

**UNIVERSITE SAAD DAHLAB DE BLIDA**

**Faculté des Sciences de l'Ingénieur**

Département de Chimie Industrielle

# **MEMOIRE DE MAGISTER**

En Chimie Industrielle

Spécialité : Génie des Procédés

**REDUCTION DES ACIDES HUMIQUES SYNTHETIQUES PAR  
ADSORPTION SUR CHARBON ACTIF ET REGENERATION  
PAR VOIES THERMIQUE ET NUCLEAIRE DU CHARBON  
ACTIF SATURE**

Par

**Zoulikha FERROUKHI**

Devant le jury composé de

H. KHALAF	Professeur, U. de Blida	Président
S. HANINI	Professeur, U. de Médéa	Examineur
O. BOURAS	Maître de conférences, U. de Blida	Examineur
S.LOUELHI	Chargé de recherche, CRNA	Invité
A. AOUABED	Maître de conférences, U. de Blida	Rapporteur

Blida, juin 2008

## RESUME

Le but de ce travail est la réduction de l'acide humique synthétique par adsorption sur charbon actif granulaire (CAG) et sa régénération par voie thermique et nucléaire (irradiation gamma) afin de pouvoir le réutiliser dans d'autres opérations de traitement des eaux.

Une étude préliminaire concernant l'adsorption des acides humiques sur le charbon actif a été effectuée et l'effet de deux facteurs : le pH, la concentration initiale sur la capacité d'adsorption ont été déterminés.

L'étude de l'influence du pH, montre qu'une diminution du pH de 11 à 3 mène à une augmentation de la capacité d'adsorption de 46 à 67%.

L'étude de l'influence de la concentration initiale, a montré qu'une augmentation de la concentration de 3 à 20 mg.l<sup>-1</sup> entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption ultime de 0.44 à 1.95 mg.g<sup>-1</sup>.

Concernant la régénération du CAG, les meilleurs rendements ont été obtenus à 800°C dans le cas du traitement thermique et pour une dose de 8 à 10 kGy dans le cas de l'irradiation gamma, puisqu'on récupère plus de 90% de la capacité initiale du CAG.

Mots-clés: charbon actif, adsorption, acide humique, traitement de l'eau, régénération, irradiation gamma.

## ABSTRACT

The aim of this work is Removal of humic acid from water by adsorption on the granular activated carbon and the regeneration with thermal and nuclear treatment of the saturated activated carbon in order to be able to re-use it in other operations of water treatment.

A preliminary study concerning the adsorption of the humic acids on the granular activated carbon was carried out and the effect of two factors: pH, initial concentration on the adsorption capacity were determined.

It was found that a reduction in the pH from 11 to 3 leads to an increase in the adsorption capacity from 46 to 67%.

It was found that an increase in the concentration from 3 to 20 mg.l<sup>-1</sup> leads to an increase in the adsorption capacity from 0.44 to 1.95 mg.g<sup>-1</sup>

Concerning the regeneration of the GAC, the best yields were obtained at 800°C in the case of thermal treatment, and for a dose from 8 to 10 kGy in the case of gamma irradiation, since one recovers more than 90% of the initial capacity of the GAC.

Keywords: activated carbon, adsorption, humic acid, gamma irradiation regeneration, water treatment

## ملخص

الهدف من هذه الدراسة، هو تخفيض الأحماض الهيومية من الماء بالامتصاص على الكربون المنشط و التحري عن فعالية المعالجة الحراريّة و المعالجة النووية (أشعة  $\gamma$ ) في تجديد الكربون المنشط (CAG) الذي من أجل إعادة استعمال ال(CAG) في عمليات أخرى لمعالجة المياه.

وفيت دراسة تمهيديّة فيما يتعلّق بامتصاص الأحماض الهيومية على كربون(CAG) حيث تم تحديد تأثير الpH و التركيز الأوّلي على قدرة الامتصاص.

بينت الدراسة أن تخفيض الpH من 11 إلى 3 يؤدي إلى ارتفاع قدرة الامتصاص من 46 إلى 67%.

وبينت الدراسة أيضا أن رفع تركيز الأحماض الهيومية من 3 إلى  $20 \text{ mg.l}^{-1}$  يؤدي إلى ارتفاع قدرة الامتصاص من 0.44 إلى  $1.95 \text{ mg.g}^{-1}$ .

فيما يخص المعالجة، تمكنا من استرجاع أكثر من 90% من القدرة الأولية للكربون و هذا عند 800 درجة مئوية فيما يخص المعالجة الحراريّة و بجرعة من 8 إلى 10 kGy فيما يخص المعالجة النووية.

الكلمات المفتاحية: الكربون المنشط، الامتصاص، الأحماض الهيومية ، معالجة المياه، التجديد، أشعة  $\gamma$ .

## REMERCIEMENTS

Au terme de ce modeste travail ; je tiens à remercier Dieu pour le courage et la volonté sans lesquels mon travail n'aurait jamais vu le jour.

Ce travail a été réalisé au laboratoire du traitement des eaux au niveau de Département de chimie industrielle de l'université Saad Dahlab Blida.

Je remercie mon promoteur Monsieur A. AOUABED Maître de Conférences à l'U.S.D.B d'avoir accepté de m'encadrer, de m'accueillir au sein de son laboratoire et pour la confiance et tout le soutien qu'il m'a témoignés.

J'adresse mes vifs remerciements au Professeur H. KHALAF de l'université Saad Dahlab de Blida, pour son aide et aussi pour avoir accepté de présider mon jury de soutenance.

J'exprime aussi ma profonde gratitude à Monsieur S. HANINI Professeur à l'université de Media, pour avoir accepté de faire partie du jury.

Je remercie chaleureusement Monsieur O. BOURAS Maître de Conférences à l'U.S.D.B d'avoir accepté d'être parmi les membres de jury.

J'exprime mes remerciements à Monsieur LOUELHI du CRNA pour son aide et pour sa présence dans la soutenance de ce modeste projet, ainsi que l'équipe de CRNA particulièrement Belkacem, Fela, Dalila.

J'adresse mes salutations à tout le staff administratif, pédagogique, technique et sécuritaire du département de chimie industrielle de l'université de Blida.

Je tiens enfin à présenter mes remerciements les plus chaleureux à ma famille, mes amis et mes collègues pour leur soutien moral.

# TABLE DES MATIERES

RESUME

REMERCIEMENTS

TABLE DES MATIERES

LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

INTRODUCTION.....	11
1. LES ACIDES HUMIQUES .....	13
1.1. Introduction .....	13
1.2. Notion de « principes de substances humiques » .....	13
1.3. Sources des substances humiques .....	14
1.4. Fractionnement des substances humiques.....	15
1.5. Formation des Substances Humiques.....	17
1.6. Structure des substances humiques.....	19
1.7. Propriétés des substances humiques .....	20
1.8. Les acides humiques.....	21
2. ADSORPTION.....	28
2.1. Introduction.....	28
2.2. Définition .....	28
2.3. Types d'adsorption .....	29
2.4. Cinétique d'adsorption .....	31
2.5. Classification des isothermes .....	31
2.6. Modèles d'adsorption .....	35
2.7. Facteurs influençant l'adsorption .....	40
3. CHARBON ACTIF.....	42
3.1. Introduction.....	42
3.2. Origines et fabrication du charbon actif.....	43
3.3. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs .....	45

3.4.	Nature chimique de la surface d'un charbon actif.....	46
3.5.	Types de charbons actifs.....	47
3.6.	Formes du charbon actif .....	48
3.7.	Critères de choix du charbon actif.....	51
3.8.	Paramètres influençant l'adsorption de la matière organique sur le charbon actif.....	54
4.	REGENERATION DU CHARBON ACTIF .....	55
4.1.	Introduction .....	55
4.2.	Le cycle de régénération .....	55
4.3.	Méthodes de régénération du charbon actif.....	56
4.4.	Irradiation gamma .....	58
5.	ETUDE EXPERIMENTALE .....	62
5.1.	Introduction .....	62
5.2.	Méthodes et techniques expérimentales.....	63
6.	RESULTATS ET DISCUSSIONS .....	75
6.1.	Caractérisation du charbon actif.....	75
6.2.	Cinétiques d'adsorption.....	77
6.3.	Isothermes d'adsorption.....	89
6.4.	Régénération du charbon actif.....	93
6.5.	Analyse par infrarouge.....	102
6.6.	Microscope à balayage électronique (MBE).....	107
	CONCLUSION.....	112
	APPENDICE	
	REFERENCES	

## LISTE DES ILLUSTRATIONS, GRAPHIQUES ET TABLEAUX

Figure 1.1	Schéma d'extraction et de fractionnement de substances humiques	16
Figure 1.2	Les quatre voies de l'humification	17
Figure 1.3	Modèle d'acides humiques d'après Schulten et Leinweber	19
Figure 1.4	Modèle de structure de composés humiques selon Andreux	20
Figure 1.5	Modèle structural des acides humiques (d'après Stevenson)	22
Figure 1.6	Modèle d'acides humiques selon Schulten et Schnitzer	22
Figure 2.1	Classification des isothermes d'après Giles	33
Figure 2.2	Classification des isothermes selon Brunauer	34
Figure 3.1	Représentation de la microstructure d'un charbon actif	44
Figure 3.2	Epuisement d'une colonne d'adsorption	51
Figure 4.1	Principales étapes de la radiolyse de l'eau	61
Figure 5.1	Vue d'ensemble du cœur d'un Radiateur Pilote	68
Figure 5.2	Schéma de l'irradiateur pilote du CRNA	69
Figure 5.3	Schéma d'une coupe de l'irradiateur pilote du CRNA	70
Figure 5.4	Schéma du dispositif expérimental d'adsorption des acides humiques	72
Figure 6.1	Cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur CAP	77
Figure 6.2	Cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur CAG	78
Figure 6.3	Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre du CAP	79



Figure 6.4	Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre du CAG	79
Figure 6.5	Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différentes concentrations	81
Figure 6.6	Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des AH par le CAG	82
Figure 6.7	Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différents pH	84
Figure 6.8	Effet du pH sur la capacité d'adsorption des AH par le CAG	85
Figure 6.9	Concentration finale de l'acide humique en fonction du temps-variation de la hauteur du lit de CAG	88
Figure 6.10	rendement d'élimination des acides humiques en fonction du temps- variation de la hauteur du lit de CAG	88
Figure 6.11	Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=5	90
Figure 6.12	Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=6	90
Figure 6.13	Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=7	91
Figure 6.14	Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=8	91
Figure 6.15	Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de régénération du CAG saturé en colonne	95
Figure 6.16	Variation de l'indice d'iode en fonction de la dose d'irradiation du CAG saturé en colonne	95
Figure 6.17	Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de régénération du CAG saturé en batch	97
Figure 6.18	Variation de l'indice d'iode en fonction de la dose d'irradiation du CAG saturé en batch	97
Figure 6.19	Variation de l'indice d'iode en fonction du temps d'exposition du CAG à 800°C et 780°C	99
Figure 6.20	Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de combustion (CAG à 10 kGy)	100
Figure 6.21	Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de combustion (CAG à 8 kGy)	100

Figure 6.22	Spectre infrarouge du CAG neuf	102
Figure 6.23	Spectre infrarouge des AH synthétiques	105
Figure 6.24	Spectre infrarouge du CAG saturé en AH	105
Figure 6.25	Spectre infrarouge du CAG régénéré à 600 °C	106
Figure 6.26	Spectre infrarouge du CAG régénéré à 800 °C	106
Figure 6.27	photographie au MEB du CAG a) Neuf) b) Saturé en Batch	108
Figure 6.28	photographie au MEB du CAG a) Saturé en colonne b) saturé en colonne régénéré par irradiation gamma	109
Figure 6.29	photographie au MEB du CAG saturé en batch a) régénéré par irradiation gamma b) régénéré thermiquement	110
Figure 6.30	photographie au MEB du CAG saturé en colonne régénéré thermiquement	111
Tableau 1.1	Composition élémentaire des acides humiques et fulviques	24
Tableau 3.1	Types de charbons actifs	47
Tableau 3.2	Avantages et inconvénients liés à l'utilisation du CAP	48
Tableau 3.3	Caractéristiques du CAG	49
Tableau 6.1	Résultats de caractérisations des deux charbons actifs utilisés	75
Tableau 6.2	Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG ( $C_e=f(t)$ ) à différentes concentrations	81
Tableau 6.3	Capacités d'adsorption des AH à différentes concentrations	82
Tableau 6.4	Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différents pH	84
Tableau 6.5	Capacités d'adsorption de l'AH à différents pH	85
Tableau 6.6	Variation des paramètres de FREUNDLICH en fonction du pH	92
Tableau 6.7	Indices d'iode du CAG neuf et saturé	94
Tableau 6.8	Conditions optimales de régénération	101

## INTRODUCTION

L'accroissement rapide des besoins en eau a entraîné une utilisation de plus en plus importante des eaux de surface. La plupart de ces eaux contiennent, à concentrations variables, des polluants d'origine minérale, argiles et organique, substances humiques. Ces substances humiques sont d'origine, soit allochtone apportée par le lessivage des sols et la percolation des eaux dans le sol, soit autochtone générée au sein même du milieu aquatique.

Les substances humiques ont une influence nuisible sur la qualité de l'eau. Ces substances donnent des goûts et des couleurs indésirables, servent comme substrat pour la croissance bactérienne et à cause de leur capacité à piéger les métaux lourds, les pesticides et les herbicides, sont responsables de l'accroissement de la concentration de ces substances dans l'eau. Enfin, les substances humiques réagissent avec le chlore lors de la désinfection pour donner naissance à des composés organiques chlorés (les trihalométhanes (THM)), qui sont reconnus comme étant cancérigènes. Ce dernier aspect est sans doute le plus préoccupant actuellement du fait de son incidence directe sur la santé du consommateur. Il paraît donc essentiel d'éliminer au mieux cette matière organique responsable de l'instabilité de la qualité de l'eau.

Plusieurs procédés tels que la coagulation, la séparation membranaire et l'adsorption sur résines synthétiques et charbon actif ont été développés pour l'élimination de ces substances. Cependant, l'adsorption sur charbon actif semble être la méthode la plus adéquate pour la réduction des acides humiques.

Deux parties sont développées dans ce mémoire :

La première partie est consacrée à une étude bibliographique où sont présentées dans un premier chapitre, la nature et les propriétés des substances humiques, les différentes techniques utilisées pour leur caractérisation et les divers procédés adoptés pour leur réduction dans les eaux de surface.

Dans un deuxième chapitre, est évoqué un aperçu général sur le phénomène d'adsorption, les modèles empiriques ou théoriques les plus connus et couramment appliqués et les différents facteurs influençant l'adsorption.

Dans le troisième chapitre sont présentées quelques notions sur le charbon actif, sa méthode de fabrication, les différents types et formes de charbon et les critères de choix du charbon actif.

Dans le quatrième chapitre, sont présentées les différentes méthodes de régénération de charbon actif ainsi la régénération par irradiation gamma.

Dans la deuxième partie relative à l'étude expérimentale, plusieurs essais sont réalisés.

En premier lieu, Le cheminement de notre étude étant orienté vers l'élimination des substances humiques synthétiques par adsorption sur charbon actif en statique et en dynamique ainsi l'étude de l'influence de la concentration initiale et le pH sur l'adsorption des acides humiques. des isothermes d'adsorption sont réalisées pour les différentes valeurs de pH.

En dernier lieu, on a procédé à la régénération du charbon actif saturé en acides humiques par les deux voies, thermique et nucléaire à base de rayonnements gamma générés par une source de Cobalt-60, le temps, la dose et la température sont optimisés.

# CHAPITRE 1

## LES ACIDES HUMIQUES

### 1.1. Introduction

La matière organique (MO) est une composante ubiquiste des milieux terrestres (sols, sédiments) [1], aquatiques (eaux de surface) [2] et eaux souterraines [3] et anthropiques (stations d'épuration) [4], décharges [5], mais dont l'origine et la composition restent propres à chaque environnement. La richesse de cette répartition souligne les multiples possibilités de cette matrice organique à réagir ainsi que les nombreux mécanismes la régissant. Cependant, toute matière organique est basée sur une architecture de carbone, d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore issus essentiellement de résidus végétaux et animaux et de l'activité métabolique des microorganismes. Les mêmes processus majeurs contrôlent son évolution suivant des réactions aéro/anaérobies biologiques, physiques ou chimiques qui induisent des transformations, des dégradations ou des agglomérations.

### 1.2. Notion de « principes de substances humiques »

Aujourd'hui, comme l'indique Calvet [6], on peut améliorer la perception que l'on a des SH en adoptant ce que Carthy [1] appelle « les principes de substances humiques » :

- Principe n°1 : « Les SH sont des mélanges complexes et très hétérogènes de molécules réactives, mais résistantes, produites par la biodégradation des matières organiques et formés partout dans l'environnement au cours de processus impliquant des réactions chimiques aléatoires entre des molécules diverses réagissant de manière aléatoire ».

- Principe n°2 : « L'hétérogénéité moléculaire des SH en fait des matériaux résistants à la dégradation ce qui leur confère un rôle important dans le fonctionnement de l'écosystème terrestre »

Le premier principe est une définition des SH et ses conséquences sont les suivantes :

- Les SH sont dépourvues d'un motif chimique de base étendu et se répétant régulièrement, ce ne sont pas des polymères au sens strict ;
- Les SH ne peuvent pas faire l'objet d'une purification comme les composés chimiques définis ;
- L'essence des SH réside dans la combinaison de leur extrême hétérogénéité et de leur grande réactivité ;
- Les SH provenant de différentes sources présentent une grande uniformité de leurs principales propriétés ;
- Il n'est pas possible d'envisager une structure moléculaire ou un ensemble de structures qui décrivent l'ensemble des liaisons dans une molécule de SH.

Enfin, la conséquence du deuxième principe est que le caractère très hétérogène des SH lié à l'existence de réseaux moléculaires complexes enchevêtrés avec de nombreuses liaisons covalentes variées explique leur résistance à la biodégradation. En effet, il faudrait en plus de l'accessibilité des molécules, qu'un grand nombre de systèmes enzymatiques interviennent simultanément, ce qui est peu probable. Les SH se distinguent en cela des biopolymères (cellulose, par exemple) qui, eux, se dégradent rapidement [6].

### 1.3. Sources des substances humiques

Les SH peuvent avoir des origines très diverses. Elles peuvent provenir de toute MO d'origine animale, végétale ou bactérienne. Ceci inclut par exemple les fumiers et les composts, les boues d'épuration ou les lixiviats d'ordures ménagères [7]. Par ailleurs, il est possible de fabriquer des SH artificielles par action d'une base ou d'un acide, le plus souvent à chaud, à partir d'un grand nombre de produits végétaux riches en composés ligno-cellulosiques le plus souvent des résidus de récoltes (pailles, tiges de maïs etc.) [8]. Le point commun à toutes les SH, indépendamment de leurs origines, est la complexité de leurs structures, ce qui ne permet pas de les rattacher à aucune des classes biochimiques habituelles [9].

#### 1.4. Fractionnement des substances humiques

Les extractions, réalisées par des solutions alcalines, conduisent à des solutions contenant en mélange, un grand nombre de molécules de taille et de composition très variées. Les résultats obtenus dépendent de plusieurs facteurs comme la teneur en métaux des sols et en particulier la concentration des réactifs alcalins utilisés [6]. Les composés humiques extraits sont classés selon leur différence de solubilité en phase aqueuse, en fonction du pH. Ce mode de fractionnement conduit le plus souvent à des produits qu'il faut purifier, en enlevant les cations métalliques co-extraits. Le fractionnement des SH (Figure 1.1) aboutit à la formation des substances humiques dont le poids moléculaire varie entre 1 000 et 300 000 daltons [10] sont subdivisées généralement en trois fractions suivant leur solubilité dans l'eau ajustée à différentes conditions acido-basiques :

L'humine : insoluble dans l'eau quelque soit le pH. Elle correspond à la partie non-extractible de la fraction humifiée. Elle se compose de macro-structures organiques très grandes et très complexes intimement liées à la fraction minérale [11].

Les acides humiques : ils précipitent à partir d'un pH inférieur à 2. Ce sont des polymères à haut poids moléculaire (10.000 à 300.000 da), très hétérogènes, chargés négativement, de couleur noire à brun foncé, résultant d'un processus de condensation oxydative des composés phénoliques [2] et liés à des acides aminés, des peptides et des polysaccharides. Ils sont riches en carbone aromatique et moins riches en oxygène que les acides fulviques [12].

Les acides fulviques : solubles dans l'eau quelque soit le pH (acide, neutre et alcalin). Ce sont des polymères de taille plus petite (1000 à 10.000 da). Ils possèdent un taux de carbone relativement faible. L'oxygène, présent sous forme de groupes carboxyliques libres est abondant [13]. Ils sont formés de composés phénoliques à faible poids moléculaire, liés à des polysaccharides [12].

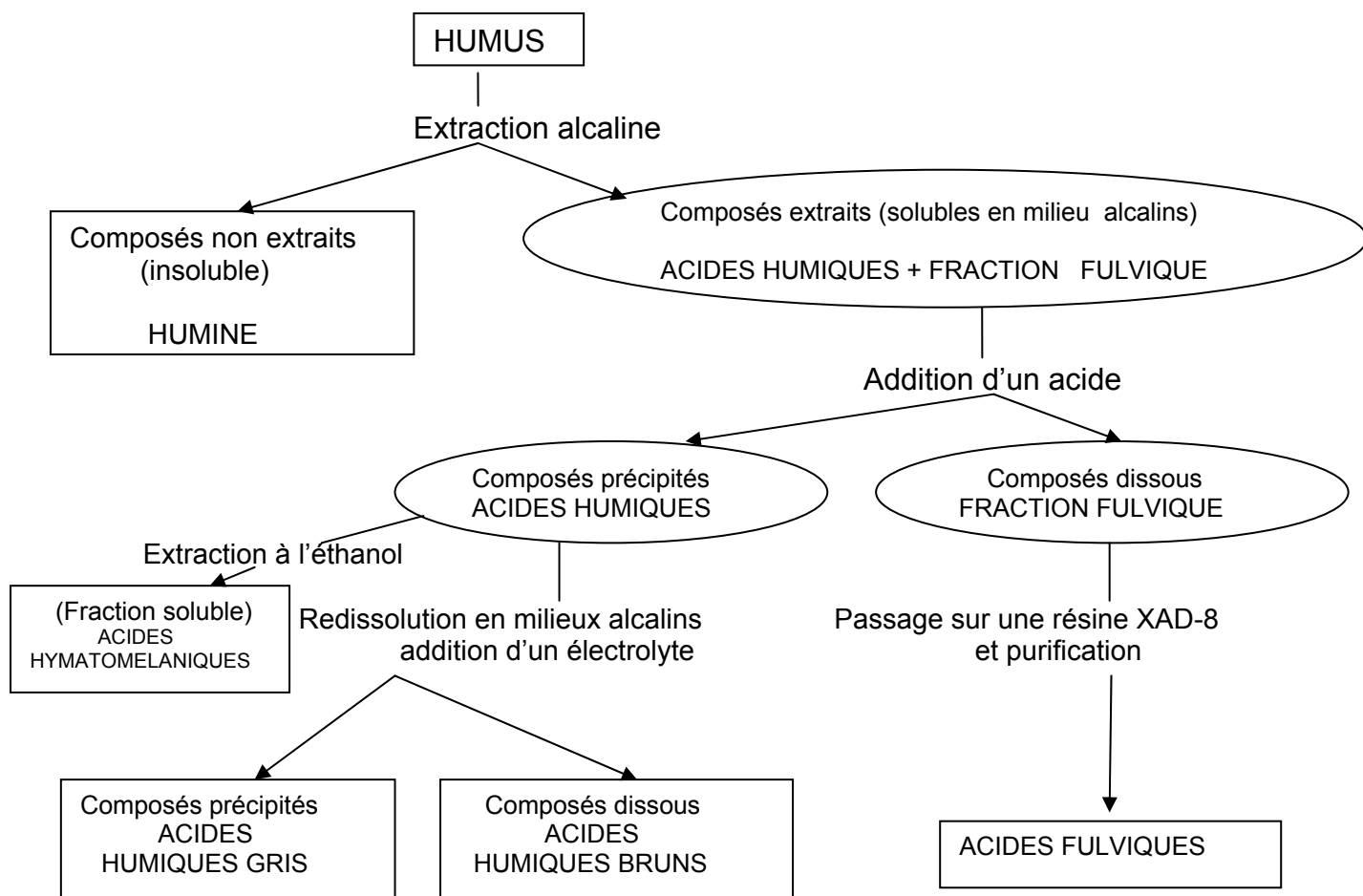


Figure 1.1: Schéma d'extraction et de fractionnement de substances humiques [10]

Les principales fractions, humiques et fulviques, ainsi définies ne sont le résultat que d'une procédure conventionnelle de séparation ; autrement dit, il s'agit de définitions opérationnelles qui ne reposent pas sur des caractéristiques fonctionnelles ou structurales particulières. Cette procédure ne sépare pas des molécules individualisées mais donne des mélanges d'espèces différentes mais assez proches par leurs propriétés.

La charge des SH est toujours négative ou nulle, d'intensité variable suivant le pH du milieu, et provient de la dissociation des groupements fonctionnels. Les SH possèdent un grand nombre de groupements fonctionnels hydrophiles : carboxyles (COOH), phénoliques et/ou alcooliques (OH), carbonyles (C=O) ainsi que des



groupements amines ( $\text{NH}_2$ ). Les groupes  $\text{COOH}$  et  $\text{OH}$  confèrent les propriétés typiques des SH. La proportion des groupements  $\text{COOH}$  est le plus souvent supérieure à 50% [14].

### 1.5. Formation des Substances Humiques

Dans l'environnement, les substances humiques sont constituées par des réactions secondaires de synthèse (condensation) lors de processus de dégradation et de transformation des matières organiques sous l'action microbienne [15]. Elles peuvent se scinder en humines, Acides Fulviques (AF) et Acides Humiques (AH) [16]. D'un point de vue général, la formation de l'humus provient de la dégradation des résidus animaux et végétaux qui sont constitués de 50 à 60 % de carbohydrates, de 20 à 30 % de lignine et de 1 à 3 % de protéines [17]. Dans les sols, la formation des substances humiques repose sur plusieurs voies décrites par Stevenson [9]. Les principales sont les suivantes: (Figure 1.2)

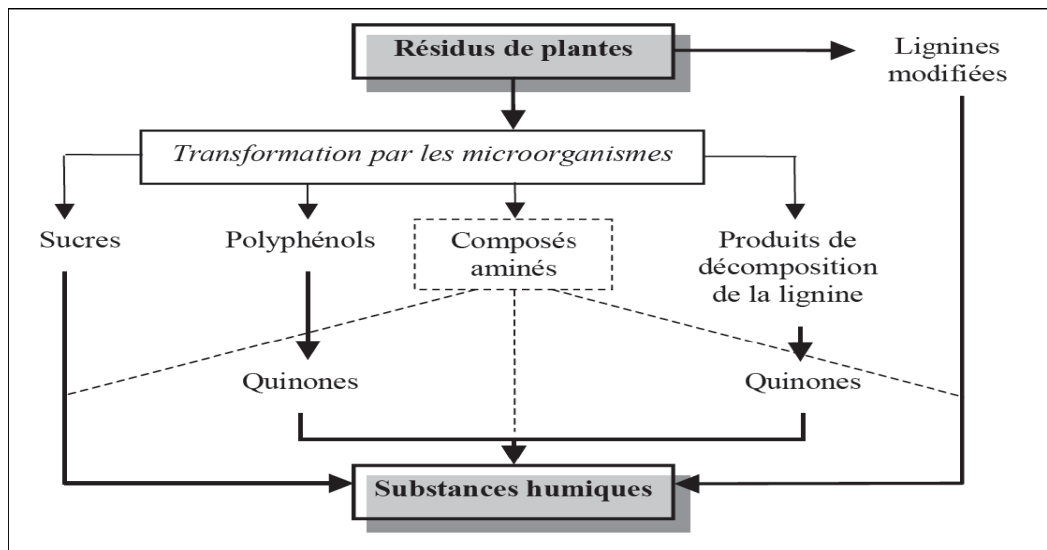


Figure 1.2 : Les quatre voies de l'humification (Stevenson)[18]

- Les substances humiques sont obtenues après transformation de la lignine. Selon cette théorie, les substances humiques sont des fragments de lignine partiellement utilisés par les micro-organismes et quelques peu modifiés. La

lignine modifiée est alors sujette à d'autres changements conduisant à la formation des acides humiques puis des acides fulviques [18].

- Les substances humiques sont des dérivés des quinones qui s'associent avec des polyphénols, des peptides et des acides aminés. Cette théorie a également été évoquée par Fabre [17], Koivula et Hanninen [19].
- Les substances humiques proviennent de la condensation des sucres et des acides aminés [20].

Une autre théorie suggère que les substances humiques de sol, au lieu d'être des structures macropolymériques, relèvent d'une nature supramoléculaire dans laquelle, à pH neutre, de petites molécules hétérogènes (<1000Da) s'assemblent par des interactions faibles (forces de Van der Waals, liaisons  $\pi$ - $\pi$ , liaisons CH- $\pi$ ) en larges conformations de haut poids moléculaire apparent. Ces superstructures pouvant facilement se désintégrer en plus petites associations sous l'action d'acides organiques [21]. Parallèlement, Schulten et Leinweber [22] proposent l'existence de vides dans la structure tridimensionnelle des substances humiques (Figure 1.3), qui peuvent être d'excellents sites d'absorption de composés hydrophobes tels les hydrocarbures aromatiques polycycliques (HAPs). Enfin, il existe également la théorie des substances humiques végétales qui suggère que l'humification résulte de la modification et de la préservation des tissus végétaux notamment de biopolymères tels que la lignine, la cutine et la subérine [23].

Suivant la nature du milieu, l'une des principales origines des substances humiques va être prédominante [24] et quelque soit la théorie impliquée, la formation des Substances Humiques résulte de processus d'humification. Cependant, leur ordre de formation n'est pas toujours clairement défini. En effet, les substances humiques ne constituent pas des composés bien spécifiques, mais correspondent à l'ensemble des composés d'un milieu possédant certaines propriétés chimiques identiques. Par conséquent, il est très difficile de distinguer les véritables SH, résultant des processus d'humification, des composés ayant les mêmes propriétés qu'elles.

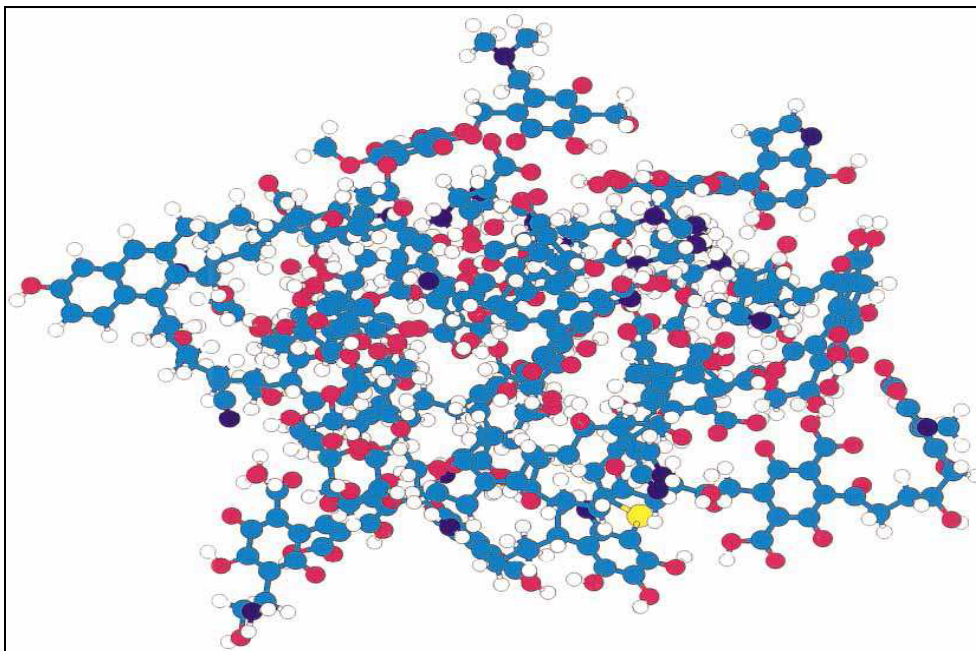


Figure 1.3 : Modèle d'acides humiques d'après Schulten et Leinweber [22], les éléments colorés sont : H (blanc), C (cyan), O (rouge), N (bleu) et S (jaune)

### 1.6. Structure des substances humiques

L'hétérogénéité des structures humiques présente un grand obstacle à la détermination de leur structure chimique exacte. Les matières humiques se composent d'une très large variété de noyaux aromatiques (phénoliques ou quinoniques) interliés ou reliés par des groupements fonctionnels à caractère acide ou par des chaînes périphériques aliphatiques (saccharides, peptides...) et regroupés dans des arrangements moléculaires différents pour former les édifices des substances humiques [25, 26,27].

Le modèle de structure des composés humiques proposé par ANDREUX [28] différencie la structure des acides humiques et celle des acides fulviques. Cette représentation propose une structure globale avec un noyau central aromatique et sur lequel sont fixées des chaînes latérales aliphatiques ramifiées (Figure 1.4). Les principales variations résident plus dans le ratio des carbones aromatiques et aliphatiques et le nombre de fonctions acides que dans la nature des constituants. Il y a plus de noyaux aromatiques dans les structures humiques alors que les

molécules d'acides fulviques se distinguent par une acidité carboxylique plus importante.

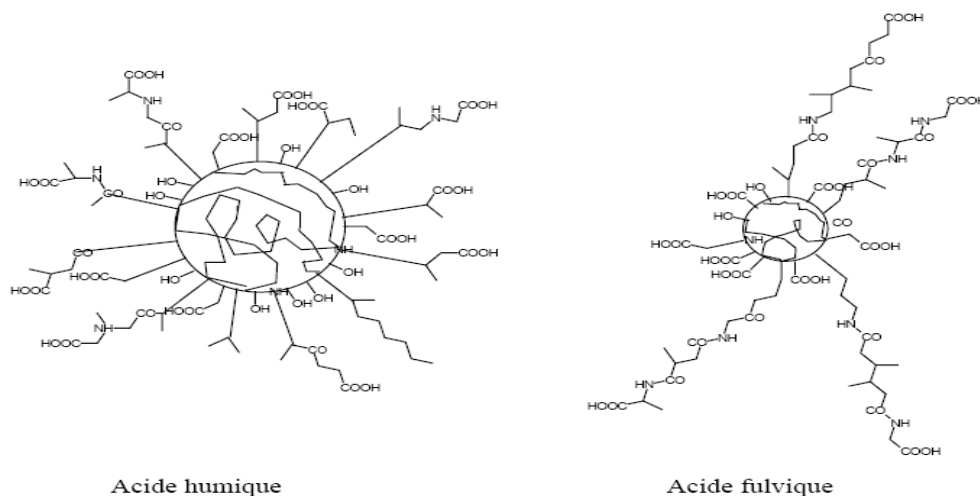


Figure 1.4 : Modèle de structure de composés humiques selon ANDREUX [28]

## 1.7. Propriétés des substances humiques

### 1.7.1. Réaction avec des composés organométalliques et des polluants

En environnement marin, beaucoup d'éléments traces sont en association avec des macromolécules organiques (substances humiques) pour former des composés organométalliques qui ont un rôle important dans la régulation des processus biogéochimiques [29]. L'adsorption de ces métaux sur les particules solides se fait sans qu'il y ait échange d'ions. En eau douce, Christman [30] a montré que les substances humiques sont pour une part importante sous forme de chélates avec les métaux lourds.

### 1.7.2. Structure

Il est supposé que les substances humiques peuvent se trouver sous différentes conformations selon les conditions du milieu en fonction de la force ionique et du pH. En effet, de nombreux travaux montrent que la force ionique et le pH du milieu provoquent des effets comparables. En augmentant la salinité de la solution de 0,001 à 0,1 mole/L, les molécules se regroupent pour former des agrégats [31]. La nature acide des groupes fonctionnels confère aux SH un caractère poly-électrolytique de type anionique dont résultent leurs propriétés complexantes

vis-à-vis des ions métalliques. Le pH et la concentration des molécules influencent la structure des substances humiques et indirectement leur pouvoir complexant. Grâce aux liaisons hydrogènes, et de Van der Waals, les molécules s'articulent et prennent des structures hélicoïdales. En solution concentrée, les substances humiques adoptent une structure condensée qui limite le nombre de groupements acides libres pour la complexation. Cette conformation se ramifie lorsque la concentration diminue. Le pH des solutions influe également sur le pouvoir complexant des acides humiques. A pH acide, les substances humiques présentent une structure repliée ayant la propriété de se dérouler en cas d'alcalinisation du milieu [32,33].

## 1.8. Les acides humiques

### 1.8.1. Caractéristiques structurelles et chimiques

Les acides humiques sont structurellement de larges complexes macromoléculaires ayant une apparence brune-noire en solution de pH supérieur à 2, ils sont généralement hétérogènes et sont principalement constitués de carbone, d'oxygène, d'hydrogène, d'azote et occasionnellement de soufre et de phosphore. Malgré plusieurs décennies de recherche, la structure des acides humiques reste jusqu'à présent mal définie. Les connaissances actuelles se limitent à des études comportementales, à des hypothèses de structure de ces macromolécules (modélisation, mise évidence de fragments) mais la biochimie de formation de ces composés reste l'un des aspects les moins connus. Un certain nombre de voies concernant la synthèse des acides humiques ont été étudiées ou sont à l'étude [34,35]. Néanmoins, un certain nombre de structures hypothétiques ont été proposées [36].

