 trs/min) pendant un temps de contact moyen de 180min ; Celui-ci étant jugé suffisant pour atteindre l'équilibre.

Les différents prélèvements effectués sont ensuite filtrés puis analysés par spectrophotométrie UV-visible aux longueurs d'onde maximales d'absorption précitées pour les deux adsorbats organiques (RhB et MO).

II.5.4.2.1 Calcul des quantités adsorbées

Les quantités adsorbées qui s'expriment en mg de soluté par gramme de solide adsorbant sont calculées à l'aide de la relation suivante :

$$Q = \frac{(C_0 - C_e) \times V}{m} \quad \text{Eq.2.8}$$

Avec :

Q : la quantité de polluant par unité de masse de l'adsorbant (mg/g);

C₀ : la concentration initiale de la solution (mg/L);

C_e : la concentration résiduelle à l'équilibre du soluté (mg/L);

V: le volume de l'adsorbat (L);

m : la masse de l'adsorbant (g);

L'isotherme d'adsorption du soluté est obtenue en traçant la courbe $Q = f(C_r)$

II.5.4.2.2 Influence du pH

Le pH est un facteur important dans tout processus d'adsorption. Il peut conditionner, à la fois, la charge superficielle de l'adsorbant ainsi que la structure de

l'adsorbat. Cette grandeur caractérise les eaux et sa valeur dépendra de l'origine de l'effluent. La technique de traitement à adopter dépendra donc fortement de la valeur du pH. Les valeurs utilisées du pH sont 1, 3,5, 7,9 et 11. Le choix de cette gamme de pH est effectué afin d'examiner l'évolution de l'adsorption du soluté associé aux différentes formes chimiques présentes en fonction du pH du milieu. L'effet de ce paramètre est examiné, simultanément sur les adsorbants et les solutés utilisés.

II.6.4.3 Modélisation des isothermes d'adsorption

Dans cette partie de modélisation, plusieurs modèles issus de la recherche bibliographique ont été utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption en batch.

Ajustement des isothermes d'adsorption

En s'appuyant sur la littérature scientifique, nous présentons dans ce qui suit, les modèles que nous avons retenus et utilisés pour modéliser nos résultats expérimentaux relatifs à l'adsorption en batch. Ces modèles sont les suivants :

1. Modèle de Langmuir
2. Modèle de Freundlich
3. Modèle de Langmuir-Freundlich
4. Modèle de Redlich-Peterson
5. Modèle de Sips.

La modélisation des isothermes d'adsorption en batch a été effectuée par la régression non linéaire en utilisant le logiciel Origin (version 8) ainsi que celui de STATISTICA. Ce qui nous a permis de déterminer les ajustements nécessaires pouvant s'adapter le mieux à chaque cas étudié.

À noter tout de même que le principe de calcul adopté pour déterminer les différents paramètres est généralement basé sur des méthodes d'optimisation non linéaires suivantes :

- ✓ Simplexe
- ✓ Quasi-newton
- ✓ Simplexe et quasi-Newton

- ✓ Déplacement de la structure de Hooke Jeeves
- ✓ Hooke-Jeeves et quasi-Newton
- ✓ Rosembroock et quasi-Newton.

Comme toutes ces méthodes se basent sur un processus de calcul itératif, notre choix s'est orienté sur la convergence du système de résolution. Pour l'ensemble des résultats obtenus relatifs aux essais d'adsorption des deux polluants sur les trois adsorbants, nous avons adopté la méthode basée sur la résolution non linéaire.

Les résultats d'ajustement seront présentés en termes de valeurs qui correspondent aux paramètres spécifiques à chaque modèle.

CHAPITRE III

RESULTATS ET DISCUSSIONS

III.1 Préparation des charbons actifs

Les résultats obtenus des différents paramètres influençant la préparation des charbons actifs sont donnés sous forme de courbes de rendement (perte de masse) en fonction de la température d'activation.

III.1.1 Effet de la température d'activation

III.1.2 Rendement (perte de masse)

Charbon actif pneu (CAP)

Il est à noter que le temps d'activation est maintenu pendant 1 heure et que le rapport d'imprégnation est de 1g/2 ml pour les différents charbons actifs préparés par les trois types d'activation à savoir l'activation au H_3PO_4 ; H_3PO_4/CO_2 ; CO_2

D'une manière générale et pour les trois méthodes employées l'augmentation de la température d'activation abaisse le rendement en charbons actif comme le montre les figures 3.1 à 3.4 respectivement pour le pneu et le noyau de datte.

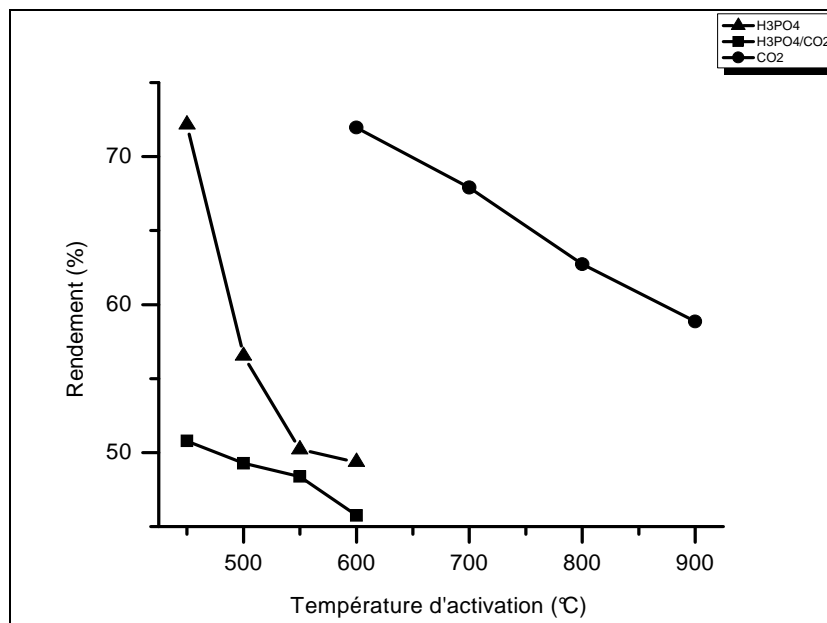


Fig.3.1 Effet de la température d'activation sur le rendement des charbons actifs
(CAP, Φ 800 μ m)

À la lumière de ces courbes, nous pouvons classer les charbons actifs selon les trois modes d'activation en se basant sur le rendement de la manière suivante:

$$\eta (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2) < \eta (\text{CO}_2) < \eta (\text{H}_3\text{PO}_4)$$

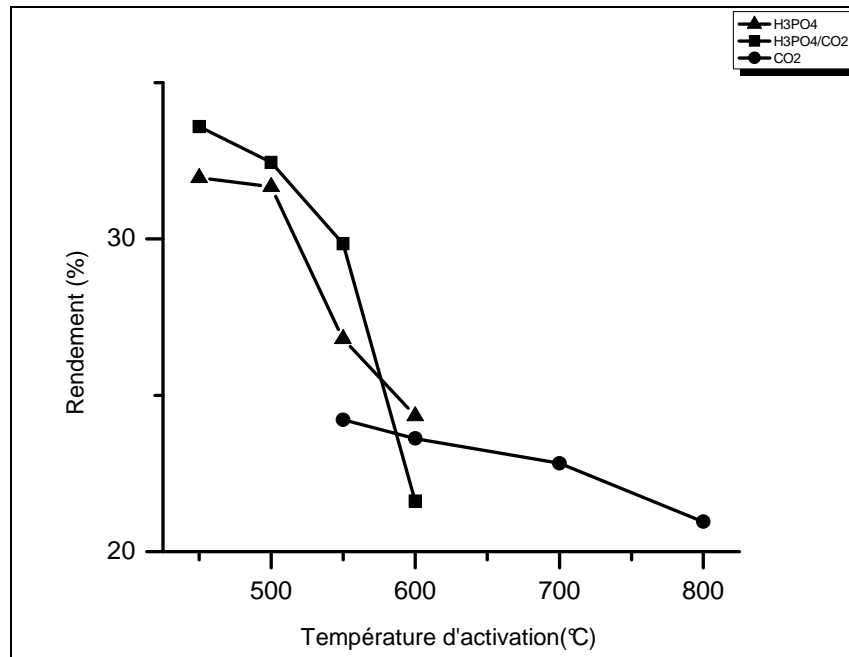


Fig.3.2 Effet de la température d'activation sur le rendement des charbons actifs
(CAP, $\Phi 2000\mu\text{m}$)

En ce qui concerne les charbons actifs possédant un diamètre de $2000\mu\text{m}$, le classement est le suivant: $\eta (\text{CO}_2) < \eta (\text{H}_3\text{PO}_4) < \eta (\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2)$

Il est à noter que les rendements pour le CAP et pour les deux diamètres choisis ne chutent pas au-dessous de 20%. La diminution de celui-ci traduit l'augmentation de la perte de masse, qui est due aux différents mécanismes réactionnels ayant lieu entre le dérivé synthétique (pneu) et les différents agents chimiques et physiques utilisés.

-Lorsque le H_3PO_4 et le $\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2$ sont employés dans l'activation chimique dans le domaine de température [500-700], la perte de masse est plus importante comparée à la méthode physique [190]. Aux environs de 550°C le précurseur aurait perdu toutes les

matières volatiles telles que le monoxyde et le dioxyde de carbone sous l'effet de la carbonisation.

-L'activation chimique au H_3PO_4 conduit à des charbons actifs avec des rendements supérieurs au cas précédent. Lorsque la température d'activation passe de 450 à 600 °C, le rendement s'abaisse de 72,16 à 49,36 %.

-Pour les hautes températures et dans l'intervalle [550-900], nous observons aussi une diminution du rendement dans le cas de l'activation physique (CO_2 seul) ce qui suggère, que la perte est aussi importante dans ce domaine de température. En effet, l'essentiel de la matière volatile est libéré aux alentours de 900°C.

-Nous signalons aussi que l'augmentation de la taille des particules affecte aussi le classement des rendements (CAP, 2000 μm).

Charbon actif noyau de datte (CAN)

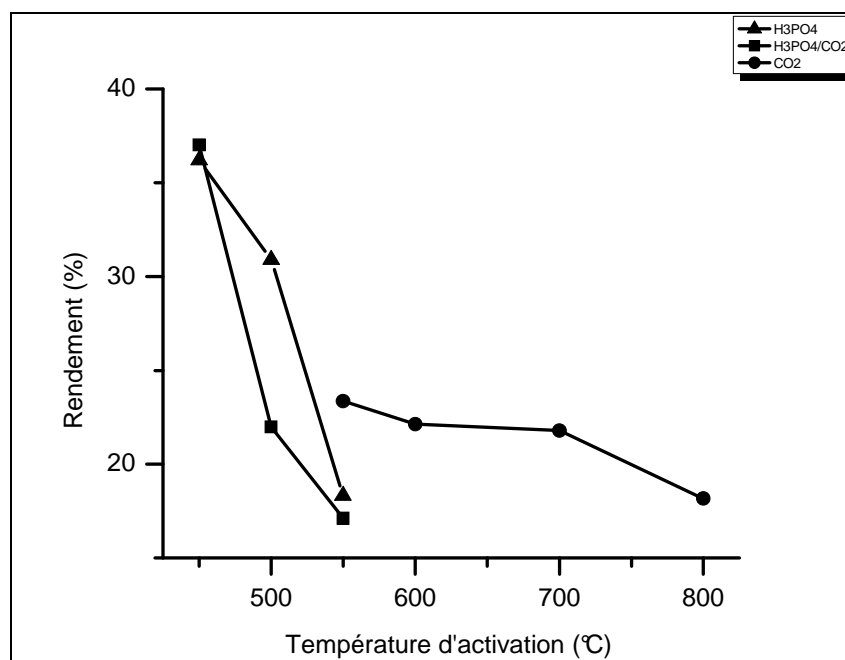


Fig.3.3 Effet de la température d'activation sur le rendement des charbons actifs
(CAN, $\Phi 800\mu m$)

À travers les résultats ci-dessus, nous constatons que le classement des rendements est le suivant: $\eta(\text{CO}_2) < \eta(\text{H}_3\text{PO}_4) < \eta(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2)$

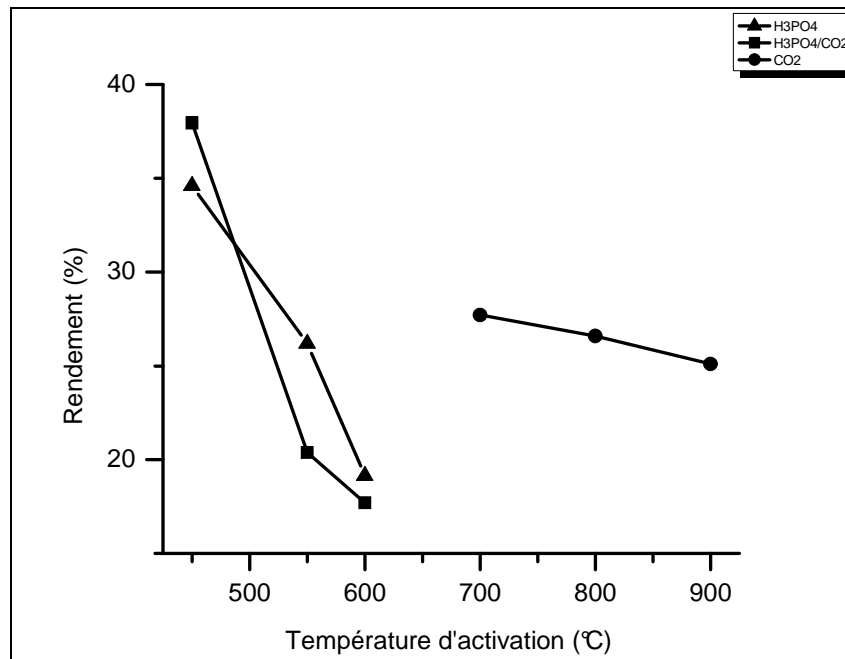


Fig.3.4. Effet de la température d'activation sur le rendement des charbons actifs (CAN, $\Phi 2000\mu\text{m}$)

Le classement des CAN représenté dans la figure ci-dessous est le suivant :

$$\eta(\text{CO}_2) < \eta(\text{H}_3\text{PO}_4) < \eta(\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2)$$

Les mêmes constatations, nous les observons pour le charbon actif à base de noyau de datte et pour les deux diamètres aux basses températures, une diminution des rendements chutant aux alentours de 9 et 18% respectivement pour l'activation combinée ($\text{H}_3\text{PO}_4/\text{CO}_2$) et l'activation chimique (H_3PO_4).

Au environ de 500°C dans le cas de l'activation combinée, le rendement est assez faible et il est de 39.43 %, au-delà de cette température et dans le domaine de [550-600], nous observons une diminution importante du rendement atteignant les 9%, ceci peut être expliqué par le fait que l'essentiel de la matière volatile est libéré et qui aura une déshydratation des molécules d'eau prise par le précurseur au cours de dégradation thermique [191].

Quant à l'activation physique, le rendement est presque constant et que la perte de masse est moindre dans le domaine de température [700-900°C]. Le CO₂ ne semble pas réagir selon le même mécanisme lorsqu'il est associé au H₃PO₄. De plus, la structure de base est déjà acquise et peu de pertes sont signalées à 700°C.

III.1.3 Surface spécifique et volume poreux

La connaissance des caractéristiques des charbons actifs est nécessaire pour contribuer à la compréhension de beaucoup de phénomènes comme l'adsorption, la désorption, l'échange ou autres. Les figures (3.5, 3.6) et (3.7, 3.8) représentent l'effet de la température sur la surface spécifique des charbons actifs respectivement pour le (CAP) et (CAN).

Charbon actif pneu(CAP)

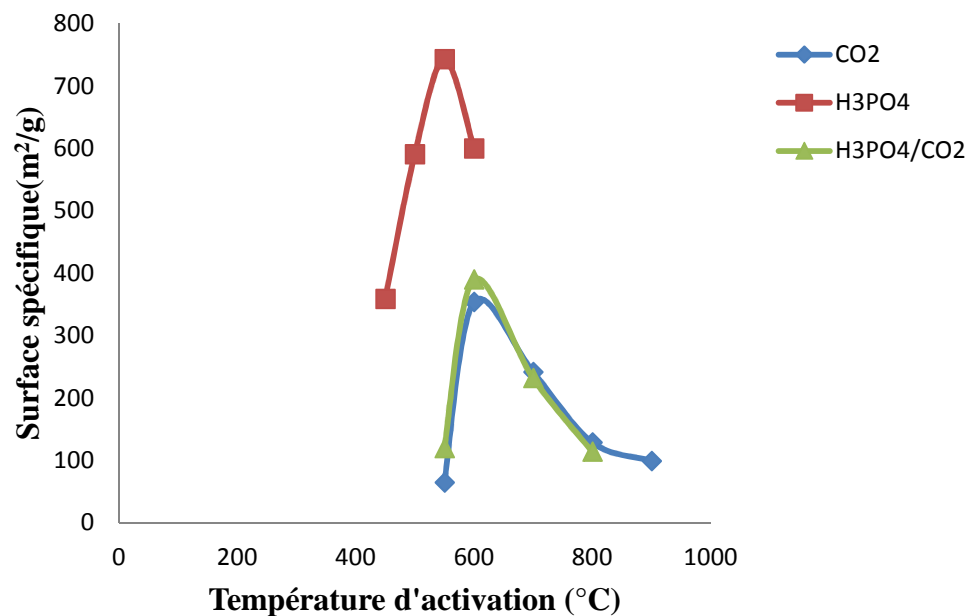


Fig.3.5 Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des charbons actifs (CAP, Φ800μm)

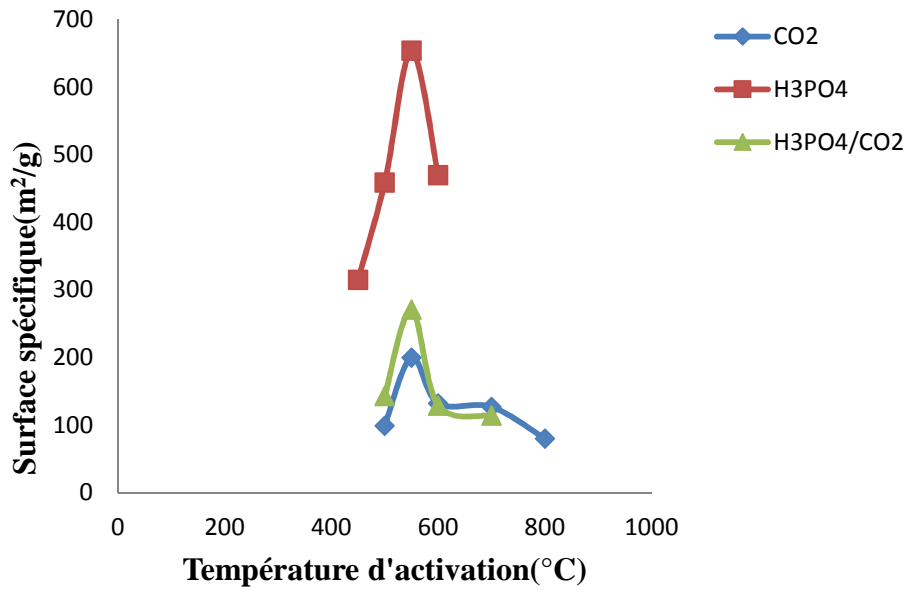


Fig.3.6 Effet de la température d'activation sur la surface spécifique de charbons actifs (CAP, $\Phi 2000\mu\text{m}$)

L'activation chimique développe des surfaces plus importantes présentant un maximum de $743\text{ m}^2/\text{g}$ à 550 °C pour la poudre de pneu. Au-delà de cette température, la surface diminue. Pour les particules de diamètre 2 mm , l'activation avec le même agent chimique correspond à des surfaces spécifiques nettement plus importantes présentant un maximum de $654\text{ m}^2/\text{g}$. Au-delà de cette température les surfaces spécifiques diminuent. Cette baisse ne serait probablement pas due à l'ouverture des micropores en méso et en macropores puisque les valeurs des volumes poreux diminuent d'une manière importante, mais plutôt à la destruction de la matière à des températures supérieures à 550 °C .

Contrairement aux charbons préparés par activation physique ou combinée, cette surface n'excède pas $400\text{ m}^2/\text{g}$ respectivement aux températures optimales d'activation soit 550 °C pour les deux types de diamètre.

L'évolution de la surface spécifique en fonction de la température d'activation pour le charbon actif pneu (CAP) montre globalement que les aires spécifiques obtenues par la méthode de BET et par activation chimique sont intéressantes par rapport aux deux autres méthodes utilisées à savoir la méthode combinée et physique.

Le tableau 11 reprend les valeurs du volume poreux total (V_{Ptot}) correspondant à une pression relative de 0,99; le volume mésoporeux $V_{\mu\text{p}}$ ainsi que le volume $V_{\text{més}}/V_{\text{ptot}}$.

Tableau 11 Effet de la température sur la surface spécifique des charbons actifs (CAP)

Nature du charbon	Agent d'activation	Granulométrie (μm)	Température d'activation ($^{\circ}\text{C}$)	Asp. (BET) (m^2/g)	Vol_{ptot} (cm^3/g)	$\text{Vol}_{\mu\text{p}}$ (cm^3/g)	$\text{Vol}_{\text{més}}$ (cm^3/g)	$V_{\text{més}}/V_{\text{ptot}}$ (%)
CAP1	H_3PO_4	800 (poudre)	450	359	0.225	0.035	0.190	84.44
			500	591	0.258	0.016	0.242	93.70
			550	743	0.544	0.018	0.519	95.40
			600	600	0.221	0.029	0.178	80.54
		2000	450	315	0.356	0.019	0.337	94.66
			500	459	0.325	0.016	0.309	95.07
			550	654	0.553	0.031	0.522	94.39
			600	470	0.342	0.023	0.299	87.43
CAP2	$\text{CO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$	800 (poudre)	550	390	0.220	0.030	0.182	82.72
			600	232	0.344	0.020	0.324	94.18
			700	114	0.347	0.013	0.029	83.57
		2000	550	271	0.268	0.011	0.257	95.89
			600	129	0.129	0.002	0.127	98.44
			700	114	0.084	0.002	0.083	97.64
CAP3	CO_2	800 (poudre)	550	354	0.350	0.002	0.348	99.42
			700	242	0.258	0.001	0.248	96.12
			800	129	0.188	0.000	0.175	93.08
			900	99	/	/	/	/
		2 000	550	200	0.010	0.007	0.003	30.00
			700	132	0.195	0.002	0.193	98.97
			800	127	0.168	0.002	0.166	98.80
			850	80	0.148	0.002	0.146	98.62

Le volume mésoporeux peut être calculé par la différence entre le volume poreux total et le volume microporeux.

Les résultats obtenus indiquent que le charbon actif préparé par le H_3PO_4 et pour les deux diamètres choisis à $550^\circ C$ est le plus mésoporeux vu les valeurs du volume microporeux qui sont de l'ordre de 0,03. Son volume mésoporeux est de 0,55 et représente un rapport de $V_{més}/ V_{ptot}$ de 95%.

