

N° d'ordre : 28/2012-D/CH

**REPUBLIQUE ALGERIENNE DEMOCRATIQUE ET POPULAIRE**  
**Ministère de l'Enseignement Supérieur et de la Recherche Scientifique**  
**Université des Sciences et de la Technologie HouariBoumediene**  
**Faculté de Chimie**



## **THESE**

*Présentée pour l'obtention du grade de doctorat*  
**EN : CHIMIE**

*Spécialité: Chimie Physique*

**Par : M<sup>me</sup> BELALA ZOHRA**

**Thème**

**Activation physique et combinée de noyaux de dattes.  
Caractérisation et application des matériaux obtenus  
dans le traitement des eaux polluées par des métaux  
lourds et solvants organiques des rejets industriels.**

Soutenue publiquement le 26 Décembre 2012, devant le Jury suivant :

M <sup>f</sup> M. GUERMOUCHE	Professeur à l'USTHB/FCH	Président
M <sup>me</sup> F. ADDOUN	Professeur à l'USTHB/FCH	Directrice de thèse
M <sup>f</sup> A. ADDOUN	Professeur à l'USTHB/FCH	Examineur
M <sup>f</sup> H. MAHZOUL	Professeur à l'UHA/MULHOUSE	Examineur
M <sup>f</sup> Y. BOUCHEFFA	Professeur à l'EMP	Examineur
M <sup>f</sup> M. JEGUIRIM	Maitre de Conférences/A à l'UHA/MULHOUSE	Examineur

*A ma famille  
A tous ceux qui me sont chers*

## **Remerciements**

*Je tiens à exprimer ma profonde reconnaissance à Monsieur le Professeur J.F. BRILHAC le directeur de laboratoire Gestion des Risques et Environnement (MULHOUSE) pour m'y avoir accueilli durant mes séjours en France et m'avoir permis de mener ces travaux dans de bonnes conditions.*

*Je réserve une attention toute particulière à Madame le Professeur F. ADDOUN, ma directrice de thèse. Qu'elle trouve ici l'expression de ma très vive reconnaissance pour sa disponibilité, son aide et ses conseils.*

*Mes vifs remerciements vont à Monsieur le docteur M. JEGUIRIM, qui m'a fait bénéficier de ses conseils et de ses suggestions pertinentes. Qu'il trouve ici ma profonde reconnaissance pour sa disponibilité, son aide et son encouragement qui m'ont aidé à avancer dans ce travail.*

*Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Moulay-Hassane GUERMOUCHE, professeur à l'USTHB d'avoir bien voulu accepter de présider le jury de ma soutenance.*

*Je tiens également à remercier l'Université de Béchar, au travers Monsieur le Recteur A. SLIMANNI, qui de part son soutien financier a permis l'aboutissement de ce travail de thèse.*

*Je voudrais exprimer ma gratitude à l'ensemble des membres du jury de cette thèse qu'ils m'ont fait l'honneur en acceptant d'examiner ce travail.*

*J'adresse un merci tout particulier à Damaris KEHRLI, technicienne du laboratoire (GRE), pour sa précieuse aide.*

*Je tiens aussi à remercier tous mes amis et collègues à l'Université de Béchar pour leur soutien amical et scientifique.*

*Un grand merci tout particulier à Mme M. BELHECHMI, Maître de conférences à l'Université de Béchar pour ses précieuses aides et sa gentillesse.*

*Je tiens enfin à exprimer toute ma gratitude à mes parents dont le soutien a été essentiel tout au long de mes études, et tout particulièrement au cours de ce travail. A toute ma famille en particulier mes frères, et soeurs, pour leur aide et leurs encouragements de tous les jours. Enfin, merci à ma petite famille qui supporte mes absences.*

# Table des matières

Remerciements	
Liste des tableaux	
Liste des figures	
Publications	
Listes des acronymes et abréviations	
Résumé	
Abstract	
<b>Introduction Générale</b>	<b>1</b>
<b>PARTIE A : ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE</b>	<b>4</b>
I. Procédés conventionnels de traitement des effluents aqueux chargés en ions métalliques ou en colorants	4
I.1 Procédés chimiques	4
I.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques	4
I.1.2 Procédés d'oxydation classique	5
I.1.3 Procédés d'oxydation avancée (POA)	7
I.1.3.1 Procédé d'oxydation avancée chimique: réaction de Fenton	7
I.1.3.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique	8
I.1.3.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique	9
I.1.4 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques	9
I.2 Procédés physicochimiques	10
I.2.1 Coagulation-précipitation	10
I.2.2 Techniques membranaires	11
I.2.3 Echange d'ions	12
I.2.4 Adsorption	13
I.2.5 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques	14
II. Adsorption et Adsorbants	14
II.1 Le phénomène d'adsorption	14
II.2 physisorption et chimisorption	15
II.3 Les adsorbants	17
II.4 Les charbons actifs	20
II.3.1 Elaboration des charbons actifs	20
II.3.1.1 Carbonisation	21

II.3.1.2 L'activation.....	23
II.3.1.3 Traitements complémentaires.....	27
II.3.2 Description des charbons actifs.....	29
II.3.3. Utilisation des charbons actifs.....	31
III. Biosorption et biosorbants.....	32
III.1 Définition et origines des biosorbants.....	32
III.1.1 Algues et cellules bactériennes.....	32
III.1.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle.....	33
III.2 Propriétés des biosorbants.....	34
III.2.1 Propriétés physiques: structure poreuse et surface spécifique.....	34
III.2.2 Propriétés chimiques des biosorbants.....	35
III.2.3 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse.....	42
III.2.3.1 Fraction soluble.....	42
III.2.3.2 Gonflement.....	42
III.2.3.3 Capacité de rétention d'eau (CRE).....	43
III.2.4 Modification des biosorbants (Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques).....	43
III.5 Mécanismes de biosorption des déchets agroindustriels.....	44
III.6 Mise en évidence des mécanismes de biosorption.....	45
<b>PARTIE B : TECHNIQUES EXPERIMENTALES.....</b>	<b>48</b>
I. Préparation des échantillons.....	49
I.1 Préparation du Noyaux des Dattes et du Tiges de Palmiers.....	49
I.2 Préparation des charbons actifs.....	50
I.2.1 Carbonisation.....	50
I.2.2 L'activation.....	50
a) L'activation physique.....	50
b) L'activation par la méthode combinée.....	51
I.3 Les polluants.....	52
I.3.1 Le cuivre.....	52
I.3.2 Le bleu de méthylène.....	53
II. Caractérisation des Echantillons.....	53
II.1.Méthodes de caractérisation physique.....	53
II.1.1 Détermination de la teneur en eau.....	53

II.1.2 Détermination des cendres.....	54
II.1.3 Masse volumique apparente.....	54
II.1.4 Surface spécifique.....	55
II.2 Méthodes de caractérisation Thermique.....	55
II.2.1 Analyse thermogravimétrique.....	55
II.3 Méthodes de caractérisation chimique.....	57
II.3.1 Composition élémentaire.....	57
II.3.2 Chimie de surface.....	58
II.3.2.1 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	58
II.3.2.2 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	59
III. Protocole opératoire pour les essais d'adsorption en milieu dispersé.....	60
III.1 La méthode de l'adsorption de cuivre.....	60
III.2 Méthode de dosage de Bleu de Méthylène.....	62
III.3 Etude de l'adsorption de polluants présents dans des effluents synthétiques.....	64
III.3.1 Calcul des quantités adsorbées.....	64
III.3.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption.....	64
III.3.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption.....	68
<b>PARTIE C : RESULTATS ET DISCUSSIONS.....</b>	<b>73</b>
I. Caractéristiques Physicochimiques et thermiques des matériaux.....	73
I.1 Analyse thermogravimétrique.....	73
I.2 Activation physique.....	76
I.3 Activation combinée.....	77
I.4 Pourcentage en cendres et l'humidité.....	77
I.5 Masse volumique apparente.....	78
I.6 Détermination de la texture poreuse des matériaux.....	78
I.6.1 Obtention des courbes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K.....	78
I.6.2 Détermination de la surface spécifique des matériaux.....	80
I.6.3 Volume microporeux et taille de pore.....	82
I.7 Composition élémentaire.....	85
I.8 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm.....	86
I.9 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier.....	86

II. Biosorption du cuivre par les noyaux de dattes et les tiges de palmiers en milieu aqueux.....	89
II.1 Etude de l'effet de quelques paramètres sur la rétention du cuivre.....	89
II.1.1 Effet de la taille de particule des adsorbant.....	89
II.1.2 Effet du temps de contact.....	90
II.1.3 Validation des modèles cinétiques.....	91
II.1.4 Etude Thermodynamique.....	92
II.2 Modélisation de l'équilibre de la biosorption des ions de cuivre sur les noyaux de dattes et les déchets de palmiers.....	95
II.2.1 Aspects théoriques d'isothermes d'adsorption.....	96
II.2.2 Les modèles d'isotherme d'équilibre.....	98
II.2.2.1 Isotherme de Langmuir.....	98
II.2.2.2 Isotherme de Freundlich.....	100
II.2.2.3 Isotherme de Temkin.....	101
II.2.2.4 Isotherme de Sips.....	103
II.2.2.5 Isotherme de Redlich-Peterson.....	105
III. Biosorption du colorant basique sur les noyaux de dattes et les déchets de palmiers en milieu aqueux: études cinétique, thermodynamique et équilibre.....	108
III.1 Mode opératoire de l'adsorption en batch.....	108
III.2 Etude cinétique de la biosorption.....	108
III.2.1 Le modèle pseudo-premier ordre.....	109
III.2.2 Le Modèle Pseudo-second ordre.....	110
III.2.3 L'équation de Bangham.....	111
III.2.4 Modèle de diffusion intraparticulaire.....	111
III.3 Modélisation des Isothermes de la biosorption.....	112
III.4 Etude thermodynamique de la biosorption.....	116
IV. Etude préliminaire de l'adsorption de cuivre sur le charbon actif.....	117
IV.1 Isotherme d'adsorption.....	117
IV.2 Modélisation des isothermes d'adsorption.....	118
<b>Conclusion générale et perspectives.....</b>	<b>121</b>
<b>Références bibliographiques.....</b>	<b>123</b>
<b>Annexes.....</b>	<b>142</b>

## Liste des Tableaux

<b>Tableau 1</b> : Avantages et inconvénients des procédés chimiques.....	10
<b>Tableau 2</b> : Fixation du cuivre sur des résines échangeuses d'ions commerciales.....	13
<b>Tableau 3</b> : Avantages et inconvénients des procédés physicochimiques conventionnels.....	14
<b>Tableau 4</b> : Comparaison des phénomènes de physisorption et de chimisorption.....	16
<b>Tableau 5</b> : Quelques travaux relatifs à l'utilisation des déchets agricoles.....	34
<b>Tableau 6</b> : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs.....	35
<b>Tableau 7</b> : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.....	36
<b>Tableau 8</b> : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).....	37
<b>Tableau 9</b> : Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.....	38
<b>Tableau 10</b> : Modification des propriétés physiques de la Fibre de Jute et de la Fibre de noix de coco (Phan et al. 2006).....	44
<b>Tableau 11</b> : Classification des fonctions, selon la méthode de Boehm.....	58
<b>Tableau 12</b> : Taux d'usure des charbons actifs préparés.....	76
<b>Tableau 13</b> : contenu en cendres et humidité des différents matériaux.....	77
<b>Tableau 14</b> : Valeurs expérimentales de $S_{BET}$ et les constantes $V_m$ et $C$ des matériaux...	82
<b>Tableau 15</b> : Valeurs expérimentales des volumes microporeux et la taille des micropores des matériaux.....	85
<b>Tableau 16</b> : Concentration des métaux en mg/l dans ND et TP.....	85
<b>Tableau 17</b> : Analyses élémentaires des noyaux de dattes.....	86
<b>Tableau 18</b> : Groupements fonctionnels de surface des adsorbants étudiés (mmol/g).....	86
<b>Tableau 19</b> : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre.....	92
<b>Tableau 20</b> : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cuivre sur ND et TP.....	94
<b>Tableau 21</b> : Constantes de l'isothermes de Langmuir pour l'adsorption des de Cu(II) par les adsorbants sélectionnés.....	100
<b>Tableau 22</b> : Constantes de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Cu(II) sur les biosorbants.....	101
<b>Tableau 23</b> : Constantes de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption de Cu(II) par les biosorbant.....	102
<b>Tableau 24</b> : Constantes de l'isotherme de Sips pour l'adsorption de Cu(II) par les adsorbants sélectionné.....	103

<b>Tableau 25</b> : Constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson pour l'adsorption de Cu (II) sur des adsorbants sélectionnés.....	105
<b>Tableau 26</b> : Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre, modèle du second ordre, modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de l'équation de Bangham de l'adsorption de BM sur ND et TP.....	112
<b>Tableau 27</b> : Constantes de l'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de BM par les adsorbants sélectionné.....	113
<b>Tableau 28</b> : Comparaison des capacités d'adsorption de ND, TP et autres adsorbants vis-à-vis du BM.....	115
<b>Tableau 29</b> : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du Cu (II) sur CHph2h.....	119
<b>Tableau 30</b> : Capacités d'adsorption de cuivre sur des différents adsorbants.....	120

## Liste des Figures

<b>Figure 1</b> : Diagramme énergétique de l'adsorption.....	15
<b>Figure 2</b> : Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer et al.....	16
<b>Figure 3</b> : Structure du graphite.....	22
<b>Figure 4</b> : Représentation de la structure des charbons actifs par Stoeckli.....	22
<b>Figure 5</b> : Structure poreuse des charbons actifs dans la forme granulaire [David, 2005].....	23
<b>Figure 6</b> : Molécule de résine phénol-formaldéhyde.....	27
<b>Figure 7</b> : représentation schématique d'une liaison $\beta$ (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (Cellulose).....	39
<b>Figure 8</b> : structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles (Darnell et al. 1990).....	39
<b>Figure 9</b> : structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu (Darnell et al. 1990).....	40
<b>Figure 10</b> : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales (Darnell et al. 1990).....	40
<b>Figure 11</b> : Structure d'une paroi cellulaire végétale (Darnell et al. 1990).....	41
<b>Figure 12</b> : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes (Darnell et al. 1990).....	42
<b>Figure 13</b> : Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique.....	51
<b>Figure 14</b> : Protocole d'imprégnation.....	51
<b>Figure 15</b> : Formule de bleu de Méthylène.....	53
<b>Figure 16</b> : Schéma simplifié de la Thermobalance CAHN.....	56
<b>Figure 17</b> : Spectrophotomètre d'absorption atomique.....	62
<b>Figure 18</b> : Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après Knappe et Snooeyink, 1995).....	65
<b>Figure 19</b> : Diagramme ATG/DTG des ND et TP à 10°C/min sous Azote.....	74
<b>Figure 20</b> : Variations du taux d'usure en fonction du temps d'activation du précurseur par CO <sub>2</sub> .....	77
<b>Figure 21</b> : Courbes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux.....	77
<b>Figure 22</b> : Courbes BET obtenues à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux étudiés.....	79

<b>Figure 23</b> : Courbes de Dubinin-Radushkevich obtenues pour les charbons CHph30, CHph1h et CHph2h.....	84
<b>Figure 24</b> : Spectre Infra-Rouge du matériaux. (a) ND et (b) TP et adsorbants (c) CHph30, (d) CHph1h et (e) CHph2h.....	87
<b>Figure 25</b> : Influence de la taille de ND et TP sur le pourcentage de la biosorption.....	90
<b>Figure 26</b> : Variation de $q_t$ en fonction du temps de contact à différentes températures.....	91
<b>Figure 27</b> : Effet de la température sur la capacité de la rétention de cuivre sur ND et TP....	95
<b>Figure 28</b> : Illustration des principaux types d'isothermes d'adsorption.....	97
<b>Figure 29</b> : Isothermes de sorption du cuivre par ND (a) et TP (b) à différentes températures avec une concentration d'adsorbant de 10 g/l, pH = 5,5, et un temps de contact de 2 h. ....	97
<b>Figure 30</b> : Isothermes de Langmuir à différentes températures: (a) ND; (b) TP.....	98
<b>Figure 31</b> : Isothermes de Freundlich à différentes températures: (a) ND; (b) TP.....	101
<b>Figure 32</b> : Isothermes de Temkin à différentes températures: (a) ND; (b) TP.....	102
<b>Figure 33</b> : Comparaison des résultats expérimentaux et les isothermes de Sips à différentes température: (a) ND, (b) TP.....	103
<b>Figure 34</b> : Comparaison des données expérimentales et l'isothermes de Redlich-Peterson pour les différentes températures: (a) ND, (b) TP.....	107
<b>Figure 35</b> : Ajustement des données expérimentales et les résultats obtenus avec le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et Redlich-Peterson à la température de 25°C: (a) ND; (b) TP.....	107
<b>Figure 36</b> : Effet de variation du temps de contact sur la biosorption de MB par ND et TP (concentration initial=100 mg/l, dosage de l'adsorbat 10 g/g, pH naturel, 20°C).....	109
<b>Figure 37</b> : Modélisation de la cinétique d'adsorption du MB par ND et TP: (a) modèle premier ordre; (b) modèle deuxième ordre; (c) modèle de l'équation de Bangham; (d) modèle de diffusion intraparticulaire (concentration initial=100 mg/l, dosage de l'adsorbat 10 g/l, pH naturel, 20°C).....	110
<b>Figure 38</b> : Effet de variation de la température sur l'adsorption de BM par (a) ND et (b) TP. (Concentration initial=70 à 700 mg/l, dosage de l'adsorbat 10 g/l, pH naturel, temps de contact=240 mn).....	112
<b>Figure 39</b> : Représentation graphique de $\ln K_D$ en fonction de $1/T$ pour l'estimation des paramètres thermodynamique de la biosorption de BM sur ND et TP.....	116
<b>Figure 40</b> : Isotherme d'adsorption du cuivre sur le charbon actif CHph2h à 25°C.....	118
<b>Figure 41</b> : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur le charbon actif CHph2h 25°C.....	118

## **Publications**

### **Publications dans des revues internationales:**

**1-** Z. Belala, M. Jeguirim, M. Belhachemi, F ; Addoun, G. Trouvé. « Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste”.Publiée dans Environ. Chem. Lett. (Published online: 14 Octobre 2009).

**2-** Z Belala, M Jeguirim, M. Belhachemi, F. Addoun, G. Trouvé« Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies.” Desalination 271(2011) 80-87.

## Listes des acronymes et abréviations:

ATD : Analyse thermique différentielle.

ATG : Analyse thermogravimétrique.

BET : Brunauer, Emmett et Teller.

BM : Bleu de méthylène.

CHph30 : Charbon actif activé au CO<sub>2</sub> pendant 30 min.

CHph1h : Charbon actif activé au CO<sub>2</sub> pendant 1 h.

CHph2h : Charbon actif activé au CO<sub>2</sub> pendant 2 h.

CH-KOH : Charbon actif activé par la méthode mixte KOH/CO<sub>2</sub>.

CH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : Charbon actif activé par la méthode mixte H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>.

DR : Dubinin-Radushkevich.

DTG : Dérivée thermogravimétrique.

ND : Noyaux des dattes brutes.

TP : Tiges de palmier.

$\Delta G^0$  : Energie libre de Gibbs.

$\Delta H^0$  : Enthalpie.

$\Delta S^0$  : Entropie.

$q_e$  : quantité de polluant adsorbée.

$q_t$  : quantité de soluté adsorbé au temps t.

$C_o$  : concentration initiale du polluant.

$C_e$  : concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse.

$q_m$  et  $K_L$  : Les constantes de Langmuir.

$R_L$  : intensité d'adsorption.

$K_F$  et n : constantes de Freundlich.

A et B : constantes d'isotherme de Temkin.

$\alpha$ ,  $\beta$  et g : constantes de Redlich-Peterson.

p et r : constantes de Sips.

## Résumé

La recherche de matériaux adsorbants bon marché ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs pour le traitement des eaux, a constitué un important thème de recherche. Cette étude s'inscrit dans cette perspective, en considérant comme adsorbant des déchets de palmier (Noyaux de datte et tiges de palmier) et des charbons actifs en grains préparés à base de noyaux de dattes de la région de sud algérien pour la rétention de cuivre et de bleu de méthylène.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de la structure et de la morphologie de la phase solide, les supports proposés ont été caractérisés par différentes techniques telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la détermination de la surface spécifique et de la taille des pores, la masse volumique apparente et l'analyse thermogravimétrique.

La biosorption des ions cuivre et de bleu du méthylène en utilisant des noyaux de datte et des déchets de palmier a été effectuée dans des solutions aqueuses. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ont été calculées. L'étude cinétique montre que le processus de biosorption de cuivre et de bleu de méthylène suit le modèle pseudo-second ordre pour les deux biosorbants.

Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) des ions de cuivre indiquent que le processus est endothermique et procède spontanément pour les noyaux de dattes. Des réactions exothermiques ont lieu pour les déchets des palmiers. D'après les faibles valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour les deux biosorbants, on trouve que la biosorption de cuivre est considérée comme un processus de physisorption.

L'étude de la biosorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par les noyaux de datte et les déchets de palmier a montré que les données expérimentales ont été bien adaptées au modèle de Langmuir. Les capacités maximales de biosorption sur les noyaux de dattes et les tiges de palmiers étaient 43,5 et 39,5 mg/g, respectivement. Ces valeurs sont dans une fourchette moyenne pour la biosorption du bleu de méthylène lorsqu'on les compare à d'autres biosorbants.

**Mots clés :** Déchets de palmier; Charbon actif; Activation physique; Activation combinée; Biosorption; Adsorption.

## Abstract

The looking for inexpensive adsorbent materials having an efficacy comparable to that of activated carbon for water treatment has been an important research topic. This study fits into this perspective, considering as adsorbent date stones

, palm-trees waste and active carbon grains prepared with the date stones from the region of southern Algeria for the retention of copper and methylene blue.

In order to better understand the retention mechanism which depends on the structure and morphology of the solid phase, the available media were characterized by various methods such as analysis by IR spectroscopy, the determination of the specific surface and the pore size, apparent density and thermogravimetric analysis.

The biosorption of copper ions and methylene blue using date stones and palm-trees waste performed in aqueous solutions. The kinetic constants and thermodynamic were calculated. The kinetic study shows that the process of biosorption of copper and methylene blue follows the pseudo-second order model for both biosorbents.

Thermodynamic parameters ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  and  $\Delta G$ ) of the copper ions indicate that the process is endothermic and proceeds spontaneously for the date stones. Exothermic reactions take place for the palm-trees waste. From the small values of the activation energy obtained for the two biosorbents, we find that the biosorption of copper is considered a physisorption process.

The study of the biosorption of Methylene Blue from aqueous solution using the Date Stones and Palm-Trees Waste as a low-cost biosorbent. Equilibrium data were well fitted to Langmuir isotherm model. The maximum biosorption capacities of Date Stones and Palm-Trees Waste for Methylene Blue were 43,5 and 39,5 mg g/1, respectively. These values are in a middle range for Methylene Blue when comparing to other biosorbents.

**Keywords:** Palm waste; Activated carbon; Physical activation; Combined activation; Biosorption; Adsorption

## *Introduction Générale*

La mise en œuvre des procédés de traitement des effluents vise à réduire leur charge polluante à un niveau jugé acceptable pour le milieu récepteur. Les pays industrialisés sont dotés d'installations de traitement des eaux sophistiquées, dont la construction, l'exploitation, l'entretien et le renouvellement génèrent des coûts élevés.

A l'inverse, la plupart des pays en développement (PED) accusent un retard énorme dans ce domaine, dû en grande partie au caractère peu contraignant de leur cadre réglementaire et au manque de moyens techniques, matériels et financiers. En effet, les procédés mis en œuvre dans les installations conventionnelles sont généralement coûteux et consistent en des méthodes mécaniques, biologiques, ou physico-chimiques, telles que l'adsorption et la coagulation-précipitation ou des procédés d'oxydation. L'adsorption, note Peternele et al. (1999), est l'un des procédés les plus utilisés dans le monde en vue de réduire la concentration des ions métalliques dans les eaux usées et les réseaux d'eau potable. Cette technique est également très utilisée pour l'élimination des colorants (McKay et Al-Duri, 1988; Al-Duri et McKay, 1991; Dai, 1994). Le charbon actif est un terme utilisé pour décrire une famille de matériaux carbonés adsorbants possédant une forme cristalline très développée avec une texture interne extrêmement poreuse et une très grande surface spécifique. Cependant, les charbons actifs, principaux adsorbants utilisés dans le traitement des eaux, sont peu accessibles à grande échelle aux pays en développement. En effet, les problèmes environnementaux des pays en développement s'inscrivent généralement dans un contexte de grave crise économique, caractérisée par des difficultés d'approvisionnement en énergie, réactifs. Ainsi, au cours des dernières décennies, la recherche de matériaux adsorbants bon marché, ayant une efficacité comparable à celle des charbons actifs pour le traitement des eaux, a constitué un important thème de recherche l'adsorption du cadmium respectivement sur des cellules bactériennes et des algues (Gourdon et al. 1990, 1994 et Lodeiro et al. 2005), l'investigation du pouvoir sorbant de l'écorce de pin vis-à-vis des métaux lourds (Al-Asheh et Duvnjak, 1997), étude de l'adsorption des métaux lourds sur la pulpe de betterave (Reddad, 2002), évaluation de la capacité des noyaux d'olive pour l'adsorption d'ions métalliques (Fiol et al. 2006), et la l'aptitude des noyaux de fruit, dont la graine de tamarin, pour l'adsorption du chrome hexavalent (Agarwal et al. 2006). Nombreux travaux ont également porté sur l'utilisation de biosorbants pour le traitement d'effluents colorés : l'écorce d'eucalyptus (Morais et al. 1999), la peau d'orange (Namasivayam et al. 1996), les régimes de dattes (Nassar, 1999), la sciure de bois et la pulpe de betterave (Bousher et al. 1997), le chitosane (Wu et al. 2000; Chiou et Li, 2002; Chiou et al. 2004; Wong et al.

2004). Les résultats de ces recherches et tant d'autres tendent à positionner les biosorbants en tant que substituts ou compléments aux charbons actifs pour le traitement des eaux usées, en particulier dans le contexte des pays en développement.

A l'heure actuelle, la demande croissante de matériaux adsorbants pour des procédés de protection de l'environnement suscite une recherche complémentaire dans la fabrication des charbons activés à partir de matières non et plus concrètement à partir des déchets végétaux. L'élaboration des charbons activés à partir des déchets végétaux est pourtant très intéressante du point de vue économique car nous profitons, à partir de transformations simples, d'une application directe de ces matériaux de départ.

Par ailleurs, le poids de l'agriculture dans l'économie algérienne suggère la présence de quantités importantes de déchets agricoles, susceptibles d'être valorisés comme biosorbants en vue du traitement des eaux polluées. Toutefois, l'une des principales contraintes liées à l'utilisation des biosorbants réside dans leur efficacité qui n'est pas toujours suffisante et dans la libération de matière soluble lors du contact avec les effluents. En vue de pallier ces contraintes, des chercheurs ont opté pour la modification des propriétés de ces matériaux au moyen de traitements chimiques : Leusch et al. (1995) ont réticulé deux espèces d'algue marine au moyen du formaldéhyde, du glutaraldéhyde et du polyéthylène; Nagase et al. (1997) ont traité des cellules bactériennes en utilisant l'hydroxyde de sodium; Kumar et Bandyopadhyay (2006) ont modifié des enveloppes de riz au moyen de l'épichlorohydrine, de l'hydroxyde de sodium et du bicarbonate de sodium; Wartelle et Marshall (2000) ont modifié de nombreux déchets agricoles, dont la bagasse de canne à sucre, par contact successif avec l'hydroxyde de sodium et de l'acide citrique, avant leur utilisation pour l'adsorption du cuivre; enfin Garg et al. (2003) ont épuré un effluent coloré à l'aide de sciure de bois traitée au moyen du formaldéhyde et de l'acide sulfurique. Les résultats de la modification des biosorbants montrent non seulement une augmentation de la capacité d'adsorption des matériaux modifiés mais aussi une diminution de la dégradation de matière organique en solution aqueuse.

L'adsorption, sur laquelle repose cette étude, a montré de grandes capacités de dépollution des eaux usées, surtout industrielles. Elle est aussi très simple et performante pour l'élimination de certains métaux lourds et colorants. Cependant, son efficacité dépend beaucoup de la nature du support utilisé comme adsorbant, particulièrement en ce qui concerne son coût, sa disponibilité, sa régénération, etc.

Par conséquent tous ces facteurs ont stimulé un grand nombre de travaux de recherche où l'objectif est le développement ou l'amélioration des capacités d'adsorption de supports solides. Ceci passe inévitablement par la compréhension du mécanisme de rétention du polluant par le support solide. Cette étude s'inscrit dans cette perspective, en considérant comme adsorbant des déchets de palmier (noyaux de datte et tiges de palmier) et des charbons actifs en grains préparés à partir de noyaux de dattes de la région du sud algérien pour la rétention de cuivre et de bleu de méthylène. Le document est divisé en trois parties.

Après cette introduction générale sur la pollution par les métaux lourds et les colorants l'importance de leur élimination qui est le but de ce travail, la partie A est une revue bibliographique sur les techniques conventionnelles de traitement des effluents aqueux, l'adsorption et la biosorption et les travaux réalisés dans ces domaines.

Dans la partie B la procédure expérimentale ainsi que les méthodes d'analyses utilisées ont été présentées.

La partie C est consacrée à la caractérisation des matériaux adsorbants préparés au laboratoire utilisés dans la dépollution, à la présentation des résultats obtenus et leur discussion.

Une conclusion générale est donnée en dernier.

***PARTIE A.***  
***ETUDE BIBLIOGRAPHIQUE***

## **I. Procédés conventionnels de traitement des effluents aqueux chargés en ions métalliques ou en colorants**

Cette section présente les procédés conventionnels, généralement employés pour le traitement d'effluents colorés et/ou chargés en ions métalliques. Seront successivement abordés les méthodes chimiques qui comptent la précipitation des hydroxydes métalliques, les procédés d'oxydation classique, l'oxydation par voie électrochimique et les techniques d'oxydation avancée, puis les méthodes physicochimiques dont la coagulation-précipitation, la filtration membranaire, l'échange d'ions et l'adsorption.

Compte tenu que le choix d'une technique de dépollution nécessite une bonne connaissance de son efficacité et de son contexte d'utilisation, la présentation de ces méthodes de traitement des eaux visera à faire ressortir leurs avantages et leurs inconvénients, en vue de mieux les situer par rapport à leur applicabilité dans le contexte des pays en développement.

### **I.1 Procédés chimiques**

#### **I.1.1 Précipitation des hydroxydes métalliques**

Relativement simple à mettre en œuvre, cette méthode de traitement est généralement appliquée aux effluents fortement chargés en polluants métalliques. Ceux-ci sont généralement précipités sous forme d'hydroxydes, par augmentation du Ph. Selon les procédés employés, la précipitation a lieu sous forme :

- d'hydroxydes, par ajout de NaOH ou de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ,
  - de carbonates, par ajout de  $\text{CaCO}_3$  ou de  $\text{NaHCO}_3$ ,
  - ou, plus rarement, sous forme de sulfures
- il y a lieu de mentionner l'existence de précipitants organiques comme par exemple le TMT (le trimercapto- triazine trisodique). Notons toutefois que des phénomènes de synergie ou d'antagonisme peuvent avoir lieu. C'est souvent le cas avec les effluents industriels, lorsque les métaux sont en mélange. Certains métaux, tels que alcalins et le chrome hexavalent, ne peuvent être éliminés sous forme d'hydroxyde. Les hydroxydes métalliques amphotères (Cu, Cr, Zn, Pb,...) peuvent se redissoudre à pH élevé. Par ailleurs, la précipitation à elle seule ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils de rejets admissibles par les normes de qualité de l'eau (Abdel-Halim et al. 2003). De plus, le rendement de la précipitation est étroitement lié à la composition de

l'effluent. En effet, l'efficacité de la précipitation, selon Chen et Lin (2001), diminue fortement en présence de certains composés, comme l'EDTA (acide éthylène diamine tétracétique), les phosphates ou les cyanures. Par ailleurs, en raison d'un manque de sélectivité, la mise en œuvre du procédé exige de grandes quantités de produits chimiques et, par conséquent, la masse de boues produite est généralement très importante (Eccles, 1999). L'auteur a montré que la précipitation des ions ferreux ou ferriques précède celle des métaux lourds, tels que le cuivre, le plomb, le zinc et le cadmium. Ainsi, la précipitation sous forme d'hydroxyde d'une concentration de 100 mg/L de  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$  ou  $\text{Hg}^{2+}$  produit respectivement 1000 mg/L, 900 mg/L ou 500 mg/L de boue (Eccles, 1999; Reddad, 2002).

### **I.1.2 Procédés d'oxydation classique**

Les techniques d'oxydation classiques utilisent des oxydants puissants et variés tels que l'hypochlorite de sodium, l'ozone, ou encore le peroxyde d'hydrogène, en présence ou non de catalyseur. Ces méthodes de traitement sont couramment utilisées pour l'épuration d'effluents contenant des polluants organiques, y compris des colorants, en raison de leur mise en œuvre relativement facile. Plus précisément, les procédés d'oxydation classiques ont pour but de modifier la forme chimique des polluants métalliques soit pour les rendre insolubles et les éliminer par précipitation, soit pour les transformer en nouveaux produits solubles ou moins toxiques. Dans le cas des colorants toxiques réfractaires à la biodégradation, l'action de ces composés permet l'obtention de sous-produits dégradables par les microorganismes. Enfin, l'oxydation par l'ozone ou le peroxyde d'hydrogène sont des procédés utilisés en complément ou en concurrence avec l'adsorption sur des charbons actifs ou la nanofiltration (Crini et al. 2007).

#### **a) L'hypochlorite de sodium**

L'hypochlorite de sodium ( $\text{NaOCl}$ ) s'attaque en particulier à la fonction amine des colorants, il enclenche et accélère la destruction du motif azoïque. Lors de leurs essais d'élimination de colorants, Namboodri et al. (1994) ont rapporté des rendements de décoloration qui varient de 60 à 100%, avec notamment 60% pour le Black 60, 95% pour le Violet 43, 100% pour l'Acide Orange 7 et le Blue 25. L'accroissement du rendement de décoloration coïncide avec l'augmentation de la concentration du chlore ou de l'hypochlorite de sodium et la baisse du pH du milieu. Cependant, l'hypochlorite de sodium est de moins en moins utilisé dans les processus de traitement des eaux usées, en raison des effets négatifs qu'il induit (Slokar et Le Marechal, 1998), notamment par la formation d'amines aromatiques

et d'organo-chlorés qui sont des composés cancérigènes. Ces inconvénients ont motivé son remplacement par l'ozone ou d'autres oxydants.

### **b) L'ozone**

L'ozone est un oxydant très puissant, particulièrement en raison de sa grande instabilité. Les rendements de décoloration, obtenus par Ciardelli et Ranieri (2001) lors du traitement d'un rejet de l'industrie textile par ozonation, varient de 95 à 99%. Notons cependant que l'ozonation est surtout adapté pour la dégradation des molécules de colorants ayant une double liaison, dont la destruction conduit à la formation de molécules plus petites, tout en aboutissant à une réduction de la coloration de l'effluent (Slokar et Le Marechal, 1998). Les sous-produits de l'oxydation de l'ozone présentent l'avantage d'être biodégradables. Du fait que l'ozone peut être appliqué à l'état gazeux, le volume d'effluents et de boues traités ne connaît aucune augmentation (Robinson et al. 2001). D'un autre côté, l'utilisation de l'ozone comme agent activant du peroxyde d'hydrogène entraîne une augmentation du rendement du processus de décoloration. De plus, la combinaison de ces deux substances se révèle être plus adaptée au traitement des complexes formés entre les colorants et les cations métalliques (Gregor et Schwarzer, 1993; Strickland et Perkins, 1995). En revanche, la courte durée de demi-vie, entraînant une demande continue en ozone, alliée au caractère relativement coûteux du produit, constitue le principal inconvénient du procédé. Des travaux ont ainsi été orientés vers la recherche de méthodes de traitements moins chères et permettant d'obtenir des taux d'élimination similaires vis-à-vis des colorants.

### **c) Le peroxyde d'hydrogène**

Le peroxyde d'hydrogène ( $H_2O_2$ ) est utilisé dans la plupart des procédés de décoloration par oxydation. Cependant, en raison de la stabilité de ce composé à l'état pur, il est nécessaire de l'activer (Slokar et Le Marechal, 1998). Le rendement des méthodes d'oxydation à base de peroxyde d'hydrogène diffère en fonction de l'agent d'activation, les plus utilisés étant l'ozone, les rayons UV et les sels ferreux. A titre d'exemple, des rendements de 85 et 80%, obtenus par Gregor et Schwarzer (1993) et Pittroff et Gregor (1992), ont été rapportés dans le cadre de l'élimination du Bleu 186 à l'aide du peroxyde d'hydrogène activé respectivement par l'ozone et le rayonnement UV. Des rendements similaires, ou parfois supérieurs, obtenus au moyen des mêmes procédés dans le cadre de l'élimination du Direct Bleu 71, du Réactive Red 35 ou encore du Bleu 27, ont été rapportés par les mêmes auteurs.

### I.1.3 Procédés d'oxydation avancée (POA)

Les POA regroupent des méthodes chimiques, photochimiques ou électrochimiques. Le développement de ces méthodes est en plein essor depuis environ trois décennies. Ces méthodes de traitement consistent à dégrader les molécules de colorants en  $\text{CO}_2$  et  $\text{H}_2\text{O}$  au moyen du rayonnement UV en présence de peroxyde d'hydrogène. Ainsi, les POA sont tous basés sur la production et l'utilisation in situ d'un puissant oxydant, le radical hydroxyle ( $\text{OH}^*$ ), pouvant être produit par quatre procédés :

a) la photolyse de l'eau, qui comporte la photolyse directe et la photolyse indirecte. La photolyse directe consiste en l'irradiation de l'effluent par un rayonnement UV ou visible de longueur d'onde appropriée ;

b) la photolyse indirecte consiste à irradier l'eau à traiter en présence de peroxyde d'hydrogène ;

c) le procédé Fenton  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{Fe}^{2+}$  ;

d) la photocatalyse, qui regroupe la photocatalyse homogène et la photocatalyse hétérogène. La photocatalyse homogène, appelée encore procédé photo-Fenton, est basée sur la réaction de Fenton assistée photochimiquement tandis que la dépollution photocatalytique hétérogène des eaux usées est basée sur l'irradiation UV de matériaux semi-conducteurs en poudre, tels que le  $\text{TiO}_2$ , le  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , dispersés dans l'eau. Compte tenu de ces différentes méthodes de fabrication du radical  $\text{OH}^*$ , les procédés d'oxydation avancée sont repartis en procédés d'oxydation avancée chimique, électrochimique et photochimique.

#### I.1.3.1 Procédé d'oxydation avancée chimique: réaction de Fenton

La possibilité d'utilisation du réactif de Fenton dans le domaine de l'environnement, en particulier dans le traitement des eaux usées, a été abordée durant les deux dernières décennies. Le réactif de Fenton n'est autre que le peroxyde d'hydrogène activé au moyen d'un sel ferreux et constitue un agent oxydant adapté au traitement d'effluents contenant des colorants résistants à la biodégradation ou toxiques vis-à-vis des microorganismes (Slokar et Le Marechal, 1998). La réaction de Fenton génère plusieurs espèces oxydantes, dont le plus actif est le radical  $\text{OH}^*$ . Malgré les avantages offerts, en termes de réduction de la demande chimique en oxygène DCO, de la couleur et de la toxicité, le procédé présente l'inconvénient majeur de nécessiter le traitement des boues produites, ce qui a pour effet d'augmenter les coûts d'exploitation. Oturan (2007) note qu'en dépit de

nombreuses applications industrielles, le procédé Fenton classique présente certaines limites, dont la nécessité d'opérer le traitement des effluents en milieu acide, pour éviter la précipitation du fer, la difficulté d'oxyder certaines classes de composés organiques, qui nécessite des doses élevées de réactifs, tout en conduisant à la formation d'un volume de boues important. Ces inconvénients ont conduit à l'évolution de la réaction de Fenton vers l'électrochimie et la photochimie, qui permet la diminution des quantités de réactifs et la formation de boues, d'une part, et d'autre part celle du coût de fonctionnement, tout en augmentant l'efficacité du traitement.

### **I.1.3.2 Procédés d'oxydation avancée électrochimique**

Ces techniques consistent à éliminer les ions métalliques et les colorants sous l'influence d'un champ électrique. Elles utilisent très peu ou pas de réactifs chimiques. Elles présentent l'avantage de la récupération des métaux piégés. L'investissement de base ainsi que les coûts d'exploitation varient en fonction de la taille de l'installation, et la mise en œuvre ne présente un intérêt que lorsque les concentrations en ions métalliques deviennent importantes, soit à partir de 2 g/L (Kongsricharoern et Polprasert, 1996). En dessous de ce seuil, le rendement du processus décroît avec la concentration et devient très mauvais en dessous de 5 mg/L. En revanche, la perspective du traitement des effluents colorés par électrochimie semble être plus intéressante, dans la mesure où le procédé dans ce cas fait preuve d'une bonne efficacité technique et économique. En effet, les effluents recueillis en sortie ne présentent généralement aucun danger pour les organismes vivants et la mise en œuvre de ce procédé nécessite très peu ou pas du tout de réactifs chimiques (Robinson et al. 2001). Ainsi que le rapportent Crini et al. (2007), l'électrocoagulation et l'électrofloculation, deux techniques électrochimiques en plein essor, consistent à coaguler ou flocculer les polluants grâce à une électrolyse à anode métallique consommable, en fer ou en aluminium. La méthode fait intervenir des réactions d'oxydo-réduction pour produire des microbulles d'oxygène et d'hydrogène. L'oxydation anodique permet entre autres l'élimination des colorants azoïques.

L'électrocoagulation est utilisée pour traiter les effluents des industries du traitement de surfaces et des manufactures de peintures. L'absence de production de boue constitue l'un des principaux avantages du traitement des effluents colorés par la méthode électrochimique.

### **I.1.3.3 Procédés d'oxydation avancée photochimique**

L'oxydation photochimique a été envisagée depuis de nombreuses années comme technique alternative aux méthodes d'oxydation chimique classique. Elle est fondée sur l'utilisation d'un rayonnement UV en vue de photodégrader les polluants organiques ou de modifier la charge des polluants métalliques ou métalloïdes. Emmett et Khoe (2001), Yoon et al. (2008) ont étudié l'oxydation photochimique de l'arsenic (III), qui a été transformé en arsenic(V) et ensuite éliminé de l'effluent par adsorption ou coagulation/floculation. La photodégradation des colorants peut avoir lieu en présence ou non de catalyseurs et/ou d'agents oxydants, tels que le peroxyde d'hydrogène ou l'ozone. La réaction peut conduire à la minéralisation complète de la molécule polluante. Ce phénomène est dû en particulier à l'action des radicaux hydroxyles. Le rendement du procédé est influencé par la concentration du catalyseur et de l'oxydant, l'intensité de l'irradiation, le pH, la structure du colorant et la composition de l'effluent (Slokar et Le Marechal, 1998). Les procédés d'oxydation avancée offrent de nombreux avantages: parallèlement à une forte réduction de l'odeur des effluents à traiter, le volume de boues produites est négligeable. Ce sont en effet, de loin, les meilleurs parmi les procédés d'oxydation, en ce sens qu'ils permettent de surmonter beaucoup de contraintes liées à l'utilisation des autres méthodes d'oxydation. Cependant, outre un investissement de base relativement élevé, la formation de sous produits (Robinson et al. 2001), qui nécessitent un traitement additionnel, cette méthode est peu adaptée au traitement des effluents contenant des pigments (Slokar et Le Marechal, 1998).

### **I.1.4 Principaux avantages et inconvénients des procédés chimiques**

Le Tableau 1 résume les avantages et les inconvénients des traitements chimiques, dont le principal atout réside dans le faible coût de construction et d'entretien de la plupart des dispositifs. Cependant, l'approvisionnement régulier de certaines de ces installations en produits chimiques, tel que l'ozone ou leur production sur place peuvent rendre beaucoup d'entre elles difficilement accessibles aux pays en développement ou de peser lourd, en termes financiers.

**Tableau 1** : Avantages et inconvénients des procédés chimiques.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Précipitation	Mise en oeuvre relativement simple	Production de boue importante
Hypochlorite de sodium	Elimination rapide des colorants; coût très abordable; manipulation simple	Formation de sous-produits cancérigènes
Ozone	Bonne capacité de traitement d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants	Courte durée de vie; produit relativement cher
Peroxyde d'hydrogène	Coût très abordable	Stabilité à l'état pur, donc nécessité d'utiliser un catalyseur
Réactif de Fenton	Efficace pour l'élimination des colorants résistants à la biodégradation	Forte production de boue
Electrochimie	Elimination rapide et efficace des polluants métalliques et des colorants	Coût énergétique élevé;
Photochimie	Elimination des colorants, sans production de boue	Investissement de base relativement élevé; formation de sous-produits

Du point de vue du coût, de la mise en œuvre, ainsi que des rendements obtenus, la chloration paraît particulièrement attractive. Mais la mise au point de nombreuses autres méthodes d'oxydation offre l'avantage de recueillir des effluents traités qui sont moins dangereux pour l'environnement et la santé humaine, tout en faisant preuve d'une efficacité comparable, voire supérieure. Globalement, dans le cadre du traitement d'effluents chargés en ions métalliques, les méthodes d'oxydation nécessitent le recours à des procédés additionnels, tant pour l'élimination des sous-produits que pour le traitement des boues.

## **I.2 Procédés physicochimiques**

### **I.2.1 Coagulation-précipitation**

Cette technique permet l'élimination des colorants et des ions métalliques par coagulation-floculation-décantation, grâce à l'ajout de cations trivalents, tels  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Al}^{3+}$  (Kabdasli et al. 2000). Cette méthode consiste en une annulation du potentiel zéta (coagulation) par l'ajout d'un réactif chimique, ce qui entraîne la déstabilisation des particules colloïdes, suivie de leur agglomération (floculation) en micro-flocs, puis en flocons

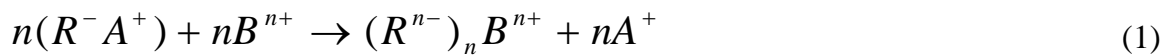
volumineux et décantables. La neutralisation de la charge superficielle (potentiel zéta) est réalisée au moyen de coagulants minéraux à base de cations trivalents, tels que sulfate et chlorure d'alumine, chlorure et sulfate ferrique, ou organiques de synthèse à caractère cationique, tels que l'épichlorhydrine diméthylamine (EPI.DMA). Les flocculants peuvent être des macromolécules ioniques ou neutres, non ioniques, anioniques, cationiques ou encore des adjuvants naturels qui favorisent la floculation en complément des réactifs minéraux tels que la silice activée, l'argile, les alginates ou l'amidon. Cependant, cette technique elle seule, ne suffit pas toujours pour réduire la concentration de ces polluants jusqu'aux seuils admissibles par les normes de qualité de l'eau, qu'il s'agisse des ions métalliques (Abdel-Halim et al. 2003) ou des colorants. De plus, parallèlement à une production de boue importante, le coût des adjuvants est relativement élevé. Par conséquent, pour évaluer le coût d'exploitation d'une installation de traitement des eaux par coagulation-floculation-précipitation, il conviendrait également de prendre en compte le coût du traitement des boues et si nécessaire celui d'un post-traitement à la précipitation.

### **I.2.2 Techniques membranaires**

Les procédés membranaires sont des techniques de séparation par perméation à travers une membrane, sous l'action d'un gradient de pression. La séparation se fait en fonction des tailles moléculaires des composés mais aussi de leur forme, leur structure, leur polarisabilité, leur solubilité, de la présence de co-solutés, du matériau et de la configuration de la membrane, des paramètres opératoires, des phénomènes de colmatage, etc. Les techniques membranaires regroupent la microfiltration, ultrafiltration, la nanofiltration et l'osmose inverse. Les cations métalliques et les colorants ne sont pas retenus par la microfiltration, ils le sont en partie par l'ultrafiltration. La nanofiltration permet d'obtenir de meilleurs rendements, mais environ 1 à 2% de résidus d'ions métalliques (Cardot, 1999) et de colorants (Jouen et al, 2000) subsistent dans le perméat. L'osmose inverse est le procédé membranaire le plus efficace, en ce sens qu'elle permet d'enlever quasiment tous les composés de l'eau mais, en raison du coût relativement élevé des membranes, ce procédé est surtout réservé à la potabilisation. La mise en œuvre de ces techniques exige des coûts d'exploitation chiffrés entre 0,40 à 0,50 € m<sup>-3</sup> (Laimé, 2003).