Globalement, ces structures peuvent être décrites comme des assemblages de résidus aromatiques et aliphatiques portant des groupes carboxyliques, phénoliques et alcoylés. L'existence des groupes hydroquinones et semiquinones dans la structure des substances humiques a été également signalée [37]. A titre d'exemple, la figure 1.5 montre la structure modèle de l'acide humique selon Stevenson [9].

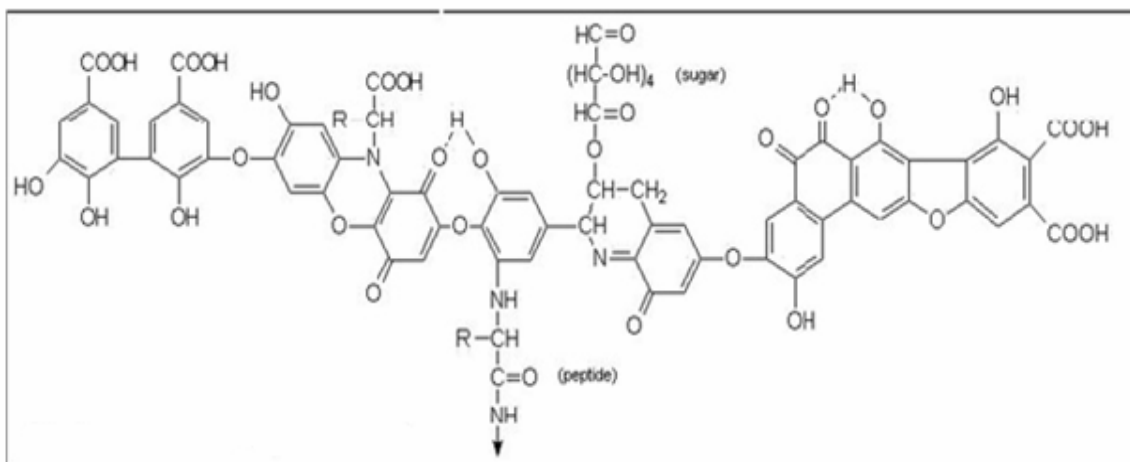


Figure 1.5 : Modèle structural des acides humiques [9]

Schulten et Schnitzer [38] ont proposé un modèle de structure en trois dimensions des acides humiques basé sur un réseau formé de noyaux aromatiques (benzène, phénols, methoxyphénols, furans, pyrroles et pyridine) et de chaînes aliphatiques (alcanes, alcènes, acides, esters) comportant ainsi de nombreuses fonctions acides, alcools, esters. Ce modèle d'acides humiques est basé sur un squelette carboné ménageant des vides qui peuvent piéger ou lier d'autres composants organiques tels que des sucres, des protéines, des lipides ou des éléments inorganiques (Figure 1.6).

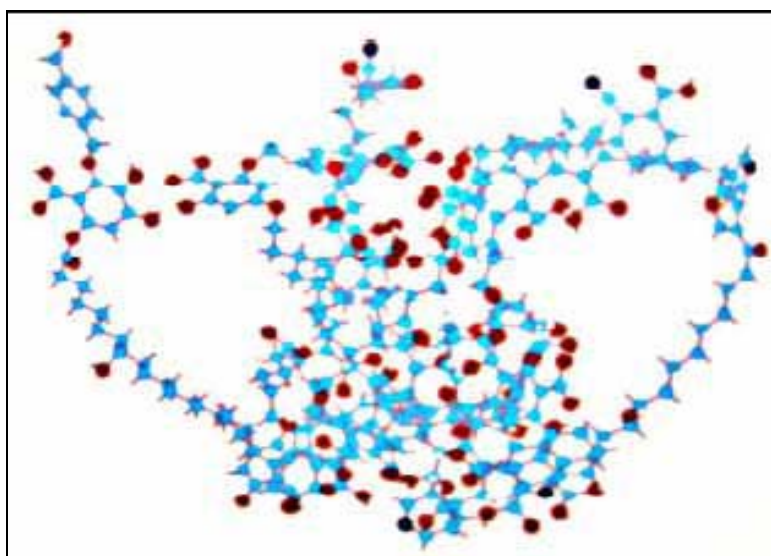


Figure 1.6 : Modèle d'acides humiques selon Schulten et Schnitzer [38]

Cependant, malgré cette difficulté de définir une structure spécifique de l'acide humique, il est indispensable de reconnaître les principales classes des groupements fonctionnels présentes dans l'acide humique responsables de sa réactivité. Ce sont essentiellement des groupements carboxyliques (COOH), phénoliques et alcooliques (OH), groupements carbonyles des quinones et des cétones et des groupements amines.

### 1.8.2. Propriétés physico-chimiques des acides humiques

Sposito [39] souligne que quatre propriétés dominent le comportement d'acides humiques :

- polyfonctionnalité : l'existence d'une variété de groupements fonctionnels et leur large réactivité typique aux mélanges de polymères hétérogènes.
- charge macromoléculaire : le développement d'une charge négative sur le squelette macromoléculaire qui affecte la réactivité des groupements fonctionnels et la conformation de la macromolécule.
- hydrophilicité : la tendance à former des fortes liaisons hydrogène avec des molécules d'eau solvatant les groupes polaires comme COOH et OH.
- labilité structurale : la capacité à former des associations intermoléculaires et à changer de conformation moléculaire en réponse aux changements des conditions de pH, d'oxydoréduction, de concentration d'électrolyte et de complexation de ses groupes fonctionnels.

### 1.8.3. Techniques utilisées pour l'étude des acides humiques

#### 1.8.3.1. Analyses élémentaires

Les deux éléments majeurs des acides humiques (AH) et fulviques (AF) sont le carbone et l'oxygène. Leurs teneurs ainsi que celles de l'azote, l'hydrogène et le soufre sont reprises dans le Tableau 1.1 proposé par Steelink [40].

Tableau 1.1 : Composition élémentaire des acides humiques et fulviques

Elément	Acides humiques	Acides fulviques
Carbone	53,8 - 58,7 %	40,7 - 50,6 %
Oxygène	32,8 - 38,3%	39,7 - 49,8 %
Hydrogène	3,2 - 6,2 %	3,8 - 7,0 %
Azote	0,8 - 4,3 %	0,9 - 3,3 %
Soufre	0,1 - 1,5 %	0,1 - 3,6 %

### 1.8.3.2. Spectroscopie d'absorption ultraviolet (UV)-visible

Cet outil est très pratique pour les analyses quantitatives (utilisation de la loi de Beer-Lambert). Les spectres d'absorption des AH, que ce soit dans l'UV ou le visible, ne contiennent pas de maximum ou minimum bien définis. De manière générale, ce type de spectres comprend un léger maximum dans la région 260-300 nm [41].

L'intensité de la coloration brunâtre typique de la matière organique est ainsi plus marquée pour les acides humiques, que pour les acides fulviques et les acides hydrophiles. L'utilisation de l'absorbance reste néanmoins un outil intéressant. L'analyse conduite à une longueur d'onde de 254 nm permet d'apprécier la teneur en insaturation et en particulier la teneur en site aromatique des structures organiques [42].

### 1.8.3.3. Spectroscopie infrarouge (IR)

L'IR a suscité beaucoup d'intérêt dans le cadre de l'étude des substances humiques [43], grâce à l'utilisation de spectromètres à transformés de Fourier.

La spectroscopie IR a apporté une contribution importante dans le domaine des sciences de l'humus pour les raisons suivantes : [44]

- Des informations importantes ont été obtenues sur la nature, la réactivité et les arrangements structuraux des groupements fonctionnels contenant des oxygènes dans les substances humiques.



- La présence ou l'absence d'impuretés inorganiques (ions métalliques, argiles) dans les fractions humiques isolées sont détectables par cette technique.
- La spectroscopie IR est adaptée aux analyses quantitatives.

#### 1.8.3.4. Résonance magnétique nucléaire (RMN)

Pour Conte [45], ce type de spectroscopie représente l'approche expérimentale la plus puissante pour collecter directement des informations sur les structures et les conformations des squelettes carbonés des substances humiques. Grâce aux mouvements browniens des molécules, les interactions dans les liquides se réduisent principalement au couplage scalaire de sorte qu'un spectre RMN liquide est généralement composé de pics extrêmement fins et, conséquent, il est possible de distinguer les différents groupes d'atomes au sein de la molécule.

#### 1.8.3.5. Fluorescence

Les travaux conduits par Martin [46] sur les extraits isolés des eaux brutes de la retenue d'Apremont ont pu traduire des différences structurales notables entre les trois types d'extraits humiques, fulviques et hydrophiles. L'étude de ces extraits, en associant la technique d'ultrafiltration aux mesures de fluorescence, a montré que la longueur d'onde d'émission maximale augmente avec la masse moléculaire apparente de la matière organique isolée. L'inverse étant observé lorsqu'on s'intéresse à l'efficacité de fluorescence [47].

#### 1.8.3.6. Masse moléculaire

De nombreuses méthodes sont disponibles pour apprécier la masse moléculaire de structures organiques complexes. Les résultats obtenus par dispersion des rayons X ont montré que la masse moléculaire des acides fulviques (1000 à 30000 Daltons) est généralement plus faible que celle des acides humiques (10000 à 100000 Daltons) [48].

#### 1.8.3.7. Analyse par pyrolyse

L'analyse par pyrolyse implique une dégradation thermique, entre 650°C et 750°C, des matières organiques en absence d'oxygène qui permet la caractérisation

de nombreuses macromolécules organiques grâce à un chromatographe en phase gazeuse et à un spectromètre de masse (pyrolyse-CG/SM) [49].

#### 1.8.4. Effets de la présence des acides humiques dans l'eau

En ce qui concerne la présence des acides humiques (teneurs en substances humiques) dans les eaux destinées à la potabilisation, les conséquences connues sont les suivantes :

- ✓ Ils sont souvent à l'origine de colorations ou de mauvais goûts rebutants pour le consommateur ;
- ✓ Modification du transfert de micropolluants: les matières humiques peuvent absorber d'autres molécules organiques comme les pesticides et inhiber leur dégradation. Elles peuvent également former des complexes solubles ou insolubles avec certains éléments métalliques [50].
- ✓ En ce qui concerne le traitement, la présence des matières humiques implique un dispositif plus conséquent et donc plus coûteux en structures et en réactifs.
- ✓ Formation des trihalométhanes (THM) qui sont mutagènes et cancérigènes lors de la chloration des eaux [51].
- ✓ Enfin, les matières organiques servent de nutriment ou de support aux microorganismes présents dans les réseaux de distribution [52].

#### 1.8.5. Procédés d'élimination des acides humiques

##### 1.8.5.1. Adsorption sur résine échangeuse d'ion

L'adsorption des substances humiques sur des résines macroporeuses échangeuses d'ion, fortement basiques, reste un procédé d'élimination aussi efficace que le charbon actif malgré que le problème de régénération se pose.

La capacité d'échange des substances humiques peut aller de 200 à 500 milliéquivalents pour 100 g d'acide humique ; et dépend essentiellement du pH, elle est plus faible à un pH bas qu'à un pH élevé [53].

#### 1.8.5.2. Oxydation chimique par le chlore ou l'ozone

Lors des opérations de décontamination microbienne par le chlore, les matières humiques sont susceptibles de donner naissance à des trihalométhanes (produits indésirables) ou à des produits biodégradables. Donc l'oxydation par l'action du chlore ou l'ozone n'entraîne en général pas une minéralisation totale des matières organiques, mais seulement leur transformation [54].

#### 1.8.5.3. Coagulation-Floculation-Filtration

Les traitements par coagulation-floculation-décantation avec adjonction de charbon actif permettent une élimination de 40 à 70%, le reliquat peut être éliminé par adsorption sur charbon actif [53].

La coagulation couplée à une filtration a fait ses preuves dans de nombreux cas, ainsi, une excellente efficacité du procédé vis-à-vis de la réduction de la couleur et de la turbidité est assurée [55].

#### 1.8.5.4. Microfiltration-Adsorption

La technique hybride « Microfiltration-adsorption » peut s'avérer intéressante à cet égard dans la mesure où la microfiltration seul ne permet pas une séparation satisfaisante : les pertes en substances humiques demeurent importantes et la présence même de ces produits en forte concentration dans la solution à filtrer est fortement pénalisante au plan des performances (colmatage de la membrane) [56].

#### 1.8.5.5. Adsorption sur charbon actif

L'élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif est influencée par la source et la nature de ces substances et la composition de la solution à traiter [57]. La dimension, la distribution des pores, la composition et le pH de la solution jouent également un rôle très important dans le rendement de l'adsorption [58]. Etant donné que la grosse taille des molécules des substances humiques et leur structure polyaromatiques, sont difficilement adsorbables, ce qui rend difficile la compréhension des mécanismes de leur fixation sur charbon actif.

## CHAPITRE 2

### ADSORPTION

#### 2.1. Introduction

L'adsorption est un phénomène de surface universel. En effet, toute surface est constituée d'atomes n'ayant pas toutes leurs liaisons chimiques satisfaites. Cette surface a donc tendance à combler ce manque en captant les atomes et molécules passant à proximité [59].

Le terme d'adsorption a été introduit pour la première fois par Kayser en 1881, pour décrire un phénomène de condensation de gaz sur une surface solide, phénomène découvert plutôt par Fantana et Scheels vers 1777 [60].

Il existe de différents champs d'applications de l'adsorption, mais le choix de l'adsorbant est dépendant du choix de processus technologique à employer [61].

#### 2.2. Définition

L'adsorption est une opération de séparation physique des mélanges [61] d'atomes ou de molécules (gaz ou liquides) qui s'approchent de la surface de l'adsorbant qui sont formés principalement de molécules soumises à des diverses forces déssymétriques, des forces de VAN DER WAALS, des liaisons d'hydrogène et des forces électrostatiques.

Selon la nature des substances mise en jeu [62], l'attraction peut conduire à la formation d'une liaison plus souvent faible entre la particule et la surface.

Ce sont généralement les molécules les plus volumineuses, les moins solubles, les moins volatiles et les moins polaires qui sont les mieux adsorbées [63].

Les phénomènes de surface sont généralement réversibles, car les forces d'attractions mises en jeu sont le plus souvent faibles et ne sont que rarement de véritables liaisons chimiques [64].

### 2.3. Types d'adsorption

#### 2.3.1. Adsorption physique

L'adsorption est dite adsorption physique lorsqu'elle est due à des forces d'interaction physiques entre les atomes, ou groupements d'atomes du solide et les molécules de gaz ou liquide. Le terme surface correspond à la totalité de la surface du solide, surface géométrique pour un solide non poreux, à laquelle s'ajoute pour un solide poreux, la surface interne des pores, accessible aux molécules du gaz ou liquide [65].

Le phénomène d'adsorption, contrôlé par la diffusion des molécules, atteint son équilibre relativement rapidement (quelques secondes à quelques minutes) mais peut se prolonger sur des temps très longs pour les adsorbants microporeux en raison du ralentissement de la diffusion de l'adsorbat dans ces structures de dimensions voisines du diamètre des molécules de l'adsorbat [66]. Les forces mises en jeu se résument en :

(a) forces de dispersion de London, qui s'exercent entre molécules possédant des dipôles fluctuants instantanés. Ces interactions sont aussi appelées forces de Van Der Waals. Elles sont dues au mouvement des électrons à l'intérieur des molécules qui peuvent engendrer de petits moments dipolaires instantanés [60] ;

(b) forces de Keesom, qui s'exercent entre des molécules possédant des dipôles permanents ;

- (c) forces d'induction de Debye, qui s'exercent entre une molécule possédant un dipôle permanent et une molécule possédant un dipôle induit par le précédent ;
  - (d) forces de répulsion, qui s'exercent entre les nuages électroniques des molécules.
- Ces forces agissent à courtes distances.

### 2.3.2. Adsorption chimique

Dans le cas de l'adsorption chimique, il y a création de liaisons entre les atomes de la surface et les molécules de l'adsorbat. Les énergies d'interactions sont élevées (de 40kJ à 400kJ) et s'accompagnent de la formation d'une liaison.

Ce type d'adsorption intervient dans le mécanisme des réactions catalytiques hétérogènes, où le catalyseur crée des liaisons fortes avec les molécules adsorbées. La chimisorption est complète quand tous les centres actifs présents à la surface ont établi une liaison avec les molécules de l'adsorbat [65].

Dans le cas de la formation d'une liaison chimique spécifique, on peut envisager différents types de liaisons :

- (a) soit une liaison purement ionique dans laquelle l'atome ou l'ion joue le rôle de donneur ou d'accepteur d'électrons ;
- (b) soit une liaison covalente.

La présentation la plus utilisée de cet équilibre d'adsorption est l'isotherme d'adsorption qui est la quantité adsorbée fonction de :

- Pour le cas gaz-solide ces variables sont la pression, la température du système, le gaz (vapeur) ainsi que la nature du solide.
- Dans le cas de l'interphase liquide-solide les variables sont la concentration de l'adsorbât, la température du système, le soluté (s'il s'agit d'une solution aqueuse) et la nature du solide.

#### 2.4. Cinétique d'adsorption

Lorsque la molécule vient s'adsorber sur un solide poreux, l'ensemble du phénomène peut se diviser en plusieurs étapes dont chacune est représentée par une cinétique propre [67] :

1. Une diffusion externe : C'est le transfert du soluté de la phase liquide à la surface externe du solide.
2. Une diffusion interne : Qui a lieu dans la phase liquide remplissant les pores.
3. Une réaction de surface
4. Une migration en surface : Qui traduit une diffusion dans la phase adsorbée.

#### 2.5. Classification des isothermes

On peut avoir une adsorption en phase gazeuse qui est un phénomène de condensation où les forces d'adsorption concentrent les molécules du fluide au sein des pores de l'adsorbant. La force d'adsorption est fonction du rapport entre la pression partielle et la pression de vapeur d'un composé donné ; et une adsorption en phase liquide où les molécules s'adsorbent dans les pores dans un état semi-liquide. La force d'adsorption est fonction du rapport entre la concentration et la solubilité d'un composé donné.

Une classification des isothermes dans le cas d'adsorption en phase liquide a été élaborée par Giles et ses collaborateurs [68] en 1960. Ils ont classé ces isothermes en quatre types pour les différents solutés à solubilité limitée.

Les quatre types d'isothermes peuvent s'interpréter comme suit [60]:

- l'isotherme concave de type S

Il est obtenu lorsque les molécules du soluté ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement. L'adsorption est appréciable, et devient progressivement plus facile lorsque la quantité adsorbée croît. Ceci est dû à un effet

de synergie coopératif, où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

- l'isotherme convexe de type L

Il est le plus fréquent et l'adsorption dans ce cas devient plus difficile lorsque le degré de recouvrement augmente.

Ce comportement se rencontre dans le cas où l'adsorption du solvant est faible et lorsque les molécules ne sont pas orientées verticalement mais plutôt à plat.

- l'isotherme de type H

Il s'obtient lorsqu'il y a chimisorption du soluté. On le rencontre également dans certains cas d'échange d'ions et dans l'adsorption des molécules lorsque le soluté s'agglomère en micelles uniques.

- l'isotherme linéaire de type C

Il est caractérisé par un pontage constant du soluté entre le solide et la solution. On le rencontre dans le cas de l'adsorption sur les fibres textiles et sur d'autres substrats constitués de régions cristallines, séparées par des régions amorphes poreuses.

Les différents types d'isothermes d'adsorption sont représentés sur la Figure 2.1.



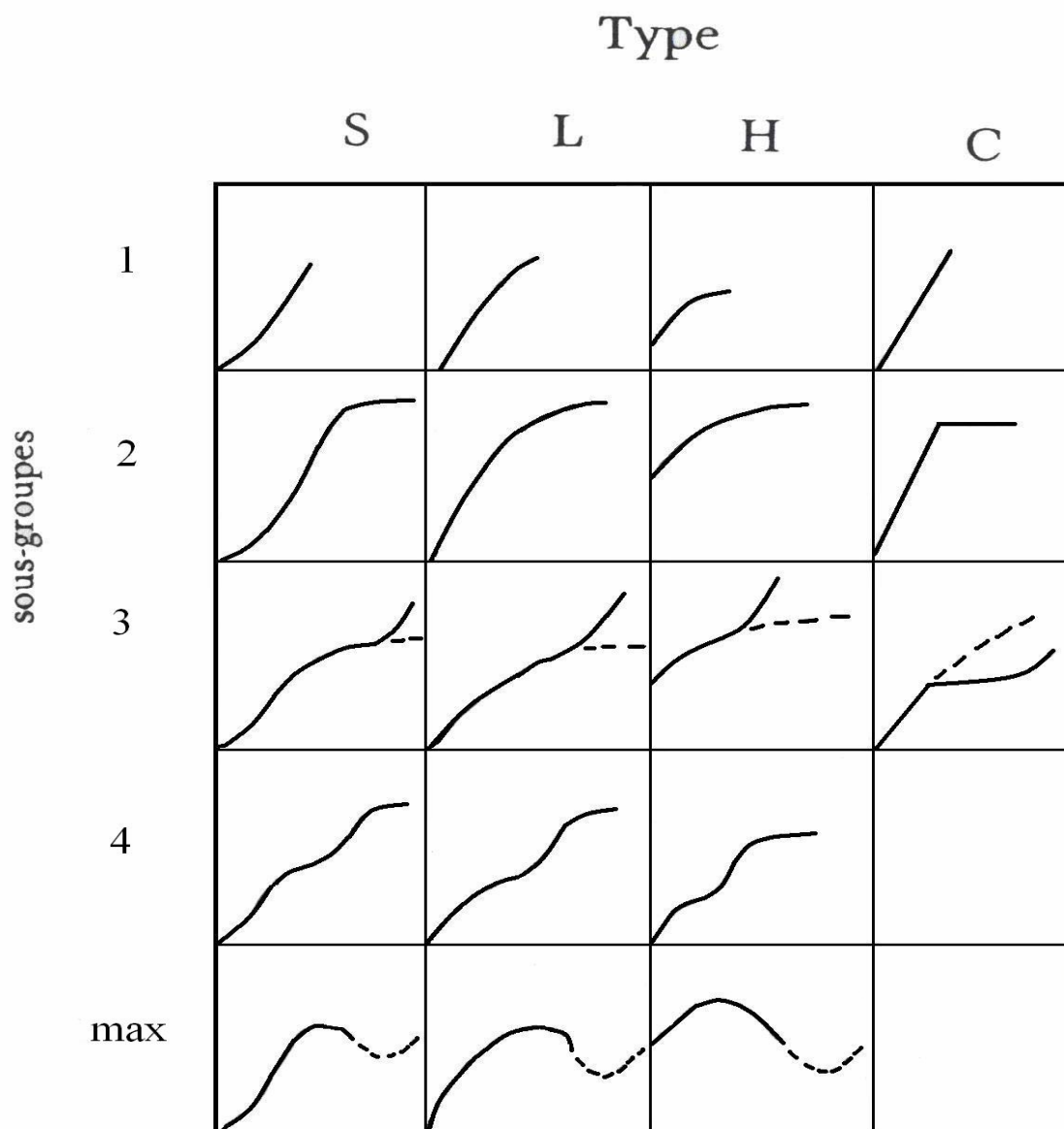


Figure 2.1 : Classification des isothermes d'après Giles [68]

L'étude de l'adsorption d'un gaz par un solide est en général destinée à fournir des informations sur la surface spécifique et sur la structure poreuse du solide.

Six types d'isothermes sont répertoriés par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) [69].

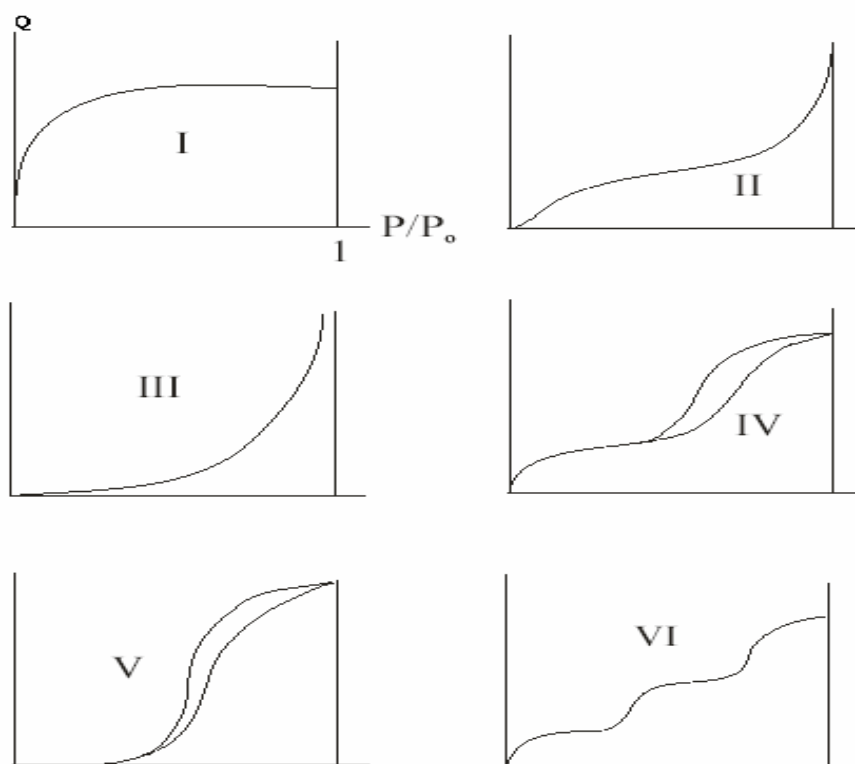


Figure 2.2 : Classification des isothermes selon Brunauer [69]

Le type d'isotherme obtenu permet déjà de tirer des conclusions qualitatives sur les interactions entre les adsorbats et l'adsorbant [70].

Les isothermes de type I sont typiques d'une adsorption en monocouche, ou correspondant au remplissage de micropores avec saturation lorsque le volume à disposition est totalement rempli. Ce type d'isothermes est caractéristique pour l'adsorption sur les charbons microporeux et les zéolithes.

Les isothermes de type II, au contraire, correspondent en général à l'adsorption multicouche sur des surfaces ouvertes. Cependant, une isotherme de type II peut aussi résulter d'une somme d'isothermes I + II (remplissage de micropores suivi d'une adsorption multicouche sur une surface externe).

Les isothermes de type III reflètent un manque d'affinité entre l'adsorbat et l'adsorbant, et des interactions adsorbat-adsorbat relativement fortes. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes (par exemple graphite ou charbons actifs contenant peu d'oxygène).

Les isothermes de type IV peuvent résulter de la combinaison d'une isotherme de type I (adsorption forte, mais limitée) et de type V. C'est le cas de l'eau sur les carbones riches en oxygène [71,72].

Les isothermes de type V reflètent aussi une forte interaction entre les adsorbats. De plus, l'existence d'une hystérèse au cours de la désorption reflète la présence de mésopores dans lesquels la vapeur se condense en formant un ménisque de forte courbure.

Les isothermes de type VI présentent des marches caractéristiques d'une adsorption multicouche sur une surface non-poreuse très homogène.

## 2.6. Modèles d'adsorption

De nombreux auteurs ont proposé des modèles théoriques ou empiriques pour décrire la relation entre adsorbat et adsorbant ; il s'agit de relations non cinétiques appelées isothermes. En pratique, une masse d'adsorbant ne peut fixer une quantité illimitée de substance ; elle se sature. Ce phénomène de saturation n'est pas décrit par toutes les formules les plus connues. Les relations les plus utilisées sont: [73]

### 2.6.1. Modèle de Langmuir (1918)

L'utilisation du modèle d'isotherme selon Langmuir nécessite quelques restrictions :

- l'adsorption en sites localisés a lieu pour l'un ou l'autre des solutés (coadsorbats) et n'autorise pas la fixation d'autres solutés sur un site déjà occupé
- l'adsorption est monocouche
- l'énergie d'adsorption de tous les sites est identique et indépendante de la présence de particules adsorbées sur les sites voisins (surface homogène et pas d'interactions entre particules adsorbées)

L'équation de Langmuir est de forme [74]

$$Q_e = \frac{Q \cdot K \cdot C_e}{1 + K \cdot C_e} \quad (2.1)$$

$Q_e$  : Quantité adsorbée par unité de masse d'adsorbant (mg/g)

$Q$  : Capacité maximale d'adsorption (mg/g)

$C_e$  : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/l)

$K$  : Constante d'équilibre pour le couple soluté-adsorbant

La forme linéaire de l'équation 2.1 devient comme suit :

$$\frac{1}{Q_e} = \frac{1 + K \cdot C_e}{Q \cdot K \cdot C_e} \quad (2.2)$$

En traçant  $1/Q_e$  en fonction de  $1/C_e$ , on peut déterminer  $K$  et  $Q$  qui représentent les deux caractéristiques de l'isotherme de Langmuir.

### 2.6.2. Modèle de Freundlich (1926)

La relation de Freundlich, quant à elle, permet souvent une représentation pratique de l'équilibre d'adsorption entre un micropolluant et la surface d'un support solide. Ce modèle repose sur l'équation empirique suivante :

$$Q_e = K_f \cdot C_e^{1/n} \quad (2.3)$$

$Q_e$ : Quantité adsorbée par unité de masse de l'adsorbant à l'équilibre (mg/g)

$C_e$ : Concentration à l'équilibre du soluté dans la phase liquide (mg/l)

$K_f$ : Constante de Freundlich (capacité relative d'adsorption)

$1/n$  : Constante de Freundlich liée à l'affinité du soluté pour l'adsorbant

L'équation 2.3 est de la forme linéaire:

$$\ln Q_e = \ln K_f + \frac{1}{n} \cdot \ln C_e \quad (2.4)$$

En traçant :  $\ln Q_e = f(\ln C_e)$ , on peut déterminer  $K_f$  et  $1/n$ .

Selon la valeur de  $1/n$ , différents allures des isothermes qui ont été définies auparavant ; ainsi on distingue :

- $1/n = 1$ - l'isotherme linéaire de type C ;
- $1/n > 1$ - l'isotherme concave de type S;
- $1/n < 1$ - l'isotherme convexe de type L ;
- $1/n \ll 1$ - l'isotherme de type H.

### 2.6.3. Modèle de BET (Brunauer-Emmett-Teller) (1938)

Ce modèle admet la formation de multicouches d'adsorbant et rend compte du phénomène de saturation. Il sert aussi à déterminer les surfaces d'adsorption pour divers produits notamment l'azote gazeux à 77 °C et les hydrocarbures [75]. L'isotherme de BET a peu d'application en phase aqueuse.

La BET a abouti à la relation suivante :

$$Q / Q_m = \frac{K \cdot (C / C_0)}{(1 - C / C_0) \cdot (1 + (K - 1) \cdot C / C_0)} \quad (2.5)$$

Q : Quantité adsorbée(mg/g)

Q<sub>m</sub>: Quantité d'adsorbat nécessaire à la formation d'une monocouche (mg/g)

K : Constante relative au phénomène d'adsorption / désorption

C/C<sub>0</sub>: Concentration réduite avec C la concentration du soluté dans la solution à l'équilibre et C<sub>0</sub> la concentration initiale du soluté

L'équation de B.E.T peut être linéarisée sous la forme suivante : [76]

$$C / Q (C_0 - C) = 1 / KQ_m + (K - 1) / Q_m K \cdot C / C_0 \quad (2.6)$$

#### 2.6.4. Modèle d'Elovitch

Le modèle d'Elovitch est de nature cinétique. Cette relation diffère de celle de Langmuir par une évolution du phénomène d'adsorption qui peut s'effectuer dans ce cas en couches multiples par voie de chimisorption. La répartition des molécules de soluté entre la solution et la surface de l'adsorbant se traduit à l'équilibre par la relation [77].

$$C_f = 1 / K(Q_a / Q_m) \exp(-Q_a / Q_m) \quad (2.7)$$

K : Constante de l'équilibre d'adsorption

C<sub>f</sub>: Concentration résiduelle du soluté à l'équilibre (mg/l)

Q<sub>m</sub> : Quantité maximale d'adsorption du solide (mg/g)

La linéarisation de cette équation implique un passage des termes sous forme logarithmique :

$$\ln(Q_a / C_f) = \ln(KQ_m) - Q_a(1 / Q_m) \quad (2.8)$$

### 2.6.5. Modèle de Langmuir-Freundlich

Ce modèle a été utilisé pour la première fois pour l'adsorption mixte du benzène et du toluène en phase aqueuse sur charbon actif [78]. Il a comme expression :

$$Q_a = \frac{b \cdot Q_m \cdot C_f^{1/n}}{1 + b \cdot C_f^{1/n}} \quad (2.9)$$

$Q_a$  : Quantité adsorbée (mg/g)

$Q_m$  : La quantité maximale d'adsorption (mg/g)

$b$  (l/mg),  $n$ : deux paramètres du modèle

$C_f$  : Concentration finale (résiduelle) de soluté à l'équilibre (mg/l)

### 2.6.6. Modèle de Redlich-Peterson (1959)

C'est un modèle qui a été utilisé pour modéliser l'adsorption de phénol à partir d'une solution aqueuse sur une résine Amberlite XAD-8 [78].

Le modèle de Redlich-Peterson a trois paramètres  $a$ ,  $b$  et  $B$  formalisés par :

$$Q_a = \frac{a \cdot C_f}{1 + b \cdot C_f^B} \quad (2.10)$$

$Q_a$ : Quantité adsorbée du soluté (mole/kg)

$C_f$ : Concentration finale du soluté à l'équilibre (mole/ m<sup>3</sup>)

$a$ : (m<sup>3</sup>/kg), (mb<sup>3</sup>/mole)

$B$  : Exposant compris entre 0 et 1

### 2.6.7. Modèle de Prausnitz-Radke (1972)

Ce modèle est utilisé pour déterminer l'adsorption de l'acétone, de p-cresol, de p-chlorophenol, de 2-propanol et de propionitrile sur le charbon actif [78]

$$Q_a = \frac{a.C_f . b . C_f^B}{a.C_f + b.C_f^B} \quad (2.11)$$

$Q_a$  : Quantité adsorbée (mg/g)

$C_f$  : Concentration résiduelle de soluté à l'équilibre (mg/l)

$a$  : Constante du modèle (1/g)

$b$  : Constante du modèle (1/mg)

$B$  : Exposant du modèle varie de 0 à 1

### 2.7. Facteurs influençant l'adsorption

- la concentration de la substance organique

Un équilibre d'adsorption s'établit entre la concentration de la solution et la masse du polluant adsorbé par unité de masse de l'adsorbant, et dépend de la concentration initiale des substances adsorbables ; donc l'adsorption est plus intense pour une concentration élevée [79].

- La surface développée ou surface spécifique du matériau

Les adsorbants industriels (essentiellement les charbons actifs) développent des surfaces spécifiques de 1000 à 1500 m<sup>2</sup>.g<sup>-1</sup> ce qui caractérisent une grande microporosité [79].

- L'énergie de liaison

Qui représente l'affinité de la surface de l'adsorbant pour la substance organique. Cette affinité est souvent elle même en fonction du pH [79].



➤ Les caractéristiques hydrodynamiques de l'échange

Tout particulièrement le temps de contact des phases solides-liquides [79].

➤ La nature de l'adsorbant

On peut avoir des solides polaires tels que l'alumine et le gel de silice adsorbant préférentiellement les substances polaires et des solides non polaires comme le Carbone qui adsorbe préférentiellement des substances non polaires.

➤ Les facteurs physiques

Le pH et la température jouent un rôle important dans le phénomène d'adsorption ; à pression constante, la quantité adsorbée décroît quand la température augmente et l'élévation de celle-ci libère l'adsorbat (désorption) [79].

## **CHAPITRE 3**

### **CHARBON ACTIF**

#### 3.1. Introduction

Les adsorbants microporeux sont abondamment utilisés dans l'extraction d'espèces chimiques en phase aqueuse ou en phase gazeuse à cause de leur excellente capacité d'adsorption, capacité liée à leur grande surface spécifique et au développement de leur porosité. A cet effet, les charbons ont toujours joué un rôle prépondérant aussi bien dans l'activité domestique que dans l'activité industrielle de l'homme. Parmi ceux-ci, les charbons actifs, « carbonés » à pouvoir adsorbant très élevé, ont une place privilégiée dans la purification de l'eau, la décoloration des sucres, la récupération de solvants volatiles, la fixation de colorants et le traitement des gaz [80].

Brièvement un charbon activé est un matériel 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.

Les applications principales du charbon activé sont entre autres la purification, décoloration, désodorisation et en général la désintoxication des eaux potables ainsi que la purification de l'air et des produits chimiques, alimentaires. Il est dernièrement utilisé pour son haut contenu en carbone et ses propriétés spécifiques, notamment dans la fabrication des électrodes, des fibres de carbone, des catalyseurs et comme matière première pour l'élaboration des adsorbants sous la forme de charbon activé [81].

## 3.2. Origines et fabrication du charbon actif

### 3.2.1 Origines

Le charbon actif est produit à partir de la carbonisation et de l'activation de produits naturels organiques d'origine végétale, du noir animal ou bien à partir de matières minérales (bois, coques de noix de coco, noyaux d'olives, houille, tourbe, lignite, pâte de bois et résidus pétroliers) [64].