Le développement de la mésoporosité avec cet agent chimique a largement été discuté par de nombreux auteurs [192,193]. En effet l'acide phosphorique se transforme en espèces phosphatées et des esters polyphosphatés de grande taille. Les espèces forment une couche agissant comme une barrière qui protège la structure poreuse d'une éventuelle oxydation excessive. À plus hautes températures, la barrière se rompt en conduisant à un abaissement de volume poreux.

Pour la méthode combinée, on remarque que les volumes mésoporeux sont aux alentours de 0,18 et 0,25 à $500^\circ C$ et de (82 et 95%) respectivement pour les diamètres 800 et 2000 μm .

Concernant la méthode physique, les résultats montrent qu'à $550^\circ C$ et pour le diamètre 800 μm , le volume mésoporeux est de 0,34 avec un $V_{més}/ V_{ptot}$ de 99% contrairement au diamètre 2000 μm qui présente un $V_{més}/ V_{ptot}$ de 30%.

Charbon actif noyau de datte (CAN)

Les noyaux de dattes (déchet agricole), activés par la méthode chimique présentent un optimum de surface spécifique de 1030 et 540 m²/g à 550°C respectivement pour la poudre et diamètre 2 mm. Toutefois, l'activation par la méthode combinée présente des surfaces de 820; 746 m²/g respectivement pour les mêmes types de diamètre. Au-delà de cette température la surface spécifique diminue d'une manière très importante.

Quant à l'activation physique, elle permet d'atteindre des surfaces d'environ 123m²/g à 550°C au- delà de cette température, les surfaces augmentent et n'excédant pas les 500m²/g. Les différentes courbes de l'effet la température en fonction de la surface spécifique sont données par les figures- ci de dessous.

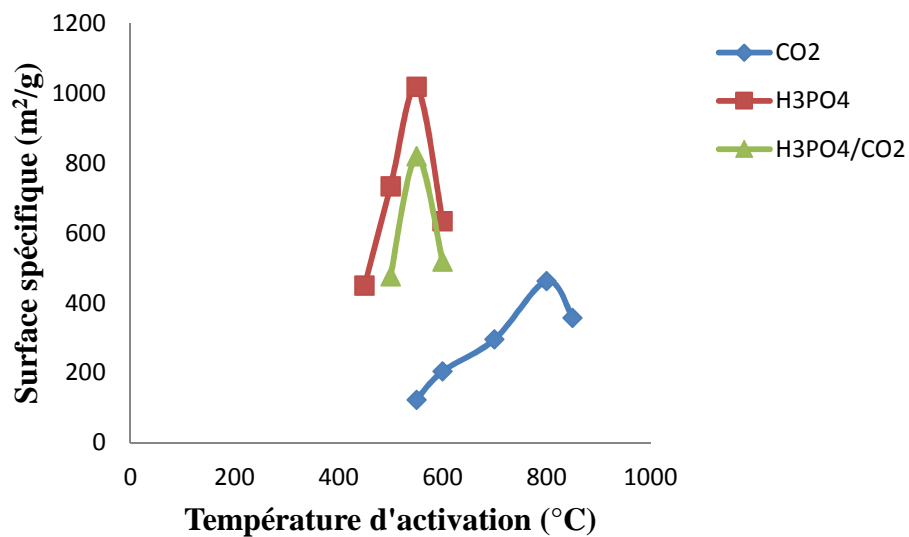


Fig.3.7 Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des charbons actifs (CAN, Φ800μm)

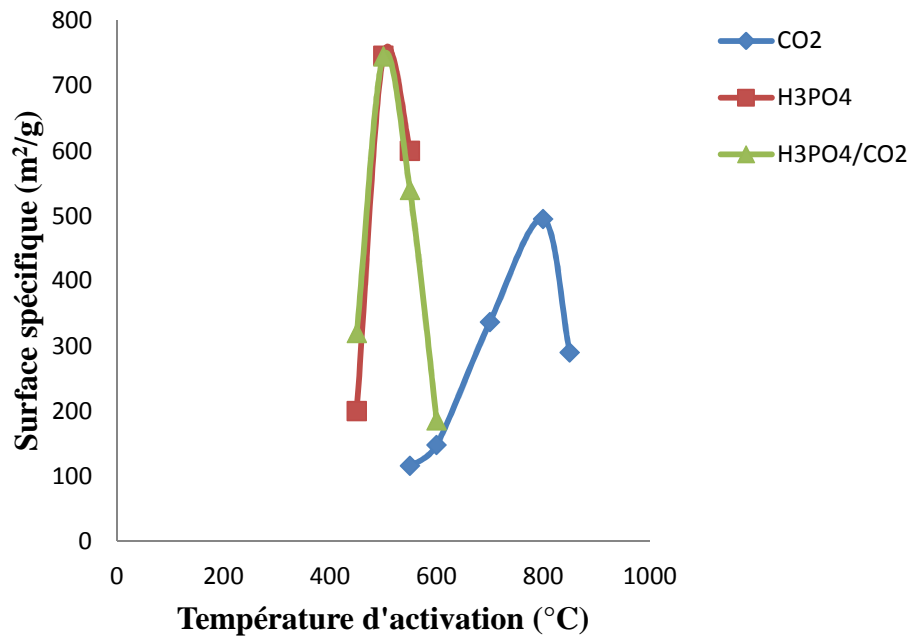


Fig.3.8 Effet de la température d'activation sur la surface spécifique des charbons actifs (CAN, $\Phi 2000\mu\text{m}$)

Le tableau 12 reporte les valeurs du volume poreux total (V_{ptot}), le volume microporeux ($V_{\mu\text{p}}$), le volume mésoporeux ($V_{\text{més}}$) ainsi que $V_{\mu\text{p}}/V_{\text{ptot}}$.

Tableau 12 : Effet de la température sur la surface spécifique des charbons actifs (CAN)

Nature du charbon	Agent d'activation	Granulométrie (μm)	Température d'activation ($^{\circ}\text{C}$)	Asp. (BET) (m^2/g)	Vol_{ptot} (cm^3/g)	$\text{Vol}_{\mu\text{p}}$ (cm^3/g)	$\text{Vol}_{\text{més}}$ (cm^3/g)	$\text{V}_{\text{més}}/\text{V}_{\text{ptot}}$ (%)
CAN1	H_3PO_4	800 (poudre)	450	390	0.72	0.38	0.57	79.16
			550	1019	1.246	0.040	1.103	88.52
			600	634	0.54	0.15	0.45	83.33
		2000	450	200	0.44	0.015	0.34	77.27
			550	746	0.52	0.023	0.43	82.69
			600	315	0.46	0.043	0.37	80.43
CAN2	$\text{CO}_2/\text{H}_3\text{PO}_4$	800 (poudre)	500	977	1.221	0.022	1.086	88.94
			550	820	0.72	0.47	0.65	90.27
			700	519	0.719	0.010	0.685	95.27
		2000	500	745	0.838	0.057	0.733	87.47
			550	540	0.816	0.078	0.731	89.58
			600	186	0.340	0.005	0.335	89.52
CAN3	CO_2	800 (poudre)	550	123	/	0.034	/	/
			700	296	/	0.142	/	/
			800	463	0.247	0.204	0.077	31.30
			900	357	0.20	0.11	0.057	28.50
		2000	550	116	/	0.043	/	/
			700	337	/	0.157	/	/
			800	495	0.273	0.209	0.054	19.78
			850	290	0.198	0.223	0.039	19.69

La diminution du volume microporeux des charbons préparés par les trois méthodes d'activation montre que, de tels charbons sont de nature plutôt mésoporeuse, ce qui justifie les valeurs des surfaces spécifiques.

On remarque que le profil de surface spécifique suit exactement le comportement du volume poreux total des charbons actifs.

En ce qui concerne le noyau de datte «déchet agricole», les charbons activés par la méthode combinée et pour les deux sortes de particules, le même phénomène s'observe que dans le cas du pneu sauf pour l'activation physique, on observe à la température de 800°C et pour les mêmes particules que les volumes poreux sont de 0.204 et 0.209 cm³/g et représentent un rapport $V_{\mu p}/V_{ptot}$ de 82,59; 76,55% respectivement. Par conséquent on peut dire que ces charbons actifs sont de nature microporeuse.

III.2 Caractérisation physico-chimique des charbons actifs préparés

Il est à noter que la caractérisation physico-chimique n'a été effectuée que pour les charbons actifs ayant été obtenus par activation chimique possédant les surfaces spécifiques très intéressantes.

Les deux charbons actifs préparés notés CAN, CAP à partir des déchets agricoles et synthétiques respectivement pour le noyau de datte et le pneu ont été choisis afin d'évaluer leur efficacité vis-à-vis des polluants RhB et MO testés dans le système en batch.

En effet, l'utilisation de l'acide phosphorique, développe une texture des charbons actifs à caractère essentiellement mésoporeux avec une surface maximale à la température d'activation de 550°C.

L'agent chimique activant s'incorpore entre les chaînes qui forment la cellulose et permet par conséquent la digestion de l'échantillon et donc la création de porosité. Dans la littérature [194], il a été démontré que l'activation chimique, implique deux mécanismes différents: le premier est la formation de micropores et la seconde est l'élargissement des pores qui est le résultat de l'effet chimique à l'intérieur des pores ouverts. L'élargissement des pores commence en principe, quand il ya un certain nombre de pores ouverts dans la structure.

L'acide phosphorique se transforme en composé phosphaté et des esters polyphosphatés de grande taille sous l'effet de la température. On peut citer les espèces prédominantes telles que le H₄P₂O₇ ou H₅P₃O₁₀ et quelques autres en plus faible proportion

comme $H_n P_{2n} O_{3n+1}$ [195]. Ces espèces forment une couche agissant comme une barrière qui protège la structure poreuse d'une éventuelle oxydation excessive.

Après lavage du charbon, le produit activant ainsi que la matière dégradée quittent le matériau carboné sous l'effet du flux gazeux en phase d'activation ensuite en phase de lavage et laisse la matrice dans son état poreux.

III.2.1 Composition élémentaire

Les résultats de l'analyse élémentaire des charbons actifs préparés (CAP, CAN) sont représentés dans le tableau 13. La composition d'oxygène a été déterminée par différence. Cependant, il faut noter que le taux de phosphore n'est pas pris en considération dans cette analyse.

Tableau 13 : Composition élémentaire des charbons actifs préparés

Agent chimique H_3PO_4	Température d'activation (°C)	C%	H%	N%	S%	O%
CAP	550	83,64	0.24	0,00	1,72	14,4
CAN	550	81,24	1.20	0,00	1,00	15,56

Les valeurs de l'analyse montrent que le taux de carbone dans les deux charbons actifs dépasse les 81%, la teneur en H et N est inférieure à 1,2%. Les charbons actifs semblent très aromatisés vu que le rapport H/C est très faible est de l'ordre de 0,003 et 0,02 respectivement pour le CAP et le CAN. La faible teneur en oxygène dans les deux cas explique que les espèces phosphatées non pas été emprisonnées dans ou à la surface des charbons actifs.

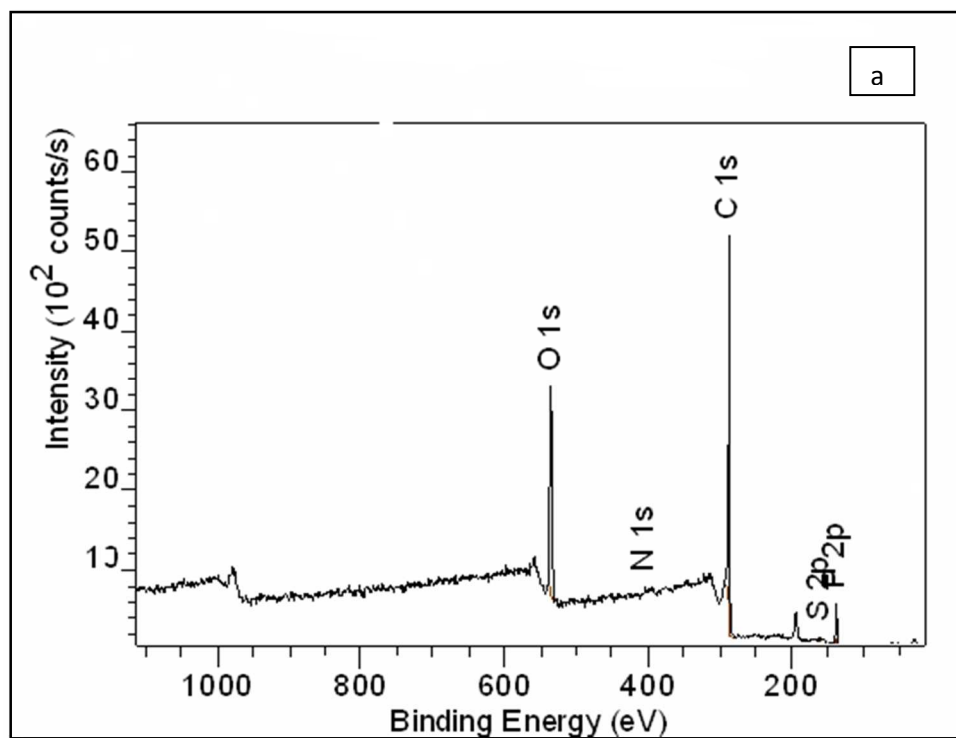
III.2.2 Compositions chimique de surface (XPS)

Les éléments carbone (C) et oxygène (O) ont été identifiés par la technique XPS, les résultats montrent la présence de l'élément phosphore 0,26 et 0,58 % respectivement pour le CAP et CAN (figures 3.9 et 3.10). Cet élément ne peut provenir que de l'acide phosphorique utilisé pour l'activation. La présence de cet élément témoigne bien qu'il

existe encore des espèces (comme les phosphates) qui n'ont pas été éliminées par simple lavage [196]. Le tableau 14 regroupe la composition chimique de surface des différents éléments.

Tableau 14 Composition chimique de surface

Agent chimique H ₃ PO ₄	Température d'activation (°C)	C%	O%	P%	S%
CAP	550	91,60	7,12	0,26	0,42
CAN	550	90,66	6,50	0,58	/



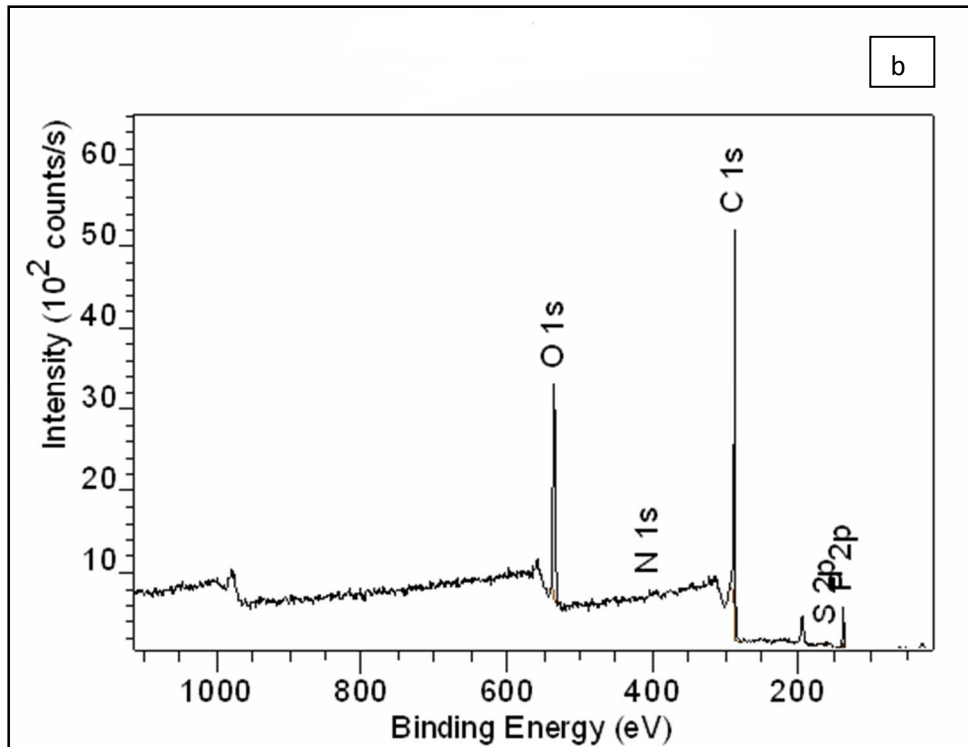


Fig. 3.9 et 3.10 : Spectre XPS des charbons actifs préparés par H_3PO_4 ,
CAP(a), CAN(b)

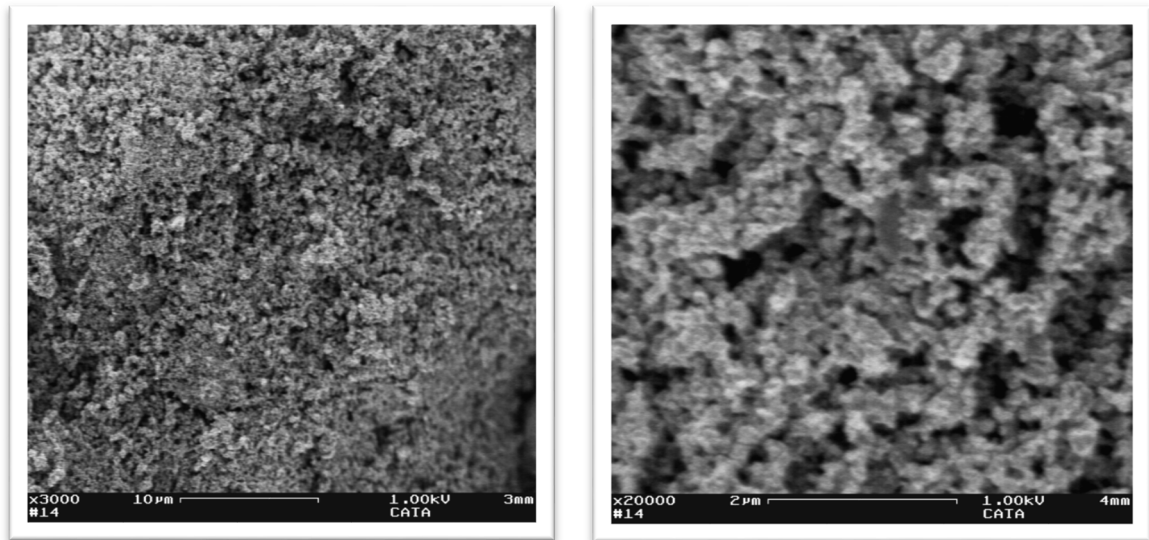
III.2.3 Microscopie électronique à balayage (SEM)

Les photos de microscopie électronique des charbons préparés à la température de $550^\circ C$ sont présentées dans les figures 3.11 (a, b).

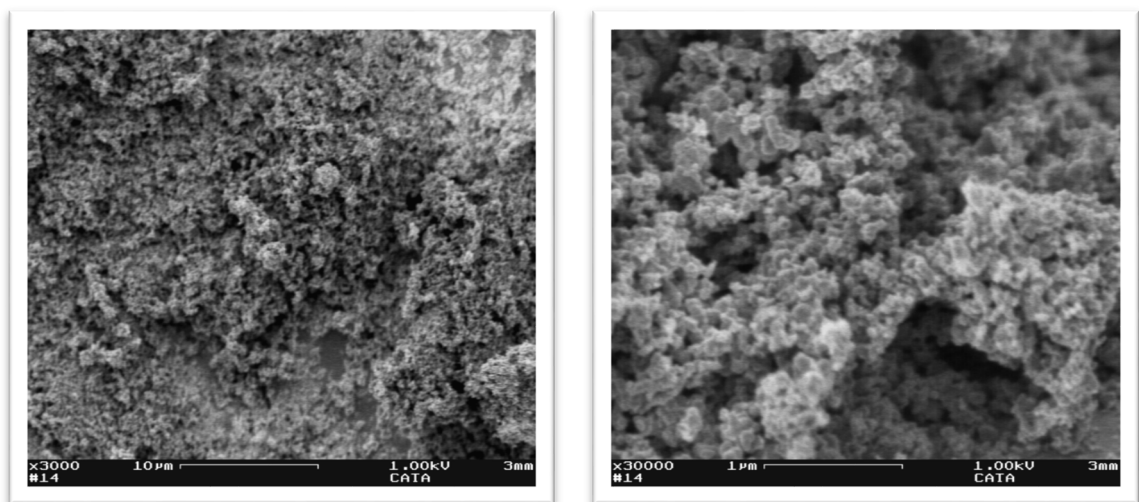
Les images obtenues à partir des électrons secondaires, émis par interaction entre le faisceau incident et la zone observée, donnent des informations sur la topographie des charbons actifs [197].

Les observations au microscope électronique à balayage (Fig. 3.11 (a) des CAP montrent une porosité très développée sur toute la surface des échantillons avec une certaine hétérogénéité, montrant ainsi des cavités avec des pores plus au moins rapprochés les unes aux autres. Ces cavités résultent de l'évaporation de l'agent chimique au cours de l'activation laissant l'espace qui a préalablement occupé.

De même la morphologie des charbons actifs CAN montre des pores plus larges en apparence. Si on se base sur l'étude de la porosité, ce serait plutôt l'agent H_3PO_4 qui conduirait à une telle morphologie externe. Ainsi, en s'appuyant sur la même étude et celle de la surface spécifique, on pourrait imaginer que l'acide phosphorique creuse des pores larges non pas en surface mais plutôt à l'intérieur du matériau.



(a)



(b)

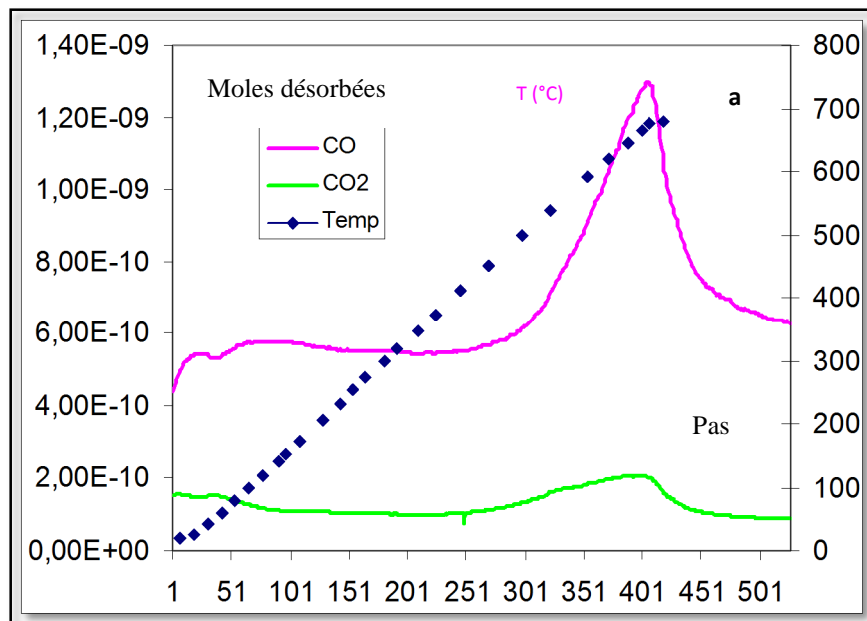
Figure 3.11 (a, b) : Photographies de microscopie des charbons préparés par H_3PO_4 à $550^\circ C$, (a) CAP, (b) CAN.