### I.2.3 Echange d'ions

L'échange d'ions est le procédé au moyen duquel les ions d'une certaine charge (positive ou négative) contenus dans une solution sont éliminés et remplacés par une quantité équivalente d'autres ions de même charge émis par un solide (l'échangeur d'ions). Ainsi, les métaux précieux ou nobles, tels que l'argent ou le cuivre et les substances nocives, comme le cyanure, peuvent être récupérés et remplacés par d'autres ions sans valeurs ou moins nocifs. Généralement, les résines sont employées en aval des procédés de précipitation ou d'électrolyse. Par conséquent, les concentrations d'ions métalliques en entrée sont relativement faibles (< 500 mg/L). Les concentrations résiduelles atteintes sont de l'ordre de 0,05 à 0,1mg/L. En pratique, l'échange d'ions permet par exemple l'adoucissement et la décarbonatation d'un effluent ou d'une eau naturelle, en éliminant les ions calcium et les carbonates. La forme générale de l'équation (1) sur laquelle est basé le phénomène d'échange d'ions s'écrit :



Où  $R^-$  : radical ionique incorporé à la résine échangeuse d'ions

$A^+$  : ion fixé sur la résine neuve

$B^{n+}$  : ions en solution

Le procédé de traitement des eaux par échange d'ions s'applique aussi bien aux effluents contenant des colorants (Robinson et al. 2001) et des ions métalliques, comme le rapportent Chuah et al (2005). Extrait pour l'essentiel d'une synthèse bibliographique réalisée par O'Connell et al (2008), le Tableau 2 présente les capacités de rétention de quelques résines changeuses d'ions commerciales vis-à-vis des ions  $Cu^{2+}$ . Ces chercheurs montrent que la performance des résines commerciales est parfois équivalente, voire inférieure à celle de certains adsorbants ligno-cellulosiques chimiquement modifiés, en accentuant par exemple sur la performance de la sciure de bois (Gaey et al. 2000), de la poudre de cellulose (Guclu et al. 2003) modifiées par contact avec l'acide acrylique, de la bagasse de canne à sucre (Orlando et al. 2002) modifiée par contact avec l'urée, et dont les capacités de fixation vis-à-vis des ions  $Cu^{2+}$  sont respectivement 104, 17,2 et 76 mg/g. De plus, ces matériaux modifiés présentent des taux de régénération élevés. Plus précisément, dans le cas de la sciure de bois et de la poudre de cellulose les taux de régénération atteints varient respectivement de 98 à 100%, suite au contact des matériaux pollués avec une solution d'acide chlorhydrique.

**Tableau 2** : Fixation du cuivre sur des résines échangeuses d'ions commerciales.

Résine	Groupes fonctionnels actifs	Capacité de rétention (mg/g)	Référence
Dowex 50WX4	Acide sulfonique	74,1	Cochrane et al. (2006)
Amberlite IRC-86	Acide carboxylique	130	Marshall et Wartelle (2006)
Duolite GT-73	Thiol ou mercaptan	61,6	Vaughan et al. (2001)
Amberlite IRC-718	Acide iminodiacétique	127	Vaughan et al. (2001)
Amberlite 200	Acide sulfonique	89	Vaughan et al. (2001)
Lewatit TP207	Acide iminodiacétique	85	Brown et al. (2000)

L'échange d'ions est utilisé généralement pour éliminer les composés indésirables d'une solution sans en changer la concentration ionique totale ou le pH. Son avantage majeur, un peu controversé, réside dans la possibilité de régénérer l'échangeur d'ions. Mais le coût élevé des solvants utilisés pour la régénération est dissuasif (Slokar et Le Marechal, 1998). En cas d'épuration d'effluents chargés en métaux nobles ou précieux, il peut être intéressant d'un point de vue financier de régénérer l'échangeur d'ions, tandis que la récupération des métaux lourds est liée directement à la protection de l'environnement. Par ailleurs, le traitement des effluents par échange d'ions et adsorption présente des caractéristiques communes (Gupta et Suhas, 2009). Ainsi, ces techniques sont parfois regroupées et désignées sous le vocable de «procédé de sorption». Par conséquent et en raison de la faible quantité de données disponibles sur l'élimination des colorants par des échangeurs d'ions, les données recensées concernent principalement l'épuration des effluents colorés par adsorption.

#### **I.2.4 Adsorption**

L'adsorption est un phénomène physique ou chimique par lequel des molécules présentes dans un liquide ou un gaz se fixent à la surface d'un solide au niveau d'un site actif (Snoeyink et Summers, 1999). 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 de gaz ou de liquide.

L'adsorption est le procédé abordé dans notre étude. Aussi leurs propriétés seront détaillées

de façon plus approfondie au paragraphe suivant.

### I.2.5 Principaux avantages et inconvénients des procédés physicochimiques

Le Tableau 3 résume les différentes méthodes physicochimiques de traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants en milieu aqueux, ainsi que leurs avantages et leurs inconvénients.

**Tableau 3** : Avantages et inconvénients des procédés physicochimiques conventionnels.

Procédé	Avantages	Inconvénients
Coagulation-précipitation	Coût très abordable; mise en œuvre relativement simple.	Production de boue importante; faible sélectivité vis-à-vis des polluants.
Filtration membranaire	Bonne capacité d'élimination des colorants et des cations métalliques.	Risque de colmatage et coût élevés ; production de boue concentrée.
Echange d'ions	Bonne capacité d'élimination d'une grande variété de polluants métalliques et de colorants.	Nécessité de régénérer la résine ; coût des solvants de régénération élevé.
Adsorption	Très efficace pour l'élimination des polluants métalliques et des colorants	Coût relativement élevé; nécessité de régénérer l'adsorbant

## II. Adsorption et Adsorbants

### II.1 Le phénomène d'adsorption

La capacité des solides poreux à adsorber de manière réversible de grandes quantités de vapeur a été découverte au 18<sup>ime</sup> siècle et des expériences ont été réalisées très tôt par Scheele et Fontana (1968). Mais l'application de cette propriété à la séparation et à la purification industrielle est récente.

La plus connue des applications d'un tel procédé est l'utilisation d'une colonne adsorbante, remplie d'un adsorbant hydrophile adapté comme dessiccateur afin d'éliminer toute trace d'humidité d'un gaz ou d'une vapeur.

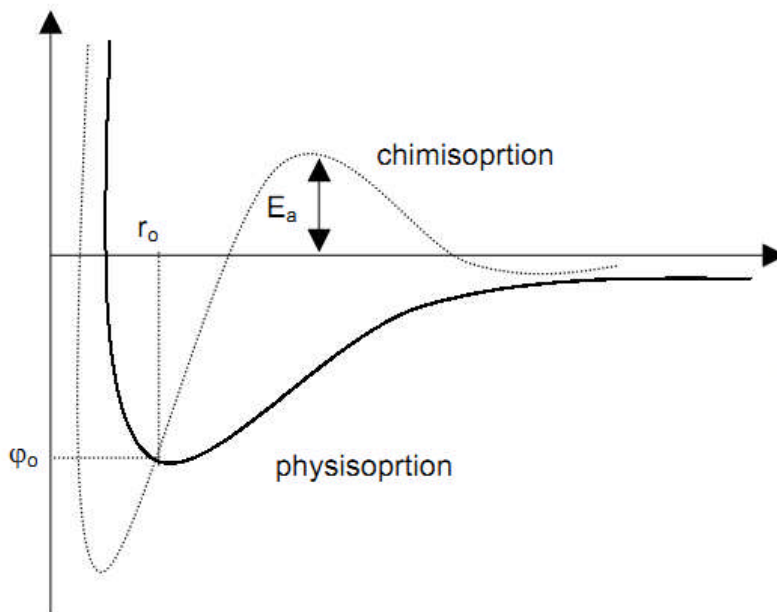
Toute surface est constituée d'atomes dont certaines liaisons chimiques ne sont pas établies. Ces anomalies locales sont à l'origine d'interactions entre les atomes de surface et les constituants de l'environnement liquide ou gazeux du solide : des molécules de liquide ou gaz sont piégées et stabilisent le système. Par conséquent, lorsqu'une phase liquide ou gazeuse et un solide entrent en contact, la concentration du fluide ou d'un de ses composants (le plus

sensible aux interactions) croît à l'interface [Avgul, 1970].

## II.2 Physisorption et chimisorption

La physisorption et la chimisorption diffèrent par le type de forces qui retiennent les molécules adsorbées à la surface du solide. L'adsorption physique est un phénomène spontané (Avgul, 1970) (Figure 1), toujours exothermique; le déplacement de l'équilibre (dans la sens de l'adsorption) est favorisé aux basses températures. Les forces d'interaction mises en jeu sont de l'ordre de 30 à 40 kJ/mol; ce sont des forces de types Van der Waals, des forces polaires résultant d'un champ électrique à la surface de l'adsorbant ou des liaisons hydrogène dues à la présence de certains groupements à la surface (Tableau 4).

L'adsorption chimique est généralement un phénomène activé. La courbe  $\varphi=f(r)$  (Figure 1) passe d'abord par un maximum ce qui implique une énergie d'activation  $E_a$ . La chimisorption est en réalité c'est une réaction chimique. Les molécules adsorbées chimiquement sont fortement liées au solide par des forces d'interaction variant entre 80 et 800 kJ/mol.



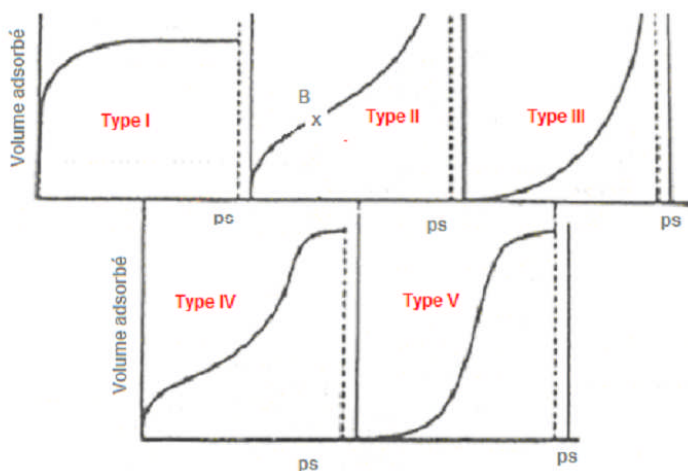
Distance  $r$  entre la molécule adsorbée et le solide

**Figure 1** : Diagramme énergétique de l'adsorption.

**Tableau 4** : Comparaison des phénomènes de physisorption et de chimisorption.

Adsorption physique	Adsorption chimique
Chaleur d'adsorption basse (entre le tiers et la moitié de la chaleur latente de vaporisation)	Chaleur d'adsorption élevée (supérieure à 2 ou 3 fois la chaleur latente de vaporisation)
Faiblement spécifique	Hautement spécifique
Monocouche ou multicouche. Pas de dissociation des espèces adsorbées. Significative seulement à relativement basse température.	Uniquement monocouche. Peut entraîner une dissociation. Possible sur une large gamme de températures.
Rapide, non activée, réversible. Pas de transfert d'électrons bien qu'une polarisation de l'adsorbât soit possible.	Activée, peut être lente et irréversible. Transfert d'électrons conduisant à la formation de liaisons entre l'adsorbât et la surface.

La plupart des procédés de stockage par adsorption implique un phénomène de physisorption plutôt que de chimisorption, c'est pourquoi nous nous focaliserons sur l'adsorption physique. Brunauer et al ont classé les isothermes de physisorption en 5 catégories (Figure 2).



**Figure 2** : Classification des différents types d'isothermes d'adsorption selon Brunauer et al. [Brunauer, 1940]

Type I : C'est une courbe de Langmuir (logarithmique) simple et complète. L'isotherme de ce type est caractérisée par l'existence d'une asymptote horizontale traduisant une saturation de l'adsorbant, malgré l'augmentation de la pression. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants possédant uniquement des micropores qui se remplissent à des pressions d'autant plus basses que leur largeur est faible.

Type II : L'isotherme d'adsorption de ce type est caractérisée par une augmentation très progressive de la quantité adsorbée en fonction de la pression relative d'équilibre. Cette isotherme est obtenue avec des adsorbants non poreux ou macroporeux à la surface desquels la couche adsorbée s'épaissit progressivement. On dit que cette isotherme d'adsorption est caractéristique d'une adsorption multimoléculaire. Le point B (point d'inflexion) arrive habituellement aux alentours du remplissage complet de la première monocouche adsorbée, et, avec l'augmentation de la pression relative, les couches suivantes sont remplies jusqu'à ce que, à saturation, le nombre de couches soit infini.

Type III : Ces isothermes sont caractérisées principalement par des chaleurs d'adsorption égales ou inférieures à la chaleur de liquéfaction de l'adsorbat. Cette isotherme est typique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme implique des interactions faibles entre adsorbant et adsorbat. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes comme le graphite.

Type IV : Comme pour le type II. L'inflexion du type IV arrive généralement près de la fin de la première monocouche. L'isotherme d'adsorption du type IV a la même allure que l'isotherme d'adsorption du type II pour les pressions relatives les plus basses (inférieures à 0,42 dans le cas de l'adsorption de l'azote à 77K). Pour les pressions relatives les plus élevées, elle est caractérisée par un palier de saturation dont la longueur est très variable (parfois réduit à un point d'inflexion). Cette isotherme d'adsorption est obtenue avec des adsorbants mésoporeux dans lesquels se produit une condensation capillaire.

Type V : Les isothermes de type V résultent d'un faible potentiel d'interaction adsorbat-adsorbant semblable aux isothermes de type III. Cependant, les isothermes de type V sont aussi associées aux pores dans la même gamme que ceux du type IV.

### **II.3 Les adsorbants**

L'adsorption est un phénomène de surface: les capacités d'adsorption d'un solide seront d'autant plus grandes que sa surface sera importante, pourvu qu'elle soit accessible à l'adsorbats, et qu'elle présente des affinités avec les molécules à adsorber.

Les adsorbants sont donc généralement des matériaux de très grande surface spécifique. Il faut différencier porosité élevée et grande surface spécifique. A titre d'exemple, les noirs de carbone sont des matériaux dont la surface spécifique peut atteindre  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$  (Flood, 1967), et qui sont non poreux. Leur surface spécifique élevée vient de la très faible taille des cristallites qui composent les particules (Pacault, 1965).

Les adsorbants sont en règle générale des matériaux poreux. De manière approximative, les pores peuvent être assimilés à des canaux cylindriques de diamètre  $d$ .

Le confinement qui existe dans les pores, et en particulier dans les micropores, est responsable des fortes interactions entre la surface et les molécules et exalte les capacités d'adsorption.

Selon la classification IUPAC (Ruthven, 1984; Sircar, 1985), la limite supérieure de la largeur d'un micropore est d'environ 2 nm. Une propriété caractéristique des adsorbants microporeux est qu'ils donnent des isothermes de type I (Figure 2). Le trait caractéristique est le long plateau, presque horizontal. Cette forme est généralement considérée comme indicative d'une petite surface externe et l'absence de toute mésoporosité significative.

Certains adsorbants ont leurs surfaces fonctionnalisées par des groupements oxygénés permettant la formation de liaisons hydrogène, tandis que d'autres possèdent une structure ionique responsable d'un champ électrique intense dans les pores.

Les principaux adsorbants sont les alumines, les gels de silices, les zéolithes, les argiles et les charbons actifs. Il existe également d'autres adsorbants tels que : les résines et les polymères.

#### **a) Les alumines**

Les alumines activées ( $\text{Al}_2\text{O}_3, 0,5\text{H}_2\text{O}$ ) sont obtenues par déshydratation de la gibbsite, bayerite ou nordstrandite. Ces matériaux possèdent une structure poreuse résultant du départ de molécules d'eau au cours de la calcination du précurseur. Les alumines sont principalement microporeuses et leur surface spécifique atteint  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ . Cette surface présente des impuretés propices à la chimisorption de certaines molécules. A titre d'exemple, l'oxyde de fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , qui peut être présent sous forme de traces dans ces composés, favorise la chimisorption de l'hydrogène (Linsen et al. 1970). Les alumines se présentent commercialement sous forme de billes de quelques mm de diamètre. Elles adsorbent préférentiellement les espèces polaires contenues dans les gaz et les liquides. Elles sont utilisées pour sécher des gaz ou de l'air, éliminer des traces d'alcool, d'éther, ou encore les hydrocarbures ou les acides.

### **b) Les gels de silice**

Les gels de silice sont préparés à partir de  $\text{Si(OH)}_4$  en phase aqueuse, composé obtenu par acidification d'un silicate de sodium, ou bien à partir d'un sol de silice (suspension dans un liquide, tel que l'eau, de microparticules appelées micelles, stables car trop petites pour décanter), ou bien par hydrolyse d'un alcoxy-silane. La solution fluide obtenue polymérise rapidement et conduit à un gel qui conserve une structure lâche après rinçage et séchage. Les groupements Si-OH favorisent la formation de liaisons hydrogène donc l'adsorption de molécules polaires, les molécules d'eau en particulier.

Les gels de silice ou silicagel sont utilisés en tant qu'adsorbant ou catalyseur. Leurs propriétés d'adsorption peuvent être modulées par modification de leur chimie de surface (Linsen et al. 1970). Ils se présentent commercialement sous forme de billes ou de polyèdres et trouvent leur principale utilisation dans le séchage des gaz et de l'air.

### **c) Les zéolithes**

Les zéolithes sont des minéraux aluminosilicatés calciques et/ou alcalins (Na et K), hydratés, avec des propriétés exceptionnelles d'adsorption sélective des ions. Leur structure particulière est composée d'une charpente tétraédrique occupée par un atome de silicium ou d'aluminium et d'atomes d'oxygène occupant les sommets des tétraèdres. L'arrangement final ménage des espaces internes en forme de pores sphériques et de canaux (diamètre de 0,3 à 0,8 nm). Les zéolithes artificielles sont synthétisées depuis les années 60. Les zéolithes ont un très grand volume poreux et une répartition de taille de pore très serrée due à une structure cristallographique très régulière. La taille des pores est propre à chaque zéolithe et dépend de son procédé d'élaboration. Cette répartition de taille de pore très serrée voire unique fait des zéolithes des adsorbants très sélectifs.

Le domaine d'application des zéolithes est très étendu : traitement des effluents urbains, purification du gaz naturel.

Les zéolithes sont les principales concurrentes des charbons actifs sur le marché des adsorbants.

### **d) Les argiles activées**

Les argiles activées sont des alumino-silicates de formule brute proche des zéolithes, mais de structure cristalline différente. Ce sont des produits naturels, utilisés surtout pour le séchage.

### e) Les charbons actifs

Ils constituent le matériau de l'étude présentée dans ce rapport aussi leurs propriétés seront détaillées de façon plus approfondie au paragraphe suivant.

#### II.4 Les charbons actifs

C'est en allumant son premier feu que l'Homme a fabriqué son premier produit chimique: le Charbon (Pacault, 1965). L'exploitation des propriétés filtrantes du charbon de bois pour la purification et en médecine débute avec les égyptiens en l'an 1500 avant Jésus Christ. Quant aux anciens hindous, ils filtraient déjà leur eau avec des charbons pour la rendre potable.

L'industrialisation du charbon actif proprement dit commence du début du 20<sup>ème</sup> siècle pour répondre aux besoins des raffineries de sucre. Le charbon actif est alors utilisé comme décolorant. Ces premiers charbons actifs sont obtenus par carbonisation de matériaux végétaux en présence de chlorure métallique et par action du dioxyde de carbone ou de vapeur sur du charbon de bois (Bansal et al. 1988).

La production des charbons actifs s'intensifie pendant la première guerre mondiale en raison de la prolifération des gaz toxiques et du développement des masques à gaz (Flood, 1967). Le faible coût des charbons actifs et leur caractère non sélectif leur assurent leur place sur le marché des adsorbants, en dépit de l'apparition récente des nombreux concurrents décrits précédemment et en particulier des zéolithes, les principales rivales des charbons actifs qui présentent les mêmes propriétés que les charbons actifs en termes de conductivité et de résistance à la chaleur avec une répartition de taille de pores très étroite.

##### II.4.1 Elaboration des charbons actifs

Les charbons actifs sont issus de la carbonisation et de l'activation de matériaux carbonés. Les matériaux précurseurs, d'une grande diversité sont classés en trois catégories: les matériaux fossiles (houille, lignite, bois), les matériaux d'origine végétale (noyaux de fruit, coque de noix de coco, huile de palme) et les matériaux synthétiques (cellulose, viscosse, rayonne, chlorure de polyvinylidène: polymère de formule  $(C_2H_2Cl_2)_n$ ) (Flood, 1967).

Les exemples de matériaux précurseurs pour la fabrication de charbons actifs ne manquent pas Teng et al (2000) ont élaboré des charbons actifs à base de résine de phénol-aldéhyde. Raymundo-Pinero et al. (Raymundo-Pinero et al. 2003) activent quant à eux des nanotubes avec de l'hydroxyde de sodium et de potassium. Ils obtiennent ainsi des matériaux possédant les propriétés adsorbantes des charbons actifs et les propriétés mécaniques et électriques des

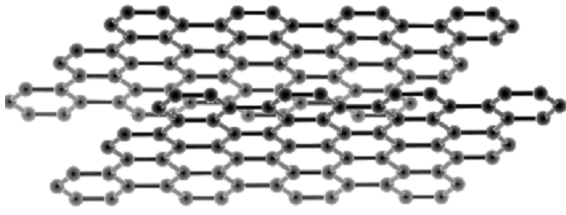
nanotubes. La revalorisation en charbons actifs de déchets de résidu de coke de l'industrie pétrolière, de boues de stations d'épuration ou de résidu cellulosique de l'industrie papetière (Khalili et al. 2000) constituent à l'heure actuelle des sources attrayantes pour la production de charbons actifs et suscitent l'intérêt des chercheurs.

Les propriétés des charbons actifs dépendent grandement de la nature du précurseur dont ils dérivent. Ainsi, un charbon actif dont le précurseur est de faible densité comme le bois ou la lignite sont peu microporeux. Au contraire, les charbons actifs produits à partir de noyaux de fruit, qui ont une densité plus importante, sont très microporeux (Bansal et al. 1988).

#### **II.4.1.1 Carbonisation**

Le procédé de carbonisation conduit à l'élimination des composés organiques volatils (COV) entrant dans la composition des matériaux carbonés. Les matériaux carbonisés ont une teneur en carbone proche des 80% et sont membres de la famille des carbonés. Cette famille se compose des charbons, des charbons actifs, des cokes, des noirs de carbone et des formes allotropiques du graphite: le graphite, le diamant et les fullerènes. La découverte des fullerènes est très récente (Curl et Kroto, 1985) et très importante puisqu'elle est à la base de la technologie des nanotubes. L'évolution thermique des matériaux carbonés en phase condensée, qu'elle soit naturelle dans les sédiments ou artificielle dans un four, conduit à l'élimination des composés organiques volatils contenus dans la structure du matériau, à l'aromatisation du matériau et à l'apparition précoce de petits ensembles aromatiques constitués de petits feuillets aromatiques empilés (Rouzaud et al. 1983).

Si le traitement thermique se poursuit au delà de 900°C, ces petits ensembles s'ordonnent progressivement dans l'espace pour former d'abord les cokes vers 1200-1300°C puis le graphite vers 2000-3000°C. A ce dernier stade, la structure est complètement ordonnée (Figure 3). Les noirs de carbone sont obtenus à des températures de l'ordre de 1400-2000°C, à partir de matériaux carbonés en phase vapeur. Lorsque la température de carbonisation excède 900°C, l'origine du matériau précurseur n'a plus d'influence sur la structure du produit carbonisé (Pacault, 1965).

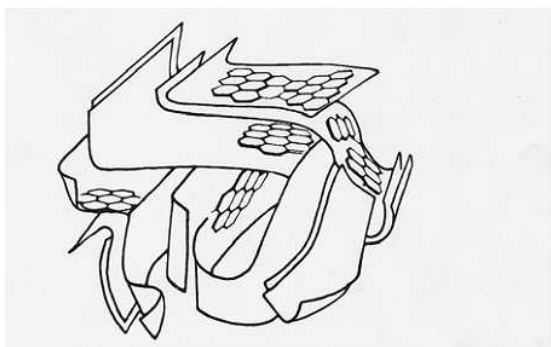


**Figure 3** : Structure du graphite.

Les structures des coques et des graphites sont organisées; ces matériaux sont donc peu poreux. La température de carbonisation des matériaux carbonés qui constitue la première étape de leur transformation en charbons actifs ne doit par conséquent pas excéder 1200°C (Figure 3).

Les matériaux carbonés destinés à l'élaboration de charbons actifs sont carbonisés sous atmosphère inerte à des températures généralement inférieures à 800°C. A l'issue de cette première étape, les précurseurs ont une teneur en carbone de l'ordre de 80%. Les 20% restant sont constitués de cendre et des impuretés présentes dans la matière première. La température de carbonisation, la vitesse de montée en température et la durée de la carbonisation influencent grandement les propriétés du produit final (Bansal et al. 1988). Daud et al. (Daud et al. 2000) ont montré que le volume microporeux de l'écorce de palmier carbonisé était plus important pour des hautes températures de carbonisation (900°C). A ce stade de leur élaboration, les charbons actifs sont des matériaux poreux, amorphes (Daud et al. 2000) et complètement hydrophobes (Linsen et al. 1970). Ils sont composés de petites cristallites graphitiques dont l'empilement aléatoire est responsable de leur porosité (Flood, 1967).

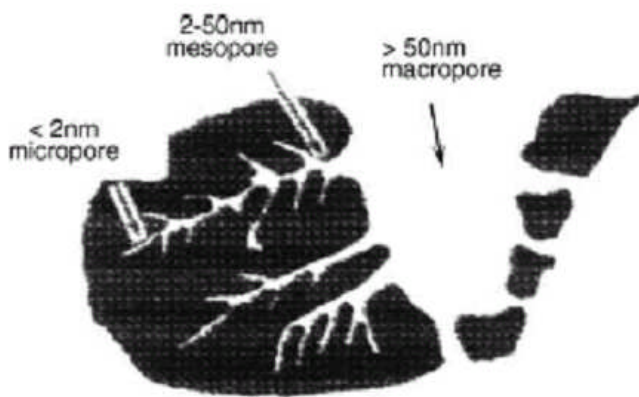
Les pores inter-cristallites sont par ailleurs souvent inaccessibles car leurs entrées sont colmatées lors de structurations particulières de la matière.



**Figure 4** : Représentation de la structure des charbons actifs par Stoeckli (Bansal et al. 1988).

Les pores, dans les charbons actifs, sont dispersés sur une large gamme de taille et de forme. Les pores sont classés par leur taille en 3 groupes: (i) les macropores ayant un diamètre

moyen supérieur à 50 nm, (ii) les mésopores avec un diamètre compris entre 2 et 50 nm, et (iii) les micropores ayant un diamètre inférieur à 2 nm. Les micropores sont subdivisés en supermicropores (0,7-2 nm) et ultramicropores de diamètre inférieur à 0,7 nm. La structure poreuse, dans les charbons actifs dérivés de bois, est la mémoire de la texture du précurseur (le bois) et diffère ainsi en fonction du type de bois ou de plante. Essentiellement, elle est constituée de fentes vides et de macropores. Dans certains charbons issus de bois, ces macropores sont de forme et de taille similaires et équi-répartis, alors que dans le cas des charbons actifs issus de charbons ils ont des formes et des tailles différentes. Ces macropores sont tour à tour connectés aux mésopores et micropores (Figure 5).



**Figure 5** : Structure poreuse des charbons actifs dans la forme granulaire [David, 2005].

#### II.4.1.2 L'activation

Suite à l'étape de carbonisation, les charbons subissent une attaque oxydante: l'activation. L'agent oxydant attaque les carbones isolés et les parties les plus fragiles des plans graphitiques, généralement situées au niveau des périphéries et des dislocations, où les carbones ont des énergies potentielles élevées. Ces carbones participent à la formation de groupements oxygénés de surface éliminés sous forme de  $\text{CO}_2$  ou  $\text{CO}$ . L'étape d'activation élimine des atomes de carbone et libère la porosité interne créée lors de la carbonisation elle élargit les pores et en crée de nouveaux, des micropores essentiellement. Le 'burn-off' représente la perte de matière carbonée occasionnée par le procédé d'activation. Le pourcentage de burn-off est un paramètre clé de l'activation comparable à un rendement de production.

L'activation doit être contrôlée. En effet, si elle se poursuit, les pores s'élargissent, se rejoignent, des plans graphitiques entiers disparaissent jusqu'à élimination totale de la structure carbonée (Bansal et al. 1988).

Enfin, l'activation est responsable de la création des sites actifs répartis sur la surface des charbons activés. Lors de l'activation, certains carbones sont arrachés de leur structure aromatique les atomes voisins avec des électrons célibataires. Afin d'apparier ces électrons, les charbons adsorbent alors des molécules, d'oxygène essentiellement, présentes dans l'atmosphère environnante une fois le traitement d'activation terminé. Les atomes d'oxygène sont liés à la surface des charbons par des liaisons covalentes. Les énergies requises pour leur désorption sont très importantes.

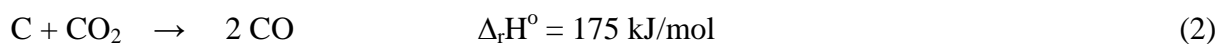
Les propriétés des charbons actifs sont en grande partie déterminées par le procédé d'activation, la nature de l'agent oxydant, la température et la durée d'activation. Ce procédé doit par conséquent être optimisé pour répondre aux propriétés requises pour l'utilisation du produit final.

Généralement, les fabricants de charbons actifs élaborent puis conservent leurs procédés d'activation confidentiels. Ces procédés sont répartis en deux catégories selon que l'agent oxydant est un gaz activation physique ou en phase gaz au un liquide (activation chimique ou en phase liquide).

#### **a) Activation physique**

Au cours de l'activation physique, la matière carbonisée est activée à des températures de l'ordre de 850-1100°C dans des fours rotatifs ou des fours à cuve, sous atmosphère oxydante. Les gaz oxydants généralement utilisés sont le dioxyde de carbone, le dioxygène, la vapeur d'eau ou un mélange de ces gaz.

Les réactions mises en jeu lors des activations à la vapeur d'eau et au dioxyde de carbone sont les suivantes :



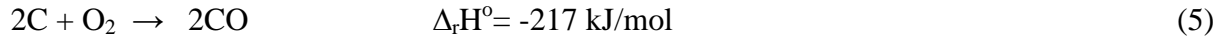
Ces réactions sont endothermiques et permettent un contrôle aisé de la température du four d'activation. Le monoxyde de carbone formé lors de l'activation par H<sub>2</sub>O peut se fixer sur la surface du solide et intervenir dans une réaction secondaire avec la vapeur d'eau :



L'hydrogène gazeux formé peut alors s'adsorber sur les sites de surface et ralentir ainsi l'activation. Arriagada et al. (1997) ont comparé l'activation de noyaux de pêche et de bois d'eucalyptus, à la vapeur d'eau et au CO<sub>2</sub>. Ils concluent que la vapeur d'eau favorise le

développement à la fois des micro et des mésopores tandis que le CO<sub>2</sub> favorise sélectivement le développement des micropores. Un mélange de CO<sub>2</sub> et de vapeur d'eau est souvent utilisé pour l'activation à l'échelle industrielle.

Les réactions mises en jeu lors de l'attaque oxydante d'un matériau carbonisé par le dioxygène sont les suivantes :



Ces deux réactions sont très exothermiques et occasionnent des points chauds au sein du matériau, ce qui ne facilite pas le contrôle de la température du four. Cette méthode d'activation est par conséquent peu utilisée. D'autre part, les vitesses de réaction de gazéification par le CO<sub>2</sub> ou par la vapeur d'eau étant plus lentes, les molécules de gaz diffusent mieux à l'intérieur des matériaux avant que soit attaqué. Cette dernière méthode entraîne un accroissement des surfaces (Teng, 2000).

Toutefois, l'emploi de l'oxygène comme agent activant n'est pas toujours néfaste: Tancredi et al. (1996) ont étudié l'activation d'un bois d'eucalyptus par un mélange de CO<sub>2</sub> contenant entre 3,4 et 5,2 % en volume d'O<sub>2</sub>. L'activation est réalisée à 800°C. Les burn-off observés dans ces conditions sont respectivement de 48% et 61% après 3 heures d'exposition aux mélanges CO<sub>2</sub> 3,4% d'O<sub>2</sub> et CO<sub>2</sub> 5,2% d'O<sub>2</sub>. Pour des burn-off identiques obtenus par activation au CO<sub>2</sub>, les surfaces développées par les micro et macropores sont inférieures à celles développées en présence d'oxygène, au détriment des mésopores presque inexistantes à la surface des charbons activés par les mélanges CO<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>. Ils constatent également que la présence d'oxygène accroît la vitesse de la réaction d'activation.

Les charbons activés physiquement ne présentent pas d'impuretés liées à l'agent d'activation utilisé. Leurs propriétés texturales dépendent fortement de la réactivité de l'atmosphère oxydante.

## **b) Activation chimique**

L'activation chimique est une activation en phase liquide : le matériau précurseur est imprégné dans l'agent activant puis pyrolysé sous atmosphère inerte. La carbonisation et l'activation proprement se déroulent en une seule étape. L'activation chimique présente de multiples avantages par rapport à l'activation physique. Elle ne nécessite qu'un seul traitement thermique à des températures comprises entre 400 et 800°C, valeurs inférieures aux

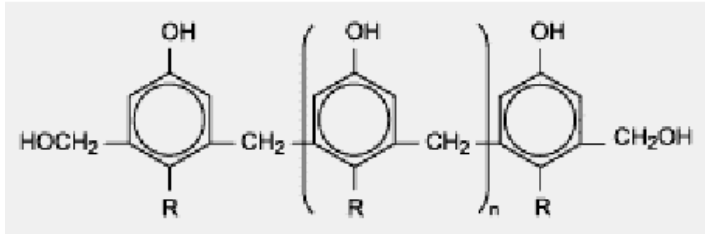
températures usuelles de l'activation physique. Cette règle n'est pas absolue et reflète plutôt une tendance. En exemple, Kumar et al. (1997) ont effectué une pyrolyse à 950°C durant 2 heures des fibres de rayonne après immersion dans des solutions contenant 4% en volume d'acide phosphorique.

L'activation chimique facilite le contrôle de la distribution de taille de pore. En effet, celle-ci dépend du taux d'imprégnation (concentration en agent activant de la solution d'imprégnation): la distribution de taille de pore s'élargit lorsque le taux d'imprégnation augmente. Enfin, l'activation chimique limite le burn-off, les rendements sont donc meilleurs. L'inconvénient majeur de cette technique réside dans les traitements de lavage, indispensables pour l'élimination de l'agent activant, qui constituent des étapes supplémentaires dans le procédé d'élaboration des charbons actifs. D'autant plus que malgré ces lavages, l'agent activant qui a pénétré au cœur du matériau au cours de l'activation, reste présent au moins sous forme de traces dans le charbon activé. La surface de celui-ci contient de ce fait des impuretés dont sont exempts les charbons activés physiquement.

L'agent activant, le taux d'imprégnation, la température et la durée de l'activation sont les principaux paramètres de l'activation chimique. Ils conditionnent les propriétés des charbons obtenus en termes de volume poreux, de répartition de taille de pores et de composition chimique de la surface. Le contrôle de tous ces paramètres et la détermination de leur impact respectif sur les propriétés finales du produit activé ne sont pas aisés. Les caractéristiques chimiques et texturales des charbons activés chimiquement sont en réalité difficilement prévisibles.

L'acide phosphorique, le chlorure de zinc et l'acide sulfurique (Bansal et al. 1988) comptent parmi les agents d'activation chimiques les plus utilisés. Malgré les lavages dans des solutions d'acide chlorhydrique, les charbons activés au chlorure de zinc contiennent des quantités non négligeables, jusqu'à 6% en masse, de zinc. L'activation par le chlorure de zinc est donc un peu délaissée malgré les excellentes performances en termes de température d'activation (généralement inférieure à 600°C), de burn-off et de contrôle de la répartition de taille de pore affichés par cet agent activant. Le point d'ébullition du chlorure de zinc étant moins élevé (732°C) que celui de beaucoup d'autres agents d'activation, la molécule de  $ZnCl_2$  est très mobile et pénètre plus facilement au cœur de la matière carbonée d'après Usmani et al. (1996), ce qui explique les qualités de ce sa en tant qu'agent activant. Le choix de l'agent activant est bien souvent dicté par la nature des matériaux précurseurs (pour un précurseur donné certains agents activants sont mieux adaptés) et par les propriétés requises par le

produit final. Ainsi, pour les résines phénol-formaldéhydes (Figure 6), Teng et al. (2000) montrent que l'activation par KOH est plus efficace que par les agents classiques  $H_3PO_4$  et  $ZnCl_2$ .



**Figure 6** : Molécule de résine phénol-formaldéhyde.

Les auteurs immergent 1 g de résine dans 50 mL d'eau distillée contenant 1 à 4 g de KOH dissout puis la carbonisent sous azote à des températures comprises entre 500 et 800°C. Linares et al. (Kumar et al. 1997) utilisent également des hydroxydes de potassium et de sodium pour l'activation d'anthracite. Le rapport massique imprégnant/précurseur est de 3, la carbonisation est réalisée à 400°C pour KOH et 570°C pour NaOH sous  $N_2$  et une durée d'une heure. Dans ces conditions, les auteurs proposent les mécanismes d'activation suivants, dans lesquels l'élément potassium est, bien sûr, interchangeable avec l'élément sodium :



ou :



Ces deux mécanismes conduisent à la formation de potassium métallique.

#### II.4.1.3 Traitements complémentaires

Le contrôle des paramètres de carbonisation et d'activation permet dans une certaine mesure la maîtrise des volumes poreux et des distributions de taille de pores des charbons actifs élaborés. La chimie de surface en revanche reste indifférente aux conditions d'élaboration et se compose inévitablement de groupements oxygénés de surface majoritairement acides. Ainsi, pour modifier la composition chimique de surface, les fabricants de charbons actifs ont recours à des traitements complémentaires mis en œuvre sur le matériau précurseur, avant activation, ou sur les charbons actifs, après activation. Ces traitements, pratiqués couramment depuis des décennies, consistent à déposer des espèces chimiques à la surface des charbons, à modifier la nature des groupements de surface ou à accroître la quantité de groupements. Le

dépôt d'une espèce chimique concerne aussi bien les charbons actifs destinés à l'adsorption qu'à la catalyse; il s'agit alors de déposer le catalyseur. Dans le cas des charbons destinés à l'adsorption, le dépôt d'une espèce chimique a pour objectif de favoriser les affinités entre certaines molécules et la surface des charbons actifs. Ces dépôts sont généralement réalisés par imprégnation du précurseur ou du charbon actif dans des solutions en phase liquide ou vapeur. Les espèces chimiques concernées par ces imprégnations sont nombreuses et diverses: les métaux (imprégnation de charbons actifs dans des solutions de nitrate de cuivre (Adhoum et al. 2004), d'argent (Wan et al. 2001), ou des solutions d'oxydes métalliques: CuO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Tseng et al. 2003), le chlore gazeux, les molécules organiques (pyridines, amines tertiaires) (Fiani et al. 2000) multiplication des groupements de surface (généralement réalisée par oxydation de la surface), ou au contraire l'élimination des oxygènes de surface. Les groupements oxygénés de surface, majoritairement acides, sont responsables de l'hydroscopie des charbons actifs qui n'est pas forcément souhaitée, en particulier dans le cas de longues périodes de stockage pendant lesquelles les charbons sont oxydés par la vapeur d'eau présente dans l'atmosphère environnante (Menendez et al. 1996)

Une fois ces groupements oxygénés supprimés, la surface des charbons est basique et hydrophobe. Classiquement, l'élimination des groupements oxygénés de surface est réalisée après activation par traitement thermique sous atmosphère inerte à des températures supérieures à 700°C, ou par imprégnation dans des solutions de chloramine suivie d'un traitement thermique à 400-900°C (Menendez et al. 1996). Dans ce dernier cas, les groupements acides de surface sont remplacés par des groupements basiques types amines et des groupements C-Cl. Le traitement des charbons actifs à l'azote (imprégnation dans des solutions aminées essentiellement) entraîne une élévation du pH de surface vers des pH basiques ce qui favorise l'adsorption de molécules acides.

Enfin, les traitements complémentaires sont également mis en œuvre pour modifier la nature poreuse des charbons: distribution de taille de pore, volume poreux. Il peut s'agir de traitement d'imprégnation. Daley et al. (1997) imprègnent des fibres activées physiquement avec des acides, nitrique ou sulfurique. Après imprégnation les fibres sont lavées à l'eau puis séchées à 125°C et enfin traitées thermiquement sous azote à 400, 700 ou 1000°C. Les tissus obtenus présentent une répartition étroite de taille de pore associée à un pH basique propice à l'adsorption de SO<sub>2</sub>. Un autre type de traitement consiste en des pré-oxydations visant à l'augmentation des volumes microporeux (Parra et al. 1996).

Tous ces traitements complémentaires associés à une bonne maîtrise des paramètres de

carbonisation et d'activation permettent de moduler des propriétés physiques et chimiques des charbons actifs et notamment d'accroître leur sélectivité.

## II.4.2 Description des charbons actifs

### a) Description physique

Les charbons actifs sont des matériaux poreux dont la surface spécifique peut atteindre 2600 m<sup>2</sup>/g. Leurs volumes poreux varient de 0,2 à 1,2 cm<sup>3</sup>/g et leur masse volumique de 0,2 à 0,6 g/cm<sup>3</sup> (Flood, 1967).

Les différents traitements d'activation ont pour objectif le développement de la microporosité. Néanmoins, les défauts de la matière première peuvent être à l'origine de macro et mésopores. Ainsi, la distribution de taille de pores des charbons actifs est généralement assez large. Cette disparité de taille de pores peut être réduite par la mise en œuvre de traitements complémentaires qui s'ajoutent aux étapes classiques de carbonisation et d'activation.

La forme des pores a longtemps suscité de vives polémiques. Les pores ayant pour origine les espaces vacants séparant les plans graphitiques, la théorie des pores en fente s'est imposée comme la forme la plus probable des pores des charbons actifs.

### b) Description chimique

Leur volume poreux et leur surface spécifique apparaissent souvent comme les principales caractéristiques des charbons actifs. Pourtant, leur nom dérive de la présence de nombreux sites actifs sur leur surface, issus du traitement d'activation. La chimisorption d'atomes ou molécules présents dans l'air sur les carbones attaqués par l'agent oxydant lors de l'activation est à l'origine de ces sites. Les atomes d'oxygène en premier lieu mais aussi d'hydrogène sont les principaux atomes concernés par cette adsorption. Si les charbons actifs sont constitués à plus de 80% de carbone, leur surface est constituée en moyenne de 30 à 85% d'oxygène. Les taux de recouvrement en oxygène les plus importants sont obtenus pour les charbons activés chimiquement. Les atomes chimisorbés sont fortement liés aux charbons par des liaisons covalentes. Ils forment des groupements de surface de type acide, basique, oxydant ou réducteur.

Les charbons actifs sont classés par Steenberg selon deux catégories : les charbons de type H peuvent adsorber des acides, les charbons de type L peuvent adsorber des hydroxydes.

Les techniques d'analyses des groupements de surface sont nombreuses: dosage acido-

basique de Boehm, thermodésorption, polarographie, spectrométrie infra-rouge à transformée de Fourier, ESCA, RMN, spectromètre de masse, potentiométrie pour le dosage des groupements red-ox (Zarrouki et al. 1990) ou encore méthodes basées sur des réactions chimiques dans le même esprit que la technique développée par Boehm. Les analyses de la surface des charbons actifs ont mis en évidence la présence des groupements suivants : carboxyles, phénols, lactones, aldéhydes, cétones, quinones, hydroquinones, anhydrides et éthers (Bansal et al. 1988). Des études ont également mis en évidence la présence de groupements basiques de type pyrane (Adib et al. 1999). Outre les groupements oxygénés issus du traitement d'activation, la structure de nombreux charbons actifs compte d'autres éléments (calcium, magnésium, sodium, etc.), résidus du matériau précurseur, n'ayant pas été éliminés lors des phases de carbonisation et d'activation. Pour doser ces espèces, une technique classique consiste à brûler les charbons actifs et à analyser les cendres. Enfin, les charbons activés chimiquement gardent généralement des traces de l'agent responsable de l'oxydation de leur surface. Ainsi, il est fréquent de retrouver des espèces phosphorées à la surface de charbons activés avec  $H_3PO_4$ , du zinc sur les charbons activés avec  $ZnCl_2$ , etc.

La surface de la matière carbonisée des charbons (charbons non activés) est hydrophobe et non polaire. L'isotherme d'adsorption d'eau d'un tel charbon est de type V (selon la classification BDDT), caractéristique de faibles interactions entre le solide et la vapeur d'eau (Slasli et al. 2003). L'enrichissement de ces surfaces en groupements oxygénés acides, suite à l'activation, est à l'origine de l'affinité entre les charbons actifs et l'eau. Ces groupements forment des sites polaires propices à l'adsorption d'espèces polaires, en particulier des molécules d'eau. La présence de ces sites polaires ne gêne pas pour autant l'adsorption des molécules non polaires qui s'adsorbent sur les plans graphitiques (Linsen et al. 1970). L'eau s'adsorbe à la surface des charbons actifs par liaison hydrogène avec les groupements acides de surface, puis avec les molécules d'eau déjà adsorbées (Dubinin et al. 1981, Rodriguez-Reinoso et al. 1992). L'eau adsorbée forme en premier lieu des îlots à la surface des charbons actifs, puis se condense dans les plus gros pores. Lorsque la quantité d'eau adsorbée augmente, les îlots se rejoignent pour former une solution à la surface (Flood, 1967).

La notion de solution de surface est largement répandue dans la littérature; de nombreux auteurs évoquent la formation d'un mince film d'eau déposé sur la surface des charbons actifs en contact avec de la vapeur d'eau (Adib et al. 1999, Przepiorski et al. 1999).

L'isotherme d'adsorption de l'eau par un charbon activé est du type V (caractéristique d'une forte interaction entre le solide et le gaz) avec un point d'inflexion décalé vers les basses

pressions. Dans certains cas, l'isotherme peut être de type IV (Stoeckli, 2002). Stoeckli interprète l'isotherme d'adsorption de type IV comme la somme de deux isothermes de types I et V chacun représentatif d'un type d'adsorption. La contribution du type I rend compte de l'adsorption sur les sites de surface tandis que la contribution du type V rend compte de l'adsorption dans les plus gros pores.

L'affinité des groupements acides de surface avec la vapeur d'eau peut entraîner une oxydation progressive de la surface au cours du temps si les charbons sont stockés dans des lieux humides. Pour limiter cette altération de la surface, certains auteurs préconisent de remplacer ces groupements acides par des groupements azotés basiques, des amines par exemple. Les charbons actifs sont alors dopés à l'azote par traitement à l'ammoniaque à haute température (700-900°C) (Boudou et al. 2003, Menendez et al. 1996, Raymundo-Pinero et al. 2003). Au contraire, pour exacerber l'affinité entre l'eau et les charbons activés, la création de nouveaux sites acides est réalisée par oxydation de la surface.

Les propriétés physiques et chimiques des charbons actifs doivent être adaptées aux conditions requises par les applications auxquelles ils sont destinés. Les matériaux précurseurs, les conditions d'activation et les éventuels traitements complémentaires sont autant de paramètres sur lesquels il est possible de jouer pour modifier les propriétés texturales et chimiques d'un charbon actif. La texture et la chimie de surface ne sont pas totalement ni prédictibles ni maîtrisées et l'optimisation de tous les paramètres d'élaboration des charbons résulte d'une démarche généralement très empirique.

#### **II.4.3 Utilisation des charbons actifs**

Les domaines d'application des charbons actifs sont nombreux et variés : séparation de composés minéraux et organiques, purification d'effluents liquides et gazeux par extraction de polluants, traitement des odeurs, décoloration, récupération de métaux précieux, l'or en particulier, etc.

En médecine, les charbons actifs sont prescrits pour soulager les douleurs d'estomac ou lutter contre les vers.

Actuellement, les charbons actifs représentent également une part importante du marché des supports de catalyseurs (Menendez et al. 1996). Leur faible coût offre l'avantage en catalyse de pouvoir récupérer le catalyseur en brûlant le charbon actif support (Heinen et al. 2000). Tseng et al. (2003) utilisent des charbons actifs comme support de catalyseurs pour la réduction catalytique de NO et SO<sub>2</sub>. L'oxyde de vanadium réduit NO. Le cuivre et le fer

réduisent SO<sub>2</sub>.

Enfin, les charbons actifs peuvent être utilisés comme catalyseurs. Mochida et al. (1997) et Martin et al. (2002) filtrent par des charbons actifs à température ambiante des effluents pollués par SO<sub>2</sub> en présence de vapeur d'eau. SO<sub>2</sub> se chimisorbe à la surface du charbon actif, s'oxyde en SO<sub>3</sub> puis réagit avec l'eau pour former de l'acide sulfurique.

Les charbons actifs sont également utilisés pour le stockage, à température ambiante, de gaz difficilement liquéfiables, tels que le méthane. La quantité de méthane que peut contenir un réservoir est multipliée par 2,5 si ce réservoir contient des charbons actifs (Robert, t.ing).

### **III. Biosorption et biosorbants**

La biosorption correspond à l'utilisation de matériaux biologiques pour la fixation des polluants par adsorption. L'évaluation du potentiel d'utilisation de ces matériaux vise à les proposer en tant qu'alternative ou complément aux méthodes conventionnelles et généralement coûteuses, employées pour le traitement des effluents contenant des ions métalliques et des colorants. En effet, nombre de travaux de recherche rapportés dans la littérature tendent à montrer que beaucoup de ces matériaux, largement disponibles à faible coût, en particulier dans les pays tropicaux et subtropicaux, possèdent d'excellentes propriétés d'adsorption vis-à-vis des colorants et des cations métalliques.