### 3.2.2. Fabrication du charbon actif

#### 3.2.2.1. Carbonisation

La carbonisation est un procédé thermique qui augmente la teneur en carbone du précurseur. Cette étape sert à éliminer, par pyrolyse [82], les espèces autres que le carbone, notamment l'hydrogène, l'oxygène, des traces de sulfure ou d'azote sous forme de produits volatils [83]. La carbonisation s'effectue sous un courant continu de gaz inerte à une température allant de la température ambiante à 1 100°C. Pour des températures supérieures à 1 300°C le produit obtenu est quasiment pur en carbone. La nature du précurseur, la température finale de carbonisation et la vitesse de chauffe influencent les propriétés du produit formé [84].

Au cours de la carbonisation, les atomes de carbone se réarrangent pour former une structure condensée. Dans cette structure, les atomes de carbone sont organisés sous forme de plans de cycles aromatiques. Le nuage d'électrons délocalisés sur ces cycles donne au charbon son excellente qualité d'adsorption. L'arrangement des plans de cycles aromatiques se fait de façon aléatoire ce qui entraîne la formation d'interstices entre les feuillets, également appelés pores (Figure 3.1).

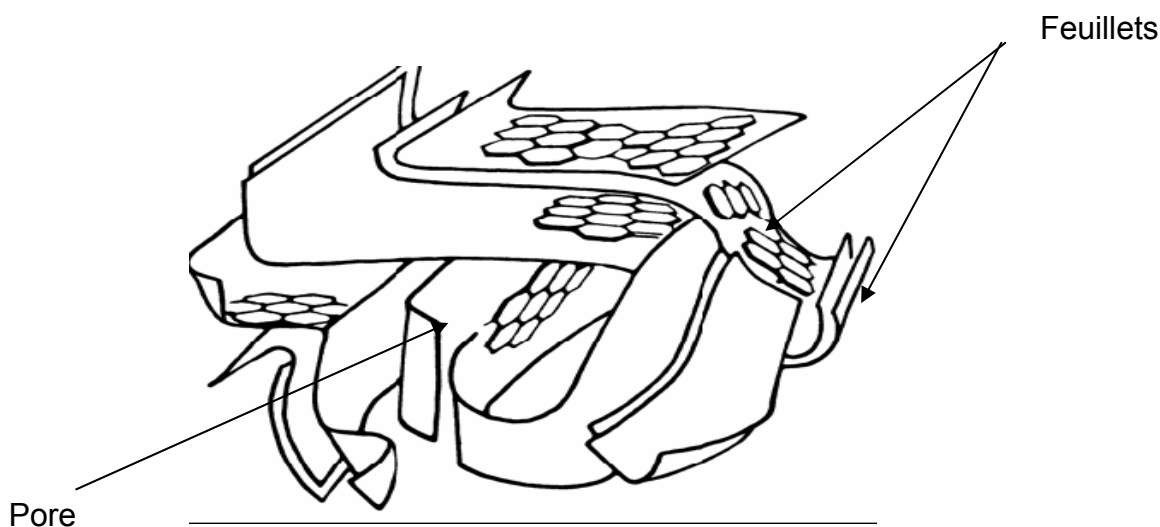


Figure 3.1 : Représentation de la microstructure d'un charbon actif [85]

Après cette étape, le matériau a une structure poreuse faible. Il ne peut pas être utilisé en tant qu'adsorbant dans cet état. Le volume poreux est accentué lors de l'activation [84].

### 3.2.2.2. Activation

La seconde étape est l'activation du produit. Ce traitement sert à améliorer la porosité du matériau en augmentant son volume poreux et en élargissant le diamètre des pores formés lors de la carbonisation, mais également en créant de nouveaux pores. Ces pores sont créés par élimination sélective d'atome de carbone ce qui permet ainsi d'accéder à la structure interne de la fibre [82,86]. La structure et la distribution des pores sont déterminées par le précurseur lui-même et l'étape de carbonisation.

L'activation sert également à accroître le nombre de sites actifs nécessaires à l'adsorption. Pour simplifier les mécanismes, on peut résumer l'activation en deux étapes. Dans la première, la structure du squelette carboné est désorganisée, ce qui entraîne l'ouverture des pores et permet d'optimiser les capacités d'adsorption. Dans

la seconde, l'activation est un peu plus poussée et permet l'oxydation des atomes de carbone des cycles aromatiques produisant des sites actifs et des pores de diamètres plus importants [82,84].

Il existe deux types d'activation : l'activation dite physique et l'activation dite chimique :

➤ Activation physique

Elle peut s'effectuer, entre 650 et 900°C [82] ou entre 800 et 1000°C [86] selon les procédés de fabrication, sur un matériau déjà carbonisé, sous atmosphère inerte, par des agents oxydants tels que la vapeur d'eau, le dioxyde de carbone, l'air ou un mélange de gaz. L'agent activant oxyde les parties les plus réactives de carbone sous forme de CO ou de CO<sub>2</sub>.

➤ Activation chimique

Contrairement au cas précédent, la carbonisation et l'activation peuvent se faire simultanément. Un traitement thermique entre 400 et 600°C [86], sous gaz inerte, du carbone imprégné d'un ou plusieurs composés chimiques est effectué. L'agent activant est ajouté au précurseur avant sa carbonisation, il est ensuite éliminé par lavage grâce à un solvant approprié. Ces agents activants sont en général des acides de Lewis (chlorures de zinc, aluminium, fer...), des sels d'acides (acides phosphorique, borique...) ou des carbonates de métaux alcalins [86,87].

### 3.3. Structure et nature chimique de la surface des charbons actifs

Les processus de polymérisation et de polycondensation débutent vers 400°C, avec une augmentation de la teneur en carbone sous la forme de cycles aromatiques condensés. La montée de température facilite le réarrangement de la matière organique et conduit à une structure poreuse. En continuant à chauffer, la structure devient de plus en plus poreuse, ce qui provoque une compression sur les parois des différents pores et par conséquent diminue leur volume. La structure d'un charbon activé contient des feuillets polyaromatiques, appelés plans basaux, croisés qui contiennent différents groupes fonctionnels. La capacité d'adsorption d'un

charbon activé est due à l'existence d'un volume poreux et de groupes fonctionnels à sa surface.

- Structure poreuse d'un charbon actif

Dans un charbon actif on peut trouver des pores de différentes tailles. Selon la définition de l'IUPAC [88], la porosité est classifiée de la manière suivante :

- ✓ Micropores : largeur inférieure à 2 nm.
- ✓ Mésopores : largeur entre 2 nm et 50 nm.
- ✓ Macropores : largeur supérieure à 50 nm.

Seuls les micro- et les mésopores contribuent à la capacité d'adsorption des charbons actifs.

#### 3.4. Nature chimique de la surface d'un charbon actif

A la surface des charbons actifs on trouve principalement des sites oxygénés et, éventuellement des sites aminés. Si le charbon a reçu un traitement chimique, d'autres groupes fonctionnels peuvent être introduits spécifiquement.

Les complexes oxygénés sont formés quand le charbon actif est traité avec des agents oxydants en phase gazeuse ou en solution. Ces traitements créent trois types d'oxydes à la surface : acides, basiques et neutres [89]. Il est important de relever que les complexes carbone-oxygène sont différents de leurs analogues en chimie organique.

Les sites de type acide sont des groupes carboxyliques (Ph-COOH), phénoliques (Ph-OH), carbonyliques (Ph-C=O), anhydrides (Ph-(C=O-O-O=C)), éther (Ph(-O-)Ph'), quinone (O=Ph=O) et lactoniques (Ph-C=OO-Ph'). Les sites acides rendent le charbon active plus hydrophile, diminuent le pH en suspension aqueuse et augmentent la densité de charge négative à la surface [89].

Les sites basiques sont essentiellement du type de Lewis associés à des régions riches en électrons  $\pi$  situées aux plans basaux.

Le processus d'oxydation augmente le contenu en oxygène en diminuant la densité électronique des plans basaux et, par conséquent, décroît la basicité à la surface [90].

### 3.5. Types de charbons actifs

La qualité d'un adsorbant dépend de ses caractéristiques physico-chimiques, le charbon actif présente des propriétés selon la nature de la matière première utilisée pour sa fabrication et selon le mode d'activation adopté. Il est utile de connaître ses propriétés avant de choisir le type de charbon actif adapté à une application spécifique.

Le tableau 3.1 renferme différents types de charbons actifs et leurs propriétés selon la nature de la matière première utilisée pour leur fabrication [91].

Tableau 3.1 : Types de charbons actifs [91]

Propriétés	Charbons Actifs			
	Noix de coco	Charbon	Lignite	Bois (poudre)
Micropores	Elevé	Elevé	Moyen	Faible
Macropores	Faible	Moyen	Elevé	Elevé
Dureté	Elevée	Elevée	Faible	-
Cendres	5 %	10 %	20 %	5 %
Cendres hydrosolubles	Elevé	Faible	Elevé	Moyen
Poussière	Faible	Moyenne	Elevée	-
Réactivation	Moyenne	Moyenne	Faible	-
Densité apparente	0.48 g.cm <sup>-3</sup>	0.48 g.cm <sup>-3</sup>	0.4 g.cm <sup>-3</sup>	0.35 g.cm <sup>-3</sup>
Nombre d'iode	1100 mg.g <sup>-1</sup>	1000 mg.g <sup>-1</sup>	600 mg.g <sup>-1</sup>	1000 mg.g <sup>-1</sup>

### 3.6. Formes du charbon actif

#### 3.6.1. Charbon actif en poudre (CAP)

Le charbon actif en poudre ou CAP prend la forme de grains de taille comprise entre 10 et 50  $\mu\text{m}$  et il est généralement utilisé en combinaison avec un traitement clarificateur. Le CAP est ajouté continuellement à l'eau à traiter avec des agents flocculant.

Dans le (tableau 3.2), on retrouve les avantages et les inconvénients liés à l'utilisation du CAP : [92]

Tableau 3.2 : Avantages et inconvénients liés à l'utilisation du CAP [92]

Avantages	Inconvénients
<ul style="list-style-type: none"> <li>• Le charbon actif en poudre est 2 à 3 fois moins cher que le charbon en granulé</li> <li>• Des quantités supplémentaires peuvent être rajoutées en cas de pointes de pollution accidentelles ou temporaires.</li> <li>• L'adsorption est rapide dans la mesure où une grande partie de la surface de contact est directement disponible.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• le charbon actif ne peut pas être régénéré quand il est mélangé avec des boues d'hydroxyde.</li> <li>• Il est difficile d'enlever les dernières traces d'impuretés sans ajouter une quantité très importante de charbon actif en poudre.</li> <li>• la détection des pointes de pollution est problématique et sa concentration applicable est limitée à <math>80 \text{ mg.l}^{-1}</math></li> </ul>

#### 3.6.2. Charbon actif en granulé (CAG)

Les caractéristiques physiques des granulés de charbon actifs varient considérablement selon les produits [92].



Tableau 3.3 : Caractéristiques du CAG [92]

Matériaux utilisés pour la fabrication du charbon actif	bois, noix de coco,
forme	Extrudé, broyé
Taille des grains	0.25-3 mm 1.4-2.2 mm
Densité	0.20-0.55
Surface spécifique	500-1300 m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup>
% de cendres	4-12

Le CAG est utilisé sous forme de lits filtrants analogues à ceux utilisés en filtration, permettant de profiter dans un même ouvrage des propriétés filtrantes et adsorbantes du charbon. Ces filtres peuvent être ouverts (gravitaires) ou fermés (sous pression), leurs caractéristiques sont en général [91] :

- Taille effective du charbon actif granulé de l'ordre de 1 mm en 1<sup>er</sup> étage de filtration et de 0.75 mm en 2<sup>ème</sup> étage de filtration.
- Hauteur de couche de 0.8 à 2 m.
- Vitesse de filtration de 5 à 10 m<sup>3</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>.

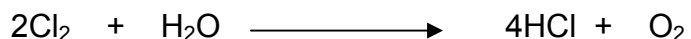
L'eau est pompée dans la colonne qui contient le charbon actif, cette eau quitte la colonne à travers un système drainant. L'activité de la colonne de charbon actif dépend de la température et de la nature des substances. L'eau passe à travers la colonne continuellement, ce qui entraîne une accumulation des substances sur le filtre. Pour cette raison, le filtre a besoin d'être remplacé périodiquement [92].

#### 3.6.2.1. Modes d'action du charbon actif en grains

L'élimination des micropolluants organiques et de la matière organique est l'enjeu majeur de l'emploi du CAG. Les modes d'action du charbon actif granulé sont alors [93] :

- Catalyseur de la dechloration

Après un traitement au chlore, le passage sur charbon actif granulé catalyse la réaction :



Cette action est très rapide et n'entraîne aucune consommation de charbon actif [93].

- Adsorbant des micropolluants minéraux et organiques

La capacité d'adsorption du charbon actif granulé pour un polluant donné est influencée par la composition de l'eau à traiter, elle entre en compétition avec les micropolluants pour occuper les sites d'adsorption du CAG.

Au cours de son fonctionnement, le lit de CAG doit être lavé périodiquement pour éliminer les matières en suspension qui s'accumulent entre les grains. La durée de vie, dépend des caractéristiques de fonctionnement :

- ✓ Elle augmente si la taille effective du charbon actif granulé diminue.
- ✓ Elle diminue si la vitesse de filtration augmente.
- ✓ Elle augmente si la hauteur de couche augmente.

La figure 3.2 montre l'épuisement pendant l'utilisation d'une colonne. Point C3 : la colonne commence à percer et près de C4 notre colonne n'est plus purifiée. Entre les points C3 et C4, on a besoin de régénérer notre colonne.

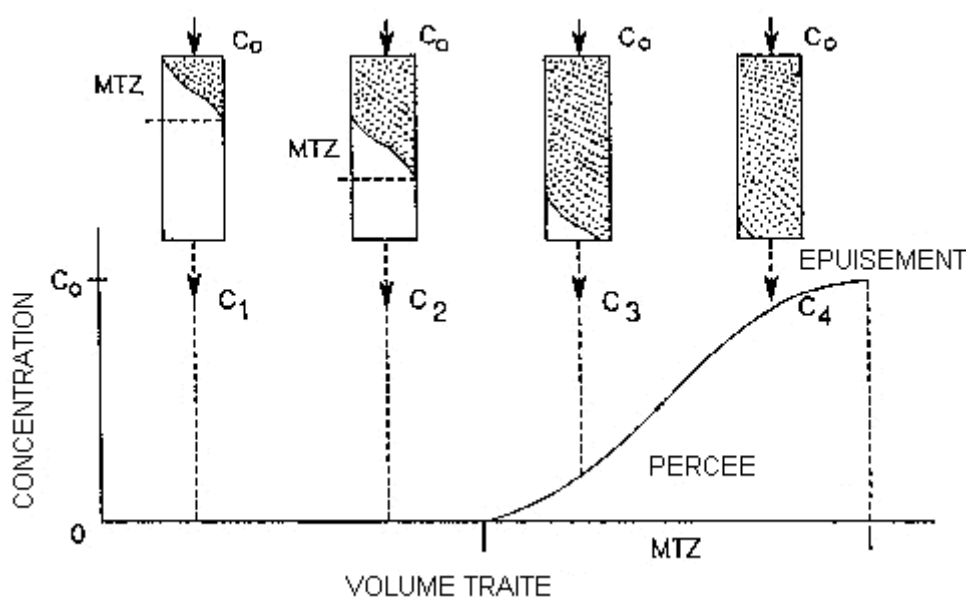


Figure 3.2 : Epuisement d'une colonne d'adsorption [93]

L'utilisation de charbon actif pour l'adsorption des substances humiques permet une élimination d'environ 60% au départ, mais l'épuration se stabilise entre 10 et 20% quelque soit le charbon [94].

La diminution de pH augmente le rendement d'adsorption des SH. BLAK et CRISTMAN [95], en utilisant l'électrodialyse et la filtration sur membrane, ont prouvé que la diminution du pH augmente la dimension des particules des SH, cela favorise l'adsorption de la forme la moins soluble du composé.

### 3.7. Critères de choix du charbon actif

Il existe non pas un, mais des charbons actifs ; le rapport entre la masse d'adsorbant et la masse adsorbée d'un même composé peut varier de 1 à 3 selon le charbon utilisé.

Les paramètres qui caractérisent les charbons actifs et leur confèrent leurs propriétés spécifiques sont nombreux et complexes [91] :

### 3.7.1. Degré d'activation, surface spécifique, capacité d'adsorption

Ces trois paramètres sont intimement liés, dans la mesure où plus un charbon est activé, plus il développe une surface spécifique importante et plus sa capacité d'adsorption est élevée.

Il existe plusieurs méthodes pour mesurer la capacité d'adsorption d'un charbon :

- Indice butane

L'indice butane mesure le nombre de grammes de butane adsorbé par 100 g de charbon actif. Sa valeur peut aller de 20 à 80 %. Certaines normes font également référence au BWC (Butane Working Charge), un indice volumique qui mesure le nombre de grammes de butane adsorbé par 100 ml de charbon, déduction faite de la quantité restituée par désorption naturelle.

- Indice d'iode

La capacité d'adsorption peut également être mesurée avec l'indice d'iode, qui indique la quantité d'iode, exprimées en milligrammes, adsorbée par gramme de charbon actif pulvérulent.

### 3.7.2. Porosité

La coque de noix de coco permet de fabriquer des charbons essentiellement microporeux, alors que le bois est surtout destiné aux charbons méso et macroporeux. On choisira l'un ou l'autre de ces charbons en fonction de la taille des molécules que l'on cherche à fixer et du degré de rétention recherché.

### 3.7.3. Densité

Les charbons actifs à base de bois sont moins denses que ceux à base de coques de noix de coco. Ils sont donc utilisés en priorité dans les applications qui

requièrent une relative légèreté. La densité permet d'évaluer la masse de matériau à mettre en œuvre dans un volume de filtre.

#### 3.7.4. Imprégnation

L'imprégnation des charbons actifs avec des métaux ou des sels minéraux permet d'obtenir une forte sélectivité. Dans ce cas, le phénomène d'adsorption est doublé d'une réaction chimique qui modifie la structure de la molécule adsorbée.

#### 3.7.5. Poudres, granulés

La poudre, est destinée à être mélangée avec le produit à purifier. Elle est récupérée par filtration ou décantation.

Les charbons actifs en grains, qui présentent l'avantage de pouvoir être régénérés, sont utilisés dans des filtres.

#### 3.7.6. Granulométrie

Dans le cas des charbons actifs en grains, il est fondamental de définir précisément la granulométrie. Celle-ci doit être adaptée aux caractéristiques du filtre, à la perte de charge maximale admissible et au temps de contact nécessaire.

Notons que le temps de contact est égal au rapport : hauteur du filtre/vitesse de passage du produit à purifier.

#### 3.7.7. Impuretés

Les charbons actifs peuvent contenir plus ou moins d'impuretés : des cendres, de l'humidité et des matières volatiles. La présence de ces impuretés a deux inconvénients : elles sont payées au prix du charbon actif par le client, et elles peuvent perturber le fonctionnement du process industriel concerné.

### 3.8. Paramètres influençant l'adsorption de la matière organique sur le charbon actif

La rétention des matières organiques sur le solide poreux est conditionnée à la fois par sa propre composition, la chimie de l'eau et les caractéristiques du charbon actif. Les mécanismes réactionnels sont essentiellement des forces physiques de type Van der Waals, des forces électrostatiques et des liaisons hydrogène [96].

La capacité d'adsorption du charbon actif vis-à-vis de la matière organique naturelle dépend de plusieurs paramètres non seulement de la taille des pores mais aussi du : pH, la force ionique, la taille moléculaire, ...etc.

#### 3.8.1. Influence du pH

La capacité d'adsorption du charbon actif croit considérablement, lorsque le pH de la solution contenant la matière organique naturelle diminue. Ceci d'une part, est attribué à la charge de surface du charbon actif qui devient plus positive et d'autre part, au degré de dissociation des groupements fonctionnels des composés organiques [97].

#### 3.8.2 Influence de la taille moléculaire de la matière organique naturelle

La distribution du poids moléculaire de la MON adsorbée est étroitement liée au volume des pores du charbon actif. En effet, il a été montré que la fraction organique de faible taille moléculaire est fortement adsorbée [98].

Lors de l'adsorption compétitive de macromolécules chimiquement homogènes et ou de différentes fractions d'une substance humique, l'effet de la taille moléculaire prédomine.

#### 3.8.3. Influence de la force ionique

L'adsorption de la matière organique naturelle sur le charbon actif est promue par l'augmentation de la force ionique et de la présence de certains bivalents particulièrement  $\text{Ca}^{2+}$ .

## **CHAPITRE 4**

### **REGENERATION DU CHARBON ACTIF**

#### 4.1. Introduction

Durant leur utilisation, les charbons actifs se chargent en différents composés organiques et/ou minéraux et finissent par perdre toute ou une partie de leur capacité d'adsorption, même si le procédé dans lequel ils sont impliqués inclue une désorption. Ils doivent alors être remplacés. Mais dans le cas d'un charbon actif en grains, un processus de régénération peut être envisagé afin de restituer au produit usagé ses propriétés initiales et de lui offrir ainsi de nouveaux débouchés [99].

La régénération du charbon actif en grains est la solution la plus écologique pour éviter les déchets après traitement. Avec l'augmentation des coûts de mise en décharge, elle devient aussi la solution la plus économique pour l'industriel ou le traiteur d'eau [100].

#### 4.2. Le cycle de régénération

Le cycle de régénération comprend trois étapes :

➤ La séparation des masses filtrantes

Les charbons utilisés dans le traitement de l'eau présentent souvent une concentration en sable pouvant atteindre 10 %. Le sable est séparé du charbon en usine par triage densimétrique après séchage de la masse filtrante.

➤ La réduction de la matrice minérale

La réduction de la teneur en minéraux du charbon actif s'effectue par des lavages, d'abord avec de fortes concentrations d'acides, puis progressivement, avec des concentrations plus faibles, jusqu'au lavage final à l'eau [99].

➤ L'élimination des matières organiques

Le traitement le plus couramment employé est un traitement thermique proche de l'activation. On opère à la fois une distillation des matières organiques et une oxydation à haute température de ces mêmes matières, ce qui restitue au charbon une structure initiale. Un charbon se régénère d'autant mieux qu'il a été débarrassé auparavant des matières minérales qui obstruent ses pores [99]. Le charbon saturé est traité dans un four de réactivation à haute température (supérieure à 800°C) [35]. Au cours de ce traitement thermique à haute température, on a destruction des polluants organiques ayant été piégés et libération des pores de l'adsorbant.

#### 4.3. Méthodes de régénération du charbon actif

Le charbon actif est un produit relativement coûteux, c'est pourquoi il est très souvent régénéré. Il existe plusieurs méthodes de régénération:

##### 4.3.1. Régénération thermique

Cette opération est réalisée par pyrolyse ou en brûlant les matières organiques adsorbées par les charbons actifs. Dans le but d'éviter d'enflammer les charbons, ils sont chauffés entre 800 et 1000 °C au sein d'une atmosphère contrôlée. C'est la méthode de régénération la plus largement utilisée et régénère parfaitement les charbons actifs. Cependant elle a quelques désavantages: très coûteuse avec l'achat de plusieurs fours, il y a une perte de charbon de l'ordre de 7-10 %. L'utilisation de fours électriques réduit ces pertes [101].

##### 4.3.2. Régénération à la vapeur

Cette méthode est réservée à la régénération des charbons actifs qui ont simplement adsorbés des produits très volatils. Cependant, le traitement à la vapeur peut être utile pour déboucher la surface des grains de charbon et désinfecter le charbon [92].



Ce procédé est le plus connu, il utilise la vapeur directe. L'unité est formée par deux ou plusieurs adsorbeurs à charbon actif, qui se succèdent dans la phase d'adsorption et régénération. L'air chargé de solvant, une fois traité (filtration et conditionnement), passe à travers le lit de charbon actif de l'adsorbeur qui se trouve dans la phase d'adsorption: le charbon adsorbe le solvant et l'air en sort épuré. Pour désorber le solvant on emploie de la vapeur à basse pression, qui, en cédant de la chaleur au lit de charbon actif, désorbe le solvant. Ensuite après la condensation, le solvant est envoyé à un séparateur statique pour séparer la phase aqueuse de celle organique [91].

#### 4.3.3. Régénération chimique

Procédé utilisant un solvant utilisé à une température de 100 °C et avec un pH important. L'avantage de cette méthode réside dans la minimisation des pertes de charbon (environ 1%). Les polluants sont ensuite détruits par incinération. Par contre l'utilisation de réactifs chimiques pour la régénération (réactifs alcalins et solvants) conduit à la formation d'éluent d'où il faut récupérer le solvant par distillation [91].

#### 4.3.4. Régénération à entraînement

Ce procédé ne nécessite pas de modifications de température et de pression, le composé adsorbé est éliminé grâce à l'entraînement d'un fluide dans lequel il est soit soluble soit miscible [102].

#### 4.3.5. Régénération biologique

Cette méthode de régénération utilise des microorganismes pour la dégradation des molécules adsorbées, elle est utilisée pour prolonger la durée de vie de filtre de charbon actif avant sa régénération thermique, elle n'est utilisable que pour des adsorbants saturés par les molécules biodégradables. On procède par un ensemencement des clones d'adsorbants par apport des solutions nutritives [32]. Cette méthode de régénération n'a pas encore été appliquée à l'échelle industrielle.

### 4.4. Irradiation gamma

La recherche scientifique cible à améliorer le processus de régénération tout en réduisant les coûts pour l'industrie, c'est pour cette raison que l'étude d'une régénération par irradiation gamma est intéressante.

Les premières recherches effectuées dans le domaine des irradiations par REIDER qui démontra en 1898 l'action létale des rayons X, et GREEN qui précisa en 1904 les propriétés stérilisantes du radium [103].

L'irradiation consiste à soumettre un produit à un flux de rayonnements d'une source radioactive. L'énergie gamma est constituée de rayonnements électromagnétiques semblables aux rayons ultraviolets et infrarouges, mais qui possèdent une énergie plus forte. Ces ondes électromagnétiques pénètrent certaines substances et créent des ions à charge électrique. En d'autres termes, lorsque les atomes de ces produits sont exposés aux rayonnements gamma du Cobalt 60 dans un irradiateur, certains d'entre eux perdent un des électrons qui gravitent autour de leur noyau. Ils deviennent « ionisés », mais leur noyau reste intact. Ces ions et ces électrons éjectés réagissent à leur tour avec d'autres atomes et molécules. Il est donc physiquement impossible aux noyaux des atomes du produit d'être altérés par le rayonnement du Cobalt 60. En effet, l'énergie des électrons éjectés ou celle des rayons gamma du Cobalt 60 est relativement faible par rapport aux forces qui lient les éléments du noyau du produit irradié entre eux [104].

#### 4.4.1. La source de Cobalt

D'un simple métal employé depuis des siècles comme pigment, le Cobalt 59 est de nos jours transmuté en Cobalt 60, un élément radioactif très utile. Il n'existe pas dans la nature. Pour l'obtenir, on expose des noyaux stables de Cobalt 59 à des neutrons, à l'intérieur d'un réacteur nucléaire. Après un séjour d'environ un an dans le réacteur, les atomes stables du Cobalt 59 ont suffisamment absorbé de neutrons et sont devenus du Cobalt 60. En raison du phénomène de décroissance radioactive où le Cobalt 60 cherche à retrouver son état stable, celui-ci émet des rayons gamma de haute énergie. Parce que trop chargé de neutrons, le noyau instable de Cobalt 60 se transforme de nouveau en noyau stable. Il émet alors un électron et deux photons successifs de très haute énergie. (L'électron constitue le rayonnement bêta et les photons, le rayonnement gamma) [104].

#### 4.4.2. Surveillance de la dose

Une caractéristique essentielle du rayonnement gamma est sa forte capacité de pénétration. Cela permet de traiter relativement et facilement des produits de densité moyenne, dans un emballage hermétiquement clos et sans les dépalettiser. L'unité de la dose absorbée est le gray, exprimée par le symbole "Gy". La dose absorbée est déterminée à partir de la densité apparente et de la configuration du produit exposé, le débit de dose, la durée d'exposition et la conception de l'installation. La dose administrée est mesurée par un système de dosimétrie [105].

#### 4.4.3. Irradiation gamma et ses effets

Les rayonnements ionisants les plus couramment utilisés en chimie, en radiologie ainsi que pour l'atténuation des toxines, sont les rayonnements émis par différents isotopes tels que le cobalt ( $^{60}\text{Co}$ ) ou le césium ( $^{137}\text{Cs}$ ) [103]. Les radiations émises sont absorbées par la matière qu'elles traversent et elles en ressortent atténuées.

Les altérations primaires des molécules peuvent être induites par transfert direct de l'énergie à la molécule (ionisation, excitation des molécules). Elles peuvent être secondaires à des réactions physico-chimiques complexes induites dans son environnement immédiat à la suite de l'ionisation ou de l'excitation des molécules d'eau les plus proches, c'est l'effet indirect [103].

Une dose supérieure à 40 grays entraîne la mort de l'individu « dans les quarante-huit heures » [106.]. Il est possible d'inhiber la germination (40 à 100 Gy), de stériliser les insectes (30 à 200 Gy), de les tuer (1 000 à 3 000 Gy). Il faut des doses plus importantes pour supprimer les microbes (1 000 à 4 000 Gy), éliminer les germes pathogènes (1 000 à 6 000 Gy) ou stériliser complètement (15 000 à 50 000 Gy).

#### 4.4.4. Utilisation d'irradiation dans l'alimentation

En ce qui concerne les aliments, l'irradiation au Cobalt 60 s'avère la solution recherchée depuis toujours pour conserver les récoltes et protéger la nourriture contre les insectes et les microbes. Le Cobalt 60 remplace avantageusement certains gaz et produits chimiques employés dans l'industrie alimentaire que l'on

soupçonne d'être nocifs ou cancérigènes. De plus les effets cessent à la fin de l'opération. Aucun élément radioactif n'est produit. De ce point de vue, la consommation d'aliments stérilisés par ce procédé ne présente aucun danger.

#### 4.4.5. Effets de l'irradiation gamma sur les métabolismes

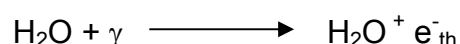
L'irradiation gamma tue des bactéries en décomposant l'ADN bactérienne et en empêchant la division bactérienne. Essentiellement, l'énergie traverse le produit traité perturbant les processus organiques qui causent la contamination.

L'irradiation gamma expose des produits ou des substances aux rayons gamma. Les rayons gamma sont employés notamment en médecine et plus précisément aux applications de traitement de cancer. Sert aussi à stériliser une gamme de fournitures médicales jetables utilisées dans les hôpitaux ainsi que des produits pharmaceutiques et cosmétiques [104].

#### 4.4.6. Radiolyse de l'eau

L'effet principal de la radiolyse de l'eau est sa décomposition en produits radicalaire  $\text{OH}^\bullet$ ,  $\text{e}^-_{\text{aq}}$ ,  $\text{H}^\bullet$  et  $\text{H}_2\text{O}_2$  moléculaires et  $\text{H}_2$  (Figure 4.1) [107].

Une molécule d'eau ayant absorbée suffisamment d'énergie ionisante perd d'abord un électron et devient un radical libre avec une charge positive, selon la réaction suivante:



Les électrons libres se combinent rapidement à d'autres molécules d'eau formant ainsi les électrons hydratés ou aqueux.

Les radicaux hydroxyles  $\text{OH}^\bullet$  proviennent des ions positifs formés par l'ionisation de l'eau [107]:



Lorsque les molécules d'eau absorbent moins d'énergie, elles ne perdent pas d'électrons mais deviennent très excitées.

Les atomes d'hydrogène proviennent de deux réactions:



## CHAPITRE 5

### ETUDE EXPERIMENTALE

#### 5.1. Introduction

L'objectif fondamental de cette étude est d'une part l'élimination des acides humiques synthétiques par adsorption sur charbon actif en grain et en poudre, et d'autre part la régénération par voies thermique et nucléaire du charbon actif en grain saturé.

Dans ce contexte la démarche suivie pour aboutir à l'objectif désiré se résume comme suit :

Pour sa première partie, l'étude a porté sur :

- La caractérisation du charbon actif utilisé.
- L'étude cinétique en batch et en colonne de l'adsorption sur CA des acides humiques synthétiques.
- La détermination des isothermes d'adsorption des acides humiques sur le CAG et CAP.

Ces travaux ont été effectués au niveau des laboratoires du département de chimie industrielle de l'université de BLIDA.

La deuxième partie de cette étude, avait pour but la régénération du charbon actif saturé au cours de la première partie par les deux voies suivantes :

- Régénération thermique.
- Irradiation par rayonnements Gamma ( $\gamma$ ) émis à partir d'une source de Cobalt ( $^{60}\text{Co}^*$ ).

L'efficacité de régénération est évaluée par indice d'iode, ce qui permet par la suite d'obtenir la température optimale dans le cas de la régénération thermique, la

dose optimale d'irradiation dans le cas de la régénération par rayonnements Gamma mais aussi de comparer les deux modes de régénération.

Cette partie a été réalisée au sein du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger (CRNA).

## 5.2. Méthodes et techniques expérimentales

### 5.2.1. Les acides humiques

Les acides humiques utilisés sont des produits commerciaux, fournis par la société Across USA (appendice B). Ces composés se présentent sous forme de poudre brune. Une solution concentrée de 1 g/l est préparée en dissolvant 1g d'acide humique dans 62.5 ml de NaOH (2 N), puis complétée jusqu'à 1 l avec de l'eau distillée. Cette solution est agitée pendant 24h, pour être ensuite conservé à une température de 4 °C à l'abri de la lumière. A partir de cette solution, une dilution par de l'eau distillée à permis de préparer des solutions de d'efférentes concentrations [108].

### 5.2.2. Caractérisation du charbon actif utilisé

#### 5.2.2.1. Détermination du taux d'humidité dans le Charbon Actif

Une masse de charbon actif est introduite dans l'étuve à 110°C, et ceci afin de le sécher jusqu'à atteindre un poids constant. L'opération peut durer 2 à 3 heures.

Soit :

$m_0$  = masse du charbon actif avant séchage.

$m_1$  = masse du charbon actif après séchage.

Le taux d'humidité sera calculé par la formule suivante:

$$H\% = \frac{m_0 - m_1}{m_0} \cdot 100 \quad (5.1)$$

#### 5.2.2.2. Densité apparente du Charbon Actif

La densité d'un matériau (solide ou liquide) est égale au rapport de sa masse spécifique à celle de l'eau pure mesurée dans les mêmes conditions et la masse

spécifique d'un corps, c'est la masse de l'unité de volume de ce corps. Par définition, celle de l'eau pure à 4°C est égale à 1 (g.cm<sup>-3</sup>) [109].

Dans une éprouvette de 10 ml, on met une masse connue (m) de charbon actif et on détermine le volume apparent (V) occupé par cette masse. La densité apparente notée « d<sub>a</sub> » est donnée par la relation suivante:

$$d_a = \frac{m}{V} \text{ (g.cm}^{-3}\text{)} \quad (5.2)$$

### 5.2.2.3. La Surface Spécifique (BET)

Couramment appelé B.E.T des initiales de ses trois concepteurs (BRUNAUER, EMMETT et TELLER), et bien qu'établi il y a plus de soixante ans, ce modèle est très largement utilisé car il convient bien aux domaines de pressions relatives qui s'étalent généralement de 0.05 et 0.35, valeur au-delà de laquelle on admet une condensation capillaire dans les micropores puis dans les mésopores. Ces bornes de validité sont néanmoins susceptibles d'être modifiées et dépendent du couple adsorbant-adsorbat envisagé.

Les principales méthodes de mesure de la surface spécifique sont fondées sur la détermination expérimentale de l'isotherme d'adsorption physique; c'est-à-dire du volume adsorbé en fonction de la pression d'équilibre, le solide étant maintenu à température constant.

Et dans la majorité des cas de l'adsorption, le gaz analyseur "l'azote liquide dans notre cas" est adsorbé en couche multimoléculaire.

C'est dans cette voie qu'intervient la théorie de B.E.T, et qui est caractérisée par la relation suivante: [110] :

$$\frac{P/P_s}{V_a \cdot (1 - P/P_s)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot P/P_s \quad (5.3)$$

P<sub>s</sub> : Pression saturante du gaz à la T° d'adsorption

V<sub>a</sub> : Volume de gaz adsorbé à la pression P

V<sub>m</sub> : Volume adsorbé correspondant à la formation d'une couche monomoléculaire

C: Constante



Le tracé de  $P/V_a (P_s - P)$  en fonction de  $P/P_s$  permet d'accéder à  $V_m = 1/(\alpha + \beta)$  et  $C = (\alpha / \beta) + 1$

Avec :

$\alpha$  : la pente et  $\beta$  : ordonnée à l'origine de la droite.

La surface BET est alors calculée à l'aide de la formule suivante :

$$S_{\text{BET}} (\text{m}^2 \cdot \text{g}^{-1}) = Q_m \cdot N \cdot \sigma \quad \text{où} \quad Q_m = V_m / 22400$$

Avec :

$Q_m$  : quantité de gaz nécessaire pour couvrir la monocouche

$\sigma$  : surface occupée par une molécule de gaz(adsorbat) ( $0,162 \text{ \AA}^2$  pour  $\text{N}_2$ )

$N$  : nombre d'avogadro =  $6,023 \cdot 10^{23}$

#### 5.2.2.4. Indice d'iode

Il mesure la capacité d'adsorption d'un charbon actif (plus sa valeur est élevée et plus le degré d'activation est important). Cet indice indique la quantité d'iode, exprimées en milligrammes, adsorbée par gramme de charbon actif.