III.2.4 Analyse par thermodésorption de CO et CO₂

L'analyse par thermodésorption de CO et CO₂ effectués sur les deux adsorbants préparés à savoir le CAP et le CAN a été réalisée. Les spectres obtenus sont représentés par les figures 3.12 (a, b).

Cette analyse a permis de mettre en évidence des groupements C-O, C=O et OC=O qui sont responsables de l'acidité de surface de ces charbons.

On remarque que pour les deux cas de figure, il y'a apparition de deux pics distincts de CO et CO₂ avec l'augmentation de la température. On observe que pour les deux charbons actifs CAP et CAN préparés à 550°C, montrent des pics de CO très net aux alentours de 750-800°C, c'est ce qui correspond à la libération des groupements carbonyles et quinones qui étaient responsables de la forte acidité, contrairement au CO₂ qui apparait avec un pic très faible aux alentours de 150°C pour le CAP et 100°C pour le CAN.



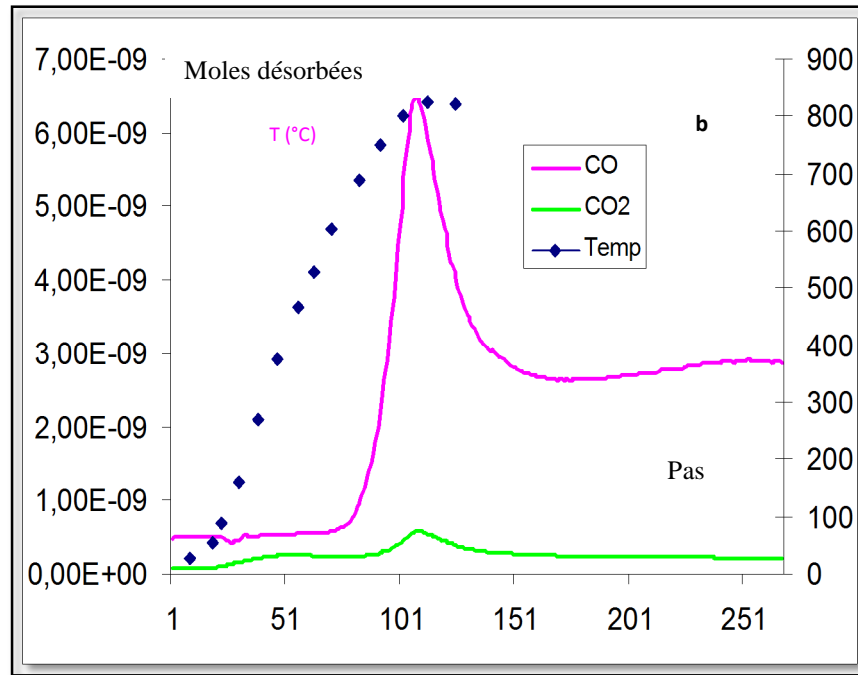


Fig. 3.12 (a, b): Graphe de thermo-désorption de CO, CO₂ des charbons actifs CAP et CAN à 550 °C

III.2.5 Analyse par voie de titrage

III.2.5.1 Titrage de masse

Le point de charge nulle se définit comme le pH de la solution aqueuse dans laquelle le solide existe sous un potentiel électrique neutre. Cela, permis de déterminer le caractère plutôt acide ou basique d'un charbon et de connaître selon le pH de la solution qu'elle charge de surface nette il va présenter.

La figure ci-dessous montre l'évolution du pH en fonction de la masse cumulée des trois charbons actifs (CAP, CAN et CAC).

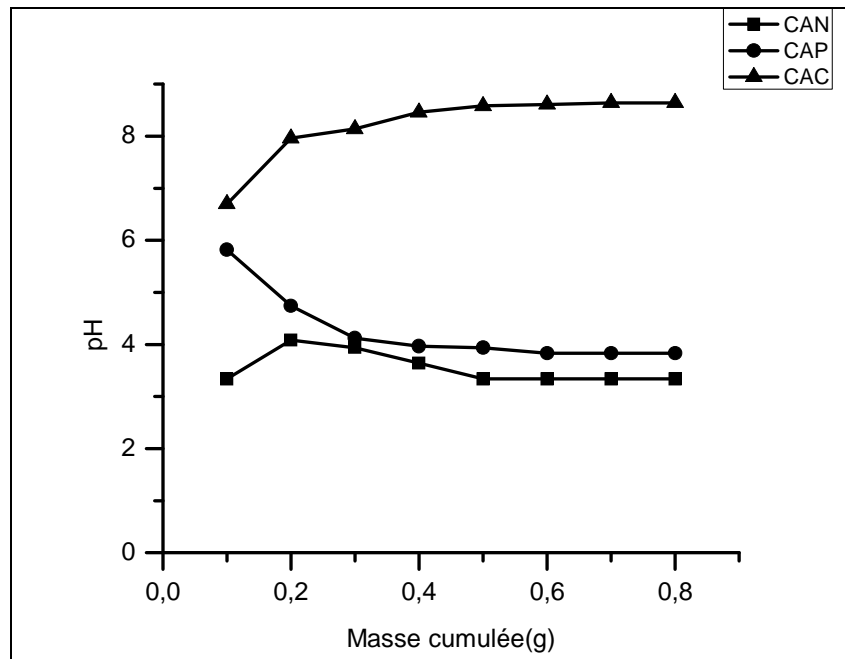


Figure 3.13 : Evolution du pH en fonction de la masse cumulée des trois charbons actifs (CAP, CAN, CAC).

Les résultats des valeurs des points de charges nulles des trois charbons actifs (CAP, CAN, CAC) sont donnés dans le tableau 15.

Les résultats montrent que les charbons actifs préparés à base de noyau de datte et de pneu ont un caractère acide ($\text{pH}=3,34$ et $3,83$ respectivement), ceci se traduit par la formation des sites acides sur la surface de notre charbon actif activé chimiquement avec H_3PO_4 . À l'inverse le charbon actif commercial qui est de caractère basique ($\text{pH}=8,64$).

Tableau 15 Les valeurs du point de charge nulle des deux types de charbon actif.

Echantillons	CAP	CAN	CAC
Point de charge nulle(PZC)	3,34	3,83	8,64

III.2.5.2 Dosage de Boehm

La figure 3.14 montre les résultats de la quantification des fonctions de surface acides et basiques des charbons actifs préparés à la température de 550 °C. Le dosage de Boehm [198,199] a été réalisé trois fois pour chaque matériau afin de valider les résultats obtenus.

Les charbons actifs CAP et CAN présentent un nombre de fonctions acides de surface élevé dépassant les 250 meq g/ 100 g de charbon, contrairement au CAC qui ne dépasse pas les 25 meq g/100g. Par ailleurs, l'effet produit par l'imprégnation de la poudre de noyaux de dattes et le pneu par l'acide phosphorique lors de l'activation est cohérent. Etant donné que l'activation par un agent activant acide donne lieu à plus de sites acides au sein des charbons actifs. Ceci pourrait être expliqué par l'implantation de nouveaux groupements oxygénés formants des fonctions phénoliques, carboxyliques et lactoniques et qui en fait, constituent l'acidité totale de la surface [199].

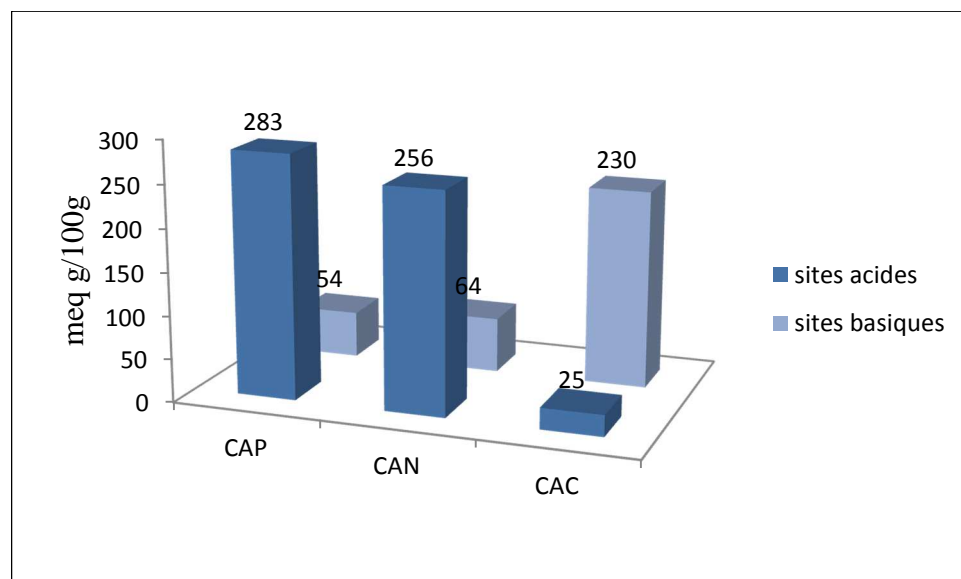


Fig.3.14: Dosage des fonctions superficielles des charbons actifs CAP, CAN et CAC à 550°C

III.3 Optimisation des conditions opératoires

Dans cette partie, nous avons effectué une optimisation des conditions opératoires pour la préparation des charbons actifs à base de déchets synthétiques (pneu noté CAP) et de déchets agricoles (noyau de datte noté CAN). La méthode utilisée, est la méthode des plans d'expériences déjà décrite dans la partie bibliographique.

La méthode des plans d'expériences (MPE) cherche à déterminer une relation entre 2 types de grandeurs :

- La réponse: qui correspond à la grandeur physique étudiée ;
- Les facteurs: qui correspondent aux grandeurs physiques modifiables par l'expérimentateur et sensés influencer sur les variations de la réponse.

La construction d'un plan d'expériences consiste à extraire du domaine expérimental, un nombre suffisant N de combinaisons particulières afin d'estimer, avec une incertitude à la fois minimale mais aussi homogène, les p inconnus du modèle (additif ou polynomial) tout en respectant au mieux les contraintes techniques et économiques de l'étude.

La méthode des plans d'expériences peut être utilisée dans deux types d'investigations :

1. Les études de criblage ou screening ;
2. Les études de surface de réponse (MSR).

La technique du criblage (screening) permet de déterminer, parmi les facteurs recensés par l'expérimentateur, ceux qui ont une influence statistiquement non négligeable sur les variations de la réponse. On procède ainsi implicitement à une simplification du problème. On recherche *pourquoi* la réponse varie (en fonction de quels facteurs). En plus des facteurs influents il est également possible d'identifier les interactions de facteurs qui auront une influence significative sur la réponse. Ce sera l'objet de cette première partie d'étude.

III.3.1 Phase de criblage

Avant d'entreprendre la régression (fit) (modélisation), l'ajustement mathématique des deux réponses en fonction des deux facteurs de contrôle, il serait judicieux d'analyser la corrélation entre les deux réponses pour apprécier leur dépendance ou non. Il apparait une corrélation significative entre l'Asp (BET) et le logarithme ($V_{més}/V_{tot}$) au vu de la

courbe de tendance $Asp = \log (V_{més}/V_{tot})$ pour le pneu et les noyaux de dattes respectivement en figures 3.15, 3.16.

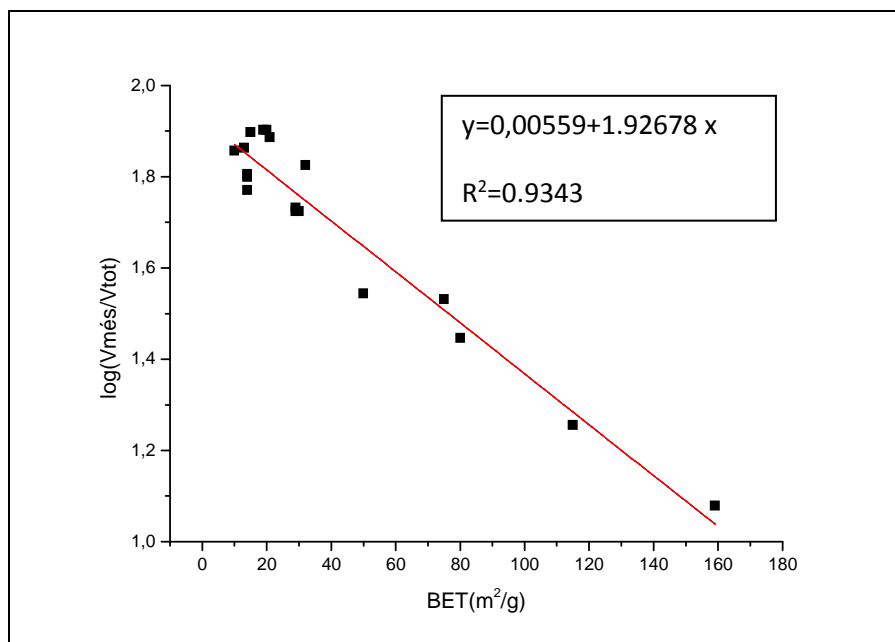


Fig. 3.15: Courbe de tendance $Asp. = \log (V_{més}/V_{tot})$

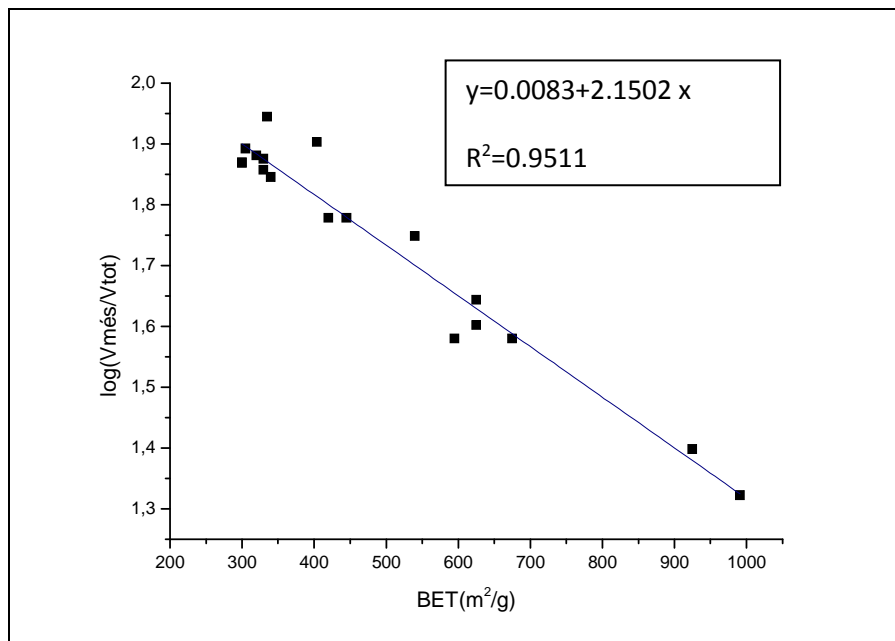


Fig.3. 16: Courbe de tendance $Asp. = \log (V_{més}/V_{tot})$

On peut dire que les deux réponses sont dépendantes avec un coefficient de corrélation de 93 et 95% respectivement pour le pneu et le noyau de datte. Cette dépendance est très importante, dans le sens où l'augmentation de la mésoporosité réduit la surface spécifique comme démontrée en référence [200]. Ainsi on s'abstient dans la suite de cette étude à l'utilisation de la réponse ($V_{més}/V_{tot}$) pour garder seulement la réponse indépendante [201].

On étudie la qualité du modèle en surface de réponse, à l'issue de la régression multilinéaire, MLR, par l'analyse de la variance, ANOVA. À noter que l'interaction température (X_1) et diamètre (X_2) est quasiment nulle.

Le tableau 16 montre les résultats d'analyse de variance (ANOVA) pour la réponse Asp. (BET). La qualité du modèle en surface de réponses en variance et en prédiction, sont liés au coefficient d'explication de la variance R^2 et au coefficient de prédiction Q^2 respectivement. Le coefficient R^2 vaut 91 et 93% pour le pneu et les noyaux de dattes respectivement. Ceci montre que le modèle est très significatif. De même, Q^2 prend les valeurs 70 et 60% pour les deux précédant précurseurs, suggérant un bon pouvoir prédictif du modèle.

L'ANOVA de cette réponse a démontré que le modèle est très significatif comme en témoigne la valeur de F (le rapport du carré moyen dû à la régression par le carré moyen de l'erreur réelle), ($F_{modèle} = 11,865$ et $11,5601$ respectivement pour le pneu et le noyau de datte) et une valeur très faible de la probabilité ($P = 0,001$) pour les deux charbons actifs, qui indique aussi que le modèle est statistiquement significatif.

Tableau 16: Valeurs des paramètres statistiques de l'ANOVA

Asp. (BET)	R^2	Q^2	F	P	N
Pneu	0,913	0,70	11,865	0,001	18
Noyau de datte	0,929	0,59	11,5601	0,001	18

Au terme de cette analyse statistique, le modèle en surface de réponses, Asp. (BET), peut-être considéré comme représentatif; il s'écrit en notation vectorielle:

- Pour le pneu

$$\text{Log Asp. (BET)} \begin{bmatrix} H_3PO_4 \\ H_3PO_4/CO_2 \\ CO_2 \end{bmatrix} = 1,4866 - 0,2270X_1 + \begin{bmatrix} +0,1220 \\ -0,0057 \\ -0,1162 \end{bmatrix} X_2 -$$

$$0,02X_3 + \begin{bmatrix} -0,2366 \\ -0,0931 \\ +0,3298 \end{bmatrix} X_1X_2 + 0X_1X_3 + \begin{bmatrix} -0,0543 \\ +0,0644 \\ -0,0050 \end{bmatrix} X_2X_3$$

- Pour le noyau de datte

$$\text{Log Asp. (BET)} \begin{bmatrix} H_3PO_4 \\ H_3PO_4/CO_2 \\ CO_2 \end{bmatrix} = 438 - 93,566X_1 + \begin{bmatrix} +132,69 \\ -39,077 \\ -93,613 \end{bmatrix} X_2 - 66,164X_3 +$$

$$\begin{bmatrix} -135,599 \\ +27,976 \\ +107,622 \end{bmatrix} X_1X_2 + 3,7384X_1X_3 + \begin{bmatrix} -32,14 \\ +26,009 \\ 6,1303 \end{bmatrix} X_2X_3$$

A/ Etude de l'effet de la température sur la surface spécifique

La figure ci-dessous montre l'effet de la température sur la surface spécifique en fonction des trois agents d'activation. Il apparaît clairement que le CO₂ ne favorise pas le développement d'une bonne surface dans la gamme de températures étudiée. Par contre, l'agent H₃PO₄ permet l'obtention d'une aire spécifique intéressante aux basses températures.

La combinaison des deux agents d'activation CO₂/H₃PO₄ a permis d'améliorer les surfaces dans le domaine de températures faibles, mais reste insuffisante par rapport à l'emploi de l'agent H₃PO₄ seul.

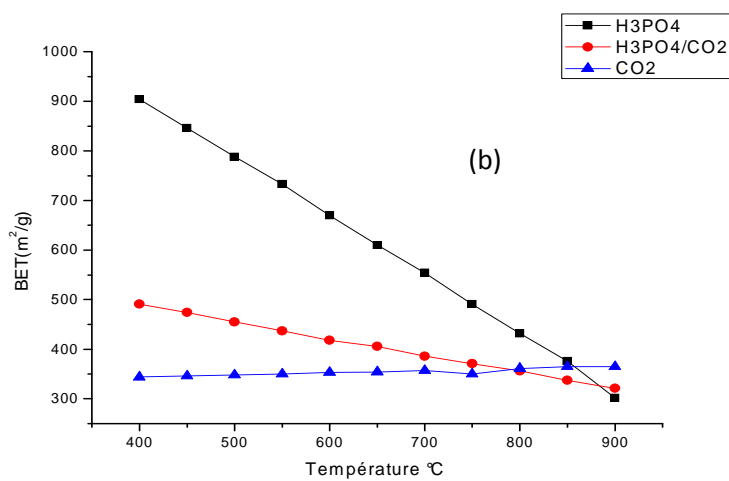
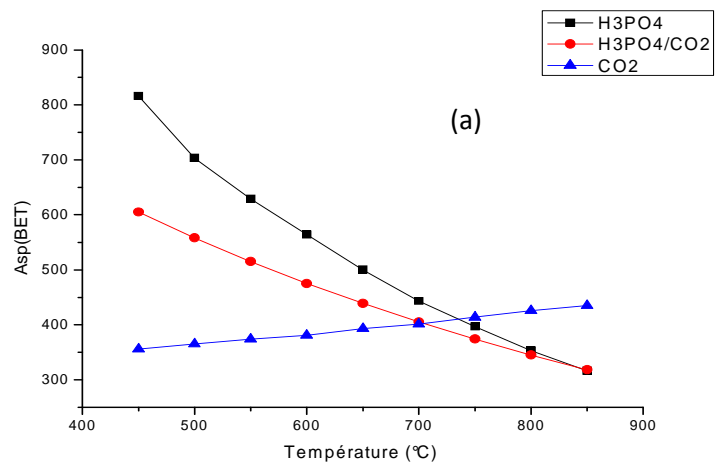
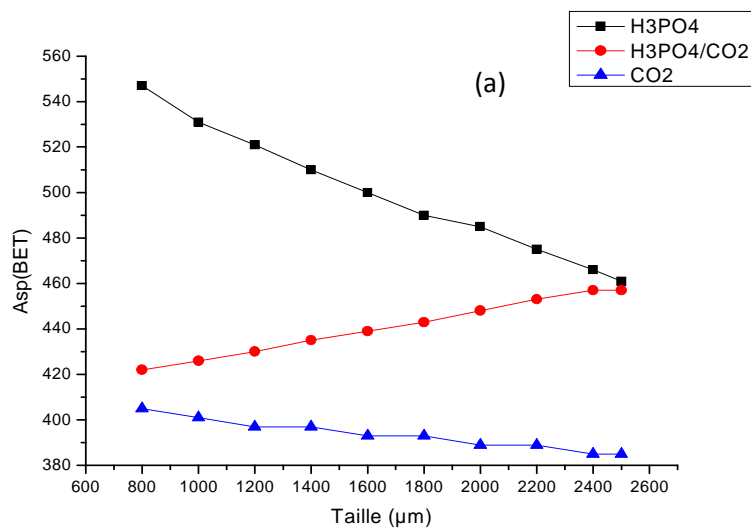


Fig.3.17: Effet de la température sur la réponse pour le pneu(a), noyau de datte (b)

B/ Etude de l'effet de la taille des particules sur la surface spécifique

Au vu de la figure 3.18, représentant l'effet de la taille des particules sur la surface spécifique (a) pneu et (b) noyau de datte, on constate que le CO₂ conduit à des valeurs relativement basses de la surface spécifique et un effet quasiment négligeable de la taille, sur cette réponse.