#### **III.1 Définition et origines des biosorbants**

Les biosorbants sont des squelettes organiques, constitués pour la plupart de polysaccharides. De formule brute générale C<sub>x</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>y</sub>, les polysaccharides désignent une grande variété de polymères, initialement appelés hydrates de carbone, dont les principaux sont, par rapport à leur abondance dans la nature, la cellulose, les hémicelluloses, la lignine, les tanins, les pectines, etc. Les biosorbants sont disponibles généralement au niveau des exploitations agricoles et des installations industrielles, notamment les industries agroalimentaires, du bois et de la pêche.

##### **III.1.1 Algues et cellules bactériennes**

Les algues constituent une biomasse abondante. Plus de deux millions de tonnes sont recueillies ou cultivées annuellement dans la région Asie-Pacifique. Les algues sont d'une grande disponibilité sur la plupart des côtes maritimes mondiales et sont groupées en algues brunes, rouges et vertes. Les algues brunes et rouges sont presque exclusivement d'origine

marine, tandis que la majorité des algues vertes proviennent des rivières ou croissent sur certains sols. Ainsi, cette biomasse est largement disponible tant dans les pays développés que dans les pays en développement. Beaucoup de travaux ont examiné l'utilisation de diverses espèces d'algues pour le traitement d'effluents chargés en ions métalliques et en colorants. A titre d'exemple, Kaewsarn et Yu (2001) ont étudié l'adsorption du cadmium sur l'algue marine *Padina* sp., fournie par le Centre thaïlandais de Biologie Marine; Leusch et al. (1995) ont examiné l'adsorption de nombreux métaux lourds sur les algues marines *Ascophyllum nodosum* et *Sargassum fluitans*, recueillies respectivement aux abords de l'Océan Atlantique en Nouvelle Ecosse et en Floride. Hashim et Chu (2004) se sont intéressés à l'adsorption du cadmium sur *Sargassum siliquosum*, *Sargassum baccularia*, *Padina tetrastomatica*, *Chaetomorpha linum*, *Gracilaria changii*, *Gracilaria edulis*, *Gracilaria salicornia*, collectées sur la cote ouest de la Malaisie. Les travaux pris en exemple et tant d'autres montrent que les algues constituent de bons adsorbants, dont les capacités et vitesses d'adsorption peuvent rivaliser avec celles des charbons actifs commerciaux. Par ailleurs, les cellules bactériennes sont généralement cultivées ou recueillies au niveau des stations d'épuration (Diard, 1996; Gourdon et al. 1990) ou des industries spécialisées dans la fabrication de produits fermentés (Vijayaraghavan et Yun, 2007; Vijayaraghavan et al. 2007). A l'instar des algues, les cellules bactériennes ont également fait l'objet de nombreuses recherches. Parmi celles-ci, Pagnanelli et al. (2001) ont testé la capacité d'*Anthrobacter* sp pour la fixation du cadmium et du cuivre; Chang et al. (1997) ont évalué la capacité d'adsorption de *Pseudomonas aeruginosa* pu21 vis-à-vis du plomb, du cuivre et du cadmium. En ce qui a trait à l'élimination des colorants, les travaux recensés sont surtout focalisés sur la biodégradation de ces composés par des microorganismes tels que des champignons ou des bactéries. Il convient de noter que le processus d'élimination des colorants par les organismes vivants comporte à la fois l'adsorption et la dégradation, à l'exemple des travaux de Walker et Weatherley (2000) pour un colorant anthraquinonique, et Mahdavi-Talarposhti et al. (2001) pour des colorants cationiques.

### **III.1.2 Biosorbants d'origine agro-industrielle**

Les déchets résultant de la transformation des matières premières ont, en général, peu ou pas de valeur marchande. Ainsi, l'utilisation de ces sous-produits en tant que matériau vise à les valoriser et à prévenir d'éventuelles conséquences dommageables pour l'environnement et la santé. En ce qui a trait à la biosorption des cations métalliques et des colorants, les matériaux les plus recherchés sont ceux ayant une teneur élevée en tanin et en lignine, tels que l'écorce et

la sciure de bois. Les récentes décennies ont, en effet, vu la publication de nombreux travaux relatifs à l'utilisation des sous-produits industriels et des déchets agricoles comme supports d'adsorption (Tableau 5).

**Tableau 5** : Quelques travaux relatifs à l'utilisation des déchets agricoles.

Biosorbant	Poluant	Référence
-écorce de pin	-métaux lourds	-Teles De Vasconcelos et Gonzalez Beca (1994) -Vazquez et al. (1994) -Al-Asheh et Duvnjak (1997) -Al-Asheh et al. (2000)
-sciure de pin	-colorants métalliques	-özacar et Sengil (2005)
-régime de palme	-colorants basiques	-Nassar et Magdy (1997)

Dans beaucoup de cas, ces matériaux ont été expérimentés avec succès, en ce sens que leurs capacités et vitesses d'adsorption sont parfois très proches de celles des charbons actifs commerciaux.

### III.2 Propriétés des biosorbants

#### III.2.1 Propriétés physiques : structure poreuse et surface spécifique

La texture poreuse d'un adsorbant est caractérisée sa surface spécifique et son volume poreux, exprimés respectivement en  $\text{m}^2/\text{g}$  et en  $\text{cm}^3/\text{g}$ . Le tableau 6 recense les principales caractéristiques physiques de dix échantillons de biosorbants natifs. Ces données mettent en lumière le faible développement de la structure poreuse de ces matériaux, qui présentent des valeurs de surface spécifique très inférieures à celles des charbons actifs, en prenant comme base de comparaison, les valeurs de surface spécifique ( $S_{\text{BET}}$ ) de 1100 et de 1006  $\text{m}^2/\text{g}$  obtenues par Kang et al. (2007) et Swiatkowski et al. (2004), respectivement pour deux échantillons de charbon actif en grains et en poudre. Les biosorbants présentent des structures microporeuse et mésoporeuse pour le moins négligeables, tandis que les micropores comptent généralement pour plus de 95% de la surface spécifique des charbons actifs commerciaux, comme le rapportent Juang et al. (2002). Le faible développement de la surface spécifique des biosorbants permet de supposer que les propriétés d'adsorption de ces matériaux sont peu influencées par leur structure poreuse. En effet, An et al. (2001) ont obtenu des capacités

d'adsorption ( $q_m$ ) pour la carapace de crabe vis-à-vis du plomb, du cadmium, du cuivre et du chrome respectivement 16, 59, 12 et 26 fois supérieure à celles d'un charbon actif en grain, évaluées dans les mêmes conditions opératoires, et dont la surface spécifique ( $1032 \text{ m}^2/\text{g}$ ) est 76 fois plus élevée que celle de la carapace de crabe ( $13,5 \text{ m}^2/\text{g}$ ). La répartition du volume poreux total des charbons actifs et des biosorbants suggère que l'adsorption des polluants sur ces deux types de matériaux se fait par des mécanismes différents.

**Tableau 6** : Caractéristiques physiques des biosorbants natifs.

Matériau	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_t$ pore ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{micropore}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mésopore}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	P masse volumique ( $\text{kg}/\text{m}^3$ )	Référence
Fibre de jute	1.73	0.00	0.00	0.00	-	Phan et al. (2006)
Fibre de noix coco	1.33	0.00	0.00	0.00	-	Phan et al. (2006)
Ecorce de pin	1.3-7.7	0.006	0.0015	-	559	Gendrault (2004)
Pulpe de betterave	0.2	-	-	-	1262	Reddad (2002)
Son de riz	452	0.39	-	-	300	Singh (2005)
Carapace de crabe	13.35	-	-	-	-	An et al. (2001)
Noyau d'olive	0.187	-	-	-	1.25	Fiol et al. (2006)
Coquille de lentille	0.19	-	-	-	0.049	Aydin (2008)
Enveloppe de blé	0.67	-	-	-	0.036	Aydin (2008)
Enveloppe de riz	0.83	-	-	-	0.038	Aydin (2008)

### III.2.2 Propriétés chimiques des biosorbants

#### a) Composition élémentaire

Les principaux éléments constitutifs de quelques biosorbants sont donnés présentés dans le Tableau 7. Ces données mettent en évidence la similarité de la composition élémentaire des charbons actifs commerciaux et des biosorbants. Cependant, les deux types de matériaux présentent des teneurs en carbone, en oxygène et en hydrogène très différents, soit environ 2 fois plus de carbone pour les charbons actifs commerciaux, et des teneurs en oxygène et en hydrogène plus élevées du côté des biosorbants. Ces différences significatives au niveau de la teneur des éléments constitutifs peuvent être attribuées notamment à la carbonisation. La composition élémentaire d'un adsorbant influence fortement sa chimie de surface. Comme le

rappellent Kang et al. (2007), l'augmentation de la teneur en oxygène, au terme du traitement d'un charbon actif en grain au moyen d'un acide, entraîne l'accroissement des groupements fonctionnels acides de surface. Ainsi, la forte teneur en oxygène des biosorbants suggère une forte présence de groupements fonctionnels oxygénés à la surface de ces matériaux.

**Tableau 7** : Composition élémentaire d'échantillons de biosorbants agro-industriels.

Matériau	C(%)	H(%)	O(%)	N(%)	Référence
Fibre de jute	44.10	6.73	45.70	0.10	Phan et al. (2006)
Fibre de noix coco	45.94	5.79	42.84	0.30	Phan et al. (2006)
Pulpe de betterave	43.00	6.00	48.00	1.00	Reddad (2002)
Vigne (sauvage)	49.01	6.17	42.77	1.93	Allen et al. (2003)
Bagasse de canne (Cuba)	46.90	5.49	47.40	0.18	Erlich et al. (2005)
Bagasse de canne (Brésil)	47.00	5.98	46.80	0.21	Erlich et al. (2005)
Charbon actif	97.05	-	1.48	-	Kang et al. (2007)
Charbon Actif Commercial	93.90	-	6.10	-	Morris et al. (1994)
Charbon Actif Commercial	88.17	0.80	3.34	0.63	Pardo-Botello (2004)
Charbon Actif Commercial	94.90	0.30	3.60	0.20	Faria et al. (2004)

### b) Chimie de surface

Le Tableau 8 montre que les biosorbants natifs et les charbons actifs commerciaux présentent des groupements fonctionnels de surface similaires. Les échantillons de biosorbant considérés ont toutefois un potentiel acide important, qui est égal ou supérieur à celui des échantillons de charbon actif en grains (CAG) ou en poudre (CAP), dont la chimie de surface a été caractérisée respectivement par Kang et al. (2007) et Swiatkowski et al. (2004). La chimie de surface d'un adsorbant est déterminée par ses groupements fonctionnels de surface, qui peuvent être des fonctions acides, basiques ou neutres. En particulier, l'existence de complexes oxygénés et de fonctions contenant de l'oxygène, telles que les fonctions carboxyliques, phénoliques ou lactones, entraîne un caractère acide, alors que la présence des fonctions de type pyrones, chromènes induit un caractère basique (Lopez-Ramon et al. 1999). Selon leur nature et leur concentration, ces fonctions de surface peuvent influencer la capacité d'adsorption, le caractère hydrophile/hydrophobe d'un adsorbant. Ainsi, le point de charge

nulle ( $pH_{PCZ}$ ), la valeur de pH pour laquelle la charge de surface est nulle, tend à diminuer lorsque la teneur en oxygène augmente (Lopez-Ramon et al. 1999).

**Tableau 8** : Groupements fonctionnels de surface de quelques adsorbants (mmol/g).

Matériau	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	Acidité totale	Alcalinité totale	pH	Référence
<b>Biosorbant</b>								
Enveloppe de blé	0,146	0,020	0,842	-	1,008	0,00	6,1	Aydinet (2008)
Enveloppe de riz	0,166	0,076	1,212	-	1,454	0,00	6,0	Aydinet (2008)
Pulpe de betterave	0,246	0,22	0,109	-	0,575	-	5,5	Reddad (2002)
Coquille de lentille	0,434	0,051	0,586	-	1,071	0,00	5,0	Aydin (2008)
<b>Charbon actif</b>								
CAG	0,08	0,37	0,17	-	0,62	1,06	7,8	Kang (2007)
CAP	0,225	0,063	-	0,134	0,422	0,395	7,2	Swiatko (2004)

La méthode de Boehm (1994), qui est une méthode quantitative, est la plus répandue pour la caractérisation des fonctions de surface. Elle consiste à doser les groupes de fonctions oxygénées acides et basiques de surface. Ces groupements fonctionnels désignent d'une part les fonctions acides, telles les fonctions carboxyliques, lactones, hydroxyles et carbonyles, dont le dosage est réalisé à l'aide des bases de force différente, et d'autre part les fonctions basiques, déterminées au moyen de l'acide chlorhydrique. Parallèlement, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier, qui est une méthode qualitative, utilisée par exemple par Shin et al. (1997) et Pradhan et Sandle (1999), permet l'identification des groupements fonctionnels de surface. A l'inverse de la méthode de Boehm, la spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier permet d'identifier les liaisons chimiques existant entre les différents éléments constitutifs des matériaux.

### c) Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.

La fraction pariétale d'un biosorbant est constituée généralement par sa teneur en cellulose, hémicellulose et lignine, insoluble dans l'eau. Les données présentées dans le Tableau 9, regroupent majoritairement les résultats issus des travaux de Wartelle et Marshall (2000), menés sur un total de douze biosorbants. Les hémicelluloses sont les plus facilement biodégradables (Palmisano et Barlaz, 1996; Aguilar-Juarez, 2000), la cellulose étant plus ou moins résistante selon sa structure. La cellulose et les hémicelluloses sont souvent liées à la

lignine sous forme d'un complexe lignocellulosique difficilement accessibles aux micro-organismes (Palmisano et Barlaz, 1996). L'intérêt de ces composés tient au fait qu'ils peuvent jouer un rôle aussi bien dans la tenue mécanique et les propriétés d'adsorption des biosorbants.

**Tableau 9:** Principaux constituants de la fraction pariétale des biosorbants.

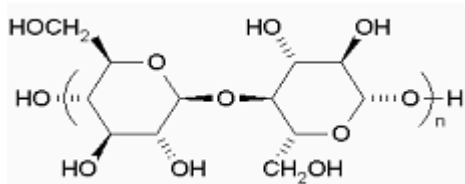
Biosorbant	Cellulose%	Hémicellulose%	Lignine%	Référence
Coque d arachide	45,30	8,1	32,8	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de noisette	38,6	11,2	28,6	Wartelle et Marshall (2000)
Enveloppe de riz	13,0	7,2	43,0	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de coton	48,7	18,5	22,3	Wartelle et Marshall (2000)
Epi de maïs	38,4	40,7	9,1	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de soja	67,6	13,7	4,9	Wartelle et Marshall (2000)
Coque d amande	40,5	19,7	27,2	Wartelle et Marshall (2000)
Coque de noix noire	54,0	14,4	28,5	Wartelle et Marshall (2000)
Pulpe de betterave	22,24	-	2,0	Reddad (2002)
Ecorce de pin	29,2	1,1	54,8	Gendrault (2004)
Fibre de jute	58-62	20-22	12-15	Phan et al. (2006)
Fibre de noix de coco	64	-	22	Phan et al. (2006)
Tronc de Papaye	34,1	-	37,33	Saeed et al. (2005)
Racine de vétiver	21,54	20,09	33,07	Alténor (2008)
Bagasse de canne	50,69	27,01	13,21	Alténor (2008)

Les teneurs en cellulose et hémicelluloses peuvent être déterminées par hydrolyse acide, soit par mesure de la perte de masse de l'échantillon, soit par analyse de la solution acide et quantification des sucres monomériques dissous, constitutifs des hydrates de carbone, par chromatographie liquide. Contrairement à la cellulose et aux hémicelluloses, la lignine est non hydrolysable par les acides forts, même concentrés. La méthode Van Soest est la plus utilisée pour analyser quantitativement la fraction pariétale de ces matériaux. Elaborée par Van Soest (1994), cette méthode repose sur une série d'hydrolyses sélectives et permet de distinguer, par analyse gravimétrique, les résidus d'hydrolyse des quatre fractions de plus en plus résistantes : les solubles, les hémicelluloses, la cellulose et la lignine. Mis au point pour l'analyse de la

valeur nutritionnelle de fourrages destinés à l'alimentation animale, ce protocole peut être mis en œuvre sur composts, déchets ou catégories de déchets (Binner et al. 1997).

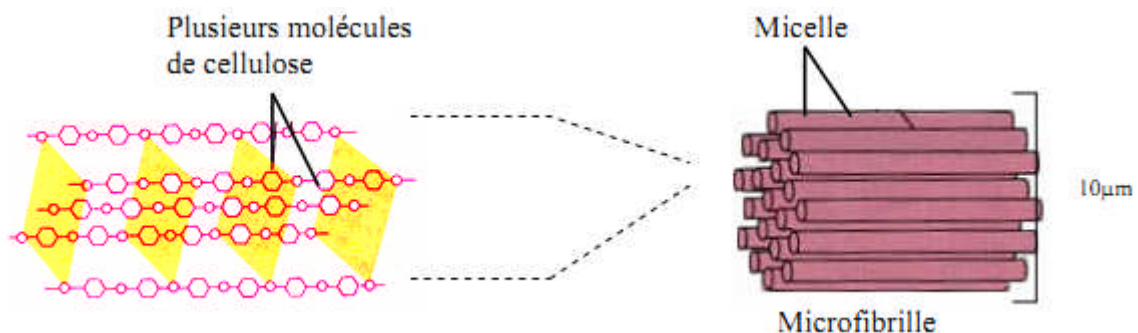
#### i- Cellulose

La cellulose (Figure 7) est une structure polymérique linéaire composée de résidus de glucose (entre 300 et 3000) liés par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques.



**Figure 7** : Représentation schématique d'une liaison  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) de glucose (Cellulose).

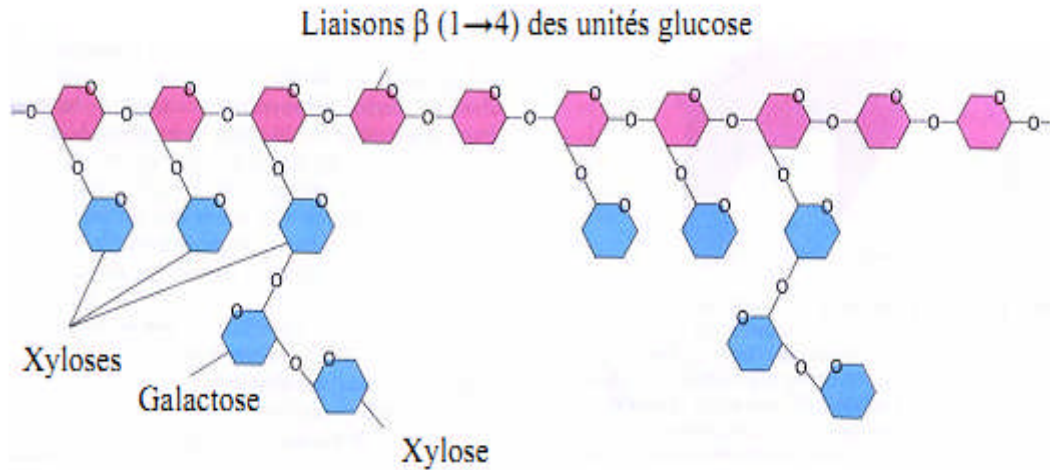
A cause de cette orientation, la conformation de la structure globale est sous une forme linéaire. Plusieurs molécules de cellulose se regroupent en paquets et l'on obtient des structures appelées «micelles». Les micelles vont se grouper de façon parallèle et sont liées transversalement par des liaisons hydrogène pour former les « microfibrilles » de quelques microns de diamètre.



**Figure 8** : Structure de la cellulose dans la paroi cellulaire des plantes. Plusieurs molécules de cellulose forment des micelles regroupées en microfibrilles (Darnell et al. 1990).

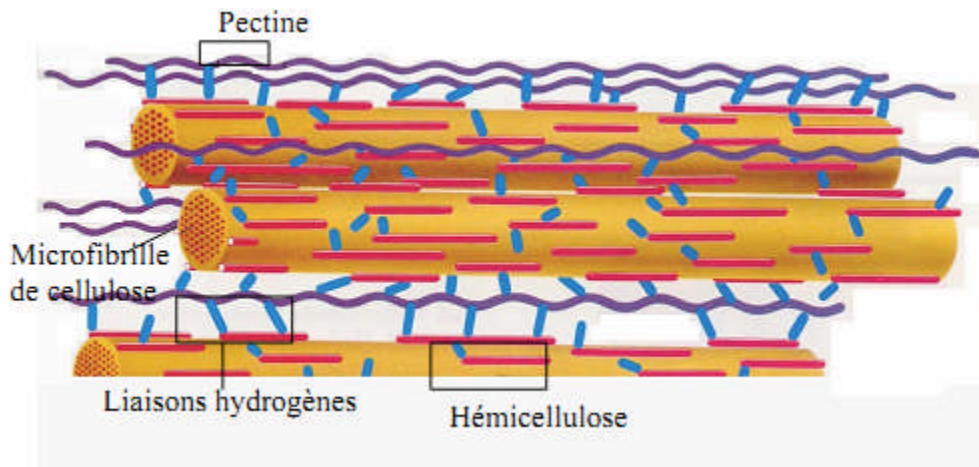
#### ii- Hémicelluloses et pectines

L'hémicellulose et les pectines sont perpendiculaires à ces microfibrilles et se disposent en formant un réseau. L'hémicellulose est constituée d'environ 50 unités de sucres simples, où le composant majoritaire est le xylane, liés par des liaisons  $\beta$  (1 $\rightarrow$ 4) glucosidiques. L'épine dorsale de l'hémicellulose est similaire à celle de la cellulose mais peut avoir des liaisons croisées d'hexoses (glucose, mannose, galactose) et/ou de pentoses (xylose et arabinose) et également d'acides aromatiques.



**Figure 9** : Structure de l'hémicellulose. Les unités de glucose sont représentées en rose et quelques exemples de bifurcations des différents sucres en bleu (Darnell et al. 1990).

L'hémicellulose est liée à la cellulose par des liaisons hydrogène situées à la surface des microfibrilles. Les pectines et l'hémicellulose sont liées de façon croisée, ce qui conduit à un réseau sur la paroi des cellules végétales.



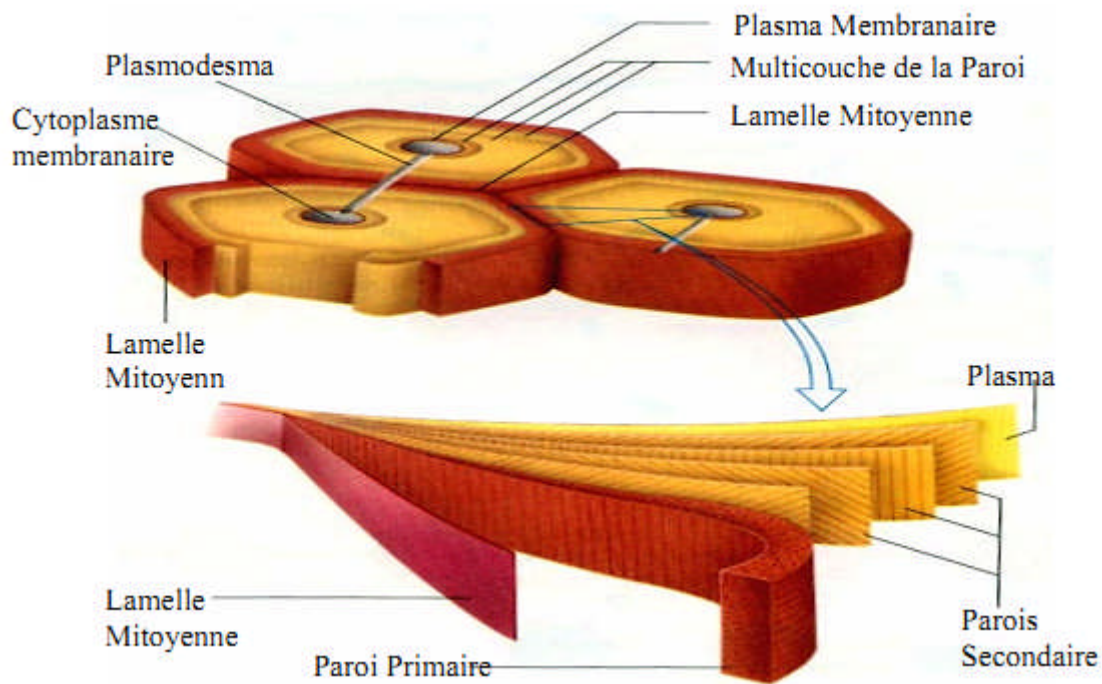
**Figure 10** : Structure et interconnexions des polymères majoritaires dans la paroi de cellules végétales (Darnell et al. 1990).

### iii- lignine

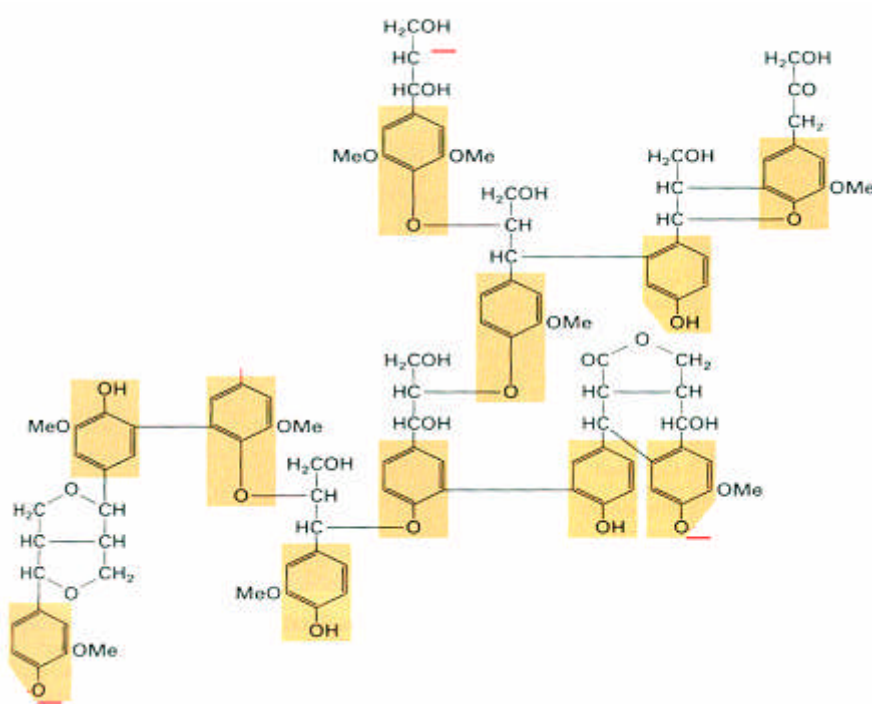
Pour définir le quatrième composant, la lignine, il faut savoir que la paroi cellulaire des cellules végétales est divisée en trois parois secondaires proches de la cellule qui s'appellent S1, S2 et S3 constituées principalement de cellulose, d'hémicellulose et d'une proportion de lignine inférieure à 20%. La différence entre les trois parois secondaires est due à la différence de direction des fibrilles de cellulose. Si on continue vers l'extérieur, après les

parois secondaires, se trouve la paroi primaire constituée de l'hémicellulose, de pectines et d'un pourcentage approximatif de 50% en lignine.

Pour finir, on arrive à la lamelle mitoyenne qui contient environ 70% de lignine. Cette dernière est un polymère insoluble dans l'eau, formé de radicaux phénoliques. La lignine est un matériel de soutien spécialement abondant dans le bois, où elle se trouve également en proportions importantes dans les parois primaires et secondaires.



**Figure 11** : Structure d'une paroi cellulaire végétale (Darnell et al. 1990).



**Figure 12** : Structure d'une molécule de lignine avec les liaisons covalentes formées entre différents groupes phénoliques. Les atomes soulignés en rouge sont liés à d'autres groupes (Darnell et al. 1990).

Chacun des composants décrits ici se trouve dans les végétaux dans une proportion spécifique. Ainsi, la proportion de cellulose, d'hémicellulose et de lignine peut déterminer dans une certaine mesure les propriétés d'un charbon activé obtenu à partir d'un matériel végétal donné.

### III.2.3 Propriétés des biosorbants en suspension aqueuse

#### III.2.3.1 Fraction soluble

La fraction soluble correspond aux substances libérées par un matériau en solution, lors du contact avec un solvant (généralement de l'eau). Elle est un indicateur de la charge polluante des biosorbants et peut constituer une entrave à leur utilisation en traitement des eaux. Quoiqu'elle puisse comporter une partie minérale, la fraction soluble des biosorbants est, en général, majoritairement représentée par la concentration en carbone organique total (COT) (Matheickal et al. 1998) ou par la teneur en carbone organique dissous (COD), en raison de la filtration de l'échantillon utilisé pour sa détermination à l'aide d'une membrane de 0,45µm.

#### III.2.3.2 Gonflement

Le gonflement est défini par l'accroissement (en %) du volume d'une masse connue de

matériau, lors de son contact avec un solvant (généralement de l'eau). Il est influencé à la fois par la composition chimique des biosorbants, la constante diélectrique, le pH et la force ionique du milieu (Reddad, 2002). Il est exprimé par le rapport du volume de biosorbant hydraté sur le volume de biosorbant sec. Le gonflement des biosorbants est de nature à entraver leur utilisation en lit fixe.

### **III.2.3.3 Capacité de rétention d'eau (CRE)**

L'évaluation de la capacité de rétention d'eau (CRE) d'un biosorbant correspond à la mesure de son affinité pour l'eau. La CRE, tout comme le gonflement, dépend des paramètres intrinsèques du matériau, mais aussi des paramètres extrinsèques du milieu dispersant. Elle est exprimée en masse d'eau retenue par unité de masse de biosorbant. La forte affinité d'un matériau pour l'eau peut constituer un facteur limitant de sa capacité d'adsorption vis-à-vis des polluants.

### **III.2.4 Modification des biosorbants (Fabrication de charbons actifs à partir de précurseurs organiques)**

En raison de la libération de substances et en vue d'améliorer les capacités d'adsorption des supports biologiques, plusieurs chercheurs se sont employés à modifier les propriétés de ces matériaux. Dans la plupart des cas, les traitements appliqués ont souvent entraîné une amélioration de la tenue mécanique, parallèlement à une augmentation de la capacité d'adsorption et une diminution de la fraction soluble des matériaux. Dans certains cas, la stabilisation des supports biologiques passe par une modification substantielle de leurs propriétés physicochimique. Les méthodes de modification les plus utilisées étant la pyrolyse et les traitements chimiques.

La modification des biosorbants par pyrolyse comporte les mêmes étapes que les méthodes de fabrication des charbons actifs. Elle permet l'obtention d'un produit final de qualité égale ou supérieure à ces derniers, en termes de développement de la structure poreuse et de modification de la chimie de surface. A titre d'exemple, Phan et al. (2006) ont mis en évidence les modifications intervenues au niveau de la structure poreuse et de la chimie de surface de la fibre de jute et de la fibre de noix de coco, suite à leur transformation en charbons actifs. En particulier, au terme de la carbonisation, la surface spécifique des matériaux bruts a connu un développement spectaculaire, comme l'illustre le Tableau 10.

**Tableau 10** : Modification des propriétés physiques de la Fibre de Jute et de la Fibre de noix de coco (Phan et al, 2006).

Echantillon	$S_{\text{BET}}$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_{\text{mésopore}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{micropore}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$V_{\text{mésopore}}$ ( $\text{cm}^3/\text{g}$ )	$D_{\text{micropore}}$ ( $\text{Å}$ )
FJ brute	1.73	0.00	0.00	0.00	-
FNC brute	1.33	0.00	0.00	0.00	-
FJ carbonisée	657	0.07	0.289	0.00	4.90
FNC carbonisée	534	0.013	0.238	0.00	5.58
FJ (activation physique.)	912	0.269	0.388	1.49	5.63
FNC (activation physique)	1088	0.132	0.473	1.69	5.89
FJ (activation chimique)	959	0.345	0.381	1.64	5.83
FNC (activation chimique)	1303	0.089	0.536	0.74	6.04

FJ : Fibre de jute ; FNC : Fibre de noix de coco

### III.5 Mécanismes de biosorption des déchets agro-industriels

Des recherches relativement récentes ont mis en évidence le potentiel de nombreux déchets agricoles et sous-produits industriels pour la biosorption des métaux lourds et des colorants en phase aqueuse. Dans de nombreux cas, les propriétés de biosorption de ces matériaux ont été mises en relation directe avec leur teneur en protéine, polysaccharides et composés phénoliques. Ces biopolymères présentent des groupements fonctionnels, tels que les groupements carboxyliques, sulfatés, phosphatés, aminés et les radicaux hydroxyles, ayant la capacité de fixer des ions métalliques, comme le rapportent Al-Asheh et Duvnjak (1997). De nombreux travaux de recherche disponibles dans la littérature tendent à montrer que la fixation des polluants métalliques peut être due à la biosorption à la surface et/ou à l'intérieur du réseau poreux, mais aussi à la complexation ou l'échange. En effet, Gérente et al. (2000) ont pu observer que l'échange d'ions a été le principal phénomène régissant la fixation du nickel, du cuivre et du plomb sur la pulpe de betterave. Ces chercheurs avancent que les mécanismes de fixation sont influencés à la fois par le type d'ion et les groupements fonctionnels des sites actifs. Ainsi, soulignent-ils, les fonctions carboxyliques sont particulièrement impliquées dans des réactions d'échange d'ions. Par ailleurs, Phan et al.

(2006) ont mis l'accent sur le rôle déterminant des groupements fonctionnels acides de surface, lors de l'étude de la biosorption du colorant AR27 sur la fibre de noix de coco. En effet, malgré sa structure poreuse peu développée, la performance du matériau à l'état brut est supérieure à celle de la fibre de noix de coco carbonisée.

### **III.6 Mise en évidence des mécanismes de biosorption**

Les méthodes d'analyse de la chimie de surface des matériaux ainsi que celles des mécanismes de biosorption sont nombreuses. Les mécanismes de biosorption sont généralement élucidés au moyen de plusieurs méthodes analytiques, incluant également l'analyse spectrométrique infrarouge à transformée de Fourier, qui repose sur la comparaison des spectres émis par un échantillon de matériau avant et après la fixation des polluants. A titre d'exemple, cette méthode a été utilisée par Vannela et Verma (2006) lors de l'étude des mécanismes de fixation du cuivre sur l'espèce bactérienne *Spirulina platensis*. Cette technique permet ainsi d'identifier la nature des sites actifs d'un matériau et leur implication dans la biosorption des polluants. La spectroscopie à dispersion d'énergie (EDX pour energy dispersive X-ray spectrometry) est une autre technique analytique qui peut être utilisée pour effectuer l'analyse élémentaire ou la caractérisation chimique de matériaux. Tunali et al. (2006) ont analysé par EDX les cellules bactériennes *Bacillus sp* chargées en plomb et en cuivre et ont pu ainsi confirmer la fixation de ces polluants par échange d'ions. Pour leur part, Lu et al. (2006) ont observé les dommages dus à la biosorption des métaux lourds sur la surface de *Enterobacter sp*, grâce à l'imagerie microscopique électronique à balayage (MEB).

## **IV. Conclusion de la partie Bibliographique**

L'objectif de cette synthèse bibliographique était de présenter les techniques conventionnelles généralement utilisées pour le traitement des eaux dans les pays développés, d'analyser la capacité des pays en développement à s'en approprier de façon durable, et d'explorer la possibilité pour ces pays de recourir à des méthodes alternatives. Il ressort de cette synthèse que de nombreux supports biologiques, en particulier les algues et divers sous-produits d'origine agricole ou agro-industrielle, présentent de bonnes capacités d'adsorption vis-à-vis des ions métalliques et des colorants en solution aqueuse. L'aptitude de ces matériaux, aussi bien à l'état natif que modifié, à fixer ces polluants a en effet été confirmée par de nombreux chercheurs ayant rapporté des capacités et vitesses d'adsorption souvent égales ou supérieures à celles des charbons actifs commerciaux. Il est donc envisageable que de nombreux PED, en

particulier ceux dont l'agriculture représente une part importante du produit intérieur brut, projettent de mettre à profit ces matériaux adsorbants pour la mise en place de procédés alternatifs aux procédés conventionnels, généralement trop coûteux. Cette démarche permettrait de réduire la dépendance des PED par rapport aux matériaux et réactifs importés des pays industrialisés, tout en minimisant les coûts liés au fonctionnement des installations de traitement des eaux.

Dans les régions sahariennes, le palmier dattier qui constitue le pivot de l'agriculture, offre une large gamme de sous-produits agricoles, utilisés traditionnellement à des fins domestiques. L'estimation du tonnage des sous-produits pouvant être utilisés en alimentation du bétail (rebuts de dattes, pédicelles de dattes et palmes sèches).

Le palmier dattier est un arbre rustique s'adaptant aux régions les plus arides du monde. C'est une monocotylédone arborescente, de la famille des palmacées ou phoenicacées sous famille des coryphènes, du genre *phœnix* et de l'espèce *phœnix dactylifera* L. Il constitue la principale source de vie de la population saharienne.

En Algérie, la culture du palmier dattier est essentiellement localisée dans les wilayates sahariennes. On estime le nombre à 10 millions de palmiers dattiers dont 76 % productifs donnant une production annuelle de 270.000 tonnes de dattes dont 45 % de Deglet Nours.

Outre sa production de dattes pour l'alimentation humaine, le palmier dattier, offre une large gamme de sous produits exploités par la population saharienne, à savoir :

- Le vinaigre, l'alcool et les levures, par fermentation microbiologiques des dattes communes.
- La farine de dattes utilisées dans la panification.
- Le jus de dattes, par extraction, utilisé comme sucrerie.
- Le tronc d'arbre, utilisé dans l'ébénisterie traditionnelle, bois de chauffage et charpentes de bâtiments.
- Les palmes sèches, utilisées comme clôtures, brises vent, dans la confection de couffins, de chapeau, etc., ils peuvent même servir en industrie de papier.
- Les régimes de dattes, comme balais traditionnels, et comme combustibles.
- Le liffe pour la confection des semelles de sandales.

Mais il reste les noyaux des dattes, et les tiges de palmiers qui ont une valeur marchande faible, voire nulle et peuvent fixer les polluants métalliques (Cu (II)) et les Colorants (Bleu de

Méthylène). A l'inverse des tiges de palmiers les noyaux des dattes ont été utilisés pour la production de charbons actifs mais ont fait l'objet de plusieurs études où les propriétés du matériau ont été chimiquement modifiées avant son utilisation pour l'adsorption.

Les travaux réalisés dans le cadre de cette thèse visent à étudier le potentiel d'utilisation des noyaux des dattes, et des tiges des palmiers pour le traitement des eaux contenant des polluants métalliques et des colorants, essentiellement par la modification des propriétés physicochimiques des noyaux des dattes après activation physique et chimique. Il convient de préciser que, selon toutes les données disponibles concernant la biosorption sur les tiges des palmiers aucun travail de recherche avant cette thèse n'a eu pour objectif de valoriser ce matériau par le procédé de la biosorption.

L'approche méthodologique adoptée consiste à déterminer et comparer les caractéristiques physicochimiques des matériaux avant et après activation. Ensuite, le potentiel d'utilisation des matériaux natifs et activés a été évalué par l'étude des cinétiques et/ou isothermes de biosorption de Cu(II) et/ou de bleu de méthylène en milieu discontinu (batch). En vue d'évaluer la performance intrinsèque des matériaux natifs et de la modifier pour la fixation des polluants. Les essais ont été systématiquement réalisés aux valeurs de pH imposées par les matériaux.

***PARTIE B:***  
***TECHNIQUES EXPERIMENTALES***

Ce chapitre présente les matériaux, l'appareillage et les procédures expérimentales suivies pour la préparation des matériaux adsorbants et des solutions ainsi que les méthodes adoptées pour l'analyse des cations métalliques et des colorants.

## **I. Préparation des échantillons**

Les noyaux de datte et les tiges de palmier proviennent de la variété 'Hmira' de la région Saoura (Sud-Ouest de l'Algérie). Plusieurs échantillons ont été préparés pour cette étude.

### **I.1 Préparation des noyaux de dattes et des tiges de palmiers**

La préparation des noyaux de datte (ND) et des tiges de palmier (TP) comporte 4 étapes : séchage, broyage, tamisage et lavage.

#### **i- Séchage**

Le séchage des matériaux a été réalisé jusqu'à masse constante au moyen d'une étuve, entre 40 et 50°C. Le séchage modéré a été pratiqué en vue de prévenir une éventuelle altération des propriétés physico-chimiques des matériaux. Plusieurs chercheurs ont pratiqué le séchage modéré des biosorbants, notamment en utilisant le soleil. A titre d'exemple, des algues marines ont été séchées à l'aide de soleil par Kaewsarn et Yu. (2001) et Leusch et al. (1995).

#### **ii- Broyage**

Le broyage a été réalisé en vue d'obtenir des matériaux homogènes pour notre étude. Cette opération a été conduite en deux étapes consécutives. La première consistait à réduire les matériaux à une taille inférieure à 4 mm. Ces derniers ont été à nouveau broyés en vue d'obtenir des particules de taille entre 0,5-1 mm pour les ND et entre 0,2-1,5 mm pour les TP. Le broyage a été effectué à l'aide d'un broyeur Retch SM 2000/1430 UPM, équipé de lames amovibles de 1,4 et 10 mm.

#### **iii-Tamisage**

Au terme du broyage, les tailles de particules utilisées pour les essais d'adsorption ont été isolées mécaniquement au moyen de trois tamis dont la dimension des mailles correspond à 1,5, 1, 0,5 et 0,2 mm. Seule la masse de matériau retenue sur les tamis a été considérée. Ces fractions granulométriques ont été sélectionnées en vue de prévenir les contraintes dues aux particules de tailles inférieures à 0,2 mm qui ont tendance à s'agglomérer au contact de l'eau.

#### **iv- Lavage**

Le lavage a été effectué par la mise en contact de 20 g de matériau broyé avec 2 L d'eau distillée. La suspension ainsi réalisée a été agitée à l'aide d'un agitateur magnétique pendant 24 h à 300 tr/min. Cette opération visait à la fois l'élimination des résidus de broyage et l'évaluation de la fraction soluble, par la mesure du carbone organique dissous (COD),

exprimé en mg de COD par g de matériau. Au terme du lavage, les matériaux ont été à nouveau séchés entre 40 et 50°C, jusqu'à masse constante.

## **I.2 Préparation des charbons actifs**

Lors de la préparation des charbons actifs, les noyaux de dattes ont été lavés à l'eau distillée puis séchés à l'étuve à 120°C pendant 15 heures. Après broyage et tamisage, les grains dont le diamètre est compris entre 0,5 et 1 mm ont été retenus et stockés à l'abri de l'air dans des flacons hermétiquement fermés. La première étape de la préparation est la carbonisation des précurseurs (les noyaux de datte sont nommées précurseurs).

### **I.2.1 Carbonisation**

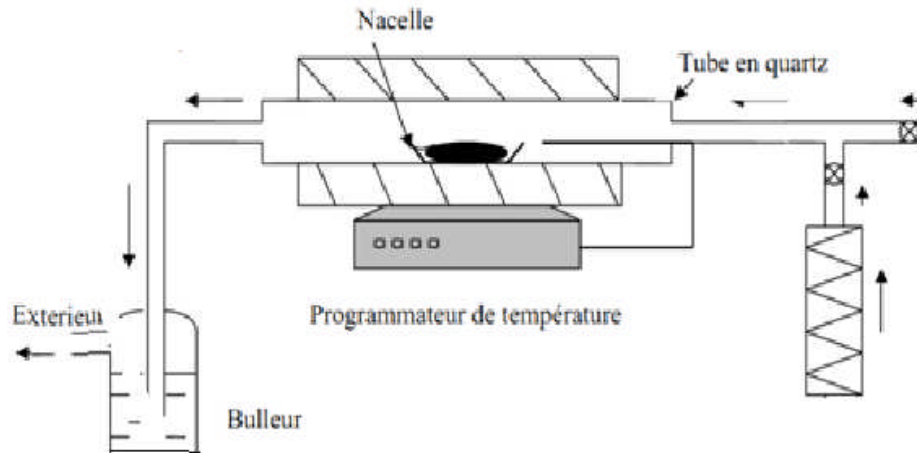
La pyrolyse des noyaux de datte a été effectuée de la température ambiante à la température finale de pyrolyse sous balayage d'azote avec une montée linéaire de température de 5°C/min et en le maintenant pendant 2 h à la température finale de pyrolyse (825°C). A la fin de cette opération, le carbonisât a été refroidi sous courant d'azote.

### **I.2.2 Activation**

Pour l'activation des précurseurs, nous avons choisi l'activation physique au moyen de dioxyde de carbone ainsi que l'activation mixte par imprégnation au moyen d'un acide fort (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) et d'une base forte (KOH) combiné au CO<sub>2</sub>.

#### **a) Activation physique**

Pour réaliser l'activation physique au CO<sub>2</sub>, le montage représenté dans la Figure 13 a été utilisé. Un échantillon d'environ 5 g de carbonisât a été placé dans une nacelle en quartz. Ensuite, un balayage du carbonisât sous un courant d'azote a été réalisé pendant 30 minutes à température ambiante. Le système est ensuite chauffé à 5°C/min jusqu'à la température d'activation choisie. Lorsque le four atteint la température désirée, le dioxyde de carbone a été passé à travers le four, le gaz vecteur étant l'azote sous faible débit. Après le temps d'activation voulu, le système a été refroidi sous courant d'azote.



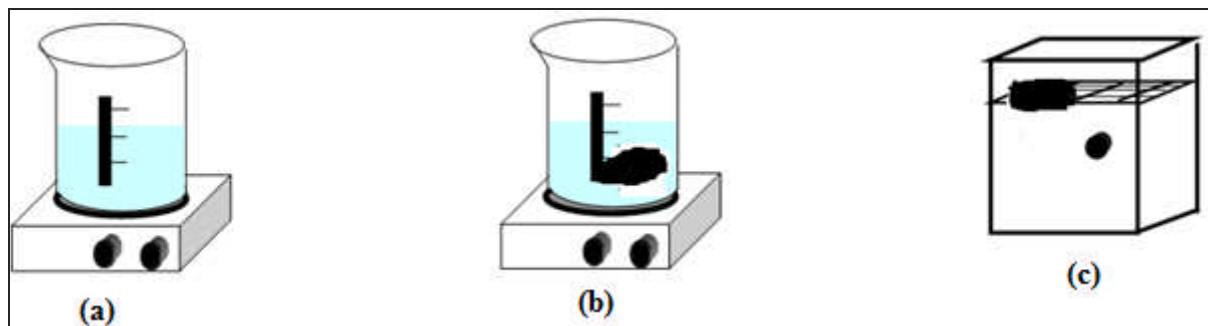
**Figure 13** : Représentation schématique du montage utilisé pour l'activation physique.

Les conditions générales de l'activation physique sont résumées comme suit :

- Vitesse de chauffage :  $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$
- Débit de  $\text{CO}_2$  :  $150 \text{ cm}^3/\text{min}$
- Température d'activation :  $850^{\circ}\text{C}$ .
- Le burn-off dépend du temps d'activation.

#### b) Activation par la méthode combinée

Les précurseurs sont simplement immergés dans des solutions dont la température est régulée par une plaque chauffante (et contrôlée par un thermomètre) afin de s'affranchir des variations de température du laboratoire et de fixer ce paramètre. Les précurseurs sont ensuite séchés dans une étuve sous air renouvelé pendant 15 heures (Figure 14).



(a) Préparation de la solution d'imprégnation.

(b) Immersion de l'échantillon pendant 20 minutes sous agitation.

(c) Séchage à  $120^{\circ}\text{C}$  sous air renouvelé à l'étuve pendant 15 heures.

**Figure 14** : Protocole d'imprégnation.

*Les paramètres de l'imprégnation sont les suivants :*

- Concentration en KOH de la solution : 10 g/L
- Concentration en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> de la solution : 85%
- Température de la solution : 25°C
- Temps de séjour des précurseurs dans la solution : 20 min
- Température de l'étuve lors du séchage : 120°C
- Durée de séchage : 15 h
- Volumes de la solution KOH et H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> : 100 mL
- Masse des précurseurs imprégnées : 10 g

Une fois les mélanges déshydratés à l'étuve à 120°C pendant 15 heures, ils sont soumis à une montée de température de 5°C/mn jusqu'à 800°C sous un flux de N<sub>2</sub> avec un débit de 60 L/h. Lorsque la température est atteinte, l'azote est remplacé par le CO<sub>2</sub> et l'activation maintenue durant 1 heure. Après le temps d'activation voulu, on laisse refroidir le système sous courant d'azote. Les charbons actifs résultant sont lavés à l'eau distillée jusqu'à pH constant.

### **I.3 Polluants**

#### **I.3.1 Cuivre**

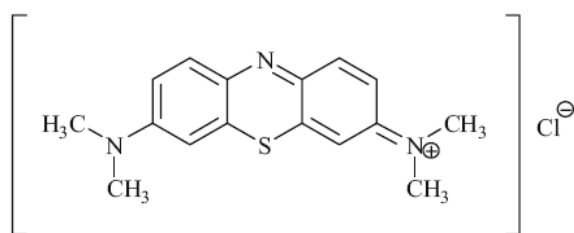
A titre d'illustration, la toxicité et la pollution par le cuivre qui est le métal considéré dans ce travail, sont présentées. En effet, le cuivre est un métal largement utilisé dans un bon nombre d'applications telles que la fabrication des peintures marines, des équipements électriques, des chaudronneries et des tuyauteries (Miquel, 2001). Des sources réelles et potentielles de la pollution par le cuivre existent. Il peut être trouvé comme contaminant dans la nourriture surtout dans le foie, les champignons, les noix, et le chocolat comme il peut être aussi trouvé dans l'eau et les boissons. Des objets renfermant du cuivre (pièce de monnaie, ustensiles de cuisine,...etc.), sont rencontrés quotidiennement, où il est établi qu'une personne ordinaire digère environ 2 mg de cuivre par jour, à partir des sources variées (Miquel, 2001).