On prend un gramme 1 g de charbon actif auquel on ajoute 10 ml d' HCl à 5 %, on agite et on chauffe jusqu'à ébullition pendant une minute, ensuite on rajoute 100 ml de la solution d'iode 0.1 N.

Ce mélange est mis sous agitation pendant 30 minutes ; le temps écoulé, on filtre rapidement et on récupère 50 ml de filtrat, qu'on titre avec la solution de thiosulfate de sodium 0.1 N jusqu'à disparition de la coloration bleu et ceci après avoir ajouté au filtrat quelques gouttes de la solution d'empois d'amidon comme indicateur [110].

Soit " $I_2$ " l'indice d'iode qui est calculée à partir de la formule suivante :

$$I.I_2 = \frac{(V_0 - V_1) \times 0.0127}{m} \times 1000 \quad (\text{mg.g}^{-1}) \quad (5.4)$$

m : masse du charbon actif en grammes.

$V_0, V_1$  : volumes de la solution de thiosulfate de sodium 0.1 N correspondants respectivement à l'essai blanc (sans charbon actif) et à l'essai d'adsorption (avec charbon actif) en ml.

0.0127 : masse d'iode correspondant à 1 ml de la solution de thiosulfate de sodium 0.1 N en grammes.

1000 : pour la conversion de grammes en milligrammes.

#### 5.2.2.5. Microscope à Balayage Electronique (MBE)

Afin de pouvoir explorer les structures microscopiques du charbon actif, on a utilisé le microscope à balayage électronique, ce microscope est un modèle PHILIPS Type XL ESEMFEG.

La microscopie électronique à balayage (MEB) est une technique de microscopie basée sur le principe des interactions électrons-matière. Un faisceau d'électrons balaie la surface de l'échantillon à analyser qui, en réponse, réémet certaines particules. Différents détecteurs permettent d'analyser ces particules et de reconstruire une image de la surface.

#### 5.2.3. Les méthodes d'analyse

Les différentes analyses effectuées au cours des essais expérimentaux sont les suivantes :

##### 5.2.3.1. La mesure de l'absorbance

L'absorbance de l'acide humique synthétique est mesurée à l'aide d'un spectrophotomètre de type « VARIAN, CARY 50 Scan », avec une cuve de 1cm, à une longueur d'onde de 254 nm [111].

### 5.2.3.2. Courbe d'étalonnage

La méthode consiste à préparer d'abord une solution-mère de concentration donnée, à partir de laquelle nous préparons, par dilutions successives, une série de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV.

Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage linéaire représentant la densité optique DO, au maximum de la bande d'absorption, en fonction de la concentration C et qui obéit à la relation de Beer.

### 5.2.3.3. Spectrophotométrie infrarouge

La spectrophotométrie infrarouge est une technique d'analyse très fine qui permet de recueillir des informations très importantes sur les énergies de liaison des atomes ou encore la position et les énergies de liaison des protons au squelette.

L'infrarouge analytique s'intéresse à l'étude des spectres d'absorption dans le domaine  $10.000\text{ cm}^{-1} < \nu < 10\text{ cm}^{-1}$ . La partie la plus accessible et la plus riche en information est celle du moyen infrarouge  $4.000\text{ cm}^{-1} < \nu < 400\text{ cm}^{-1}$ . Elle correspond au domaine des états d'énergie vibrationnelle et rotationnelle, qui constituent de véritables empreintes des liaisons.

L'appareil utilisé est un spectrophotomètre à transformée de FOURIER de marque Shimadzu type 8900. L'appareil est piloté par un micro-ordinateur muni d'un logiciel spécialisé pour l'acquisition et le traitement des résultats.

La plage balayée :  $4.000\text{ cm}^{-1} < \nu < 400\text{ cm}^{-1}$ .

Les produits analysés sont le charbon actif neuf, calciné au four et l'acide humique. La préparation des échantillons consiste à mélanger 1 mg du produit solide, sec et finement broyé, avec 250 mg de KBr pur séché à 105 °C. Le mélange est broyé puis compressé sous vide à température ambiante, à l'aide d'une pastilleuse prévue pour cet effet. On obtient ainsi des pastilles solides et transparentes prêtes pour l'analyse.

#### 5.2.4. Irradiateur Pilote

Il a été installé en 1986 au niveau du CRNA, avec une activité initiale de  $1332.10^4$  Becquerels (Bq) soit 35990 Curies (Ci). L'irradiateur comprend :

- ✓ Une cellule blindée qui constitue une protection biologique pour le personnel d'exploitation et l'environnement.
- ✓ Un système de transport des produits à travers la cellule.
- ✓ Une source de rayonnements Gamma constituée d'un crayon en acier inoxydable type (C<sub>0</sub>P4) fabriqué par Oris France contenant l'élément radioactif qui est le Cobalt 60\* ( $^{60}\text{Co}^*$ ).

Le processus d'irradiation a lieu dans une cellule conçue spécialement et qui possède des murs en béton armé d'une épaisseur voisine de deux mètres. Cette conception assure l'absorption complète du rayonnement, de sorte que l'on ne puisse mesurer aucune augmentation des niveaux naturels externes de radioactivité. Les pastilles de cobalt 60 sont enfermées à l'intérieur de tubes cylindriques scellés en acier inoxydable appelés 'sources'. Ces crayons sont placés sur un porte-sources métallique situé à l'intérieur de la cellule en béton (Figure 5.1). Ce porte-sources ne peut se trouver que dans l'une des deux positions suivantes : la position de stockage qui est, le plus souvent, à l'intérieur d'un bassin d'eau d'une dizaine de mètres de profondeur, ou la position haute d'utilisation [105].

Pendant l'utilisation, le porte-sources est entouré de produits circulant dans un système de convoyage. Le niveau d'énergie obtenu lors de la désintégration du cobalt 60 est insuffisant pour induire/produire de la radioactivité dans n'importe quelle matière, quelque soit le temps d'exposition de ces matières devant le porte-sources.

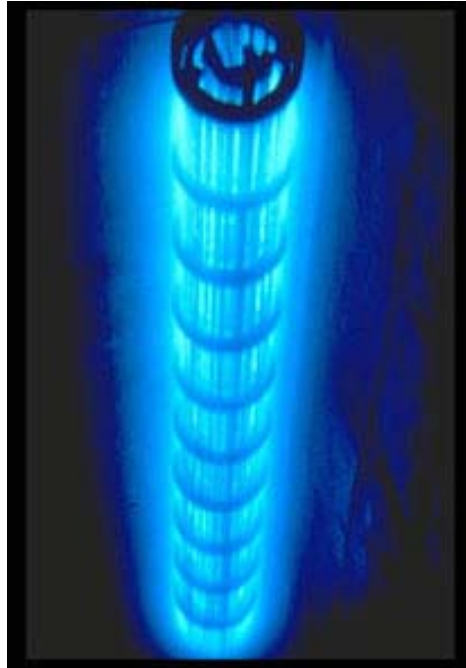


Figure 5.1 : Vue d'ensemble du cœur d'un Radiateur Pilote

Les figures 5.2 et 5.3 permettent d'avoir une image d'ensemble sur l'irradiateur.

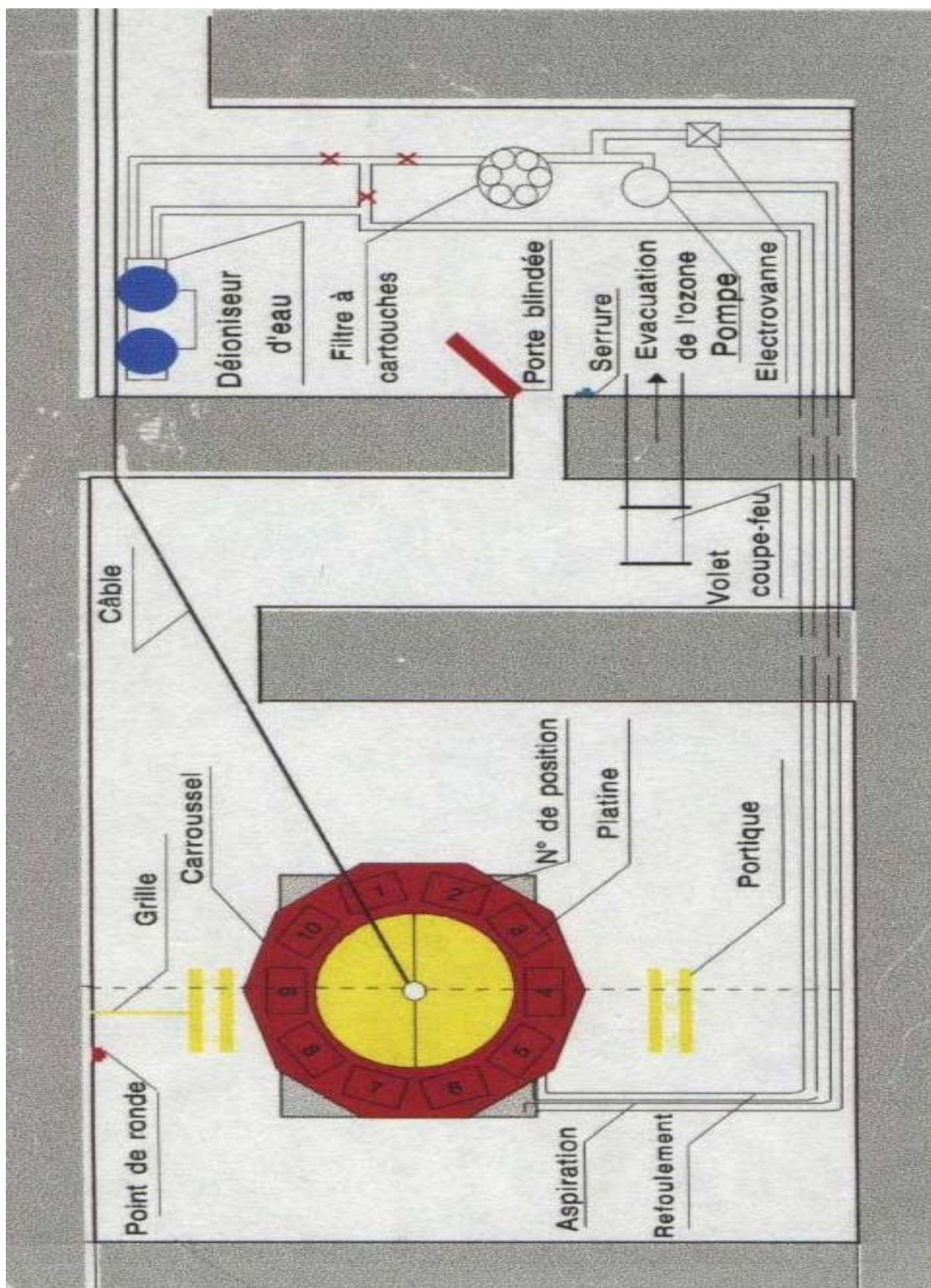


Figure 5.2 : Schéma de l'irradiateur pilote du CRNA

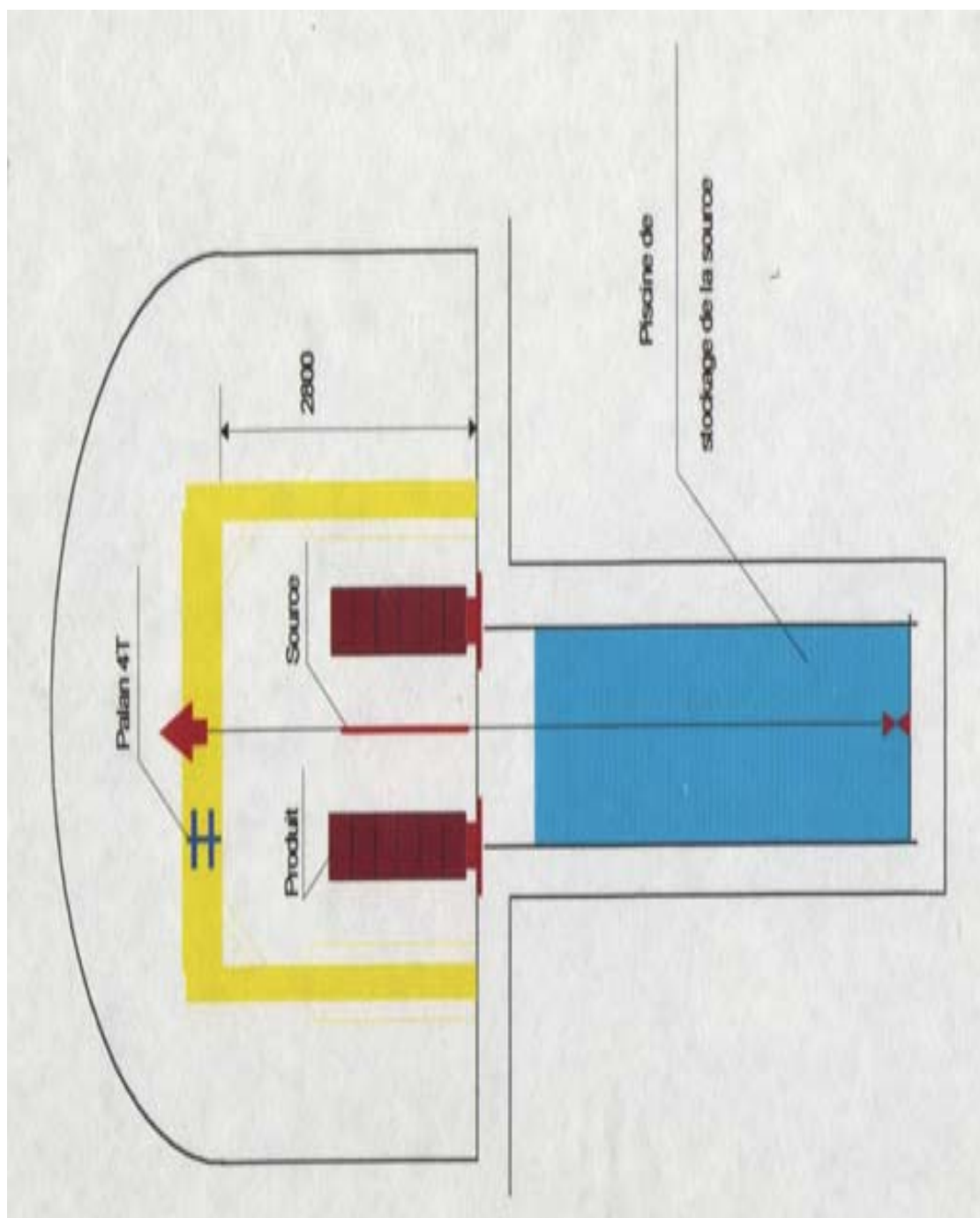


Figure 5.3 : Schéma d'une coupe de l'irradiateur pilote du CRNA

### 5.2.5. Les méthodes expérimentales

#### 5.2.5.1. La cinétique d'adsorption

L'étude de l'adsorption des acides humiques sur charbon actif a été réalisée pour évaluer la capacité d'adsorption et le temps nécessaire pour atteindre l'équilibre d'adsorption entre l'adsorbat en solution et l'adsorbat fixé par le charbon actif. Cette étude a été effectuée en système discontinu (en batch) et continu (en colonne).

##### 5.2.5.1.1. Cinétiques en batch

Les essais d'adsorption de l'acide humique sont réalisés à température ambiante à l'aide d'un secoueur de type « MLW » sur lequel sont placés plusieurs erlenmeyer de 250ml.

Les cinétiques d'adsorption permettant de déterminer les temps d'équilibre sont effectuées avec une suspension qui contient 200ml d'acide humique à une concentration de 10 ou 20 mg.l<sup>-1</sup> préalablement préparée et une masse d'adsorbant de 1 g. Le pH considéré varie de 3 à 11. Le pH est ajusté par l'acide chlorhydrique (0.1N) et de l'hydroxyde de sodium (0.1N). A des intervalles de temps qui varient entre [2h et 74h], des prélèvements sont effectués et filtrés sur des membranes de 0.45µm. Des mesures de l'absorbance UV à 254 nm sont effectuées.

##### 5.2.5.1.2. Cinétiques en colonnes

Dans cette partie, on a étudié l'influence de la hauteur du lit de charbon actif sur les rendements d'élimination des acides humiques.

#### ✓ Dispositif expérimental

Le montage expérimental (figure 5.4) est constitué d'une bac d'alimentation en solution d'acide humique synthétique à 20 mg.l<sup>-1</sup> directement reliée à une pompe péristatique qui alimente à un débit fixe de  $Q = 8 \text{ ml.min}^{-1}$  (vitesse d'écoulement ou vitesse de percolation de  $5 \text{ m.h}^{-1}$ ), les quatre colonnes de charbon actif en granulés ; le diamètre de la colonne est  $\varnothing = 1,1 \text{ cm}$  et les hauteurs de lit de charbon actif utilisée sont de 40 et 60 cm.



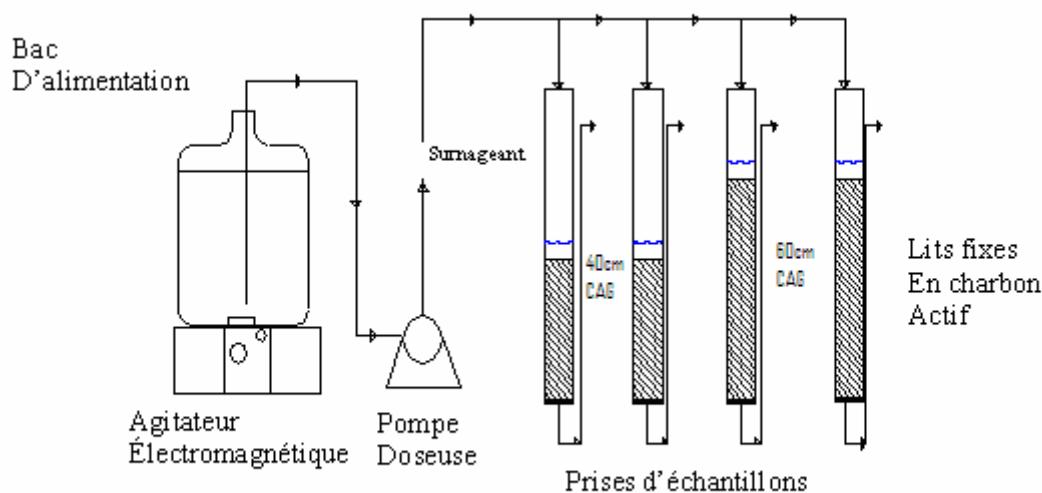


Figure 5.4 : Schéma du dispositif expérimental d'adsorption des acides humiques

#### 5.2.5.2. Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorptions sont établies après une durée correspondant au temps nécessaire pour atteindre un équilibre apparent, en utilisant des masses d'adsorbant qui varient entre 0.02 g à 1.5 g. Le mode opératoire suivi, consiste à mettre 200ml de l'acide humique synthétique à 10 mg/l dans des erlenmeyer de 250ml, ensuite on ajoute une masse d'adsorbant dans chaque erlenmeyer, le pH de la solution est ajusté par l'ajout de NaOH ou HCl. Les solutions ainsi obtenues sont placées sur le secoueur pendant le temps d'équilibre préalablement déterminé. Les prélèvements effectués sont ensuite filtrés sur une membrane de 0.45 $\mu$ m. Des mesures de l'absorbance UV à 254 nm sont effectuées. Les concentrations des acides humiques résiduelles à l'équilibre sont obtenues à partir des courbes d'étalonnage établies à différents pH (Appendice C).

### 5.2.5.3. Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir les quantités de produit fixé. La quantité de produit adsorbée exprimée en mg de soluté par gramme de solide adsorbant est donnée par la relation suivante:[112]

$$Q_e = \frac{C_0 - C_e}{m_c} \cdot V \quad (5.5)$$

$C_0$  : concentration initiale dans la phase liquide (mg.l<sup>-1</sup>)

$C_e$  : concentration dans la phase liquide à l'équilibre (mg.l<sup>-1</sup>)

V: Volume de l'adsorbat (l)

$m_c$ : masse de l'adsorbant (g)

### 5.2.5.4. Régénération thermique et par irradiation gamma

La procédure expérimentale appliquée pour la conduite de cette étude est basée sur la régénération du charbon actif par la voie thermique, irradiation gamma et enfin du traitement combiné Thermo-Radiation.

Les charbons actifs en grains (CAG) saturés en batch et en continue avec une solution d'acide humique synthétique à 10 et 20 mg.l<sup>-1</sup> ont fait l'objet de régénération thermique et nucléaire.

Une partie des échantillons de charbon actif saturé ont été réactivés par Irradiation Gamma avec des doses de: 2 kGy, 4 kGy, 6 kGy, 8 kGy, 10 kGy et 12 kGy, pour un débit de dose de 26,8 Gy.min<sup>-1</sup>.

La seconde partie des échantillons était destinée pour les essais sur la combustion thermique afin d'évaluer l'influence de la température: allant de 300 à 1000 C°, ainsi que le temps de combustion allant de 10 à 18 minutes sur la réactivation du charbon actif.

## CHAPITRE 6

### RESULTATS ET DISCUSSIONS

#### 6.1. Caractérisation du charbon actif

Deux types de charbons actifs ont été utilisés dans cette étude expérimentale:

- Charbon Actif en Grains (CAG), fabriqué par PICA et fourni par la société STRM de Blida. La fiche technique du CAG est donnée en (Appendice B); ce charbon est utilisé dans les filières du traitement des eaux potables et de l'épuration des eaux.
  
- Charbon Actif en Poudre (CAP) fournie par SEAAL "Société des Eaux et d'Assainissements d'Alger" de BOUDOUAOU et dont la fiche technique est donnée en (Appendice B). Ce charbon est actuellement utilisé au niveau de l'usine de traitement de Boudouaou pour éliminer la Matière organique naturelle.

Les différentes caractéristiques obtenues pour les deux charbons sont représentées dans le tableau suivant:

Tableau 6.1 : Résultats de caractérisations des deux charbons actifs utilisés

Caractéristiques	Charbon Actif en Grain	Charbon Actif en Poudre
Humidité (%)	11,81	7,71
Densité Apparente (g.cm <sup>-3</sup> )	0,476	0,4 - 0,5
B.E.T (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )	985	900
Indice d'Iode (mg.g <sup>-1</sup> )	869.95	765

A la lumière des résultats obtenus, on peut tirer les renseignements suivants:

➤ Taux d'Humidité

Le charbon actif en grain (CAG) a un taux d'humidité assez important comparé au charbon actif en poudre (CAP) et ceci est dû principalement à la forme du CAG; qui est singulière et qui ne forme pas un bloc unit réduisant ainsi l'emprisonnement de l'humidité ambiante. De plus, La taille et le diamètre du grain et plus précisément son volume a une grande capacité d'emmagasiner de l'humidité comparée au volume du grain en poudre.

Par contre du CAP; qui a une forme fine et condensée formant ainsi un tissu réduisant le captage de l'humidité.

En comparant le résultat obtenu expérimentalement à celui donné par les fiches techniques présentées en (Appendice B), on remarque une légère augmentation par rapport à l'humidité à l'emballage donnée par les fournisseurs ; ceci est dû aux conditions de conservation du produit.

➤ La Densité Apparente

Le CAG a une densité apparente de  $0,476 \text{ g.cm}^{-3}$  qui est proche par rapport à celle du CAP qui est de  $0,4 - 0,5 \text{ g.cm}^{-3}$  ceci explique le volume important pris par le charbon granulé et qui ne justifie pas le poids de ce volume car pour un même volume "V": le poids pris par le charbon poudré est plus important que celui du granulé.

Et selon nos résultats, la proportion prise par le CAP est de deux fois plus importante que celle du CAG.

➤ B.E.T et Indice d'Iode

Les analyses de B.E.T nous renseignent sur le degré d'activation du charbon. Ainsi, notre résultat est plus ou moins conforme aux indications données par les fournisseurs prenant compte du conditionnement qui influe sur l'état du charbon.

Concernant l'Indice d'Iode; Il est représentatif de la surface totale des micropores de diamètre compris entre  $[0 ; 20\text{\AA}]$  et la facilité de son utilisation en pratique ce qui a fait le choix pour la comparaison. On a trouvé une valeur de  $869.95 \text{ mg.g}^{-1}$ ; ce résultat est proche de celui fourni par la fiche technique qui est de  $950 \text{ mg.g}^{-1}$ .

## 6.2. Cinétiques d'adsorption

### 6.2.1. Cinétiques en batch

#### 6.2.1.1. Cinétiques d'adsorption des acides humiques par le CAG et le CAP

Pour constater la réaction du charbon actif en poudre et en grain vis-à-vis des acides humiques, une étude cinétique comparative a été entreprise, afin de connaître le temps nécessaire à la saturation de ce dernier, qui se traduit généralement par une concentration constante dans le temps.

Les résultats des cinétiques d'adsorption sont présentés dans les tableaux donnés en (Appendice D), et traduits sous formes des graphes dans la figure 6.1 et 6.2, qui représentent la concentration d'équilibre ( $C_e$ ) en fonction du temps.

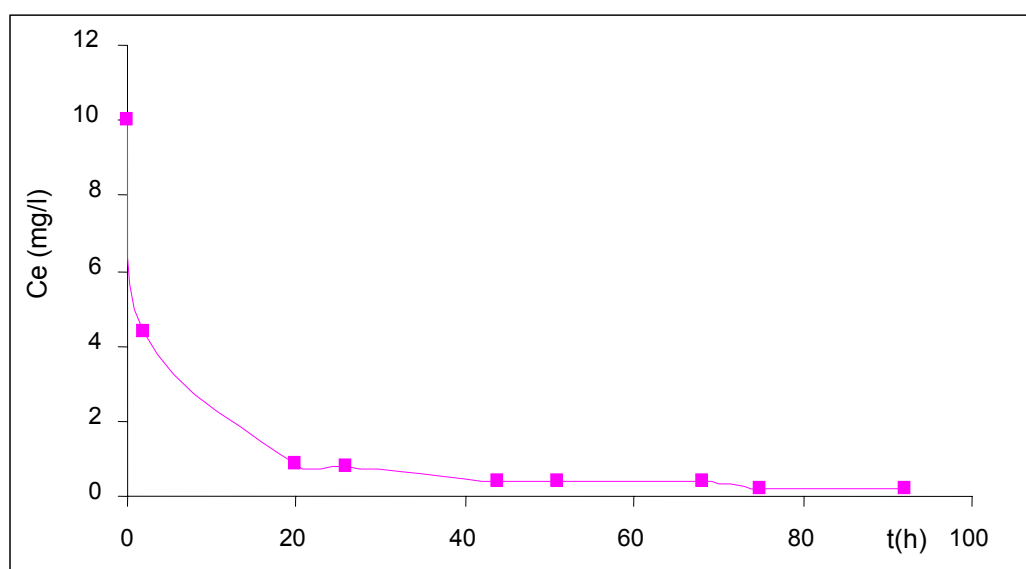


Figure 6.1: Cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur CAP

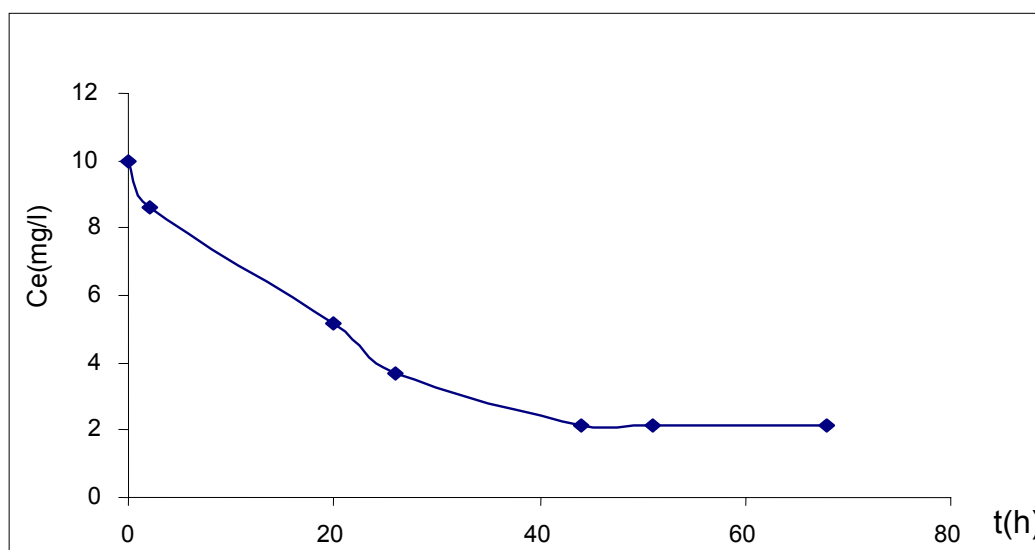


Figure 6.2: Cinétiques d'adsorption de l'acide humique sur CAG

L'allure de ces courbes représentant les cinétiques d'adsorption du CAP et CAG (Figure 6.1, 6.2) permettent de mettre en évidence deux zones:

La première est constatée au début du cycle où l'adsorption de l'acide humique est rapide, ceci est traduit par une chute au niveau de la courbe de la cinétique au cours des premières heures (51 heures); avec une concentration à l'équilibre du CAP est inférieur à  $1 \text{ mg.l}^{-1}$  (en l'occurrence a atteint une  $C_e = 0,22 \text{ mg.l}^{-1}$ ), tandis que la concentration à l'équilibre du CAG est de l'ordre de  $2,13 \text{ mg.l}^{-1}$ . Alors le charbon actif en poudre permet d'avoir de meilleurs résultats par rapport au CAG.

La deuxième partie se présente sous forme d'un palier où l'adsorption du soluté est maximale. A ce niveau, il y a un pseudo-équilibre entre les vitesses d'adsorption et de désorption et les cinétiques d'adsorption deviennent relativement plus lentes c'est-à-dire atteindre un temps de saturation qui de 75 heures pour le CAG et de 92 heures pour le CAP.

#### ➤ Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent les courbes caractéristiques des performances du couple adsorbant -adsorbat. Elles établissent la relation existante

entre la quantité d'AH retenue par unité de masse de charbon actif et la concentration d'AH en solution à l'équilibre.

Les figures 6.3 et 6.4 représentent les isothermes d'adsorption de l'acide humique sur les deux types de charbon actif.

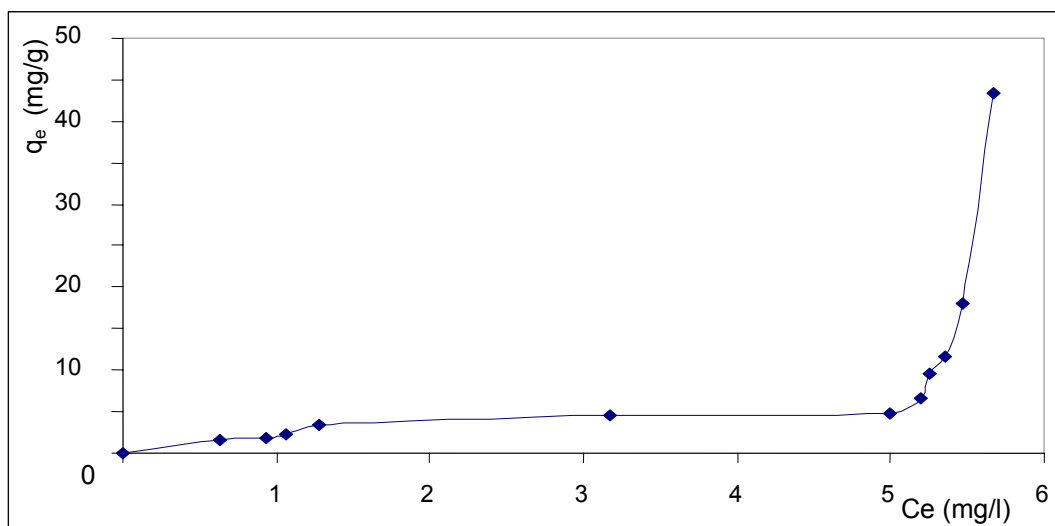


Figure 6.3 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre du CAP

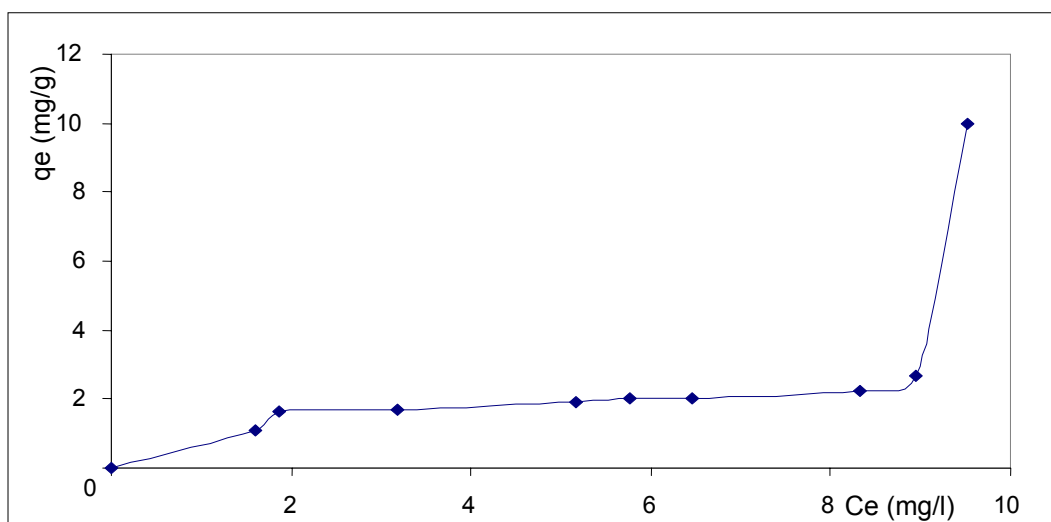


Figure 6.4 : Variation de la quantité adsorbée en fonction de la concentration à l'équilibre du CAG

Les isothermes d'adsorption de l'acide humique par le charbon actif CAP et CAG montrent que ces courbes représentent des types d'adsorption (type en S), qui représentent toujours un équilibre à une température fixe et qui nous permettra d'avoir la capacité d'équilibre (chargement) dans la gamme des concentrations de la phase liquide.

On remarque que la capacité d'adsorption du CAP est de 45mg/g pour une concentration à l'équilibre de 5mg/l et elle est de 10mg/g pour une  $C_e$  de 10 mg/l pour le CAG. Alors cela confirme que la capacité d'adsorption du CAP est nettement plus grande que celle du CAG.

Dans ce cas l'attraction par le charbon actif est supérieure aux attractions mutuelles entre molécules. Les molécules se rassemblent à la surface pour former des pellicules, ainsi le charbon actif est couvert de plusieurs couches de molécules d'acides humiques.

Le charbon actif en poudre est actuellement utilisé au niveau de l'usine de traitement de Boudouaou pour éliminer la Matière organique naturelle c'est pour cela on a voulu faire des tests d'adsorption sur ce charbon pour évaluer sa capacité d'adsorption et le temps de saturation. Malgré que le charbon actif en poudre donne un meilleur rendement d'adsorption par rapport au charbon actif en grain. Nous allons poursuivre notre étude en utilisant le CAG, qui permet de travailler en continue au niveau des usines d'eau potables. Le CAP est actuellement utilisé en cas de pollution accidentelle et génère de grandes quantités de boues. Enfin le CAP n'est pas régénérable et il est utilisé pour une seule application.

#### 6.2.1.2. Etude de l'influence de la concentration initiale sur l'adsorption des acides humiques

Ces expériences ont été effectuées en fixant le pH des différentes solutions à une valeur de 6.



Pour chaque valeur de la concentration initiale de la solution d'AH (3, 5, 7, 10, 15 et 20 mg.l<sup>-1</sup>), une étude cinétique a été réalisée de la manière décrite auparavant.

Les résultats sont présentés dans le tableau 6.2.

Tableau 6.2 : Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différentes concentrations

	Concentration à l'équilibre de l'AH (mg/l)						
t(h) \ C (mg.l <sup>-1</sup> )	2	6	24	29	48	53	74
3	1,96	1,48	1,35	1,08	1,07	0,98	0,79
5	3,23	2,62	2,43	2,35	1,52	1,42	1,29
7	4,53	4,31	3,61	3,5	2,51	2,47	2,09
10	7,26	6,29	5,89	5,78	4,97	4,85	4,77
15	10,7	8,78	8,38	8,31	8,04	7,98	7,98
20	16,46	13,39	11,41	11,35	10,94	10,73	10,26

Les résultats ci-dessus nous permettent de tracer les différentes cinétiques présentées sur la figure 6.5 traduisant l'évolution de la concentration en fonction du temps de contact pour chaque valeur de la concentration initiale de la solution d'AH.