L'emploi de l'agent combiné CO₂/H₃PO₄ a permis d'augmenter sensiblement les valeurs de la surface spécifique, mais reste néanmoins relativement faible. Par ailleurs cet agent a produit un effet positif de la taille. L'agent H₃PO₄, utilisé seul a engendré des BETs intéressantes, particulièrement pour des particules de petite taille pour les deux types de charbons actifs.



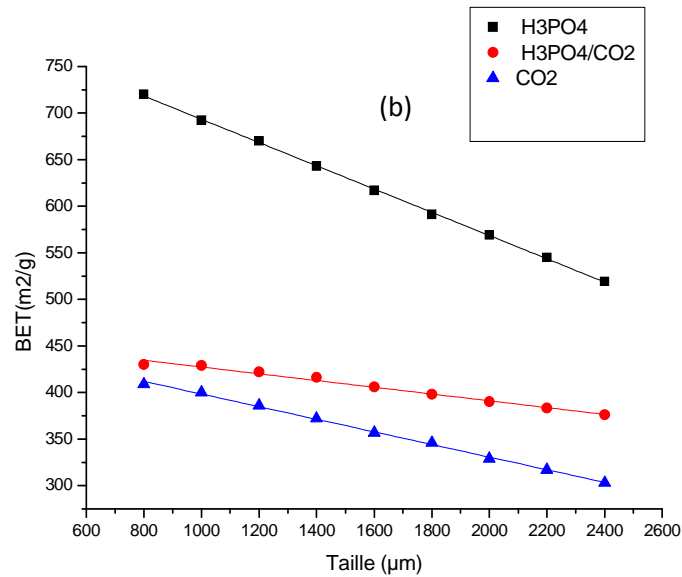


Fig.3.18: Effet de la taille des particules sur la réponse pour le pneu(a), noyau de datte (b)

En résumé, on peut conclure que H_3PO_4 est l'agent d'activation qui génère les meilleurs BETs et cela dans le domaine de température $550^\circ C$ et de diamètre le plus bas ($800\mu m$). La suite du travail sera donc dédiée aux résultats des charbons actifs obtenus par activation chimique à H_3PO_4

III.3.2 Phase d'optimisation

Rappelons que l'agent d'activation sélectionné est H_3PO_4 car il a montré ses performances vis-à-vis de l'activation et de sa synergie avec la température et le diamètre.

Les valeurs des paramètres caractéristiques de l'ANOVA sont présentées dans tableau 17. Ils ont été déterminés suite à une régression par la méthode des moindres carrés partiels [202], en s'appuyant sur les valeurs de la BET au niveau des deux facteurs de contrôle X_1 et X_2 , de la matrice d'expériences CFC.

Tableau 17 Valeurs des paramètres statistiques de l'ANOVA

Asp. (BET)	R^2	Q^2	F	P	N
Pneu	0,926	0,646	12,46	0,008	11
Noyaux de dattes	0,976	0,786	39,89	0,000	11

Le tableau 17 montre globalement que le modèle en surfaces de réponse de la surface spécifique est statistiquement significatif, vu les valeurs de P, ($P < 0,05$), [203].

Le modèle quadratique associé au plan d'expériences CFC s'écrit:

- **Pour le Pneu**

$$\text{Asp.}_{(BET)} = 549,864 - 74,82 X_1 - 60,47 X_2 + 19,69 X_1^2 + 32,25 X_2^2 - 10 X_1 X_2$$

- **Pour les noyaux de dattes:**

$$\text{Asp.}_{(BET)} = 544,579 - 23,833 X_1 - 144,33 X_2 + 349,553 X_1^2 - 9473 X_2^2 + 45,25 X_1 X_2$$

III.3.3 Etude des courbes iso-réponses de la BET

Le modèle en surface de réponse, étant déterminé, on effectue une simulation sous forme de courbe iso-BET en fonction des variables centrées réduites (voir figures 3.19, 3.20).

On peut distinguer clairement la présence de deux zones séparées pour une taille égale à environ à $970\mu\text{m}$.

Dans la zone inférieure, le gradient de BET est sensible à la variation concomitante de la température et de la taille des particules. Ce gradient est négatif, dans le sens, où diminue avec l'accroissement des deux facteurs.

Dans la zone supérieure où le diamètre est plus grand que $970\mu\text{m}$, le gradient de BET qui est négatif, est parallèle à la température et donc ne dépend que de celle-ci en particulier dans le domaine $[550-580^\circ\text{C}]$. Toutefois, notons que les valeurs les plus intéressantes de la surface spécifique sont localisées dans la région de basses températures et taille et ce, lorsque le précurseur utilisé est le pneu. Contrairement aux noyaux de dattes qui montrent un comportement totalement différent.

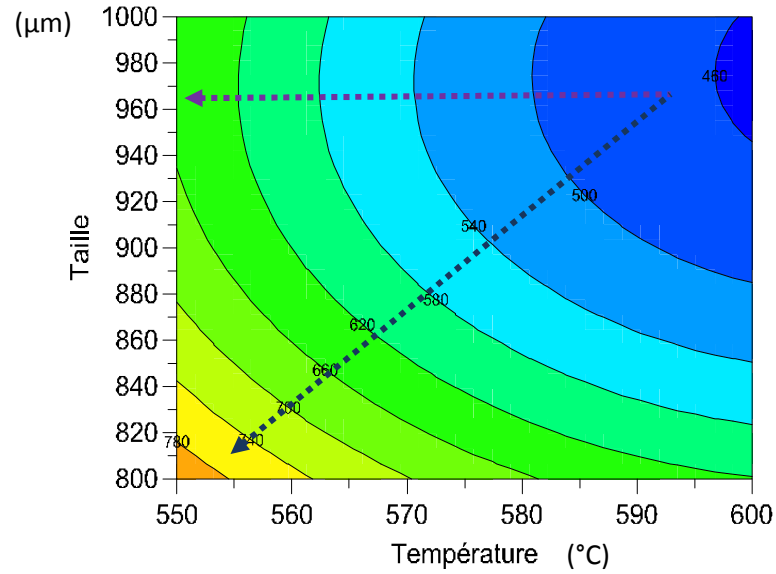


Fig.3.19 : Courbe d'iso-réponse pour l'agent H₃PO₄ pour le pneu

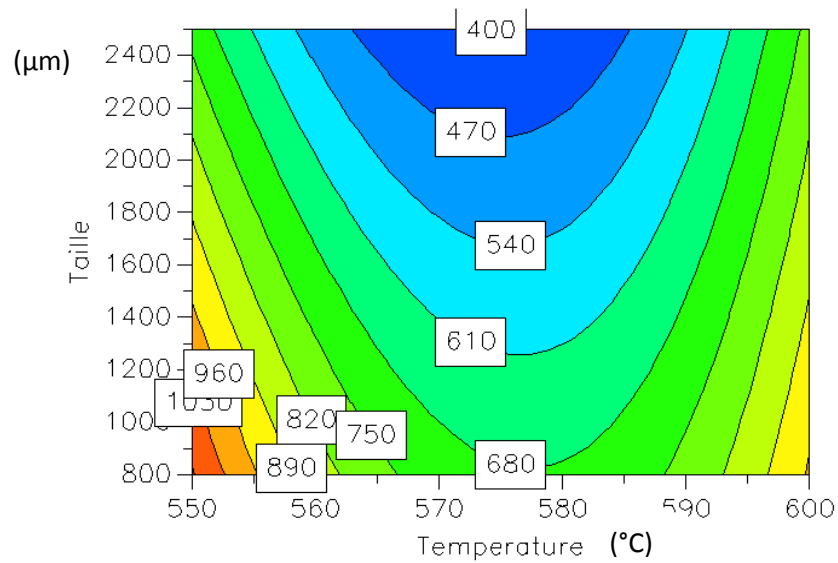


Fig.3.20 : Courbe d'iso- réponse pour l'agent H₃PO₄ pour noyau de datte

En effet dans le domaine de la température de 570-580°C et dans le sens décroissant de la taille des particules, la surface spécifique chute de 400-680 m²/g. Pour atteindre une valeur de BET de 680 m²/g, les diamètres des particules doivent être compris entre 900-1300μm.

À titre comparatif avec les charbons obtenus au départ du pneu, et pour un diamètre de particule de $970\mu\text{m}$ et une température égale à 550°C , la surface spécifique atteint $1030\text{m}^2/\text{g}$ pour les noyaux de dattes, soit une augmentation de 36% par rapport au pneu.

De plus pour des températures inférieures à 560°C et comprises entre 590 et 600°C et pour une taille des particules inférieures à $1600\mu\text{m}$, la surface spécifique augmente, alors que pour le pneu et dans ces conditions, la BET ne dépasse pas les $620\text{m}^2/\text{g}$.

III.3.4 Conclusion

La méthode des plans d'expérience constitue une stratégie de planification d'expérience afin d'étudier l'influence de certains paramètres sur la réponse, en réduisant de manière significative le nombre d'expérience et donc d'obtenir des conclusions solides et adéquates de manière efficace et économique.

L'étude de criblage par les plans d'expériences a été appliquée, afin de limiter le nombre de facteurs potentiellement influents sur la réponse observée. Ensuite, une méthode des plans d'expérience a permis de modéliser la surface spécifique par l'activation chimique, en fonction de deux autres paramètres qui sont la température et le diamètre des particules, selon un modèle polynomial du premier degré. Ce modèle quantifie d'une part l'influence de chaque paramètre sur les maxima de la surface spécifique et d'autre part, montre l'interaction entre ses différents paramètres. Les résultats révèlent bien que, l'ANOVA (Analysis Of Variance) de la réponse trouvée a démontré que le modèle est très significatif comme la montre la valeur de F et la très faible valeur de la probabilité P.

La phase optimisation, a montré que les valeurs des facteurs influents correspondant au maximum de la réponse recherchée peuvent être déterminées à partir d'un modèle mathématique polynomial. Il a été montré que les résultats statistiques sont intéressants tant sur le plan explicatif, que sur le plan prédictif.

Une corrélation entre les deux réponses qui sont la surface spécifique BET et la mésoporosité ($V_{\text{mes}}/V_{\text{ptot}}$) est très significative vu les coefficients de corrélation qui dépassent les 90% pour les deux charbons actifs. Ainsi, seule la réponse BET a été suivie.

Le pneu et les noyaux de dattes semblent être de très bons précurseurs pour la production de charbons actifs avec des caractéristiques satisfaisantes et peuvent être considérés comme de matériaux poreux intéressants. Le charbon actif obtenu à partir de déchet

agricole présente une plus grande surface spécifique de l'ordre de $1030 \text{ m}^2/\text{g}$ par rapport à celle obtenue sur les déchets synthétiques ($770 \text{ m}^2/\text{g}$) et ce, dans les conditions optimisées.

III.4 Résultats de l'adsorption

Dans cette partie, nous avons étudié l'adsorption de deux colorants, la rhodamine B et le méthyle orange susceptibles de polluer les eaux, sur deux charbons actifs préparés à base des déchets synthétiques (les pneus) et des déchets agricoles (les noyaux de dattes). Au préalable, des études cinétiques ont été effectuées pour déterminer le temps de pseudo-équilibre d'adsorption.

III.4.1. Cinétique d'adsorption

Les figures 3.21 (a, b) représentent les différents résultats de la cinétique qui sont donnés sous forme de courbes exprimant le rendement d'élimination de chaque adsorbant ciblé en fonction du temps. Ces courbes montrent de façon très claire que les rendements d'élimination de ces adsorbats augmentent au fur et à mesure que le temps s'écoule.

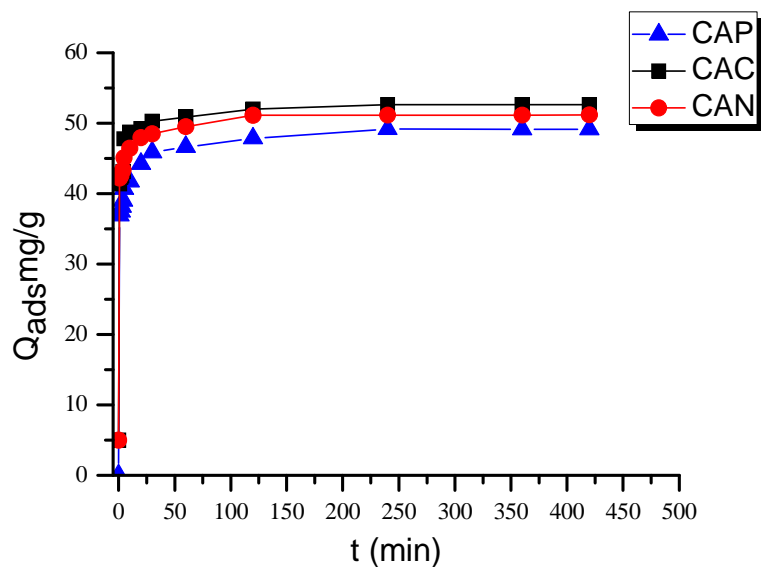


Fig. 3.21 (a) : Courbes représentant les quantités adsorbées en fonction du temps de contact du MO sur les trois adsorbants CAC, CAN et CAP utilisés.

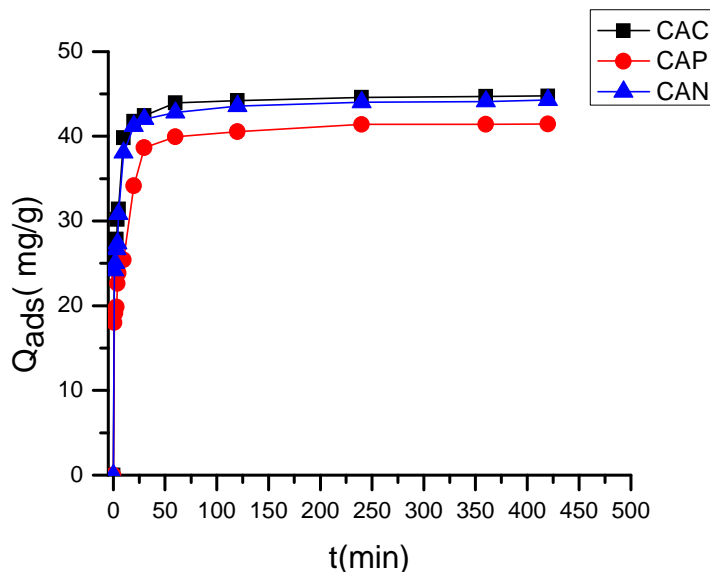


Fig. 3.21 (b) : Courbes représentant les quantités adsorbées en fonction du temps de contact de la RhB sur les trois adsorbants CAC, CAN et CAP utilisés.

Ces courbes montrent également que la vitesse d'adsorption démarre toujours de façon très rapide au début du processus et devient de plus en plus lente au cours du temps au fur et à mesure que l'on s'approche de l'état de pseudo-équilibre adsorbant-adsorbé. D'après la même figure, on peut remarquer que pour une durée de contact de 30 minutes environ, la rétention des deux polluants dans les deux cas de figure n'évolue plus comme le montrent l'évolution des quantités adsorbées (Figures 3.21).

L'examen de la Figure 3.21(a) montre également que pour le méthyle orange, les quantités adsorbées sont de l'ordre de 45,86; 45,26 et de 42,47 mg/g respectivement pour le CAC, CAN et le CAP.

Pour la rhodamine B (figure 3.21(b)), les quantités adsorbées sont de 42,02; 41,75 et 38,65 respectivement pour le CAC, CAN et CAP.

D'après ces résultats, nous pouvons conclure que l'adsorption du méthyle orange est plus importante que celle de la rhodamine B pour les charbons actifs préparés à savoir le CAN, CAP ainsi que le CAC.

III.4.2 Effet des paramètres affectant l'adsorption

a / Effet de la masse

Etude de l'influence de la masse des charbons actifs (CAN, CAP) préparés sur les quantités adsorbées de la RhB et du MO à l'équilibre Q_e a été étudiée est représenté par des courbes (figures 3.22). La concentration initiale de la RhB et du MO dans cette étude a été fixée à 50 mg/L à pH=6, la masse des deux adsorbants varie entre 0,02 et 0,15 mg.

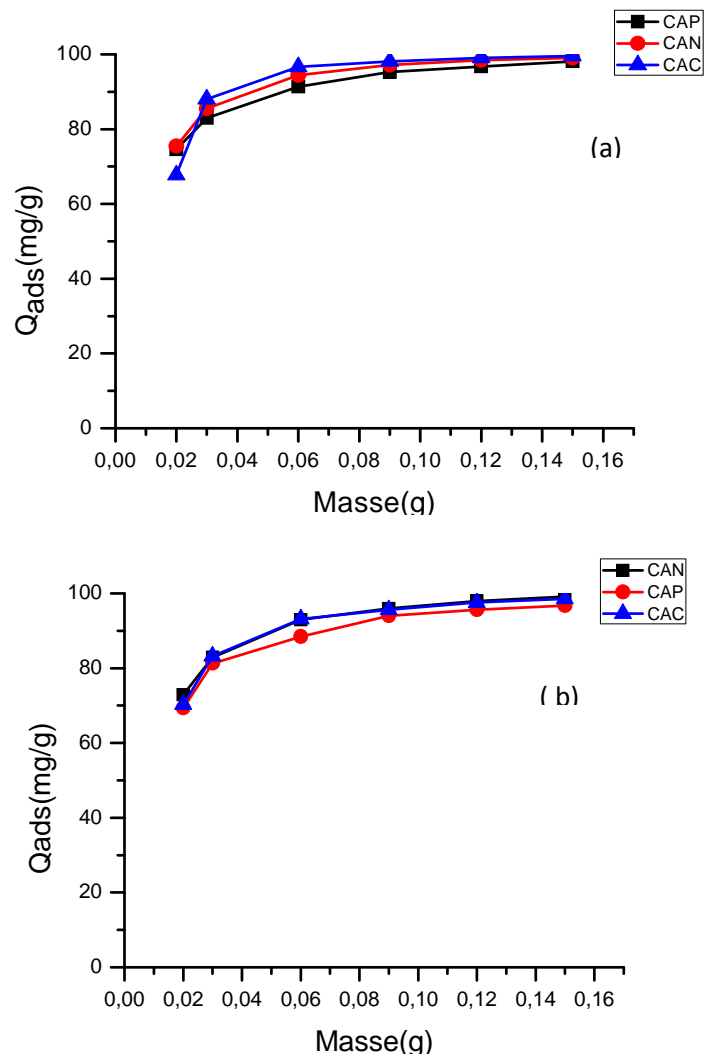


Figure 3.22 : Courbe représentant la quantité adsorbée en fonction de la masse pour les deux polluants:(a) RhB, (b) MO sur les trois charbons actifs (CAP, CAN et le CAC).

À la lumière de la figure 3.22, nous pouvons constater que les quantités de la RhB et du MO adsorbées à l'équilibre Q_e sur les trois charbons actifs (CAN, CAP et CAC) augmentent avec l'augmentation de la quantité d'adsorbant.

Ces résultats peuvent être attribués à l'accroissement de la surface disponible aux valeurs élevées des quantités appliquées en adsorbants. En effet si la masse du solide dans la solution est importante, le nombre des sites d'adsorption augmente. Par conséquent la probabilité de rencontre (molécule - site) augmente également ce qui conduit à une meilleure rétention jusqu'à une certaine masse de l'adsorbant 0,15mg.

b/Effet du pH

Il est important de noter que les deux colorants utilisés sont des acides faibles représentant des ($pka=3,4$ et $3,7$) respectivement pour la RhB et le MO, ils sont faiblement adsorbés sur les deux charbons actifs préparés (CAN, CAP). Cette adsorption est due aux forces électrostatiques entre des deux colorants (en particulier forme zwitterionique de la RhB) et la surface des charbons actifs dont le pH joue un rôle important dans le mécanisme d'adsorption. Les courbes ci-dessous représentent l'effet du pH sur l'adsorption des deux polluants (Rh B et le MO) sur les trois charbons actifs (CAN, CAP et le CAC).

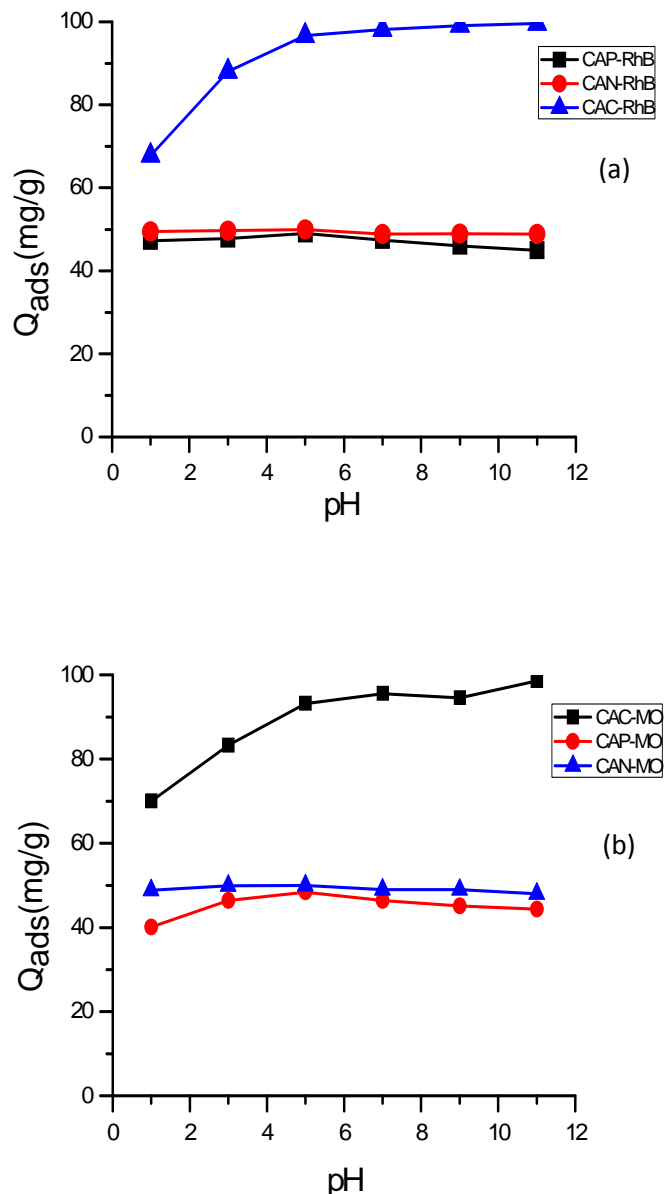


Figure 3.23 (a, b) : Effet du pH sur l'adsorption des deux polluants (Rh B et le MO) sur les trois charbons actifs (CAN, CAP et le CAC)

Au regard de ces courbes, il apparaît clairement que ces trois supports adsorbent fortement les polluants étudiés à savoir la rhodamine B et le méthyle orange dans toute la gamme du pH étudiée notamment en milieu acide et basique où de moyennes rétentions sont obtenues.

À pH=6 et pour la concentration résiduelle de 50 mg/L, des quantités de l'ordre de 49 mg/g sont obtenues pour les charbons actifs CAP, CAN et le CAC.