Le cuivre est nécessaire pour la vie humaine comme pour la santé, mais comme tous les autres métaux lourds il est potentiellement toxique car, par exemple, l'inhalation continue de la vapeur du cuivre entraîne le cancer des poumons (Hebert, 1993). Il freine la biosynthèse des protéines et ralentit le transfert d'éléments en diminuant l'activité membranaire (Robert, 2003). Il entraîne la détérioration des globules rouges des poumons, du foie et des fonctions

pancréatiques sont les symptômes les plus courants d'un empoisonnement par le cuivre (Miquel, 2001).

### I.3.2 Bleu de méthylène

Le bleu de méthylène est un composé chimique aromatique hétérocyclique de formule chimique brute suivante :  $C_{16}H_{18}ClN_3S$ . D'après la nomenclature IUPAC, le nom du composé chimique correspondant au bleu de méthylène est le chlorure de bis (diméthylamino)- 3,7 phénazathionium. A la température ambiante, le bleu de méthylène est une poudre pleine, inodore et de couleur verte foncée. La structure chimique de ce colorant est montrée dans la Figure 15 (Belgacem, 2008; Scott et al. 1995).



**Figure 15** : Formule de bleu de Méthylène.

Ce colorant est fréquemment utilisé en biologie ou en chimie. De plus, le bleu de méthylène est employé couramment comme indicateur redox en chimie analytique. Sa présence dans des solutions aqueuses donne des colorations bleues dans un environnement oxydant, mais deviennent incolores quand elles sont exposées à un agent réducteur. Les solutions aqueuses du bleu de méthylène absorbent à des longueurs d'onde maximales de 665 nanomètres. Cette propriété est exploitée, car elle est particulièrement intéressante en raison de sa simplicité (Fontaille et Fnanon, 2002). Un grand nombre d'expériences utilisent ce colorant pour des études de cinétique d'adsorption des matériaux fibreux comme la sépiolite par exemple (Scott et al. 1995).

## II. Caractérisation des Echantillons

### II.1.Méthodes de caractérisation physique

#### II.1.1 Détermination de la teneur en eau

L'humidité ou encore la teneur en eau désignée par  $W$  d'un échantillon est le rapport entre la masse d'eau contenue dans l'échantillon à sa masse anhydre.

L'humidité se détermine en soumettant un échantillon de masse connue à une dessiccation à l'étuve ( $105^{\circ}C$ ) jusqu'à masse constante. L'humidité peut s'exprimer en pourcentage.

- rapportée à la masse anhydre:

$$W = \frac{(m_0 - m_a) \times 100}{m_a} \quad (10)$$

- rapportée à la masse totale (humide) :

$$W_0 = \frac{(m_0 - m_a) \times 100}{m_0} \quad (11)$$

où,  $m_0$ : la masse totale humide de l'échantillon (g)

$m_a$ : la masse anhydre correspondante (g)

### II.1.2 Détermination des cendres

Les adsorbants ont été incinérés à 815°C jusqu'à une masse constante dans un four à moufle.

La teneur en cendres, exprimée en pourcentage, est donnée par l'équation:

$$Cendres(\%) = \frac{(m_1 - m_{cr}) \times 100}{(m_2 - m_{cr})} \quad (12)$$

où

$m_{cr}$  : la masse du creuset vide (g).

$m_1$  : la masse du creuset et des cendres (g).

$m_2$  : la masse du creuset et la prise d'échantillon (g).

### II.1.3 Masse volumique apparente

La masse volumique des matériaux est un paramètre intrinsèque important. Sa détermination a été d'autant plus étudiée qu'elle est utile pour les calculs des capacités de sorption. La masse volumique apparente  $\rho$  est la masse par unité de volume ( $\rho=m/v$ ) de la matière qui constitue le granulat, sans tenir compte des vides pouvant exister dans ou entre des grains. La masse volumique apparente d'un matériau pourra avoir une valeur différente suivant qu'elle sera déterminée à partir d'un matériau compacté ou non compacté. Les masses volumiques des matériaux ont été estimées à l'aide d'un pycnomètre de 1 mL.

### II.1.4 Surface spécifique

La caractérisation texturale des charbons actifs a été réalisée par l'adsorption d'azote et de dioxyde de carbone à 77K et à 273K, respectivement, en utilisant un appareil statique manométrique. La surface spécifique des matériaux a été déterminée sur les fractions utilisées pour les essais d'adsorption dans un appareil Micromeritics ASAP 2010 de type volumétrique au Laboratoire de Gestion de Risque et Environnement (GRE à Mulhouse), par l'application de la méthode BET (Brunauer, Emmett et Teller) aux isothermes d'adsorption. Le principe de cette méthode consiste à enregistrer la quantité de gaz adsorbé à la surface des matériaux, par la mesure de la variation de la conductivité thermique d'un mélange gazeux composé d'un gaz adsorbat (azote) et d'un gaz porteur inerte (hélium). Cette méthode est fondée sur l'hypothèse d'une adsorption multimoléculaire due à des liaisons de type Van der Waals. Le calcul des paramètres permet d'établir l'équation BET de l'isotherme d'adsorption de l'azote, comme suit:

$$\frac{\frac{P}{P_0}}{V \left(1 - \frac{P}{P_0}\right)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{P}{P_0} \quad (13)$$

où :

V : volume de gaz adsorbé à la pression relative P/P<sub>0</sub>,

V<sub>m</sub> : volume de gaz nécessaire à la formation d'une monocouche,

C : facteur proportionnel à la différence entre l'énergie d'adsorption de la première couche et l'énergie de liquéfaction.

La surface spécifique est calculée en portant  $\frac{P/P_0}{V \left(1 - P/P_0\right)}$  en fonction de P/P<sub>0</sub>. La courbe théorique est décrite sous la forme d'une droite de pente  $\frac{C-1}{V_m \cdot C}$  et d'ordonnée à l'origine  $\frac{1}{V_m \cdot C}$

En pratique, le domaine de linéarité de la courbe est défini pour les faibles valeurs de pression relative P/P<sub>0</sub> (0,05-0,35). La surface spécifique est calculée à partir de la valeur V<sub>m</sub> déduite de la droite de BET.

## II.2 Méthodes de caractérisation thermique

### II.2.1 Analyse thermogravimétrique

Cette analyse a pour objet de suivre les pertes en masse d'un matériau soumis à une variation de température.

### i- Description de l'appareillage

L'analyse thermogravimétrique est effectuée au Laboratoire de Gestion de Risque et Environnement (GRE à Mulhouse).

L'ensemble d'analyse thermogravimétrique est constitué :

- d'une microbalance CAHN 121
- d'un régulateur de température
- d'une interface reliée à un ordinateur permettant de traiter les données
- d'un ensemble de régulation des débits.

### ii- Conditions opératoires

Les expériences ont été menées avec un débit de gaz de 12 NL/h sur des échantillons de masses comprises entre 7 et 10 mg. Les échantillons sont placés sous forme de particules présentant toujours la même granulométrie dans un creuset hémisphérique de 4 mm de profondeur et de 9 mm de diamètre. L'analyse thermogravimétrique est conduite pour évaluer le comportement thermique des biomasses.

Le schéma du montage expérimental est illustré sur la Figure 16.

La série d'essais porte sur les ND et TP. Ces expériences ont été effectuées sous azote et sous air à 5°C/min.

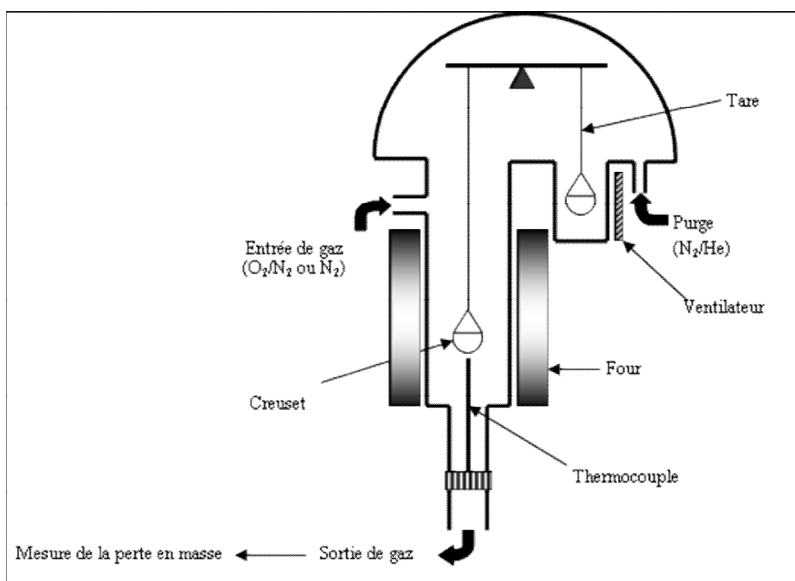


Figure 16 : Schéma simplifié de la Thermobalance CAHN.

## **II.3 Méthodes de caractérisation chimique**

### **II.3.1 Composition élémentaire**

La composition chimique élémentaire des matériaux a été déterminée par des microanalyses élémentaires organiques effectuées au Laboratoire de Génie de Matériau de l'Université d'Oran. Environ 100 mg ont été utilisés pour la réalisation des analyses. Les principaux éléments déterminés sont les teneurs en carbone, oxygène, hydrogène, azote, soufre et chlore ainsi que les ions échangeables, tels que les ions calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), sodium ( $\text{Na}^+$ ), potassium ( $\text{K}^+$ ) et magnésium ( $\text{Mg}^+$ ). Ces analyses ont été effectuées sur des échantillons solides.

Notons bien que la détermination de l'oxygène n'est pas effectuée en présence de certains métaux, d'alcalins, d'alcalino-terreux, de fluor et de cendres. C'est le cas de notre échantillon où l'oxygène est alors déterminé par différence.

#### **i- Détermination du carbone et de l'hydrogène**

Il s'agit de la combustion totale du prélèvement analytique à  $1050^\circ\text{C}$  sous courant d'oxygène ou d'hélium/oxygène. Le carbone et l'hydrogène de l'échantillon sont respectivement transformés en dioxyde de carbone et en eau qui sont quantifiés, soit par catharométrie, soit par des détecteurs spécifiques infrarouge.

#### **- Détermination de l'azote**

Il s'agit d'une combustion totale du prélèvement analytique à  $1050^\circ\text{C}$  sous courant d'hélium et d'oxygène. L'azote des échantillons est transformé en divers oxydes d'azote qui sont réduits en azote moléculaire avant d'être quantifiés par conductimétrie thermique.

#### **ii-Détermination du soufre**

L'analyseur utilisé est de type LECO (modèle SC 144). Il s'agit de la combustion totale du prélèvement analytique à  $1350^\circ\text{C}$  sous courant d'oxygène. Le soufre de l'échantillon est transformé en dioxyde de soufre, quantifié à l'aide d'un détecteur spécifique infrarouge.

#### **iii-Détermination du chlore**

Pour la détermination du chlore dans notre échantillon, celui-ci est minéralisé en atmosphère d'oxygène par une combustion de type SCHONIGER. L'obtention quantitative de l'élément sous forme de chlorure permet le dosage avec le nitrate d'argent par un potentiomètre classique.

#### iv-Analyses des métaux

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser les métaux en solution.

### II.3.2 Chimie de surface

#### II.3.2.1 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le dosage des fonctions de surface a été effectué selon la méthode de Boehm (1994) qui correspond au titrage acido-basique des groupements fonctionnels de surface. Des échantillons de matériau (0,5 g) ont été mis en contact avec 50 ml de solutions basiques, de concentration 0,1 M de forces différentes, comme il est indiqué au Tableau 11, et de HCl, respectivement pour la détermination des fonctions acides et basiques de surface. L'excès de base ou d'acide a été titré en retour sur 10 mL de filtrat au moyen d'une solution d'HCl ou de NaOH de concentration 0,1 M. Cette méthode permet également de calculer l'acidité et l'alcalinité totale d'un matériau adsorbant, en faisant la somme respective des groupements fonctionnels acides et basiques. Le résultat est exprimé en mmol/g ou méq/g de matériau.

**Tableau 11** : Classification des fonctions, selon la méthode de Boehm.

Classification	Bases de dosage	Fonctions
Groupe I	NaHCO <sub>3</sub> , Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH, NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Carboxyliques fortes
Groupe II	Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , NaOH, NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Carboxyliques faibles et lactones
Groupe III	NaOH, NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Phénoliques
Groupe IV	NaOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Carbonyles

Le dosage des fonctions de surface oxygénées acides de surface est basé sur la neutralisation de ces fonctions par des bases de force croissante (NaHCO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, NaOH et NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) dosant des fonctions de force croissante. Ainsi, la neutralisation de 0,5 g de charbon est réalisée par ajout de 50 cm<sup>3</sup> d'une solution de base de normalité environ N/10 pendant 48 heures sous agitation. Les solutions sont ensuite filtrées. 10 cm<sup>3</sup> de filtrat sont prélevés et dosés par de l'acide chlorhydrique N/10 en présence d'hélianthine pour NaHCO<sub>3</sub> et Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, et de la phénolphthaléine pour NaOH et NaOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>. La quantité de base neutralisée est donnée par la formule :

$$Base_{Neutralisée} = \left( N_{BASE} - \frac{N_{HCl} \cdot V_{HCl}}{10} \right) * 0.5 \quad (14)$$

où V : volume de solution (cm<sup>3</sup>)

[Base neutralisée] : concentration de base neutralisée (méq/g)

Les concentrations de chacun des groupes sont alors calculées selon :

$$GI = [NaHCO_3]$$

$$GII = [Na_2CO_3] - [NaHCO_3]$$

$$GIII = [NaOH] - [Na_2CO_3]$$

$$GIV = [NaOC_2H_5] - [NaOH]$$

Le dosage des fonctions oxygénées basiques de surface est réalisé de la même façon, en agitant 1 g de matériau dans 50 cm<sup>3</sup> d'acide chlorhydrique et en dosant 10 cm<sup>3</sup> de filtrat par de la soude N/10 en présence de la phénolphtaléine.

### II.3.2.2 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

La spectroscopie infrarouge offre la possibilité de caractériser les groupes fonctionnels présents à la surface d'un échantillon.

Dans les conditions normales de température, les atomes et les groupements fonctionnels composant la matière sont animés de mouvements vibratoires. Quand les constituants de la matière sont exposés à un rayonnement électromagnétique dont la fréquence est voisine de celle de leurs mouvements vibratoires propres, ils entrent en résonance en absorbant une partie de l'énergie du rayonnement. La spectroscopie infrarouge consiste alors à décrire les quantités d'énergie absorbées en fonction de la longueur d'onde. Le spectre de vibration dépend des forces interatomiques et la spectrométrie infrarouge peut être considérée comme une méthode d'analyse sensible aux environnements locaux. Elle est applicable aux solides tant cristallisés qu'amorphes, aux liquides et aux gaz. Elle est sensible aux éléments de faible masse atomique.

L'analyse des matériaux par spectroscopie infrarouge a été réalisée au Laboratoire de Phytochimie et Synthèse Organique (LPSO) de l'Université de Bechar, afin d'identifier le plus complètement possible les principales fonctions chimiques présentes à la surface de ces derniers. La spectroscopie infrarouge est basée sur l'étude de l'absorption par l'échantillon

des radiations électromagnétiques de longueurs d'ondes  $\lambda$  comprises entre 1 et 1000  $\mu\text{m}$ , soit un nombre d'onde  $\nu = 1/\lambda$  compris entre 1 et  $10^{-3} \text{ m}^{-1}$ . La partie la plus riche en informations et la plus accessible d'un point de vue expérimental est celle du moyen infrarouge ( $\lambda$  compris entre 2,5 et 25  $\mu\text{m}$ , soit  $\nu$  compris entre 0,04 et 0,4  $\mu\text{m}^{-1}$ ). Les absorptions renvoient l'empreinte spectrale des composés caractéristiques des liaisons interatomiques qui les composent.

L'analyse infrarouge est réalisée sur des pastilles de bromure de potassium (KBr) fabriquées en respectant les proportions suivantes : 300 mg de KBr et 5 mg de matériau finement broyé. La formation d'une pastille nécessite le prélèvement d'une masse de mélange de 30 mg. L'analyse des pastilles est effectuée au nombre d'onde variant entre 400 et 4000  $\text{cm}^{-1}$  à l'aide d'un instrument Perkin Elmer de type dispersif (Spectrum One, FTIR Spectrometer).

### III. Protocole opératoire pour les essais d'adsorption en milieu dispersé

#### III.1 La méthode de l'adsorption de cuivre

##### i- Mode opératoire

L'objectif de cette étude est de mesurer l'affinité des matériaux vis-à-vis du cuivre. Pour atteindre cet objectif, une solution aqueuse métallique à base de sels ( $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ ) à différentes concentrations a été préparée.

Plusieurs paramètres ont été examinés lors de cette étude :

- Le temps de contact,
- La concentration initiale en métal,
- La température.

Une fois l'adsorption de cuivre par les matériaux réalisée selon les conditions prédéfinies, la solution est filtrée. Ensuite, la quantité restante en solution de l'élément métallique ( $C_e$ ) est mesurée par spectrométrie d'absorption atomique en utilisant une méthode d'étalonnage interne, à savoir les ajouts dosés. Les concentrations du métal adsorbé sont obtenues par la différence entre les concentrations initiales et finales dans la solution. Afin de contrôler les résultats et de connaître la quantité réelle absorbée par les matériaux, une minéralisation par attaque acide à chaud de ceux-ci après adsorption a été parfois effectuée. Cela permet de vérifier que la quantité réelle absorbée est bien égale à la différence entre la concentration initiale de métal dans la solution et la concentration restante après biosorption. Un essai

témoin ou blanc est toujours réalisé dans les mêmes conditions avec une solution d'eau déminéralisée exempte d'éléments métalliques.

## ii- Spectrométrie d'absorption atomique

La spectrométrie d'absorption atomique permet de doser les métaux en solution. La Figure 17 illustre cet appareil (au GRE à Mulhouse). La solution à analyser est aspirée et pulvérisée en fines gouttelettes au moyen d'un nébuliseur. Celles-ci sont entraînées dans une flamme (air-acétylène), où les atomes de l'élément à analyser sont dissociés et se retrouvent libres, à l'état fondamental  $E_0$ . Ces atomes sont ensuite excités par un faisceau de longueur d'onde caractéristique de l'élément à doser. Ils passent ainsi à un état  $E_1$  par échange de photons. Les atomes absorbent alors une partie de l'intensité lumineuse incidente. A partir de l'intensité absorbée, la concentration de l'élément dans la flamme est déterminée selon la loi de Beer-Lambert:

$$A = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon \times C \times l \quad (15)$$

où  $A$  : absorbance,

$I_0$  : intensité lumineuse incidente,

$I$  : intensité lumineuse absorbée,

$\varepsilon$  : coefficient d'extinction molaire (L/mol.cm),

$L$  : longueur du trajet optique (cm),

$C$  : concentration de la solution analysée (mol/L).

Dans une faible bande spectrale ( $\Delta\lambda$  faible), et pour des concentrations faibles, cette loi est linéaire. Une droite de calibration tracée à partir d'étalons permet de connaître la concentration de l'élément analysé.



**Figure 17** : Spectrophotomètre d'absorption atomique.

### III.2 Méthode de dosage de Bleu de Méthylène

L'appareil utilisé pour le dosage du Bleu de Méthylène en solution est un spectrophotomètre UV/Visible de type Unicam helios  $\delta$  (au l'université de Béchare).

#### **i-La spectrophotométrie UV/Visible**

La spectrophotométrie UV-visible est utilisée pour doser les molécules présentes en solution lorsque celles-ci sont capables d'absorber des photons dans la gamme de longueurs d'onde entre 200 nm-800nm. Cette partie du spectre apporte peu d'informations structurales, mais a beaucoup d'importance en analyse quantitative. Les calculs d'absorbance des composés dans le proche UV et le visible par application de la loi de Beer-Lambert constituent la base de la méthode.

## ii-Loi de Beer-Lambert

Le domaine spectral de l'UV/Visible est largement exploité en analyse quantitative. Les mesures reposent sur la loi de Beer-Lambert qui relie, moyennant certaines conditions, l'absorption de la lumière par un composé à sa concentration.

La longueur d'onde de travail est choisie suite à un balayage spectral de l'échantillon: cette longueur d'onde correspond à un maximum d'absorbance.

La loi de Beer-Lambert est une loi additive qui s'applique aux différentes molécules présentes en solution ou pour une même molécule aux différentes formes qu'elle peut prendre.

## iii-La mesure d'absorbance

La lumière arrivant sur un échantillon peut être transmise, réfractée, réfléchie, diffusée ou absorbée. La loi de Beer-Lambert, qui ne concerne que la fraction absorbée, n'est vérifiée que dans les conditions suivantes:

- \* la lumière utilisée doit être monochromatique;
- \* les concentrations doivent être faibles;
- \* la solution ne doit être ni fluorescente ni hétérogène;
- \* le soluté ne doit pas donner lieu à des transformations photochimiques.

Expérimentalement, on étalonne le spectrophotomètre  $A = f(C)$  à partir de solutions de concentrations connues du composé à doser.

Le domaine de linéarité est généralement compris entre  $A = 0$  et  $A = 1,5$ .

## iv-Détermination de $\lambda_{\max}$

Pour le composé modèle utilisé (Bleu de Méthylène) dans cette étude, la longueur d'onde maximale d'absorption obtenue est  $\lambda_{\max} = 665$  nm. Elle est obtenue par balayage automatique entre 600 et 700 nm. Les mesures ont été faites avec des solutions préparées par dilution de la solution mère.

## v-Etalonnage des solutions

Dans le but de déterminer la concentration en Bleu de Méthylène pour toute adsorbance mesurée, nous avons établi la courbe d'étalonnage du BM afin de déterminer le domaine des concentrations pour lequel, la loi de Beer-Lambert est respectée (obtention d'une droite). Pour cela, nous avons préparé à partir de la solution mère, par dilutions successives une série

de solutions de concentrations bien déterminées. Celles-ci sont, par la suite, analysées par spectrophotométrie UV-Visible. Nous établissons ainsi la droite d'étalonnage. La valeur maximale de l'absorbance mesurée est fixée à 1,5. Le domaine de linéarité pour l'absorbance varie entre 0 et 1,5.

### III.3 Etude de l'adsorption de polluants présents dans des effluents synthétiques

#### III.3.1 Calcul des quantités adsorbées

Un calcul relativement simple permet d'obtenir la quantité du polluant fixée.

La quantité des adsorbats retenue par les adsorbants est calculée par l'équation suivante :

$$q_e = (C_0 - C_e) \frac{V}{m} \quad (16)$$

où  $q_e$  représente la quantité de polluant adsorbée (mg/g),

$C_0$  : la concentration initiale (mg/L),

$C_e$  : la concentration d'équilibre du polluant dans la phase aqueuse (mg/L),

$m$  : la masse de l'adsorbant (g),

$V$  : le volume de la solution (L).

#### III.3.2 Modélisation des cinétiques d'adsorption

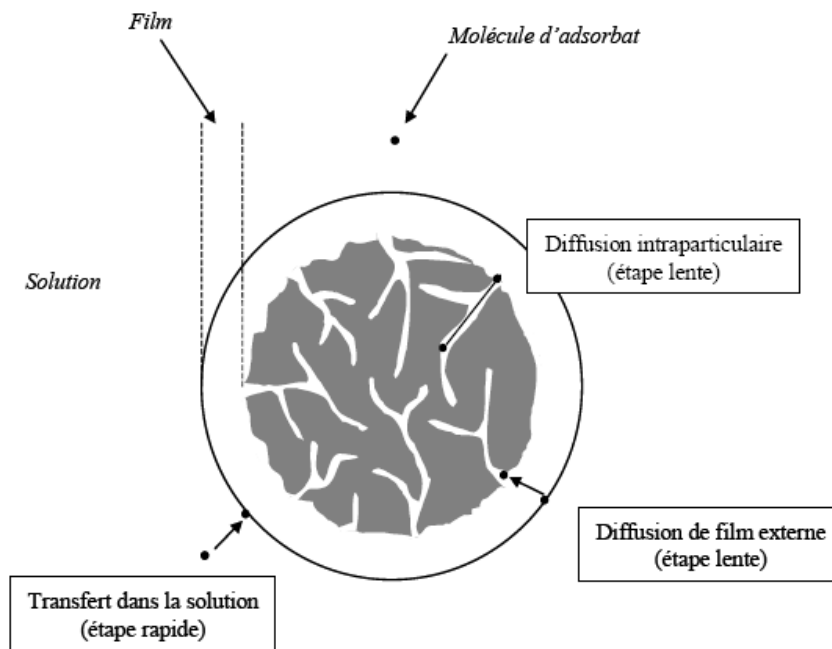
La cinétique d'adsorption de l'adsorbat sur l'adsorbant permet de déterminer le temps de contact adsorbant-adsorbat nécessaire pour obtenir l'équilibre d'adsorption. Pour cela, on verse dans chaque erlenmeyer 1 g de l'adsorbant dans 100 mL de solution de concentration en adsorbat égale à 100 mg/L; l'ensemble est agité pendant des intervalles de temps de contact bien définis et à la température ambiante. Les solutions sont ensuite récupérées par une simple filtration et analysée par spectrométrie UV-Visible pour le BM et par Le spectrophotométrie d'absorption atomique pour Cu(II).

Les différents résultats obtenus sont représentés sous forme de courbes:  $q_e = f(t)$

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

Le mécanisme de transfert d'un soluté de la phase aqueuse vers un support poreux est généralement décomposé en quatre étapes (Figure 18) :

- Transfert dans la solution: le transfert du cœur du fluide vers la couche limite liquide entourant le matériau poreux.
- Diffusion de film externe: la diffusion de la molécule à travers cette couche limite pour atteindre la surface de l'adsorbant.
- Diffusion intraparticulaire: la diffusion au cœur de la porosité, soit par un mécanisme de diffusion poreuse, soit par un mécanisme de diffusion superficielle.
- Réaction de surface: l'adsorption sur le site actif qui est considérée comme une étape instantanée.



**Figure 18** : Etape de transfert de masse pour l'adsorption sur charbon actif (d'après Knappe et Snooeyink, 1995).

Chacune de ces étapes peut être limitante et contrôler la cinétique globale d'adsorption et plusieurs de ces étapes peuvent également intervenir simultanément. L'étude des cinétiques d'adsorption dans des systèmes permet d'identifier la ou les étape(s) limitante(s) et de choisir alors un modèle approprié à la description de la cinétique.

Trois modèles sont généralement utilisés pour décrire les données expérimentales: pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre et diffusion intraparticulaire.

**i- Modèle pseudo-premier ordre**

Le plus ancien des modèles cinétiques, le modèle pseudo-premier ordre a été proposé par Lagergren (Ho et McKay, 1998).

Considérant l'adsorption comme limitée par la formation de la liaison entre soluté et site actif, la loi de vitesse peut être écrite par l'équation (17) :

$$dq_t / dt = k_1(q_e - q_t) \quad \text{ou} \quad q_t = q_e(1 - \exp^{-k_1 t}) \quad (17)$$

$q_t$  est la quantité de soluté adsorbé au temps  $t$ ,  $q_e$  la quantité de soluté adsorbé à l'équilibre et  $k_1$  une constante cinétique. Après la linéarisation de l'équation (17), on obtient l'expression (18) :

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - (k_1 / 2,303)t \quad (18)$$

**ii- Modèle pseudo-second ordre**

Développé par Y.S. Ho et G. McKay (1999) pour traduire l'existence d'un équilibre entre espèce en solution et espèce adsorbée, le modèle pseudo-ordre 2 suit l'équation :

$$dq_t / dt = k_2(q_e - q_t)^2 \quad (19)$$

Avec,  $k_2$  : constante de vitesse d'adsorption (g/mg.min).

$q_t$  : quantité capturée sur l'adsorbant à tout instant  $t$  (mg de soluté / g d'adsorbant),

$q_e$  : quantité de soluté capturée par unité de masse de matériau à l'équilibre (mg/g)

L'intégration de l'équation. 19 pour les limites,  $t = 0, q_t = 0$  et  $t = t, q_t = q_t$  permet d'obtenir les équations 20 et 21 :

$$\frac{1}{q_e - q_t} = \frac{1}{q_e} + kt \quad (20)$$

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{kq_e^2} + \frac{1}{q_e}t \quad (21)$$

Les valeurs de  $k$ ,  $q_e$  et le produit  $kq_e^2$  peuvent être calculées graphiquement en traçant  $q_t/t$  en fonction de  $t$ . Cette équation s'avère plus adaptée pour décrire les données expérimentales que le modèle pseudo ordre 1 pour de nombreux adsorbants (Ho et McKay, 1999).

Le taux initial de sorption  $h$  (mg/g.min) est défini comme suit :

$$h = k_2 q_e^2 \quad (22)$$

### iii- Equation de Bangham

Trois étapes séquentielles sont impliquées dans la biosorption de sorbat sur le sorbant : la diffusion du film, la diffusion des particules et la biosorption sur les pores de surface (Dogan 2007; Ncibi. C, 2007). Parmi ces étapes, le tiers est très rapide et n'est pas considéré comme une étape limitante. Le procédé global de la biosorption peut être commandé par le film ou l'étape de diffusion des particules. L'équation de Bangham est appliquée dans cette étude pour vérifier si la diffusion dans les pores est la seule étape limitante ou non. L'équation Bangham est donnée par :

$$\log(\log[C_0 / (C_0 - q_t m)]) = \log(k_0 m / 2,303V) + \alpha \log t \quad (23)$$

Où  $C_0$  (mg/L) est la concentration initiale du colorant,  $m$  (g/L) est la masse de biosorbant utilisé par litre de solution,  $V$  (mL) est le volume de la solution  $\alpha$  ( $<1$ ) et  $k_0$  (mL/g.L) sont les constantes de Bangham.

### iv- Modèle de diffusion intraparticulaire

Les nombreux articles faisant référence à cette approche cinétique de diffusion intraparticulaire s'appuient généralement sur les travaux de Weber et Morris (1962) portant sur l'adsorption de composés aromatiques simples sur un charbon actif. Ces travaux montrent que la quantité adsorbée ( $q_t$ ) est une fonction linéaire de la racine carrée du temps de contact ( $t^{1/2}$ ) :

$$q_t = k_{int} t^{1/2} + C \quad (24)$$

$K_{int}$  est la constante de diffusion. Elle dépend du coefficient de diffusion de l'espèce considérée, ainsi que de la largeur des pores empruntés à l'intérieur du matériau adsorbant. La valeur de  $C$  donne une idée sur l'épaisseur de la couche limite: la largeur d'intersection, et l'effet de la couche limite.

### III.3.3 Modélisation des isothermes d'équilibre d'adsorption

On prépare plusieurs solutions aqueuses de polluant de concentrations initial  $C_0$  mg/L. On introduit dans chaque erlenmeyer, 1 g de matériau adsorbant et 100 mL de solution de l'adsorbant initiale. Ces erlenmeyers fermés ont été placés sur une table d'agitation avec une oscillation horizontale régulée pendant un temps au bout duquel l'équilibre est supposé atteint.

Ce dernier est déterminé après l'étude des cinétiques d'adsorption. Enfin, les solutions sont filtrées pour être analysées dans les mêmes conditions par spectrophotométrie UV-Visible et spectrophotomètre d'absorption atomique afin de déterminer la concentration résiduelle à l'équilibre.

L'isotherme d'adsorption est obtenue en traçant la courbe  $q_e = f(C_e)$ .

De nombreuses modélisations sont utilisées et parfois développées dans la littérature. La plupart de ces modèles sont présentés ci-après. On distingue :

- les modèles à deux paramètres (Freundlich, Langmuir, Temkin, Elovich et Dubinin-Radushkevich),
- les modèles à trois paramètres (Langmuir-Freundlich, Langmuir généralisé, Tóth, Sips, Redlich-Peterson, Fritz-Schluender, Radke-Prausnitz, Koble-Corrigan, Jossens, Kiselev, Hill-de Boer, Fowler Guggenheim),
- les modèles à quatre paramètres ou plus (Hamdaoui et Naffrechoux; 2007): Weber-van Vliet, Fritz-Schluender et Baudu,
- les modèles numériques de type régression linéaire multi-paramètres (MLR) ou non linéaire,
- les réseaux de neurones artificiels (Brasquet et Lecloirec, 2000).

### **i-Modèle de Langmuir**

L'isotherme de Langmuir a été développée par Irving Langmuir en 1916 afin de décrire la dépendance de la couverture de la surface d'un gaz adsorbé sur la pression du gaz au-dessus de la surface à une température fixe.

Le modèle isotherme de Langmuir suppose une monocouche d'adsorption sur une surface énergétiquement homogène, où l'adsorption se produit uniquement à des sites spécifiques localisées, et la couverture saturée correspond à la fin de l'occupation de ces sites. Ce modèle peut être exprimé comme suit (Langmuir, 1918) :

$$q_e = K_L q_m C_e / (1 + K_L C_e) \quad (25)$$

Où  $q_e$  est la quantité d'adsorbant adsorbé par unité de masse d'adsorbant (mg/g),  $C_e$  est la concentration à l'équilibre de d'adsorbant dans la phase liquide (mg/L), et  $q_m$  et  $K_L$  sont les constantes de Langmuir, liée à la capacité maximale d'adsorption pour une monocouche (mg/g) complète et à l'affinité entre l'adsorbant et l'adsorbant (L/mg), respectivement. Comme

pour les réactions chimiques, la constante d'équilibre  $K_L$  est à la fois dépendante de la température et liée à l'énergie libre de Gibbs et, par conséquent, à la variation d'enthalpie pour le processus.

Cette équation peut être linéarisée comme suit :

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_m K_L} + \frac{C_e}{q_m} \quad (26)$$

D'où, la représentation de  $C_e/q_e$  en fonction de  $C_e$  donne une droite de pente  $1/q_m$  et d'ordonnée à l'origine  $1/q_m K_L$

Les hypothèses de ce modèle sont les suivantes:

- Les sites d'adsorption sur la surface solide sont homogènes d'un point de vue énergétique: on parle de « surface d'adsorption homogène »;
- chacun de ces sites peut adsorber une seule molécule, et une seule couche de molécules peut se former ;
- chacun des sites à la même affinité pour les molécules en solution;
- il n'y a pas d'interactions entre les molécules adsorbées.

La forme de l'isotherme peut être utilisée pour prédire si le système de sorption est favorable ou pas. La caractéristique essentielle de l'isotherme de Langmuir peut être exprimée par un facteur sans dimensions ( $R_L$ ), appelé aussi l'intensité d'adsorption. Pour l'isotherme de Langmuir il est calculé selon l'équation suivante (McKay, 1974).

$$R_L = 1/(1 + K_L C_0) \quad (27)$$

où  $K_L$  : est la constante de l'isotherme de Langmuir (L/mg).

$C_0$  : la concentration initiale en métal dans la solution (mg/L).

La valeur de  $R_L$  indique si le type d'isotherme est :

- irréversible si  $R_L = 0$ .
- favorable si  $0 < R_L < 1$ .
- linéaire si  $R_L = 1$ .
- non favorable si  $R_L > 1$ .

## ii- Modèle de Freundlich

Le modèle simple et empirique de Freundlich (Van, 1888 et Freundlich, 1909) est le plus communément utilisé. On considère qu'il s'applique à de nombreux cas, notamment dans le cas de l'adsorption multicouche avec possibles interactions entre les molécules adsorbées, et dans le cas d'un adsorbant avec une surface d'adsorption hétérogène (sites d'adsorption énergétiquement différents). Il est aussi souvent utilisé pour décrire l'adsorption chimique des composés organiques sur le charbon actif, à des concentrations relativement élevées dans l'eau et l'eau usée.

En 1906, Freundlich a étudié la sorption d'un matériau sur un charbon d'origine animale et a trouvé un lien potentiel entre la quantité de soluté absorbé et la concentration d'équilibre, ce qui peut être exprimé par l'équation suivante (Freundlich, 1926) :

$$q_e = K_F C_e^{1/n} \quad (28)$$

avec  $n < 1$

où  $q_e$  et  $C_e$  ont la même signification que dans l'isotherme de Langmuir,  $K_F$  est la constante de Freundlich (mg/g)(L/mg)<sup>1/n</sup> dépend du nombre total de sites d'adsorption et  $n$  est une constante liée à l'affinité entre le sorbant et le sorbat et est une fonction de la distribution des énergies d'adsorption. Les deux constantes  $n$  et  $K_F$  sont déterminées à partir de l'ordonnée à l'origine et la pente de l'isotherme (Akgerman, 1996).

Cette équation peut être facilement linéarisé en utilisant les logarithmes, exprimés comme suit:

$$\log q_e = \log K_F + \frac{1}{n} \log C_e \quad (29)$$

En conséquence, si  $\log q_e$  est tracée en fonction de  $\log C_e$ , les paramètres de l'isotherme de Freundlich,  $K_F$  et  $n$ , seraient obtenus à partir de la pente et l'ordonné à l'origine.

## iii- Modèle de Temkin

Le modèle de l'isotherme de Temkin a examiné les effets indirects de certaines interactions adsorbat/adsorbant sur les isothermes d'adsorption et a suggéré qu'en raison de ces interactions la chaleur d'adsorption de toutes les molécules dans la couche diminuerait de façon linéaire avec le taux de recouvrement (Kavitha, 2007). L'isotherme de Temkin est représentée ci-dessous:

$$q_e = \frac{RT}{b} (\ln AC_e) \quad (30)$$

L'équation (30) peut être exprimée sous sa forme linéaire :

$$q_e = B \ln A + B \ln C_e \quad (31)$$

où :

$$B = \frac{RT}{b} \quad (32)$$

A et B sont des constantes de l'isotherme de Temkin,

R : constante de gaz parfait (8,314 K J/ mol),

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

T : température (K).

Les données d'adsorption peuvent être analysées à l'aide de l'équation (30). Un tracé de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet de déterminer les constantes A et B. A est la constante de liaison à l'équilibre correspondant à l'énergie maximale de liaison et la constante B est liée à la chaleur d'adsorption (Seker, 2008).

#### iv- Modèle de Redlich-Peterson

C'est le modèle monosoluté à trois paramètres qui est le plus cité et le plus utilisé dans la littérature parce qu'il est annoncé comme pouvant s'appliquer sur une large gamme de concentration (ex: Hinz, 2001; Choy et al. 2004; Ozkaya, 2006; Srivastava et al. 2006; Karadag, 2007; Limousin et al. 2007; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007; Ncibi, 2007; Kumar et al. 2007; Gimbert et al. 2008; Sing et al. 2007). C'est un modèle empirique combinant les paramètres des équations de Langmuir et de Freundlich.

Dans la publication initiale (Redlich et Peterson, 1959), le modèle est appliqué à l'adsorption en phase gazeuse. Par analogie, son expression en phase liquide est de la forme (Srivastava et al. 2006, Kumar et al. 2007, Ncibi, 2007; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007):

$$q_e = \alpha C_e / (1 + \beta C_e^g) \quad (33)$$

L'isotherme dépend linéairement de la concentration au numérateur et sur une fonction exponentielle dans le dénominateur. En outre,  $g$  est un paramètre limitée ( $0 < g < 1$ ), de telle sorte que lorsque  $g = 1$ , il en résulte l'isotherme de Langmuir :

$$q_e = \alpha C_e / (1 + \beta C_e) \quad (34)$$

et quand  $g = 0$ , il en résulte la loi de Henry:

$$q_e = \alpha C_e / (1 + \beta) \quad (35)$$

$\alpha$  et  $\beta$ , constantes de Redlich-Peterson,  $g$ , coefficient (de type "n" de Freundlich) compris entre 0 et 1.

#### v- Modèle de Sips ou Koble-Corrigan

Le modèle de Sips (Sips, 1948) est quant à lui peu cité (Jin et Row, 2005; Hamdaoui et Naffrechoux, 2007), parfois sous l'appellation « Koble-Corrigan » (Karagag, 2007).

Une évaluation quantitative de la capacité maximale d'adsorption et l'affinité pour l'adsorbant peut être obtenue par les paramètres ajustables de l'isotherme de Sips. L'isotherme de Sips est une combinaison de modèles de Langmuir et celui de Freundlich et correspond mieux à ceux que décrivent les surfaces hétérogènes. À des concentrations plus faibles, le modèle se réduit à la loi de Freundlich, tandis que des concentrations élevées, l'adsorption se fait en monocouche caractéristique d'adsorption de l'isotherme de Langmuir. Le modèle peut être écrit comme suit (Sips, 1948) et est généralement mieux validé quand  $r > 1$  :

$$q_e = q_m p C_e^{\frac{1}{r}} / (1 + p C_e^{\frac{1}{r}}) \quad (36)$$

Où  $q_m$  est la capacité d'adsorption en monocouche (mg/g) et  $p$  et  $r$  sont les constantes de Sips liée à l'énergie d'adsorption (L/mg).

Il est possible de retrouver son expression en appliquant la loi d'action de masse, en considérant que  $r$  molécules de soluté sont adsorbées par site, ce qui revient à écrire que la stoechiométrie de la réaction d'adsorption est de «  $r$  » molécules de soluté pour un site libre sur l'adsorbant. Cette interprétation permet de comprendre pourquoi la valeur de  $r$  est plutôt supérieure à 1.

***PARTIE C:***  
***RESULTATS ET DISCUSSIONS***

## **I. Caractéristiques physicochimiques et thermiques des matériaux**

Les objectifs de ce travail sont l'étude de la transformation de la matière végétale en charbon actif et l'étude de l'élimination de cuivre et de bleu de méthylène par la matière brute et activée. Une analyse théorique est donnée dans la partie A.

A ce stade il s'agit de trouver, grâce à la thermogravimétrie et à la détermination du contenu en cendres et l'humidité, le type des composés majoritaires du matériau initial.

### **I.1 Analyse thermogravimétrique**

Dans le but d'obtenir un produit fortement carboné, avec une microporosité rudimentaire qui pourra ensuite être développée dans le processus d'activation, la pyrolyse a constitué la première étape de la préparation des charbons actifs.

L'analyse thermogravimétrique constitue une analyse préliminaire avant l'étape de pyrolyse; elle permet de déterminer préalablement la température de pyrolyse du précurseur en vue de son activation.

La pyrolyse est la décomposition thermique d'un matériau organique sous vide ou sous atmosphère inerte à des températures comprises entre 400 et 1000°C. Les hétéroatomes (oxygène, hydrogène, azote...) sont éliminés sous l'effet de la chaleur et le matériau devient plus riche en carbone. Les atomes de carbone restants polymérisent sous forme de feuillets aromatiques possédant une structure planaire et disposés de manière irrégulière créant ainsi des interstices. Ces interstices donnent naissance à une porosité primaire du produit carbonisé. Les différents paramètres déterminant la qualité, les propriétés et le rendement de la pyrolyse sont :

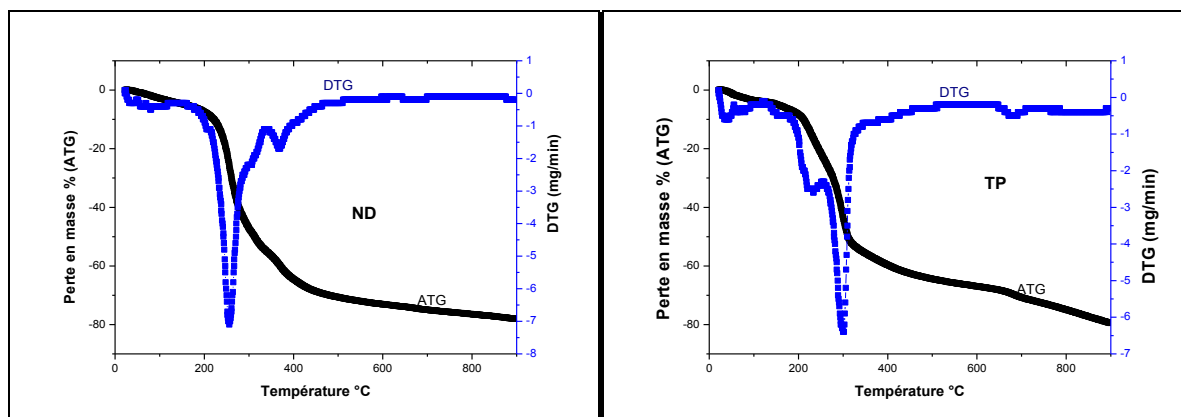
- la vitesse de chauffe,
- la température finale de pyrolyse,
- le temps de maintien de l'échantillon à la température finale de pyrolyse,
- la nature du matériau de départ.

Pour déterminer le composant majoritaire des précurseurs, la technique de la thermogravimétrie a été utilisée. La figure 19 représente les thermogrammes ATG (analyse thermogravimétrique) et ATD (analyse thermique différentielle) ou DTG (dérivée thermogravimétrique) de la pyrolyse des noyaux de dattes et des déchets de palmiers sous une atmosphère inerte d'azote à un taux de chauffe de 10°C/min.

Le degré de conversion X est donné par :

$$X = \frac{dmass}{dTemp} = \frac{\Delta(masse_T - masse_{T_i})}{masse_T} \quad (37)$$

où la masse<sub>T</sub> est la masse de produit à une température T et la masse<sub>T<sub>i</sub></sub> est la masse de produit à une température T<sub>i</sub>, plus élevé que la première.



**Figure 19** : Thermogramme ATG/DTG des ND et TP à 10°C/min sous Azote.

Dans la présente étude, les courbes ATG/DTG montrent que la décomposition thermique des résidus des biomasses étudiées s'effectue en trois étapes consécutives, lors de la pyrolyse. La première phase qui se déroule jusqu'à un maximum de température ne dépassant pas 150-200°C, est une phase de séchage et de préchauffage due à une perte en eau.

La Figure 19 montre une faible perte en masse entre 47 et 160°C, correspondant à un premier pic sur la courbe DTG. Il s'agit d'une déshydratation et une perte de quelques composés volatils légers.

En effet l'humidité relativement faible dans les noyaux de dattes et les déchets de palmiers confirme cette faible perte en masse.

Dans la seconde phase de perte en masse, les matières volatiles légères se dégradent aux alentours de 200 et 350°C. Cette phase correspond à la décomposition de la cellulose et d'hémicellulose (Fang et al. 2006), (La puerta et hodrijuez, 2004). La pyrolyse complète d'hémicellulose se déroule jusqu'à 350°C et la pyrolyse de la cellulose continue de 250 jusqu'à 500°C (Manasray, 1998).

Sur les courbes DTG des petits pics apparaissent aux alentours de 220°C montrant l'existence d'une quantité significative en hémicellulose. La décomposition de la lignine quant à elle se déroule dans un intervalle de température de 150 à 900°C et libère les matières volatiles

lourdes. Elle est relativement plus stable thermiquement que l'hémicellulose et la cellulose. Elle est également responsable de la formation du « char » (Varhegi, 1997). L'intervalle 165-230°C montre une perte en masse négligeable de l'ordre de 5%.

La seconde phase de perte en masse commence aux alentours de 230°C et s'étend jusqu'à 490°C. Cette phase où la vitesse de perte en masse est élevée est désignée par la pyrolyse active. Manasary et al. (1998) ainsi que Varhegi et al. (1997), supposent que cette phase correspond à la perte majeure (décomposition) de la cellulose et d'hémicellulose et une perte partielle de la lignine des ND. Biagini et al. (2006) montrent à travers des analyses thermogravimétriques de la cellulose, d'hémicellulose et de la lignine étudiées séparément, que la perte en hémicellulose commence en premier lieu suivie par celle de la cellulose (Biagini, 2006). La perte en lignine est lente et s'étend sur un intervalle de température plus large.

L'intervalle 350-450°C montre une perte en masse rapide mais relativement faible (20%) par rapport à la phase précédente ce qui correspond probablement à la dégradation de la lignine, ceci indique que ce composé est relativement important dans les ND.

L'intervalle 500-1000°C est représenté par ce que l'on convient d'appeler pyrolyse passive à cause du taux faible de la perte en masse. Cette phase peut être une continuité de dégradation thermique de la lignine et des composés à haut poids moléculaire dont la majeure composition est le benzène (Asri, 2007).

L'ATG/DTG des tiges de palmiers montre dans sa première phase le même comportement thermique que celui observé pour les ND, il s'agit d'une faible perte en masse (45-135°C) qui correspond à une faible déshydratation de la biomasse. En effet les ND et les TP montrent pratiquement des humidités proches. La plus grande perte en masse est observée sur un intervalle de 135-430°C.

L'intervalle 135-230°C sur la courbe ATG des TP montre une perte de plus de 15% en masse. Cependant la pyrolyse active des TP est moins importante que celle des ND. Elle est de 55% contre 60%. Suite à la pyrolyse active des TP, la perte en masse continue à une faible vitesse.

La courbe DTG présente un seul pic aigu qui représente une réaction de carbonisation rapide. Dans cette étape, le matériau subit des changements physicochimiques et structuraux (Zerriouh, 2000). Enfin, la perte de masse demeure pratiquement constante à partir de 500°C et ne subit plus de variations après 800°C.

En conséquence, lors de la fabrication des charbons actifs les noyaux de datte ont subi une pyrolyse jusqu'à 825°C avec une vitesse de chauffe de 5°C/min, et maintenu pendant 2 heures à cette température afin de s'assurer de la volatilisation complète des produits de pyrolyse (Rodríguez-Reinoso, 1991).