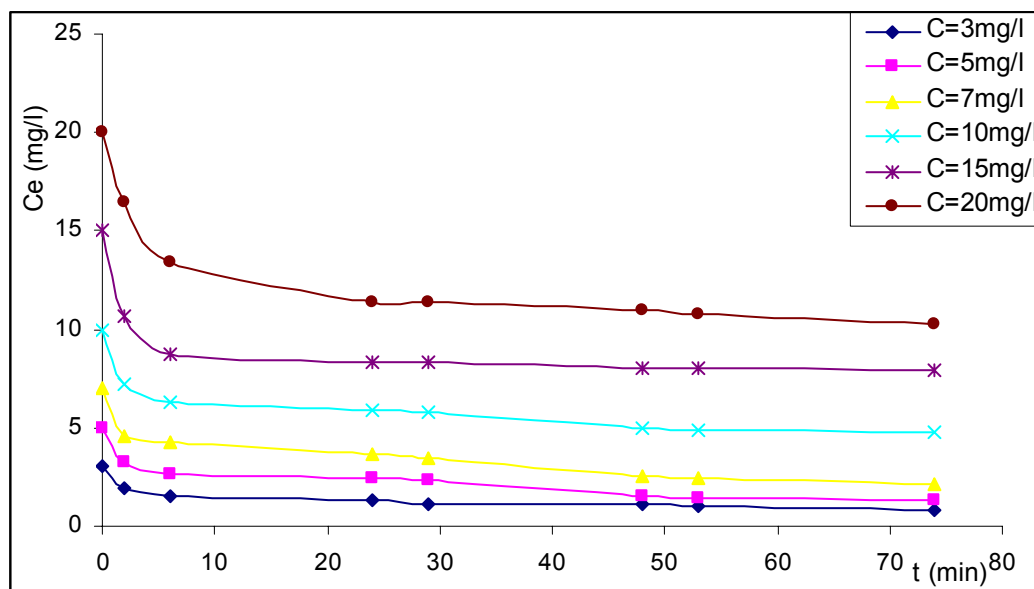


Figure 6.5 : Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différentes concentrations

En ce qui concerne les capacités d'adsorption Les résultats obtenus sont rassemblés dans le tableau 6.3.

Tableau 6.3 : Capacités d'adsorption des AH à différentes concentrations

	Concentration à l'équilibre de l'AH (mg/l)						
t(h) \ C (mg.l <sup>-1</sup> )	2	6	24	29	48	53	74
3	0,21	0,3	0,33	0,38	0,38	0,4	0,44
5	0,35	0,48	0,51	0,53	0,69	0,72	0,74
7	0,49	0,54	0,68	0,7	0,9	0,91	0,98
10	0,55	0,74	0,82	0,84	1,01	1,03	1,04
15	0,86	1,24	1,32	1,34	1,39	1,4	1,4
20	0,71	1,32	1,72	1,73	1,81	1,85	1,95

La représentation graphique de ces résultats est donnée par la figure 6.6.

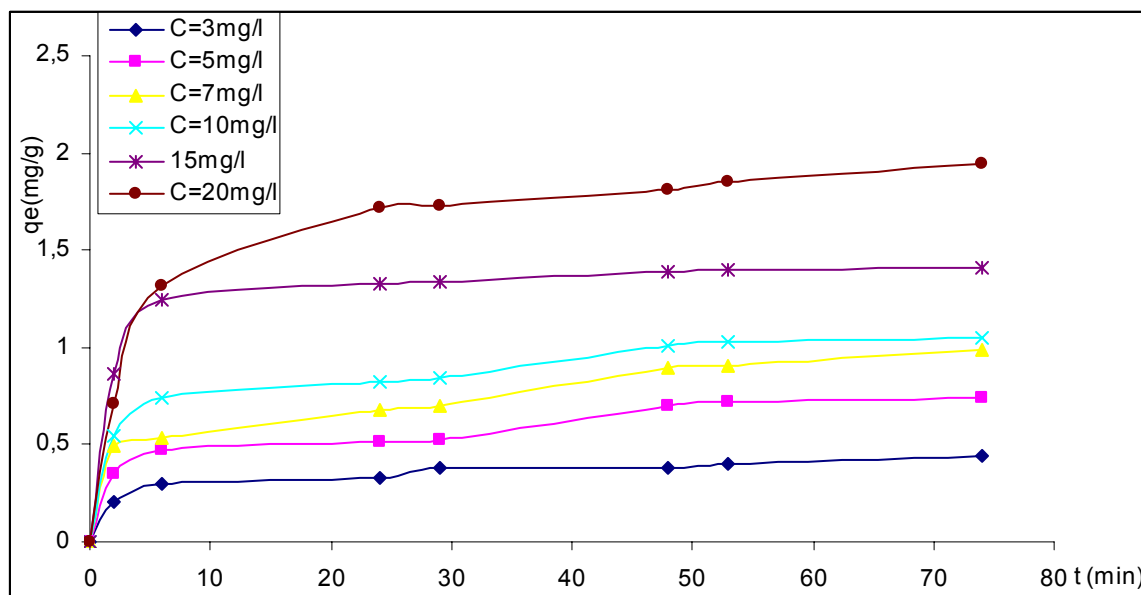


Figure 6.6 : Effet de la concentration initiale sur la capacité d'adsorption des AH par le CAG

La figure 6.5 nous permet de constater qu'il existe deux phases d'adsorption :

Une première phase où l'adsorption de l'acide humique est rapide présentée par une chute au niveau des courbes cinétiques. La durée de cette phase est de 5h approximativement quelque soit la concentration initiale, cette chute est plus importante lorsque la concentration initiale augmente.

Au cours de la deuxième phase, l'adsorption devient lente jusqu'à établissement de l'équilibre d'adsorption et ceci à partir de 20h de contact.

Autrement dit; la capacité d'adsorption augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur limite maximale qu'on appellera capacité d'adsorption ultime ( $q_e^\infty$ ) et qui correspond à l'établissement de l'équilibre (figure 6.6).

La figure 6.6 montre qu'une augmentation de la concentration de 3 à 20 mg.l<sup>-1</sup> entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption ultime de 0.44 à 1.95 mg.g<sup>-1</sup>. Ceci s'explique par le fait qu'en présence d'une masse élevée de soluté, les forces de diffusion de l'adsorbat vers l'adsorbant deviennent plus grandes, d'où l'accroissement de l'adsorption observée par effet de masse de l'adsorbat [112]. Les hydrogènes et les oxygènes des groupements -COOH et -OH de la substance humique sont mis en jeu dans les différents mécanismes responsables des liaisons ayant lieu entre la surface du charbon et la matière humique [113].

#### 6.2.1.3. Etude de l'influence du pH sur l'adsorption des acides humiques

La procédure est la même que précédemment sauf que dans cette étude, on fixe la concentration initiale des solutions d'AH à une valeur de 10 mg.l<sup>-1</sup> et on fait varier le pH à des valeurs de 3, 5, 6, 7, 8 et 11.

Les résultats exprimés en absorbance des différents échantillons, dans les conditions correspondantes. Ces résultats sont ensuite transformés en termes de concentrations en se basant sur la courbe d'étalonnage à pH=6 présentée en (Appendice C) :

Tableau 6.4 : Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différents pH

	Concentration à l'équilibre de l'AH (mg/l)					
t(h) \ pH	2	6	24	29	53	74
3	6,66	5,55	4,62	4,25	3,68	3,31
5	7,26	5,99	5,10	5,01	4,42	4,39
6	7,87	6,29	5,72	5,60	4,75	4,69
7	8,98	6,80	5,80	5,67	4,85	4,77
8	9,28	7,11	6,01	5,82	5,39	5,21
11	9,30	7,63	6,75	6,5	5,21	5,38

Les résultats donnés par le tableau 6.4 ont permis de tracer les différentes cinétiques présentées dans la figure 6.7 traduisant l'évolution de la concentration en fonction du temps de contact pour chaque valeur de la concentration initiale de la solution d'AH.

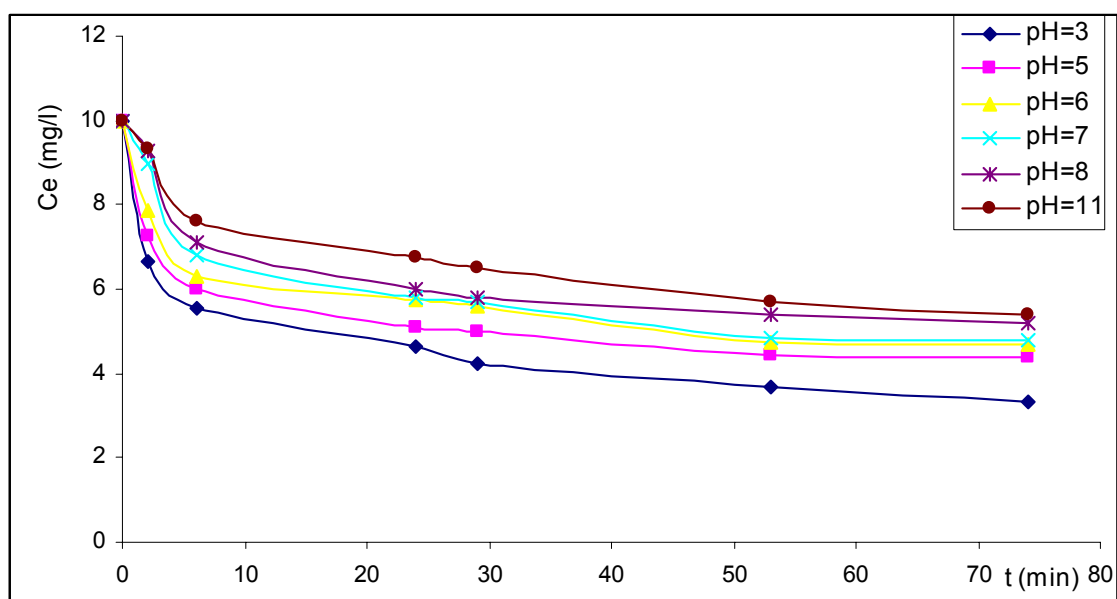


Figure 6.7 : Cinétiques d'adsorption de l'AH sur CAG à différents pH

Par la suite la capacité d'adsorption est calculée par la formule décrite précédemment. Le tableau 6.5 donne les capacités d'adsorption de l'AH par le CAG en fonction du temps à différents pH.

Tableau 6.5 : Capacités d'adsorption de l'AH à différents pH

		Concentration à l'équilibre de l'AH (mg/l)					
pH \ t(h)	2	6	24	29	53	74	
3	0,67	0,89	1,07	1,15	1,26	1,33	
5	0,54	0,80	0,97	0,99	1,11	1,12	
6	0,42	0,74	0,85	0,87	1,05	1,06	
7	0,20	0,64	0,83	0,86	1,03	1,04	
8	0,14	0,57	0,79	0,83	0,92	0,95	
11	0,14	0,47	0,65	0,7	0,86	0,92	

La représentation graphique de ces résultats est donnée par la figure 6.8.

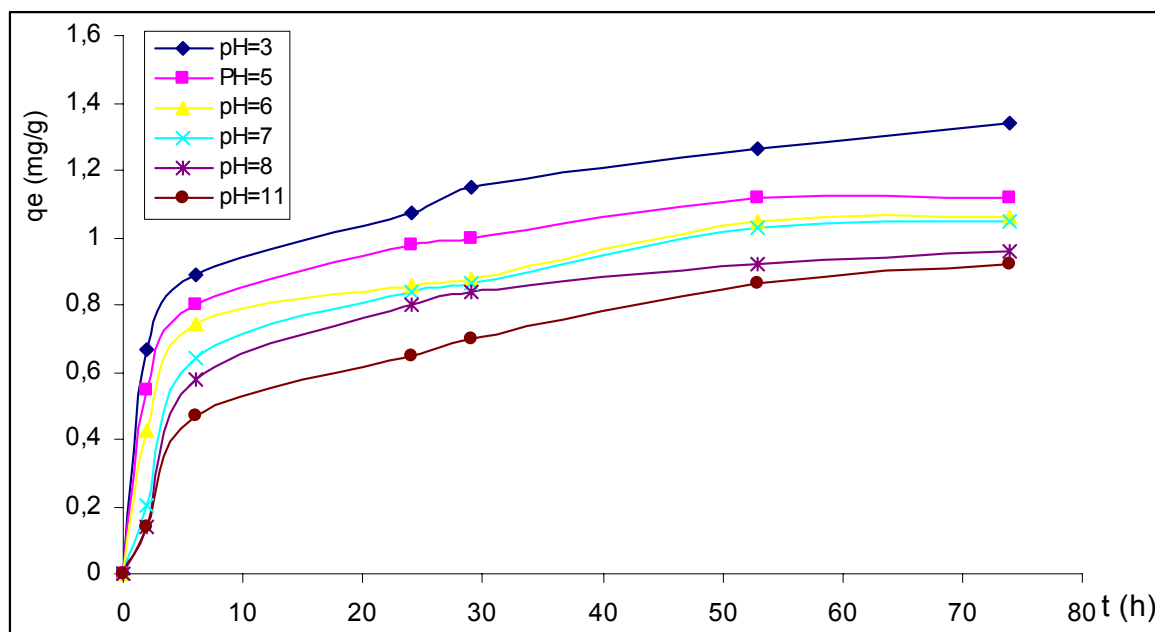


Figure 6.8 : Effet du pH sur la capacité d'adsorption des AH par le CAG

La figure 6.7 nous permet de constater qu'il existe deux phases d'adsorption :

Une première phase où l'adsorption de l'acide humique est rapide présentée par une chute au niveau des courbes cinétiques. La durée de cette phase est de 5h approximativement quel que soit le pH ; néanmoins, cette chute est de plus en plus importante lorsque le pH diminue.

Au cours de la deuxième phase, l'adsorption devient lente jusqu'à l'établissement de l'équilibre d'adsorption et ceci à partir de 30 heures de contact.

Autrement dit; la capacité d'adsorption augmente en fonction du temps jusqu'à atteindre une valeur limite maximale et qui correspond à l'établissement de l'équilibre (figure 6.8).

On remarque que la capacité d'adsorption ultime augmente avec la diminution du pH (pH acides), elle atteint une valeur de  $1.34 \text{ mg.g}^{-1}$  à  $\text{pH}=3$  (figure 6.8).

Le manque de précision sur la structure des acides humiques rend difficile de prévoir le comportement d'adsorption de ces derniers. Néanmoins, plusieurs hypothèses ont été énoncées pour expliquer l'influence du pH sur l'adsorption de ces substances [114, 115, 116, 117].

Aux pH acides, la surface du CAG capte les ions  $\text{H}^+$  de la solution et donc l'acidité de cette dernière augmente avec la diminution du pH. D'autre part, les AH sont principalement chargés négativement à cause de l'abondance des groupements carboxyliques et phénoliques ; et il a été noté que les groupements chargés négativement d'une molécule adsorbée tendent à s'associer avec un nombre équivalent de groupements chargés positivement sur la surface du charbon actif formant ainsi des paires d'ions occupant des sites d'adsorption [118, 119].

A ce propos, les groupements carboxyliques commencent à se dissocier à des pH 4-6 et les groupements phénoliques à des pH relativement élevés ( $\text{pH}>8$ ) [118].

Un tel comportement cause une diminution de la capacité d'adsorption des AH lorsque le pH augmente, car avec l'augmentation du pH, la charge négative d'une molécule humique augmente et par conséquent on aura un excès de formation des paires d'ions pour une seule molécule d'AH adsorbée et donc plus de charges

positives occupées, sachant que ces sites d'adsorption ( $H^+$ ) sont de moins en moins disponibles lorsque le pH augmente.

Les groupements négatifs restants sur la molécule humiques sont disponibles et augmentent l'adsorption par attraction électrostatique entre charges opposées. Ainsi, une diminution du pH de 11 à 3 entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption de 46% à 67%.

En allant vers des pH basiques, les groupements hydroxyle du charbon sont complètement déprotonés et donc chargés négativement à des pH supérieurs à 3, par conséquent l'adsorption des AH diminue à cause des répulsions électrostatiques.

De plus, une solution avec une concentration élevée en  $OH^-$  peut être un meilleur solvant pour les AH et ceci induit une désorption et une diminution de la concentration des  $OH^-$  qui sont préférentiellement adsorbés par le CAG ; les ions organiques sont alors remplacés.

En général, ce sont les attractions électrostatiques qui sont suggérés responsables de l'adsorption des AH sur le charbon actif [118].

Par ailleurs, lorsque le pH diminue, les forces de répulsion intramoléculaires entre charges négatives voisines et responsables de l'étirement de la molécule humique diminuent, par conséquent, la taille de la molécule est réduite (tendance à s'enrouler) et donc l'adsorption est meilleure [120].

Ceci nous permet de dire que les changements de conformations des molécules humiques régissent également l'adsorption de ces dernières [119,121].

### 6.2.2. Cinétiques en colonnes

Dans cette partie, nous avons étudié l'influence de la hauteur du lit de charbon actif sur les rendements d'élimination des acides humiques.

La figure 6.9 représente l'évolution de la concentration finale en fonction du temps et de la hauteur du lit ; nous avons également représenté l'évolution du rendement d'élimination des acides humiques en fonction du temps et de la hauteur du lit de CAG sur la figure 6.10.

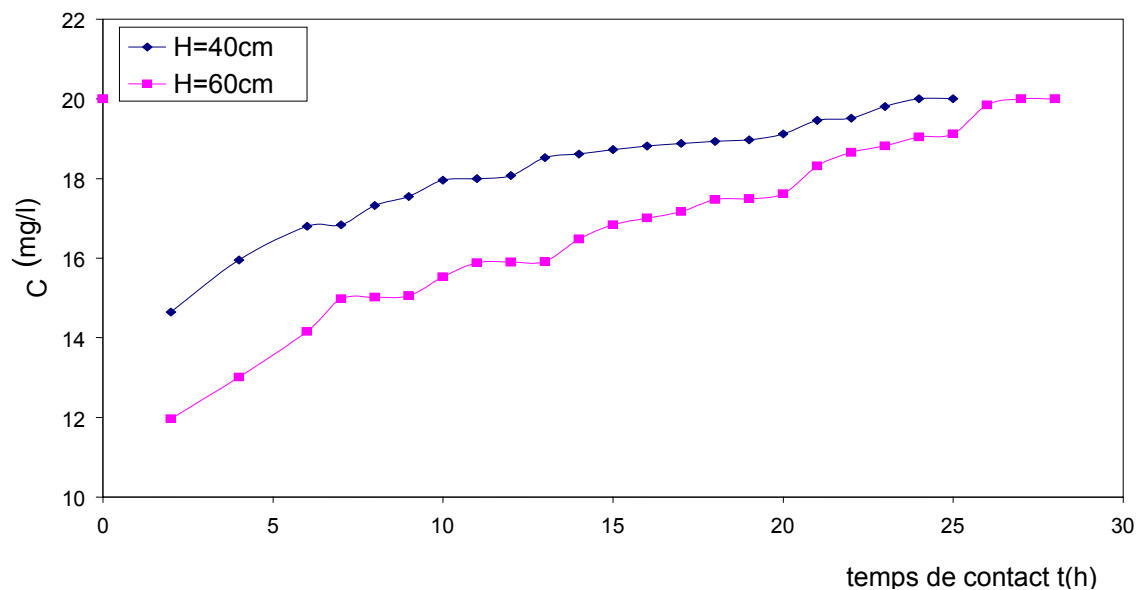


Figure 6.9 : Concentration finale de l'acide humique en fonction du temps-variation de la hauteur du lit de CAG

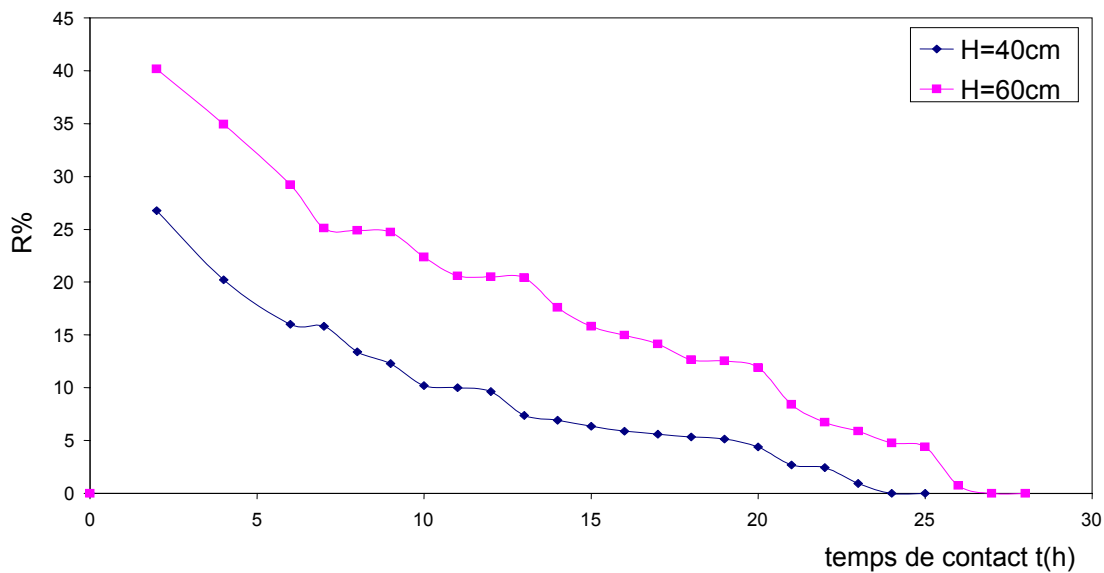


Figure 6.10 : rendement d'élimination des acides humiques en fonction du temps-variation de la hauteur du lit de CAG



La figure 6.10 représente les pourcentages d'élimination de l'AH calculés pour deux hauteurs différentes du lit de CAG alimentés par un même débit et fonctionnant dans les mêmes conditions et en même temps.

Théoriquement, une augmentation de la hauteur du lit de CAG entraîne une augmentation du temps de contact entre l'adsorbat et l'adsorbant d'où un accroissement du rendement d'élimination.

Nos résultats confirment ceci car ces derniers montrent qu'une augmentation de 20 cm conduit à une élévation de 12% d'élimination approximativement pendant les premières heures mais qui diminue ensuite progressivement au cours du temps.

Par ailleurs, on remarque que durant les cinq premières heures, l'adsorption est rapide : celle-ci est traduite par une chute au niveau des courbes présentées sur la figure 6.10, ce qui représente une variation d'élimination importante due à l'état de surface du CAG qui est encore riche en sites d'adsorption libres; cette variation diminue lentement par la suite .

On déduit alors qu'une augmentation de la hauteur du lit de CAG conduit à une augmentation des rendements d'élimination et des temps de saturation.

### 6.3. Isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption représentent les courbes caractéristiques des performances du couple adsorbant (CAG)-adsorbat (AH). Elles établissent la relation existante entre la quantité d'AH retenue par unité de masse de CAG et la concentration d'AH en solution à l'équilibre.

Ces manipulations sont effectuées à quatre pH différents à savoir : pH=5, pH=6, pH=7 et pH=8.

Les isothermes à pH=5, 6, 7 et 8 sont représentées respectivement sur les figures (6.11), (6.12), (6.13) et (6.14).

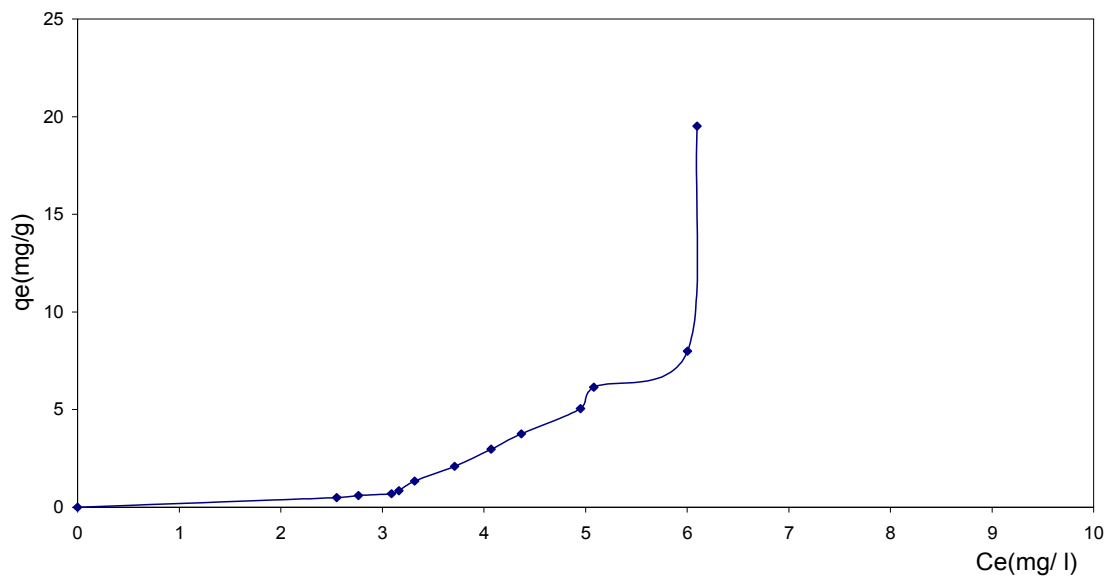


Figure 6.11 : Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=5

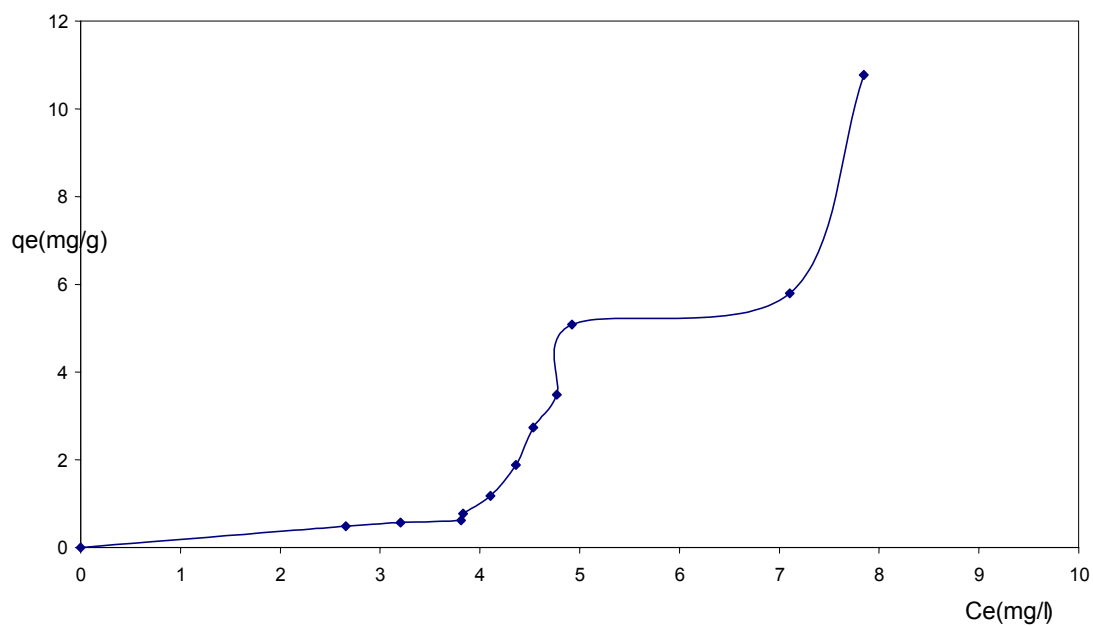


Figure 6.12: Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=6

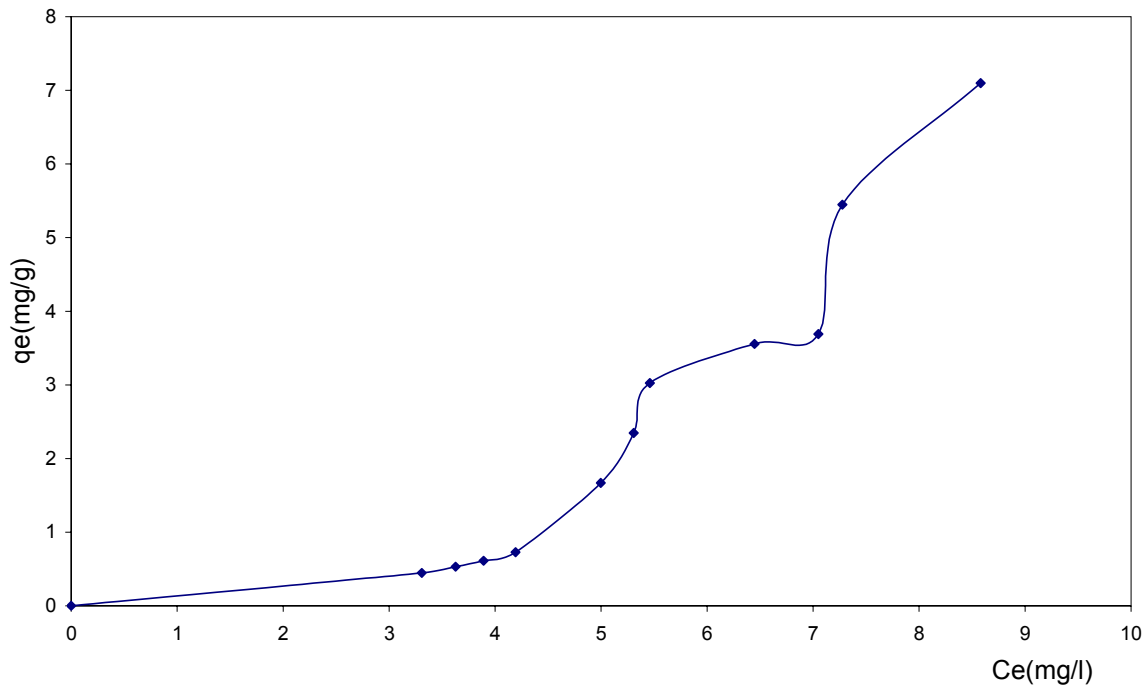


Figure 6.13 : Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=7

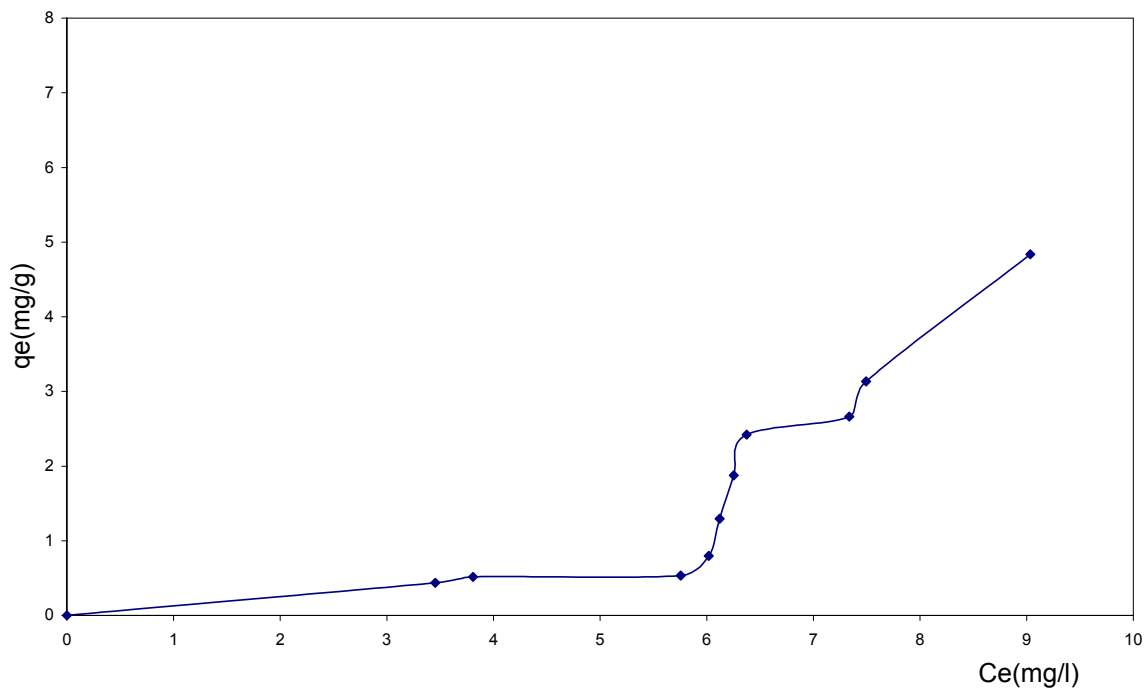


Figure 6.14 : Isotherme d'adsorption de l'AH sur CAG à pH=8

L'examen des isothermes d'adsorption donnant la quantité adsorbée en fonction de la concentration de l'acide humique par le CAG, après sept jours de contact, montre que ces courbes représentent des types d'adsorption de type S. Dans ce cas l'attraction par le charbon actif est supérieure aux attractions mutuelles entre molécules. Les molécules se rassemblent à la surface pour former des pellicules, ainsi le charbon actif est couvert de plusieurs couches de molécules d'acides humiques [122].

En effet, selon la classification de Gils et coll [123], la forme (S) est obtenue généralement lorsque les molécules de soluté ne s'accrochent aux adsorbants que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ceci est dû à un effet de synergie coopératif, où les molécules adsorbées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale.

✓ Formulation mathématique

Nos résultats expérimentaux ont été traités à l'aide du modèle de FREUNDLICH, qui est le plus couramment utilisé dans le cas du traitement des eaux, dans le but de permettre une meilleure description et apporter plus de précisions concernant le mécanisme d'adsorption [124].

Les résultats obtenus sont résumés dans le tableau en (Appendice E).

Les isothermes de Freundlich tracés permettent d'obtenir, par régression linéaire avec une qualité statistique satisfaisante, les valeurs des constantes (K et  $1/n$ ) qui sont regroupées dans le Tableau 6.6.

Tableau 6.6 : Variation des paramètres de FREUNDLICH en fonction du pH

	pH=5	pH=6	pH=7	pH=8
$R^2$	0.9648	0.8622	0.9616	0.776
$1/n$	3.8842	3.15	3.0994	2.569
$K (l.g^{-1})$	0.0114	0.0169	0.0108	0.014

L'obtention de coefficients de corrélation linéaire ( $R^2$ ) de rangs élevés (entre 0,776 et 0,9648) indique que le modèle FREUNDLICH permet une bonne description de l'adsorption des AH sur le CAG [125].

Les résultats illustrent nettement une différence d'adsorbabilité en fonction de la variation du pH.

Ainsi, si on compare les valeurs des constantes de FREUNDLICH données pour pH=7 et pH=5 (meilleures corrélation), on remarque que la valeur de K donnée pour pH=5 ( $K=0.0114$ ) est plus élevée que celle donnée pour pH=7 ( $K=0.0108$ ).

Les valeurs du coefficient ( $1/n > 1$ ) suggèrent que les liaisons d'adsorption sont fragiles et plutôt de types physiques. ( $1/n > 1$ ) indiquent généralement que les molécules de l'acide humique ne s'accrochent au solide que par l'intermédiaire d'un seul groupement et l'adsorption devient progressivement plus facile au fur et à mesure que la quantité adsorbée augmente. Ainsi, les premières molécules fixées facilitent l'adsorption des molécules suivantes à cause de l'attraction latérale ce qui donne une couche adsorbée à laquelle les molécules sont adsorbées verticalement [126].

Ces résultats traduisent une plus grande capacité d'adsorption aux pH acides et ceci est confirmé par les résultats obtenus lors de l'étude cinétique à différents pH.

## 6.4. Régénération du charbon actif

### 6.4.1. Introduction

Le charbon actif saturé peut être régénérer et réutiliser dans d'autres applications ; généralement la régénération thermique est la plus utilisé.

Dans cette partie, on procédera à la régénération du charbon actif saturé en acides humiques par deux voies thermique et nucléaire.

L'efficacité de la régénération a été déterminée par l'intermédiaire de l'indice d'iode et ceci en comparant les valeurs trouvées pour les échantillons régénérés à celle du CAG neuf.

La mesure de l'indice d'iode nous permettra également de déterminer la dose d'irradiation et la température optimale de régénération.

Pour confirmer ces résultats des photos au Microscope à balayage électronique (MBE) ont été prises. Enfin des spectres infrarouges ont été effectués.

#### 6.4.2. Résultats de la régénération

Les indices d'iode du charbon actif neuf, saturé en batch et en colonne sont portés sur le tableau 6.7.

Tableau 6.7 : Indices d'iode du CAG neuf et saturé

Type de CAG	$I_{I_2}$ (mg.g <sup>-1</sup> )
Neuf	869.95
Saturé en batch	401.32
Saturé en colonne	383.54

On remarque que les indices d'iode des charbons saturés sont relativement faibles (383,54 mg.g<sup>-1</sup> et 401,32 mg.g<sup>-1</sup>) par rapport au CAG neuf dont  $I_{I_2} = 869.95$  (mg.g<sup>-1</sup>). On remarque aussi que plus de 50% de la capacité du charbon actif a été utilisée.

##### 6.4.2.1. Régénération du charbon actif saturé en continu

En premier lieu, on s'intéressera à la régénération thermique et on déterminera la température optimale de régénération pour un temps d'exposition de 15 min au four. Puis on passera à l'étude de l'irradiation gamma et on déterminera également la dose optimale d'irradiation.

➤ Régénération thermique

La figure 6.15 illustre la variation de l'indice d'iode en fonction de la température de régénération.