Afin de mieux comprendre le phénomène mis en jeu, nous avons jugé utile de se référer à l'état de surface de chaque adsorbant ainsi que sur le comportement des polluants en fonction de l'évolution du pH.

Dans les mêmes conditions de pH les trois adsorbants possèdent des charges positives puisque nous travaillons à des pH inférieurs au pH pzc (3,34; 3,83 et 8,64 respectivement pour CAN, CAP et CAC), les mécanismes de retentions seront de type interactions électrostatiques répulsives ce qui explique les faibles quantités adsorbées.

➤ A des pH < 5, les quantités adsorbées pour la RhB sont de l'ordre de 47,76; 49,49 et 67,77 mg/g respectivement pour le CAP, CAN et CAC, alors que pour MO et au même pH, ces quantités sont pratiquement identiques et sont de l'ordre de 46,37; 49,90; 83,24 respectivement pour CAP, CAN et CAC.

➤ A des pH aux alentours de 6 et 7, les quantités adsorbées pour la RhB sont de 49,99; 49,10; 96,7mg/g respectivement pour les charbons actifs CAP, CAN et CAC tant que ces quantités adsorbées pour le MO sont de 48,41; 49,99 et 93,20 mg/g respectivement pour le CAP, CAN et CAC.

➤ Pour des pH basiques supérieurs à 9, les quantités adsorbées pour la RhB sont de 44,04; 48,94 et 99,08 respectivement pour le CAP, CAN et CAC et pour le MO, ces quantités sont de 45,07; 48,97 et 94,58 respectivement pour le CAP, CAN et CAC.

Au vu de ces résultats expérimentaux, nous avons constaté que les trois supports adsorbants possèdent des affinités comparables envers les deux polluants avec une préférence pour la RhB par rapport au MO cela peut être expliqué par les mécanismes suivants.

D'après plusieurs auteurs (Y. Guo et al [204], Li Li et al. [205], J. Anandkumar, B. Mandal [206], la rhodamine peut se trouver sous deux formes dans une solution aqueuse selon l'évolution du pH.

- A des valeurs de pH inférieures à 4 ($pK_a=4$), les molécules de la rhodamine B se comportent comme des cations et à cet état elles ont des formes monomériques avec une petite taille d'environ 0,7 nm.
- Pour le méthyle orange ($pK_a=3.39$), il se trouve sous forme moléculaire neutre. Dans ces conditions, les deux adsorbants synthétisés CAN, CAP possèdent des charges positives ($pH < pH_{pzc}$), (3.34 et 3.83) respectivement. Donc la RhB et le MO se fixent par des interactions électrostatiques donneurs - accepteurs d'électrons π des noyaux aromatiques et ceux de la fonction C=O du charbon actif.
- A des valeurs de pH supérieures à 4 ($pH > pK_a$) la molécule de la Rhodamine B prend la forme zwitterionique (Fig.III.18). La forme zwitterionique de la RhB entraîne une augmentation de la dimérisation (opération d'addition de deux molécules de RhB pour constituer un dimère), ce qui rend la molécule de RhB trop grande avec une taille d'environ de 1,8 nm.

Dans les mêmes conditions, le méthyle orange sera chargé négativement ainsi que les adsorbants CAN, CAP qui seront eux aussi chargés négativement ($pH > pH_{pzc}$). Dans ce cas, on aura une fixation préférentielle de la RhB par des interactions électrostatiques attractives entre la charge positive de la forme zwitterionique de la molécule de la RhB et les charges négatives des adsorbants. Par contre le MO pourrait être adsorbé que par des interactions donneurs – accepteurs d'électrons π qui seront influencés par des interactions électrostatiques répulsives entre la charge négative de la surface de l'adsorbant et celles négatives du colorant, provoquant ainsi une diminution de la capacité de l'adsorption.

c / Effet de la concentration initial en substrat

Les figures 3.24 et 3.25 représentent les courbes d'évolution de la quantité du colorant adsorbé par gramme de charbon actif préparé en fonction du temps de contact à différentes concentrations C_i (25, 50,100 mg/L).

- Pour le charbon actif à base de noyau de datte

Au vu des courbes (figures 3.24, 3.25) représentées ci dessous, on remarque que l'allure des trois cinétiques à différentes concentrations (25, 50,100 mg/L) est du type L pour les deux types de charbons actifs. Le temps d'équilibre est indépendant de la concentration, où la quantité adsorbée à l'équilibre augmente avec cette dernière. Ceci est dû au fait que la diffusion des molécules des polluants de la solution à la surface de l'adsorbant est accélérée par l'augmentation de la concentration pour une température de 25°C. Les résultats pour les deux colorants sont résumés dans les tableaux de l'annexe.

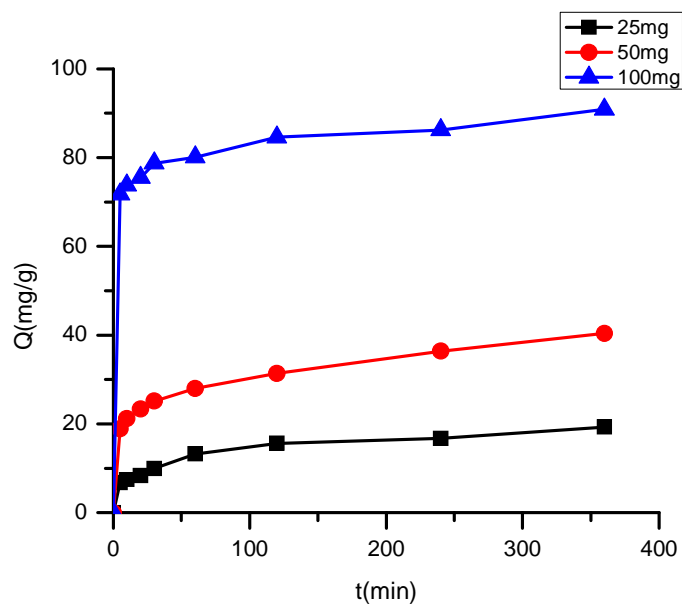


Fig. 3.24: Effet de la concentration de la rhodamine B sur le charbon actif préparé à base de déchet agricole (Noyau de datte)

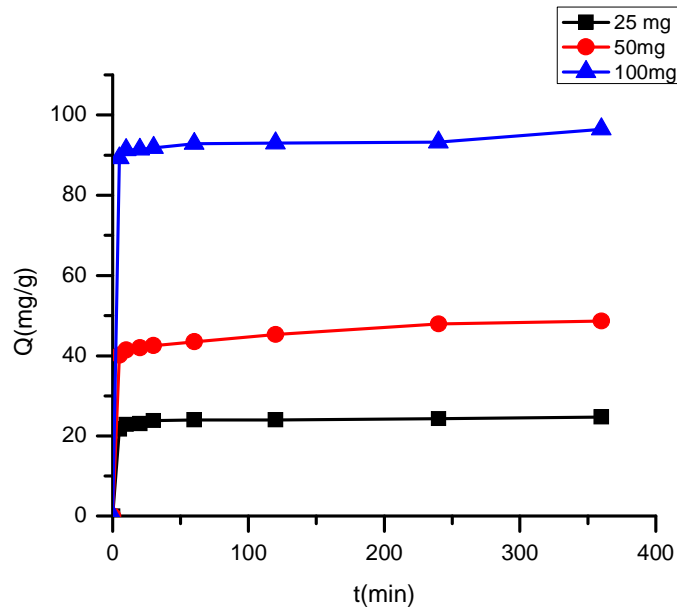


Fig. 3.25: Effet de la concentration du méthyle orange sur le charbon actif préparé à base de déchet agricole (Noyau de datte)

La quantité maximale adsorbée (Q_{\max}) pour les deux colorants est consignés dans le tableau 18.

Tableau 18 : La quantité maximale adsorbée (Q_{\max}), CAN

C_i (mg/l)	Quantité maximale adsorbée (mg/g)	
	R.B	M.O
25	13.23	23.82
50	27.97	43.48
100	80.10	92.89

- Pour le charbon actif à base de pneu

En examinant les figures 3.26 et 3.27, on remarque que plus la concentration initiale en rhodamine B et en méthyle orange est grande plus que la quantité adsorbée est importante, car en augmentant la concentration du colorant, le gradient de la concentration à son tour augmente, et par conséquent l'affinité entre l'adsorbat (rhodamine B, méthyle orange) et l'adsorbant (charbon actif) est meilleur.

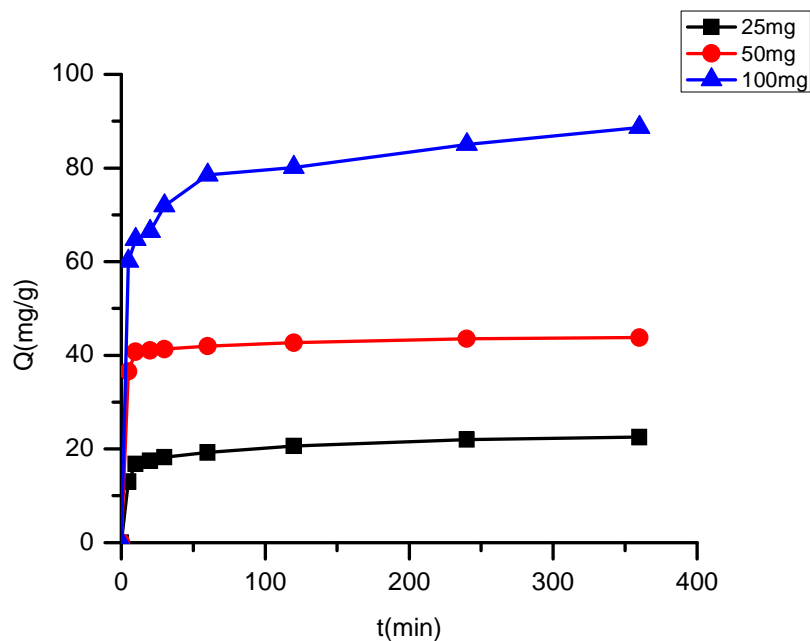


Fig. 3.26: Effet de la concentration de la rhodamine B sur le charbon actif préparé à base de déchet synthétique (Pneu)

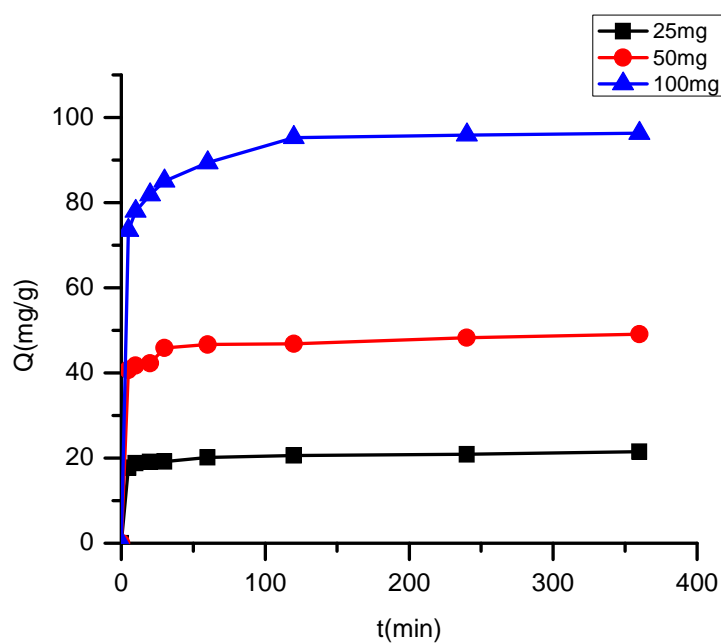


Fig. 3.27: Effet de la concentration du méthyle orange sur le charbon actif préparé à base de déchet synthétique (Pneu)

La quantité maximale adsorbée pour les deux polluants sur charbon actif préparé est représenté dans le tableau 19.

Tableaux 19: La quantité maximale adsorbée (Q_{max}), CAP

C_i (mg/l)	Quantité maximale adsorbée (mg/g)	
	R.B	M.O
25	22,50	21,51
50	43,78	46,74
100	88,69	96,31

Les résultats obtenus révèlent de meilleures efficacités pour les concentrations de 100 mg/L. Dans la suite de notre travail et afin de s'approcher de la réalité (concentration des rejets), nous avons choisi la concentration de 50 mg/ L comme concentration optimale [207].

III.4.3 Ordre cinétique de l'adsorption

La modélisation des cinétiques d'adsorption, c'est-à-dire la variation de la quantité du soluté adsorbé sur un support solide en fonction du temps, permet d'identifier les mécanismes qui pourraient contrôler la vitesse de l'adsorption. En général, on considère les trois étapes limitantes suivantes:

- Le transfert de masse de la solution vers le matériau adsorbant ;
- La diffusion à l'intérieur du matériau vers les sites actifs ;
- La réaction d'adsorption elle-même.

Les différentes expériences d'adsorption que nous avons menées dans cette étude ont été effectuées à la même agitation de 200 trs /min. Les résultats expérimentaux obtenus ont été modélisés au besoin grâce à l'emploi de deux modèles que nous présentons de la manière suivante: Modèle de pseudo-premier ordre et de pseudo-deuxième ordre.

3.4.3.1 Modèles pseudo-premiers ordres

Le modèle pseudo-ordre 1 qui a été proposé par Lagergren [208], le plus ancien, considère l'adsorption comme étant un phénomène qui n'est limité que par la formation de

liaisons entre les molécules du soluté et les sites actifs de l'adsorbant. La loi de vitesse peut être écrite selon l'équation 3.1 suivante:

$$Q = Q_e (1 - e^{-k_1 t}) \quad \text{Eq.3.1}$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q: la quantité de soluté adsorbée au temps t (mg/.g) ;

Q_e: la quantité de soluté adsorbée à l'équilibre (mg/g) ;

k₁: une constante cinétique.

3.4.3.2 Modèles pseudo-deuxièmes ordres

Ce modèle est développé par Ho et al. [209] pour décrire l'équilibre entre les espèces en solution et celles adsorbées sur le solide. Le modèle pseudo-deuxième ordre suit l'équation suivante:

$$Q = \frac{k_2 \times Q_e^2 \times t}{1 + k_2 \times Q_e \times t} \quad \text{Eq. 3.2}$$

Où les paramètres suivants représentent:

Q: la quantité de soluté adsorbée (mg/g) au temps t,

Q_{eq}: la quantité de soluté adsorbée (mg/g) à l'équilibre

k₂: constante

Des études antérieures effectuées sur l'utilisation de nombreux biosorbants ont montré que ce modèle s'est avéré beaucoup plus adapté pour décrire les données expérimentales que celui du pseudo ordre 1 [210].

Les résultats obtenus par la modélisation des différentes cinétiques d'adsorption du charbon actif préparé à base de déchet synthétique (CAP), de déchet lignocellulosique (CAN) et du charbon commercial (CAC) sont résumés dans les tableaux (20-23) pour différentes concentrations.

Tableau 20 : Constantes cinétiques d'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif CAP pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

C.C mg/l	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_1 ($\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$)	R^2	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_2 ($\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$)	R^2
25	Rh B	19,270	0,0067	0,98	19,685	0,0021	0,99
50	Rh B	40,395	0,0450	0,71	40,983	0,0014	0,99
100	Rh B	90,866	0,0074	0,95	90,909	0,0019	0,99

Tableau 21 : Constantes cinétiques d'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif CAC pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre

Concentration mg/l	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_1 ($\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$)	R^2	q_e ($\text{mg}\cdot\text{g}^{-1}$)	K_2 ($\text{L}\cdot\text{mn}^{-1}$)	R^2
50	Rh B	44,59	0,0102	0,786	44,843	0,0086	0,99

Tableau 22 : Constantes cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif CAP pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

C.C mg/l	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mn ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (L.mn ⁻¹)	R^2
25	MO	24,250	0,0129	0,84	24,630	0,0321	0,99
50	MO	48,610	0,0069	0,87	49,019	0,0055	0,99
100	MO	96,361	0,0160	0,71	96,153	0,0041	0,99

Tableau 23 : Constantes cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif commercial CAC pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre

Concentration mg/l	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mn ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (L.mn ⁻¹)	R^2
50	M O	96,08	0,016	0,774	96,153	0,0018	0,99

L'examen de ces résultats montre que les cinétiques d'adsorption, relatives aux différents adsorbats individuels, sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,99$).

En effet, on remarque que les coefficients de corrélation R^2 sont très proches de 1 et les valeurs des capacités d'adsorption calculées ($q_{e\text{ cal}}$) à partir du modèle du pseudo second ordre sont très proches des valeurs obtenues expérimentalement ($q_{e\text{ exp}}$).

On remarque aussi que les valeurs des constantes de vitesse (K_{ads}) diminuent de 0,0021 à 0,0019 (L/mn) pour la RhB et de 0,0321 à 0,0041 L/mn pour MO au fur et à

mesure que la concentration augmente. Les capacités d'adsorption augmentent de 19,67 mg/g à 90,91 mg/g pour RhB et de 24,63 mg/g à 96,15 mg/g pour MO (tableaux 20, 22). Par conséquent on peut dire que la rhodamine B s'adsorbe plus rapidement que celle de méthyle orange.

De même les résultats obtenus par la modélisation des différentes cinétiques d'adsorption du charbon actif préparé à base de déchets agricoles (CAN) sont résumés dans les tableaux 24 et 25 pour différentes concentrations:

Tableau 24 : Constantes cinétiques d'adsorption de la rhodamine B sur le charbon actif CAN pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

Concentration mg/l	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e (mg.g ⁻¹)	K_1 (L.mn ⁻¹)	R^2	q_e (mg.g ⁻¹)	K_2 (L.mn ⁻¹)	R^2
25	Rh B	20,700	0,048	0,792	22,727	0,0078	0,99
50	Rh B	41,350	0,317	0,935	45,454	0,015	0,99
100	Rh B	71,94	0,114	0,713	90,909	0,0028	0,99

Tableau 25 : Constantes cinétiques d'adsorption du méthyle orange sur le charbon actif CAN pour les modèles du pseudo-premier et du deuxième ordre.

Concentration mg/l	colorant	Pseudo-ordre1			Pseudo-ordre2		
		q_e (mg.g^{-1})	K_1 (L.mn^{-1})	R^2	q_e (mg.g^{-1})	K_2 (L.mn^{-1})	R^2
25	MO	21,693	0,322	0,815	23,809	0,0078	0,99
50	MO	40,175	0,251	0,937	45,454	0,011	0,99
100	MO	95,286	0,168	0,845	100	0,0037	0,98

En examinant ces valeurs, nous pouvons constater que les cinétiques d'adsorption relatives aux deux colorants individuels sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-ordre 2 et suivent le modèle de Freundlich, avec des coefficients de corrélations tout égales à 0,99. On remarque aussi que l'adsorption de la rhodamine B et du méthyle orange est pratiquement identique pour les deux types de charbon actif.

III.4.4 Isothermes d'adsorption

Pour décrire nos isothermes d'adsorption de la rhodamine B et du méthyle orange, nous avons utilisé 5 modèles classiques proposés qui sont : Langmuir, Freundlich, Langmuir et Freundlich, sips et Redlich-Petersen. La validité d'un modèle théorique est basée principalement sur le coefficient de corrélation R^2 et les isothermes présentées sur les figures ci-dessous nous ont permis de déterminer les quantités de la RhB et du MO adsorbées a un temps d'équilibre (30 min).

Au regard de toutes les isothermes obtenues, il apparaît deux étapes bien distinctes :

- ✓ Une première étape qui caractérise une adsorption faible où l'adsorbat semble être retenu probablement par les forces électrostatiques.
- ✓ Une deuxième étape montrant que le support adsorbant devient de plus en plus hydrophobe et implique de fortes interactions entre adsorbant-adsorbat. Cette étape se caractérise généralement par une grande variation de l'adsorption.

Les résultats des isothermes d'adsorption sont donnés en matière de courbes exprimant les quantités adsorbées (Q_e (mg/g)) en fonction de la concentration résiduelle C_e (mg/l) (Fig.28 à 30).

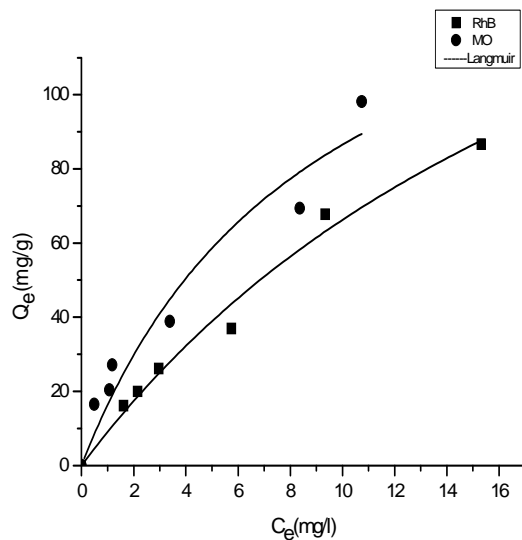


Fig. 28: Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAN

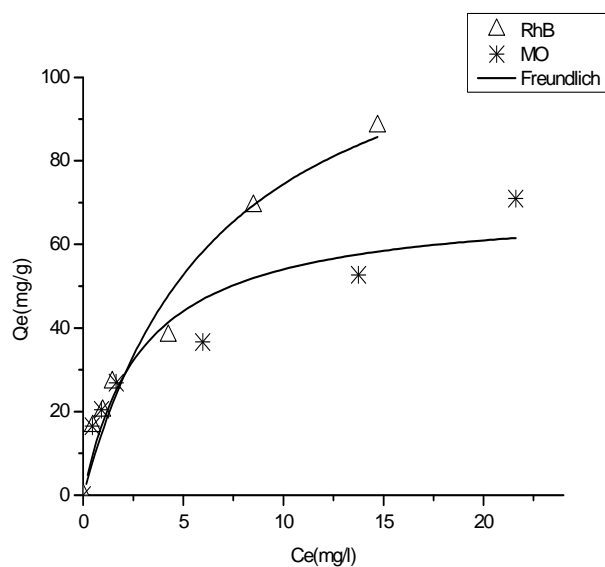


Fig.29 : Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAP

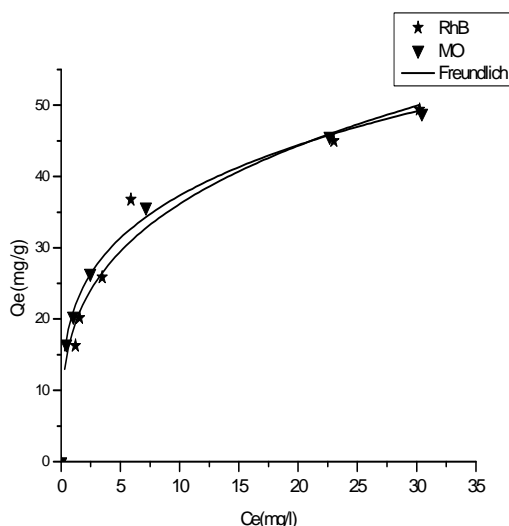


Fig. 30 : Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAC

Selon la classification de Gilles [210], L'allure des isothermes est du type L pour les trois charbons actifs où l'interaction entre les molécules du soluté est du type Van Der Waals. Cette forme dite de Freundlich est courante et se produit lors de l'adsorption des solutés mono dispersés.