## I.2 Activation physique

Pour produire des charbons actifs, nous avons réalisé l'activation physique au CO<sub>2</sub>. Les carbonisats obtenus sont activés par CO<sub>2</sub> dans les conditions générales décrites dans la partie B. Ainsi, nous avons obtenu une série de charbons actifs.

La perte de masse consécutive au phénomène d'activation indique le degré d'activation (ou taux d'activation) habituellement appelé taux d'usure ou Burn-off.

$$\text{Taux d'usure} = \frac{\text{masse}_{\text{initiale}} - \text{masse}_{\text{finale}}}{\text{masse}_{\text{initiale}}} \times 100 \quad (38)$$

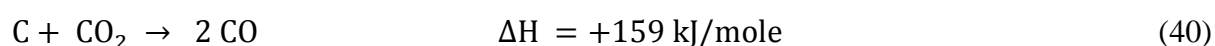
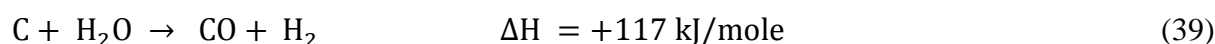
Le Tableau 12 donne le temps d'activation, avec la nomenclature utilisée, pour la série de charbons actifs.

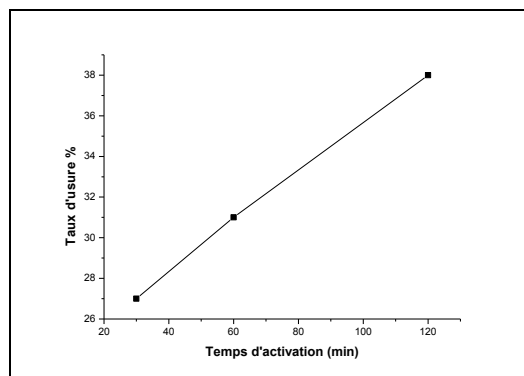
**Tableau 12** : Taux d'usure des charbons actifs préparés

Temps d'activation (min)	Taux d'usure %	charbons actifs
30	27	CHph30
60	35	CHph1h
120	38	CHph2h

La durée d'activation permet de fixer le taux d'usure; ainsi, on obtient des charbons actifs de différentes textures poreuses. Les variations du taux d'usure en fonction du temps d'activation de charbons actifs CHph30, CHph1h et CHph2h sont représentées dans la Figure 20.

La vitesse de gazéification est sensiblement constante quel que soit le degré d'avancement de la réaction pour la série des charbons actifs activés physiquement. En effet, le taux d'activation par rapport au temps est de 0,104%/min pour les échantillons activés au CO<sub>2</sub> (Belhachemi et Escribano, 2009) autrement dit, la cinétique de gazéification par le dioxyde de carbone est rapide. Ceci est expliqué par l'énergie de réaction d'activation de l'agent activant avec le carbone du carbonisât (Belhachemi et Escribano, 2009); les processus d'activation peuvent être décrits par les réactions suivantes:





**Figure 20** : Variations du taux d'usure en fonction du temps d'activation du précurseur par  $\text{CO}_2$ .

### I.3 Activation combinée

Pour produire des charbons actifs par l'activation combinée, les noyaux de dattes de diamètre compris entre 1 et 2 mm sont imprégnés par le KOH ou  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ensuite activés par le  $\text{CO}_2$  suivant le protocole d'imprégnation et d'activation décrites dans la partie B. Ainsi, nous avons obtenu deux charbons actifs: CH-KOH et CH- $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

### I.4 Teneur en cendres et l'humidité

Il y a différents constituants chimiques dans les plantes: la majeure partie, en masse, est de nature organique avec un faible pourcentage de minéraux, de métaux ou de traces d'ions métalliques.

La teneur en cendres et l'humidité des matériaux étudiés sont indiquées dans le Tableau 13. L'humidité est exprimée en pourcentage de la masse humide, tandis que la teneur en cendres est exprimée par rapport à la masse sèche.

**Tableau 13** : Contenu en cendres et humidité des différents matériaux.

Matériaux.	ND	TP	CHph30	CHph1h	CHph2h	CH-KOH	CH- $\text{H}_2\text{SO}_4$
Teneur en cendres (%)	0,98	4,68	3,84	3,54	3,99	4,57	5,03
Humidité (%)	8	8,5	-	-	-	-	-

L'analyse de la teneur en cendres des différents produits montre que les noyaux de datte qui présentent le plus faible pourcentage en produits inorganiques, et ce contenu augmentent environ 4 fois après l'activation physique et combiné. Les déchets végétaux des matériaux durs (noyaux de datte) restent ainsi avec un faible contenu en cendres par rapport aux déchets mous (tiges de palmier). Pour ces dernier, les contenus en cendres des charbons actifs sont élevés en raison des sels formés par les chaînes hydrocarbonées.

L'humidité est relativement faible au niveau des déchets de palmeraies étudiés (ND, TP) ceci explique que l'aire surfacique des molécules d'eau est réduite. On montre de plus que les carbohydrates sont les composés majeurs des noyaux de dattes. Ils sont répartis en cellulose (42%), hémicellulose (18%), sucre et autres composés (25%), lignine (11%) et minéraux (4%). D'après Bridgeman et al, les molécules présentes à la surface des cellules de la biomasse sont à la fois bipolaires et contenant des groupes fonctionnels d'hydroxyle formant les polysaccharides et les molécules de lignine, ce qui participent dans les liaisons entre hydrogène et les molécules d'eau (Bridgeman TG, 2007).

### **I.5 Masse volumique apparente**

La masse volumique des charbons est un paramètre intrinsèque important. Sa détermination a été d'autant plus étudiée qu'elle est utile pour les calculs des capacités de sorption de gaz.

La masse volumique apparente d'un lit poreux correspond à la masse du lit fixe divisé par le volume apparent occupé par cette masse. Le volume apparent est défini par le volume total d'un lit fixe, comprenant le volume intergranulaire, le volume poreux et le volume du solide.

Dans le cas de nos adsorbants les valeurs de la masse volumique apparente  $\rho_{app}$  sont 665, 230, 490, 487, 484, 332 et 321 g/L pour les matériaux ND, TP, CHph30, CHph1h, CHph2h, CH-KOH et CH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> respectivement.

Les charbons présentent des masses volumiques structurales relativement voisines, les différences de masse volumique apparente étant essentiellement liées à leur porosité particulière.

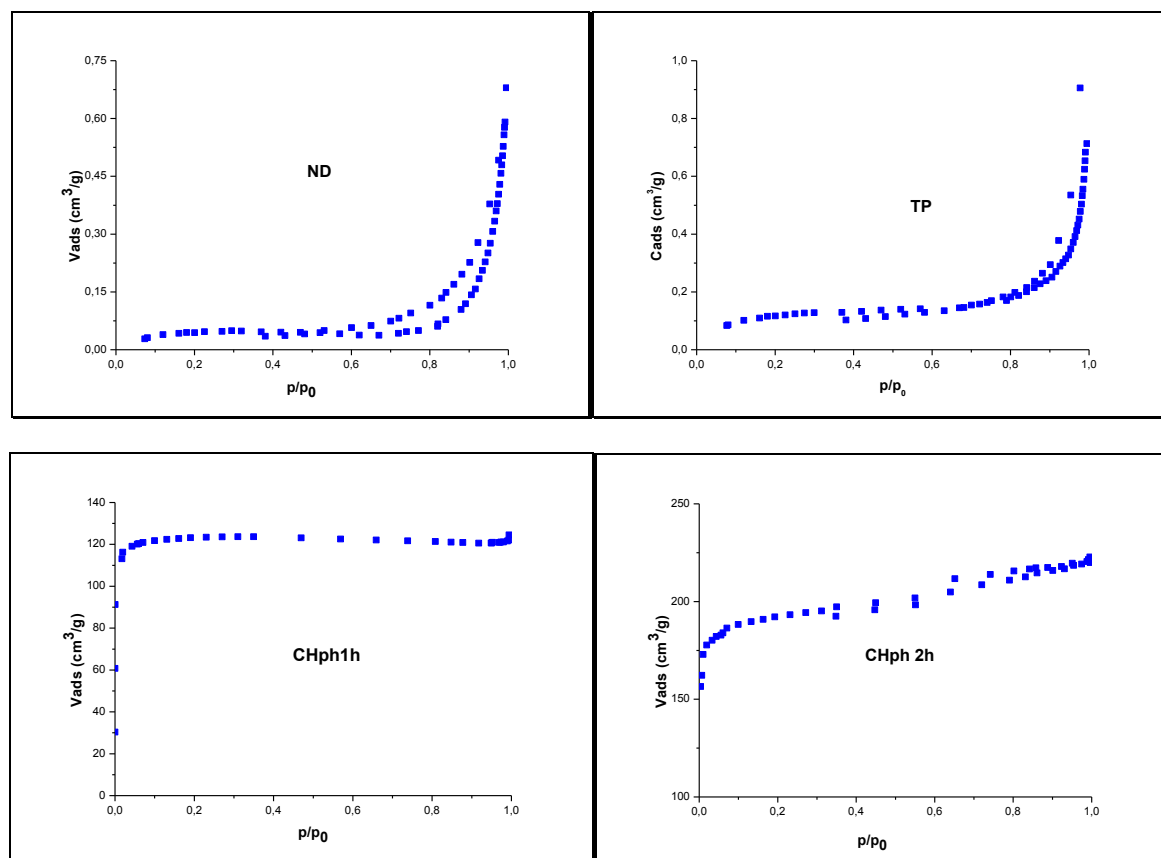
### **I.6 Détermination de la texture poreuse des matériaux**

La détermination de la texture des matériaux est basée sur les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K et du dioxyde de carbone à 273K. Rappelons que la texture d'un solide peut-être définie par sa surface spécifique, son volume poreux et la forme de ses pores. La forme et les dimensions des pores influencent quant à elles l'accessibilité de la surface aux réactifs, la sélectivité de la réaction, la stabilité du catalyseur et les phénomènes de transfert de masse et de chaleur au cours des réactions.

#### **I.6.1 Obtention des courbes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K**

Les molécules d'eau et l'air contenu dans la structure poreuse de l'échantillon ont été éliminés par dégazage sous vide à une température appropriée pendant un temps défini. L'échantillon est placé sur le portoir, puis immergé dans un bain d'azote liquide (réfrigération). L'isotherme

d'adsorption est obtenue par l'introduction séquentielle de quantités connues d'azote à la température d'ébullition de l'azote liquide et sous pression atmosphérique on détermine alors la quantité de gaz adsorbée en fonction de la pression d'équilibre. L'isotherme d'adsorption obtenue permet d'accéder à la surface spécifique de l'échantillon déterminée selon la méthode BET qui est décrite dans la partie précédente. Les isothermes d'adsorption-désorption de l'azote à obtenues sur les matériaux sont représentées sur la Figure 21.



**Figure 21** : Courbes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux.

Les isothermes d'adsorption obtenues pour les charbons actifs (CHph30, CHph1h, CHph2h, CH-KOH, CH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) sont essentiellement du type I, et les isothermes d'adsorption obtenues pour les biosorbants (ND et TP) sont du type III selon la classification de Brunauer et al. (Brunauer, 1940) (Figure 2, partie A). Les charbons actifs contiennent donc essentiellement des micropores. L'isotherme de type III est typique d'un adsorbant non poreux ou macroporeux. Cette isotherme implique des interactions faibles entre adsorbant et adsorbé. C'est le cas de l'adsorption de l'eau sur des surfaces hydrophobes comme le graphite.

### I.6.2 Détermination de la surface spécifique des matériaux

Comme nous l'avons décrit précédemment, le calcul de la surface spécifique peut être effectué selon la méthode BET. L'équation BET pour l'adsorption d'un gaz (l'azote dans notre cas) sur un solide permet de déterminer la surface spécifique de l'échantillon analysé. Rappelons que l'équation BET est utilisée en pratique sous sa forme linéaire :

$$\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)} = \frac{1}{V_m \cdot C} + \frac{C-1}{V_m \cdot C} \cdot \frac{p}{p_0} \quad (41)$$

Avec  $V$  : volume de vapeur adsorbée par gramme de solide sous la pression  $p$

$P_0$  : pression de vapeur saturante du gaz adsorbé à la température d'expérience

$V_m$  : volume de vapeur nécessaire pour recouvrir entièrement la surface du solide d'une couche monomoléculaire d'adsorbant

$C$  : constante caractéristique du système gaz-solide avec:

$$C = e^{\frac{E_i - E_L}{R \cdot T}} \quad (42)$$

$E_i$  : chaleur différentielle d'adsorption des molécules à la surface du solide.

$E_L$  : chaleur latente de liquéfaction de la vapeur à la température considérée.

$R$  : constante des gaz parfaits.

$T$  : température absolue.

Suivant les valeurs de  $C$  et de  $V_m$  introduites, on obtient les isothermes d'adsorption. Néanmoins, l'équation BET n'est généralement applicable que sur un certain domaine de pressions relatives où les courbes théoriques et pratiques concordent (car la théorie BET ne tient pas compte de l'hétérogénéité du solide).

La surface spécifique est calculée en portant  $\frac{p/p_0}{V(1-p/p_0)}$  en fonction de  $P/P_0$  (Figure 22). On

obtient une droite du type  $y = \alpha x + \beta$ , avec  $\alpha = \frac{C-1}{V_m \cdot C}$  et  $\beta = \frac{1}{V_m \cdot C}$ . On peut alors déterminer à partir de la pente et de l'ordonnée à l'origine de cette droite  $V_m$  et  $C$  ( $V_m = \frac{1}{\alpha + \beta}$  et  $C = \frac{1}{\beta \cdot V_m}$ ). Connaissant  $V_m$ , on peut alors déterminer la surface spécifique  $S_{BET}$ :

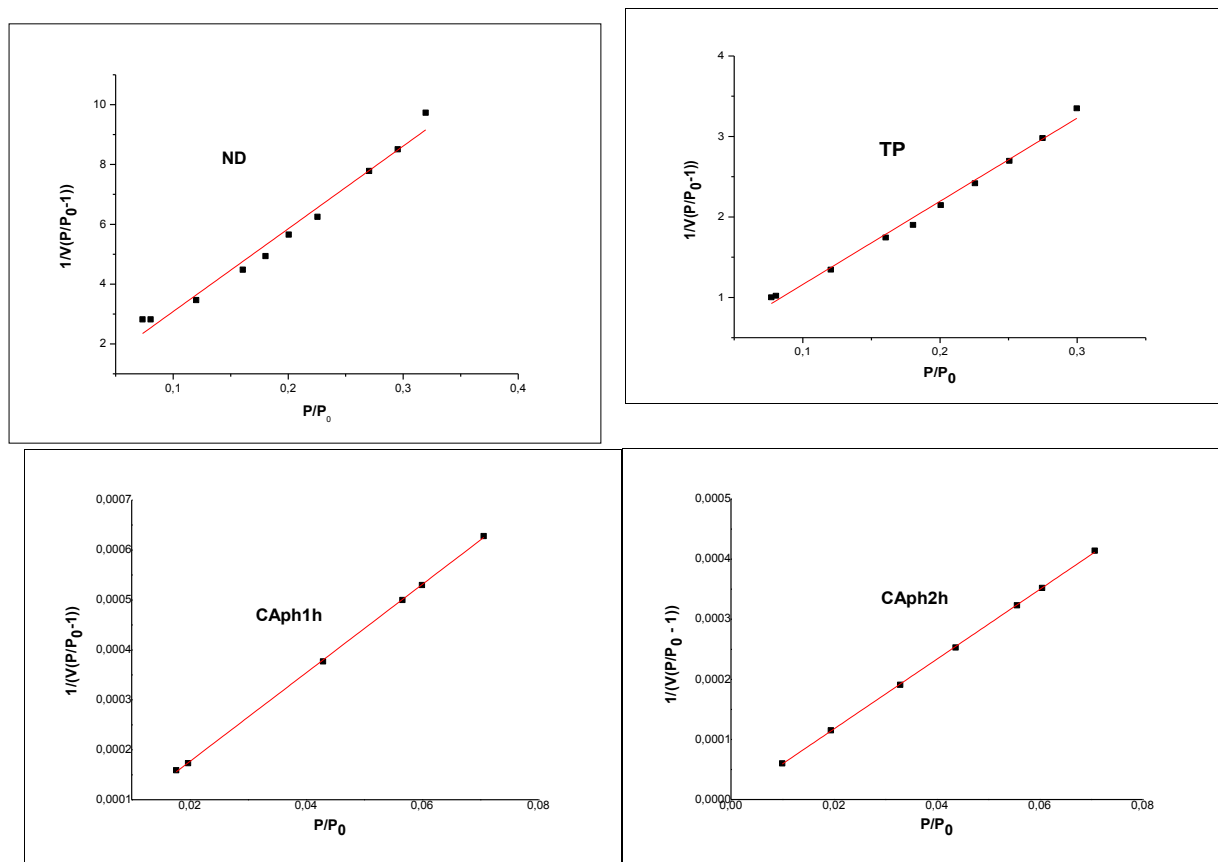
$$S_{BET} = \sigma \cdot \frac{V_m \cdot N}{V_M} \quad (43)$$

avec  $\sigma$  : surface occupée par une molécule de vapeur

$N$  : Nombre d'Avogadro ( $6,025 \cdot 10^{23} \cdot \text{mol}^{-1}$ )

$V_M$  : volume molaire (22,4 L/mole pour les gaz parfaits)

Si le gaz utilisé est l'azote, à 77K,  $\sigma = 16.2 \text{ \AA}^2$ ,  $V_M = 22414 \text{ cm}^3/\text{mol}$ , et la relation devient  $S_{BET} = 4,35 \cdot V_m$ .



**Figure 22** : Courbes BET obtenues à partir de la courbe d'adsorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux étudiés.

Nous avons obtenu expérimentalement la surface spécifique des matériaux avec les constantes  $V_m$  et  $C$  présentées dans le tableau suivant.

**Tableau 14** : Valeurs expérimentales de  $S_{\text{BET}}$  et les constantes  $V_m$  et  $C$  des matériaux.

Matériau	$S_{\text{BET}}(\text{N}_2)$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$S_{\text{BET}}(\text{CO}_2)$ ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	$V_m$ (mL)	$C$
ND	0,15	0,04	0,035	82,44
TP	0,41	-	0,095	88,79
CHph30	128,34	119,15	29,36	9313,61
CHph1H	492,67	391,73	112,74	15566,62
CHph2H	752,13	524,35	172,11	46634,7
CH-KOH	1186,97	675,41	342,18	76521,05
CH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	694,84	488,75	120,22	15789,97

Les surfaces spécifiques obtenues par adsorption d'azote à  $-196^\circ\text{C}$  à différentes temps d'activation sont substantiellement supérieures à celles obtenues par adsorption de  $\text{CO}_2$  à  $0^\circ\text{C}$ . Ces résultats montrent clairement que la porosité de ces solides est plus accessible à l'azote qu'au dioxyde de carbone. Ceci est dû à la faible énergie cinétique du  $\text{N}_2$  à 77K et à la diminution de la taille des pores à faibles températures. Des résultats similaires sur les charbons sont généralement rencontrés dans la littérature (Lamond et Marsh, 1964; Mahajan, 1984).

### I.6.3 Volume microporeux et taille de pore

L'adsorption de gaz par des solides microporeux peut être explicitée par l'équation de Dubinin-Astakhov basée sur la théorie de remplissage des volumes de micropores:

$$W = W_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{A}{\beta \cdot E_0} \right)^n \right] \quad (44)$$

Avec  $W_0$  : Volume total du système microporeux (mmol/g)

$W$  : Volume rempli à  $P/P_0$  (mmol/g)

$E_0$  : Energie d'adsorption caractéristique pour un gaz standard

$B$  : coefficient d'affinité dépendant de l'adsorbat ( $\beta = E/E_0$ )

$E$  : Energie d'adsorption

$A = - \Delta G = RT \cdot \log (P_0/P)$

R : constante des gaz parfaits

T : température d'adsorption en kelvin

N : dépend du type d'adsorption,  $1 < n < 3$ .

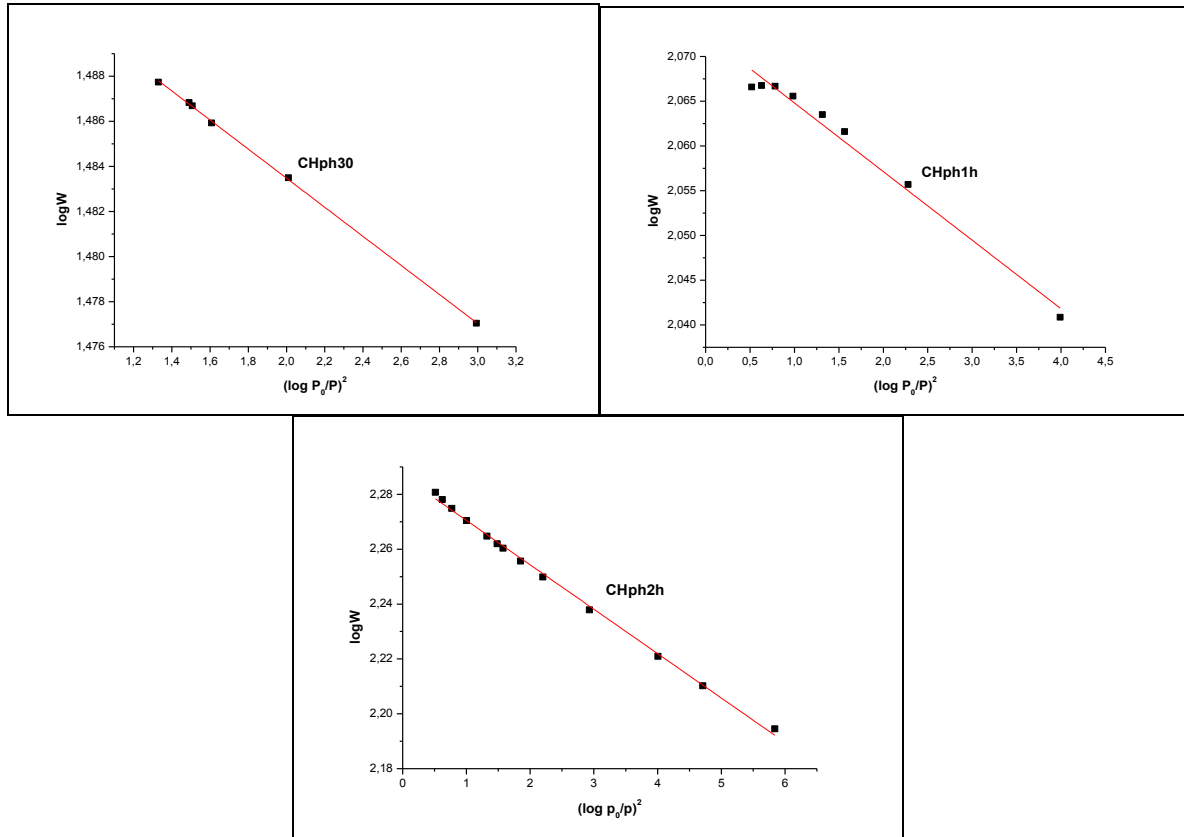
L'équation de Dubinin-Radushkevich (Dubinin, 1975) (DR), dérivant de l'équation de Dubinin-Astakhov (Dubinin, 1980), est classiquement utilisée sous forme linéaire pour l'analyse des charbons actifs avec  $n=2$ . L'équation DR est appliquée à l'isotherme d'adsorption obtenue avec l'azote liquide dans le domaine de pressions relatives ( $P/P_0$ ) de  $10^{-5}$  à  $10^{-1}$ .

$$W = W_0 \cdot \exp \left[ - \left( \frac{RT \cdot \log \frac{P_0}{P}}{\beta \cdot E_0} \right)^2 \right] \quad (45)$$

A partir de cette formule, la taille des micropores (L) et le volume microporeux ( $W_0$ ) peuvent être déterminés graphiquement par la linéarisation:

$$\log(W) = \log(W_0) + M \cdot \log^2 \left( \frac{P}{P_0} \right) \quad (46)$$

Le graphe de  $[\log(W)]$  en fonction de  $[\log^2(P_0/P)]$  est appelé courbe de Dubinin-Radushkevich (courbe DR). Le volume microporeux  $W_0$  est déterminé à l'intersection de la courbe DR avec l'axe des ordonnées. La valeur de la pente  $M (= -2,303 \cdot (RT/E)^2)$  est liée à l'énergie d'adsorption E. La taille des micropores (L) peut être déterminée par l'équation  $L = 2(\beta k)/E$ , avec  $\beta = 0,33$  ( $\beta = E/E_0$ ) et k (paramètre structural) = 13 nm kJ/mol lorsque l'on utilise l'azote à 77K.



**Figure 23** : Courbes de Dubinin-Radushkevich obtenues pour les charbons CHph30, CHph1h et CHph2h.

Nous avons appliqué l'équation de DR à l'isotherme d'adsorption de l'azote à 77K (figure 23), et nous avons pu déterminer ainsi expérimentalement le volume microporeux  $W_0$  et la taille  $L$  des micropores des charbons (Tableau 15), ainsi le tableau 15 reprend les valeurs du volume poreux total ( $W_{\text{ptot}}$ ) correspondant à une pression relative de 0,99; ainsi que le rapport  $W_0/W_{\text{ptot}}$ .

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

Les résultats obtenus indiquent que les charbons actifs préparés sont les plus microporeux. Ces tailles correspondent bien à celles de micropores (inférieure à  $20\text{\AA}$ ).

**Tableau 15** : Valeurs expérimentales des volumes microporeux et la taille des micropores des matériaux.

Matériau	L (Å)	$W_{\text{ptot}}$ (cm <sup>3</sup> /g)	$W_0$ (cm <sup>3</sup> /g)	$W_0/W_{\text{ptot}}$ (%)
ND	-	$1,05 \cdot 10^{-3}$	$0,3 \cdot 10^{-5}$	0,28
TP	-	$1,40 \cdot 10^{-3}$	$4,5 \cdot 10^{-5}$	3,21
CHph30	2,7512	0,09893	0,044346	44,82
CHph1h	2,8842	0,18786	0,161566	86
CHph2h	2,9877	0,34033	0,255333	75,02

### I.7 Composition élémentaire

Les noyaux de datte et les tiges de palmiers contiennent également des quantités significatives en métaux (Tableau 16).

**Tableau 16** : Concentration des métaux en mg/L dans ND et TP.

Métal	ND	TP
Cu	0,2	0,2
Mg	3,8	7,3
Fe	3,6	0,6
K	19,1	81,2
Ca	5,2	21,8
Mn	0	0
Cd	0	0
Zn	0	1,7
Al	1,2	0,2

La concentration en potassium est la plus importante aussi bien pour les noyaux que pour les tiges de palmiers. Elle est suivie dans l'ordre descendant par le calcium, le magnésium et le fer pour les noyaux de dattes, et par le calcium, le magnésium et le zinc pour les tiges de palmiers. L'aluminium, le cuivre et le manganèse sont présents comme trace.

Les deux types de déchets montrent pratiquement un contenu équitable en minéraux avec quelques différences; les plus significatives étant pour le potassium, le calcium et le magnésium, plus faibles dans les noyaux que dans les tiges de palmiers.

La variation moyenne en carbone, hydrogène, azote, soufre et Chlore dans ND est donnée par le Tableau 17.

**Tableau 17** : Analyses élémentaires des noyaux de dattes.

élément	Composition% (présente étude)	Composition% selon Al-Omari et al. (2006)
C	45,8	48,39
H	6,28	6,65
N	0,81	0,78
S	0,22	-
Cl	0,2	-

Ces valeurs sont comparables aux résultats obtenus par d'autres auteurs, comme AL-Omari (2006). Ainsi, comme pour toute biomasse, le carbone et l'hydrogène sont les éléments majeurs des noyaux de dattes.

Les quelques différences observées peuvent être expliquées par l'origine et la variété des noyaux.

### I.8 Analyse des fonctions de surface par la méthode de Boehm

Le pH des échantillons a été déterminé par la méthode suivante :

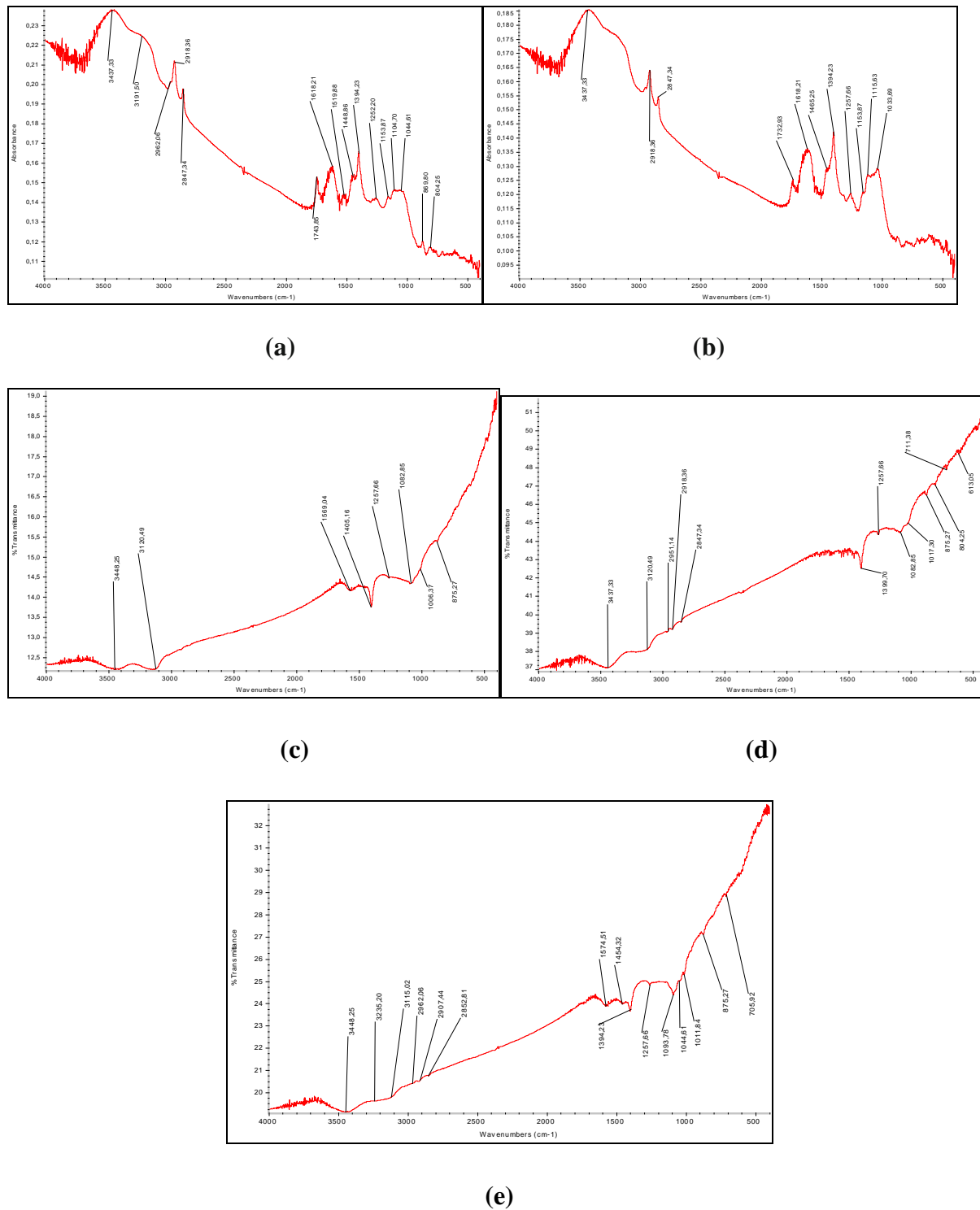
On place 2 g de charbon sec bien lavé précédemment, dans un erlenmeyer contenant 50 mL d'eau distillée. La suspension ainsi réalisée est agitée pendant 48 heures puis filtrée. Les Valeurs du pH sont déterminées par pH- mètre. Les valeurs de pH ainsi que les fonctions de surface des matériaux obtenues sont les suivantes:

**Tableau 18** : Groupements fonctionnels de surface des adsorbants étudiés (mmol/g).

Matériau	Carboxyle	Lactone	Phénol	Carbonyle	pH
<b>Biosorbant</b>					
ND	0,132	0,019	0,915	0,5	6,1
TP	0,155	0,068	1,198	0,4	6,0
<b>Adsorbants</b>					
CHph30	0,225	0,063	0,17	0,134	7
CHph1h	0,226	0,062	0,19	0,125	7,05
CHph2h	0,226	0,063	0,18	0,129	6,9
CH-KOH	0,164	0,077	1,122	0,223	10,09
CH-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0,321	0,009	0,17	0,012	5,6

## I.9 Analyse des fonctions de surface par spectroscopie infrarouge à transformée de Fourier

Les spectres de ND, TP, CHph30, CHph1h, et CHph2h obtenus sont présentés ci-dessous:



**Figure 24** : Spectre Infra-Rouge des matériaux. (a) ND et (b) TP et adsorbants (c) CHph30, (d) CHph1h et (e) CHph2h.

Les spectres Infra-Rouge pour les deux biosorbants (Fig. 24) sont similaires et montrent un certain nombre de pics d'absorption, ce qui suggère des propriétés complexes. Les biosorbants possèdent les bandes d'absorptions suivantes:

- une bande à  $3437\text{cm}^{-1}$  correspond à la vibration de valence de la fonction hydroxyles O-H (Anoop Krishnan and Anirudhan 2003, Boehm 1970).
- Les bandes observées à  $2918$  et  $2864\text{cm}^{-1}$  sont affectées à asymétrique et symétriques C-H, respectivement, présents dans les groupements alkyle, le pic à  $1743\text{cm}^{-1}$  indiquant la présence de groupement carbonyle C=O, en raison soit de acétyle, et des groupes esters de uroniques hémicelluloses ou la liaison ester de groupes carboxyliques des acides férulique et p-coumarique de lignine et/ou hémicelluloses (Sun and al 2004; Pavan and al. 2007).
- La bande à  $1618\text{cm}^{-1}$  peut représenter C=C ou C=N dans la région des vibrations aromatique. Les pics à  $1519$  et  $1448\text{cm}^{-1}$  peut être attribué à C=C qui s'étend de la mode de squelette aromatique (Pavan and al 2007; Sain and Panthapulakkal 2005). Le pic à  $1394\text{cm}^{-1}$  est dû à des vibrations de valence C-H aliphatiques.
- La bande à  $1252\text{cm}^{-1}$  est imputable à des vibrations de valence d'O-C-H, C-C-H et C-O-H (Bouchelta C 2007). Les pics dans la région  $1200-950\text{cm}^{-1}$  peuvent représenter des vibrations d'élongation C-O (Sain and Panthapulakkal, 2005). L'absorption à  $869\text{cm}^{-1}$  est liée aux vibrations à bascule de la cellulose C-H.

Les spectres Infra-Rouge des noyaux de dattes et de déchets de palmiers sont en bon accord avec les résultats de Hang (Yang, 2006) qui a étudié les caractéristiques de la cellulose, l'hémicellulose et la lignine. Ce résultat est conforme à la composition des matériaux ligno-cellulosiques tels que noyaux de dattes et les déchets de palmiers, qui sont composés essentiellement de cellulose, de l'hémicellulose et de la lignine (Bouchelta, 2007).

On trouve des similitudes entre les spectres des charbons CHph30, CHph1h, et CHph2h et qui sont différentes à ceux des biosorbants. Les attributions classiques des différentes bandes sont suivantes:

- Le massif vers  $1260\text{cm}^{-1}$  est essentiellement dû aux vibrations d'élongation C-O-C dans des structures de type lactones.
- La zone comprise entre  $1000$  et  $1200\text{cm}^{-1}$  est principalement due à des vibrations d'élongation C-O (phénols, groupes carboxyliques, époxydes).

-Vers  $1000\text{ cm}^{-1}$ , il est également possible qu'une partie de l'absorption soit due aux vibrations de déformation dans le plan C-H des noyaux aromatiques.

-Le massif compris entre  $3400$  et  $3450\text{ cm}^{-1}$  correspondant à la vibration de valence des hydroxyles carboxyliques.

Les résultats d'IR pour les matériaux confirment l'existence des fonctions superficielles comprenant l'oxygène, ce qui a permis d'appliquer la méthode de Boehm pour leur dosage.

Ces résultats confirment qualitativement ceux obtenus lors de la détermination des sites acides par la méthode de Boehm, c'est-à-dire la présence notable de fonctions acides carboxyliques.

## **II. Biosorption du cuivre par les noyaux de dattes et les tiges de palmier en milieu aqueux**

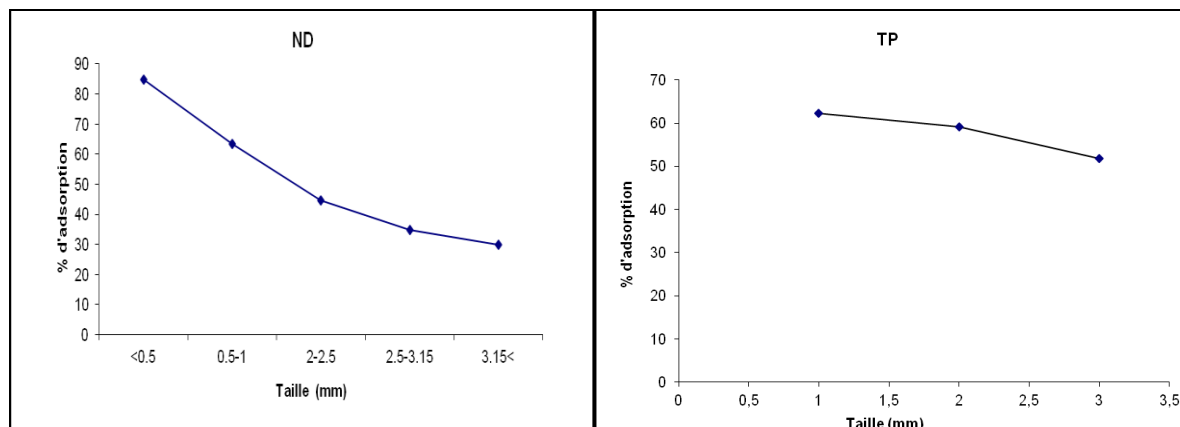
La rétention des ions métalliques présents dans des solutions aqueuses peut avoir lieu par différents mécanismes tels que la précipitation, l'échange d'ions, et l'adsorption.

La biosorption est testé dans le présent travail pour la dépollution des eaux contaminées par les métaux lourds tel que le cuivre. Cette technique peut être contrôlée par l'attraction physique, les liaisons chimiques de complexation avec les groupes fonctionnels de surface, ou formation d'hydrate sur la surface (Crist 1999; Romero-Gonzalez, 2001).

### **II.1 Etude de l'effet de quelques paramètres sur la rétention du cuivre**

#### **II.1.1 Effet de la taille de particule des adsorbants**

Les résultats expérimentaux montrent que les ND et les TP présentent une haute efficacité d'élimination des métaux lourds en solutions aqueuses, en particulier avec des tailles de particules fines. Plus de 60% de pourcentage d'élimination est obtenu avec une taille des particules inférieures à 1 mm pour les deux échantillons (Figure 25). En outre, les pourcentages d'adsorption ont également diminué avec l'augmentation de la taille de l'échantillon. Benguella et Benaissa ont trouvé un comportement similaire lors de l'adsorption de cadmium par des polymères naturels comme biosorbants pour des tailles comprises entre 0,20 et 6,00 mm (Benguella, 2002). Ho et al, ont signalé un comportement similaire pendant la biosorption de plomb sur la tourbe pour des tailles comprises entre 0,150 et 0,710 mm (Ho YS, 2001).

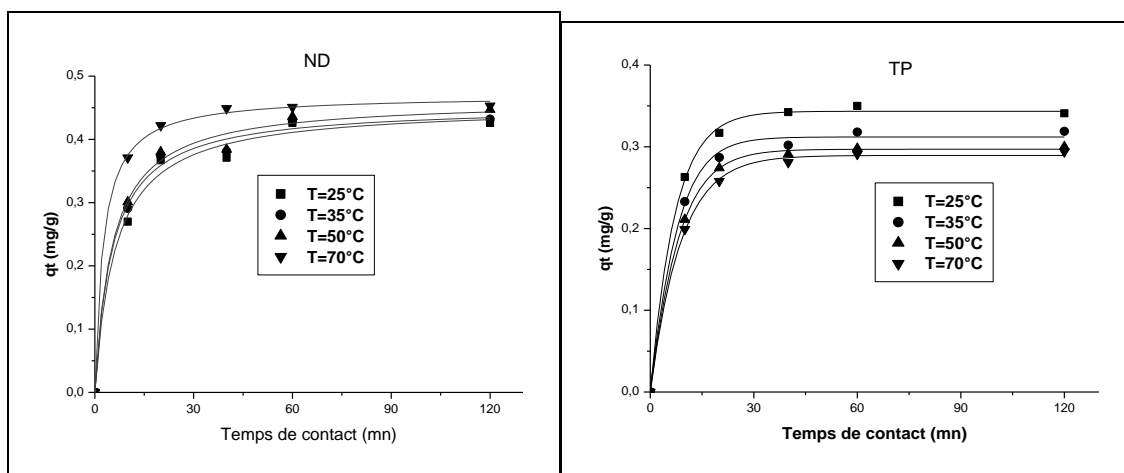


**Figure 25** : Influence de la taille de ND et TP sur le pourcentage de la biosorption.

### II.1.2 Effet du temps de contact

Il est essentiel d'évaluer le temps de contact nécessaire pour atteindre l'équilibre. En fait, une étude cinétique permet de déterminer la nature du processus et sert comme référence pour l'évaluation du temps de résidence requise pour le processus de la biosorption. Ainsi, des expériences ont été menées à divers temps de contact de 10 à 180 min pour les deux échantillons.

La figure 26 montre que le processus se déroule rapidement à 20°C, puisque 40% du cuivre présent dans la solution a été retiré au bout de 10 min pour les deux adsorbants. En outre, 55 et 47% ont été éliminés par ND et TP, respectivement, après 20 min, et l'équilibre a été atteint après 60 et 40 min pour la ND et TP, respectivement. La plupart des résultats rapportés sont en accord avec les temps d'équilibre de 20 à 60 min pour la plupart des ions divalents (Brown, 2000). Ce comportement suggère que la liaison entre les ions de cuivre et les sites actifs principalement a eu lieu sur la surface solide. La diffusion des ions vers l'intérieur de la particule n'a pas eu lieu (Mashitah, 1999). On constate que le cuivre présente une bonne affinité pour les ND et TP.



**Figure 26** : Variation de  $q_t$  en fonction du temps de contact à différentes températures.

### II.1.3 Validation des modèles cinétiques

Plusieurs modèles cinétiques ont décrit les ordres de réaction dans un système d'adsorption. Récemment, un modèle pseudo-cinétique de second ordre a été considéré comme le plus approprié. La cinétique de sorption des ions métalliques divalents en utilisant différents matériaux biosorbants ont été bien décrits dans la littérature (Ho YS 2001; Krishnan 2003)

Bien que plusieurs facteurs doivent être considérés lors de l'étude cinétique de sorption, la température a la plus grande influence sur le processus, comme l'a été révélé par la modification de la constante de vitesse (Ho YS, 2000).

Les expériences en batch ont été réalisées à pH=5,5 dans un récipient en verre en prenant une masse fixe de 1g du ND ou 1 g de TP, avec 100 mL de la solution métallique pour une concentration initiale de 6,7 mg/L à 1000 tr/min.

Les cinétiques de sorption de  $\text{Cu}^{+II}$  sur les ND et TP ont été réalisées à différentes températures (25, 35, 50 et 70°C), et le temps de contact a été choisi entre 5 et 120 min.

D'après la figure 24 ( $q_t$  en fonction du temps de contact,  $t$ ), on remarque que le processus de sorption passe rapidement à toutes les températures. En effet la capacité d'adsorption maximale a été atteinte pratiquement dans les 20 premières minutes. En outre, une légère influence de la température a été observée lorsque la température augmente de 25 à 70°C. Dans l'équation 21 (partie B), les valeurs de  $t/q_t$  en fonction de  $t$  ont été tracées, donnant lieu aux paramètres cinétiques indiqués dans le tableau 19, suivant bien le modèle cinétique de pseudo-second ordre.

Les résultats montrent que la capacité maximale de sorption augmente avec la température. Un tel comportement a été observé dans la littérature par d'autres chercheurs (Ho YS 1998; Ho YS 2001). Les valeurs de produit  $k_2 q_e^2$ , présentant le taux initial de sorption, ont pratiquement doublé avec l'augmentation de la température de 0,06 mg/g.min à 25°C à 0,15 mg/g.min à 70°C pour ND, et aussi doublé mais avec la diminution de la température de 0,07 mg/g.min à 70°C à 0,17 g/mg.min à 25°C pour TP. Ce résultat indique qu'une augmentation importante du taux de rétention pour les ND et une diminution du taux de rétention pour les TP avec l'augmentation de la température, bien que la capacité d'adsorption maximale ait été légèrement modifiée avec les variations de la température. Par conséquent, ce comportement a révélé que les valeurs de la constante de vitesse,  $k_2$ , varient de 0,33 à 0,67 g/mg.min pour ND et de 1,41 à 0,8 g/mg.min pour TP dans l'intervalle de la température étudié.

**Tableau 19** : Paramètres cinétiques du modèle pseudo-second ordre.

Adsorbents	Temperature (°C)	$q_e$ (mg/g)	$K_2$ (g/mg min)	$K_2 q_e^2$ (mg/g min)	$R^2$
ND	25	0,452	0,332	0,068	0,99
	40	0,463	0,405	0,087	0,99
	50	0,466	0,442	0,096	0,99
	70	0,47	0,679	0,15	0,99
TP	25	0,349	1,417	0,172	0,99
	40	0,329	1,208	0,13	0,99
	50	0,309	0,911	0,087	0,99
	70	0,305	0,806	0,075	0,99

#### II.1.4 Etude Thermodynamique

Le calcul de certains paramètres thermodynamiques est indispensable dans la détermination de la nature du processus de rétention (Doyurum 2006; Fujiwara et al. 2006)

L'énergie d'activation est un critère de distinction entre l'adsorption chimique et la physisorption qui peut être calculée à partir de la loi d'Arrhenius (Fujiwara et al. 2006) :

$$k_2 = A_0 e^{-E_a/RT} \quad (47)$$

Et la forme linéaire de cette équation est :

$$\ln k_2 = \ln A_0 - \frac{E_a}{RT} \quad (48)$$

Où

$K_2$  : la constante de vitesse d'adsorption

$E_a$  : l'énergie d'activation (kJ/mol)

$A_0$  : la constante d'Arrhenius

$R$  : la constante des gaz parfait (8,314 J/mol.K).

Dans l'adsorption physique les besoins énergétiques sont faibles et l'énergie d'activation est faible, parce que les forces impliquées sont faibles. Cependant, l'adsorption chimique est spécifique et implique des forces d'interaction plus fortes (Unuabonah, 2006).

Le coefficient de corrélation de la régression linéaire de l'équation d'Arrhenius  $R^2$  est de 0,97 et 0,98 pour ND et TP respectivement. Les valeurs calculées de l'énergie d'activation  $E_a$  sont 13,6 kJ/mol pour ND et 10,4 kJ/mol pour TP. Ces valeurs appartiennent au l'intervalle 5–20 kJ/mol correspond la physisorption. D'ailleurs les petites valeurs de l'énergie d'activation sont entièrement liées aux petites valeurs des constantes du processus.

Krishnan et al ont étudié l'adsorption du cadmium sur un charbon actif obtenue par l'activation de la canne à sucre. Ils ont obtenu une valeur 18,3 kJ/mol pour  $E_a$  (Krishnan, 2003).

L'influence de la température sur la rétention des ions de cuivre par le solide adsorbant a été étudiée pour un temps de contact de 120 min. La capacité d'adsorption du ND pour l'ion cuivre augmente avec l'augmentation de la température au-dessus de 25°C et est restée plus ou moins constante confirment la nature endothermique de la réaction d'adsorption.

Le comportement de la rétention de cuivre par les TP est différent de celui du ND. L'efficacité de l'élimination de cuivre sur TP a diminué avec l'augmentation de la température au-dessus de 25°C et est restée plus ou moins constante confirment la nature exothermique du processus d'élimination.

A partir de la constante de distribution d'adsorption  $K_{ads}$  qui peut être calculée par l'équation (49) et ainsi tous les paramètres thermodynamiques pour le cuivre.

$$K_{ads} = \frac{q_e \left(\frac{m}{V}\right)}{\left[c_0 - q_e \frac{m}{V}\right]} \quad (49)$$

Les variations de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ), l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ), et l'entropie ( $\Delta S^0$ ) pour le processus d'adsorption sont obtenues par les équations suivantes (Jain, 2004):

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_{ads} \quad (50)$$

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T \Delta S^0 \quad (51)$$

où

R : la constante de gaz parfait ( $8,314 \times 10^{-3}$  kJ /mol.K).