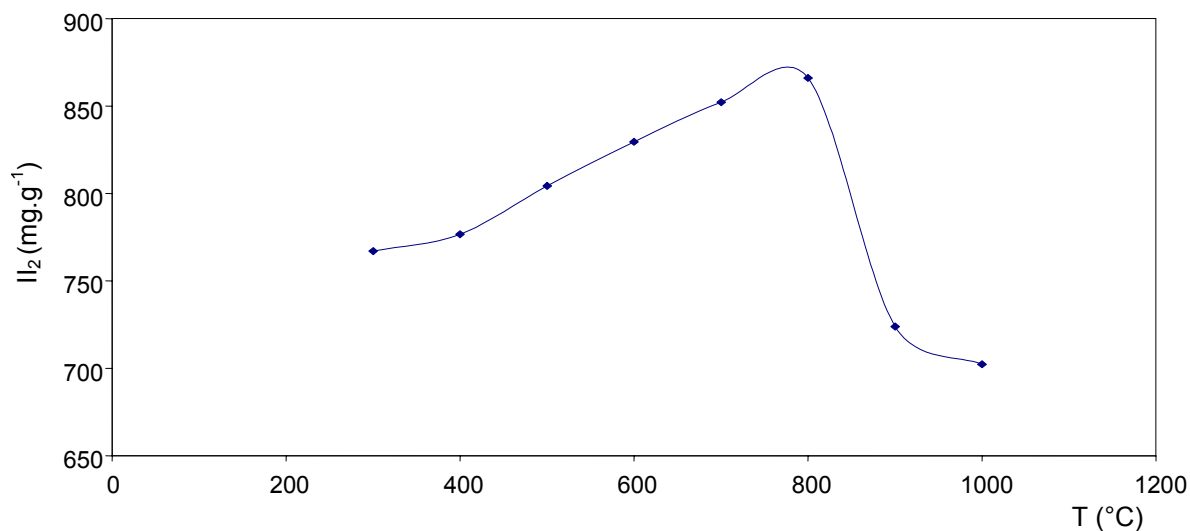


Figure 6.15 : Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de régénération du CAG saturé en colonne

➤ Régénération par irradiation Gamma

La figure 6.16 illustre la variation de l'indice d'iode en fonction de la dose d'irradiation.

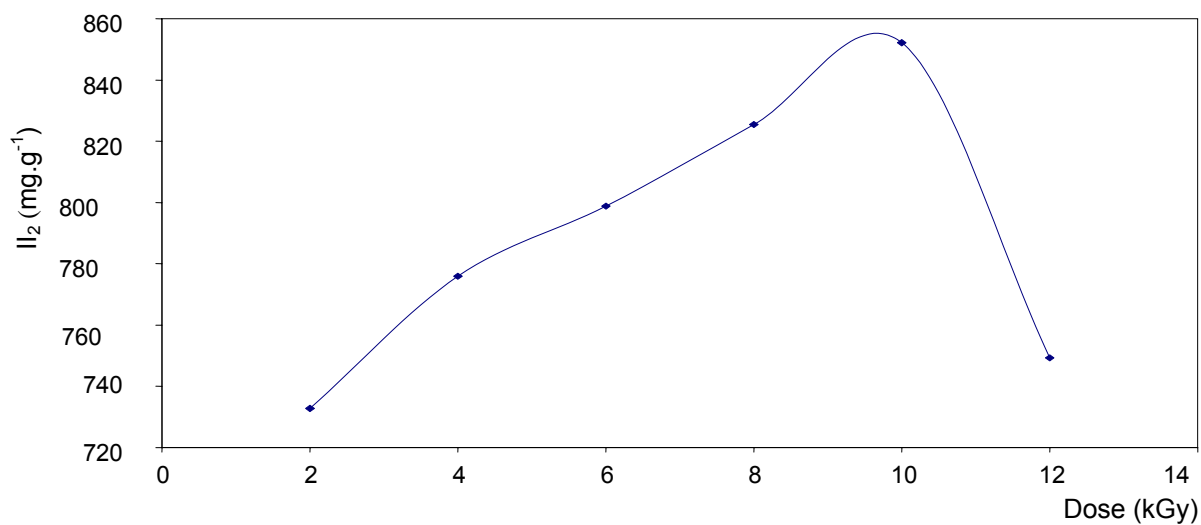


Figure 6.16 : Variation de l'indice d'iode en fonction de la dose d'irradiation du CAG saturé en colonne

D'après les figures (6.15) et (6.16) traduisant respectivement l'efficacité de la régénération thermique et nucléaire, on remarque que :

Pour la régénération thermique, la variation de l'indice d'iode suit un ordre croissant avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum, à partir duquel la tendance de la courbe va s'inverser :  $I.I_{2\max}=869 \text{ mg.g}^{-1}$  qui correspond à une température optimale de 780 °C.

En ce qui concerne l'irradiation gamma, la variation de l'indice d'iode suit également un ordre croissant avec l'augmentation de la dose d'irradiation jusqu'à atteindre un maximum, à partir duquel la tendance de la courbe s'inverse :

$I.I_{2\max}= (852.17 \text{ mg.g}^{-1})$ ; qui correspond à une dose optimale de 10 kGy.

Ces résultats montrent qu'à une température de 780 °C et une dose d'irradiation de 10 kGy, on atteint le meilleur rendement de régénération et donc de dégradation des acides humiques, puisque le CAG est redevenu opérationnel à plus de 90% par rapport au CAG neuf.

#### 6.4.2.2 Régénération du charbon actif saturé en batch

##### ➤ Régénération thermique

La figure 6.17 donne la variation de l'indice d'iode en fonction de la température de régénération.



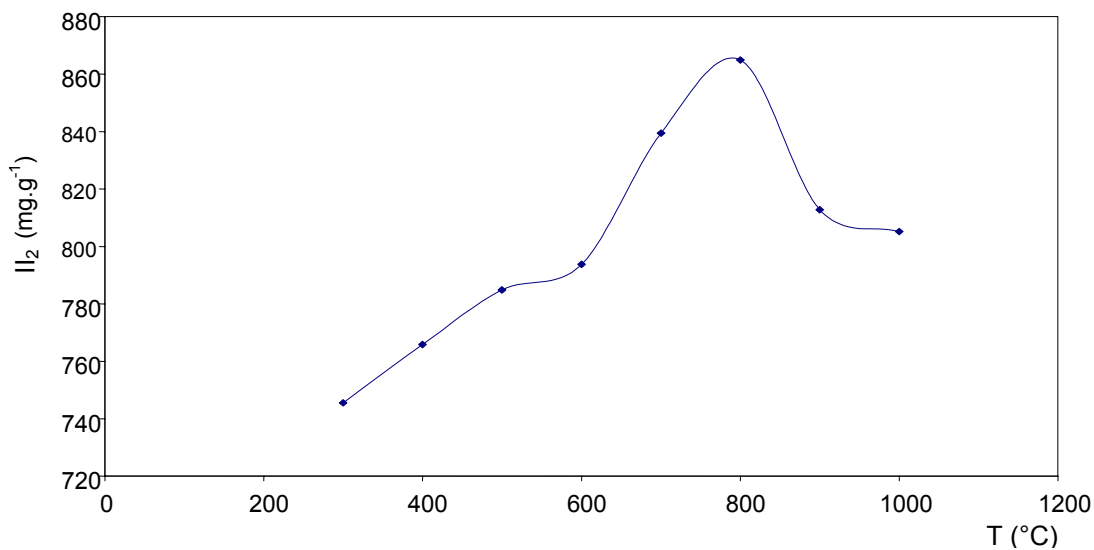


Figure 6.17 : Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de régénération du CAG saturé en batch

#### ➤ Régénération par irradiation Gamma

La figure 6.18 donne la variation de l'indice d'iode en fonction de la dose d'irradiation.

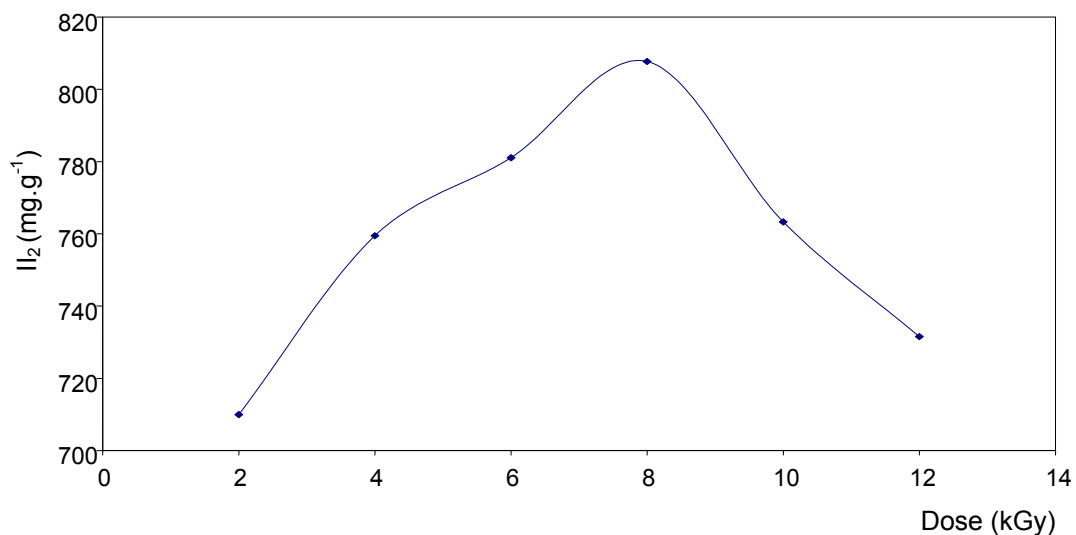


Figure 6.18: Variation de l'indice d'iode en fonction de la dose d'irradiation du CAG saturé en batch

D'après les figures (6.17) et (6.18) traduisant respectivement l'efficacité de la régénération thermique et nucléaire, on remarque que :

Concernant la régénération thermique, la variation de l'indice d'iode suit un ordre croissant avec l'augmentation de la température jusqu'à atteindre un maximum, à partir duquel la tendance de la courbe va s'inverser :  $I_{2max}=864.87 \text{ mg.g}^{-1}$  qui correspond à une température optimale de 800 °C.

Pour l'irradiation gamma, la variation de l'indice d'iode suit également un ordre croissant avec l'augmentation de la dose d'irradiation jusqu'à atteindre un maximum, à partir duquel la tendance de la courbe s'inverse :  $I_{2max}=807.72 \text{ mg.g}^{-1}$  qui correspond à une dose optimale de 8 kGy.

Ces résultats montrent qu'à une température de 800 °C et dose de 8 kGy, on atteint le meilleur rendement de régénération et de dégradation des acides humiques, puisque le CAG est redevenu opérationnel à plus de 90% par rapport au CAG neuf.

La cause de la diminution des indices d'iode à partir de 800°C pourrait être la fusion des matières minérales (silice) présentes initialement dans le charbon pour former une sorte de vitrage, ce qui entraîne la fermeture des pores du CAG [127].

L'action des rayonnements gamma sur les acides humiques n'est pas encore définie, compte tenu de la complexité de la structure de ces derniers. Néanmoins, les mécanismes sont connus pour les solutions d'acides humiques qui se dégradent après attaque d'espèces formées à partir de la radiolyse de l'eau (les  $\text{OH}^\bullet$  en particulier et les  $\text{H}^\bullet$ ), on pourrait donc attribuer la dégradation des acides humiques adsorbés sur le CAG à la présence d'humidité imprégnée [128].

#### 6.4.3. Temps d'exposition optimal

Après avoir déterminé la dose et la température optimale, on fait varier le temps d'exposition à la régénération thermique et ceci en prenant :  $t = 10, 13, 15$  et 18 minutes.

Deux températures ont été choisies, à savoir 800°C pour les échantillons obtenus par traitement en batch, et une température de 780°C pour les échantillons obtenus par traitement en continu.

Les résultats sont présentés dans la figure 6.19.

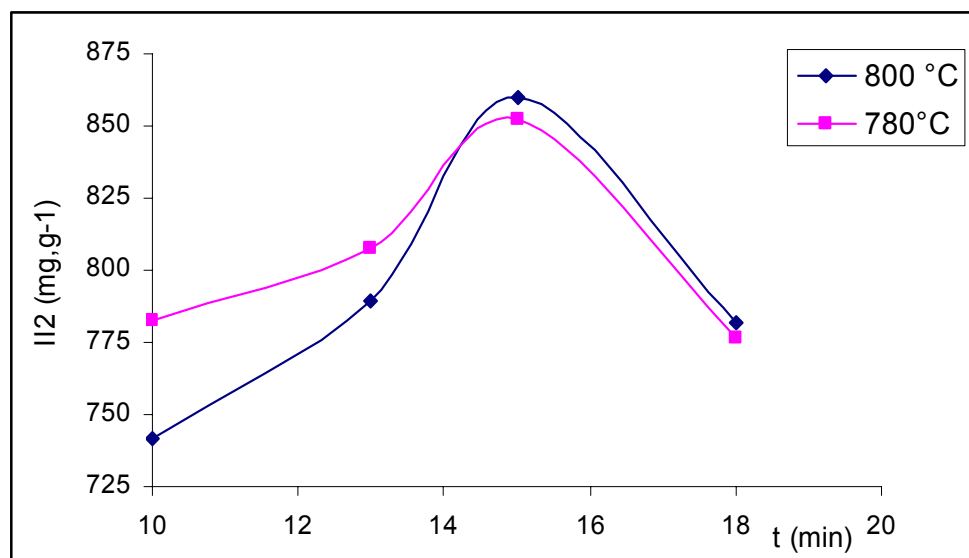


Figure 6.19 : Variation de l'indice d'iode en fonction du temps d'exposition du CAG à 800°C et 780°C

Au regard des graphes, on constate que les deux courbes passent par un maximum correspondant au temps optimal qui est de 15 minutes pour un indice d'iode de 860mg.g<sup>-1</sup> et 855 mg.g<sup>-1</sup> pour le mode en continu et en batch respectivement.

Cette étude sur le temps d'exposition optimal au niveau de la régénération thermique, a montré que le temps optimal est de 15 minutes, quel que soit la température (type de traitement, batch ou continu).

#### 6.4.4. Combinaison des deux régénérations

Ceci est réalisé dans le but d'avoir des indices d'iode plus important ou des températures de combustion plus faible. Pour ce faire, nous avons fixé la dose d'irradiation correspondant à la dose optimale (10 kGy pour le traitement en colonne et 8 kGy pour le traitement en batch).

Puis nous avons fait varier la température de combustion de 300°C à 800°C. L'essai a porté sur le CAG obtenu en colonne et en batch.

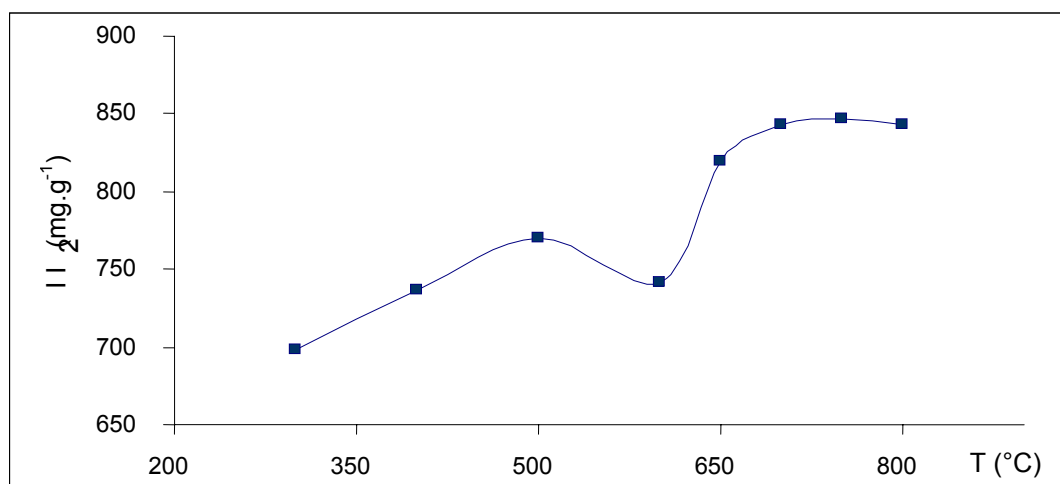


Figure 6.20: Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de combustion (CAG à 10 kGy)

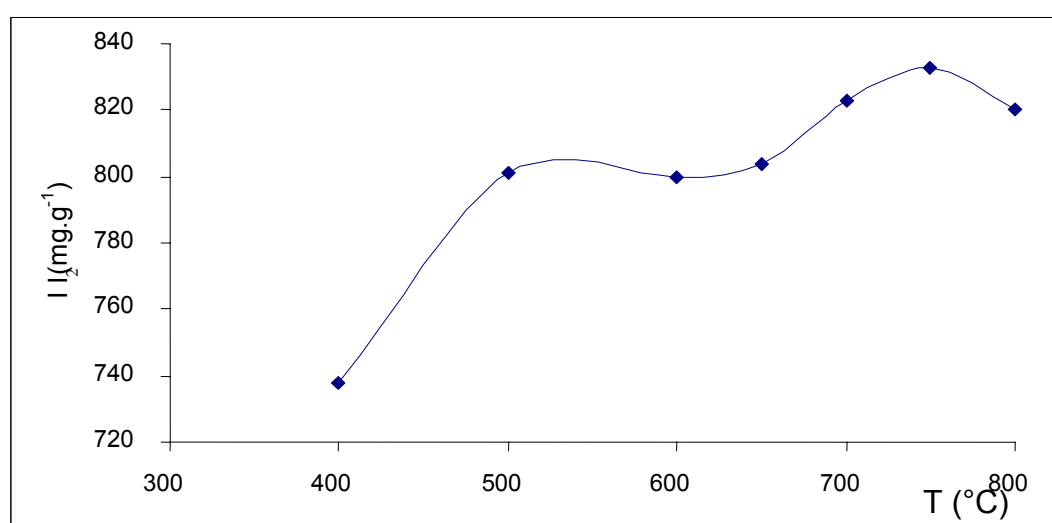


Figure 6.21: Variation de l'indice d'iode en fonction de la température de combustion (CAG à 8 kGy)

La variation de l'indice d'iode en fonction de la température (figure 6.20, 6.21) suit une courbe ascendante avec l'augmentation de la température de combustion, c'est à dire: l'indice d'iode augmente avec l'augmentation de la température, à 600°C on remarque un léger fléchissement. Mais, juste après on remarque une nette remontée de ce dernier et ceci en élevant la température, toutefois qu'on constate un meilleur indice d'iode à une température de l'ordre de 750°C.

L'effet escompté de la combinaison des deux régénérations n'a pas eu lieu, car elle n'a pas permis d'améliorer les indices d'iode d'une part et la température reste la même d'autre part.

Les résultats obtenus montrent que les deux voies de régénération adoptées dans notre étude, à savoir la régénération thermique et la régénération par irradiation gamma, sont d'efficacité comparables.

Cependant, la régénération gamma présente des avantages par rapport à la régénération thermique, à savoir la non-destructivité du charbon actif. Ainsi, dans le cas de la régénération thermique, on enregistre des pertes en cendres de 10 % après chaque régénération.

Sans oublier l'avantage que présente le procédé par irradiation gamma d'être propre lorsque toutes les mesures de sécurité sont mises en œuvre.

Le tableau 6.8 récapitule les résultats obtenus lors de cette étude :

Tableau 6.8 : Conditions optimales de régénération

Type de régénération	CAG saturé en Batch		CAG saturé en Colonne	
	Optimum	I.I <sub>2</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )	Optimum	I.I <sub>2</sub> (mg.g <sup>-1</sup> )
Irradiation $\gamma$ (kGy)	8	807,72	10	852,17
Régénération Thermique (°C)	800	864,87	780	869

## 6.5. Analyse par infrarouge

Cette technique nous a permis d'identifier les différents groupements fonctionnels à la surface de l'acide humique et le charbon actif régénéré. De plus, elle a permis d'établir une comparaison entre les fonctions initiales du charbon neuf et celles du charbon saturé et régénéré.

Les spectres IR sont réalisés, pour une longueur d'onde comprise entre 500 à 4000  $\text{cm}^{-1}$  avec une résolution de  $R=8$ .

Les figures 6.22 à 6.26 donnent les spectres pour les acides humiques, le CAG neuf, le CAG saturé et enfin le CAG régénéré.

Ces spectres montrent des bandes d'absorption caractéristiques des groupements fonctionnels [9, 129] :

### ➤ Spectre du charbon actif

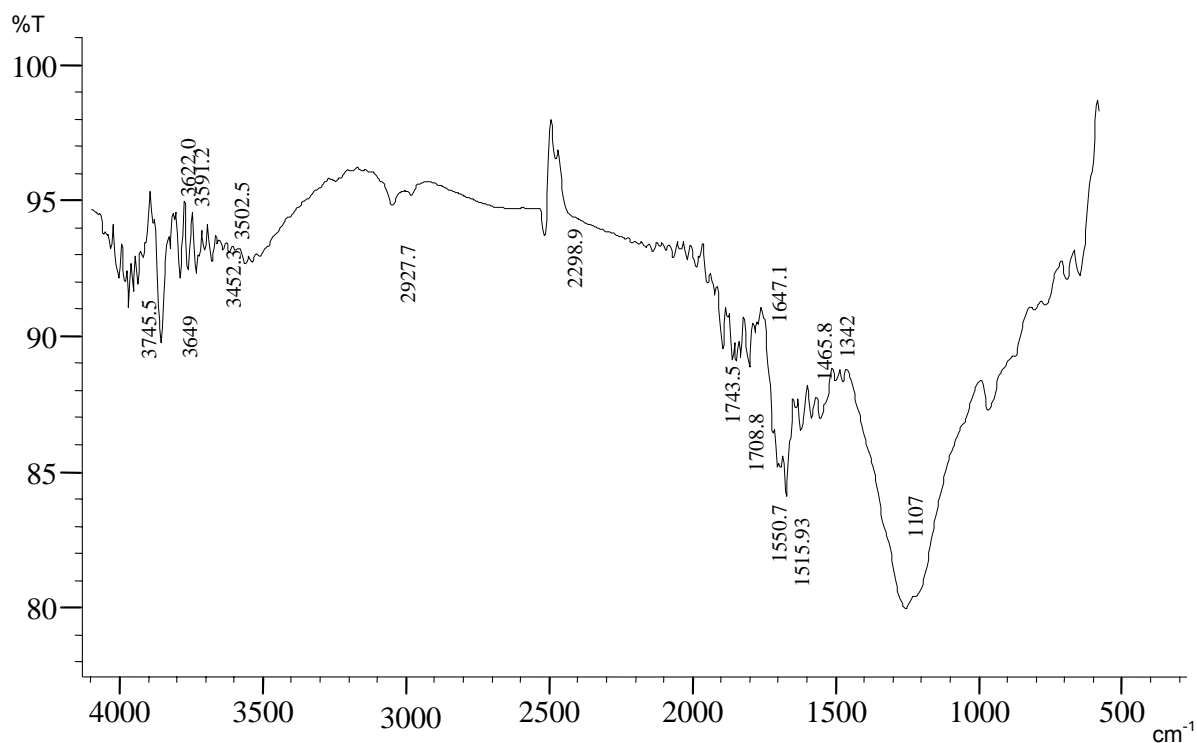


Figure 6.22 : Spectre infrarouge du CAG neuf

L'interprétation du spectre infrarouge du CAG neuf a permis de mettre en valeur les bandes suivantes :

1. Bande 3400-3600  $\text{cm}^{-1}$  : correspond aux hydroxyles liés qui peuvent être attribués à divers groupements fonctionnels : Alcool, Phénol et acide.
2. Bande 3452-3502.5  $\text{cm}^{-1}$  : correspond à des groupements amines.
3. pic à 2927.7  $\text{cm}^{-1}$  : correspond aux liaisons –CH.
4. pic à 2299  $\text{cm}^{-1}$  : correspond à des groupements nitriles –C≡N.
5. pic à 1743.5, à 1708.8 et à 1107.1  $\text{cm}^{-1}$  : correspondent aux liaisons C=O attribué respectivement aux fonctions acides, cétones et éthers.
6. pic à 1647.1  $\text{cm}^{-1}$  : correspond aux liaisons C=C ou aux liaisons H--groupement carbonyle (C=O).
7. double pic à 1515.9 et 1550.7  $\text{cm}^{-1}$  : indique l'aromaticité de la structure.
8. pic à 1465.8 et à 1342.4  $\text{cm}^{-1}$  : correspondent respectivement aux vibrations –CH<sub>3</sub> asymétrique et symétriques.

➤ Spectre des acides humiques

On retrouve sur le spectre infrarouge des AH les bandes suivantes :

1. Bande 3620-3700  $\text{cm}^{-1}$  : correspond aux argiles.
2. Bande 3448  $\text{cm}^{-1}$  : Ce pic d'absorbance correspondrait aux vibrations de valence de l'atome d'hydrogène dans les liaisons O-H, y compris celles des groupements COOH, des groupements N-H ainsi que dans les ponts H-intramoléculaires [130, 131,132]. Ceci est en parfait accord avec les modèles macromoléculaires proposés pour les matières humiques notamment par Schulten [133], où on suppose une abondance de groupements hydroxyles et des possibilités d'enroulement favorisant

l'établissement de liaisons hydrogène intramoléculaires, ce qui explique la largeur du pic et son intensité.

3. Bande 2920 et 2854,5  $\text{cm}^{-1}$  : correspond aux groupements aliphatiques -CH [134].

4. Bande 1647  $\text{cm}^{-1}$  : Cette bande d'absorbance est interprétée par différents auteurs comme indicatrice de l'existence de doubles liaisons C=C conjuguées avec des groupements C=O dans des noyaux aromatiques, ainsi que des quinones et des structures bêta-énolique-dicétone (-CH<sub>2</sub>-CO-CH=COH-) [130].

5. entre 1725 et 1640 $\text{cm}^{-1}$ , on peut observer la présence d'une bande harmonique correspondant à l'élongation de la liaison C=O des acides carboxyliques, des aldéhydes acycliques, des cétones et des quinones [135]. Notons que les vibrations angulaires des liaisons O-H dans la molécule d'eau absorbent dans une bande centrée à 1640  $\text{cm}^{-1}$ , ces vibrations pourraient donc contribuer à l'absorbance vers 1600  $\text{cm}^{-1}$  pour les échantillons qui ne seraient pas tout à fait secs.

6. Bande 1566.1 et 1627.8  $\text{cm}^{-1}$  : indique l'aromaticité de la structure [18].

7. Bande 1454  $\text{cm}^{-1}$  : L'absorbance dans cette région du spectre est imputée à la présence des structures aliphatiques, étant donné que cette bande correspondrait aux absorptions des vibrations de valence des liaisons C-H dans une structure aliphatique [132,136].

8. Bande 1033.8  $\text{cm}^{-1}$ , Ce pic serait dû selon Neimeyer [132], à l'absorbance correspondant aux déformations des liaisons C-O et C-H dans des structures ressemblant aux polysaccharides telles que la cellulose et l'hémicellulose résiduelle provenant de la dégradation de matière organique végétale.

9. 466.7  $\text{cm}^{-1}$  : correspondent à la silice.



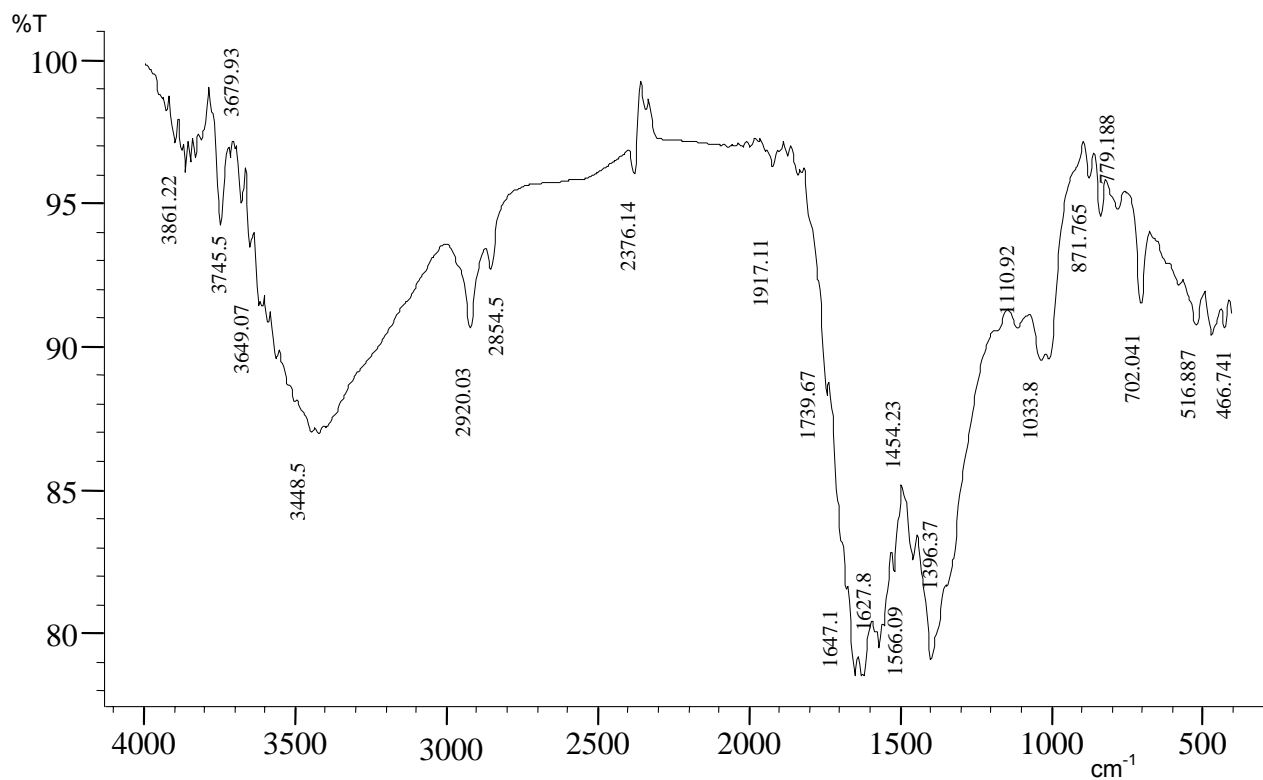


Figure 6.23 : Spectre infrarouge des AH synthétiques

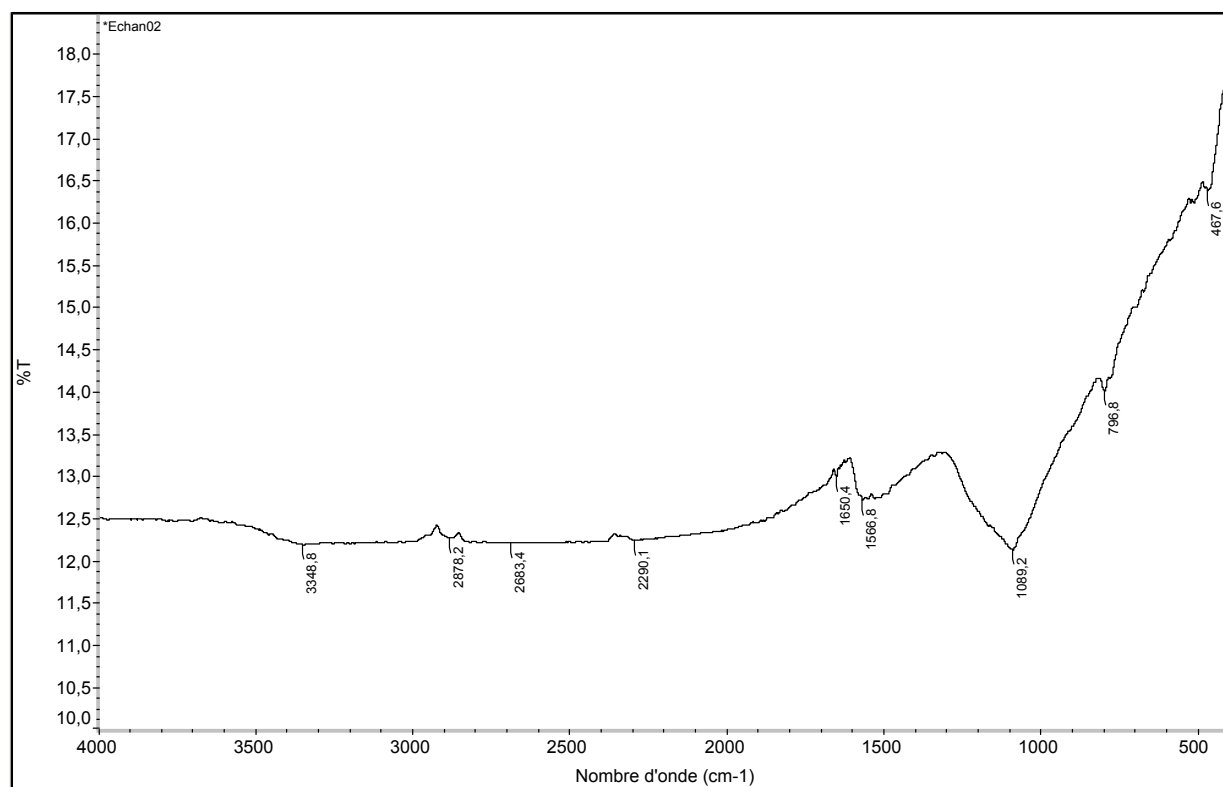


Figure 6.24 : Spectre infrarouge du CAG saturé en AH

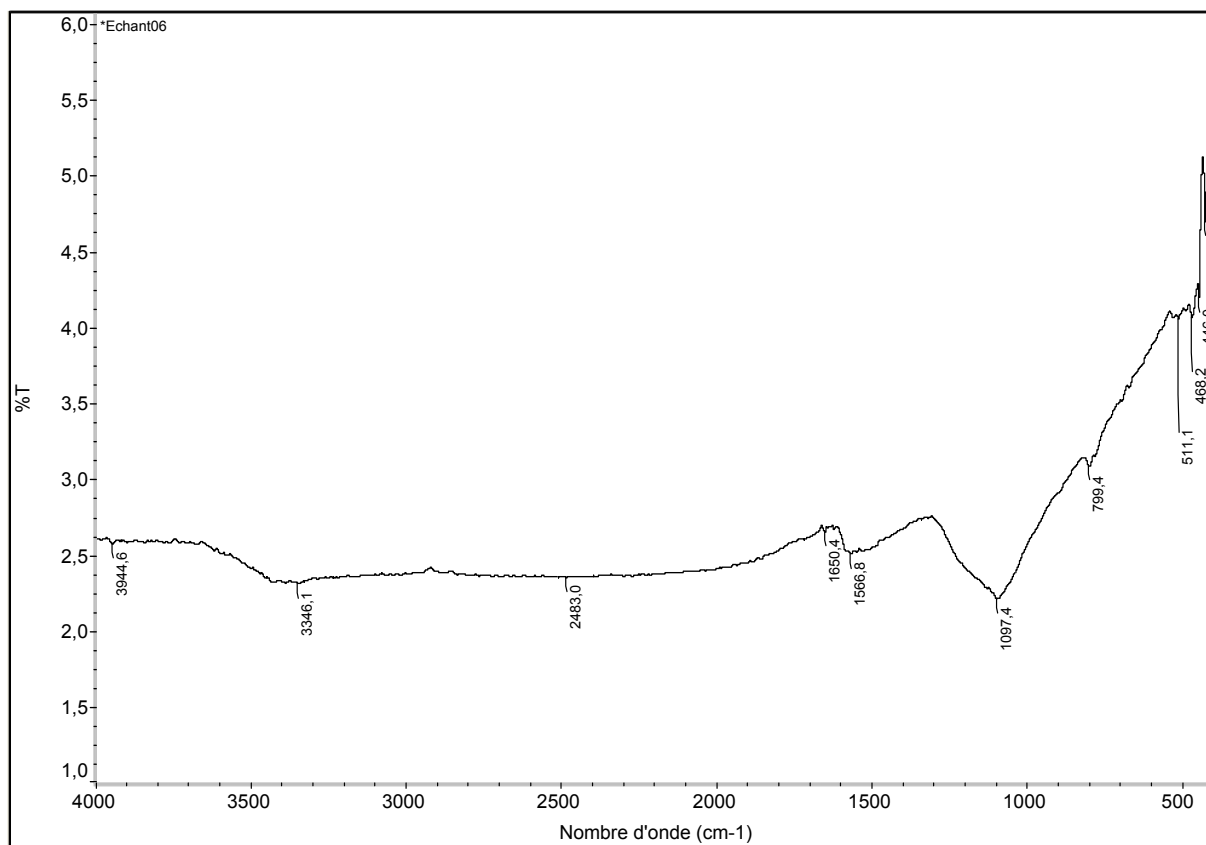


Figure 6.25 : Spectre infrarouge du CAG régénéré à 600 °C

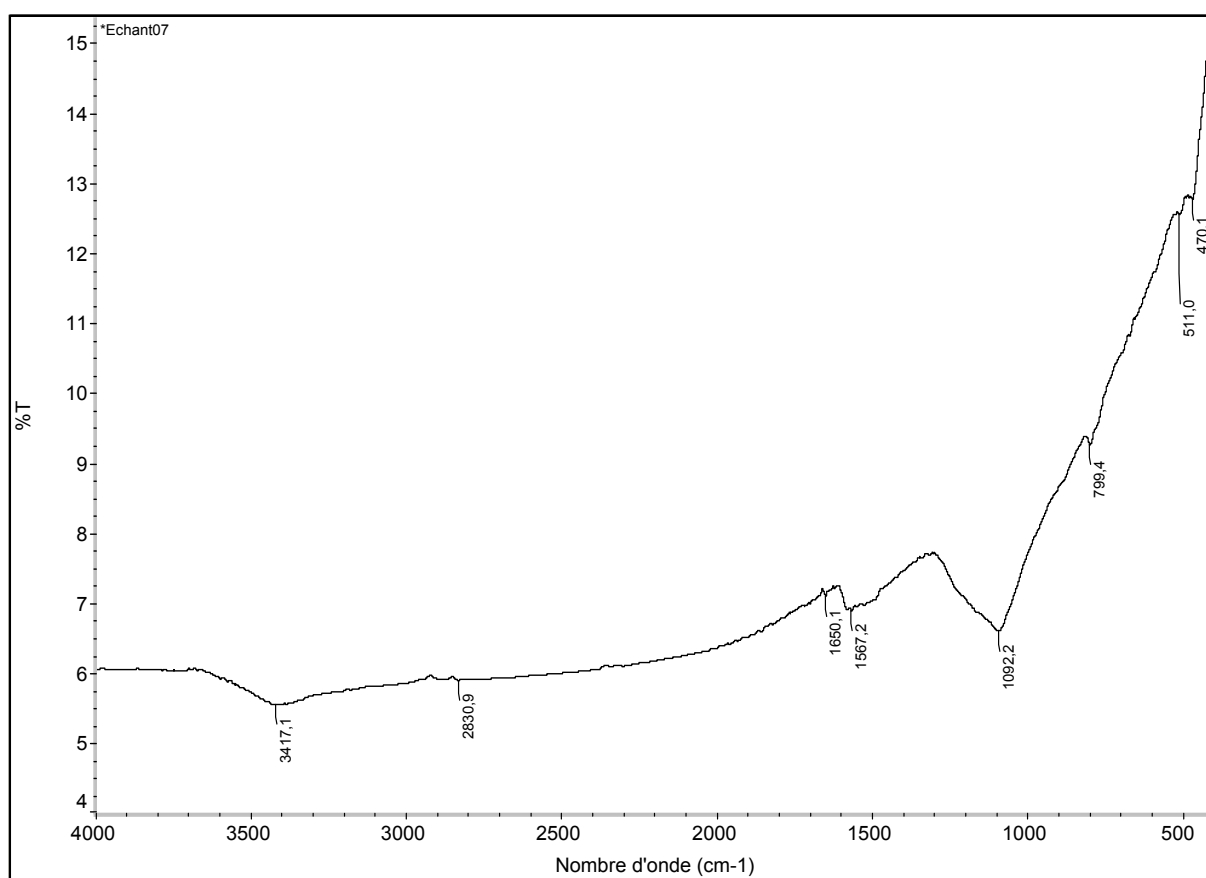


Figure 6.26 : Spectre infrarouge du CAG régénéré à 800 °C

On retrouve sur le spectre du CAG saturé de nouveaux pics apporté par les AH adsorbés, à savoir celui correspondant à la silice à  $467.6\text{ cm}^{-1}$ . On constate également une augmentation de l'aromaticité à partir de l'intensité des deux pics correspondants ( $1566.8\text{ cm}^{-1}$  et  $1650.4\text{ cm}^{-1}$ ).