Dans tous nos essais d'adsorption, nous nous sommes focalisés à étudier les effets de certains paramètres qui pourraient influencer l'adsorption. C'est pourquoi nous avons examiné les effets du pH, de la masse et de la nature de l'adsorbant et de la nature de l'adsorbant sur l'efficacité de l'adsorption.

III.4.5 Modélisation des isothermes d'adsorption

La modélisation des isothermes d'adsorption des deux polluants ciblés sur les deux charbons actifs préparés ainsi que le charbon actif commercial par les modèles exposés dans la partie bibliographique, a été ajustée par régression non linéaire. Les paramètres caractérisant chacun des systèmes ont été déterminés et sont consignés dans les tableaux 26-29.

L'exploitation de la formule $Q_e = f(C_e)$ sous sa forme linéaire, nous a permis de déduire les principaux paramètres caractérisant chaque modèle. Les résultats obtenus sont résumés dans les tableaux ci-dessous.

Tableau 26: Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption de la rhodamine B sur les trois charbons actifs

Charbon actif	Colorant	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
		q_{\max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (unité)	1/n	R^2
CAN	Rh B	222,8396	0,0423	0,98	11,2115	0,7585	0,98
CAP	Rh B	126,405	0,143	0,94	20,439	0,545	0,98
CAC	Rh B	52,272	0,355	0,97	47,763	0,682	0,89

Tableau 27 : Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption du méthyle orange sur les trois charbons actifs

Charbon actif	Colorant	Modèle Langmuir			Modèle Freundlich		
		q_{\max} (mg/g)	K_L (L/g)	R^2	K_F (unité)	1/n	R^2
CAN	MO	165,0267	0,1102	0,92	19,8444	0,6406	0,97
CAP	MO	69,925	0,339	0,84	20,269	0,389	0,97
CAC	MO	18,367	0,294	0,94	20,935	0,251	0,99

Tableau 28: Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption de la rhodamine B sur les trois charbons actifs.

CA	Colorant	Modèle Sips				Modèle Redlich-Petresen			
		Q (mg/g)	K_L (L/g)	n	R^2	A	K	n	R^2
CAN	RhB	6977,14	0,001	0,826	0,99	37,737	88,614	0,22	0,99
CAP	RhB	20302,86	0,001	0,546	0,97	1047,03	5289,15	0,46	0,99
CAC	RhB	55,455	0,359	0,857	0,97	22,211	0,5111	0,93	0,99

Tableau 29 : Paramètres des modèles appliqués relative à l'adsorption du méthyle orange sur les trois charbons actifs.

CA	Colorant	Modèle Sips				Modèle Redlich-Petresen			
		Q (mg/g)	K_L (L/g)	n	R^2	A	K	n	R^2
CAN	MO	35194,84	5,674	0,59	0,97	423,718	1427,148	0,41	0,99
CAP	MO	26408,94	7,4.10-4	0,39	0,96	7540,065	15845,9	0,61	0,99
CAC	MO	114,76	0,220	0,35	0,99	250,886	22,098	0,77	0,99

Vu le nombre important des résultats relatifs à la modélisation des différentes isothermes d'adsorption des deux adsorbats ciblés sur les trois supports adsorbants préparés, nous avons sélectionné seulement ceux qui nous semblent les plus représentatifs. Pour ce faire, nous nous sommes focalisés sur ceux qui se caractérisent par les meilleurs coefficients de corrélations (R^2) et possèdent des paramètres caractéristiques ayant des significations physiques.

Les résultats de ces tableaux montrent de façon plus claire que seuls le modèle de Redlich -Petersen paraît le plus représentatif pour l'ensemble des adsorbats avec des coefficients d'ajustement satisfaisants ($R^2 > 0,99$).

CONCLUSION GENERALE

Au terme de ce travail, il a été montré que le noyau de datte ainsi que le pneu présentent un excellent potentiel comme précurseurs, pour la préparation de charbons actifs. Ces derniers pourraient avoir des applications diverses, purification des gaz, traitements des eaux polluées, pharmacologie etc.

Les propriétés physico-chimiques des charbons actifs dépendent de l'agent activant et de la nature des matières premières. En outre, la connaissance des différentes variables telles que : la température, l'agent activant et le diamètre des particules lors de l'activation est très importante dans le développement de la porosité du charbon actif. C'est dans ce contexte qu'une optimisation des conditions opératoires a été entreprise.

Au cours de cette étude, les matériaux ont été caractérisés par plusieurs techniques physico-chimiques à savoir la BET, l'analyse élémentaire, l'XPS, la TPD, la MEB et le dosage de Boehm. À travers les résultats de caractérisation obtenus nous pouvons avancer les conclusions suivantes:

L'essentiel de travail peut se résumer dans les points suivants :

1. Nous avons pu obtenir des surfaces spécifiques assez importantes, atteignant $1030\text{m}^2/\text{g}$ et $770\text{ m}^2/\text{g}$ avec l' H_3PO_4 , respectivement pour le noyau de datte et le pneu. C'est ce qui confère aux charbons actifs obtenus de très bonnes propriétés texturales.
2. D'une part, l'activation au H_3PO_4 conduit à des charbons actifs mésoporeux avec un rapport $V_{\text{més}}/V_{\text{tot}}$ supérieur à 88,95 % pour le CAN et CAP respectivement, lorsque la température d'activation est de 550°C . L'utilisation de cet acide permet de travailler à basse température avec un temps d'activation seulement de 60 minutes
3. L'étude par la microscopie électronique à balayage montre la présence de cavités, sur la surface des charbons actifs préparés. Ces cavités résultent de l'évaporation des matières volatiles telles que le CO, le CO_2 , le méthanol.

4. Les résultats de l'analyse élémentaire et de la composition chimique de surface des différents charbons, exprimées en pourcentages atomiques montrent que l'essentiel du matériau est du carbone. Le pourcentage élevé de cet élément est de (~ 83 et 93 %) respectivement pour les deux analyses, ceci traduit une bonne pyrolyse de la matière première (déchets synthétiques et agricoles) d'une part, et d'autre part interprète un bon enrichissement du précurseur en carbone.

5. La méthode thermogravimétrique a pu mettre en évidence des groupements C-O, C=O et OC=O. La présence de ces groupements de surface montrent une forte acidité de surface.

L'étude du comportement des deux adsorbants préparés dans l'adsorption en batch, nous a permis de dégager aussi les renseignements suivants:

1. Les résultats des cinétiques d'adsorption montrent que 30 minutes sont suffisantes pour atteindre l'état de pseudo-équilibre. L'examen de ces résultats montre que les cinétiques d'adsorption sur chacun des polluants sont correctement décrites par le modèle cinétique de pseudo-deuxième ordre, avec des coefficients de corrélation satisfaisants ($R^2 > 0,99$).

2. L'adsorption du méthyle orange est plus importante que celle de la rhodamine B pour les charbons actifs préparés à savoir le CAN, CAP et le CAC pour une concentration de 50mg/L.

3. Les résultats montrent aussi que les deux supports adsorbent fortement les polluants étudiés à savoir la rhodamine B et le méthyle orange dans toute la gamme du pH étudiée notamment en milieu acide et basique où de moyennes rétentions sont obtenues.

4. Les résultats de la modélisation des isothermes d'adsorption des deux polluants ciblés sur les deux charbons actifs préparés montrent de façon plus claire que seule, le modèle de Redlich -Petersen semble le plus représentatif pour les deux adsorbats avec des coefficients d'ajustement satisfaisants ($R^2 > 0,99$).

Enfin, au vu de l'ensemble des résultats obtenus, nous avons réussi à fabriquer à partir des noyaux de dattes considérés comme un déchet naturel d'origine végétale et des pneus

considérés comme un déchet synthétique, un charbon actif qui a la capacité de retenir des polluants d'origine synthétique, en batch.

En perspectives, il serait souhaitable d'essayer d'autres agents activants tels que le KOH, NaOH afin de moduler la taille des pores du charbon actif. De même une microporosité importante serait intéressante à tester dans le piégeage du méthane, source supplémentaire de l'effet de serre.

REFERENCES

1. Derbyshire, F., Jagtoyen, M., Thwaites, M., “Activated carbons – Production and applications”. *In*: J.W. Patrick (Ed.), Porosity in carbons, Wiley, UK, (1995), 227.
2. The economics of activated carbon (Report on metals and minerals), Roskill information services Ltd (Ed.), ISBN: 0862148634, (Mars 2003), 347.
3. Job, N., «Matériaux carbonés poreux de texture contrôlée synthétisés par procédé sol-gel et leur utilisation en catalyse hétérogène», Thèse de doctorat, université de Liège, (2005).
4. Haimour, N.M., Emeish, S., “Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid”, *Waste Management*, V. 26, (2006), 651–660.
5. Guo, Y., Rockstraw, D. A., “Activated carbons prepared from rice hull by one-step phosphoric acid activation”, *Microporous and macroporous materials*, V.100, Issues 1-3, (2007), 12-19.
6. Basta, A.H., Fierro, V., El-Saied, H., Celzard, A., “2-Steps KOH activation of rice straw: an efficient method for preparing high-performance activated carbons”, *Bioresource Technology*, V.100, (2009), 3941–3947.
7. Gao, P., Lin, Z., Xue, G., Han, B., Zhou, M., “Preparation and characterization of activated carbon produced from rice straw by $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ activation”, *Bioresource Technology*, V.102, Issue 3, (2011), 3645-648.
8. Vergas, A.M.M. et al., “Preparation and characterization of activated carbon from a new raw lignocellulosic material: Flamboyant (*Delonix regia*) pods”, *Journal of Environmental management*, V.92, Issue1, (2011), 178-184.
9. Tchakala, I., Bawa, L.M., Djaneye-Boundjou, G., Doni, K.S., Nambo, P., «Optimisation du procédé de préparation des charbons actifs par voie chimique (H_3PO_4) à partir des tourteaux de Karité et des tourteaux de Coton», *International Journal of Biological and Chemical Sciences*, V.6, n° 1 (2012).
10. Trachi, M., Bourefis, N., Benamara, S., Gougam, H., «Préparation et caractérisation d’un charbon actif à partir de la coquille d’amande (*Prunus amygdalus*) amère», *Biotechnologie, Agronomie, Société et Environnement*, V.18, (2014).
11. Ebanez, E.F., «Etude de la carbonisation et l’activation de précurseurs végétaux durs et mous», université de Granada, (2002).
12. Alonso, A.M., Jamond, M., Montes-Moran. A., Tascon, J.M.D., “Microporous texture of activated carbon fibers prepared from aramid fiber pulp”, *Microporous Materials*, V.11, (1997), 303-311.
13. Lacheb, F., «Extraction et caractérisation physico-chimique et biologiques de la matière grasse du noyau de dattes», Université de Boumerdes, (2010).

14. Gilet, P., «Cultiver le palmier dattier», Edition CIRAS, (2000) ,110.
15. Dammak I., Ben abdellah, F., Boudaya, S., Besbes,S., Keskes L., El gaid, A., Turki, H., Attia, H., Hentati, B., “ Date seed oil limit oxidative injuries induced by hydrogen peroxide in human skin organ culture”. *Bio Factor*, V.29, Issues2-3, (2007) ,137-145.
16. Belguedj, M., « Caractéristiques des cultivars de dattiers du sud est du Sahara algérien, conception et réalisation, V1, L’ITDAS El Harrach, (2001).
17. Acourene S., Tama, M., «caractérisation physico- chimique des principaux cultivars de dattes de la région de Ziban», *Revue recherche agronomique*, édition INRAA n°1, 59-66
18. Khelifa, A., Azzouz, S., Hamdy, Z.M., El Masry, H., Yousef, M., “Effect of source of pollen on the physical and chemical quality of (Amhat) date variety”, *Agricultural research review*, V.58, Issue3, (1980), 15-23.
19. Ziati M., Hazourli S., Nouacer S., Khelaifia F.Z., Nait N. «Adsorption de l’arsenic (iii) sur un résidu naturel ligno-cellulosique valorisé en charbon actif – exemple des noyaux de dattes», Thèse de doctorat, Université Badji-Mokhtar, (2011).
20. Espiard, E., «Introduction à la transformation industrielle des fruits». Ed. Tech and Doc., Lavoisier, Paris, (2002), 147-155.
21. Hamada. J.S., Hashim, I.B., Sharif, F.A., “Preliminary analysis potential uses of date pits in foods”, *food chemistry*, V.76, Issues 2, (2002), 135-137.
22. Al Hooti, S., Sidhu, S.S., Gabazard, H., “Chemical composition of seeds date fruits cultivars of United Arab Emirates”, *Journal of foods science and technology*, V.35, (1998), 44-46.
23. Al Showman, S.S., “Chemical composition of date palm seeds (phoenix Dactylifera Y.) in Saoudi-Arabia”, *J. Chem. Soc.*, V.12, (1990), 15-24.
24. Devshony, S., Eteshola, A., Shani, A., “Characterization and some potential application of date palm (phoenix Dactylifera.) Seeds and seeds oil”, *JAOCS*, V.69, (1992), 595-597.
25. Al Garawi, A.A., Abdel-Rahman, H., Ali, B.H., Mousa, H.M., El Mougy, S.A., “ The ameliorative effect of dates (Phenix dactyliferaL) on ethanol induced gastric ulcer in rats”, *Journal of Ethnopharmacology*, V.98, (2005), 313-317.
26. Jassim, S.A.A., Naji, M.A., “In vitro evaluation of the antiviral activity of an extract of date palm (Phenix dactylifera L.) Pits on a pseudomonas phage”, *General Authority for Health Services of Emirates of Abu Dhabi*, (2007).
27. Chaira, N., Ferchichi, A., Mrabet, A., Sghairoum, M., “Chemical composition of the flesh and the pits of date palm fruit and radical scavenging activity of their extract”, *Pakistan Journal of biological sciences*, V.10, Issue 13, (2007), 2202-2207.
28. Al -Farsi, A.M., Lee, C.Y., “Optimisation of phenolic and dietary fibre extraction from date seeds”, *Food chemistry* V.108, Issue 3, (2008), 977-985.

29. Addoun, F., Merzougui, Z., Belhachemi, M., «Préparation et caractérisation de matériaux à grand pouvoir adsorbant», Université de Bab Ezzouar, (2000).
30. Girgis, B.S., El-Hendawy, A.N.A., “ Porosity development in activated carbons obtained from date pits under chemical activation with phosphoric acid”, *Microporous and Mesoporous Materials*, V.52, Issue 2, (2002), 105–117
31. Bouchenafa-Saib N., Grange, P., Verhasselt, P., Addoun, F., Dubois, V., “Effect of oxidant treatment of date pit active carbons used as Pd supports in catalytic hydrogenation of nitrobenzene”, *Applied Catalysis A: General* 286, (2005), 167–174.
32. Haimour, N.M., Emeish, S., “ Utilization of date stones for production of activated carbon using phosphoric acid”, *Waste Management*, V. 26, Issue 6, (2006), 651–66.
33. El Nemr, A., Khaled, A., Abdelwahab, O., El-Sikaily, A., “ Treatment of wastewater containing toxic chromium using new activated carbon developed from date palm seed”, *Journal of hazardous material*, V. 152, Issue 1, (2008), 263-275.
34. Hazourli, S., et al. , « Valorisation d’un résidu naturel ligno-cellulosique en charbon actif -exemple des noyaux de dattes », *Revue des Energies Renouvelables ICRES-07 Tlemcen* (2007) 187 – 192
35. Alhamed, Y.A., “Adsorption kinetics and performance of packed bed adsorber for phenol removal using activated carbon from dates stones”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 170, Issues 2–3, (2009), 763–770.
36. Babakhouya, N., « récupération des métaux lourds par l’utilisation des adsorbants naturels », Thèse de Magistère, Université de Boumerdes, (2010).
37. Bouchelta, C., Medjram, M.S., Boudelaa, S., Chekkat, A.F., Marsa Z., Ramdane, N., « Valorisation d’un sous-produit végétal pour la production d’un matériau adsorbant », *Matériaux & Techniques*, V.99, n°4, (2011) ,493 – 500.
38. Bouchemal, N., « Préparation et caractérisation de charbons actifs et leurs utilisations dans la dépollution de l'eau et comme support en chromatographie », Thèse de doctorat, Université de Biskra, (2012)
39. Ziati, M., Hazourli, S., Nouacer, S., Khelaifia, F.Z. , Nait Merzoug, N., « Adsorption de l’arsenic (III) sur un résidu naturel ligno-cellulosique valorisé en charbon actif – exemple les noyaux de dattes », *Lebanese Science Journal*, V.14, n°1, (2013).
40. Hadouna, H., Sadaoui, Z., Souamia, N., Sahela, D., Toumert, I., “ Characterization of mesoporous carbon prepared from date stems by H₃PO₄ chemical activation”, *Applied Surface Science*, V. 280, (2013), 1– 7.
41. Gharib, H., Ouederni, A., « Transformation du grignon d’olive Tunisien en charbon actif par voie chimique à l’acide phosphorique », *Récents Progrès en Génie des Procédés*, n° 92 , (2005), ISBN 2-910239-66-7, Ed. SFGP, France.

42. Suzuki, R., M., Andrade, A.D., Sousa, J.C., Rollemberg, M.C., "Preparation and characterization of activated carbon from rice bran", *Bioresource Technology*, V.98, (2007) 1985-1991.
43. Uçar, S., Erdem, M., Tay, T., Karagoz, S., "Preparation and characterization of activated carbon produced from pomegranate seeds by ZnCl₂ activation", *Applied Surface Science*, V.255, (2009), 8890–8896.
44. Bagheri,N., Abedi,J., "Preparation of high surface area activated carbon from corn by chemical activation using potassium hydroxide", *Chemical engineering research and design*, V.87, Issue8, (2009), 1059-1064.
45. Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Guo, L., "Preparation and characterization of activated carbon from bamboo by microwave-induced phosphoric acid activation", *Industrial Crops and Products*, V. 31, (2010), 233-238.
46. Tongpoothorn, W., Sriuttha,M., Homchan,P., Chanthai,S., Ruangviriyachai, C., "Preparation of activated carbon derived from *Jatropha curcas* fruit shell by simple thermo-chemical activation and characterization of their physico-chemical properties", *Chemical engineering research and design*,V.89, Issue 3, (2011), 335-340.
47. Al-Swaidan, H. M., Ahmad, A., "Synthesis and Characterization of Activated Carbon from Saudi Arabian Dates Tree's Fronds Wastes", 3rd International Conference on Chemical, Biological and Environmental Engineering, (2011).
48. Madani, N., Bouchenafa, N., « Hydrogénation sélective du para-chloro benzène sur métaux nobles déposés sur des matériaux carbonés a base de STIPA TENACISSIMA », Thèse de Magistère, Université de Blida1, (2012).
49. Nabais, J.M.V., Laginhas,C., Carrott, M.M.L.R., Carrott, P.J.M., Crespo Amorós, J.E., Nadal Gisbert, A.V., " Surface and porous characterization of activated carbons made from a novel biomass precursor, the esparto grass", *Applied Surface Science*, V. 265,Issue 15, (2013), 919-924.
50. Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Matei Ghimbeu, C., Ouederni, A., "Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature", V.18, (2015), 63-74.
51. Williams, P.T., Bottrill, R.P. "Sulfur-polycyclic aromatic hydrocarbons in tyre pyrolysis oil", *Fuel*, V. 74, Issue 5, (1995), 736-742.
52. Yoon, Y.W., Cheon, D.S., Kang, D.S., "Bearing capacity and settlement of tire reinforced sands", *Geotextile and Geomembranes*, V.22, Issue5, (2004), 439-453.
53. Huang, B., Li, G., Pang, S.S., Eggers, J., "Investigation into waste tire rubber- filled concrete". *Journal of Materials in Civil Engineering*, ASCE V.16 Issue3, (2004), 187-194.
54. Wu, J.Y., Tsai, M., "Feasibility study of a soil-based rubberized CLSM", *Waste Management*, V.29, Issue 2, (2009), 636–642

55. Belabdelouhab, F., Trouzine, H., « Le Pneu sol en Algérie » : recherche, réalisations d'ouvrages et protection de l'environnement – IV th International Congress on Renewable Energy and the Environment, Tunisie, (2009).
56. Trouzine, H., Asroun, A., Asroun, N., Belabdelouh, F., Thanh Long.N., « Problématique des pneumatiques usagés en Algérie », *Nature & Technologie*, (2011).
57. Ogasawara, S., Kuroda, M., Wakao, N., "Preparation of activated carbon by thermal decomposition of used automotive tires". *Ind. Eng. Chem. Res.*, V.26, (1987), 2552-2556.
58. Teng, H., Lin, Y.U., Hsu, L.Y., " Production of activated carbons from pyrolysis of waste tires impregnated with potassium hydroxide", *Journal of the Air and Waste Management Association*, V.50, Issue 11, (2011), 1940-1946.
59. Helleur, R., Popovic, N., Ikura, M., Stanciulescu, M., Liu, D., "Characterization and potential applications of pyrolytic char from ablative pyrolysis of used tires", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, V.58 – 59, (2001), 813–824.
60. Streat, M., Patrick, J.W., Camporro Perez, M.J., "Sorption of phenol and para-chlorophenol from water using conventional and novel activated carbons", *Water Res*, V.29, Issue2, (1995), 467-472.
61. Allen, J.L., Gatz, J.L., Eklund, P.C., "Applications for activated carbons from used tires: butane working capacity", *Carbon*, V.37, Issue9, (1999), 1485-1489.
62. Brady, T.A., Rostam-Abadi, M., Rood, M.J., "Applications for activated carbons from waste tires: natural gas storage and air pollution control", *Gas Sep. Purif.*, V.10, Issue2, (1996), 97–102.
63. Conesa, J. A., Font, R., Fullana, A., Caballero, J. A., "Kinetic model for the combustion of tires wastes", *Fuel*, V. 77, (1998), 1469-1475.
64. Mastral, A.M., Callen, M.S., Murillo, R., Garcia, T, "Combustion of high calorific value waste material: Organic atmospheric pollution", *Environ. Sci. Technol.* V.33, Issue 23, (1999), 4155-4158.
65. Mastral, A.M., Murillo, R, Callen, M. S., Perez-Surio, M. J., Mayoral, M. C. "Assessment of the tire role in coal-tire hydrocprocessing". *Energy Fuels*, V.11, Issue3, (1997), 676-680.
66. Berrueco, C., Esperanza, E., Mastral, F. J., Ceamanos, J., Garca-Bacaicoa, P, "Pyrolysis of waste tires in an atmospheric stacic-bed batch reactor: analysis of the gases obtained", *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, (2005), 65-73.
67. Ariyadejwanich, P., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K., Mukai, S.R., Tamon, H., "Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires", *Carbon*, V. 41, Issue 1, (2003), 157-164.