T : la température (K)

Des équations (50) et (51), on peut écrire :

$$\ln K_{ads} = \frac{\Delta S^0}{R} - \frac{\Delta H^0}{RT} \quad (52)$$

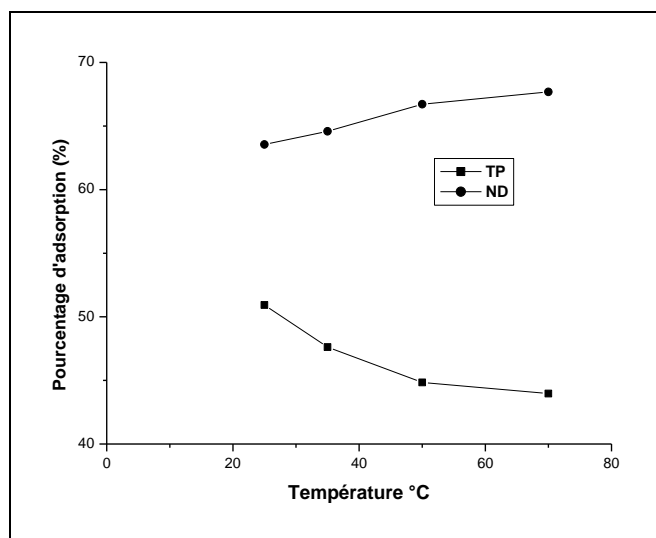
Le tracé de  $\ln K_{ads}$  en fonction  $1/T$  (la courbe de Van't Hoff) donne une droite de pente  $\Delta H^0/R$ , et une ordonné à l'origine  $\Delta S^0/R$ . Les valeurs obtenues sont présentées dans le tableau suivant:

**Tableau 20** : Paramètres thermodynamiques de l'adsorption de cuivre sur ND et TP:

La biomasse	Paramètre	Température (K)			
		298	313	323	343
ND	$K_{ads}$	1,74	1,82	2,0	2,09
	$\Delta G^0$ (J mol <sup>-1</sup> )	-1388,03	-1639,258	-1806,744	-1974,229
	$\Delta H^0$ (J mol <sup>-1</sup> )	3603,038			
	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K)	-16,748			
TP	$K_{ads}$	1,03	0,9	0,81	0,78
	$\Delta G^0$ (J mol <sup>-1</sup> )	-63,736	321,380	578,124	834,869
	$\Delta H^0$ (J mol <sup>-1</sup> )	-7714,726			
	$\Delta S^0$ (J mol <sup>-1</sup> K)	-25,674			

Les valeurs négatives de l'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G^0$ ) augmentent avec l'augmentation de la température, ce qui indique la faisabilité et la spontanéité du procédé d'adsorption d'ions de cuivre sur les noyaux de datte (ND) (Meena 2005; Maather Sawalha 2007), tandis que la valeur positive de l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) suggère que le processus de biosorption est endothermique, puisque le processus net correspond aux résultats de deux étapes simples : (1) échange des molécules du dissolvant (l'eau) précédemment adsorbé, et (2) l'adsorption des molécules du cuivre. La nature endothermique de la réaction explique pourquoi la valeur de ( $\Delta G^0$ ) devient plus négative avec la montée en température.

Pour les déchets des palmiers (TP), la valeur négative de l'enthalpie ( $\Delta H^0$ ) indique que l'adsorption est un procédé exothermique. Le caractère exothermique de la réaction explique pourquoi la valeur de ( $\Delta G^0$ ) devient de plus en plus positive avec l'élévation de la température indiquant une diminution de la faisabilité du processus d'adsorption obtenue dans la Figure 27.



**Figure 27** : Effet de la température sur la capacité de la rétention de cuivre sur ND et TP.

En général la variation de l'enthalpie due à la chimisorption est de 40 à 120 kJ/mol. Elle est plus importante que celle due à la physisorption (<40 kJ/mol). Numériquement, il apparaît que l'adsorption du cuivre sur les ND et les TP est à la limite de nature physique (3,603 kJ/mol pour ND et -7,714 kJ/mol). Cependant cela ne peut pas être le cas du fait que la cinétique de pseudo deuxième ordre, obtenue, est basée sur une capacité d'adsorption qui prévoit plutôt la validité de la chimisorption qui contrôle la cinétique (WU, 2000).

Les valeurs de  $\Delta S^0$  obtenues sont négatives pour les TP, une diminution de l'aspect aléatoire dans le système au cours du processus d'adsorption. Ceci peut être expliqué par la stabilité de l'énergie entre l'adsorbant et l'adsorbat. Avant que l'adsorption se produise, les ions de métaux lourds près de la surface de l'adsorbant sont dans un état plus désordonné. L'adsorption ainsi est probablement spontanée (Mehmet Emin Argun, 2007).

Selon Saad et al, les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) obtenus de l'absorption des ions uranyle sur les noyaux de dattes ont indiqué que le processus est endothermique et se produit spontanément (Saad, 2008).

## II.2 Modélisation de l'équilibre de la biosorption des ions de cuivre sur les noyaux de dattes et les déchets de palmiers

La Modélisation de l'équilibre du processus de biosorption de cuivre sur les noyaux de dattes (ND) et déchets de palmiers (TP) a été étudiée dans une gamme de températures comprises entre 25 et 70°C. A partir des différents modèles proposés dans la littérature (Volesky, 2003), on a examiné les cinq modèles les plus largement utilisés dans ces systèmes tels que les

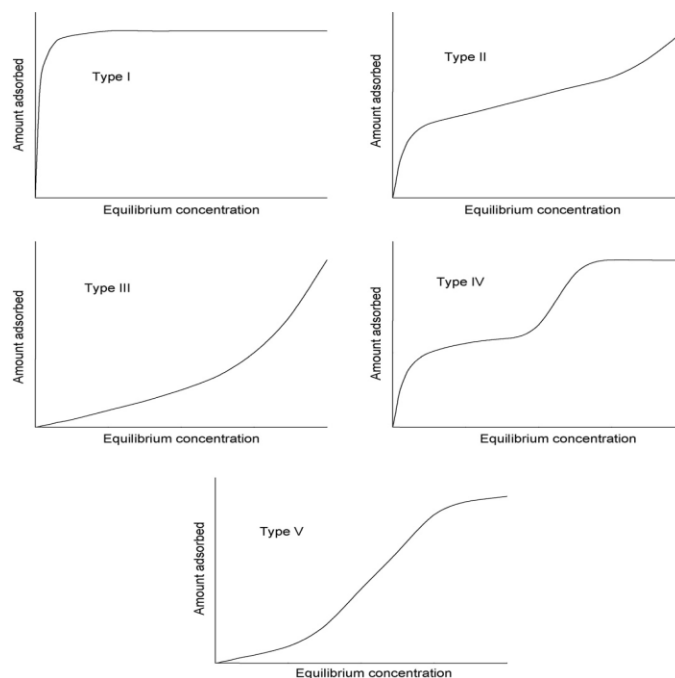
modèles de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et Redlich-Peterson. Le but principal est de déterminer la capacité des différents modèles à reproduire les résultats expérimentaux.

Afin d'étudier l'équilibre dans le processus de biosorption de cuivre sur ND et TP, les expériences ont été menées avec des différentes concentrations initiales de Cu(II) allant de 4 à 250 mg/l à quatre températures: 25, 35, 50 et 70°C, une dose de 10 g/L pour la ND et TP, pH=5,5, et un temps de contact de 2 h ont été utilisés pour toutes les expériences.

### **II.2.1 Aspects théoriques d'isothermes d'adsorption**

Lorsqu'un adsorbant vient en contact avec une surface adsorbante, les molécules d'adsorbant adsorbé à la surface dépendent de leur concentration. Un graphique de la quantité d'adsorbant adsorbée sur une plage de concentrations à une température unique est connu comme une isotherme d'adsorption, ou une isotherme de sorption. L'étude de l'isotherme d'équilibre d'adsorption est fondamentale pour la détermination de la capacité et de la nature d'adsorption. Il ya beaucoup de descriptions mathématiques d'isothermes de sorption. Plusieurs descriptions sont basées sur une image physique simplifiée de sorption et de désorption, tandis que d'autres sont purement empiriques et destinés à corrélérer les données expérimentales dans les équations simples avec deux ou trois au plus des paramètres empiriques: plus le nombre de paramètres empiriques, meilleur est le modèle aux données expérimentales (Motoyuki, 1990). Plusieurs types d'isothermes ont été présentés dans la littérature. La forme d'isotherme dépend du type d'adsorbant, de type d'adsorbant, et les interactions intermoléculaires entre l'adsorbant et l'adsorbant.

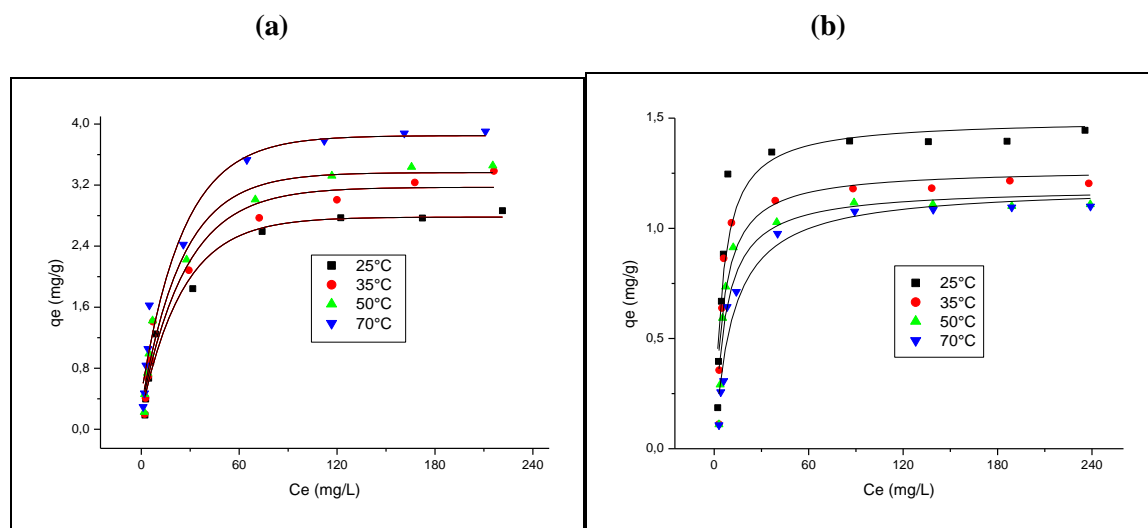
Il existe cinq types d'isothermes caractéristiques, comme cela est illustré dans la figure 28. Les isothermes de sorption de déchets agricoles appartiennent généralement du type I (qui est de forme convexe). Cette forme est associée à une couche monomoléculaire d'adsorption d'adsorbants non poreux ou microporeux. Les types II et III représentent la formation d'une couche multimoléculaire d'adsorption et de forte et faible interaction adsorbant-adsorbant sur des adsorbants non poreux macroporeux, respectivement. Le type IV décrit la formation de la couche multimoléculaire par condensation dans les mésopores (diamètre des pores: 2-50 nm), alors que le type V décrit un procédé similaire.



**Figure 28** : Illustration des principaux types d'isothermes d'adsorption.

La figure 29 représente l'isotherme d'adsorption des ions de cuivre sur les ND et les TP obtenus pour les différentes expériences. On voit que les deux sont des isothermes de type I.

Plusieurs modèles d'isothermes sont disponibles pour décrire cette distribution de sorption. Dans ce travail, les modèles de sorption de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et Redlich-Peterson ont été utilisés pour analyser les données d'équilibre de cuivre sur ND et TP (ces modèles ont été présentés dans la partie B).



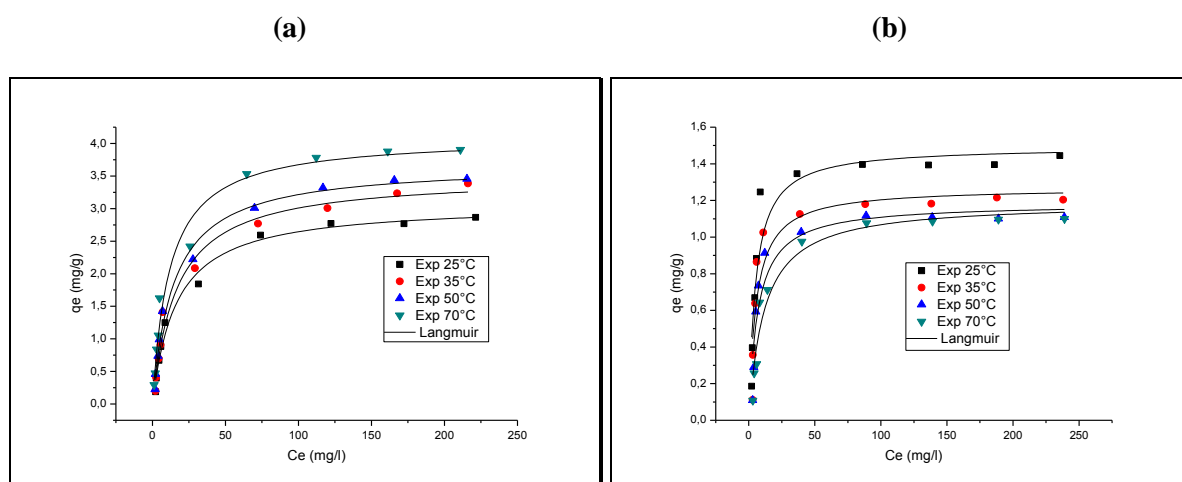
**Figure 29** : Isothermes de sorption du cuivre par ND (a) et TP (b) à différentes températures avec une concentration d'adsorbant de 10 g/L, pH = 5,5, et un temps de contact de 2 h.

## II.2.2 Les modèles d'isotherme d'équilibre

### II.2.2.1 Isotherme de Langmuir

La figure 30 représente les courbes de la régression non linéaire de modèle de Langmuir (voire l'équation de Langmuir dans la partie B), pour chaque température testée, tandis que le tableau 21 donne les valeurs des constantes de Langmuir.

On peut constater, qu'il ya une bonne corrélation pour toutes les températures testées, ce qui indique que, dans les conditions expérimentales choisies, le modèle de Langmuir donne une représentation acceptable du processus de biosorption. En outre, les valeurs obtenues pour le paramètre  $q_m$  indiquent que l'augmentation de la capacité maximale d'adsorption sur ND est de 3,07 à 4,36 mg/g et une diminution sur TP de 1,53 à 1,27 mg/g lorsque la température augmente de 25 à 70°C. L'augmentation et la diminution de la capacité d'adsorption avec la température suggère que les centres de tensio-actifs disponibles à la sorption ont augmenté ou diminué avec la température. Une deuxième raison peut être expliquée par le changement de taille des pores et de taux de la diffusion intraparticulaire de soluté puisque la diffusion est un processus endothermique (Krishnan, 2003).



**Figure 30** : Isothermes de Langmuir à différentes températures: (a) ND; (b) TP.

Ces résultats sont en accord avec ceux rapportés par d'autres auteurs. Par exemple, Krishnan et Anirudhan (Krishnan, 2003) ont trouvé un comportement similaire dans l'étude de la sorption du cadmium sur un charbon actif fabriqué à partir de la canne à sucre moelle de bagasse dans une gamme de températures de 30 à 60°C. Loukidou et al (Loukidou, 2004) ont rapporté que le modèle de Langmuir reproduit de manière satisfaisante les résultats expérimentaux obtenus lors de la biosorption de cadmium sur l'*Aeromona caviae*, où la valeur

de la capacité maximale de sorption a légèrement augmenté lorsque la température du système augment. Cependant Zouboulis et al (Zouboulis, 2004), lors de l'étude de la biosorption de cadmium sur *B. licheniformis*, ont constaté que les résultats obtenus par l'isotherme de Langmuir étaient indépendants dans la plage de température de 25 à 50°C.

En outre, le paramètre  $K_L$  est lié à la pente initiale de la courbe d'isotherme de sorption (voir figure 30) de telle sorte qu'une pente plus forte, donnant lieu à une valeur élevée pour  $K_L$ , indique que le sorbant a une forte affinité pour les espèces adsorbées (Volesky, 2004). Les résultats obtenus pour ce paramètre (Tableau 21) montrent que la variation des valeurs de  $K_L$  est de 0,061 à 0,097 L/mg pour ND et de 0,199 à 0,275 L/mg pour TP lorsque la température est élevée de 25 à 70°C.

Les valeurs maximales de la capacité d'adsorption (absorption maximale  $q_m$ ) sont (4,368 mg/g) pour DN et (1,539 mg/g) pour les TP.

Les valeurs de  $R_L$  sont comprises entre 0 et 1 indiquant que le système de sorption est favorable (Hall et al. 1966). Les valeurs de  $R_L$  pour l'adsorption de Cu (II) sur les différents adsorbants à la concentration initiale de 4,1 mg/L (concentration étudiée la plus faible) et 250 mg/L (concentration étudiée la plus élevée) sont répertoriées dans le tableau 21. Les données représentent une adsorption favorable pour tous les adsorbants utilisés dans cette étude.

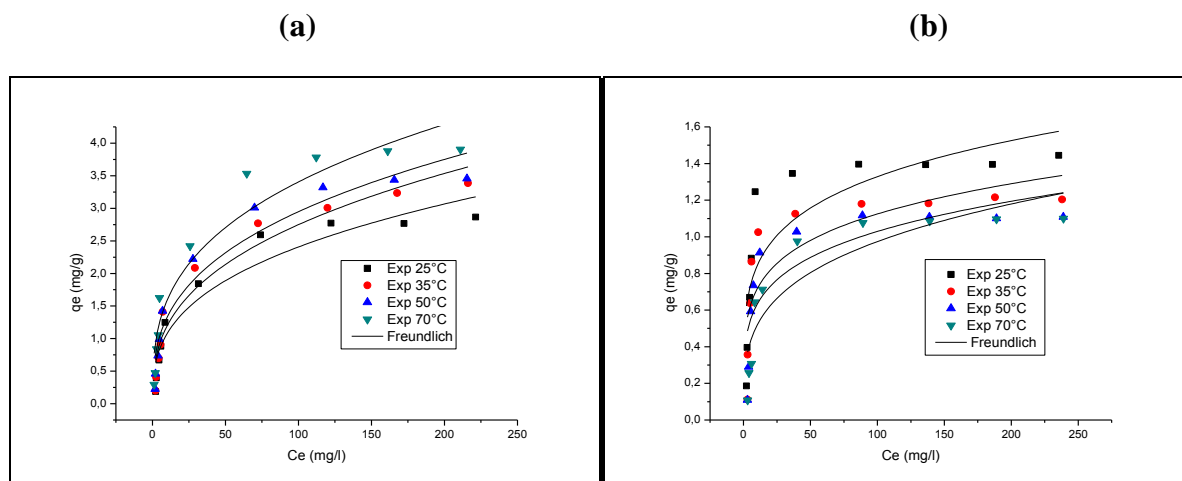
Les valeurs de  $R_L$  trouvées sont dans la gamme considérée comme favorable à toutes les températures et toutes les concentrations initiales de cuivre testées. Ce résultat est compatible avec les résultats rapportés par Ho et Wang (Ho Y.S, 2004) pour la biosorption du cadmium sur les déchets de fougère. En outre, les valeurs de  $R_L$  suggèrent que la biosorption est améliorée à des concentrations supérieures de cuivre et des températures plus basses. Cependant, pour des applications industrielles, des concentrations initiales très élevées de cuivre peuvent être sans intérêt parce que le processus de sorption est destiné à éliminer les métaux lourds à partir des eaux usées, où ils sont généralement présents en faibles concentrations.

**Tableau 21** : Constantes de l'isothermes de Langmuir pour l'adsorption des de Cu(II) par des adsorbants sélectionnés.

Isotherme	Paramètre	Temperature (°C)	ND	TP
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	25	3,075±0,089	1,539±0,121
		35	3,645±0,325	1,452±0,11
		50	3,777±0,222	1,384±0,095
		70	4;368±0,376	1,273±0,07
	$K_L$ (L/mg)	25	0,061±0,007	0,194±0,047
		35	0,067±0,016	0,180±0,052
		50	0,074±0,013	0,146±0,037
		70	0,097±0,02	0,087±0,016
	$R_L$	25	0,067-0,816	0,024-0,607
		35	0,062-0,802	0,026-0,625
		50	0,06-0,797	0,027-0,633
		70	0,039-0,715	0,037-0,705
	$R^2$	25	0,99	0,99
		35	0,99	0,99
		50	0,99	0,99
		70	0,99	0,99

### II.2.2.2 Isotherme de Freundlich

Les résultats de l'application de l'isotherme de Freundlich pour les résultats expérimentaux pour les températures testées sont présentés dans la figure 31. Les valeurs des deux paramètres, ainsi que le coefficient de corrélation déterminés à partir de la régression non linéaire, sont présentées dans le tableau 22. A partir de ces résultats, il est clair que pour les températures testées, le modèle de Freundlich ne peut pas reproduire de manière satisfaisante les données expérimentales, car, dans tous les cas, le coefficient de corrélation est <0,95.



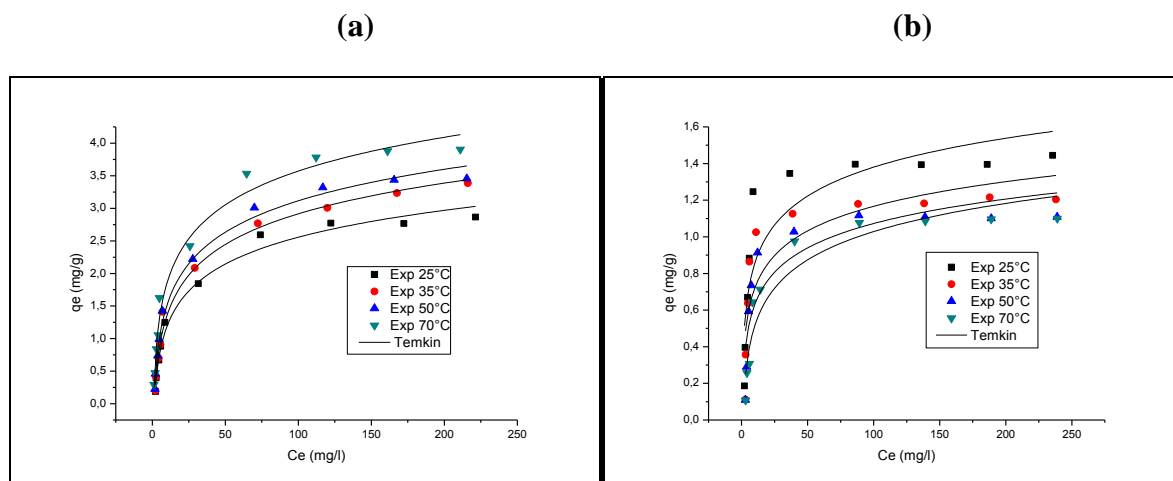
**Figure 31:** Isothermes de Freundlich à différentes températures: (a) ND; (b) TP.

**Tableau 22 :** Constantes de l'isotherme de Freundlich pour l'adsorption de Cu(II) sur les biosorbants.

Isotherme	Paramètre	Temperature(°C)	ND	TP
Freundlich	$K_F$ (mg g <sup>-1</sup> L <sup>1/n</sup> mg <sup>-1/n</sup> )	25	0,48±0,104	0,53±0,121
		35	0,516±0,102	0,452±0,11
		50	0,594±0,119	0,384±0,09
		70	0,736±0,145	0,273±0,07
	$1/n$	25	0,349±0,046	0,199±0,051
		35	0,362±0,042	0,197±0,05
		50	0,347±0,042	0,214±0,05
		70	0,332±0,042	0,275±0,05
	$R^2$	25	0,92	0,71
		35	0,94	0,67
		50	0,93	0,71
		70	0,93	0,82

### II.2.2.3 Isotherme de Temkin

La figure 32 représente la modélisation des résultats expérimentaux par le modèle de Temkin pour les températures testées.



**Figure 32** : Isothermes de Temkin à différentes températures: (a) ND; (b) TP.

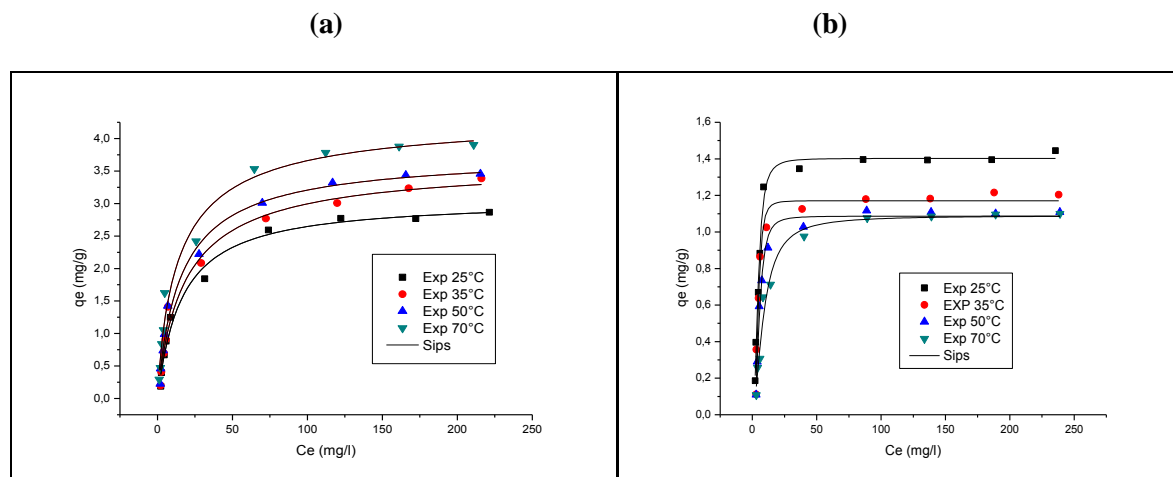
Les valeurs obtenues des paramètres  $B$ ,  $A$  et  $R^2$  pour le modèle de l'isotherme de Temkin pour l'élimination du  $\text{Cu(II)}$  par ND et TP sont présentées dans le Tableau 23. Les valeurs satisfaisantes de  $R^2$  (de 0,94 à 0,97) pour ND montrent un ajustement acceptable des données expérimentales en comparaison avec les valeurs de  $R^2$  (de 0,86 à 0,90) pour TP.

**Tableau 23** : Constantes de l'isotherme de Temkin pour l'adsorption de  $\text{Cu(II)}$  par les biosorbant.

Isotherme	Paramètre	Temperature (°C)	ND	TP
Temkin	B	25	0,595±0,095	0,227±0,044
		35	0,679±0,025	0,193±0,051
		50	0,697±0,026	0,192±0,133
		70	0,748±0,0124	0,19±0,098
	A	25	0,731±0,027	4,291±0,011
		35	0,731±0,089	4,124±0,041
		50	0,871±0,089	2,649±0,036
		70	1,181±0,037	1,024±0,026
	$R^2$	25	0,95	0,88
		35	0,97	0,86
		60	0,97	0,89
		70	0,94	0,90

### II.2.2.4 Isotherme de Sips

Dans la figure 33, l'isotherme de Sips a été tracée à partir des données expérimentales pour la biosorption de Cu(II) à 25, 35, 50 et 70°C.



**Figure 33** : Comparaison des résultats expérimentaux et les isothermes de Sips à différentes température : (a) ND, (b) TP.

D'après cette figure, on observe initialement que la capacité d'adsorption augmente de façon linéaire avec la concentration d'équilibre jusqu'à ce que la capacité d'adsorption soit limitée par le nombre de sites actifs de fixation sur ND et TP. Ensuite, on observe un plateau qui en résulte. Ce plateau représente la capacité maximale d'adsorption de l'adsorbant pour l'ion métallique. Les régressions non linéaires de données expérimentales de sorption du Cu(II)) sont données dans le tableau 24.

**Tableau 24** : Constantes de l'isotherme de Sips pour l'adsorption de Cu(II) par les adsorbants sélectionnés.

Isotherme	Paramètre	Temperature (°C)	ND	TP
Sips	$q_m$	25	3,065±0,184	1,402±0,023
		35	3,646±0,329	1,170±0,031
		50	3,777±0,224	1,086±0,022
		70	4,368±0,379	1,089±0,033
	p	25	0,060±0,014	0,024±0,008
		35	0,067±0,016	0,016±0,005

		50	0,074±0,013	0,01±0,005
		70	0,097±0,020	0,024±0,012
	r	25	0,991±0,134	0,406±0,038
		35	1,091±0,181	0,306±0,048
		50	1,064±0,129	0,369±0,044
		70	1,160±0,189	0,583±0,091
	R <sup>2</sup>	25	0,99	0,99
		35	0,99	0,98
		50	0,99	0,99
		70	0,99	0,99
	σ	25	0,016	0,002
		35	0,031	0,005
		50	0,019	0,002
		70	0,044	0,003
	S <sup>2</sup>	25	0,118	0,019
		35	0,219	0,036
		50	0,138	0,017
		70	0,314	0,027

Les valeurs les plus élevées de  $R^2$  (plus proche de 1) indiquent un bon ajustement des données expérimentales au modèle de Sips. Un facteur important dans l'évaluation de la performance de l'adsorbant est le gradient initial de l'isotherme d'adsorption, car elle indique l'affinité de l'adsorbant à faibles concentrations de métaux. Dans l'équation de Sips, ce gradient initial correspond à la constante d'affinité (p).

Une valeur élevée de la constante d'affinité est donc souhaitée. La séquence de l'ordre de l'affinité de ND et TP pour le métal (proposée par la constante p de Sips) change avec la température, pour 25°C à 70°C. Ce changement en affinité avec l'augmentation de la température peut être expliqué par le processus thermodynamique pour ND, le processus

semble être exothermique et pour TP, il est endothermique. A partir des paramètres thermodynamiques de l'absorption des ions de cuivre sur les adsorbants solides, il a été constaté que le processus était endothermique et procède spontanément pour les noyaux de dattes. Cependant, les études thermodynamiques de l'adsorption du cuivre sur les déchets de palmier ont indiqué que le processus est exothermique et se produit spontanément.

La constante de Sips  $q_m$  est une autre bonne mesure pour comparer les différents adsorbants pour les mêmes ions métalliques.

### II.2.2.5 Isotherme de Redlich-Peterson

Pour le présent travail, on a utilisé la régression non linéaire qui donne un bon ajustement. Cette méthode est basée sur la recherche d'un minimum local, peut-être un minimum global, pour la somme des écarts carrés entre les données expérimentales et les données calculées à partir du modèle. Les résultats obtenus pour chacune des températures testées sont présentés dans le tableau 25 pour les paramètres d'isotherme ( $\alpha$ ,  $\beta$ , et  $g$ ) et les paramètres de l'ajustement [écart moyenne  $\sigma$  et la somme des écarts carrés ( $s^2$ )].

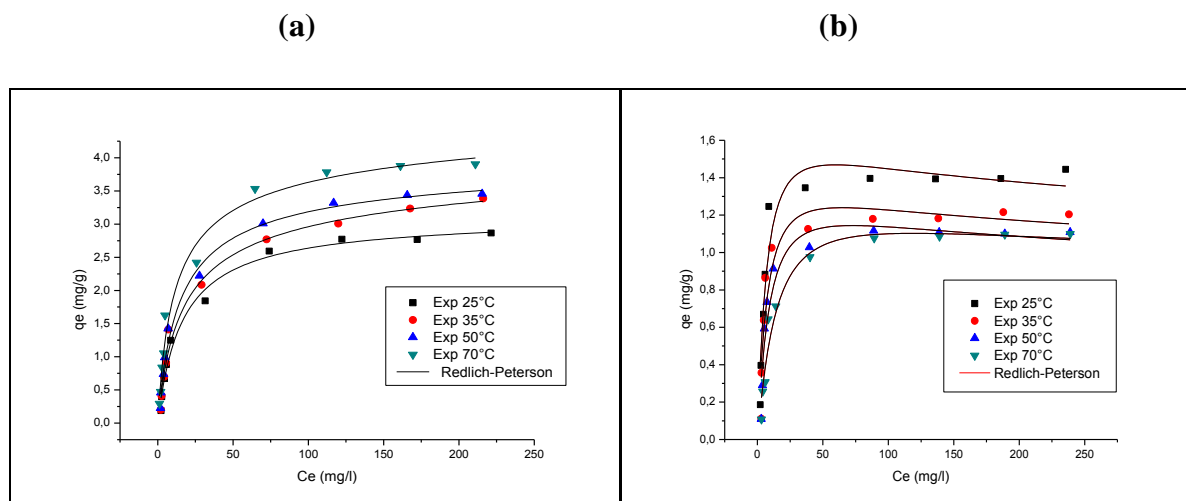
**Tableau 25** : Constantes de l'isotherme de Redlich-Peterson pour l'adsorption de Cu (II) sur des adsorbants sélectionnés.

Isotherme	Paramètre	Temperature (°C)	ND	TP
Redlich–Peterson	$\alpha$	25	0,193±0,032	0,222±0,051
		35	0,249±0,055	0,175±0,051
		50	0,278±0,043	0,132±0,032
		70	0,411±0,091	0,083±0,015
	$\beta$	25	0,066±0,033	0,080±0,052
		35	0,105±0,061	0,075±0,063
		50	0,095±0,040	0,057±0,042
		70	0,141±0,074	0,037±0,023
	$g$	25	0,987±0,067	1,125±0,091
		35	0,922±0,075	1,122±0,116
		50	0,954±0,054	1,135±0,106
		70	0,931±0,065	1,124±0,094

	$R^2$	25	0,99	0,98
		35	0,99	0,96
		50	0,99	0,96
		70	0,99	0,98
	$\sigma$	25	0,016	0,020
		35	0,027	0,023
		50	0,018	0,014
		70	0,043	0,006
	$S^2$	25	0,118	0,145
		35	0,193	0,166
		50	0,129	0,099
		70	0,306	0,047

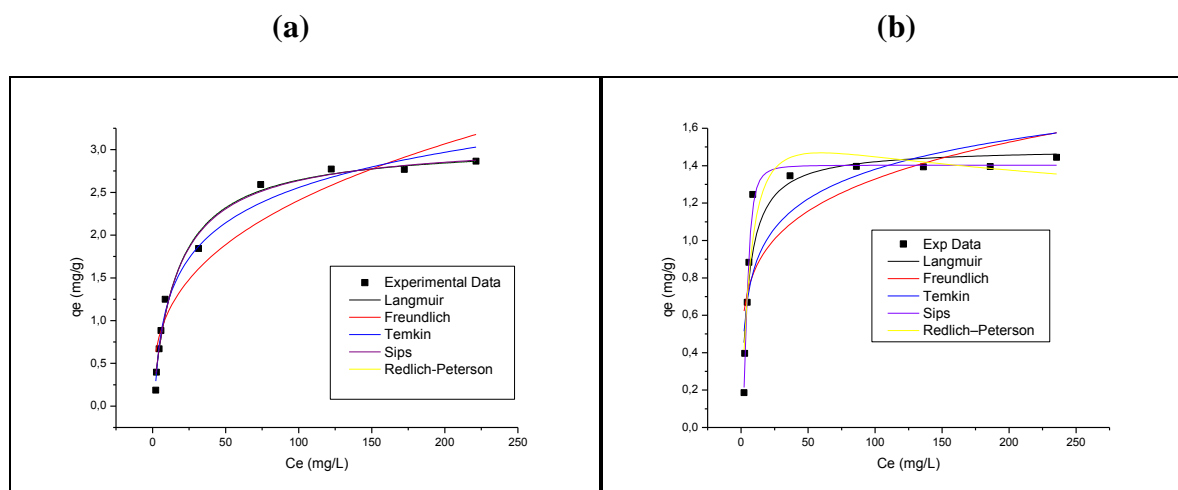
On peut constater, qu'il existe une bonne corrélation avec les données expérimentales dans la plupart des cas, avec une tendance claire vers une valeur de 1 pour  $g$ . En conséquence, les données expérimentales recueillies sont représentées avec précision par le modèle de Langmuir dans ce cas.

Ce résultat est cohérent avec les résultats obtenus par Ho et al (Ho Y. S, 1999), qui ont constaté que l'isotherme Redlich-Peterson a donné la meilleure reproduction des résultats expérimentaux de l'adsorption des ions Zn, Cu, Pb sur les déchets de fougère comme adsorbant, avec une valeur de  $g > 0,907$  dans tous les cas, ce qui est très proche de modèles de Langmuir ( $g \approx 1$ ).



**Figure 34** : Comparaison des données expérimentales et les isothermes de Redlich-Peterson pour les différentes températures : (a) ND, (b) TP.

Les données expérimentales ainsi que les résultats obtenus à partir de l'ajustement avec les cinq isothermes (Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et Redlich-Peterson) pour les différentes températures testées, sont présentés dans la figure 35. Comme mentionné précédemment, on note que le modèle de Langmuir reproduit les données expérimentales ces meilleurs résultats obtenus sont confirmées par les modèles de Sips et Redlich-Peterson.



**Figure 35** : Ajustement des données expérimentales et les résultats obtenus avec le modèle de Langmuir, Freundlich, Temkin, Sips et Redlich-Peterson à la température de 25°C : (a) ND; (b) TP.

### **III. Biosorption du colorant basique sur les noyaux de dattes et les déchets de palmiers en milieu aqueux: études cinétique, thermodynamique et équilibre**

Le but de ce travail est d'étudier l'élimination de bleu de méthylène (MB) en milieu aqueux par adsorption sur les noyaux de dattes (ND) et les déchets de palmiers (TP). Les facteurs influant sur l'adsorption, comme la température et le temps de contact ont été évalués. Des isothermes d'adsorption ont été déterminées et modélisé par des modèles de Langmuir, Freundlich et Tempkin. Les paramètres thermodynamiques et cinétiques ont été aussi déterminées.

#### **III.1 Mode opératoire de l'adsorption en batch**

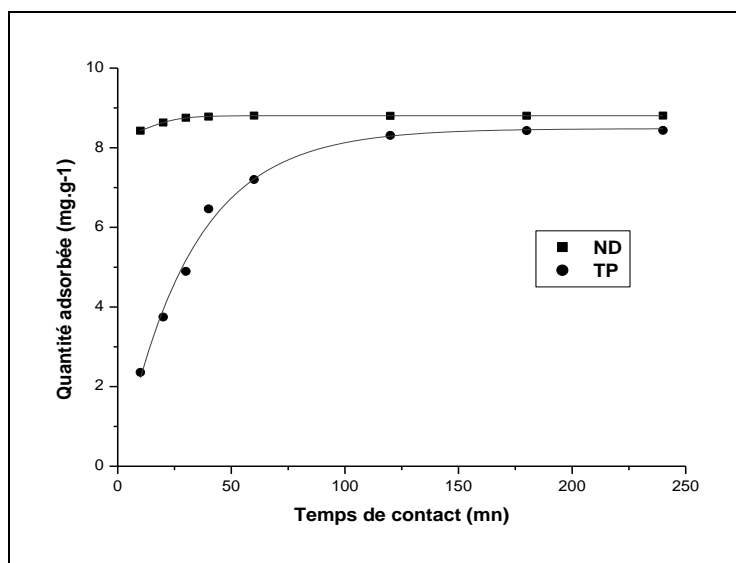
Le BM est séché à 110°C pendant 2 h avant l'utilisation. Les solutions de BM ont été préparées avec de l'eau bidestillée. Les expériences en batch ont été réalisées dans un récipient en verre en agitant une masse fixe de ND ou de TP (1g) avec 100 mL de solution diluée (70 à 700 mg/L). Après agitation, la solution est centrifugée à 5000 tours par minute avec un temps requis à des températures 20, 40, 60 et 70°C.

Ensuite, la concentration du colorant dans la solution a été analysée à l'aide d'un spectrophotomètre de type Spectronic 21 MV en déterminant l'absorbance à une longueur d'onde de l'absorbance maximale (665 nm). Dans ces expériences de sorption, le pH de la solution a été utilisé sans ajustement (pH = 6,3).

Chaque expérience a été réalisée en double et les résultats moyens sont présentés. Des courbes d'étalonnage ont été obtenues avec des solutions aqueuses standard de BM, en utilisant l'eau distillée comme un test à blanc.

#### **III.2 Etude cinétique de la biosorption**

La figure 34 montre l'effet du temps de contact à une concentration initiale de BM de 100 mg/l. La capacité de biosorption augmente avec l'augmentation du temps de contact et atteint un plateau à 50 et 150 min pour ND et TP, respectivement. En outre, on voit que la biosorption du BM est très rapide dès les premières 40 min, puis décroît lentement avec le temps jusqu'à l'équilibre. La rapidité de la première phase peut être due à un grand nombre de sites vacants disponibles au stade initial. Des tendances similaires ont été rapportées pour la biosorption du bromure de méthyle par le géant des lentilles d'eau (Waranusantigul, 2003).

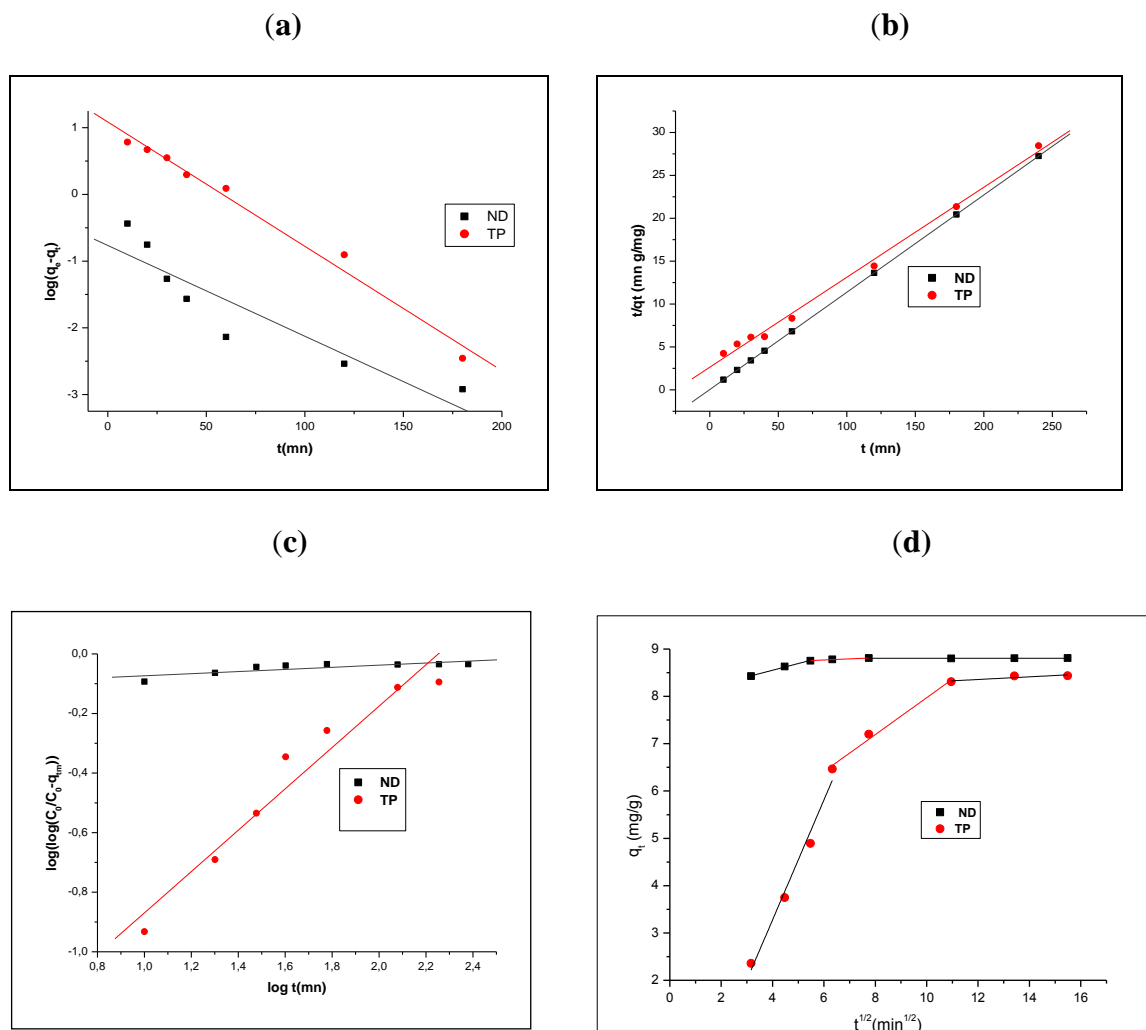


**Figure 36** : Effet de variation du temps de contact sur la biosorption de MB par ND et TP (concentration initial=100 mg/L, dosage de l'adsorbat 10 g/g, pH naturel, 20°C).

Afin d'étudier la cinétique de biosorption du BM, quatre modèles cinétiques, à savoir pseudo-premier ordre, pseudo-second ordre, l'équation Bangham et le modèle de diffusion intraparticulaires, ont été utilisés dans cette étude.

### III.2.1 Le modèle pseudo-premier ordre

A partir de la courbe  $(q_e - q_t)$  vs  $t$  (voire équation 18 partie B), on observe que le modèle pseudo-premier ordre est applicable pour les premiers 40 min (Fig. 35 (a)). Ho et McKay (Ho Y. S, 1999) ont rapporté que les données de la sorption ont été bien représentées par le modèle pseudo-premier ordre seulement dans la première étape où la rapidité de sorption a eu lieu, confirmant que ce n'était pas approprié d'utiliser ce modèle cinétique pour prévoir la cinétique de biosorption de BM sur les adsorbants pour l'ensemble du processus de biosorption. Les constantes de vitesse  $k_1$  et les capacités calculées à l'équilibre de la biosorption  $q_{e, cal}$  obtenues à partir des pentes et intercepte des droites sont données dans le tableau 26. Les valeurs du coefficient de corrélation  $R^2$  étaient de 0,98 et 0,96 pour ND et TP, respectivement. Les valeurs calculées  $q_{e, cal}$  et les valeurs expérimentales  $q_{e, exp}$ , ne sont pas similaires, montrant que la cinétique de biosorption pour l'ensemble du processus n'a pas suivi le modèle pseudo-premier ordre.



**Figure 37** : Modélisation de la cinétique d'adsorption du MB par ND et TP: (a) modèle premier ordre; (b) modèle deuxième ordre; (c) modèle de l'équation de Bangham; (d) modèle de diffusion intraparticulaire (concentration initial=100 mg/L, dosage de l'adsorbat 10 g/L, pH naturel, 20°C).

### III.2.2 Le Modèle Pseudo-second ordre

En traçant  $t/q_t$  en fonction de  $t$  de l'équation de ce modèle (équation 21 partie B) des lignes droites sont obtenues (Figure 37 (b)). Les constantes de vitesse  $k_2$  et les capacités de biosorption calculées à l'équilibre  $q_{e,cal}$  obtenues à partir des interceptes et des pentes des droites sont données dans le tableau 26.

Les coefficients de corrélation sont proches de l'unité. En outre, les valeurs de  $q_{e, cal}$  montrent un bon accord avec les données expérimentales.

Ainsi, la sorption pourrait être décrite de façon plus appropriée par le modèle pseudo-second ordre. En outre, le tableau 26 montre que les constantes de vitesse de second ordre  $k_2$  sont 0,013 et 0,012 g/mg.min pour ND et TP, respectivement, et les taux initiaux de sorption  $h$  sont 1,01 et 0,87 mg/g.min pour ND et TP, respectivement. Ces résultats révèlent que les deux ND et TP présentent des valeurs à peu près similaires confirmant la similitude dans les groupements révélés par FTIR. D'après le tableau 26, on peut conclure que le modèle cinétique pseudo-second ordre a fourni une bonne corrélation pour l'adsorption de BM sur ND et TP par rapport au modèle pseudo-premier ordre. Des résultats cinétiques similaires ont été rapportés dans la littérature (Dogan 2007; Ncibi 2007).

### III.2.3 L'équation de Bangham

Les paramètres du modèle de Bangham ainsi que les coefficients de corrélation sont présentés dans le tableau 26. Les données expérimentales n'ont pas suivi l'équation de Bangham (Figure. 35 (c)), les valeurs du coefficients de corrélation sont faibles, indiquant que la diffusion de BM dans les pores de la biosorbant n'est pas la seule étape de contrôle (Tutem E, 1998).

### III.2.4 Modèle de diffusion intraparticulaire

En traçant  $q_t$  vs  $t^{1/2}$  dans la figure. 37 (d), on constate qu'il y'a deux régions différentes. La partie initiale était la biosorption de surface ou le stade rapide de la diffusion externe. La seconde partie linéaire est l'étape de la biosorption progressive contrôlée par la diffusion intraparticulaire. Il est confirmé que la biosorption a suivi le modèle de diffusion intraparticulaire après 20 min avec des coefficients de corrélation élevés ( $>0,98$ ). Toutefois, les lignes déviées à l'origine, ce qui indique que la diffusion intraparticulaire n'était pas le seul facteur limitant (Ofomaja, 2007), comme indiqué précédemment par l'équation de Bangham.