A partir des spectres des CAG régénérés, on remarque que la température a un effet sur la structure du charbon puisqu'on constate une perte fonctionnelle de plus en plus importante lorsque la température augmente. En effet, les spectres des charbons actifs régénérés sont plus simples puisqu'on observe une disparition de pics à savoir celui à  $2290.1\text{ cm}^{-1}$  correspondant aux groupements nitriles.

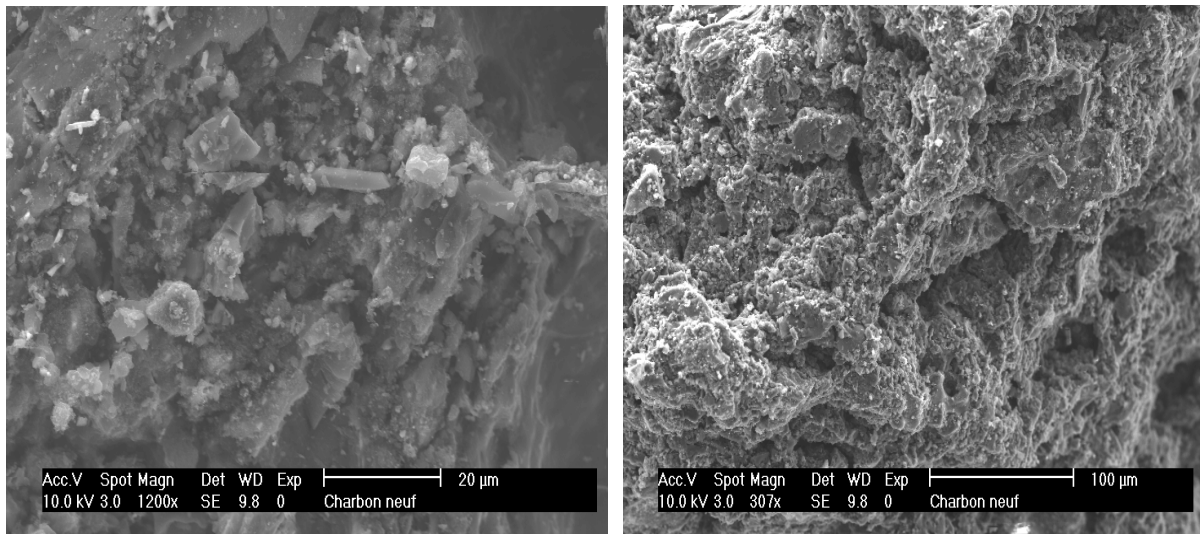
L'attaque thermique provoque l'ouverture des différentes chaînes, libérant des dérivés hydroxyles et acides caractérisés respectivement par les bandes de  $3348$  à  $3430\text{ cm}^{-1}$  pour les hydroxyles liés et par les bandes de  $1317$  et  $1423\text{ cm}^{-1}$  pour les dérivés carboxyles.

Le traitement thermique présente un pic supplémentaire à  $1650\text{ cm}^{-1}$  indiquant que la déshydratation thermique a provoqué la formation de doubles liaisons conjuguées au détriment des alcools secondaires. Parallèlement le pic caractéristique des groupements CHOH ( $1040\text{ cm}^{-1}$ ) diminue.

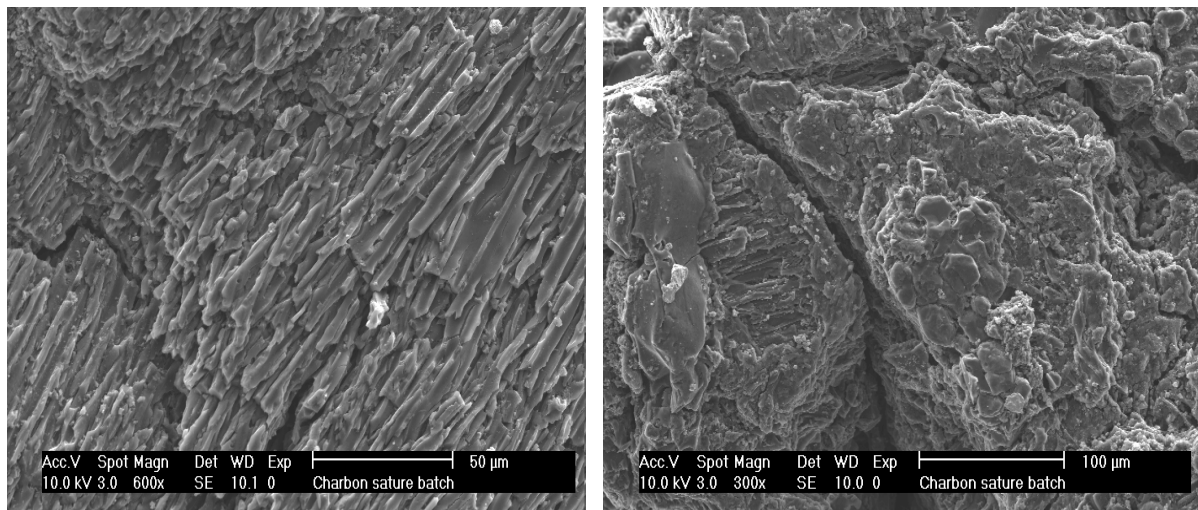
L'élévation de température entraîne une diminution de l'aromaticité (ou une augmentation du caractère aliphatique) par rapport au CAG saturé ce qui indique une dégradation des acides humiques, ceci est confirmé par la diminution de l'intensité des deux pics à  $1566.8\text{ cm}^{-1}$ .

## 6.6. Microscopie à balayage électronique (MBE)

Le charbon actif sous forme de grain a été observé à l'aide d'un microscope à balayage électronique. Les images du charbon neuf, saturé en batch, en colonne et le charbon régénéré sont présentées sur les figures 6.27 et 6.30 à deux agrandissements.



(a)

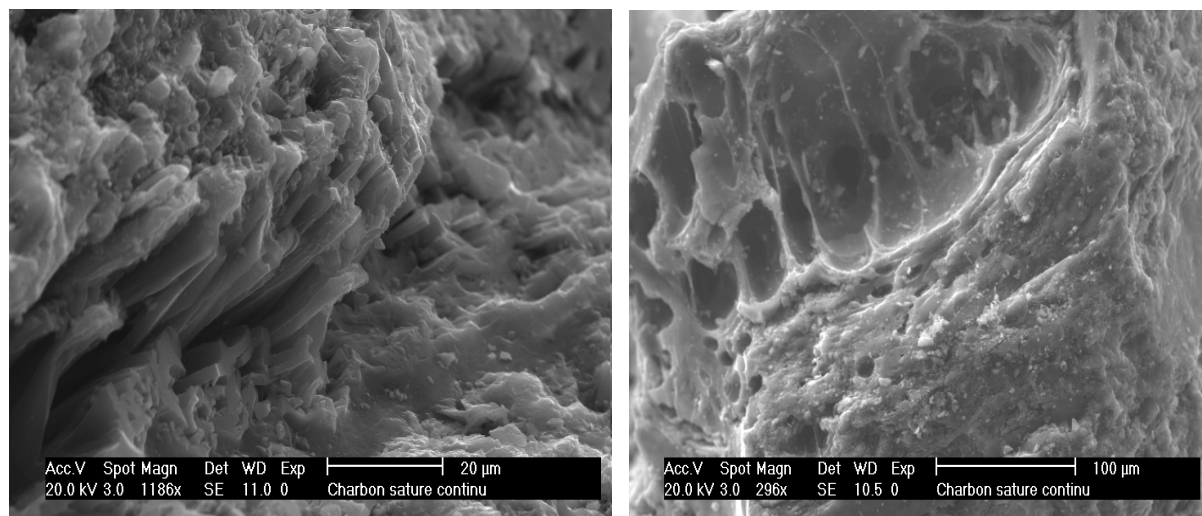


(b)

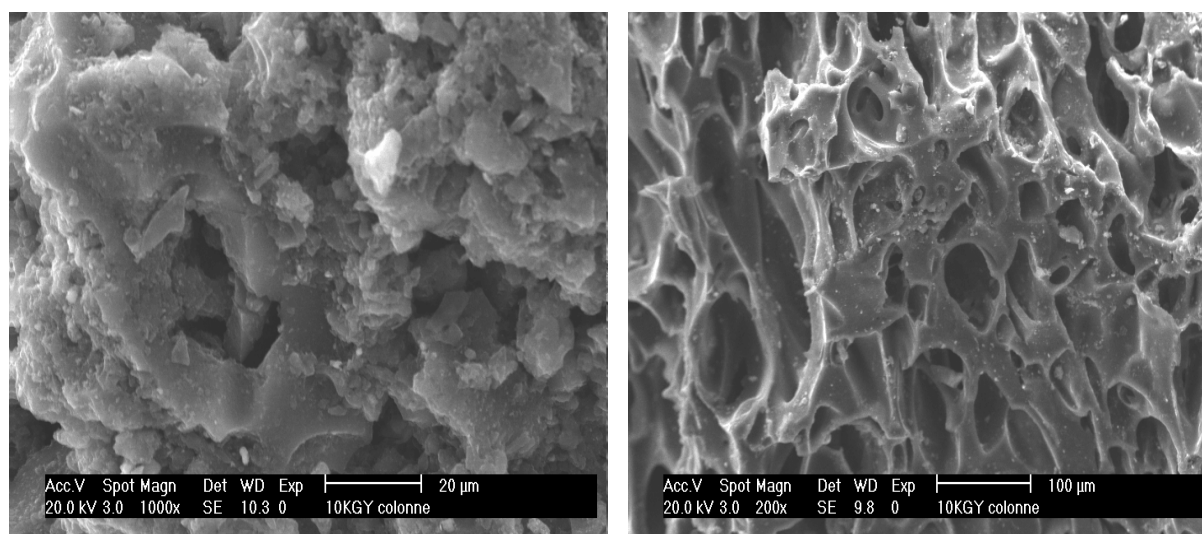
Figure 6.27 : photographie au MEB du CAG

a) Neuf

b) Saturé en Batch



(a)

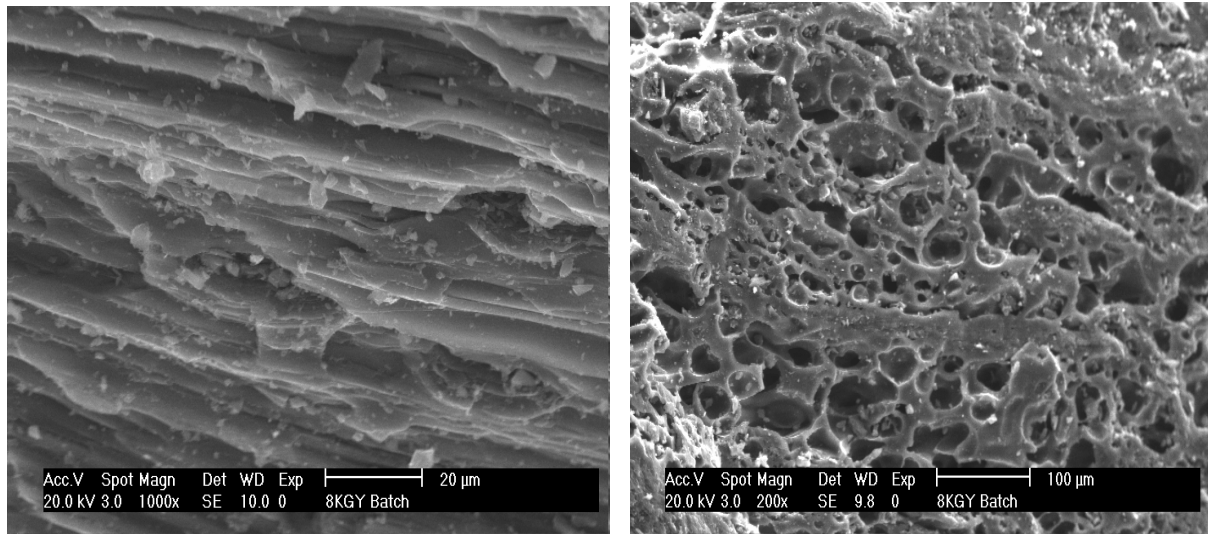


(b)

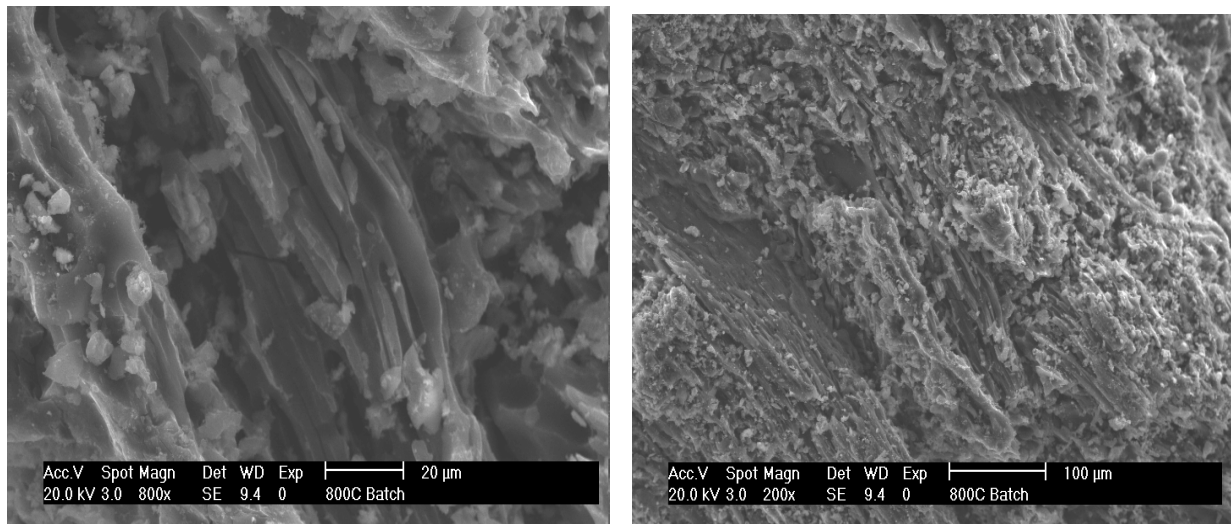
Figure 6.28 : photographie au MEB du CAG

a) Saturé en colonne

b) saturé en colonne régénéré par irradiation gamma



(a)



(b)

Figure 6.29 : photographie au MEB du CAG saturé en batch

a) régénéré par irradiation gamma

b) régénéré thermiquement

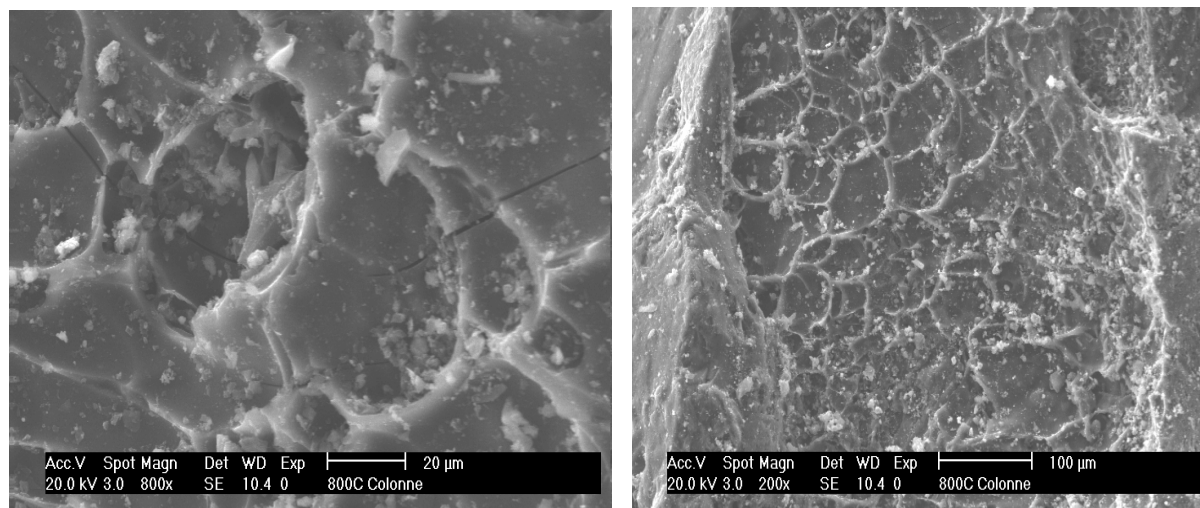


Figure 6.30 : photographie au MEB du CAG saturé en colonne régénéré thermiquement

L'observation microscopique permet de visualiser l'armure du tissu du charbon actif, c'est-à-dire la façon dont sont arrangées les pores, et les aspects des pores de du CAG.

On note des particularités au niveau de la surface externe de chaque échantillon de charbon actif. On visualise clairement l'obstruction des pores dans les échantillons saturés (emprisonnement des molécules d'AH dans les pores). Toutefois nous observons quelques irrégularités (les pores ne sont pas tous identiques).

L'efficacité de la régénération a été mise en valeur par ces photos présent (avant et après régénération).

La surface externe des charbons actifs régénérés est pleine de cavités, présentant une structure hétérogène en termes de taille et de forme. Globalement le CAG retrouve sa structure initiale après régénération. En effet les figures 6.28 (b), 6.29 et 6.30 montrent les pores bien débouchés du charbon actif.

Cependant, la régénération montre clairement qu'elle contribue au développement de la texture poreuse ayant pour résultat un facteur implorant pour l'adsorption. Mais on ne remarque pas de différences nettes lorsqu'on passe d'un mode à un autre.

## Conclusion

L'objectif fondamental de cette étude est d'une part l'élimination des acides humiques synthétiques par adsorption sur charbon actif en grain et en poudre, et d'autre part la régénération par voies thermique et nucléaire du charbon actif en grain saturé. Elle nous a permis de dégager quelques conclusions.

La conduite de ce travail a été associée dans sa première phase, à l'étude de l'adsorption des acides humiques synthétiques sur charbon actif en grains et en poudre.

Les tests d'adsorption des acides humiques par le CAG et le CAP ont montré que la capacité d'adsorption du CAP est de 45mg/g pour une concentration à l'équilibre de 5mg/g et elle est de 10mg/g pour une  $C_e$  de 10 mg/g pour le CAG. Ces résultats confirment que la capacité d'adsorption du CAP est nettement plus grande que celle du CAG.

Les résultats obtenus montrent que la capacité d'adsorption des acides humiques par le CAG augmente avec la diminution du pH. Ainsi, une diminution du pH de 11 à 3 entraîne à une augmentation de la capacité d'adsorption de 46% à 67%.

L'étude de l'influence de la concentration initiale, a montré qu'une augmentation de la concentration de 3 à 20  $\text{mgL}^{-1}$  entraîne une augmentation de la capacité d'adsorption ultime de 0.44 à 1.95  $\text{mg.g}^{-1}$ .



L'étude de l'influence de la hauteur du lit de charbon actif a montré qu'une augmentation de la hauteur du lit de CAG conduit à une augmentation des rendements d'élimination et des temps de saturation.

Les isothermes d'adsorption sont du type S, le modèle de Freundlich permet une bonne description de ces dernières.

Dans la deuxième phase de cette étude, nous avons procédé à la régénération du CAG saturé au cours de la première phase, par les deux voies thermique et nucléaire.

Pour la régénération thermique du CAG saturé en acides humiques, les meilleurs rendements de régénération ont été obtenus à des températures optimales avoisinant les 800°C, les indices d'iode correspondants sont de l'ordre de 860mg.g<sup>-1</sup>.

La régénération par irradiation gamma (<sup>60</sup>Co\*), permet d'obtenir des indices d'iode allant de 800 à 850 mg.g<sup>-1</sup> pour des doses optimales entre 8 et 10 kGy.

Ces résultats sont très encourageants puisqu'on récupère après régénération plus de 90% de la capacité initiale du CAG.

Le temps d'exposition optimal pour la régénération thermique est de 15 minutes, quel que soit la température et le type de traitement (batch ou continue).

La combinaison des deux régénérations n'a pas permis d'améliorer les indices d'iode (I.I<sub>2</sub> = 832.67 et 847 mg.g<sup>-1</sup>) d'une part et la température reste la même d'autre part.

Ceci nous permet de dire que les deux modes de régénérations sont d'efficacité comparables. Cependant, la régénération gamma (<sup>60</sup>Co\*) présente des avantages par rapport à la régénération thermique, à savoir la non destructivité du procédé et coût moins élevé.

L'analyse par infrarouge nous a permis de retrouver les groupements caractéristiques de la structure des acides humiques et du CAG. Ainsi, l'examen des spectres infrarouges des échantillons régénérés par traitement thermique, nous a

permis de confirmer la dégradation des acides humiques en comparant ces derniers avec le spectre du CAG saturé.

Le charbon actif sous forme de grain a été observé à l'aide d'un microscope à balayage électronique. On a visualisé clairement la porosité du charbon actif régénéré qui met en évidence la bonne régénération.

Même si la compréhension de tous les mécanismes impliqués dans le phénomène de dégradation n'est pas encore bien établie, le processus de la régénération a démontré sa faisabilité. Cependant, il est impératif de développer ce processus afin de réduire le coût élevé de régénération.

Une perspective est envisageable pour poursuivre notre étude qui est l'irradiation des eaux par rayonnements gamma, sans passer par une élimination des substances humiques par adsorption sur charbon actif. Enfin, le développement de procédés de traitements des eaux tels que celui traité dans ce travail présente un avenir certain de par l'intérêt croissant des besoins en eau.

---

## APPENDICE A

### LISTE DES SYMBOLES ET DES ABREVIATIONS

Abs	: Absorbance
AF	: Acide Fulvique
AH	: Acide humique
BET	: Brunauer-Emmett-Teller
$C_e$	: Concentration à l'équilibre
CAG	: Charbon Actif en Grains
CAP	: Charbon Actif en Poudre
$^{60}\text{Co}$	: Cobalt 60
Da	: Dalton (g/mole)
$I_{I_2}$	: Indice d'Iode
IR	: Infrarouge
MON	: Matière Organique Naturelle
MBE	: Microscope à Balayage Electronique
pH	: potentiel d'Hydrogène
$q_e$	: capacité d'adsorption
$q_e^\infty$	: capacité d'adsorption ultime
$R^2$	: coefficient de corrélation linéaire
SH	: substance humique
THM	: Trihalométhanes
UV	: Ultra violet
$\lambda$	: Longueur d'onde
ZTM	: Zone de Transfert de Matière

## APPENDICE B

### Caractéristiques de notre acide humique synthétique (ACROS Organics-Product 12086) Humic Acid, Sodium salt

#### Spécifications

Apparence	poudre cristalline noire
Origine	végétale
Pureté	50 à 60 %
Pertes par séchage	15 % à 25 % (105°C, 4 heures)
Cendres	15 % à 25 % (800°C, 4 heures)
Point de fusion	300°C

#### Caractéristique de notre CAG (PICACARB 1240)

$$BET = 1100 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$$

#### Spécifications physico-chimiques

Densité Apparente	0,40 – 0,50
Humidité à l'emballage	6 %
Cendre	10 %
Dureté (min)	90 %
Indice d'Iode	950 (mg.g <sup>-1</sup> )

#### Granulométrie disponible

Taille effective	0,5 – 0,7 mm
Coefficient	< 1,8

Fiche technique PICACARB fournit par: *la société* STRM Blida. Algérie

## Caractéristique de notre CAP (NORIT SAM 35)

### Spécifications

Densité Apparente	0,40 – 0,50
Humidité au conditionnement (au maximum)	10 %

### Caractéristiques Générales

Indice d'Iode	850 (mg.g <sup>-1</sup> )
Adsorption du bleu de méthylène	15g / 100g
Surface totale (BET)	925 (m <sup>2</sup> .g <sup>-1</sup> )
Densité apparente (tassé)	400 (kg.m <sup>-3</sup> )
Granulométrie D <sub>50</sub>	20 µm
Teneur en cendre	5 % massique
pH	alcalin

## APPENDICE C COURBES D'ETALONNAGE

A partir d'une solution concentrée d'acide humique, une série de solutions de concentration comprise entre 1 à 10 mg/l est préparée à différentes valeurs pH (3 à 11), des mesures de l'absorbance UV sont effectuées à 254 nm.

Les résultats obtenus sont donnés e termes des courbes d'étalonnage exprimant la densité optique mesurée à 254 nm en fonction de concentration des acides humiques dans la solution.

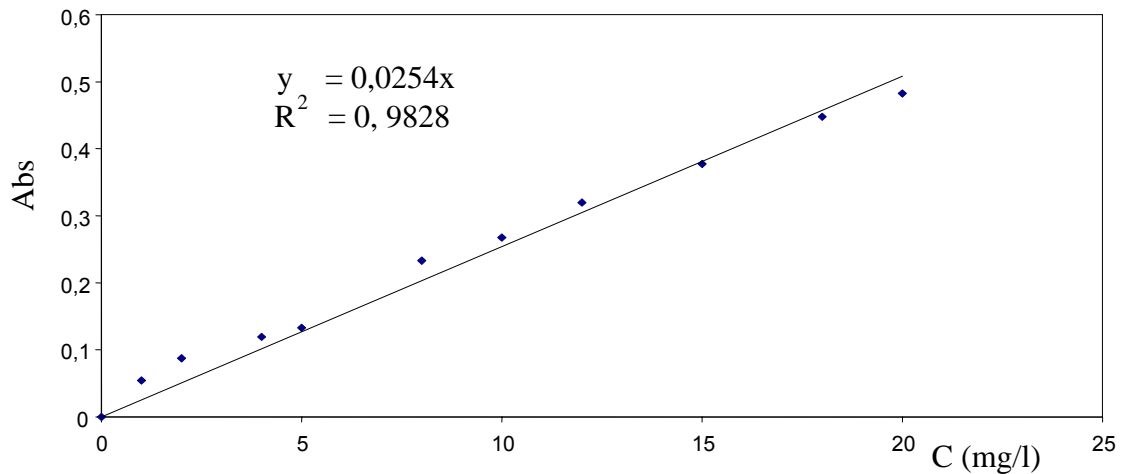


Figure C.1 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=3

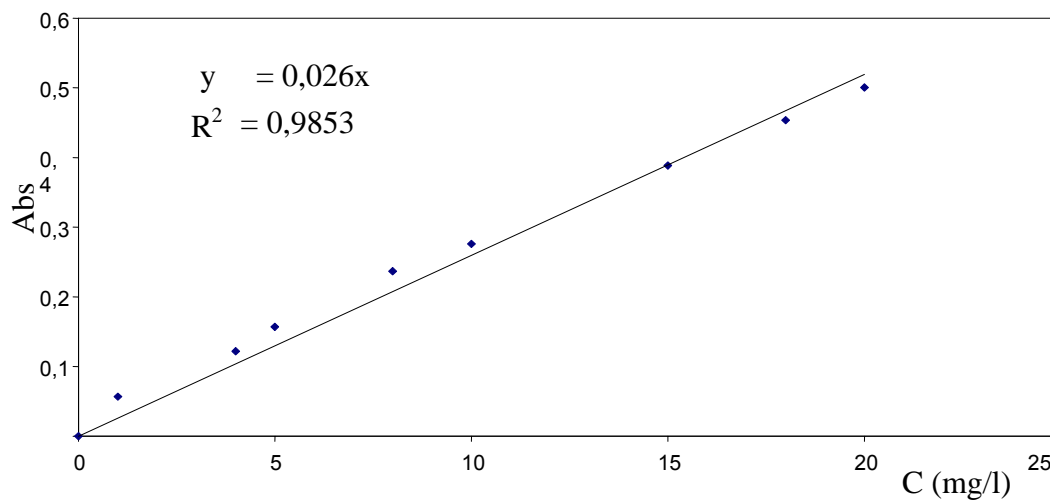


Figure C.2 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=5

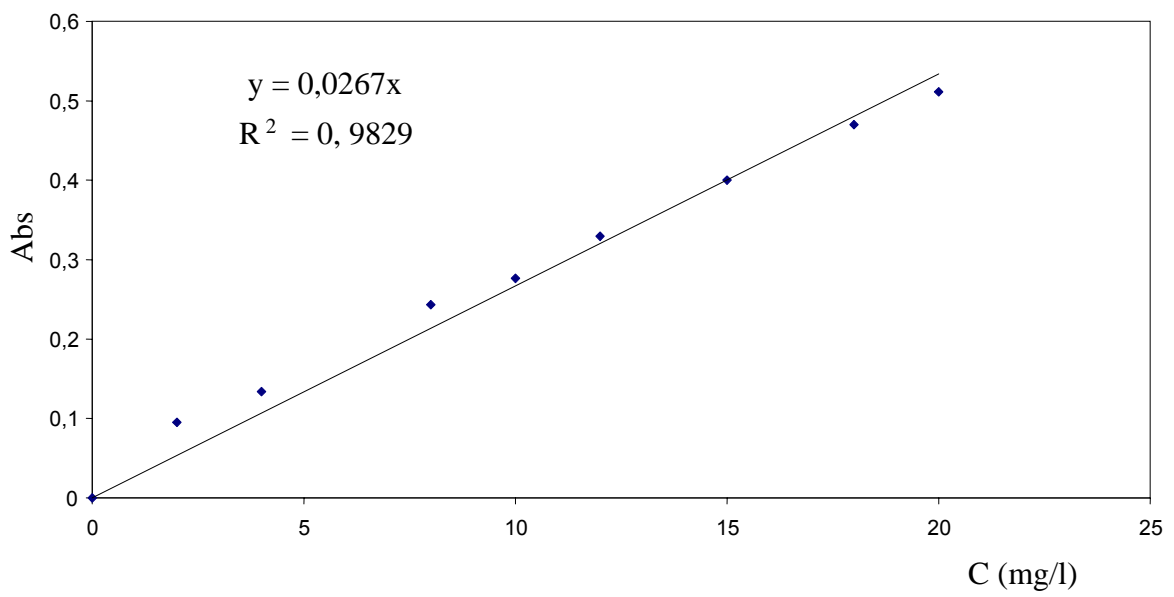


Figure C.3 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=6

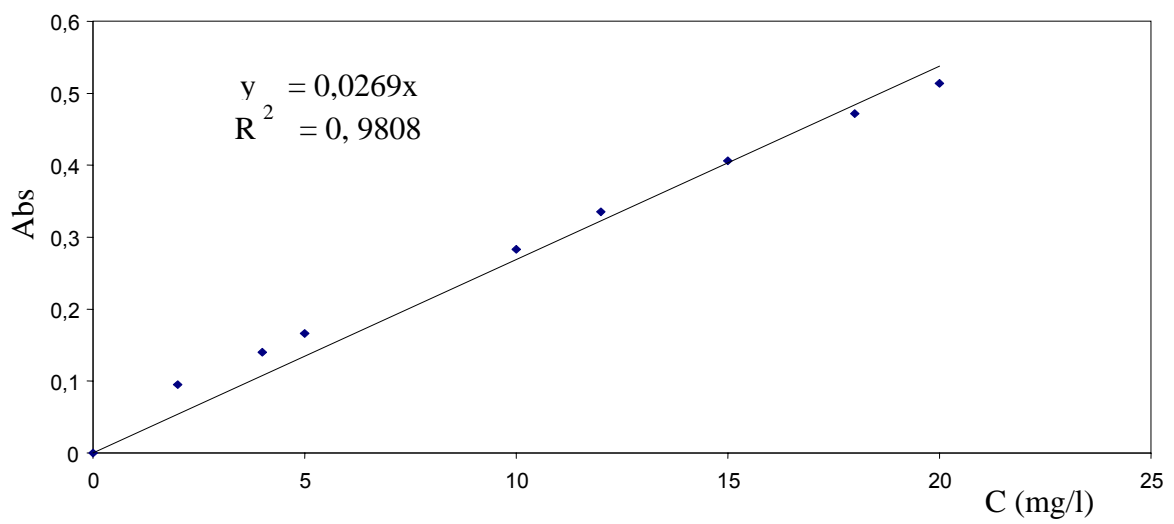


Figure C.4 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=7

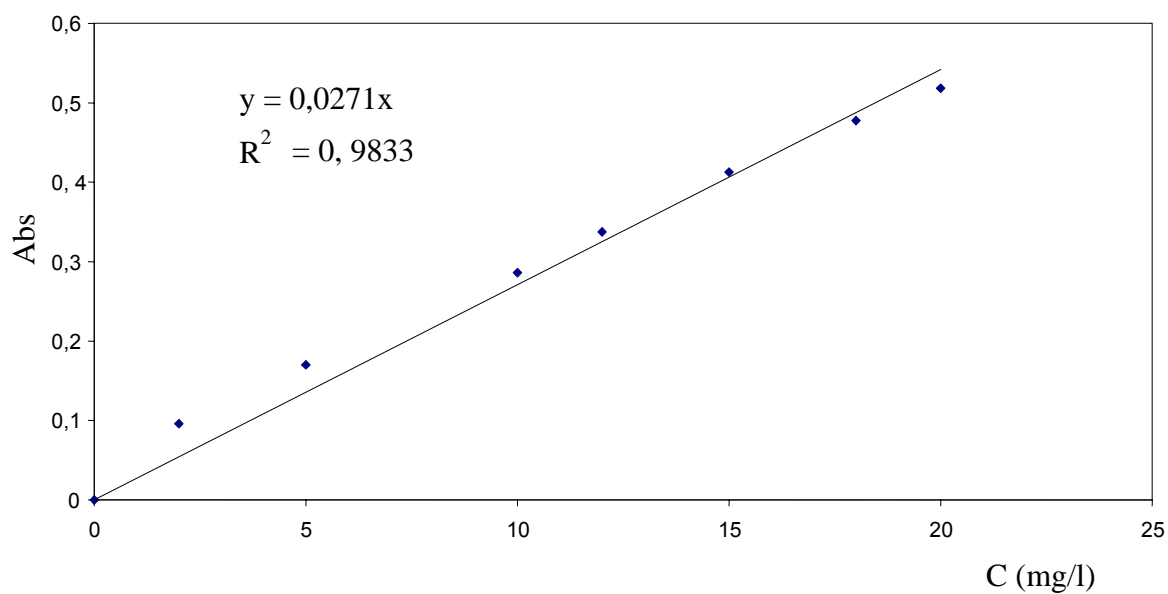


Figure C.5 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=8

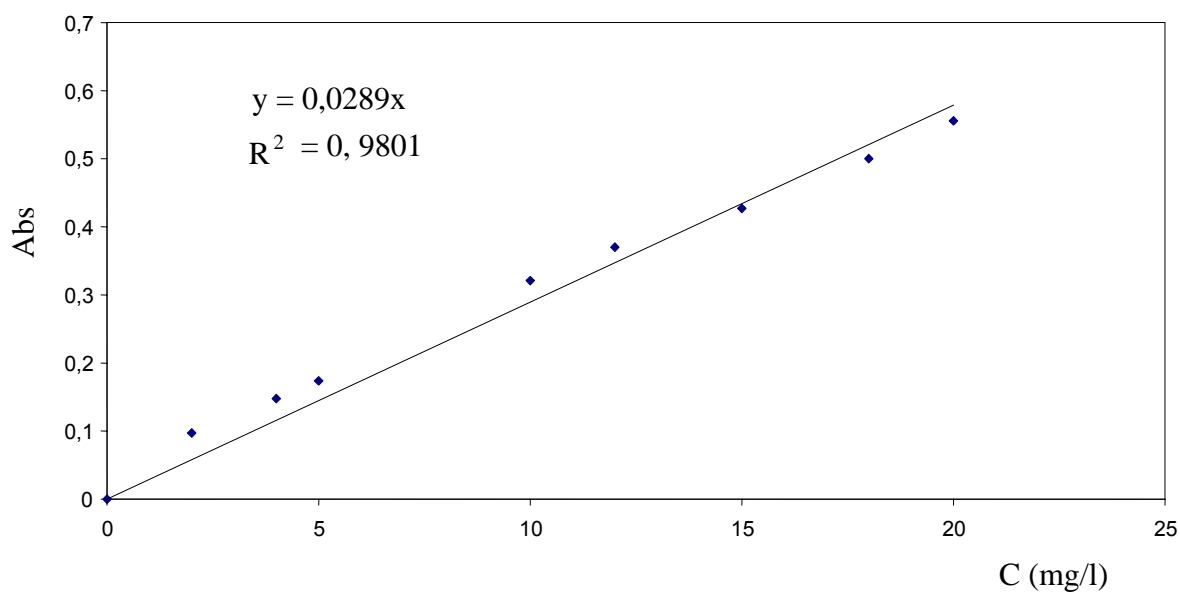


Figure C.6 : Courbe d'étalonnage de l'acide humique à pH=11



## Application de la Forme linéaire du modèle de FREUNDLICH

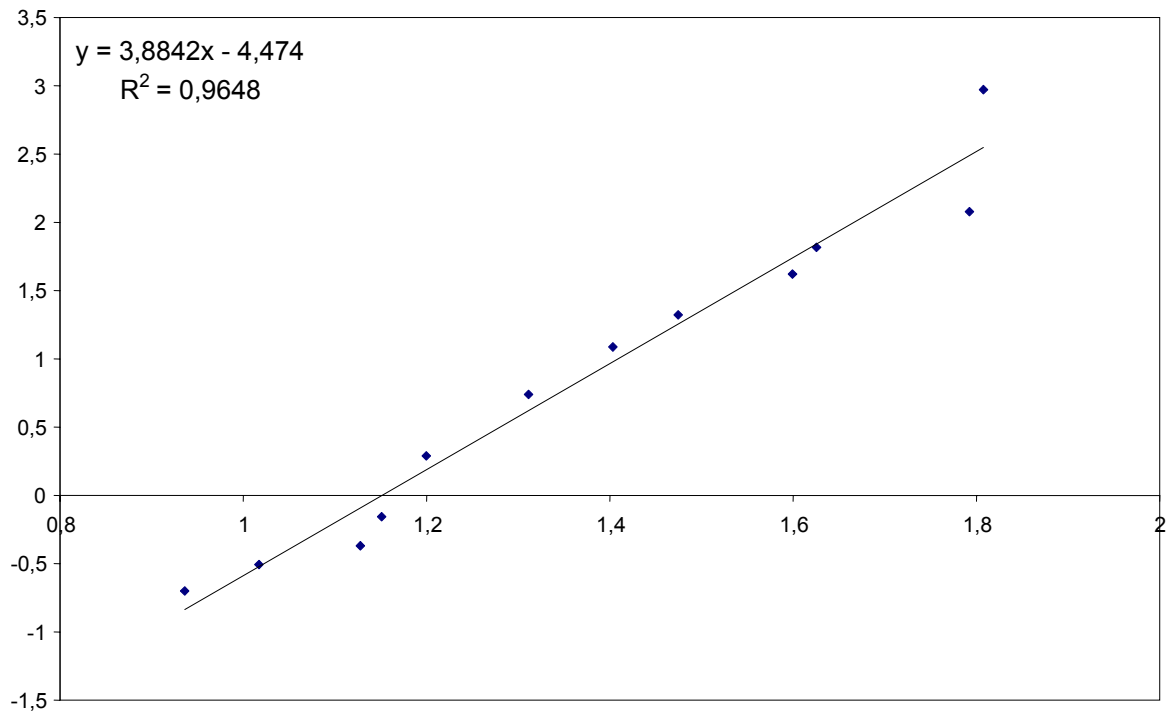


Figure E.1 : Application de la forme linéaire de l'équation de FREUNDLICH aux résultats de l'isotherme à pH=5