68. Miguel, G.S., Fowler, G.D., Dall-Orso, M., Sollars, C.J., “Porosity and surface characteristic of activated carbons produced from waste tyre rubber”, *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, V.77, Issue 1, (2002), 1-8.
69. Teng, H., Serio, M.A., Wojtowicz, M.A., Bassilakis, R., Solomon, P.R., “Reprocessing of used tires into activated carbon and other products”, *Ind. Eng. Chem. Res.*, V.34,(1995), 3102-3111.
70. Ariyadejwanicha, A., Tanthapanichakoon, W., Nakagawa, K., Mukai, S.R., Tamon, H., “Preparation and characterization of mesoporous activated carbon from waste tires”, *Carbon*, V. 41, Issue 1, (2003) ,157-164.
71. Zabaniotou, A.A., Stavropoulos, G., “Pyrolysis of used automobile tires and residual char utilization”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, V.70, Issue2, (2003), 711-722.
72. Wu, W., Zha, Q., Qiu, J., Guo, Y., Shang, H., Yuan, A., “Preparation and characterization of porous carbons from PAN-based preoxidized cloth by KOH activation”, *Carbon*, V.42, Issue1, (2004), 205-210.
73. Zabaniotou, A., Madau, P., Oudenne, P.D., Jung, C.G., Delplancke, M.P., Fontana, A., “Active carbon production from used tire in two-stage procedure: industrial pyrolysis and bench scale activation with H₂O–CO₂ mixture”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, V.72, Issue2, (2004), 289-297.
74. Hayashi, J., Yamamotoa, N., Horikawaa, T., Muroyamaa, K., Gomesc, V.G., “Preparation and characterization of high-specific-surface-area activated carbons from K₂CO₃-treated waste polyurethane”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 281, (2005), 437-443.
75. Gonzalez, J.F., Encinar, J.M., Gonzalez-García, C.M., Sabio, E., Ramiro, A., Canito, J.L., Ganan, J., “Preparation of activated carbons from used tyres by gasification with steam and carbon dioxide”, *Applied Surface Science*, V.252, Issue 17, (2006), 5999-6004.
76. Murillo, R., Aylón, E., Navarro, M.V., Callén, M.S., Aranda, A., Mastral, A.M., “The application of thermal processes to valorize waste tyre”, *Fuel Processing Technology*, V.87, Issue 2, (2006), 143-147.
77. Lopez, G., Olazar, M., Artetxe, M., Amutio, M., Elordi, G., Bilbao, J., “Steam activation of pyrolytic tyre char at different temperatures”, *J. Anal. Appl. Pyrolysis*, V.85, Issues1-2, (2009), 539-543.
78. Betancur, M., Martínez, J.D., Murillo,R., “ Production of activated carbon by waste tire thermochemical degradation with CO₂”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 168, Issues1-2, (2009),882-887.
79. Mui, E.L.K., Cheung, W.H., Valix, M., McKay, G., “Mesoporous activated carbon from waste tyre rubber for dye removal from effluents”, *Microporous and Mesoporous Materials*, V. 130, Issues1-3, (2010), 287-294.

80. Baghel, A., Singh, B., Prasad, G.K., Pandey, P., Gutch, P.K., "Preparation and characterization of active carbon spheres prepared by chemical activation", *Carbon*, V.49, Issue14, (2011), 4739- 4744.
81. López, F.L., Centeno, T.A., Rodríguez, O., Alguacil, F.G., "Preparation and characterization of activated carbon from the char produced in the thermolysis of granulated scrap tyres", *Journal of the Air & Waste Management Association*, V. 63, Issue 5, (2013)534-544
82. Belferrag, A., «Valorisation des fibres métalliques issues des déchets pneumatiques dans les bétons de sable de dunes », Thèse de doctorat, université d'Ouargla, (2013).
83. Sakada, F., « Etude de la dégradation contrôlée de polydiènes : Application au recyclage des déchets pneumatiques », Thèse doctorat, Université de Maine (2010).
84. Sekirifa, M.L., Hadj-Mohammed, M., « Eude comparative de la capacité adsorbante d'un charbon actif issu de noyaux de dattes et un charbon commerciale », *Revue scientifique et technologie B*, juin (2005)
85. Bailey, S.E., Olin, T.J., Bricka, R.M., Adrian, D.D., "A review of potentially low-cost sorbent for heavy metal", *Water Res.*, V.33, Issue 11, (1999), 2469-2479.
86. Fiset, J.F., Blais, F.F., Ben cheikh, R., Tyagi, R.D., « Revue sur l'enlèvement des métaux des effluents par adsorption sur les sciures et les écorces de bois », *Rev.sci.Eau*, V.13, Issue 3,(2000) ,323-347.
87. Omlin, J., Chesaux, L., « Evaluation des charbons actifs poudre pour l'élimination des micropolluants dans les eaux résiduaires urbaines », *Ecole polytechnique, Lausanne*, (2010).
88. Meljac, L., « Etude d'un procédé d'imprégnation de fibre de carbones activés – modélisation des interactions entre ces fibres et le sulfure d'hydrogène », thèse de doctorat, université de Jean Monnet, St Etienne, (2004).
89. Moreno-Castilla, C., Rivera-Utrilla, J., Lopez-Ramon, M.V., Carrasco-Marin, F., "Adsorption of some substituted phenols on activated carbons from a bituminous coal", *Carbon*, V. 33, Issue6, (1995), 845-851.
90. Piccione, S., Urbanic, J.E., "Impregnation of carbon with silver", U.S. Patent 3294572A, (1966).
91. Fennimore, J., Ruder, G., Simmonite, D., "Treatment of particulate carbon", U.S. patent 4076892A, (1978).
92. Suzuki, M., "Adsorption engineering" New York, Elsevier science, Publishing company, (1990).
93. Stoekli, H.F., "Microporous carbons and their characterization: the present state of the art", *Carbon*, V.28, Issue 1, (1990), 1-6.

94. Suarez-Ojeda, M.E., Stuber, F., Fortuny, A., Fabregat, A., Carrera, J., Font, J., “Catalytic wet air oxidation of substituted phenols using activated carbon as catalyst”, *Applied Catalysis B: Environmental*, V. 58, (2005), 105-114.
95. Moreno-Castilla, C., “Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials”, *Carbon*, V. 42, (2004), 83-94.
96. Boehm, H.B., “Some aspects of the surface chemistry of carbon blacks and other carbons”, *Carbon*, V.32, Issue5, (1994), 759-769.
97. Donnet, G.B., “Structure and reactivity of carbons: From carbon black to carbon composites”, *Carbon*, V. 20, Issue4, (1982), 267-282.
98. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., “Textural and chemical characterization of microporous carbons”, *Advances in Colloid and Interface Science*, V.76-77, (1998), 271-294.
99. Box, G.E.P., Hunter, W.G., Hunter, J.S., “Statistics for experimenters, an introduction to design, data analysis, and model building”, Wiley, Ed., New York, (1978).
100. Errais, E., « Réactivité de surface d’argiles naturelles. Etude de l’adsorption de colorants anioniques », Thèse de doctorat, Université de Strasbourg, (2011).
101. Kacha, S., Ouali, S., Elmaleh, M.S., « Elimination des colorants des eaux résiduaires de l’industrie textile par la bentonite et les sels d’aluminium », *Rev. Sci. Eau*, V.10, (1997), 233-247.
102. Shin, S.H., Kim, Y.H., Jung, S.K., Sun, K.H., Kang, S.G., Jeong, S.K., Kim, H.G., “Combined performance of electrocoagulation and magnetic separation processes for treatment of dye wastewater”. *Korean Journal of Chemical Engineering*, V.21, Issue 4, (2004), 806-881.
103. Tahiri, S., Messaoudi, A., Alibizane, A., Azzi, M., Bouhria, M., Alam younsi, S., Mabrou, J., “Removal of dyes from aqueous solutions by adsorption on chrome tanned-solid wastes generated in the leather industry”, *Water qual. Res.*, V.38, n°2, (2003), 393-411.
104. Elbariji, S., Elamine, M., Eljazouli, H., Kabli, H., Lacherai, A., Albourine, A., « Traitement et valorisation des sous-produits du bois : Application à l’élimination des colorants industriels ». *Comptes Rendus Chimie*, V. 9, Issue 10, (2006), 1314-1321.
105. Liu, Q.S., Zheng, T., Wang, P., Jiang, J.P., Li, N., « Adsorption isotherm, kinetic and mechanism studies of some substituted phenols on activated carbon fibers », *Chem. Eng Journal*, V.157, Issues 2-3, (2010), 348–356.
106. Wang, S., Terdkiatburana, T., Tadé, M.O., « Single and co-adsorption of heavy metals and humic acid on fly ash », *Separation and Purification Technology*, V.58, Issue3, (2008), 353-358.

107. Lezehari, M., Basly, J.P., Baudu, M., Bouras, O., "Alginate encapsulated pillared clays: removal of a neutral/anionic biocide (pentachlorophenol) and a cationic dye (safranin) from aqueous solutions ", *Colloids and Surfaces A*, V.366, Issues1-3, (2010), 88–94.
108. Cheknane, B., Bouras, O., Baudu, M., Basly, J-P., Cherguielaine, A, "Granular inorgano-organo pillared clays (GIOCs): Preparation by wet granulation, characterization and application to the removal of a Basic dye (BY28) from aqueous solutions", *Chem. En Journal*, V.158, Issue3, (2010), 528-534.
109. Madani, N., Bouchenafa, N., Mohammedi, O., Varela-Gandia, F.J., Cazorla-Amoros, D., Hamada, B., Cherifi, O., "Removal of heavy metal ions by adsorption onto activated carbon from *Stipa tenacissima* leaves", *Desalination and water treatment*, V64,(2017),179-188.
110. Zermane, F., « Développement de nouveaux matériaux pour la dépollution combinée d'effluent contenant des métaux dans une matrice organique », thèse de doctorat, Université de Blida, (2011).
111. Aksas, H., « Etude cinétique et thermodynamique de l'adsorption des métaux lourds par l'utilisation des adsorbants naturels », Université de Boumerdes , (2012).
112. Bohli, T., Ouederni, A., Fiol, N., Villaescusa, I., "Evaluation of an activated carbon from olive stones used as an adsorbent for heavy metal removal from aqueous phases", *Comptes Rendus Chimie*, V. 18, Issue 1, (2015), 88-99.
113. Gurgel, L.V.A., Gil,L. F., " Adsorption of Cu (II), Cd (II) and Pb (II) from aqueous single metal solutions by succinylated twice-mercerized sugarcane bagasse functionalized with triethylenetetramine", *Water research*, V.43,(2009),4479-4488
114. Giraldo, L., Moreno-Piraján, J.C., "Study of adsorption of phenol on activated carbons obtained from eggshells", *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, V. 106, (2014), 41-47
115. Baccar, R., Bouzid, J., Feki, M., Montiel, A., "Preparation of activated carbon from Tunisian olive-waste cakes and its application for adsorption of heavy metal ions", *Journal of Hazardous Materials*, V. 162, Issues2-3, (2009), 1522-1529.
116. Guyo, U., Mhonyera, J., Moyo, M., "Pb(II) adsorption from aqueous solutions by raw and treated biomass of maize stover - A comparative study", *Process Safety and Environmental Protection*, V.93,(2015),192-200.
117. Anirudhan, T.S., Sreekumari, S.S., "Adsorptive removal of heavy metal ions from industrial effluents using activated carbon derived from waste coconut buttons", *Journal of Environmental Sciences*, V.23, Issue12,(2011),1989-1998.
118. Ghouma, I., Jeguirim, M., Dorge, S., Limousy, L., Matei Ghimbeu, C., Ouederni, A., "Activated carbon prepared by physical activation of olive stones for the removal of NO₂ at ambient temperature", *Comptes Rendus Chimie* , V.18, Issue 1, (2015), 63-74.

119. Bhat, A., Megeri, G.B., Thomas, C., Bhargava, H., Jeevitha, C., Chandrashekar, S., Madhu, G.M., "Adsorption and optimization studies of lead from aqueous solution using γ -Alumina", *Journal of Environmental Chemical Engineering*, V. 3, Issue1,(2015), 30-39.
120. Bouras, O., Bollinger, J. C., Baudu, M., Khalaf, H., "Adsorption of diuron and its degradation products from aqueous solution by surfactant-modified pillared clays", *Applied Clay Science*, V.37, (2007), 240-250.
121. Al-Ameri, S.A.H., Al-Jibouri, M.N.A., Musa, T.M.D., "Adsorption of some metal complexes derived from acetyl acetone on activated carbon and purolite S-930", *Journal of Saudi Chemical Society*, V.18, (2014), 802–813.
122. Qadeer, R., Rehan, A.H., "A Study of the Adsorption of Phenol by Activated Carbon from Aqueous Solutions", *Turk J Chem*. V.26, (2002), 357 - 361.
123. Vijan, L.E., Neagu, M., "Adsorption isotherms of phenol and aniline on activated carbon", *Rev. Roum. Chim.* , V.57, Issue2, (2012), 85-93
124. Srihari, V., Das, A., "Adsorption of phenol from aqueous media by an agro-waste (*Hemidesmus indicus*) based activated carbon, applied ecology and environmental research" (2011).
125. Boucheta, A., Bared, R., Chaib, M., Soufi, K., Kadouri, N., "Phenol Adsorption from Crude and Active Coals", *Journal of Water Resource and Protection*, V.2, (2010), 783-787.
126. Huang, J.H., Huang, K.L., Liu, S.Q., Wang, A.T., Yan, C., "Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 330, Issue1, (2008), 55-61
127. Ding, L., Zou, B., Gao, W., Liu, Q., Wang, Z., Guo, Y., Wang, X., Liu, Y., "Adsorption of Rhodamine-B from aqueous solution using treated rice husk-based activated carbon". *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 446, (2014) 1–7.
128. Pirbazari, M., Weber, W.J., "Reprinted for chemistry in water Reuse", edited by Cooper, W.J., Arbos, A., Sc. Publishers, Michigan, V.2, (1981), 285-307.
129. Pirbazari, M., Weber, Jr., Walter. J., "Adsorption of paradichlorobenzene from water", *J. Am. Water .Work Assoc.*, V.76, n°2, (1984), 82-84.
130. Fabre, B., « Influence de la nature des sols et de matière organiques sur l'adsorption des pesticides, conséquences pour la pollution des nappes souterraines », Thèse de l'Université de Poitiers, n° d'ordre 381, (1990).
131. Mahi, A., Ayele, J., Mazet, M., « Etude de l'adsorption d'acides humique sur charbon actif en poudre en présence d'un tensioactif cationique », *Environ. Technol.*, V.13, (1992), 55-46.

132. Cathalifaud, G., Ayel, J., Mazet, M., « Adsorption de molécules organiques sur charbon actif en poudre: influence des ions aluminium », *Environ. Technol.*, V.14, Issue5, (1993), 443-451.
133. Sorial, G.A., Cerminara, P., Suidan, M.T., Papadimas, S.P., Speth, T.F., “Competitive adsorption of VOCS and BOM: The role of molecular oxygen”, *J.Am. Waterworks Assoc.*, (1994), 80-90.
134. Trivedi, P., Axe, L., Dyer, J., “Adsorption of metal ions onto goethite: single-adsorbate and competitive systems”, *Colloids and surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspect* V.191, Issues 1-2, (2001), 107-121.
135. Monneyron, P., Faur-Brasquet, C., Sakoda, A., Suzuki, M., Le Cloirec, P., « Competitive Adsorption of Organic Micropollutants in the Aqueous Phase onto Activated Carbon Cloth: Comparison of the IAS Model and Neural Networks in Modeling Data”, *American chemical society*, V.18, n°13, (2002), 5163-5169.
136. Lu, Q., Sorial, G.A., “Adsorption of phenolics on activated carbon—impact of pore size and molecular oxygen”, *Chemosphere*, V.55, Issue 5, (2004), 671-679.
137. Singh, S., Yenkie, M.K.N., “Scavenging of priority organic pollutants from aqueous waste using granular activated carbon”, *J. Chinese Chem. Soc.*, V.53, (2006), 325-334.
138. Noroozi, B., Sorial, G.A., Bahrami, H., Arami, M., “Adsorption of binary mixtures of cationic dyes”, *Journal of Dyes and pigments*, V. 76, Issue 3, (2008), 784-791.
139. Shaobin.W., Eko, A., “Competitive adsorption of malachite green and Pb ions on natural zeolite”, *Journal of Colloid and Interface Science*, V. 314, Issue1, (2007), 25-31.
140. Leclerc, V., « Etude de la co-adsorption de molécules organiques et de cations minéraux sur charbon actifs », Thèse de doctorat, Université de Limoges, France, (1995),
141. Newcombe, G., Drikas, M., Hayes, R., “Influence of characterized natural organic material on activated carbon adsorption: II, Effect on pore volume distribution and adsorption of 2-methylisoborneol”, *Water Research.*, V.31, Issue5, (1997), 1065-1073.
142. Samarghandi, M.R., Hadi, M., Moayedi, S., Barjasteh Askari, F., “Two parameter isotherms of methyl orange sorption by pinecone derived activated carbon”, *J. Environ. Health. Sci. Eng.*, Vol. 6, n° 4, (2009), 285-294.
143. Reffas, A., « Étude de l’adsorption de colorants organiques (Rouge nylosan et du bleu de méthylène) sur les charbons actifs préparés à partir du marc de café ». Thèse de doctorat, université de Constantine (2010).
144. Harker, J.H., Richardson, J.F., Backhurst, J.R., “Particule technology and separation processes”, *Chemical engineering*, V.2, 5ème édition, Edition Butter worth Heinemann, (2002).
145. Koller. E., *Génie chimique*, 2ème édition, Edition Dunod, Paris, (2005).

146. Ikhlass Marzouk trifi, I., « Etude de l'élimination du chrome (VI) par adsorption sur l'alumine activée et par dialyse ionique croisée ». Université al Manar, Tunisie (2012).
147. Ruthven, D.M., "Principle of adsorption and adsorption processes", Wiley, New-york, (1984).
148. Yang, R.T., "Gas Separation by adsorption processes". Butterworth's, London, (1987).
149. Langmuir, I., "The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum", J. American Chemical Society., V. 40, (1918), 1361-1403.
150. Freundlich, H., Kapillar chemie, Akademische verlagshesellschaft, Leipzig, Germany. (1909)
151. Hamdaoui, O., Naffrechoux, E., "Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon: Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters" J. Hazard. Mater., V.147, Issues1-2, (2007), 381-394.
152. Hinz C., "Description of sorption data with isotherm equations", Geoderma., V. 99, Issues3-4, (2001), 225-243.
153. Özkaya, B., "Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a Comparison of isotherm models", Hazardous Materials., V.129, Issues 1-3, (2006), 158–163.
154. Jin, Y., Row, K.H., "Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer", Korean J. Chem. Eng., V.22, n°2, (2005), 264-267
155. Karagag, D., "Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis", Dyes and Pigments, V.74, Issue3, (2007), 659-664
156. Limousin, G., Gaudet, J. P., Charlet, L., Szenknect, S., Barthes, V., Krimissa, M., "Sorption isotherms: A review on physical bases, modeling and measurement", Applied Geochemistry, V.22, Issue2, (2007), 249-275
157. Choy, K.H.H., Porter, J.F., McKay, G., "Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents", Langmuir, V.20, (2004), 9646- 9656.
158. Srivastava, V.C., Swamy, M.M., Malli, D., Prasad, B., Mishra, I.M., "Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics", Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, V. 272, Issues1-2, (2006), 89-104.
159. Ncibi, M.C., "Applicability of some statistical tools to predict optimum adsorption isotherm after linear and non-linear regression analysis, Hazardous Materials, V.153, Issues1-2, (2008), 207-212.

160. Redlich, O., Peterson, D.L., "A useful adsorption isotherm", *Journal of physical Chemistry*, V.63, (1959), 1024-1026.
161. Ben Mansour, H., Boughzala, O., Dridi, D., Barillier, D., Chekir-Ghedira, L., Mosrati, R., « Les colorantes textiles sources de contamination de l'eau : Criblage de la toxicité et des méthodes de traitement », *Revue des sciences de l'eau / Journal of Water Science*, V. 24, n° 3, (2011), 209-238.
162. Barka, N., « Thèse de doctorat. L'élimination des colorants de synthèse par adsorption sur un phosphate naturel et par dégradation photocatalytique sur TiO₂ supporté », Université de Ibn Zohr, Agadir, (2008).
163. Shore, J., "Textile fibers and dyes", *Colorant and auxiliaries, Society of dyers and colourists*, V.1, United Kingdom (1990), 372.
164. Bauer C., Jacques, P., Kalt, A., "Photooxidation of an azo dye induced by visible light incident on the surface of TiO₂", *J. Photochem. Photobiol. : A Chem.*, V. 140, Issue1, (2001), 87-92.
165. Pagga, U., Brown, D., "The degradation of dyestuffs part II: behavior of dyestuffs in aerobic biodegradation tests. *Chemosphere*, V. 15, Issue 4, (1986), 479-491
166. Molina-Sabio M., Almansa C., Rodrigue-Reinoso F. "Phosphoric acid activated carbon discs for methane adsorption". *Carbon*, V.41, Issue 11, (2003), 2113–2119
167. J Avom, JK Mbadcam, C Noubactep, P Germain, "Adsorption of methylene blue from an aqueous solution on to activated carbons from palm-tree cobs", *Carbon*, V. 35, Issue3, (1997) 365-369.
168. Boudou, J.P., Parent, P., F. Suarez-Garcia, F., Villar-Rodil, S., Martinez-Alonso, A., Tascon, J.M.D., " Nitrogen in aramid-based activated carbon fibers by TPD, XPS and XANES", *Carbon*, V. 44, n°12, (2006), 2452–2462.
169. Çetinkaya, S., Sakintuna, B., Yürüm, Y., " Formation of crystal structures during activated carbon production from Turkish Elbistan lignite", *Fuel Chemistry Division Preprints*, V. 48, Issue1, (2003), 67-69.
170. Patnukao, P., Pavasant, P., " Activated carbon from Eucalyptus camaldulensis Dehn bark using phosphoric acid activation", *Bioresource Technology*, V. 99, Issue17, (2008) 8540-8543.
171. Boonamnuayvitaya, V., Sae-ung, S., Tanthapanichakoon, W., " Preparation of activated carbons from coffee residue for the adsorption of formaldehyde", *Separation and Purification Technology*, V. 42, (2005), 159–168.
172. Zhonghua, Hu., N., Srinivasan, M.P., Yaming, N., "Novel activation process for preparing highly microporous and mesoporous activated carbons" *Carbon*, V.39, Issue 6, (2001) ,877-886.