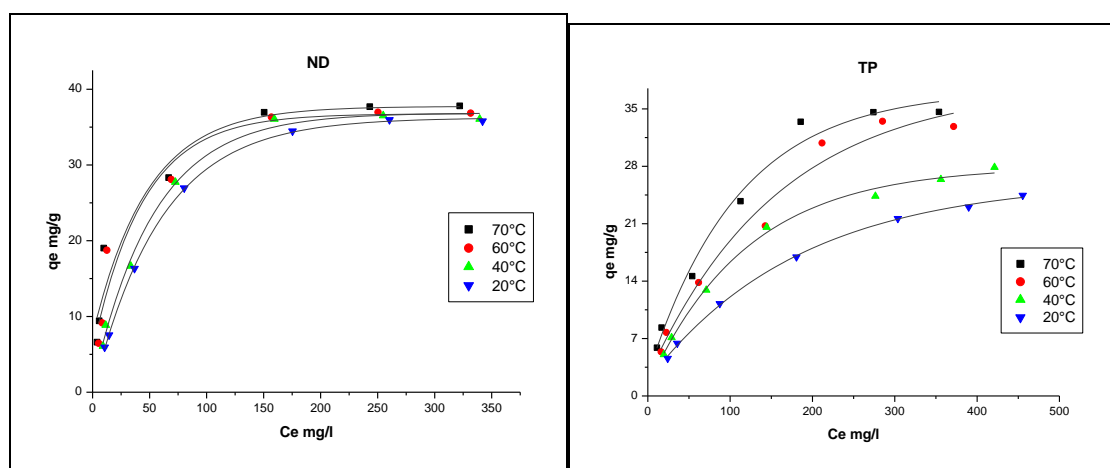
La troisième partie est l'étape d'équilibre finale où la diffusion intraparticulaire a commencé à ralentir en raison de la faible concentration du colorant dans la solution (Weber, 1963). A partir de ce résultat, on peut supposer que la diffusion intra-particulaire n'est pas le mécanisme dominant pour la biosorption du colorant dans la solution aqueuse par le ND et TP. Un comportement similaire a été signalé pour l'adsorption de bleu de méthylène sur les fibres de palmiste (Ofomaja, 2007) et sur les graines de papaye (Hameed, 2009). Les valeurs de  $k_{int}$  et  $C_e$  obtenus à partir de la seconde partie linéaire sont notées dans le tableau 26.

**Tableau 26** : Paramètres calculés selon le modèle du premier ordre, modèle du second ordre, modèle de diffusion intraparticulaire et le modèle de l'équation de Bangham de l'adsorption de BM sur ND et TP.

	modèle du premier ordre				modèle du second ordre			
	$q_{e,exp}$ (mg/g)	$k_1$ (mn <sup>-1</sup> )	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$R^2$	$k_2$ (g/mg.mn)	$q_{e,cal}$ (mg/g)	$h$ (mg/g.min)	$R^2$
ND	8,80	0,079	9,72	0,98	0,013	8,82	1,01	1,00
TP	8,43	0,036	9,37	0,96	0,012	8,53	0,87	0,99
	modèle de l'équation de Bangham			modèle de diffusion intraparticulaire				
	$k_0$ (mL/g.L)	$\alpha$	$R^2$	$k_{int}$ (mg/g.min <sup>1/2</sup> )	$C$ (mg/L)	$R^2$		
ND	17,92	0,035	0,78	0,023	8,63	0,98		
TP	7,98	0,62	0,92	0,39	4,07	0,99		

### III.3 Modélisation des Isothermes de la biosorption

Le procédé d'adsorption est effectué à différentes températures de 20 à 70°C avec une concentration initiale de BM variant entre 70 à 700 mg/L. Pour atteindre l'équilibre, un temps d'agitation de 240 min a été utilisé pour toutes les concentrations de BM dans cette étude.



**Figure 38** : Effet de variation de la température sur l'adsorption de BM par (a) ND et (b) TP.

(Concentration initial=70 à 700 mg/L, dosage de l'adsorbat 10 g/L, pH naturel, temps de contact=240 mn).

La figure 38 montre que la capacité d'adsorption augmente régulièrement avec l'augmentation de la température d'adsorption. Les capacités de biosorption de BM sur les noyaux de datte (ND) et les tiges de palmier (TP) ont augmenté avec l'augmentation de la température de 20 à

70°C en raison de l'activité de surface et de l'énergie cinétique accrue de la molécule de colorant. Puisque la biosorption augmente avec la température, le phénomène est alors endothermique. Des observations similaires ont été rapportées dans la littérature. Par exemple, Aksu et Tezer ont signalé que la capacité d'adsorption de Ramazol Noir B sur l'algue verte a augmenté avec l'augmentation de la température (Aksu, 2000), un système endothermique de l'adsorption de BM a été observé plus tôt sur les feuilles Guyava (Singh, 1999) et sur la sépiolite (Dogan, 2007).

Il est important d'étudier l'isotherme d'équilibre de la biosorption pour la conception du système de biosorption. Trois modèles d'isothermes de biosorption à savoir de Langmuir, Freundlich et Temkin ont été utilisés pour décrire les données expérimentales de la biosorption dans cette étude, ces modèles sont décrits dans la partie B.

Les courbes linéaires de  $C_e/q_e$  par rapport à  $C_e$  est utilisée pour déterminer la valeur de  $q_m$  (mg/g) et  $K_L$  (L/mg) qui sont les constantes de Langmuir.

Un graphique de  $q_e$  en fonction du  $\log C_e$  (l'équation linéaire de modèle de Freundlich) donne un diagramme linéaire à  $(1/n)$  comme étant la pente et  $K_F$  le point d'intersection.

Les données d'adsorption peuvent être analysées en fonction de l'équation linéaire de Temkin (Voire partie B). Un graphique de  $q_e$  en fonction de  $\ln C_e$  permet la détermination des constantes A et B. La constante B est lié à la chaleur d'adsorption. Les résultats des valeurs de paramètres  $q_m$ ,  $K_L$ ,  $R_L$ ,  $K_F$ ,  $1/n$ , B, A et  $R^2$  pour toutes les expériences pour l'élimination du BM sont présentés dans le tableau 27.

**Tableau 27** : Constantes de l'isotherme de Langmuir, Freundlich et Temkin pour l'adsorption de BM par les adsorbants sélectionné

Isotherme	Paramètre	Temperature (°C)	ND	TP
Langmuir	$q_m$ (mg/g)	20	40	35,2
		40	40,2	36,2
		60	42,0	39,2
		70	43,5	39,5
	$K_L$ (L/mg)	20	0,055	0,008
		40	0,042	0,012
		60	0,022	0,015

	$R_L$	70	0,016	0,016
		20	0,025-0,206	0,151-0,641
		40	0,032-0,253	0,106-0,543
		60	0,06-0,393	0,086-0,487
	$R^2$	70	0,081-0,471	0,081-0,471
		20	0,99	0,98
		40	0,99	0,98
		60	0,99	0,99
		70	0,99	0,99
Freundlich	$K_F$ (mg/g.L <sup>-1/n</sup> .mg <sup>1/n</sup> )	20	5,4	1,8
		40	4,5	1,2
		60	2,6	1,1
		70	2,0	0,83
	$1/n$	20	0,36	0,53
		40	0,40	0,55
		60	0,49	0,56
		70	0,53	0,59
	$R^2$	20	0,89	0,98
		40	0,88	0,98
		60	0,93	0,97
		70	0,94	0,99
Temkin	B	20	7,15	9,10
		40	7,58	9,67
		60	9,03	9,88
		70	9,44	9,97
	A	20	0,83	0,14
		40	0,55	0,044
		60	0,23	0,021
		70	0,17	0,019
	$R^2$	20	0,97	0,96

	40	0,96	0,84
	60	0,97	0,91
	70	0,98	0,90

Les calculs linéaires montrent que les données d'équilibre sont en bon accord avec l'équation de Langmuir comparée à des isothermes de Freundlich et Temkin, pour les deux adsorbants ND et TP avec un coefficient de corrélation très élevé ( $R^2 > 0,98$ ). D'autre part, les résultats de la biosorption de BM sur les tiges de palmier montrent une bonne adaptation à l'équation de Freundlich avec  $R^2 > 0,97$ . La comparaison des coefficients de corrélation ( $R^2$ ) de la forme linéarisée des trois modèles d'isothermes indique que le modèle de Langmuir donne une meilleure corrélation pour les données expérimentales d'équilibre d'adsorption que les modèles d'isothermes de Freundlich et Temkin. Ce comportement suggère la couverture en monocouche de la surface des adsorbants par les molécules de BM. Cela peut être associé à la surface homogène des noyaux de dattes et des déchets de palmiers. Un résultat similaire a été signalé pour l'adsorption de BM sur les fibres de *Luffa cylindrica* (Demir, 2008).

Les valeurs de  $R_L < 1$ , montrent que tous les systèmes d'adsorption de BM sont favorables. Les faibles valeurs de  $R_L$  indiquent que l'adsorption du bleu de méthylène sur ND et TP est élevée et favorable.

Une comparaison entre les capacités d'adsorption de ND, TP et d'autres adsorbants dans des conditions similaires est présentée dans le tableau 28. On voit que les capacités d'adsorption de ND et TP sont plus élevées que celles de pelure de banane, de balles de riz, écorce d'orange et de la fibre de *Posidonia oceanica*. Par conséquent, on peut conclure que les noyaux de dattes et les déchets de palmiers pourraient être utilisés comme adsorbants efficaces à faible coût pour l'élimination du bleu de méthylène en solution aqueuse.

**Tableau 28** : Comparaison des capacités d'adsorption de ND, TP et autres adsorbants vis-à-vis du BM.

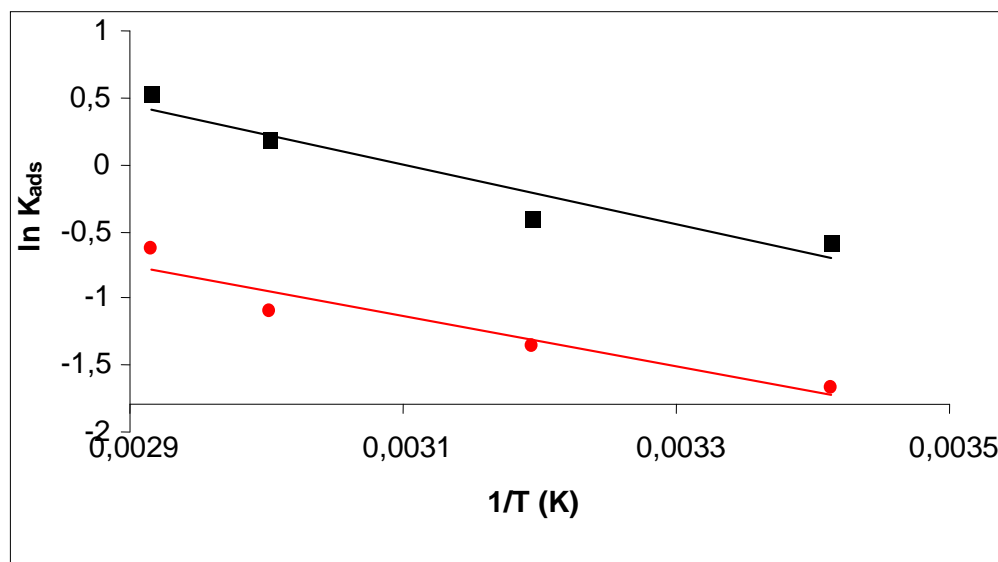
Adsorbants	$q_m$ (mg/g)	References
L'eau des racines jacinthe Giant	128,9	(Low K. S, 1995)
Lentille d'eau	119,0	(Ho Y. S, 1999)
Feuilles d'arbre phoenix Fallen	80,9	(Han R, 2007)
Soft souches scirpe	53,8	(Li Y, 2008)

Noyaux de Dattes	43,5	Ce travail
Cosse de Riz	40,5	(Vadivelan V, 2005)
Tiges de Palmiers	39,5	Ce travail
peau de Banane	20,8	(Annadurai G, 2002)
peau d'orange	18,6	(Annadurai G, 2002)
Fibres brutes d'oceanica Posidonia	5,6	(Ncibi M. C, 2007)

### III.4 Etude thermodynamique de la biosorption

Le comportement thermodynamique de la biosorption du bleu de méthylène sur les biomasses ND et les TP est évalué par des paramètres thermodynamiques, variation d'énergie libre ( $\Delta G$ ), enthalpie ( $\Delta H$ ) et entropie ( $\Delta S$ ). Ces paramètres sont calculés comme déjà indiquée dans la partie étude thermodynamique de la biosorption de cuivre sur ND et TP (partie B.1.4)

Les paramètres de  $\Delta H$  et  $\Delta S$  peuvent être calculés à partir de la pente et de l'ordonnée de l'origine de la droite  $K_{ads}$  en fonction de  $1/T$  (Figure 39).



**Figure 39** : Représentation graphique de  $\ln K_D$  en fonction de  $1/T$  pour l'estimation des paramètres thermodynamiques de la biosorption de BM sur ND et TP.

Les valeurs obtenues pour la variation d'énergie libre de Gibbs ( $\Delta G$ ) sont de 1,4, 1,06, -0,52, et -1,5 kJ/mol pour la biosorption de BM sur ND à 20, 40, 60 et 70°C, respectivement. Les valeurs négatives de  $\Delta G$  indiquent que la nature thermodynamiquement de la biosorption est

possible et spontanée. Les valeurs de  $\Delta G$  sont 4,05, 3,53, 3,03, et 1,81 kJ/mol pour la biosorption de BM sur TP à 20, 40, 60 et 70°C, respectivement. La diminution des valeurs de  $\Delta G$  avec la croissance de la température montre une augmentation de la faisabilité de la biosorption à des températures élevées. Les paramètres de  $\Delta H$  sont 18,49 kJ/mol pour la biosorption sur ND et 15,67 kJ/mol pour la biosorption sur TP. La valeur positive de  $\Delta H$  est un indicateur de la nature endothermique de la biosorption et également son amplitude donne des informations sur le type de biosorption, qui peut être soit physique ou chimique.

L'enthalpie ou la chaleur de la biosorption, allant de 2,1 à 20,9 kJ/mol correspond à une physisorption. La chaleur de la biosorption BM est dans la gamme de la chaleur de la physisorption. Par conséquent, les valeurs de  $\Delta H$  montrent que les processus de biosorption de BM sur les adsorbants est une de physisorption.

Les valeurs de l'entropie  $\Delta S$  sont 57,33 et 39,22 J/mol.K pour la biosorption de BM sur ND et TP, respectivement. La valeur positive de  $\Delta S$  indique une augmentation de l'aspect aléatoire à l'interface solide/solution pendant le processus de la biosorption.

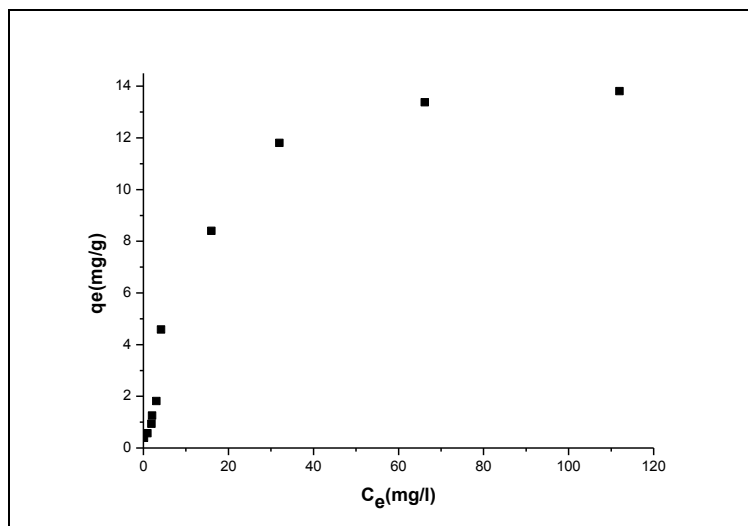
## **IV. Etude préliminaire de l'adsorption de cuivre sur le charbon actif**

### **IV.1 Isotherme d'adsorption**

Afin d'étudier l'équilibre dans le processus d'adsorption de cuivre sur le charbon activé physiquement par le dioxyde de carbone durant deux heures, les expériences ont été menées avec différentes concentrations initiales de Cu(II) allant de 4 à 250 mg/L à la température de 25°C, une concentration de 10 g/L pour le charbon actif, pH=5,5, et un temps de contact de 2 h ont été utilisés pour toutes les expériences.

L'isotherme d'adsorption du cuivre sur le charbon actif activé physiquement au dioxyde de carbone pendant deux heures (CHph2h) est présentée sur la figure 40. Lorsque la concentration du cuivre à l'équilibre augmente, la quantité fixée augmente jusqu'à atteindre le seuil de saturation maximale. Cette isotherme est du type I qui peut être traitée et modélisée par les équations de Freundlich et Langmuir.

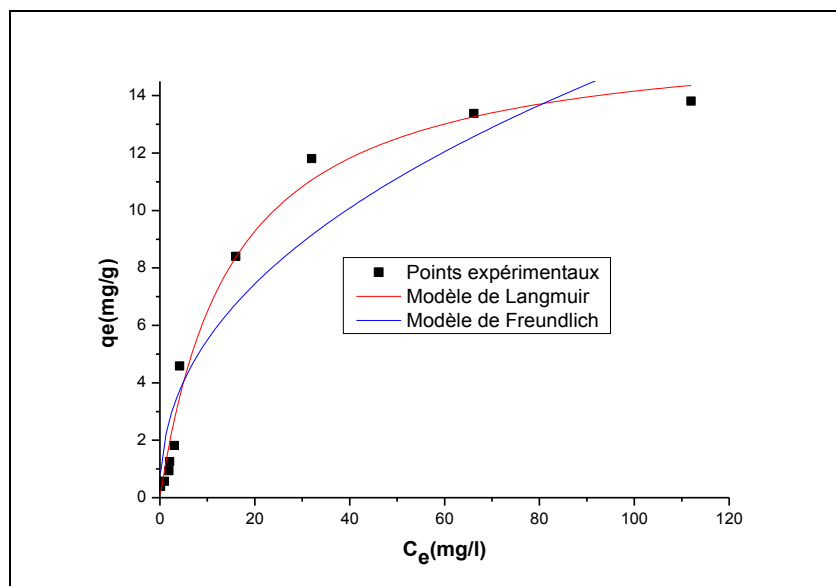
L'étude de l'isotherme et en termes d'efficacité de rétention du cuivre sur le charbon actif, montre une bonne adsorption. En effet, la quantité maximale du cuivre adsorbée par le charbon actif CHph2h est de l'ordre de 16,3 mg/g.



**Figure 40** : Isotherme d'adsorption du cuivre sur le charbon actif CHph2h à 25°C.

#### IV.2 Modélisation des isothermes d'adsorption

La figure 41 représente l'isotherme d'adsorption sur le charbon actif CHph2h du cuivre en milieux aqueux obtenue expérimentalement et les deux modèles mathématiques (Freundlich et Langmuir). L'analyse de la régression non linéaire des modèles utilisés dans cette étude, montre que l'ensemble des valeurs expérimentales peuvent être mieux interprété par le modèle de Langmuir. En effet le coefficient de régression obtenu pour le solide est de 0,989 pour le modèle de Langmuir et de 0,901 pour celui de Freundlich.



**Figure 41** : Modélisation de l'isotherme d'adsorption du cuivre sur le charbon actif CHph2h 25°C.

L'ensemble des paramètres obtenus pour les deux modèles Freundlich et Langmuir sont rassemblés dans le tableau suivant :

**Tableau 29** : Paramètres des modèles de Freundlich et Langmuir pour l'adsorption du Cu (II) sur CHph2h.

Isotherme	Paramètre	CHph2h
<b>Langmuir</b>	$q_m$ (mg/g)	16,30
	$K_L$ (L/mg)	0,065
	$R_L$	0,2735 – 0,0476
	$R^2$	0,989
<b>Freundlich</b>	$K_F$ (mg/g.L <sup>1/n</sup> mg <sup>1/n</sup> )	2,001
	$1/n$	0,43
	$R^2$	0,901

Les coefficients de régression linéaire  $R^2$ , montrent que l'équation de Langmuir donne la modélisation la plus fidèle aux points expérimentaux. La valeur de  $1/n$  déduites de l'équation de Freundlich est de 0.43 (comprise entre 0 et 1) pour le charbon actif: ceci confirme que l'adsorption du Cu(II) obéit au modèle de Langmuir (Tan, 2008). La valeur de  $R_L$  étant comprise dans l'intervalle de la validité (l'isotherme est favorable si  $0 < R_L < 1$ ) pour l'adsorption de Cu(II).

Une comparaison entre les capacités d'adsorption de ND, TP, CHph2h et d'autres adsorbants dans des conditions similaires est présentée dans le tableau 30. On voit que les capacités d'adsorption de ND et TP sont plus élevées que celle du charbon de bois et les capacités d'adsorption de ND sont plus élevées que celui de charbon basse rangé de turc et la sciure. Tandis que le charbon actif CHph2h à une excellente capacité d'adsorption de Cu(II).

Par conséquent, on peut conclure que les noyaux de dattes et les déchets de palmiers pourraient être utilisés comme adsorbants efficaces à faible coût pour l'élimination du cuivre (II) en solution aqueuse.

**Tableau 30** : Capacités d'adsorption de cuivre sur des différents adsorbants.

Adsorbants	$q_m$ (mg/g)	Références
Charbon Basse rangé de turc	1,62	(Karabulut S, 2000)
Gel de silice modifié par le salicylaldoxime	5,08	(Sarkar A.R, 1996)
Charbon de bois	0,04	(Khalifaoui B, 1995)
Sciure	1,79	(Yu B, 2000)
Noyaux des Dattes	4,36	Ce travail
Déchets de Palmier	1,53	Ce travail
Charbon actif a base des noyaux des dattes	16,30	Ce travail

***CONCLUSION GENERALE***  
***ET PERSPECTIVES***

### Conclusion générale et perspectives

L'objectif de cette étude est la comparaison des performances de rétention des métaux lourds (cuivre) et des colorants (bleu de méthylène) sur des biosorbants à base de sous-produits agricoles.

Dans le but de mieux comprendre le mécanisme de rétention qui dépend de la structure et de la morphologie de la phase solide, les supports proposés ont été caractérisés par différentes méthodes telles que l'analyse par la spectroscopie infrarouge IR, la détermination de la surface spécifique et de la taille des pores, la masse volumique apparente et l'analyse thermogravimétrique.

L'ensemble des résultats obtenus montre qu'à partir des noyaux de datte, on peut obtenir, par activation physique et combinée, des charbons actifs de surface spécifique et de volume poreux élevés. Les traitements adaptés dans cette étude modifient d'une façon adéquate la structure chimique de surface de nos matériaux. L'adsorption de gaz ( $N_2$  et  $CO_2$ ) et l'analyse par l'IR permettent de donner une caractérisation presque complète de la texture poreuse et de la structure chimique de surface des charbons actifs.

La biosorption des ions de cuivre par des noyaux de datte et des déchets de palmier a été effectuée en solutions aqueuses. L'effet de la taille des particules, du temps de contact, et de la température a été examiné. Les constantes cinétiques et thermodynamiques ont été calculées. La dépendance de l'élimination des ions de cuivre par les noyaux de datte et les déchets de palmiers montre que le mécanisme d'adsorption est très complexe. L'efficacité de l'élimination dépend de la taille des biosorbants avec des valeurs obtenues allant de 60 à 80% pour une taille des particules inférieures à 1 mm. Un temps de contact d'une durée de 50 min a permis d'avoir une capacité d'adsorption maximum pour les deux biosorbants. L'étude cinétique montre que le processus de biosorption de cuivre suit le modèle pseudo-second ordre pour les deux biosorbants. Les paramètres thermodynamiques ( $\Delta H$ ,  $\Delta S$  et  $\Delta G$ ) correspondant à l'adsorption des ions cuivre indiquent que le processus est endothermique et procède spontanément pour les noyaux de dattes. Des réactions exothermiques ont en lieu pour les déchets des palmiers. D'après les petites valeurs de l'énergie d'activation obtenues pour les deux biosorbants, on trouve que la biosorption de cuivre est considérée comme un processus de physisorption.

L'étude de la biosorption du bleu de méthylène en solution aqueuse par les noyaux de datte et les déchets de palmiers a montré que les données expérimentales ont été bien adaptées

au modèle de Langmuir. Les capacités maximales de biosorption sur ND et TP étaient 43,5 et 39,5 mg/g, respectivement. Ces valeurs sont dans une fourchette moyenne pour la biosorption du bleu de méthylène lorsqu'on les compare à d'autres biosorbants. Les études des modèles cinétiques ont montré que le processus de la biosorption suit le modèle pseudo-second ordre. Les calculs thermodynamiques indiquent la faisabilité, la nature endothermique et spontanée du processus de biosorption dans l'intervalle de températures [20-70°C] pour les deux biosorbants.

Les noyaux de datte et les déchets de palmier, ressources naturelle importante en Algérie sont des biomasses efficaces et alternatives pour éliminer les métaux lourds et les colorants dans les effluents industriels.

Cette thèse ouvre de nombreuses perspectives relatives à la recherche et à la mise au point de matériaux applicables à la potabilisation des eaux et au traitement des effluents industriels en Algérie. Toutefois, il est nécessaire de:

- Tester d'autres matériaux.
- Tester d'autres modalités de modification des matériaux.
- Etudier le devenir des biosorbants chargés en polluants.
- Etudier la mise en forme pratique des matériaux.

## ***REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES***

**Références bibliographiques****A**

Abdel-halim S. H., Shehata A. M. A., El-Shahat M F. Removal of lead ions from industrial wastewater by different types of natural materials. *Water Research* 37, 1678-1683. (2003).

Adib, F. Bagreev, A. & Bandosz, T. J. J. *Colloid and Interface Science* 216, 360-369. (1999).

Agarwal G. S., Bhutawat H. K., Chaudhari S. Biosorption of aqueous *Tamarindus indica* seeds. *Bioresource Technology* 97, 949-946. (2006).

Aguilar-Juarez O., Analyse et modélisation des réactions biologiques aérobies au cours de la phase d'exploitation d'un casier d'un centre d'enfouissement technique. Thèse de doctorat, spécialité Génie des Procédés: INSA de Toulouse 233. (2000).

Akgerman A , Z. M. Adsorption of phenolic compounds on fly ash,. *J. Chem. Eng. Data* 4, 185-191. (1996).

Aksu A, T. S. Equilibrium and kinetic modelling of biosorption of remazol black by *Rhizopus arrhizus* in a batch system: effect of temperature,. *Process Biochem.* 36: 431, doi:10.1016/S0032-9 592(00)00233-8. (2000).

Al-Asheh S., Banat F., Al-Omari R., Duvnjak Z. Predictions of binary sorption isotherms for the sorption of heavy metals by pine bark using single isotherm data. *Chemosphere* 41, 659-665. (2000).

Al-Asheh S., Duvnjak Z. Sorption of cadmium and other heavy metals by *Hazardous Materials* 56, 35-51. (1997).

Al-Durib, McKay G. Prediction of binary system for kinetics of batch adsorption dyes onto activated carbon. *Chemical Engineering Science* 46, 193-204. (1991).

Allen S. J., Gan Q., Matthews R., Johnson P. A. Comparison of optimized isotherm models for basic dye adsorption by kudzu. *Bioresource Technology* 88, 143-152. (2003)

Alténor S., Etudes physico-chimiques d'algues et charbons actifs issus de déchets lignocellulosiques de la Caraïbe et faisabilité de leur application pour le traitement des eaux. Thèse de doctorat de la Faculté des Sciences exactes et naturelles. Gouadeloupe: Université des Antilles et de la Guyane, 187 p. (2008).

An H. K., Park B. Y., Kim D. S. Crab shell for the removal of heavy metals from aqueous solution. *Water Research* 35, 3551-3556. (2001).

Apha. Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater. 20<sup>th</sup> ed. Washington, DC: American Public Health Association, (1998).

Arriagada, R., Garcia, R., Molina-Sabio, M. & Rodriguez-Reinoso, F. Microporous Materials 8, 123-130.(1997).

Asri G., I. N. Effect of cellulose and lignin content on pyrolysis and combustion characteristics for several types of biomass. Renewable Energy 32, 649–661. (2007).

Avgul, N. N., Kiselev, A. V., Kline, D. E., Maire, J., Méring, J., Puri, B. R. & Taylor, R. E. Chemistry and physics of carbon (Marcel Dekker, New York)(1970).

**Aydin** H., Bulut Y., Cigdem Y. Removal of copper (II) from aqueous solution by adsorption onto low-cost adsorbents. Journal of Environment Management 8, 37-45. (2008).

## **B**

**Bansal**, R. C., Donnet, J.-B. & Stoeckli, F. Active Carbon (Marcel Dekker, New- York) (1988).

**Belala** Z, Jeguirim M, Belhachemi M, Addoun F , Trouvé G. Biosorption of copper from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste. Environ. Chem. Lett. (2009).

**Belala** Z, Jeguirim M, Belhachemi M, Addoun F , Trouvé G. Biosorption of basic dye from aqueous solutions by date stones and palm-trees waste: kinetic, equilibrium and thermodynamic studies. Desalination 271, 80-87. (2011).

**Belgacem** M.N. and Gandini A., Monomers, polymers and composites from renewable resources., Elsevier, Amsterdam, The Netherland. (2008).

**Belhachemi**, M R. V. R. A. R., F.Addoun, J.Silvestre-Albero, A.Sepulveda-and F. R.-R. Escribano, J. Anal. Appl. Pyrolysis 86, 168-172. (2009).

**Benguella** B, B. H. Cadmium removal from aqueous solutions by chitin: kinetic and equilibrium studies. Water Res 36, 2463–2474. (2002).

**Biagini** E., B. F., Tognotti L. Devolatilization of biomass fuels and biomass components studied by TG/FTIR technique. Industrial and Engineering Chemistry Research 45, 4486–4493. (2006).

**Binner** E., Lechner P., Widerin M., Zach A. Laboratory test methods characterizing the biological reactivity of wastes. In: Christensen T. H., Cossu R., Stegmann R. Proceedings

Sardinia 1997, Sixth International Waste Management and Landfill Symposium. Cagliari, Italy, 485-494. (1997).

**Borho M., Wilderer P.** Optimized removal of arsenite (III) by adaptation of precipitation processes to the filtration step. *Water Science and Technology* 34, 25-31. (1996).

**Blazquez G, H. F., Calero M, Ruiz-Nunez L. F.** Removal of cadmium ions with olive stones: The effect of some parameters. *Process Biochemistry* 40, 2649-2654. (2005).

**Boehm H. P.** Chemical identification of surface groups. *Advance Catalys* 16, 179-225. (1994)

**Boudou, J. P., Chehimi, M., Broniek, E., Siemieniewska, T. & Bimer, J.** *Carbon* 41, 1999-2007. (2003).

**Bousher A., Shen X., Edyvean R. G. J.** Removal of coloured organic matter by adsorption onto low-cost waste materials. *Water Research* 31, 2084-2092. (1997).

**Brasquet C., Le Cloirec P.** Experimental data modelling using classical models and neural networks, *Chemical Engineering Science* 55, 2767-2778. (2000).

**Brown P., Atly J. I., Parrish D., Graham E.** Evaluation of the adsorptive capacity of peanut hull pellets for heavy metals in solution. *Advances in Environmental Research* 4, 19-29. (2000).

**Bridgeman TG., D. L., J.M. Jones., P.T. Williams., R. Fahmi., Bridgwater AV., Barraclough T., Shield I., Yates N., Thain SC., Donnison IS.** Influence of particle size on the analytical and chemical properties of two energy crops. *Fuel* 86, 60-72. (2007).

**Brown PA, G. S., Allen SJ.** Metal removal from wastewater using peat. *Water Res* 34, 3907-3916. (2000).

**Brunauer S., D. L. S., Deming W.E. et Teller E.J.,** *J. Am. Chem Soc* 62, 1723. (1940).

**Buffière P.** Critères biochimiques pour la prédiction de la biodégradabilité dans le cas de la méthanisation de déchets: quel lien avec l'activité résiduelle? Journée Scientifique. Lyon, 19/12/2006.

## C

**Cardot C.** Les traitements de l'eau. Première édition. Paris: TEC & DOC, 247. (1999).

**C.D.A.R.S :** 'Le Patrimoine Phoenicicole National, Potentiel et Diversité', Stage de Perfectionnement sur la Phoeniciculture, INFSAS Ouargla, Janvier 1996.

Chang J., Law R., Chang C. Biosorption of lead, copper and cadmium by biomass of *Pseudomonas Aeruginosa* PU21. *Water Research* 31, 1651-1658. (1997).

Chen J. P., Lin M. Equilibrium and kinetics of metal ion adsorption onto a commercial H-type granular activated carbon: experimental and modeling studies. *Water Research* 35, 2385-2394. (2001).

Chiou M. S., Ho P. Y., Li H. Y. Adsorption of anionic dyes in acid solutions using chemically cross-linked chitosan beads. *Dyes and Pigments* 60, 69-84. (2004).

Chiou M. S., Li H. Y. Equilibrium and kinetic modelling of adsorption of reactive dyes on cross-linked chitosan beads. *Journal of Hazardous Materials B93*, 233-24. (2002).

Choy K.H.H., Porter J.F., McKay G. Single and Multicomponent Equilibrium Studies for the Adsorption of Acidic Dyes on Carbon from Effluents, *Langmuir* 20, 9646-9656. (2004).

Ciardelli G., Ranieri N. The treatment and reuse of wastewater in the textile industry by means of ozonation and electroflocculation. *Water Research* 35, 567-572. (2001).

Crini G., Badot P.M., Morin-Crini N., Torri G. Les principales techniques d'épuration des eaux industrielles polluées: une revue récente des méthodes proposées dans la littérature. Crini G., Badot P.M. *Traitement et épuration des eaux industrielles polluées*. Paris 15-62. (2007).

Crini G., Non-conventional low-cost adsorbents for dye removal: A review. *Bioresource Technology* 97, 1061-1085. (2006).

Crist, R. H., Martin, R.J., Crist, D.R., Interaction of metal ions with acid sites of biosorbents peat moss and vaucheria and model substances alginic and humic acids. *Environ. Sci. Technol* 33, 2252-2256. (1999).

## D

Dai M. The effects of zeta potential of activated carbon on the adsorption of dyes from aqueous solution. *Journal of Colloid and Interface Science* 164, 223-228. (1994).

Daley M. A., Mangun, C. L., Debarr, J. A., Riha, S., Lizzio, A. A., Donnals, G. L. & Economy, J. *Carbon* 35, 411-417. (1997).

Darnell J. Lodish H.D. *Molecular Cell Biology*, Second Edition. Baltimore. Scientific American Books, Distributed by W.H. Freeman and Company. (1990).

Daud, W. M. A. W., Ali, W. S. W. & Sulaiman, M. Z. *Carbon* 38, 1925-1932. (2000).

David Elena, An Overview of Advanced Materials for Hydrogen Storage, *J. Mat. Proc. Techn.*, 162-163, 169-177. (2005).

Demir H, T. A., Balko D, Iku S.K.U. Dye adsorption behavior of Luffa cylindrical fibers. *J. Hazard. Mater.* 153: 389, doi: 10.1016/j.jhazmat.2007.08. 070. (2008).

Diard P., Etude de la biosorption du plomb et du cuivre par des boues de stations d'épuration - Mise en œuvre d'un procédé de biosorption à contre-courant. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et techniques du déchet: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 279. (1996).

Dogan M, O. Y., Alkan M. Adsorption kinetics and mechanism of cationic methyl violet and methylene blue dyes onto sepiolite,. *Dyes Pigm.* 75: 701, doi: 10.1016/j.dyepig.2006.07.023. (2007).

Doyurum S, A. C. Pb(II) and Cd(II) removal from aqueous solutions by olive cake. *Journal of Hazardous Materials B* 138, 22-28. (2006).

Dubinina, M. M. & Sabety-Dzvonik, M. J. *Carbon* 19, 402-403. (1981).

Dubinina M. M. *Progress in Surface and Membrane Science*,. Academic Press London, 9, J. W. Patrick. (1975).

Dubinina M. M., S. H. F. J. *Colloid Interface Sci* 75, 34-42. (1980).

## E

Eccles H. Treatment of metal-contaminated wastes: why select a biological process? *Trend in Technology* 17, 462-465. (1999).

Emett M. T., Khoe G. H. Photochemical oxidation of arsenic by oxygen and iron in acidic solutions. *Water Research* 35, 649-656. (2001).

Erlich C., Öhman M., Bjornbom E., Fransson T. H. Thermochemical characteristics of sugar cane bagasse pellets. *Fuel* 84, 569-575. (2005).

## F

Fang Mx., S. D., Li YX., YuCJ., Luo ZY., Ce KF. Kinetic study in pyrolysis and combustion of wood under different oxygen concentration by using TG-FTIR analysis. *J anal Appl pyrolysis* 77, 22-7. (2006).

Faria P. C. C., Orfao J. J. M., Pereira M. F. R. Adsorption of anionic and cationic dyes on activated carbons with different surface chemistries. *Water Research* 38, 2043-2052. (2004).

- Fiani, E. Thèse Ecole nationale supérieure des Mines de St Etienne. (2000).
- Fiol N., Villaescusa I., Martinez M., Miralles N., Poch J., Serarols J. Sorption of Pb(II), Ni(II), Cu(II) and Cd(II) from aqueous solution by olive stone waste. *Separation and Purification Technology* 50, 132-140. (2006).
- Flood, E. A. *The Solid-Gas Interface* (Marcel Dekker INC, New-Yok). (1967).
- Fontaille. M et Gnanou. Y, *Chimie et physicochimie des polymères*: Dunod, Paris, (2002).
- Freundlich H. *Kapillarchemie*. Akademische Verlagsgesellschaft, Leipzig, Germany. (1909).
- Freundlich H. *Colloid and Capillary Chemistry*. Methuen, London, UK. (1926).
- Fujiwara K et al. Adsorption of platinum (IV), palladium (II) and gold (III) from aqueous solutions onto l-lysine modified crosslinked chitosan resin. *J. Hazard. Mater.* (2006).
- G**
- Gaey M., Marchetti V., Clement A., Loubinoux B., Gerardin P. Decontamination of synthetic solutions containing heavy metals using chemically modified sawdusts bearing polyacrylic acid chains. *Journal of Woods Science* 46, 331-333. (2000).
- Garg V. G., Gupta R., Yadav B. A., Kumar R. Dye removal from aqueous solution by adsorption on treated sawdust. *Bioresource Technology* 89, 121-124. (2003).
- Gendrault Derveaux S., *Etude d'un traitement combiné bio-physico-chimique pour la décontamination des eaux polluées en atrazine*. Thèse de doctorat, spécialité Sciences et Techniques du déchet: Institut National des Sciences Appliquées de Lyon, 234. (2004).
- Gérente C., Couespel D. U Mesnil P., Andrès Y., Thibault J.-F., Le Cloirec P. Removal of metal ions from aqueous solution on low cost natural polysaccharides-Sorption mechanism approach. *Reactive & Functional Polymers* 46, 135-144. (2000).
- Gimbert F., Crini N.M., Renault F., Badot P.M., Crini G. Adsorption isotherm models for dye removal by cationized starch-based material in a single component system: Error analysis, *Journal of Hazardous Materials*, doi :10.1016/j.jhazmat.2007.12.072. (2008).
- Gourdon R. Bhende S. Rus E., Soffer S., S. Comparison of cadmium positive and Gram-negative bacteria from activated sludge. *Biotechnology letters* 12, 839-842. (1990).
- Gourdon R., Diar P., Funtowicz N. Evaluation of a counter current the removal of lead and copper from aqueous solutions. *FEMS Microbiology Reviews* 14, 333-33. (1994).

**Gregor K. H., Schwarzer H.** Oxidative decolourisation of textile wastewater with advanced oxidation processes. Paper presented at symposium "Varstvo voda in ciscenje odpadnih voda", Portoroz. (1993).

**Guclu G., Gurdag G., Ozgumus S.** Competitive removal of heavy metals ions by cellulose graft copolymers. *Journal of Applied Polymer Science* 90, 2034-2039. (2003).

**Gupta V.K., Suhas.** Application of low-cost adsorbents for dye removal -A review *Environmental Management* xx, 1-30. (2009).

**Guzel F, Y. H., Topal G.** Determination of kinetic and equilibrium parameters of the batch adsorption of Mn(II), Co(II), Ni(II) and Cu(II) from aqueous solution by black carrot (*Daucus carota* L.) residues,." *Journal of Hazardous Materials*, 153: 1272-1287. (2008).

## H

**Hall K. L, E. L. C., Acrivos A, Vermeulen T,** Pore and solid-diffusion kinetics in fixed-bed adsorption under constant-pattern conditions. *Ind. Eng Chem. Fundam.* 5: 212, doi: 10.1021/i160018a011. (1966).

**Hamdaoui O., Naffrechoux E.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part I. Two-parameter models and equations allowing determination of thermodynamic parameters, *Hazardous Materials* 147, 381-394. (2007a).

**Hamdaoui O., Naffrechoux E.** Modeling of adsorption isotherms of phenol and chlorophenols onto granular activated carbon. Part II .Models with more than two parameters, *Hazardous Materials* 147, 401-411. (2007b).

**Hameed B. H.** Evaluation of papaya seeds as a novel non-conventional low-cost adsorbent for removal of methylene blue,. *J. Hazard. Mater* 162: 939, doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.05. 120. (2009).

**Hashim M. A., Chu K. H.** Biosorption of cadmium by brown, green, and red seaweeds. *Chemical Engineering Journal* 97, 249-255. (2004).

**Hebert C.D., Elwell M.R., Travlos G.S., Fitz C.J., Bucher J.R,** Subchronic toxicity of cupric sulfate administered in drinking water and feed to rats and mice, *Fund. Appl. Toxicol*, 21, 461. (1993).

**Heinen, A. W., Peters, J. A. & Van-Bekkom, H.** *Applied Catalysis* 194, 193-202.(2000).

**Hinz C.** Description of sorption data with isotherm equations, *Geoderma* 99, 225-243. (2001).

Ho Y. S., Chiang T. H., Hsueh Y. M. Removal of basic dye from aqueous solution using tree fern as a biosorbent. *Process Biochemical* 40, 119-124. (2005).

Ho Y.S, McKay. G, *Chem. Eng.J* 70, 115-124. (1998).

Ho Y.S, McKay. G, *Process Biochemistry* 34, 451-465. (1999).

Ho Y. S, H. S. T., Huang H.W. Equilibrium sorption isotherm for metals ions on tree fern,. *Process Biochemistry* 37.

Ho Y. S, M. G. Pseudo-second-order model for sorption processes,. *Process Biochem.* 34: 451, doi:10.1016/S0032-9592(98)00112-5. (1999).

Ho Y. S, M. G. The kinetics of sorption of divalent metal ions onto Sphagnum moss peat. *Water Res* 34: 735, doi: 10.1016/S0043-1354(99)00232-8. (2000).

Ho Y.S. W. C. C. Pseudo-isotherms for the sorption of cadmium ion onto tree fern,." *Process Biochemistry* 39, 759-763. (2004).

Ho YS, M. G. Kinetic model of lead (II) sorption on to peat. *Adsorpt Sci Technol* 16, 243-255. (1998).

Ho YS, N. J., McKay. Removal of lead (II) from effluents by sorption on peat using second-order kinetics. *Sep Sci Tech* 36, 241-261. (2001).

## J

Jain C.K, S. D. C., Sharma M.K. Adsorption of zinc on bed sediment of River London: adsorption models and kinetics. *J. Hazard. Mater* B114, 231-239. (2004).

Jin Y., Row K.H. (2005), Adsorption isotherm of Ibuprofen on molecular imprinted polymer, *Korean J. Chem. Eng* 22 (2), 264-267. (2005).

Jouen P., Lanson J. M., Vandanjon L., Maleriat J. P., Quemeneur F. Decoloration by nanofiltration of effluent containing fountain-pen inks: pilot scale qualification-industrial assessment *Environmental Technology* 21, 1127-1138. (2000).

Juang R. S., Wu F. C., Tseng R. L. Characterization and use of activated carbons prepared from bagasses for liquid-phase adsorption. *Colloids and Surfaces* 201, 191-199. (2002).

## K

Kabdasli I., Gerel M., Tenay O. Characterization and treatment of textile printing wastewaters. *Environmental Technology* 21, 1147-1155. (2000).

- Kaewsarn P., Yu Q.** Cadmium (II) removal from aqueous solutions by pre-treated biomass of marine alga *Padina* sp. *Environmental Pollution* 112, 209-213. (2001).
- Kang K. C., Kim S. S., Choi J. W., Kwon S. H.** Sorption of  $\text{Cu}^{2+}$  and  $\text{Cd}^{2+}$  onto acid and base-pretreated granular activated carbon and activated carbon fiber samples. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* 14, 131-135. (2007).
- Karabulut S, K. A., Denizli A, Yurum Y.** Batch removal of copper (II) and zinc (II) from aqueous solutions with low rank Turkish coals. *Sep. Purif. Technol* 18, 177-184. (2000).
- Karagag D.** Modeling the mechanism, equilibrium and kinetics for the adsorption of Acid Orange 8 onto surfactant-modified clinoptilolite: The application of nonlinear regression analysis, *Dyes and Pigments*, 74, 659-664. (2007).
- Kavitha D, N. C.** Experimental and kinetic studies on methylene blue adsorption by coir pith carbon. *Bioresour Technol* 98, 14-21. (2007).
- Khalifaoui B, M. A. H., Borja R.** Removal of copper from industrial wastewater by raw charcoal obtained from reeds. *J. Chem Tech Biotechnol* 64, 153-156. (1995).
- Khalili, N. R., Campbell, M., Sandi, G. & Golas, J.** *Carbon* 38, 1905-1915. (2000).
- Kongsricharoern N., Polprasert C.** Chromium removal by a bipolar precipitation process. *Water Science and Technology* 34, 109-116. (1996).
- Krishnan A. K, A. T. S.** Removal of cadmium (II) from aqueous solutions by steam activated sulphurised carbon prepared from sugar-cane bagasse pith: Kinetics and equilibrium studies. *Water SA*, 29, 147-156. (2003).
- Kumar A., Kumar S., Gupta D.V.** Adsorption of phenol and 4 nitrophenol on granular activated carbon in basal salt medium: Equilibrium and kinetics, *Hazardous Materials*, 147, 155-166. (2007).
- Kumar, K., Kothari, R. & Bohra, J. N.** *Carbon* 35, 703-713. (1997).
- Kumar U., Bandyopadhyay M.** Sorption of cadmium from aqueous solution using pretreated rice-husk. *Bioresource Technology* 97, 104-109. (2006).
- Kurniawan T. A., Chan G. Y. S., Lo W. H., Babel S.** Comparisons of low-cost adsorbents for treating wastewaters laden with heavy metals. *Science of the Total Environment* 366, 409-426. (2006).

**L**

Laime M. Le dossier de l'eau. Paris: Editions du seuil, 401. 2003

Langmuir I. The adsorption of gases on plane surfaces of glass, mica and platinum. *J. Am Chem Soc* 40, 1361-1403. (1918).

La puerta M., H. J., Rodriguez J. Kinetics of devolatilisation of forestry wastes from thermogravimetric analysis. *Biomass Bioenergy* 27, 385-91. (2004).

Leglize, P., Saada, A., Berthelin, J., Leyval, C. Evaluation of matrices for the sorption and biodegradation of phenanthrene. *Water Research* 40, 2397-2404. (2006).

Leusch A., Holan Z. R., Volesky B. Biosorption of Heavy Metals (Cd, Cu, Ni, Pb, Zn) by Chemically-Reinforced Biomass of Marine Algae. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 62, 279-288. (1995).

Limousin G., Gaudet J. P., Charlet L., Szenknect S., Barthes V., Krimissa M. Sorption isotherms: A review on physical bases, modelling and measurement- *Applied Geochemistry*, 22, 249-275. (2007).

Linsen B. G., Fortuin, J. M. H. & Steggerda, J. J. *Physical and Chemical Aspect of Adsorbents and Catalysts* (Academic Press INC., Londres). (1970).

Lodeiro P. Cordero B., Barriada J. L., Herrero R., Sastre D. E., Vicente M. E. Biosorption of cadmium by biomass of brown marine macroalgae. *Bioresource Technology*, 37, 1796-1803. (2005).

Lopez-Ramon M. V., Stoeckli F., Moreno-Castilla C., Carasco-Marin F. On the characterization of acidic and basic surface sites on carbons by various techniques. *Carbon* 37, 1215-1221. ( 1999).

Loukidou M. X, K. T. D., Zouboulis A. I, Matis K. A. Diffusion kinetic study of cadmium (II) biosorption by *Aeromonas caviae*., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology* 79, 711-719. (2004).

Lu W. B., Shi J. J., Wang C. H., Chang J. S. Biosorption of lead, copper and cadmium by an indigenous isolate *Enterobacter* sp. J1 possessing high heavy metals resistance. *Journal of Hazardous Material* 134, 80-86. (2006).

**M**

Maather F. Sawalha, J. R. P.-V., Jaime Romero-González, Maria Duarte-Gardea, Jorge L. Gardea-Torresdey. Thermodynamic and isotherm studies of the biosorption of Cu (II), Pb (II), and Zn (II) by leaves of saltbush (*Atriplex canescens*). *J. Chem. Thermodynamics* 39, 488-492. (2007).

Mahdavi Talarposhti A., Donnely T., Anderson G. K. Colour removal from a simulated dye wastewater using two-phase anaerobic packed bed reactor. *Water Research* 35, 425-432. (2001).

Manasray GK., G. A. Thermal degradation of rice husks in nitrogen atmosphere. *Bioresource Technology* 65, 13-20. (1998).

Marshall W. E., Wartelle L. H., Boler D. E., Johns M. M., Toles C. A. Enhanced metal adsorption by soybean hulls modified with citric acid. *Bioresource Technology* 69, 263-268. (1999).

Martin, C. Perrard, A., Joly, J. P., Gaillard, F. & Delecroix, V. *Carbon* 40, 2235-2246. (2002).

Mashitah MD, S. Z., Bhatia S. Binding mechanism of heavy metals biosorption by *Pycnopus sanguineus*. *Artif Cells Blood Substit Immobil Biotechnol* 27, 441-445. (1999).

McKay G., Al-Duri B. Prediction of bisolute adsorption isotherms using single -component data for dye adsorption onto carbon. *Chemical Engineering Science* 43, 1133-1142. (1988).

McKay G, B. R. a. A. A. R. The adsorption of various pollutants from aqueous solutions onto activated carbon. *Water Res* 19m, 491-495. (1985).