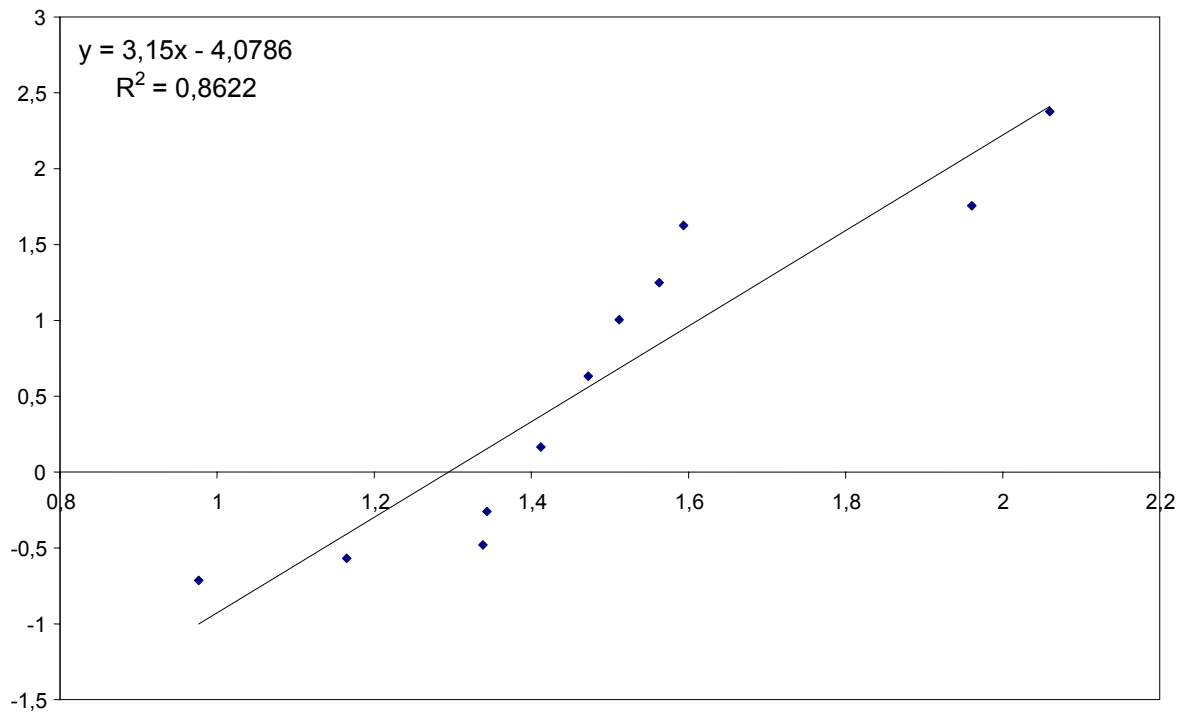


Figure E.2 : Application de la forme linéaire de l'équation de FREUNDLICH aux résultats de l'isotherme à pH=6

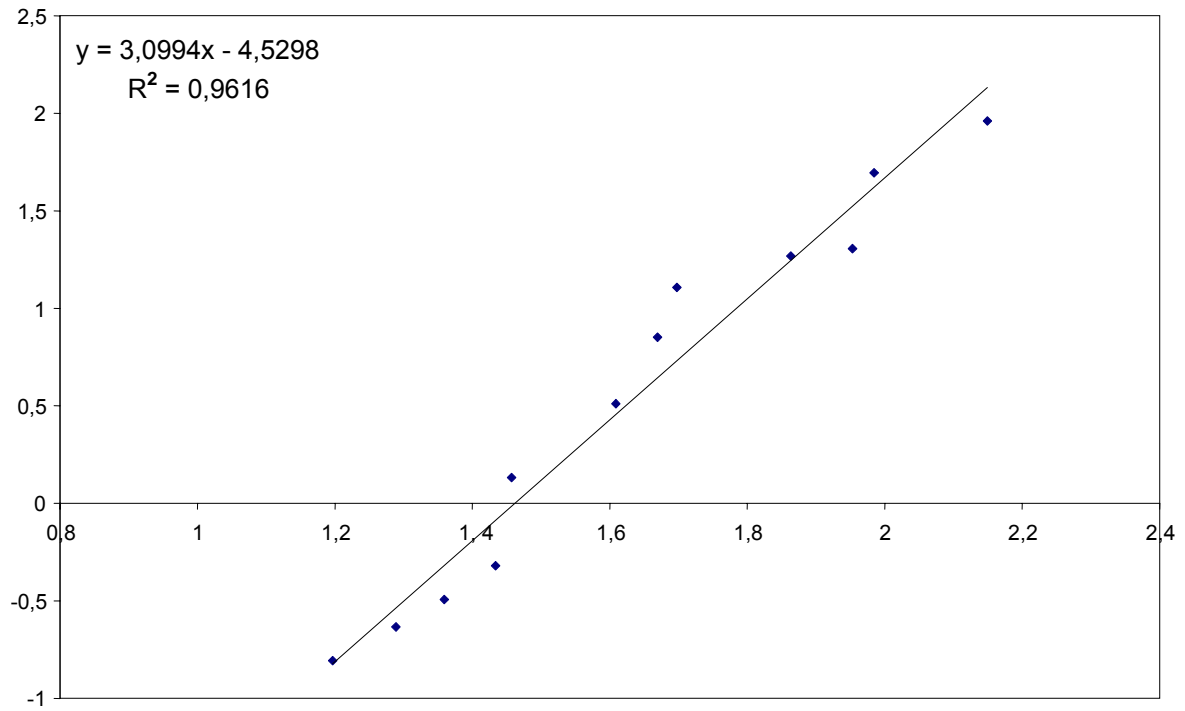


Figure E.3 : Application de la forme linéaire de l'équation de FREUNDLICH aux résultats de l'isotherme à pH=7

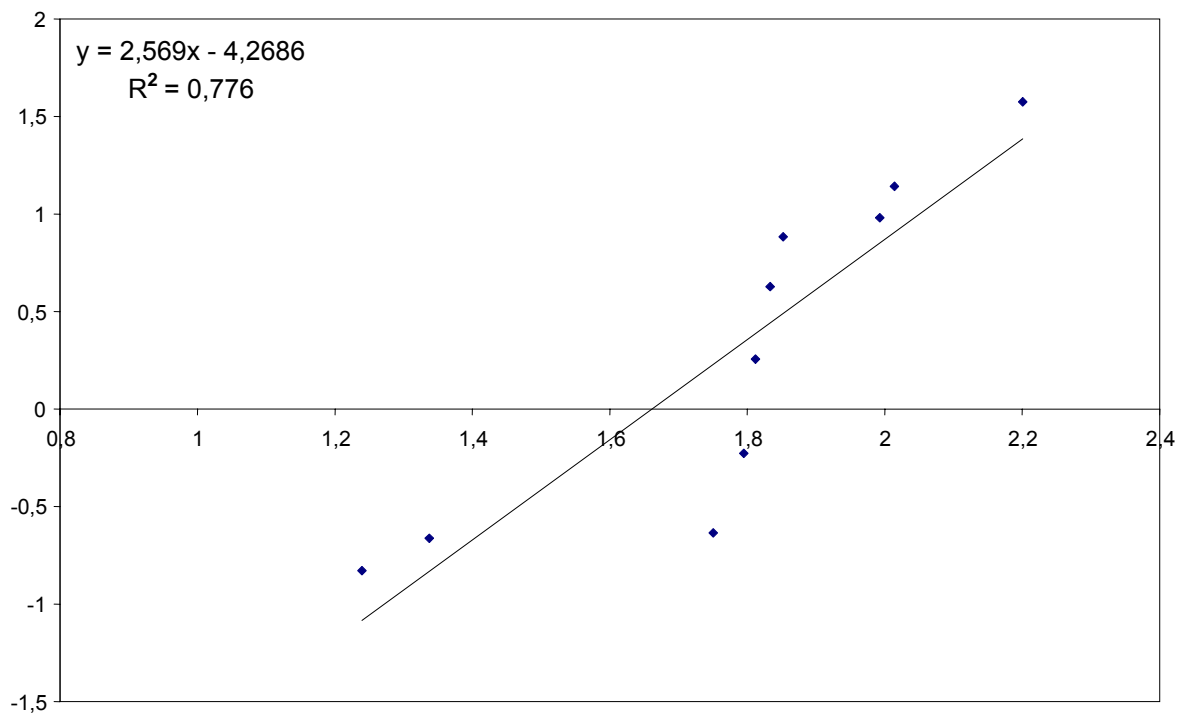


Figure E.4 : Application de la forme linéaire de l'équation de FREUNDLICH aux résultats de l'isotherme à pH=8

## APPENDICE F

### Irradiation Gamma ( $\gamma$ ) du Charbon Actif

Fournie par l'équipe technique chargée de l'Irradiation au niveau du Centre de Recherche Nucléaire d'Alger "CRNA"

Les échantillons ont été irradiés à une distance de 10 cm par rapport à la source et une hauteur de 90 cm par rapport au sol. En ce point, le débit de dose a pour valeur :

Débit de dose = 26,8 Gy/min.

L'activité actuelle de la source est de : 18000 Ci (Curies).

A partir du débit de dose, nous calculons les temps d'expositions correspondants aux doses d'irradiation voulues.

Nous avons :

$$D = I \times t$$

Avec :

D : Dose en Gray (Gy).

I : Débit de dose en Gy/min.

t : Temps d'exposition (min).

Les temps d'expositions sont donnés dans le tableau suivant :

Désignation	Dose (kGy)	Débit de dose (Gy/min)	Durée d'exposition
Irradiation charbon actif	2	26.8	1 heure 14 min
	4	26.8	2 heures 29 min
	6	26.8	3 heures 44 min
	8	26.8	4 heures 58 min
	10	26.8	6 heures 13 min
	12	26.8	7 heures 28 min

## REFERENCES

1. Carthy, M., "The principles of humic substances", Soil Sci, 166(11), (2001), 738-751.
2. Violleau, D., « Intérêt du fractionnement et de l'extraction des matières organiques naturelles d'eaux de surface pour l'étude de leurs propriétés structurales et de leur pouvoir complexant vis-à-vis du cuivre », Thèse de doctorat - Université de Poitiers, (1999).
3. Artinger, R., Buckau, G., Geyer, S., Fritz, P., " Characterization of groundwater humic substances: influence of sedimentary organic carbon", Appl. Geochem ,15,(2000), 97-116.
4. Imai, A., Fukushima, T., Matsushige, K., Kim, Y.H., Choi, K., "Characterization of dissolved organic matter in effluents from wastewater treatment plants", Wat. Re., 36(4), (2002), 859-870.
5. Kang, K.H., Shin, H.S., Park, H., "Characterization of humic substances present in landfill leachates with different landfill ages and its implications", Wat. Res, 36(16), (2002), 4023-4032.
6. Calvet, R., « Le Sol. Propriétés et fonctions » Eds France Agricole, (tome1), (2003) ,456.
7. Eyheraguibel, B., « Caractérisation des substances humiques biomimétiques : effets sur les végétaux ». Thèse 3ème cycle, Institut National Polytechnique de Toulouse, (2004).
8. Richard, J.F., « Caractérisation de substances humiques like-comparaison avec des substances humiques naturelles », Thèse de Doct., INP Toulouse, (2002).

9. Stevenson, F.J., "Extraction, fraction and general chemical composition of soil organic matter". In Stevenson FJ, editor. Humus Chemistry, Genesis, Composition, Reactions. John Wiley and Sons, New York, (1982).
10. Wolf, M., Buckau, G., Gekeis, H., Thang, N.M., Hoque, E., Szynczak, W., Kim J.I., « Aspect of measurement of the hydrodynamic size and molecular mass distribution of humic and fulvic acids. In Ghabour E.A. Davies G. (Eds.) Humic substances: Structures, Models and Functions". Royal Society of Chemistry, (2001), 51-61.
11. Almendros, G., Guadalix, M.E., Gonzalez-Vila, F.J., Martin, F., "Preservation of aliphatic macromolecules in soil humans", Org. Geochem. 24, 6/7, (1996), 651-659.
12. Gonzalez-Vila, F.J., Lankester, U., Ludemann, H.D., "Comparison of the information gained by pyrolytic techniques and NMR spectroscopy on the structural features of aquatic humic substances", J. Anal. Appl. Pyrol. 58-59, (2001). 349-359.
13. Chien, S-W.C. Huang, C.C., Wang, M-C., "Analytical and spectroscopic characteristics of refuse compost-derived humic substances", Int. J. Appl. Sci. Eng. 1, 1, (2003), 62-71.
14. Citeau, L., « Etude des colloïdes naturels présents dans les eaux gravitaires de sols contaminés : relation entre nature des colloïdes et réactivité vis-à-vis des métaux (Zn, Cd, Pb, Cu) », Thèse de Doct. INA P-G, (2004).
15. Senesi, N., Loffredo, E., "The Chemistry of Soil Organic Matter", Soil Physical Chemistry. Sparks D.L. (Ed.), CRC Press, (1999) 239-370.
16. Thurman, E.M., "Developments in biochemistry: Organic geochemistry of natural waters", Nijhoff M. Junk W. (Eds). Dordrecht, (1985).

17. Fabre, b., « Influence de la nature des sols et de la matière organique sur l'adsorption des pesticides. Conséquences pour la pollution des nappes souterraines », Thèse de doctorat, Université de Limoges, (1990).
18. Stevenson, F.J., "Humus chemistry: Genesis, composition, reactions". 2<sup>nd</sup> Ed, John Wiley et Sons (Eds), New York, (1994).
19. Koivula, N., Hänninen, K., "Concentrations of monosaccharides in humic substances in the early stages of humification", *Chemosphere*, 44,(2001),271-279.
20. Cheschire, M.V., Tussell, J.D., Fraser, A.R., Bracewell, J.M., Robertson, G.W., Benzing, L.M., Ratcliffe, C.I., Ripmeester, J.A., Goodman, B.A., "Nature of soil carbohydrate and its association with soil humic substances", *J. Soil Sci*, 43, (1992), 359-373.
21. Piccolo, A., " The supramolecular structure of humic substances. Novel understanding of humus chemistry and implications in soil science", *Adv. Agron.*, 75, (2002),57-134.
22. Schulten, H. R., Leinweber, P., " New insights into organic-mineral particles: composition, properties and models of molecular structure", *Biology and Fertility of Soils* ,30, (2000), 399-422.
23. Lichtfouse, E., Chenu, C., Baudin, F., Leblond, C., Dasilva, M., Behar, F., Derenne, S., Largeau, C., Wehrung, P., Albrecht, P., " A novel pathway of soil organic matter formation by selective preservation of resistant straightchain biopolymers: chemical and isotope evidence", *Org. Geochem.*, 28(4), (1998), 411-415.
24. Castaldi, P., Alberti, G., Merella, R., Melis, P., "Study of the organic matter evolution during municipal solid waste composting aimed at identifying suitable parameters for the evaluation of compost maturity", *Waste Management*, 25, (2005). 209-213.

25. Hertkorn, N., Permin, A., Perminova, I., Kovalevskii, D., Yudov, M., Petrosyan, V., Kettrup, A., "Comparative Analysis of Partial Structures of a Peat Humic and Fulvic Acid Using One- and Two-Dimensional Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy", *J. Environ. Qual.*, 31, (2002), 375–387.
26. Hedges, J.I., "Polymerization of humic substances in natural environments. In: Humic substances and their role in the environment", *Life Sciences Research*, Wiley interscience, Chichester, (1988), 45-58.
27. Jarde, E., Mansuy, L., Faure, P., "Characterization of the macromolecular organic content of sewage sludges by thermally assisted hydrolysis and methylation-gas chromatography-mass spectrometer (THM-GC/MS)", *J. Anal. Appl. Pyrol.*, 68-69, (2003), 331-350.
28. Andreux, F., Munier, L. C., « Genèse et propriétés des molécules humiques. In : M. BONNEAU & B SOUCHIER, *Pédologie 2 : Constituants et propriétés du sol* », éditions Masson, (1994) ,109-134.
29. Torri, G., Torri, J., « Caractérisation de substances humiques isolées à partir d'eaux de mer issues de la lagune de Brusca », *Vie marine*, 7, (1985), 69-73.
30. Christman, R.F., "Chemical structures of color producing organic substances in water. In: *Organic Matter in Natural Water*", D.W. Hood (Ed.),. *Inst. Mar. Sci., Univ. Alaska Publisher*, 1, (1970), 77-106.
31. Ghosh, K., Schnitzer, M., "Macromolecular structures of humic substances", *Soil Sci*, 129, (1980), 266–276.
32. Schnitzer, M., Khan, S. U., "Soil organic matter", *New York Scientific Publ.*, (1978).
33. Bailly, J. R., « Sur la structure des substances humiques et le rôle des microorganismes dans leur formation », *Toulouse, Université Paul Sabatier*: 392, (1985).

34. Wershaw, L.R., Kennedy, K.R., Heurich, E.J., "Humic Substances, Structures, Properties and Uses ", Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1999).
35. Cook, L.R., Langford C.H., " Understanding Humic Substances, Advanced Methods, Properties and Applications", Royal Society of Chemistry, Cambridge, (1999).
36. Schulten H.R., Intern. J. Environ. Anal. Chem. 64, (1996) 147.
37. Frummel, F.H., Christman, R.F., "Humic substances and their role in the environment", Wiley Interscience, New York, (1988).
38. Schulten H.R., Schnitzer, M., "Chemical model structures for soil organic matter and soils", Soil Science ,162, (1997),115-130.
39. Grasset, L., Guignard, C., Amblès, A., " Free and esterified aliphatic carboxylic acids in humin and humic acids from a peat sample as revealed by pyrolysis with tetramethylammonium hydroxide or tetraethylammonium acetate", organic geochemistry ,33,(2002),181-188.
40. Steelink, C., "Humic substances in soil, sediment, and water", John Wiley, New York, (1983), 457-476.
41. Senesi, N., Steelink, C., "Humic substances II: in search of structure", Wiley, New York, (1989), 373-408.
42. Lefebvre, E.L., Legube, B., « Coagulation par Fe(III) de substances humiques extraites d'eaux de surface : Effet du pH et de la concentration en substances humiques », Water Res, 24(5), (1990), 591-606.
43. Sanchez, M. A., Cegarra, J., Garcia, D., Roig, A." Chemical and structural evolution of humic acids during organic waste composting", Biodegradation 13, (2002), 361-371.
44. Stevenson, F. J., Gohk, M., Soil Science, 113, (1972), 34-47.



45. Conte, P., Spaccini, R., Piccolo., "A State of the art of CPMAS  $^{13}\text{C}$ -NMR spectroscopy applied to natural organic matter". Progress in Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy, 44, (2004), 215-223.
46. Martin, N., « la matière organique naturelle dissoute dans les eaux de surface, Fractionnement, Caractérisation et Réactivité », Thèse de Doctorat, Université de Poitiers, (1995).
47. BELIN, C., Quéllec, C., Lamote, M., Edwald, M., Simon, P.H., "Characterization by fluorescence of the dissolved organic matter in natural water application to fractions isolated by ultrafiltration and XAD resins", Environmental Technology, 14, (1993), 1131-1144.
48. Oxenford, J.L., "Disinfection by-products: current practices and future directions", Disinfection by-products in water treatment", Chapter 1, CRC Press Inc, (1996). 3-16.
49. Dignac, M. F., Urbain, V., Rybacki, D., Bruchet, A., Snidaro, D., Scribe, P., "Chemical description of extracellular polymers: implication on activated sludge floc structure", Water Science and Technology, 38, (1998), 45-53.
50. Buffle, J.P., Mallevalle, J., Tech. et Sci. Muni, 6, (1974), 331-340.
51. Oliver, B.G., Environ. Sci. Technol. 17, (1983), 80-83.
52. Kiene, I. Con. n°07. Eaux potables. C.I.R.S.E.E Lyonnaise des Eaux Dumez, (1991).
53. Rodier, Jean « l'analyse de l'eau » 8<sup>ème</sup> édition Dunod, Paris, (1996).
54. Vanbreemen, A.N., Nieuwstad, T.J.; Van der Meent "Water Research", 13, (1979), 771-779.
55. Glaser, H.T. Edzwald, J.K; Environ. Sci. Technol. 13, (1979), 299.
56. Bandu, M., Le Cloirec P., Martin, G., Water, Sci, Technol, 23, (1991), 1659-1666.

57. Peter; j.of colloid and interface. sci.110,(1985), 149-163.
58. Andre, L., Martin. Trib, G., Bedean, G, water, sci, technol, 479, (1983), 419-429.
60. Le Cloirec, P., « Les composés organiques COV », (1998).
61. Dégremont « Mémento technique de l'eau » ,8<sup>ème</sup> édition, Edition Lavoisier, (1978).
62. Beaudry, J ., « Traitement des eaux » ,Ed, Le griffon d'argile,( 1986).
63. Tardet, M.H., « Chimie des eaux » Ed,Le griffon d'argile ,(1992).
64. Mazet, J., « Pratique de l'eau » Edition, Sciences et Techniques, (1989).
65. Slasli, M ., « Modélisation de l'adsorption par les charbons microporeux : approches théorique et expérimentale »,Thèse de doctorat, Neuchatel, chimie-physique, (2002).
66. Atkins, P.W.,« Physical Chemistry», 5<sup>th</sup> Edition, Oxford University Press,Oxford, (1994).
67. Wilmanski, K., Lipinski, K., Journal of environnement engineering, V.115, n°1, (1989), 23150.
68. Giles, C.H., Pdsilva, A., Easton, A.J., Colloid, V .47, (1974), 775-765.
69. International Union of Pure and Applied Chemistry, Pure and Appl Chem, 57, (1985), 603-619.
70. Jankowska, H; Swiatkowski, A., Choma, J., «Active Carbon», Military Technical Academy, Warsaw, Poland, (1991).
71. Stoeckli, F.,Currit, L.,Laederach ,A.,Centeno ,T., A; J. Chem. Soc. Faraday Trans, 90, (1994), 3689.

72. Carrasco-Marin, F., Mueden, A., Centeno, T. A., Stoeckli, F., Moreno-Castilla, C., J. Chem. Soc. Faraday Trans, 93, (1997), 2211.
73. Edeline, F., « L'épuration physico-chimique des eaux », Théorie et Technologie Lavosier Tech et doc, Ed, Cebedeau.
74. Mellah, A., Boualia, A., Aissaoui, T., Menaceur, K., « Adsorption of organic matter contained in industrial HPO on to benonite batch contact time and kinetic study » Applied day science, V.7, (1993), 431-455.
75. Randtke, S.J., Jespen, C.P., « Effect of salts on activated charbon adsorption of fulvic acids », J.Am.Wat. Wks.Ass, V.74, n°2, (1982), 84-93.
76. Seryida A., Sa1ntacesaria E., Carra s., morbidelli m., storti g., "separation of xylènes on Y-Zeolites 2: breakthrough curves, 2: breakthrough cuves and their interpretation", Ind.eng.chem.process des dev 21(3), (1982).
77. Lenoble, V ., « Elimination de l'arsenic pour la production d'eau potable : Oxydation chimique et adsorption sur des substrats solides innovants », Thèse de doctorat, Université de Limoges, chimie microbiologie de l'eau, (2003).
78. Subramani, A., « Adsorption of organic pollutants onto naturel adsorbents », These of Master degree in chemical engineering; Mississippi state University, (December 2002).
79. Technique de l'ingénieur G.1271.9.
80. Lee, W.H., Reucroft, P.J., « Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbons (II) adsorption of organic vapors », Carbon 37, 1, (1999), 15-20.
81. Lee, W.H., Reucroft, P.J., « Vapor adsorption on coal-and wood-based chemically activated carbons (III) NH<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>S adsorption in the low relative pressure range », Carbon 37,1, (1999), 21- 26.

82. Osmond, N.M., "Activated carbon fibre adsorbent materials", *Ads Sci Technol.* 18 (6), (2000), 529-539.
83. Rodriguez-reinoso, F., « The role of carbon materials in heterogeneous catalysis », *Carbon* 36(3),(1998),159-175.
84. Nimali, T., « Rôles des charbons actifs dans les réactions d'oxydation par le dioxygène »,Thèse de Doctorat de Chimie, Paris VI,(1996).
85. Stoeckli, F.,*Carbon*, 28, 1, (1990).
86. Park, K.K., Kim, J.H., "Influence of activation temperature on adsorption characteristics of activated carbon fiber composites", *Carbon* 39, (2001), 1741-1746.
87. Ryu, Y.K., Kim, K.L., Lee, C.H., "Adsorption and desorption of nhexane, methyl ethyl ketone, and toluene on an activated carbon fiber from supercritical carbon dioxide",*Ind Eng Chem*, 39, (2000), 2510-2518.
88. Jankowska, H., Swiatkowski, A., Choma, J., "Active carbon", military technical academy, Warsaw Poland T.E T.J Kemp, (1991).
89. Bansal, R.C., Donnet, J.B., Stoeckli, H.F.,"Active Carbon", New York: Dekker, (1988).
90. Lopez-Ramon, M.V., Stoeckli F., Moreno-Castilla, C., Carrasco-Marin,F, *Carbon* 37, (1999), 1215-1221.
91. Abid,O ., « Adsorption par charbon actif des micropolluants organiques en solution aqueuse »,Thèse de doctorat INP, Toulouse, (1987).
92. <http://www.lenntech.com>
93. Wolfe, R.L., « Ultraviolet disinfection of potable water », *Environnement. Science.techno*, 24 (6), (1990), 768.
94. Chang, H.T.,Furuya, E.G., Miura, Y., Noll, K.E., *water science and Technology*,Vol 42,3, (2000),161-166.

95. Black, A.P., Christman, R.F., Amer, J., *wat.works.Ass.*, (1963), 55-753.
96. Dastgheib, S. A., Karanfil, T., Cheng, W., "Tailoring activated carbons for enhanced removal of natural organic matter from natural waters", *Carbon*, Vol 42, Issue 3, (2004), 547-557.
97. Moreno-Castilla, C., "Adsorption of organic molecules from aqueous solutions on carbon materials", *Carbon*, Vol 42, Issue 1, (2004), 83-94.
98. Fettig, J., "Removal of humic substances by adsorption/ion exchange", *Water Science and Technology*, Vol 40, Issue 9, November (1999), 173-182.
99. Li, F., Yuasa, A., Ebie, K., Azuma, Y., Hagishita, T., Matsui, Y., "Factors affecting the adsorption capacity of dissolved organic matter onto activated carbon: modified isotherm analysis", *Water Research*, Vol 36, Issue 18, (2002), 4592-4604.
100. <http://www.ceca.fr>
101. San Miguel G., Lambert, S.D., Graham, N.J.D., "The effect of thermal treatment on the reactivity of field-spent activated carbons, *Applied Catalysis B*", *Environmental*, 40, (2003), 185-194.
102. Pansu, M., Gautheyrou, J., « L'analyse du sol : minéralogique, organique et minérale », *Springer-Verlage*, France, (2003), 373-435.
103. Yefsah, R., « étude de dosimètre chimique en vue du contrôle de la qualité de l'irradiation gamma », Thèse de Magister CRNA (1989).
104. <http://www.hydroquebec.com>
105. Sehested, K., "The Fricke Dosimeter", Holm, N.W., Berry, R.J. (Eds.), *Manual on Radiation Dosimetry*. Marcel Dekker, New York, (1970), 313-317.

106. Duchaufour, P.J., « Humification et Ecologie » ,Cha. O.R.S.T.O.M., sér.Pédol.,vol 8, n° 4,382-385.
107. Vasseur, J.P., « ionisation des produits alimentaires », Tec and Doc-lavoisier, collection sciences et techniques agro-alimentaires, (1991).
108. Naceur, W., Ait Messaoudene, N., Aggoun, A., « Microfiltration reinforced adsorption of humic acids onto modified Algerian clay », Desalination, 158, (2003), 271-276.
109. <http://www.picarbon.com>
110. Gurses, A., Karaca, S., "Production of granular activated carbon from waste Rosa canina sp. seeds and its adsorption characteristics for dye", Journal of Hazardous Materials, B131, (2006), 254–259.
111. Kulovaara, M., Corin, N., Backlund, P., Tervo, J., « Impact of UV<sub>254</sub> radiation on aquatic humic substances » ,chemosphère, V. 33, (1996), 783-790.
112. Kifuani, M., « Adsorption sur charbon actif NTOLA de la quinine bichlorhydrate en solutions aqueuse et chlorhydrique », Revue Congolaise des Sciences Nucléaire. 20 (1) (2004).
113. Martin dominguez, A., « contribution à l'étude des mécanismes d'entartrage : influence de la matière humique dans l'inhibition de la croissance cristalline du carbonate de calcium », Thèse de Doctorat 342.INSA de Toulouse, (1994).
114. Summers, R.S., Roberts, P.V., "Activated carbon adsorption of humic substances, II.Size exclusion and electrostatic interactions", J Colloid Interface Sci (1988),2- 22.
115. Kilduff,E., Karanfil,T., Chin, Y. and Weber W.J., (1996), Adsorption of natural organic polyelectrolytes by activated carbon: a size-exclusion chromatography study, Environ Sci Technol 30,4.

116. Li, F., Yuasa, A., Chiharada, H., Matsui, Y., " Polydisperse adsorbability composition of several natural and synthetic organic matrices", *Journal of Colloid and Interface Science*, Vol 265, Issue 2, (2003), 265-275.
117. Dixon, D., Eldridge, R., " Ion exchange for the removal of natural organic matter", *Reactive and Functional Polymers*, Vol 60, (2004), 171-182.
118. Daifullah, A., Giris, B., Gad, H., "A study of the factors affecting the removal of humic acid by activated carbon prepared from biomass material", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 235, (2004), 1-10.
119. Aouabed, A., Ben Aïm, R., Hadj-Boussaad, D., "Extraction and characterization of organic matter from surface waters (reservoir of Keddara in Algeria)", *Environmental Technology*, 22, (2001), 597-606.
120. Grabowska, L., Gryglewicz, E., "Adsorption of lignite-derived humic acids on coal-based mesoporous activated carbons", *J. Colloid and interface Sc*, 284, (2005), 416-423.
121. Aouabed, A., « Extraction, caractérisation et aptitude à la coagulation-floculation de la matière organique naturelle des eaux du barrage de Keddara (Algérie) », Thèse de doctorat, USDB, (2003).
122. Pelekani, C., Snoeyink, V., "competitive adsorption in natural water: role of activated carbon pore size", *wat. Res.* 33 (5), (1999), 1209-1219.
123. Ming-Liang, Z., « Modélisation de l'adsorption sur charbon actif », Thèse de doctorat, Université de Rennes I France, (1992).
124. Duanping, X., Shuquan, Z., Hong, C., Fasheng, L., "Structural characterization of humic acids isolated from typical soils in China and their adsorption characteristics to phenanthrene", *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 276, (2006), 1-7.

125. Numan, H., Edip, B, Erol, A.” Kinetic and equilibrium studies on the removal of acid dyes from aqueous solutions by adsorption onto activated carbon cloth”, *Journal of Hazardous Mat.* B137,(2006), 344-351.
126. Weber, J. B., Shea, P. H., Weed, S. B., “ Fluridone retention and release in soils”, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 50, (1986), 582-588.
127. Ercin, D., Eken, M., Aktas, Z., Cetinkaya, S., Sakintuna, B., Yurum, Y., “Effect of  $\gamma$ -irradiation on the structure of activated carbons produced from Turkish Elbistan lignite”, *Radiation Physics and Chemistry*, 73, (2005), 263-271.
128. Karpel Vel Leitner, N., Berger, P., Gehringer, P., “ $\gamma$ -irradiation for the removal of atrazine in aqueous solution containing humic substances”, *Radiation Physics and Chemistry*, 55, (1999), 317-322.
129. Noël Roeges, P.G.,”A guide to the complete interpretation of infrared spectra of organic structures”, *Jonh Wiley and Sons*, (1994).
130. Stevenson, F. J., Goh, K. M., “Infrared spectra of humic acids and related substances”, *Geochimica et Cosmochimica Acta*, Vol. 35, (1971), 471-483.
131. Miano, T. M., Piccolo, A., Celano, G., Senesi, N.,” Infrared and fluorescence spectroscopy of glyphosate-humic acid complexes”,*The Science of the Total Environment*, 123/124 , (1992), 83-92.
132. Niemeyer, J., Chen, Y., Bollag, J.M., “Characterization of humic acids,composts, and peat by diffuse reflectance Fourier-Transform infrared spectroscopy”, *Soil Sci. Soc. Am. J.* 56, (1992). 135-140.
133. Schulten, H.R., Schnitzer, M., “A state of the art structural concept for humic substances”. *Natur wissenschaften*, 80, (1993), 29-30.



134. Mac Carthy, P., Rice, J. A., "Spectroscopic methods (other than NMR) for determining functionality in humic substances, in: G. R. Aiken et al. (Eds.), Humic substances in soil", sediment and water, John Wiley and Sons, New York (1985), 527-559.
135. Triboulot, MC., Merlin, A., Deglise, X., « Modification de la couleur du bois d'Abies grandis exposé à la lumière solaire », Ann Sci For, 49, (1992) ,425-447.
136. Chen, Y., Chefetz, B., Hadar, Y., "Formation and properties of humic substance originating from composts. IN: The science of composting. Proceedings of European Commission International Symposium", Blackie Academic and professional, (1996), 382-393.