173. Anundo Polania, L., « Contribution à l'Etude de la Fixation du Cyanure d'Or et de potassium sur les Charbons Actifs », Thèse de Doctorat en Chimie Physique, Université de Haute-Alsace, (1986), 22 – 28.
174. Lemarchand, D., « Contribution à l'Etude des Possibilités de Rétention de Matières Organiques en Solution dans l'Eau Potable sur Charbon Actif », Thèse de Doctorat d'Ingénieur Chimiste, Université de Rennes, (1981), 28.
175. Dias, J. M., Alvim-Ferraz, M.C.M., Almeida, M.F., Utrilla, J.R. Sánchez-Polo, M., “Waste materials for activated carbon preparation and its use in aqueous-phase treatment” : A review; *Journal of Environmental Management*, V. 85, Issue4 (2007), 833-846.
176. Bruauner, S., Emmett, P.H., Teller, E., “Adsorption of gases in multimolecular layers”, *Journal of the American Chemical Society*, V.60, (1938), 309-319.
177. Woodruff, D.P., Delchar, T.A., “Modern techniques of Surface Science”, Cambridge University Press, Cambridge, (1986).
178. Hudson, J.B., “Surface science: An introduction”, Butterworth-Heinemann, USA, (1992).
179. Ghosh, P.K., “Introduction to Photoelectron Spectroscopy”, *Chemical analysis*, V. 67, John Wiley and sons, New York (1983).
180. Figueiredo, J.L., Pereira, M.F.R., Freitas, M.M.A, Orfão, J.J.M, “Modification of the surface chemistry of activated carbons”, *Carbon*, V. 37, Issue 9, (1999), 1379-1389.
181. Lopez-Ramon, M.V., Steckli, F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin, F., “On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques”, *Carbon*, V.37, (1999), 1215-1221.
182. Boehm, H.P., Diehl, E., Heck, W., Sappok, R., “Surface oxides of carbon”, *Angewandte Chemie International*, V. 3, (1964), 669-677.
183. H. Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J., “Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – application in methylene blue adsorption from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, V. 166, Issues2-3, (2009), 1514–1521.
184. Goupy, J., « Modélisation par les plans d'expériences » *Techniques de l'ingénieur, Mesures et contrôle*, V.1, (2000), 1-23.
185. Jiang, Y., Pétrier, C., Waite, T.D., “Sonolysis of 4-chlorophenol in aqueous solution: effects of substrate concentration, aqueous temperature and ultrasonic frequency”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 13, Issue5, (2006), 415-422.
186. Torres, R.A., Pétrier, C., Combet, E., Carrier, M., Pulgarin, C., “Ultrasonic cavitation applied to the treatment of bisphenol A. Effect of sonochemical parameters and analysis of BPA by-products”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 15, Issue4, (2008), 605-611.

187. Ince, N.H., Tezcanli-Güyer, G., “Impacts of pH and molecular structure on ultrasonic degradation of azo dyes”, *Ultrasonics*, V. 42, Issues1-9, (2004), 591-596.
188. Kidak, R., Ince, N.H., “Effects of operating parameters on sonochemical decomposition of phenol”, *Journal of Hazardous Materials B*, V. 137, Issue3, (2006), 1453-1457.
189. Ghodbane, H., Hamdaoui, O., “Degradation of Acid Blue 25 in aqueous media using 1700 kHz ultrasonic irradiation: Ultrasound / Fe (II) and ultrasound/H₂O₂ combinations”, *Ultrasonics Sonochemistry*, V. 16, Issue 5, (2009), 593-598.
190. Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M., “Activated carbons from lignocellulosic materials by activated and/or physical activation: an overview”, *Carbon*, V.30, n°7,(1992), 1111
191. U.K. Patent 27834, (1938).
192. Jagtoyen, M., Thwaites, M., Stencel, J., McAnaney, B., Derbyshire, F., *Carbon*, “Absorbent carbon synthesis from coals by phosphoric acid activation”, V.30, Issue7, (1992), 1089-1096.
193. Laine, J., Yunes S., “Effect of the preparation method on the pore size distribution of activated carbon from coconut shell”, *Carbon*, V.30, Issue4, (1992), 601-604.
194. Sun, Y., Zhang, J.P., Yang, G., Li, Z. H., “Preparation of activated carbon with large specific surface area from reed black liquor”, *Environmental Technology*, V. 8, Issue5, (2007), 491-497.
195. Marsh, H., Rodríguez-Reinoso ,F., “Activated Carbon”, Elsevier Science, (2006), 405.
196. Deng, H., Yang, L., Tao, G., Dai, J., “Preparation and characterization of activated carbon from cotton stalk by microwave assisted chemical activation – application in methylene blue adsorption from aqueous solution”, *Journal of Hazardous Materials*, V.166, Issues2-3, (2009), 1514-1521.
197. Liu, J., “High-resolution and low-voltage FE-SEM imaging and microanalysis in materials characterization”, *Materials Characterization*, V. 44, Issues 4-5,(2000) ,353–363.
198. Hill. C.J., “An Introduction to Chemical Engineering Kinetics & Reactor Design”, John Wiley & Sons, U.S.A, (1977), 1-167.
199. Bandosz, T.J., Jagiello, J., Schwarz, J.A., “Comparison of methods to assess surface acidic groups on activated carbons”, *Analytical Chemistry*, V. 64, Issue8, (1992), 891-895.
200. Feng, L., Zheng, J., Yang, H., Guo, Y., Li, W., Li, X., “Preparation and characterization of polyethylene glycol/active carbon composites as shape-stabilized phase change materials”, *Solar Energy Materials & Solar Cells*, V. 95, Issue 2, (2011), 644-650.

201. HadjSadok, A., Moulai-Mostefa, N., Rebiha, M., "Rheological properties and phase separation of xanthan-sodium caseinate mixtures analyzed by a response surface method", *International Journal of Food Properties*, V.13, Issue 2, (2010), 369-380
202. Tenenhaus, M., « la régression PLS: Théorie et pratique », éditions TECHNIP, Paris, (1998).
203. Srinivasan, A., Viraraghavan, T., "Oil removal from water by fungal biomass: a factorial design analysis", *J. Hazard. Mater.*, V.175, Issues1-3, (2010), 695-702.
204. Mollah, A.H., Robinson, C.W., "Pentachlorophenol adsorption and desorption characteristics of granular activated carbon Isotherms", *Water. Research*, V. 30, Issue12, (1996), 2901-2906.
205. Brasquet, C., « Procédé d'adsorption sur tissus de carbone activé-application au traitement des eaux », Thèse de l'Université de Pau et des Pays de l'Adour, Ecole des Mines de Nantes, France, (1998).
206. Cooney, D.C., « Adsorption design for wastewater treatment », Ed. by Lewis Publishers, V. 190, U.S.A, (1999).
207. Huang, J.H., Huang, K.L., Liu, S.Q., Wang, A.T., Yan, C., "Adsorption of Rhodamine B and methyl orange on a hypercrosslinked polymeric adsorbent in aqueous solution", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects*, V. 330, Issue1, (2008), 55-61.
208. Ho, Y.S., McKay, G., "The kinetics of sorption of basic dyes from aqueous solutions by sphagnum moss peat", *Can. J. Chemical. Eng.*, V.76, Issue 4, (1998), 822-827.
209. Yener, J., Kopac, T., Dogu, G., Dogu, T., "Adsorption of Basic Yellow 28 from aqueous solutions with clinoptilolite and amberlite". *J. Colloid Interface. Sci.*, V.294, Issue2, (2006), 255-264.
210. Giles, C.H; Smith, D; Easton, A., "A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm. I. Theoretical, *J. Colloid. Int. Sci*, V.47, n°3, (1974), 755-765.

APPENDICE A

LISTE DES SYMBOLES ET ABREVIATIONS

C_e	: Concentration en adsorbat (i) dans la phase liquide à l'équilibre.	$M.L^{-3}$
C_i	: Concentration initiale en adsorbat	$M.L^{-3}$
K_1	: Constante cinétique du modèle du pseudo-premier ordre	
K_2	: Constante cinétique du modèle du pseudo- deuxième ordre	
K_F	: Coefficient de l'isotherme de Freundlich	$(M.M^{-1}).(M.L^{-3})^{(-1/n)}$
K_L	: Coefficient de l'isotherme de Langmuir	$L^3.M^{-1}$
m	: Masse d'adsorbant	M
Q_i ou Q_e	: quantité adsorbée à la surface du l'adsorbant	$M.M^{-1}$
Q_m	: Capacité maximale d'adsorption (modèle de Langmuir)	$M.M^{-1}$
V	: Volume de la solution	L^3
F	Coefficient de Fisher	

Liste des abréviations :

CA : charbon actif

ND : noyau de datte

CAN : charbon actif noyau de datte

CAP : charbon actif pneu

CAC : charbon actif commercial

MO: methyle orange

RhB: rhodamine B

$V_{\text{més}}$: volume mésoporeux

$V_{\text{μp}}$: volume microporeux

V_{ptot} : volume poreux total

RSM: modélisation en surface de réponse

APPENDICE B

1/ Tableaux récapitulatifs des valeurs de la courbe d'étalonnage des deux polluants :**a/ Rhodamine B**

C.C (mg/l)	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Abs	0	0,2665	0,3669	0,4937	0,5357	0,7437	0,8377	0,8948

b/Méthyle orange

C.C (mg/l)	0	1	1,5	2	2,5	3	3,5	4
Abs	0	0,3828	0,4828	0,5953	0,6888	0,8441	0,9449	0,9852

2/ Préparation des charbons actifs**a/ Effet de la température sur le rendement des charbons actifs (CAP, $\Phi 800\mu\text{m}$)**

Température d'activation (°C)	Rendement(%) Méthode physique (CO ₂)	Rendement(%) Méthode chimique (H ₃ PO ₄)	Rendement(%) Méthode combinée (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	72.16	26.75
500	/	56.54	24.98
550	/	50.21	23.94
600	51.45	49.36	20.88
700	46.71	/	/
800	40.69	/	/
900	36.17	/	/

b/ Effet de la température sur le rendement des charbons actifs (CAP, $\Phi 2000\mu\text{m}$)

Température d'activation (°C)	Rendement(%) Méthode physique (CO ₂)	Rendement(%) Méthode chimique (H ₃ PO ₄)	Rendement(%) Méthode combinée (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	31.96	35.32
500	/	31.67	33.94
550	24.06	26.81	30.82
600	23.35	24.34	20.94
700	22.39	/	/
800	20.15	/	/

c/ Effet de la température sur le rendement des charbons actifs (CAN, $\Phi 800\mu\text{m}$)

Température d'activation (°C)	Rendement(%) Méthode physique (CO ₂)	Rendement(%) Méthode chimique (H ₃ PO ₄)	Rendement(%) Méthode combinée (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	36.02	41.72
500	/	30.9	25.19
550	26.71	18.32	19.83
600	25.36	/	/
700	24.98	/	/
800	20.99	/	/

d/ Effet de la température sur le rendement des charbons actifs (CAN, $\Phi 2000\mu\text{m}$)

Température d'activation (°C)	Rendement(%) Méthode physique (CO ₂)	Rendement(%) Méthode chimique (H ₃ PO ₄)	Rendement(%) Méthode combinée (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	34.0	39.43
550	/	26.19	13.06
600	/	19.14	9.05
700	24.06	/	/
800	22.39	/	/
900	20.15	/	/

e/ Effet de la température sur la surface spécifique du charbon actif (CAP, 800 μ m)

Température d'activation (°C)	Surface spécifique (m ² /g) ;(CO ₂)	Surface spécifique (m ² /g) ;(H ₃ PO ₄)	Surface spécifique (m ² /g) ; (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	99	315	143
500	100	459	271
600	132	654	129
700	127	470	114
800	80	/	/
900	/	/	/

f/ Effet de la température sur la surface spécifique du charbon actif (CAP, 2000 μ m)

Température d'activation (°C)	Surface spécifique (m ² /g) ;(CO ₂)	Surface spécifique (m ² /g) ;(H ₃ PO ₄)	Surface spécifique (m ² /g) ; (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	359	/
500	/	591	/
550	65	743	120
600	354	600	390
700	242	/	232
800	129	/	114
900	99	/	/

g/ Effet de la température sur la surface spécifique du charbon actif (CAN, 800 μ m)

Température d'activation (°C)	Surface spécifique (m ² /g) ;(CO ₂)	Surface spécifique (m ² /g) ;(H ₃ PO ₄)	Surface spécifique (m ² /g) ;(H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	450	/
500	/	734	477
550	123	1019	820
600	204	634	519
700	296	/	/
800	463	/	/
850	357	/	/

h/ Effet de la température sur la surface spécifique du charbon actif (CAN, 2000 μ m)

Température d'activation (°C)	Surface spécifique (m ² /g) ;(CO ₂)	Surface spécifique (m ² /g) ;(H ₃ PO ₄)	Surface spécifique (m ² /g) ; (H ₃ PO ₄ /CO ₂)
450	/	200	320
500	/	746	745
550	116	600	540
600	148	/	186
700	337	/	/
800	495	/	/
850	290	/	/

i/ Titrage de masse

Masse cumulée (g)	pH CAC	pH CAP	pH CAN
0.1	6.7	3.34	5.82
0.2	7.96	4.08	4.74
0.3	8.14	3.94	4.12
0.4	8.46	3.64	3.97
0.5	8.58	3.34	3.94
0.6	8.61	3.34	3.83
0.7	8.64	3.34	3.83
0.8	8.64	3.34	3.83

j/Dosage de Boehm

	CAP	CAN	CAC
Sites acides	283	256	
Sites basiques	54	64	25

k/Etude de l'effet de la température sur la surface spécifique du CAP

Température d'activation (°C)	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ /CO ₂	CO ₂
450	816	605	356
500	703	558	365
550	629	515	374
600	564	475	381
650	500	439	393
700	443	405	401
750	397	374	414
800	353	345	426
850	316	318	436

l/Etude de l'effet de la température sur la surface spécifique du CAN

Température d'activation (°C)	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ /CO ₂	CO ₂
400	904	491	344
450	846	474	346
500	788	455	348
550	733	437	350
600	670	418	353
650	610	406	354
700	554	386	357
750	491	371	350
800	432	356	361
850	376	337	365
900	302	321	365

m/Etude de l'effet de la taille des particules sur la surface spécifique CAP

Taille des particules (µm)	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ /CO ₂	CO ₂
800	547	422	405
1000	531	426	401
1200	521	430	397
1400	510	435	397
1600	500	439	393
1800	490	443	393
2000	485	448	389
2200	475	453	389
2400	466	453	385
2500	461	455	385

n/ Etude de l'effet de la taille des particules sur la surface spécifique CAN

Taille des particules (µm)	H ₃ PO ₄	H ₃ PO ₄ /CO ₂	CO ₂
800	720	430	409
1000	692	429	400
1200	670	422	386
1400	643	416	372
1600	617	406	357
1800	591	398	346
2000	569	390	329
2200	545	383	317
2400	519	376	303

3/ Résultats de l'adsorption

a/ Les quantités adsorbées en fonction du temps de contact du MO sur les trois adsorbants CAC, CAN, CAP.

Temps (min)	Q _{ads} (mg/g) CAC	Q _{ads} (mg/g) CAN	Q _{ads} (mg/g) CAP
1	36.894	36.373	37.196
2	37.456	37.356	37.519
3	38.121	37.516	38.208
4	38.989	38.132	38.322
5	40.674	42.777	40.096
10	41.730	43.724	41.423
20	44.258	44.184	42.949
30	45.865	45.263	43.475
60	46.627	45.891	44.484
120	47.832	46.997	46.123
240	49.169	47.611	46.133
360	49.120	47.613	46.139
420	49.120	47.620	46.173

b/ Les quantités adsorbées en fonction du temps de contact de la RhB sur les trois adsorbants CAC, CAN, CAP.

Temps (min)	Q _{ads} (mg/g) CAC	Q _{ads} (mg/g) CAN	Q _{ads} (mg/g) CAP
1	25.6	18.01	24.18
2	27.36	19.13	25.02
3	27.85	19.85	26.65
4	30.18	22.63	27.36
5	31.40	23.86	30.81
10	39.83	25.42	38.06
20	41.75	34.15	41.19
30	42.43	38.65	42.02
60	43.94	39.95	42.78
120	44.20	40.56	43.55
240	44.59	41.39	44.02
360	44.71	41.042	44.11
420	44.75	41.45	44.25

4/ Effet des paramètres affectant l'adsorption

a/ Effet de la masse : les quantités adsorbées en fonction de la masse pour MO sur les trois CA (CAP, CAN et CAC).

Masse (g)	Q _{ads} (mg/g),CAP	Q _{ads} (mg/g),CAN	Q _{ads} (mg/g),CAC
0.02	67.77	74.59	75.46
0.03	88.04	82.98	85.51
0.06	96.70	91.43	94.44
0.09	98.17	95.29	97.20
0.12	99.08	96.81	98.50
0.15	99.60	98.15	99.05

b/ Effet de la masse : les quantités adsorbées en fonction de la masse pour RhB sur les trois CA (CAP, CAN et CAC).

Masse (g)	Q _{ads} (mg/g),CAP	Q _{ads} (mg/g),CAN	Q _{ads} (mg/g),CAC
0.02	70.30	72.96	69.35
0.03	83.24	82.94	81.31
0.06	93.20	92.97	88.50
0.09	95.64	95.96	94.06
0.12	97.58	97.96	95.68
0.15	98.59	99.13	96.77

c/Effet du pH sur l'adsorption de la RhB sur les trois CA,(CAN, CAP et CAC).

pH	CAP	CAN	CAC
1	67.77	47.23	49.49
3	88.04	47.76	49.7
5	96.7	48.99	49.99
7	98.17	47.47	48.85
9	99.08	46.04	48.94
11	99.6	45	48.9

d/Effet du pH sur l'adsorption du MO sur les trois CA,(CAN, CAP et CAC).

pH	CAP	CAN	CAC
1	70.03	40.09	48.86
3	83.24	46.37	49.9
5	93.2	48.41	49.99
7	95.54	46.38	49.02
9	94.58	45.07	48.97
11	98.59	44.36	48.02

e/Effet de la concentration initiale de la RhB sur le CAN

Temps (min)	Qads(mg/g) (25mg)	Qads(mg/g) (50mg)	Qads(mg/g) (100mg)
0	0	0	0
5	6.78	18.86	71.74
10	7.41	21.20	73.78
20	8.32	23.34	75.45
30	9.96	25.14	78.73
60	13.23	27.97	80.09
120	15.65	31.35	84.58
240	16.73	36.40	86.22
360	19.27	40.39	90.86

f/Effet de la concentration initiale du MO sur le CAN

Temps (min)	Qads(mg/g) (25mg)	Qads(mg/g) (50mg)	Qads(mg/g) (100mg)
0	0	0	0
5	89.29	21.69	40.09
10	91.33	22.83	41.42
20	91.45	23.02	41.96
30	91.87	23.82	42.47
60	93.00	23.96	43.48
120	93.24	24.01	45.24
240	96.48	24.26	47.91
360	/	24.68	48.61

g/ Effet de la concentration initiale de la RhB sur le CAP

Temps (min)	Qads(mg/g) (25mg)	Qads(mg/g) (50mg)	Qads(mg/g) (100mg)
0	0	0	0
5	60.13	13.98	36.57
10	64.73	16.75	40.79
20	66.44	17.51	41.06
30	71.89	18.27	41.33
60	78.52	19.24	41.97
120	80.13	20.68	42.68
240	85.04	22.04	43.54
360	88.69	21.5	43.78

h/ Effet de la concentration initiale du MO sur le CAP

Temps (min)	Qads(mg/g) (25mg)	Qads(mg/g) (50mg)	Qads(mg/g) (100mg)
0	0	0	0
5	73.48	17.75	40.67
10	77.95	18.83	41.73
20	81.87	19.09	42.26
30	85.08	19.17	45.86
60	85.41	20.14	46.63
120	95.27	20.6	46.83
240	95.88	20.83	48.27
360	96.31	21.51	49.12

i/Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAN

Ce (mg/l)	Qe(mg/g),RhB	Ce (mg/l)	Qe(mg/g),MO
0	0	0	0
15.32	98.13	10.74	86.68
9.34	69.37	8.37	67.76
5.75	38.83	3.39	36.87
2.96	27.12	1.18	26.12
2.15	20.38	1.07	19.93
1.61	16.50	0.49	16.12

j/ Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur le CAP

Ce (mg/l)	Qe(mg/g),RhB	Ce (mg/l)	Qe(mg/g),MO
0	0	0	0
14.70	88.25	21.61	70.97
8.5	69.15	13.75	52.7
4.25	38.12	5.97	36.69
1.45	26.97	1.64	26.87
0.97	20.17	0.91	20.45
0.47	16.5	0.45	16.51

k/ Isotherme d'adsorption de la RhB et du MO sur CAC

Ce (mg/l)	Qe(mg/g),RhB	Ce (mg/l)	Qe(mg/g),MO
0	0	0	0
30.25	49.37	30.45	48.87
23.02	44.97	22.65	45.62
5.89	36.76	7.17	35.69
3.47	25.85	2.46	26.41
1.56	20.18	1.018	20.41
1.21	16.26	0.433	16.52

APPENDICE C

Les publications relatives à la thèse

a/ Publication international

Z. Chennouf-Abdellatif, B. Cheknane, F. Zermane ,E.M. Gaigneaux, O.Mohammedi, N. Bouchenafa-Saib, “ Equilibrium and kinetic studies of methyl orange and Rhodamine B adsorption onto prepared activated carbon based on synthetic and agricultural wastes”, *Desalination and water treatment*,V.67,(2017),284-291.

b/ Publication national

Z. Chennouf-Abdellatif, B. Cheknane, F. Zermane, E.M. Gaigneaux, A.B. Hadj Sadok, O. Mohammedi, N. Bouchenafa-Saib, “Preparation of activated carbon based on synthetic and agricultural wastes: application to adsorption of methyl orange”, *Revue des energies renouvelables* ,V.18,N°4,(2015),575-686.

c/ Participation aux congrès internationaux et nationaux

- ✚ Modélisation de l’adsorption de deux polluants organiques (Rh B –MO) sur charbon actif préparé à partir des déchets synthétiques (pneus) et charbon commercial : Etude comparative (16-18 mars 2015) Dubaï
- ✚ L’adsorption d’un polluant organique (PCNB) sur des charbons actifs obtenus au départ de déchets agricoles et synthétiques (Gran canaria, 27-29 mai 2014) Espagne
- ✚ Valorisation des déchets synthétiques en vue d’obtenir des charbons actifs et leurs applications (adsorption), (Hammamet, 12-15 novembre 2012).Tunisie
- ✚ Valorisation des déchets agricoles en vue d’obtention des charbons actifs et leurs applications (Fès, 24-25 avril 2012).Maroc
- ✚ Dégradation des polluants organiques dans l’eau et dans l’air sur des catalyseurs déposés sur charbons actifs (15 juin 2011).
- ✚ Valorisation des déchets synthétiques (pneus) et agricoles (noyaux de dattes) en vue de préparer du charbon actif- étude comparative: Congrès national de chimie des matériaux (23-24 novembre 2010).
- ✚ Préparation d’un matériau poreux ayant un haut potentiel d’adsorption: Quatrième journée scientifique sur le traitement et la réutilisation des eaux (18 Mai 2010).
- ✚ Oxydation catalytique totale des VOC en phase liquide des catalyseurs sur charbon actif: Deuxième journée scientifique sur le génie des procédés (17 Novembre 2009).

- ✚ Etude comparative des matériaux carbonés poreux obtenus au départ de déchets agricoles et synthétiques: 11^{ème} journée algériennes e catalyse (2009)
- ✚ Combustion catalytique du benzène sur les oxydes de chrome supporté sur charbon actif au départ de noyaux de dattes: Première journée scientifique sur le génie des procédés (11 Novembre 2008).