Menendez, J. A., Philip, C. A., B., X. & L.R., R. *Langmuir* 12, 4404-4410. (1996).

Meena A.K, M. G. K., Rai P.K, Rajagopal C, Nagar P.N. Removal of heavy metal ions from aqueous solutions using carbon aerogel as an adsorbent. *J. Hazard Mater* 122, 161-170. (2005).

Mehmet Emin Argun, S. D., Celalettin Ozdemir, Mustafa Karatas. Heavy metal adsorption by modified oak sawdust: Thermodynamics and kinetics. *Journal of Hazardous Materials* 141, 77-85. (2007).

Miquel MG. Les effets des métaux lourds sur l'environnement et la santé -rapport de l'office d'évaluation des choix scientifiques et technologiques, France, (2001).

Mochida I., Kuroda, K., Kawano, S., Mtsamura, Y. & Yoshikawa, M. *Fuel* 76, 533-536. (1997).

**Morais L. C., Freitas M. O., Gonçalves E. P., Vasconcelos L. T., Gonzalze C. G.** Reactive dyes removal from wastewaters by adsorption on eucalyptus bark: variables the process. *Water Research* 33, 979-988. (1999).

**Morita M., Ito R., Kamidate T., Watanabe H.** Kinetics of peroxidase catalysed decolourisation of Orange II with hydrogen peroxide. *Textile Research Journal* 66, n-470, 186. (1996).

**Morris G., Newcombe G.** Granular activated carbon: the variation of surface properties with the adsorption of humic substances. *Journal of Colloid and Interface Science* 159, 413-420. (1993).

**Motoyuki S.** Adsorption Engineering, Elsevier, Tokyo. (1990).

## N

**Namasivayam C., Munisasamy N., Gayatri K., Rani M., Rangathan K.** Removal of dyes from aqueous solutions by cellulosic waste orange peel. *Bioresource Technology* 57, 37-43. (1996).

**Namoodri C. G., Perkins W S., Walsh W. K.** Decolorizing dyes with chlorine and ozone-Part II. *American Dyestuff Reporter* 83, 17. (1994).

**Nassar M. M.** Intraparticle diffusion of basic red and basic yellow dyes on palm fruit bunch. *Water Science and Technology* 40, 133-139. (1999).

**Nassar M. M., Magdy Y. H.** Removal of different basic dyes from aqueous solutions by adsorption on palm-fruit particles. *Chemical Engineering Journal* 66, 223-226. (1997).

**Nagaze H., Inthorn D., Isaji Y., Oda A., Hirata K., Miyamoto K.** Selective cadmium removal from hard water using NaOH-Treated cells of the Cynobacterium *Tolypothrix tenuis*. *Journal of Fermentation and Bioengineering* 84, 151-154. (1997).

**Ncibi M. C, M. B., Seffen M. Seffen,** Kinetic and equilibrium studies of methylene blue biosorption by *Posidonia oceanica* (L.) fibres,. *J. Hazard Mater.* 139: 280, doi:10.1016/j.jhazmat.2006.06.029. (2007).

## O

**Oberlin, A., Terrière, G. & Boulmier, J. L. J.** *Microscopie* 21, 301-308. (1974).

**O'Connell D. W., Birkinshw C., O'Dwyer. F.** Heavy metal adsorbents prepared from the modification of cellulose: A review *Bioresource Technology* 99, 6709-6724. (2008).

**Ofomaja A. E.** Kinetics and mechanism of methylene blue sorption onto palm kernel fibre. *Process Biochem.* 42: 16, doi: 10.1016/j.procbio.2006.07. 005. (2007).

Orlando U. S., Baes A., Nishijima W., Okada M. Preparation of chelating agents from sugarcane bagasse by microwave radiation as an alternative ecologically benign procedure. *Green Chemistry* 4, 555-557. (2002).

Oturan A. Procédé d'oxydation avancée pour le traitement des eaux polluées par des polluants organiques persistants. In: Crini G., Badot P.-M. Traitement et épuration des eaux industrielles polluées. Paris, 305-352. (2007).

Özacar M., Sengil I. A. Adsorption of metal complex dyes from aqueous solutions by pine sawdust. *Bioresource Technology* 96, 791-795. (2005).

Özkaya B. Adsorption and desorption of phenol on activated carbon and a comparison of isotherm models, *Hazardous Materials* 129, 158–163. (2006).

## P

Pacault, A. Les carbonnes (Masson et Cie, Paris). (1965).

Pagnanelli F., Trifoni M., Beolchini F., Esposito A., Toro L., Veglio F. Equilibrium biosorption studies in single and multi-metal systems. *Process Biochemistry* 37, 115-124. (2001).

Palmiano A. C., Barlaz M. A. Introduction to solid waste decomposition, chap. 1. In. *Microbiology of solid waste*. Palmisano & Barlaz 223. (1996).

Pardo-Botello R., Fernandez-Gonzalez C., Pinilla-Gil E., Cuerda Correa E. M., Gomez-Serrano E. V. Adsorption kinetics of zinc in multicomponent ionic systems. *Colloid and Interface Science* 277, 292-298. (2004).

Parra, J. B., Pis, J. J., Sousa, J. C. d., Pajares, J. A. & Bansal, R. C. *Carbon* 34, 783-8-787. (1996).

Peternele W. S., Winkler-Hechenleitner A. A., Gomez Pineda E. A. Adsorption of Cd (II) and Pb (II) onto functionalized formic lignin from sugar cane bagasse. *Bioresource Technology* 68, 95-100. (1999).

Phan N. H., Rio S., Faur C., Le Coq L., Le Cloirec P., Nguyen T. H. Production of fibrous activated carbons from natural cellulose (jute, coconut) fibers for water treatment applications. *Carbon* 44, 2569-2577. (2006).

**Pignon-Métivier H.** Procédés de traitement d'eau par adsorption sur tissus de carbone active Couplage Ultrafiltration-Adsorption. Thèse de doctorat, spécialité Génie des procédés: Ecole Nationale Supérieure des Techniques Industrielles et des Mines de Nantes, 244. (2001).

**Pittroff M. Gregor K. H.** Decolorisation of textile waste waters by UV -radiation with hydrogen peroxide Mellind English 6, translation of Mellind Textilberichte 73, 526. (1992).

**Pradhan B. K., Sandle N. K.** Effect of different oxidizing agent treatments on the surface properties of activated carbons. *Carbon* 37, 1323-1332. (1999).

**Przepiorski, J., Yoshida, S. & Oya, A.** *Carbon* 37, 1881-1890. (1999).

## R

**Raymundo-Pinero, E., Arais, P., Cazorla-Amoros, D., Linares-Solano, A., Szostak, K. & Beguin, F.** Proceeding Carbon Oviedo Spain. (2003).

**Reddad Z., Gérente C., Andrès Yves, Ralet M.-C., Thibault T.** Ni(II) and Cu(II) binding properties of native and modified sugar beet pulp. 49, 23-31. (2002).

**Redlich O., Peterson D.L.** A useful adsorption isotherm, *Journal of Physical Chemistry*, 63, 1024-1026. (1959).

**R.K., W. T. W. a. Chakkravorti** Pore and solid diffusion models for fixed bed adsorbers. *A;er. Inst. Chem. Eng. J.*, 20, 228. (1974).

**Robert, L.** in *Les techniques de l'ingénieur*.

**Robert R. Lavwerys,** *Toxicologie industrielle et intoxications professionnelles*, 4<sup>ème</sup> édition. Masson Paris. (2003).

**Robinson T., McMullan G., Marchant R., Nigam P.** Remediation of dyes in textile effluent: a critical review on current treatment technologies with a proposed alternative. *Bioresource Technology* 77, 247-255. (2001).

**Rodriguez-Reinoso, F., Molina-Sabio, M. & Munecas, M. A.** *Phys. Chem.* 96, 2707-2713. (1992).

**Rodríguez-Reinoso. F.** Controlled gasification of carbon and pore structure Development. *J. Lahaye and P. Ehrburger*, 533-47. (1991).

**Romero-Gonzalez, M. E., Williams, C.J., Gardiner, P.H.E.** Study of the Mechanisms of Cadmium Biosorption by Dealginated Seaweed Waste 35, 3025-3030. (2001).

Rouzaud, J.-N., Bensaid, F. & Oberlin, A. *Entropie* 113-114, 33-42. (1983).

Ruthven D.M., *Principles of Adsorption and Adsorption Processes*, New York, Wiley. (1984).

## S

Saad EM, M. R., El-Asmy A. El-Shahawi MS. Sorption profile and chromatographic separation of uranium (VI) ions from aqueous solutions onto date pits solid sorbent. *Talanta* 76, 041-1046. (2008).

Saeed A., Akhter M. W. Iqbal M. Removal and recovery of heavy metals from aqueous solution using papaya wood as a new biosorbent. *Separation and Purification Technology* 45, 25-31. (2005).

Sarkar A.R, D. P. K., Sarkar M. Sorption recovery of metal ions using silica gel modified with salicylaldehyde. *Talanta* 43, 1857-1862. (1996).

Scott W.E, Abbott. J. C. and Trosset. S. *Properties of paper: an introduction*. Tappi, Atlanta, Georgia. (1995).

Seredych, M., Gierak, A. Influence of water on adsorption of organic compounds from its aqueous solutions on surface of synthetic active carbons. *Colloids And Surfaces A Physicochemical And Engineering Aspects* 245, 61-67. (2004).

Seker A, S. T., Eroglu A. E, Yilmaz S, Demirel Z, Dalay M. T. Equilibrium, thermodynamic and kinetic studies for the biosorption of aqueous lead (II), cadmium (II) and nickel (II) ions on *Spirulina platensis*. *J. Hazard. Mater* 154, 973-980. (2008).

Shin S., Jang J., Yoon S.-H., Mochida I. A study on the effect of heat treatment on functional groups of pitch based activated carbon fiber using FTIR. *Carbon* 35, 1739-1743. (1997).

Singh D. K, S. a. B. Removal of basic dyes from aqueous solutions by chemically treated *Psidium Guyava* leaves. *Indian J. Environ. Health* 41, 333. (1999).

Singh K. K., Rastogi R., Hasan H. S. Removal of cadmium from wastewater using agricultural waste "rice polish". *Journal of Hazardous Materials A121*, 51-58. (2005).

Sing R.K., Kumar S., Kumar A. Development parthenium based activated carbon and its utilization for adsorptive removal of p-cresol from aqueous solution, *Journal of Hazardous Materials*, doi:10.1016/j.jhazmat.2007.11.117. (2008).

Sips R. Structure of a catalyst surface. *Journal of Chemical Physics* 16, 490-495. (1948).

Sircar S., Excess Properties and Thermodynamics of Multicomponent Gas Adsorption, *J. Chem. Soc. Faraday Trans. I*, 81, 1527. (1985).

Slasli, A. M., Jorge, M., Stoeckli, F. & Seaton, N. A. *Carbon* 41, 479-486. (2003).

Slokar Y. M., Le Marechal A. M. Methods of Decoloration of Textile wastewaters. *Dyes and Pigments* 37, 335-356. (1998).

Srivastava V.C, Swamy M.M., Malli D., Prasad B., Mishra I.M. Adsorptive removal of phenol by bagasse fly ash and activated carbon: Equilibrium, kinetics and thermodynamics, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* 272, 89-104. (2006).

Stoeckli F. *Carbon* 40, 955-971. (2002).

Strickland A. F. Perkins W. S. Decoloration of continuous dyeing wastewater by ozonation. *Textile Chemist and Colorist* 27, 11. (1995).

Swiatkowski A., Pakula M., Biniak S., Walczyk M. Influence of the surface chemistry of modified activated carbon on its electrochemical behaviour in the presence of lead (II) ions. *Carbon* 42, 3057-3069. (2004).

## T

Tancredi N., Cordero T., Rodriguez-Mirasol J. & Rodriguez J. J. *Fuel* 75, 1701-1706. (1996)

Teles De Vasconcelos L. A., Gonzalez Beça C. G. Adsorption equilibria between pine bark and several ions in aqueous solution. *European Water Pollution Control* 34, 41-51. (1994).

Teng. H. S. C. W. *Carbon* 38, 817-824. (2000).

T. Kachmoula, 'Etude du Papier Fabriqué des Palmes de Dattier selon la Méthode de Polysulfide', 1er Symposium sur le Palmier Dattier, Univ. El hassa, Arabie Saoudite, 23-25 mars 1982 (pub-arabe). (1982).

Tseng H. H., Wey M. Y., Liang Y. S. & Chen K. H. *Carbon* 41, 1079-1085. (2003)

Tunali S., Cabuk A., Akar T. Removal of lead and copper ions from aqueous solutions by bacterial strain isolated from soil. *Chemical Engineering Journal* 115, 203-211. (2006).

Tutem E, A. R., Unal C. F. Adsorptive removal of chlorophenols from water by bitumino us shale. *Water Res.* 32: 2315, doi:10. 1016/S0043-1354(97)00476-4. (1998).

## U

Unuabonah E.I, K. O. A., B.I. Olu-Owolabi. Kinetic and thermodynamic studies of the adsorption of lead (II) ions onto phosphate modified kaolinite clay. *J. Hazard. Mater.* (2006).

Usmani T. H. Ahmed T. W. Ahmed, S. Z. & Yousufzai, A. H. K. *Carbon* 34, 77-82. (1996)

## V

Van Bemmelen J.M. Die Adsorption Verbindungen and das Adsorption vermoögen der Ackererde. *Die Landwirtschaftlichen Versuchs-Stationen* 35, 69-136. (1888).

Van Soest P.J. Nutritional ecology of the ruminant. 2<sup>nd</sup> edition. Ithaca, New-York: Cornell University Press, 476. (1994).

Vannela R., Verma S. Cu<sup>2+</sup> removal and recovery by Spisorb: batch stirred and up flow packed bed columnar reactor systems. *Bioprocess Biosystem Engineering* 29, 7-17. (2006).

Varhegi G., A. M., Jakab E., Piroska S. Kinetic modelling of biomass pyrolysis. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 42, 73-87. (1997).

Vaughan T., Seo C. W., Marshall W. E. Removal of selected metal ions from aqueous solution using modified corncobs. *Bioresource Technology* 78, 133-139. (2001).

Vazquez G., Antorrena G., Gonzalez J, Doval M. D. Adsorption of heavy metal ions by chemically modified Pinus Pinaster bark. *Bioresource Technology* 48, 251-255. (1994).

Vijayaraghavan K., Han M. H., Choi S. B., Yun Y. S. Biosorption of Reactive black 5 by *Corynebacterium glutamicum* biomass immobilized in alginate and polysulfone matrices. *Chemosphere* 68, 1838-1845. (2007).

Vijayaraghavan K., Yun Y. S. Bacterial biosorbents and biosorption. *Biotechnology Advances* 26, 266-291. (2008).

Vijayaraghavan K., Yun Y. S. Utilization of fermentation waste (*Cyanobacterium glutamicum*) for biosorption of Reactive Black 5 from aqueous solution. *Journal of Hazardous Materials* 141, 45-52. (2007).

Volesky B. Biosorption: Application aspects-process simulation tools,. *Hydrometallurgy* 71, 179-190. (2003).

**W**

Walker G. M., Weatherley L. R. Biodegradation and biosorption of acid anthraquinone dye Environmental Pollution 108, 219-223. (2000).

Wan Y. Z. Wang Y. L. Cheng G. X. Luo H. L. & X.H. Do, g. Carbon 39, 1605-1616. (2001).

Waranusantigul P., Kruatrachue M, Upatham E. S. Kinetics of basic dye (methylene blue) biosorption by giant duckweed (*Spirodela polyrrhiza*). Environ. Pollut. 125: 385, doi: 10.1016/S0269-7491(03)00107-6. (2003).

Wartelle L. H., Marshall W. E. Citric acid modified agricultural by-products as copper ion adsorbents. Advances in Environmental Research 4, 1-7. (2000).

Weber W. J, M. J. C. Kinetics of adsorption on carbon from solution. J. Sanit. Eng. 89: 31. (1963).

Weber. W.J, Morris. J.C, Proc. Int. Conf. Water Pollution Symp. V.2. Pergamon, Oxford, 1962, 231.

Wong Y. C. Szeto Y. S. Cheung W. H. Mckay G. Adsorption of acid dyes on chitosan-equilibrium isotherm analyses. Process Biochemical 39, 693-702. (2004).

Wu F.C, T. R. L., Juang R.S. Kinetics of color removal by adsorption from water using activated clay. Environmental Technology 22, 721-729. (2000).

Wu F. C. Tseng R. L. Juang R. S. Comparative adsorption of metal and dye on flake and bead-types of chitosan prepared from fishery wastes. Journal of Hazardous Materials B73, 63-75. (2000).

**Y**

Yu B, Z. Y., Shukla A, Shukla S. S, Dorris K. L. The removal of heavy metal from aqueous solutions by sawdust adsorption-removal of copper. J. Hazard. Mater. B 80, 33-42. (2000).

Yoon S. H. Lee J. H. Oh S. Yang J. E. Photochemical oxidation of As (III) by vacuum-UV lamp irradiation. Water Research 42, 3455-3463. (2008).

**Z**

Zarrouki M. Thomas G. Analysis 18, 261-271. (1990).

Zeriouh A, L. B. Thermochemica Acta 351, 171-175 (2000).

Zouboulis A. I, L. M. X. Matis K. A. Biosorption of toxic metals from aqueous solutions by bacteria strains isolated from metalpolluted soils. *Process Biochemistry* 39, 909-916. (2004).

## ***ANNEXES***

## Annexe 1 : Méthode des ajouts dosés

### Dosage du cuivre dans le filtrat

<b>DOSAGE Ajout Dosé: Cu 5 Filtrat</b>		<b>12/07/2010</b>		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i> $\lambda$ : 324,8 nm      100%      Fente : 0.5 Gamme : 0,03 - 10 mg/L Solution optimisation : 1,5 mg/L      Signal : 0.1 Composition Flamme : Air acétylène Nature Flamme : Oxydante :      Débit : Bille 1.5				
Volume échantillon (mL)		<b>2.50</b>		
Volume total (mL)		<b>50.0</b>		
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)		<b>1000</b>		
Volume de l'ajout ( $\mu$ L)		<b>50</b>		
<b>Ajout</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
<b>V (L)</b>	0.05	0.05	0.05	0.05
<b>Vaj (L)</b>	0	0.00005	0.0001	0.00015
<b>Caj (mg/L)</b>	0	1	2	3
<b>Signal</b>	<b>0.065</b>	<b>0.154</b>	<b>0.246</b>	<b>0.334</b>
<div style="text-align: right;"><math>R^2 = 0.9999</math></div> <div style="text-align: center;"> <p><b><u>Droite ajouts dosés</u></b></p> </div>				
<b>y = 0.0899 x + 0.0649</b>				
Concentration dilution de la solution		0.722 mg/L		
Concentration de la solution dosée		14.438 mg/L		

**DOSAGE Ajout Dosé: Cu 6 Filtrat****12/07/2010***Conditions d'analyse : Absorption atomique* $\lambda$  : 324,8 nm      100%      Fente : 0.5

Gamme : 0,03 - 10 mg/L

Solution optimisation : 1,5 mg/L

Signal : 0.1

Composition Flamme : Air acétylène

Nature Flamme : Oxydante :

Débit : Bille 1.5

Volume échantillon (mL)

**2.50**

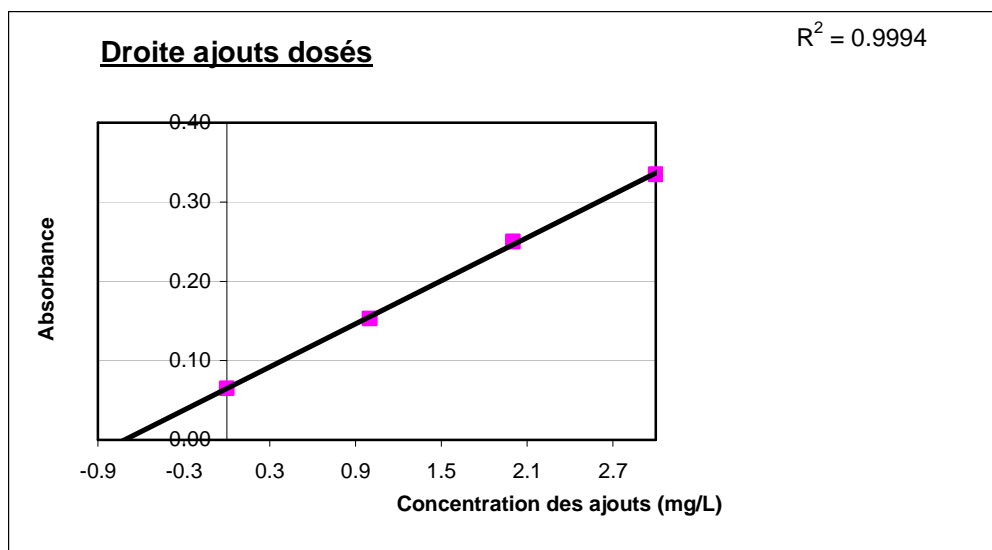
Volume total (mL)

**50.0**

Concentration initiale de l'ajout (mg/L)

**1000**Volume de l'ajout ( $\mu$ L)**50**

Ajout	0	1	2	3
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05
Vaj (L)	0	0.00005	0.0001	0.00015
Caj (mg/L)	0	1	2	3
Signal	0.065	0.153	0.25	0.335



$$y = 0.0907 x + 0.0647$$

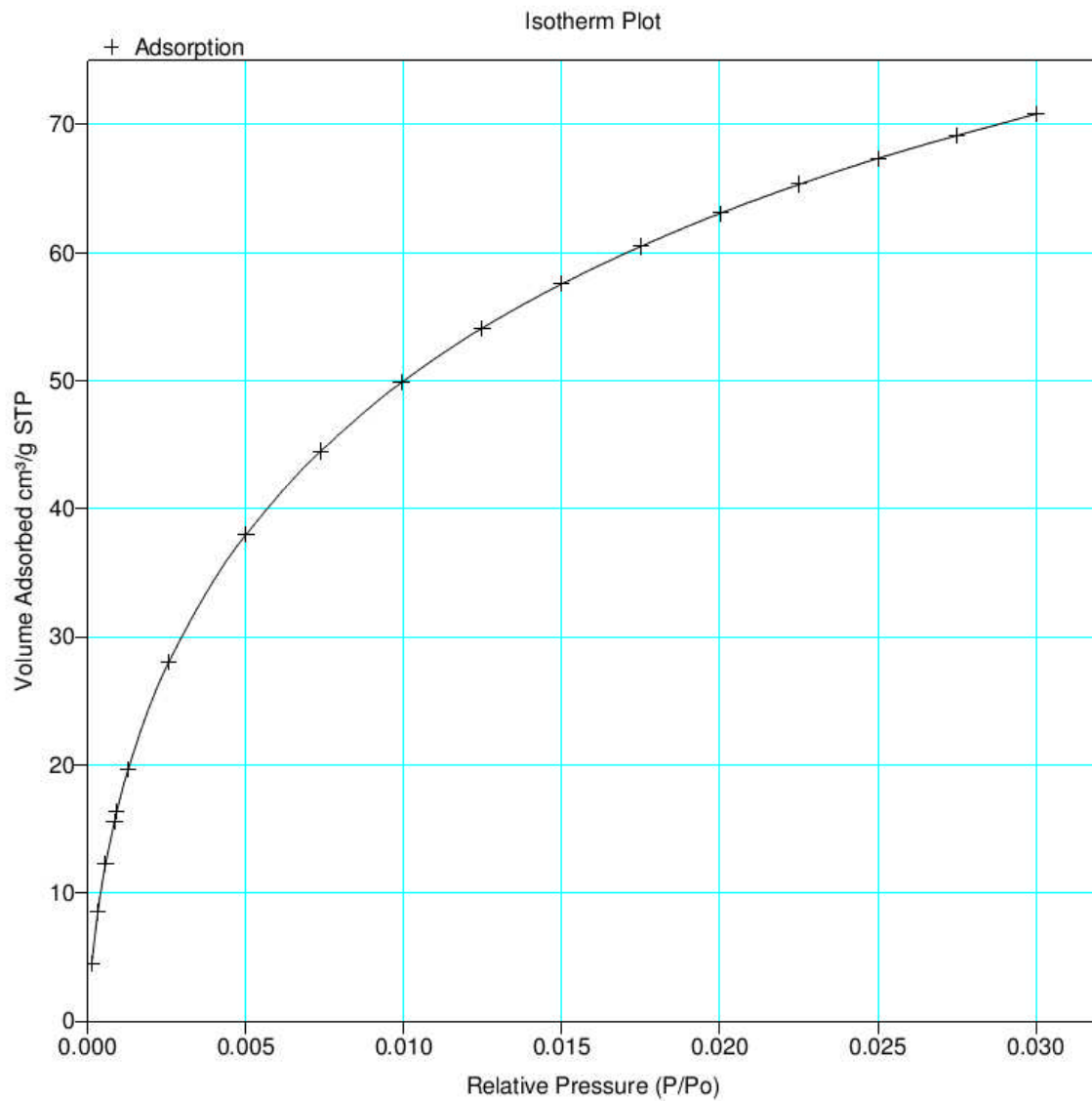
Concentration dilution de la solution

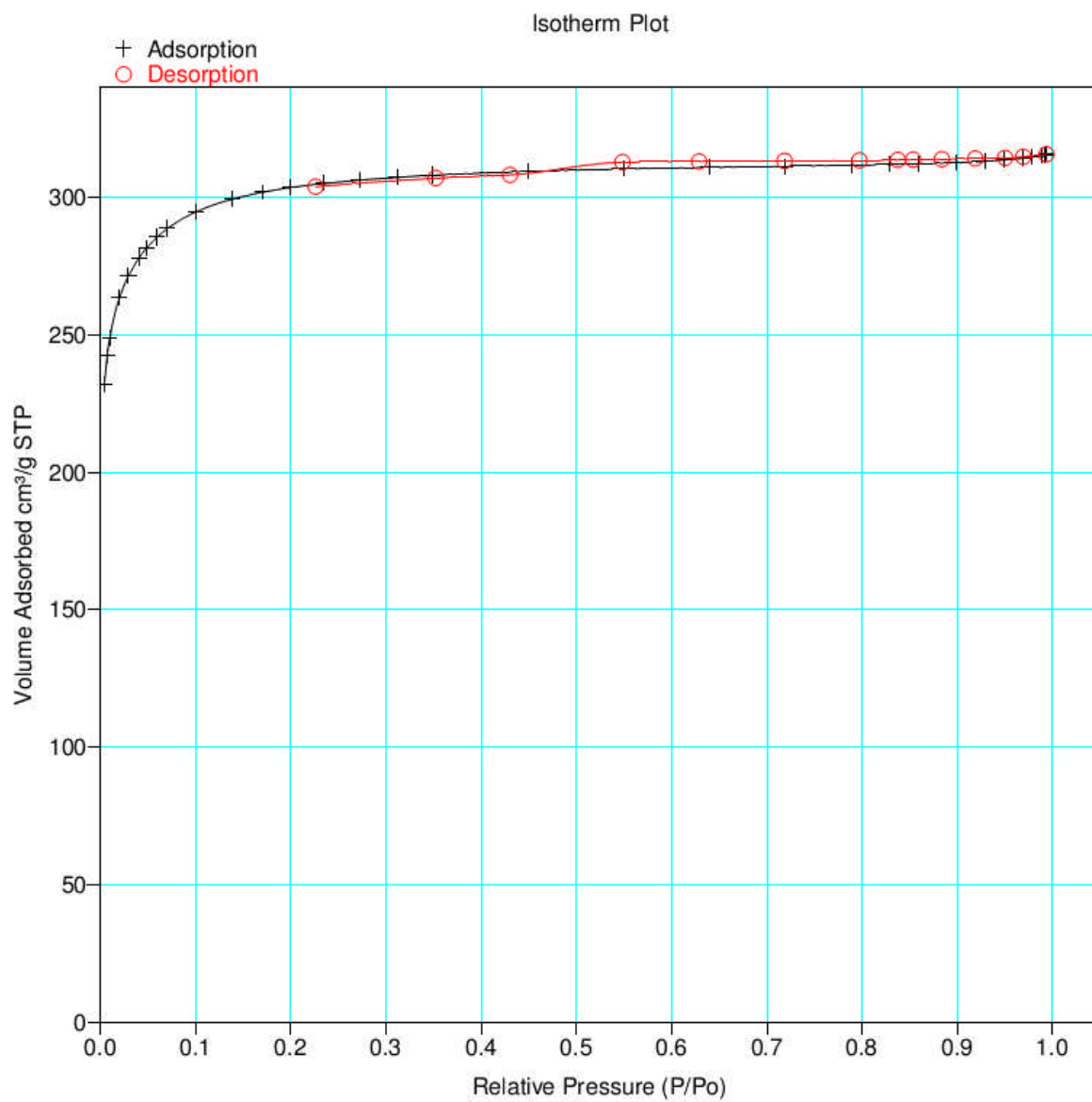
0.713 mg/L

Concentration de la solution dosée

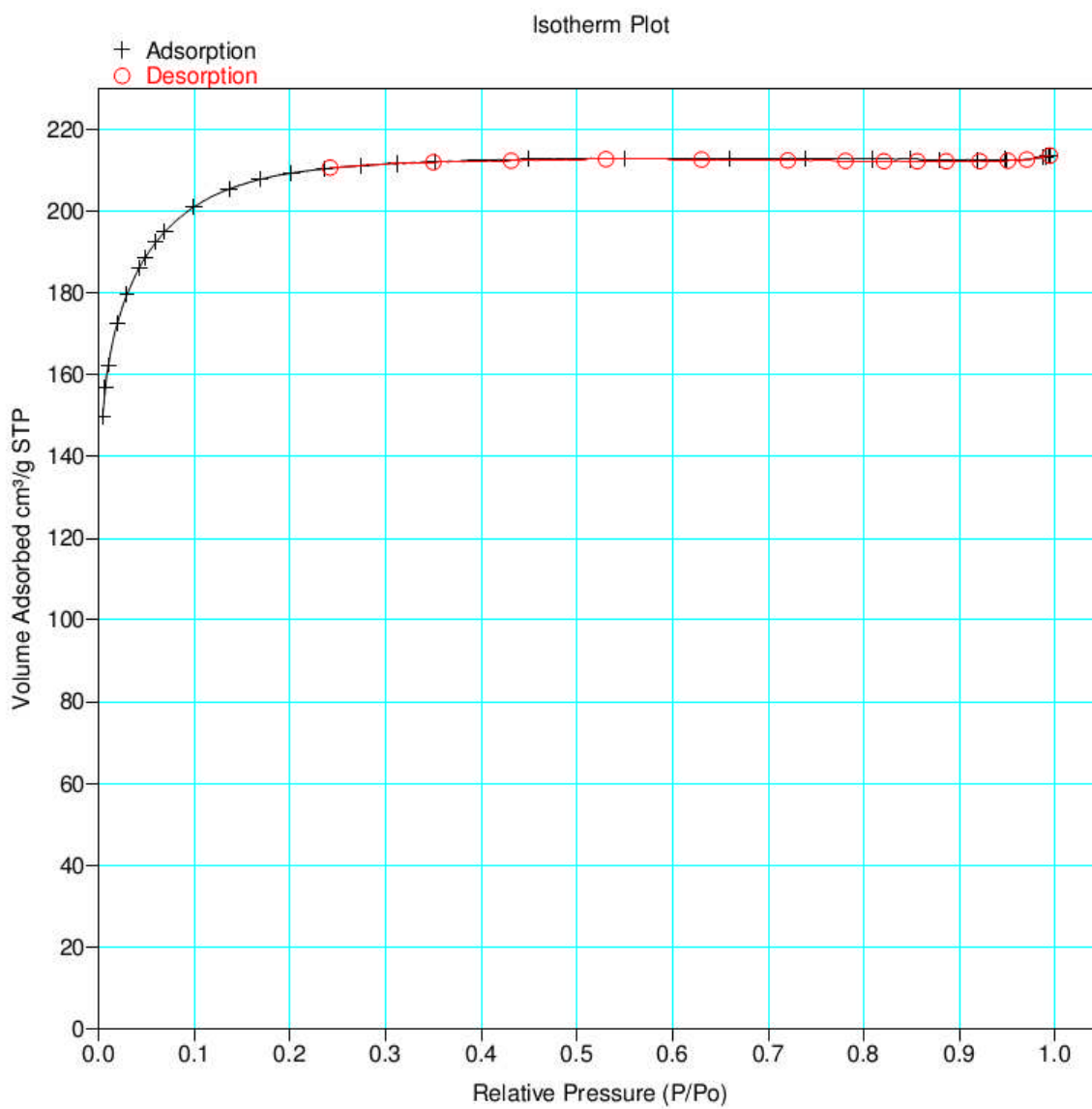
14.267 mg/L

<b>DOSAGE Ajout Dosé: Cu 9 Filtrat</b>		<b>16/09/2010</b>		
<i>Conditions d'analyse : Absorption atomique</i>				
$\lambda$ : 324,8 nm	100%	Fente : 0.5		
Gamme : 0,03 - 10 mg/L				
Solution optimisation : 1,5 mg/L		Signal : 0.1		
Composition Flamme : Air acétylène				
Nature Flamme : Oxydante :		Débit : Bille 1.5		
Volume échantillon (mL)		<b>2.50</b>		
Volume total (mL)		<b>50.0</b>		
Concentration initiale de l'ajout (mg/L)		<b>1000</b>		
Volume de l'ajout ( $\mu$ L)		<b>50</b>		
<b>Ajout</b>	<b>0</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>
V (L)	0.05	0.05	0.05	0.05
Vaj (L)	0	0.00005	0.0001	0.00015
Caj (mg/L)	0	1	2	3
<b>Signal</b>	<b>0.068</b>	<b>0.156</b>	<b>0.251</b>	<b>0.335</b>
<p><b>Droite ajouts dosés</b> <span style="float: right;"><math>R^2 = 0.9995</math></span></p> <p>Absorbance</p> <p>Concentration des ajouts (mg/L)</p>				
<b>y = 0.0896 x + 0.0681</b>				
Concentration dilution de la solution		0.760 mg/L		
Concentration de la solution dosée		15.201 mg/L		

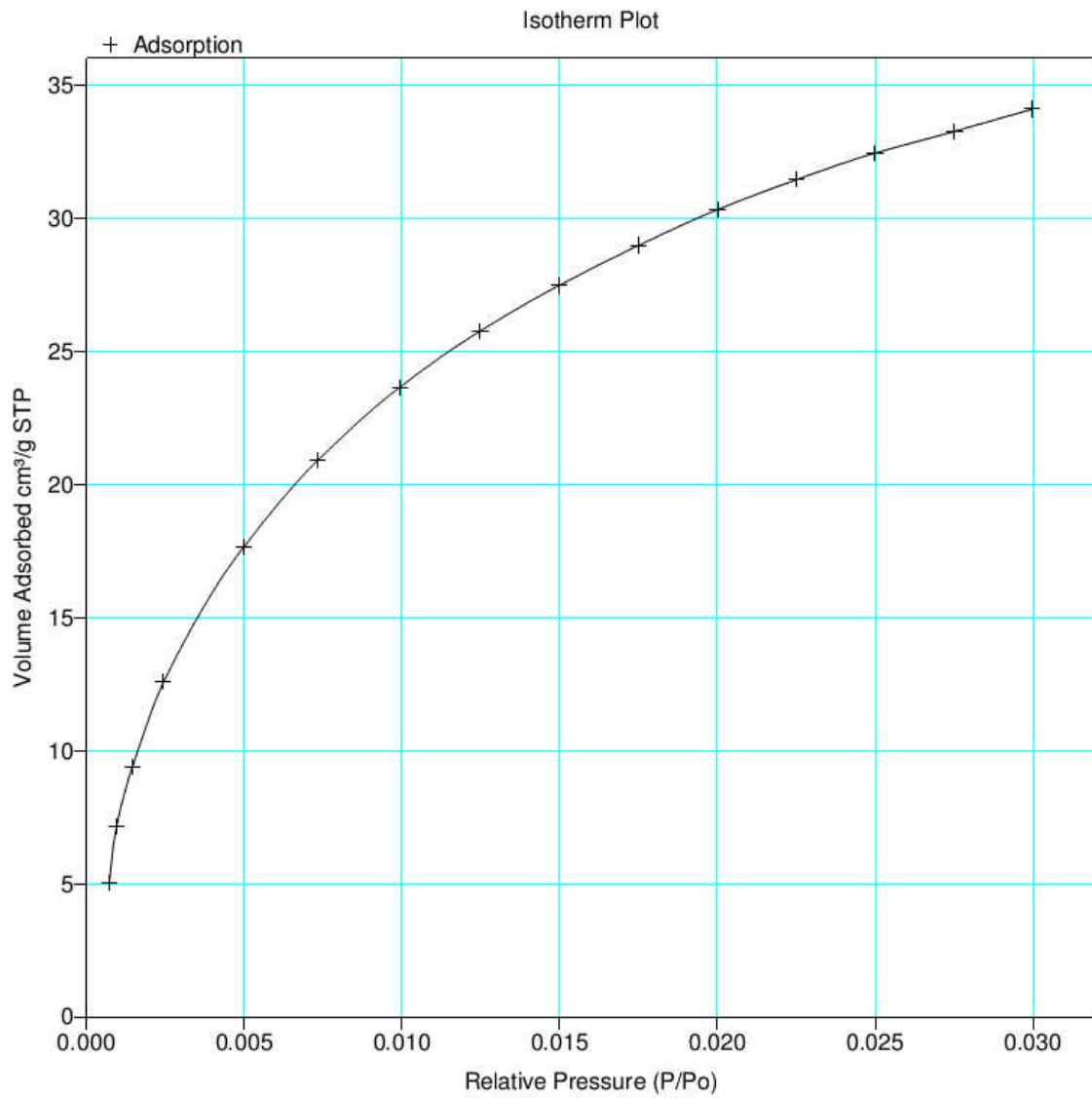
**Annexe 2 : Courbes d'adsorption-désorption de l'azote à 77K sur les différents matériaux.****CHph30**

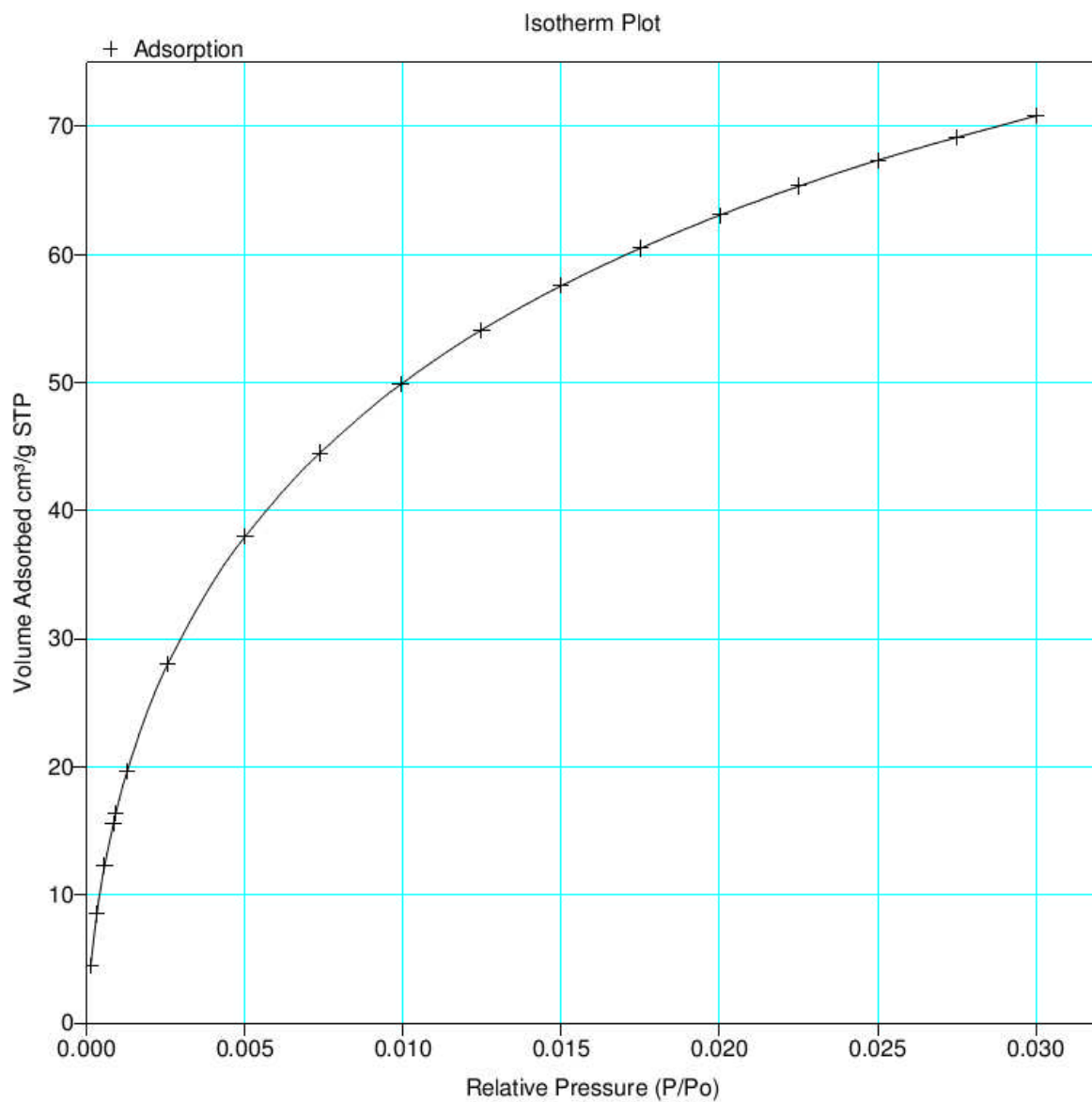


**CH-KOH**

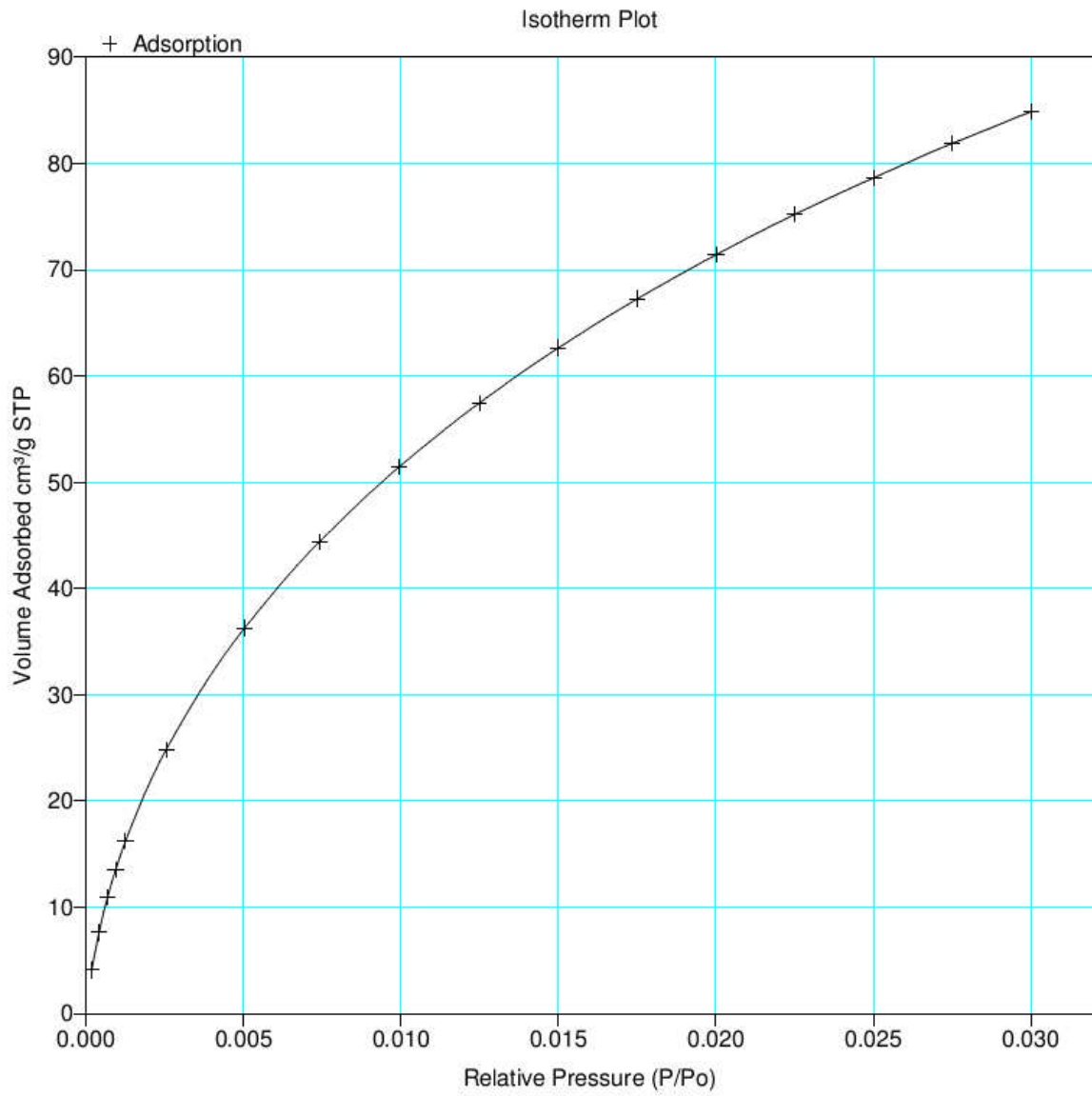


**CH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

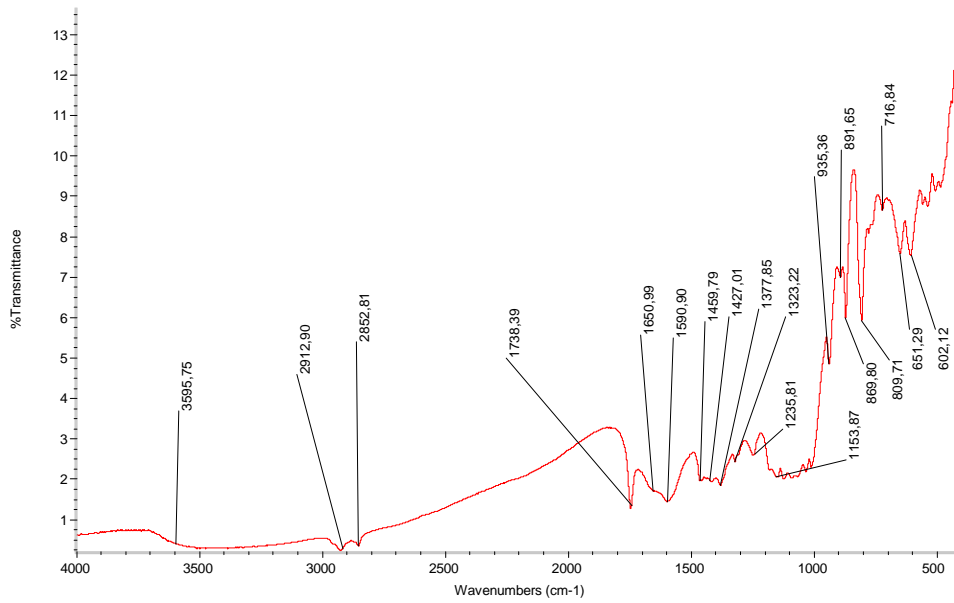
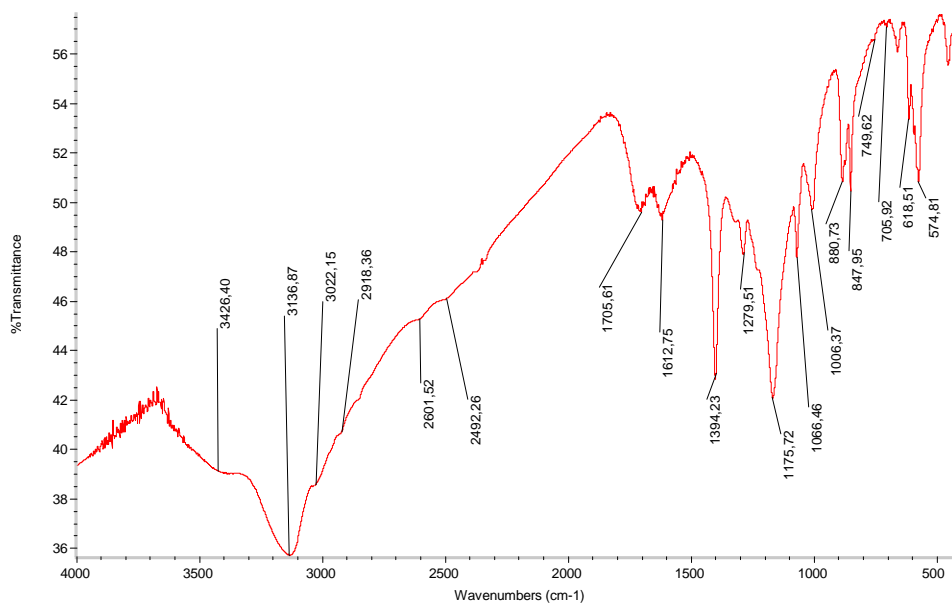
**Annexe 3 : Courbes d'adsorption-désorption de dioxyde de carbone à 273K sur les différents matériaux.****CHph30**



**CHph1H**



**CHph2H**

**Annexe 4 : Spectre Infra-Rouge des matériaux.****CH-KOH****CH-H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**